



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**BİYOMÜHENDİSLİK VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI**

**FARKLI HAMMADDE KAYNAKLARINDAN KRİSTOBALİT
ÜRETİMİNDE MİKROYAPISAL VE MEKANİKSEL
DAVRANIŞLARIN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Nevzat ZEREN

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Serkan ABALI

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOMÜHENDİSLİK VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**FARKLI HAMMADDE KAYNAKLARINDAN KRİSTOBALİT ÜRETİMİNDE
MİKROYAPISAL VE MEKANİKSEL DAVRANIŞLARIN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nevzat ZEREN

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Serkan ABALI

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinasyon kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2022-3889

ÇANAKKALE – 2023



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Nevzat ZEREN tarafından Dr. Öğr. Üyesi Serkan ABALI yönetiminde hazırlanan ve **07/03/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Farklı Hammadde Kaynaklarından Kristobalit Üretiminde Mikroyapısal ve Mekaniksel Davranışların İncelenmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Dr. Öğr. Üyesi Serkan ABALI

(Danışman)

Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR

.....

.....

.....

Tez No :

Tez Savunma Tarihi : 07/03/2023

.....

Doç. Dr. Yener PAZARCIK

Enstitü Müdürü

.././20..

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

(İmza)

Nevzat ZEREN

(Tarih) 07/03/2023

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalıŐmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Serkan ABALI, ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme ve sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.”

Nevzat ZEREN
anakkale, Mart 2023



ÖZET

FARKLI HAMMADDE KAYNAKLARINDAN KRİSTOBALİT ÜRETİMİNDE MİKROYAPISAL VE MEKANİKSEL DAVRANIŞLARIN İNCELENMESİ

Nevzat ZEREN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Serkan ABALI

07/03/2023, 35

Bu çalışmada seramik membran üretiminde kullanılan yeterli miktarda ve düşük sıcaklıkta kristobalit elde edebilmek için kuvars-kalsit-kaolen ve kuvars-zeolit-kaolen karışım tozları kullanılmıştır. Ağırlıkça sırasıyla % 60 kuvars, % 10 kalsit, % 40 kaolenin kullanıldığı reçete, % 60 kuvars, % 20 kalsit, % 20 kaolen kullanıldığı reçete ve %60 kuvars, % 25 kalsit, % 15 kaolenin kullanıldığı reçete tartılmıştır. İkinci tip için ağırlıkça sırasıyla % 60 kuvars, % 10 zeolit, % 40 kaolenin kullanıldığı reçete, % 60 kuvars, % 20 zeolit, % 20 kaolen kullanıldığı reçete ve %60 kuvars, % 25 zeolit, % 15 kaolenin kullanıldığı reçete tartılmıştır. Tartım işleminden sonra her bir reçete bilyalı değirmende 6 saat yaş olarak öğütüldükten sonra etüvde kurutulup 100 MPa basınç altında şekillendirilmiştir. 6 adet numunenin her biri ayrı ayrı 7 saatlik bir fırın rejiminde 1100°C, 1150°C ve 1200°C'de sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Tüm malzemelere XRD, SEM, yoğunluk, por boyut dağılımı, özgül yüzey alanı ve mekanik testler uygulanmıştır. Farklı kompozisyonlardaki çeşitli hammaddelerin ve farklı sinterleme sıcaklıklarının seramik filtrenin karakteristik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kristobalit, Seramik, Membran, Sinterleme, Fiziksel Özellikler, Karakterizasyon

ABSTRACT

INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL BEHAVIORS IN THE PRODUCTION OF CRISTOBALITE FROM DIFFERENT RAW MATERIAL SOURCES

Nevzat ZEREN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Bioengineering and Materials Engineering

Advisor: Asst. Prof. Dr. Serkan ABALI

07/03/2023, 35

In this study, powders of quartz-calcite-kaolin and quartz-zeolite-kaolin mixtures were used to obtain cristobalite in sufficient quantity and at low temperature, which is used for the production of ceramic membranes. The formulation containing 60 wt% quartz, 10 wt% calcite and 40 wt% kaolin, the formulation containing 60 wt% quartz, 20 wt% calcite and 20 wt% kaolin and the formulation containing 60 wt% quartz, 25 wt% calcite and 15 wt% kaolin were weighed. For the second type, the formulation containing 60% quartz, 10% zeolite, 40% kaolin, 60% quartz, 20% zeolite, 20% kaolin and the formulation containing 60% quartz, 25% zeolite and 15% kaolin were weighed. After weighing, each formulation was ground in a ball mill for 6 hours, then dried in an oven and molded under a pressure of 100 MPa. Each of the 6 samples was heat treated separately at temperatures of 1100°C, 1150°C, and 1200°C in a 7-hour furnace regime. XRD, SEM, density, pore size distribution, specific surface area and mechanical tests were performed on all materials. The effects of various raw materials in different compositions and different sintering temperatures on the characteristic properties of the ceramic filter were studied.

Keywords: Cristobalite, Ceramic, Membrane, Sintering, Physical Properties, Characterization

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Hammaddeler.....	2
1.1.1. Kaolen	2
1.1.2. Zeolit.....	3
1.1.3. Kuvars.....	4
1.1.4. Kalsit.....	4
1.1.5. Seramik Membran Üretiminde Kristobalit Fazı.....	5
1.2. Seramik Membranlar	5

İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Düşük Maliyetli Hammaddelerin Kullanımı	8
2.2. Düşük Maliyetli Hammaddelerden Elde Edilen Seramik Filtrelerin Özellikleri.....	8
2.3. Maliyeti Yüksek Hammaddelerden Elde Edilen Seramik Filtrelerin Özellikleri.....	9

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM		10
ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM		
3.1. Hammadde Hazırlama		10
3.2. Mineralojik Analiz		14
3.3. Mikroyapı Görüntüleme		15
3.4. Yoğunluk Ölçümleri		15
3.5. BET Analizi		15
3.6. Mekanik Testler		15
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM		16
ARAŞTIRMA BULGULARI		
4.1. Mineralojik Analiz Sonuçları		16
4.2. Mikroyapı Analiz Sonuçları		19
4.3. Yoğunluk Analiz Değerleri		21
4.4. BET Analiz Sonuçları		22
4.5. Eğilme Mukavemeti		28
BEŞİNCİ BÖLÜM		30
SONUÇ ve ÖNERİLER		
5.1. Çalışma Sonuçları		30
5.2. Öneriler		30
KAYNAKÇA		31
ÖZGEÇMİŞ		I

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	Santigrat derece
%	Yüzde oranı
MPa	Mega paskal
µm	Mikrometre
ÇOBİLTUM	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim Teknoloji ve Uygulama Merkezi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
AKÜ	Afyon Kocatepe Üniversitesi
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
XRD	X-ışınları difraktometre
cm ³	Santimetre küp
gr	Gram
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
P/P ₀	Relatif basınç
Å	Angstrom
N	Newton
mm ²	Milimetre kare

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen K ve Z serisine ait yoğunluk değerleri	21
Tablo 2	Tüm numunelere ait eğilme mukavemeti sonuçları	28



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Asimetrik membran diyagramı	7
Şekil 2	Sinterlenmiş 18 adet numune	10
Şekil 3	Hammaddelerin tartım işleminde kullanılan hassas terazi	11
Şekil 4	Hammaddelerin karıştırma işlemlerinin yapıldığı bilyalı değirmen	12
Şekil 5	Kurutma işlemlerinin gerçekleştirildiği etüv	13
Şekil 6	Numunelerin şekillendirildiği hidrolik pres	13
Şekil 7	Sinterleme işleminin yapıldığı fırın	14
Şekil 8	Numunelerin eğilme kırılma dayanımları test düzeneği	15
Şekil 9	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen % 10 ve % 20 kalsit içeren numunelerin mineralojik analizleri	16
Şekil 10	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen % 25 kalsit ve % 10 zeolit içeren numunelerin mineralojik analizleri	17
Şekil 11	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen % 20 ve % 25 zeolit içeren numunelerin mineralojik analizleri	17
Şekil 12	Kuars-zeolit karışımlarının 1000, 1100 ve 1200 °C'de öğütülerek (sinterlenmemiş) ve toz sinterlenmiş formlarının bileşimleri.	18
Şekil 13	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve farklı oranlarda kalsit içeren numunelerin elektron mikroskop görüntüleri (sırasıyla a,b,c,d,e,f,g,h,ı: K10-1100,1150,1200, K20-1100,1150,1200, K25-1100,1150,1200)	20
Şekil 14	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve farklı oranlarda zeolit içeren numunelerin elektron mikroskop görüntüleri (sırasıyla a,b,c,d,e,f,g,h,ı: Z10-1100,1150,1200, Z20-1100,1150,1200, Z25-1100,1150,1200)	20
Şekil 15	K25-1100 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi	23
Şekil 16	K10-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi	23
Şekil 17	K20-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi	24

Şekil 18	K25-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi	24
Şekil 19	Z10-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi	25
Şekil 20	Z20-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi	25
Şekil 21	Z25-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi	26
Şekil 22	K10-1200 kodlu numunenin gözenek boyut dağılımı	27
Şekil 23	Z25-1200 kodlu numunenin gözenek boyut dağılımı	27



BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Kısmen geçirgen membranlar, filtrasyon uygulamaları için oldukça uygundur, çünkü bunların uygulanması damıtma ve elektrodializ gibi diğer ayırma yöntemlerine göre önemli ölçüde daha az enerji gerektirir (Abdullayev vd., 2019 ; Mulder, 1996 ; Marchetti vd., 2014). Ticari olarak temin edilebilen membranların çoğu polimerlerden yapılır. Polimerik membranlar ucuza üretilebilir; ancak, kirlenmenin sonucu olarak, bu tür sistemler zayıf stabilite ve yüksek kullanım ömrü maliyetlerine neden olur (Abdullayev vd., 2019 ; Hofs vd., 2011). Buna karşılık, seramik veya metal bazlı inorganik membranların sergilediği termal ve kimyasal stabilite, desülfasyon prosesleri için ısı veya kimyasal çözücülerin uygulanmasına izin verir, böylece işletme maliyetlerini azaltır (Abdullayev vd., 2019 ; Li vd., 2018 ; Wang vd., 2016). Bununla birlikte, tipik olarak seramik membranlar için kullanılan hammaddelerin (alümina vb) yüksek maliyetleri ve sinterleme bazlı imalat proseslerinde yüksek enerji tüketimi yüksek üretim maliyetlerine neden olmakta ve bu nedenle geleneksel seramik membranların büyük ölçekli uygulamalarını engellemekte ve uygulamalarını küçük ölçekli sistemlerle sınırlandırmaktadır (Abdullayev vd., 2019 ; DeFriend vd., 2003 ; Yoshino vd., 2005). Son birkaç yıldır, düşük maliyetli hammaddelerin seramik membran öncüleri olarak kullanılması giderek daha fazla dikkat çekmektedir (Abdullayev vd., 2019 ; Nandi vd., 2008; Vasanth vd., 2011 ; Monash ve Pugazhenthii, 2011). Dünya çapında, ağırlıklı olarak düşük ekonomik kalkınma bölgelerinde temiz suya sınırlı erişim söz konusudur (Abdullayev vd., 2019 ; Hubadillah vd., 2018). Düşük maliyetli seramik membranlar, dünyanın daha fakir bölgelerinde temiz ve güvenilir su tedarikini kolaylaştıracak yüksek hacimli bir filtreleme kapasitesi sağlama potansiyeline sahiptir (Abdullayev vd., 2019).

Büyük ölçekli su arıtma zorluklarını ele almak için, doğal olarak oluşan hammaddelere ve atık ürünlere dayanan düşük maliyetli seramik membranların imalatına ve uygulanmasına artan bir ilgi vardır. Düşük maliyetli membranların imalatındaki zorluk, mekanik sağlamlığı korurken kirletici ayrımını gerçekleştirmek için uygun mikro ölçekli gözenek yapılarını sergileyen yapıların elde edilmesiyle ilgilidir. Bu amaca ulaşmak için işlenmemiş mineraller, killeri ve kül dahil olmak üzere düşük maliyetli hammaddeler kullanılarak çok sayıda malzeme ve işleme yaklaşımı vardır. Doğrudan mineral

yataklarından elde edilen saf olmayan hammaddelerden üretilen membranların mikro yapıları, dayanıklılığı ve filtrasyon performansı, gözenek oluşturucular, bağlayıcılar ve diğer katkı maddeleri kullanılarak önemli ölçüde değiştirilebilir. Isıl işlem de dahil olmak üzere uygun işleme tekniklerinin tasarımı, elde edilen membranların etkinliğini daha da artırır ve genel sistem maliyetlerini etkiler (Abdullayev vd., 2019).

Bugüne kadar, düşük maliyetli proseslerde seramik filtrasyon membranlarının geliştirilmesinde karşılaşılan zorluklar kapsamlı bir şekilde gözden geçirilmemiştir (Abdullayev vd., 2019).

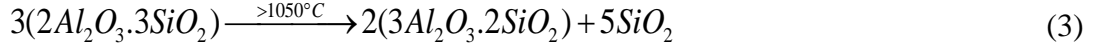
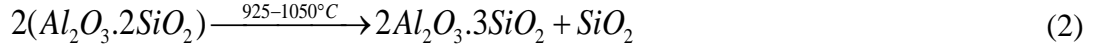
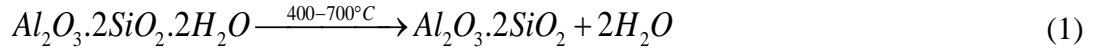
1.1. Hammaddeler

Alümina veya zirkonya gibi malzemelere düşük maliyetli alternatiflerin çeşitliliği ele alınmıştır. Bu düşük maliyetli malzemeler ya doğal minerallerdir (killer, zeolit, kuvars) ya da endüstriyel üretimden kaynaklanan atıklardır (Abdullayev vd., 2019).

1.1.1. Kaolen

Yeryüzünde farklı kimyasal, mekanik ve fiziksel özelliklerle ayırt edilen çok sayıda kil türü vardır. Baskın kil mineralleri arasında kaolinit, montmorillonit ve illit bulunur (Abdullayev vd., 2019 ; Rhodes, 2015). Doğal olarak oluşan killer, oluşum koşullarına bağlı olarak aynı olmayan bileşimlere sahiptir. Killer dünya çapında yaygın olarak bulunur ve membran hazırlığı için sadece minimum işlem gerektirir. Bu nedenle, farklı kil türleri kullanılarak düşük maliyetli seramik membranların hazırlanmasına yönelik önemli çabalar sarf edilmiştir (Abdullayev vd., 2019). Kaolinitin ana mineral formu olduğu en yaygın bulunan kil tipi olan kaolin, ısıl işlemde sonra elde edilebilecek gözenek yapıları ve mekanik özellikleri nedeniyle membran üretimi için özellikle uygundur. Sonuç olarak, kaolin ortaya çıkan düşük maliyetli membran teknolojisinde merkezi bir rol oynar. Özellikle, kaolinin daha düşük ısıl işlem sıcaklıkları, çoğu geleneksel oksit seramikle karşılaştırıldığında yeni membranların geliştirilmesinde kilit öneme sahiptir.

Kaolinin termal ayrışması ve alüminosilikat fazlarının oluşumu kısmen aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanmaktadır (Bellotto vd., 1995):



Herhangi bir reaktif katkı maddesi içermeyen kaolen membranları, 1200 °C'den yüksek sıcaklıklarda işlendikten sonra sadece müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ve kristobalit (SiO_2) fazları sergilerler (Abdullayev vd., 2019 ; Hedfi vd., 2014). Bununla birlikte kaolen hammaddesinin bir katkı malzemesi olarak membran üretiminde kullanımı yaş bünyeye plastisite ve dayanıklılık verir (Abdullayev vd., 2019). Yumuşak bir kil olarak kaolin kilinin partikül boyutu, membran üretimi için yeterince küçüktür. Bununla birlikte, öğütme ile parçacık boyutunda daha fazla azalma kolaylıkla elde edilebilir. Kaolin bazlı membranların mekanik mukavemeti, katkı maddeleri ve sinterleme sıcaklığı ile etkilenen gözeneklilik ve mineraloji tarafından belirlenir. Daha yüksek sinterleme sıcaklıkları, cam oluşumuna ve seramik partiküller arasında daha iyi bağlanmaya yol açarak daha kararlı membranlar üretir. Katkı maddesiz elde edilen membranlarda su arıtma uygulamaları için yeterli sağlamlılığı yaratacak iyi bir müllit ve kristobalit eldesi için 1200 °C'nin üzerine çıkmak gerekir (Abdullayev vd., 2019).

1.1.2. Zeolit

Zeolitler birçok kaya türünde bulunur, ancak en yaygın olarak volkanoklastik çökellerde bulunur (Abdullayev vd., 2019 ; Hay, 1986). İnşaat, su arıtma, tarım, kataliz ve tıbbi uygulamalar gibi geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Abdullayev vd., 2019 ; Mumpton, 1999). Hidrotermal veya diğer uygulanabilir yöntemlerle elde edilebilen birçok sentetik zeolit türü vardır (Abdullayev vd., 2019 ; Earl vd., 2006). Doğal zeolitlerin çevresel iyileştirme uygulamalarında uygulanmasına ilişkin çalışmaların önemli bir kısmı, bu minerallerin adsorpsiyon ve iyon değiştirme yeteneklerini içermektedir (Abdullayev vd., 2019 ; Wang ve Zhu, 2006 ; Wang ve Peng, 2010). Bu malzemenin membran sistemlerinde uygulanması, filtrasyon ve adsorpsiyon mekanizmalarını, kolay kirlilik giderme veya rejenerasyon süreçleriyle bir araya getirir (Abdullayev vd., 2019). Doğal zeolitlerden membranların üretimi, istenen alüminosilikat fazlarının sağlam malzemelerini elde etmek için öğütme, şekillendirme ve sinterleme adımlarını içerir (Abdullayev vd., 2019). Zeolitlerin sinterleme sıcaklıkları, gözenek oluşturu maddeler kullanılmadığı sürece 1000

°C'de pişirmeyi takiben 800-900 °C aralığında nispeten düşüktür ve zeolit yapısında doğal olarak bulunan gözenekler sıvı fazlar ile doldurulabilir ve gözenekliliği ortadan kaldırabilir (Abdullayev vd., 2019 ; Hristov vd., 2012). Zeolitler, gübre ile kirlenmiş suyun arıtılmasındaki uygulamalar için avantajlı olan üstün amonyak iyonu absorpsiyonları ile bilinir (Abdullayev vd., 2019 ; Bernal ve Lopez-Real, 1993).

1.1.3. Kuvars

Doğal kuvars kumu, kuvars (SiO_2) formunda kristalin silisyum dioksitten oluşan tortul bir kayadır. Hem mekanik hem de kimyasal hava koşullarına karşı oldukça dayanıklıdır. Bu nedenle kuvars, Dünya yüzeyinde bulunan en bol ve yaygın olarak dağılmış mineraller arasındadır (Abdullayev vd., 2019 ; Bates ve Jackson, 1987). Bu kumlar, cam yapım endüstrisinde özel bir değere sahiptir (Abdullayev vd., 2019). Kuvars, su arıtma uygulamalarında uzun bir geçmişe sahiptir ve daha önceki bir endüstriyel su arıtma işlemi olan yavaş kum filtrelerinin üretimi için de kullanılmaktadır (Abdullayev vd., 2019 ; Ellis ve Wood, 1985). Silika kumları, doğal olarak oluşan formlarda kimyasal homojenlikleri ve yüksek saflıkları ile dikkat çeker. Kuvars kumu bazlı membranların imalatında, kuvars parçacıklarının birbirine kohezyonunu kolaylaştırmak ve böylece yeterli performans ve sağlamlığı sağlamak için bir bağlayıcı faz esastır (Abdullayev vd., 2019).

1.1.4. Kalsit

Kalsit (kalsiyum karbonat) genellikle yuvarlak bir şekle, ortalama 10 μm parçacık boyutuna sahiptir ve düşük ortam sıcaklıklarında oluşur. Dünyanın her yerinde kaya olarak bulunan yaygın bir maddedir ve deniz organizmalarının, salyangozların ve yumurta kabuklarının ana bileşenidir. Kalsiyum karbonat, tarımsal kireçteki aktif bileşendir ve genellikle sert suyun başlıca nedenidir. Kalsit seramik membran üretiminde kullanılmaktadır (Kouras vd., 2017). Kalsit (kalsiyum karbonat) seramik membran üretiminde por oluşturuca katkı malzemesi olarak kullanılır. Gözenekli seramik membranlar için kserojel silika ve zeolit kompozitinin bileşimine gözenek oluşturuca bir madde olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve bir plastiklik maddesi olarak kaolin eklenebilir. CaCO_3 , 650°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta kalsiyum oksit (CaO) ve karbon dioksit (CO_2) ayrışır. Sinterleme sırasında CO_2 gaz kabarcıklarının salınmasıyla oluşan boş alanlar membrana gözenekli bir doku kazandırır.

1.1.5 Seramik Membran Üretiminde Kristobalit Fazı

Kristobalit, çok yüksek sıcaklıklarda oluşan silikanın mineral bir polimorfudur. Kuvars ile aynı kimyasal formüle sahiptir, ancak farklı bir kristal yapıya sahiptir. Kristobalit, asidik volkanik kayalarda ortaya çıkar. Kristobalit normal şartlarda tek başına 1470 ° C'nin üzerinde kararlıdır, ancak daha düşük sıcaklıklarda kristalleşebilir ve metastabl formda da olabilir. Kristobalitin birden fazla formu vardır. Yüksek sıcaklıklarda, yapıya β -kristobalit adı verilir. Pratik olarak, kristobalitin varlığını kanıtlayabilmek için genellikle 1000 °C'ye ulaşmak gerekir. Dönüşüm hızı sinterleme sıcaklığı ile birlikte artar. Kuvarsın kararlı ve mukavim kristobalit fazına dönüşüm hızını artırmanın diğer bir yolu da katkı malzemeleri yani yabancı fazların kullanılmasıdır. Seramik membranların işlenmesi sürecinde elde edilen beta kristobalit fazı soğutma ile alfa kristobalite dönüşebilir. Bu dönüşüm hacim farkından dolayı mikro çatlaklara, mukavemetin azalmasına ve malzemenin deformasyonuna neden olabilir. Bunun içinde seramik membran üretiminde kullanılacak kuvars hammaddesinin uygun katkı malzemeleri ile takviyelendirilmesi önemlidir (San vd., 2003).

1.2. Seramik Membranlar

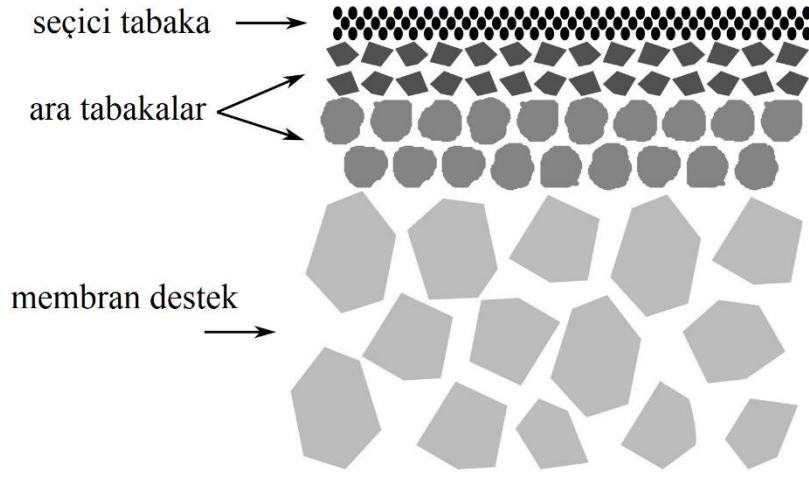
Seramik membranlar, biyoteknoloji ve ilaç, süt ürünleri, yiyecek ve içeceklerin yanı sıra kimyasal ve petrokimya, mikroelektronik, metal terbiye ve enerji üretimi gibi çok çeşitli endüstrilerde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Her endüstri özel ihtiyaçlar ve fırsatlar sunar. Gıda ve içecek endüstrisinde, özel uygulamalar meyve suyu arıtma, şeker kamışı suyu filtrasyonu ve harcanmış (kullanılmış) kostik veya asit geri kazanımını içerir. Seramik membranların benzersiz termal, kimyasal ve mekanik özellikleri, birçok uygulamada polimerik membranlara, paslanmaz çelik membranlara ve geleneksel filtrasyon tekniklerine (örneğin, döner tamburlu filtrasyon, dekantasyon, santrifüjleme ve ortam filtrasyonu) göre önemli avantajlar sağlar. Seramik membranlar, geleneksel filtrelerin doğrudan akışlı filtrasyon moduna kıyasla membran filtreler için yüksek filtrasyon hızını koruma avantajına sahip çapraz akışlı filtrasyon modunda çalıştırılır (Baker, 2004).

Elma, kızılcık ve üzüm gibi doğal meyve sularının arıtılması, seramik membranların en başarılı ve yaygın olarak uygulanan endüstriyel uygulamalarından biridir. Seramik membran filtrasyonu, jelatin ilavesi, tutma/dekantasyon, diyatumlu toprak, kek filtrasyonu ve parlatma gibi geleneksel işlemlerin tek bir ünite operasyonu ile değiştirilmesiyle özellikle

alternatiftir. Membranlar üstün berraklıkta meyve suyu üretir ve geleneksel arıtma proseslerine kıyasla daha yüksek randıman sağlar. Birçok kimyasal proses uygulamasında, giderek daha sıkı hale gelen çevre düzenlemelerini karşılamak için sadece atık akışlarının arıtılmasına değil, aynı zamanda kimyasalların geri kazanılmasına ve yeniden kullanılmasına da ihtiyaç duyulmaktadır. Bu proses akışlarının doğası büyük ölçüde değişebilir ve bazı durumlarda proses agresif çalışma ve/veya temizleme koşulları gerektirebilir. Bu tür uygulamalara örnek olarak, kimyasal çözücülerin, boya işleme ve renklendirme tesislerinden gelen boya ve pigment atık sularının filtrasyonu ve deterjanlar, polimerler ve organik çözücüler içeren oldukça değişken atık sular verilebilir. Gıda ve içecek endüstrisinde, tanklar, karıştırıcılar, evaporatörler ve kristalizatörler gibi çeşitli ekipmanları temizlemek için sıcak kostik çözeltiler kullanılır. Bu, üretim esnasında uygun sağlık koşullarını korumak için gereklidir. Harcanan kostik çözeltiler askıda katı maddeler (kağıt hamuru, düşük molekül ağırlıklı proteinler, organik polimerler ve oligosakaritler) ve ıslatıcı maddeler ve yüzey aktif maddeler gibi katkı maddeleri içerir. Seramik membranlar askıda katı maddelerini tutabilir ve katkı maddelerinin nüfuz etmesine de izin verebilir. Seramik membranlar, çok çeşitli membran gözenek boyutlarında, küçükten büyük proses akışlarına ölçeklendirilmeye izin veren çoklu geometrilerde mevcuttur (Mallada, 2008).

Gözenekli seramik membranlar Şekil 1’de görüldüğü gibi genellikle bir veya daha fazla seramik malzemenin birkaç katmanından oluşur. Genellikle makrogözenekli bir destek, bir veya daha fazla mezoporöz ara katman ve mikro gözenekli bir üst tabakadan oluşurlar. Normalde, destek mekanik mukavemet sağlarken, ara katmanlar gözenek boyutunu kademeli olarak azaltmak amacıyla destek ve üst katman arasında köprü oluşturur. Üst katman, membranın ayırma işleminin gerçekleştiği seçici tabakadır. Gözenekli destek genellikle geleneksel seramik şekillendirme yöntemleri ile elde edilir ve tek işlevi bütünü desteklemek ve mekanik mukavemet vermektir. Bu destek üzerinde, görevleri destekteki seçici tabakanın sızmasını önlemek, yüzey pürüzlülüğünü ve destekteki doğal kusurları en aza indirmek ve seçici tabakanın iyi birikmesi için pürüzsüz ve kusursuz bir yüzey sağlamak olan bir veya daha fazla ara katman genellikle biriktirilir (Mestre vd., 2019).

Bu çalışmada da seramik membran üretiminde farklı hammadde katkıları kullanılarak elde edilecek beta kristobalit fazlı yapıların mekanik ve mikroyapısal özellikleri araştırılmıştır.



Şekil 1. Asimetrik membran diyagramı



İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 gibi saf oksitlerden yüksek kimyasal, mekanik ve termal stabiliteye sahip seramik membranlar (Das vd., 2016) hazırlanmaktadır, ancak bu oksitleri elde etmek için yüksek maliyetli inorganik öncüllerin kullanılması, maliyeti arttırmaktadır ve yüksek sinterleme sıcaklığı gerektirmektedir ($>1100^\circ C$).

2.1. Düşük Maliyetli Hammaddelerin Kullanımı

Düşük maliyetli seramik membran üretimi seramik malzemelerin avantajlarını korurken üretim maliyetlerini de önemli ölçüde azaltmaktadır. Kil, kaolen, kuvars, feldspat, $CaCO_3$ gibi daha ucuz hammaddelerin kullanımı, mikrofiltrasyon aralıklı seramik membranların hazırlanması için bildirilmiştir (Potdar vd., 2002; Belouatek vd., 2005). Yalnızca kuvars ve klinoptilolit tip zeolit kullanılarak kristobalit içerikli yüksek mukavemetli seramik filtre üretimi gerçekleştirilmiştir (Şan vd., 2003). Yine sadece kaolen hammadresinden slip döküm yöntemi ile düşük maliyetli seramik filtre üretimi mümkün olmuştur (Hubadillah vd., 2018). Geri dönüşüm malzemeleri ile birlikte kuvars ve kaolenin de yer aldığı hammaddelerle düşük maliyetli müllit esaslı seramik filtre üretimi sonucu 550-810 nm arasında değişen hatasız inorganik mikrofiltrasyonlu seramik membran üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir (Nandi vd., 2008). Darunee ve ark., kaolen, kalsit ve slika hammaddelerini farklı kompozisyonlarda kullanarak ve farklı sıcaklıklarda sinterleyerek uygun özelliklerde seramik membran üretimi gerçekleştirmişlerdir.

2.2. Düşük Maliyetli Hammaddelerden Elde Edilen Seramik Filtrelerin Özellikleri

Darunee ve ark., kalsit, kaolen ve slika hammaddelerinden elde ettikleri filtrelerde en yüksek poroziteyi % 40 ile farklı kompozisyonlardan $1200^\circ C$ 'de sinterlenen numunelerde elde etmişler ve bu numunelerin ortalama mukavmetleri 28-30 MPa arası gerçekleşmiştir. Singh ve ark., bağlayıcı ilave ettikleri kaolen, kuvars ve kalsiyum karbonat hammaddelerinden hazırladıkları seramik membranlarda ortalama tane boyutu $0.18 \mu m$ olan % 36 porozite ve 38 MPa eğilme mukavemeti değerlerine ulaşmışlardır. Agarwalla ve ark., kaolen kiline ilave ettikleri çeşitli bağlayıcılarla birlikte seramik membran üretmişler ve % 21.5 ile % 34.5 aralıklı poroziteli ve %34.5 porozitede 7.1 MPa eğilme mukavemeti elde

etmeyi başarmışlardır. Vasanth ve ark., ana malzeme olarak kaolen ve kuvars, köpürtücü olarak kalsiyum karbonat (% 25) kullanmışlar ve maksimum 900-1000 °C sinterleme sıcaklıklarında, 1-3 µm arası ortalama por boyutu, % 20-30 porozite 35-46 MPa mekanik mukavemet elde etmişlerdir. Yine Emami ve ark., kaolen, kuvars ve köpürtücü olarak kalsiyum karbonat kullanarak 900 °C sinterleme sıcaklığında hazırladıkları seramik filtrelerde 0.7-1.7 µm arası ortalama por boyutu, %35-40 porozite ve 7-11 MPa eğilme mukavemeti değerlerine ulaşmışlardır.

2.3. Maliyeti Yüksek Hammaddelerden Elde Edilen Seramik Filtrelerin Özellikleri

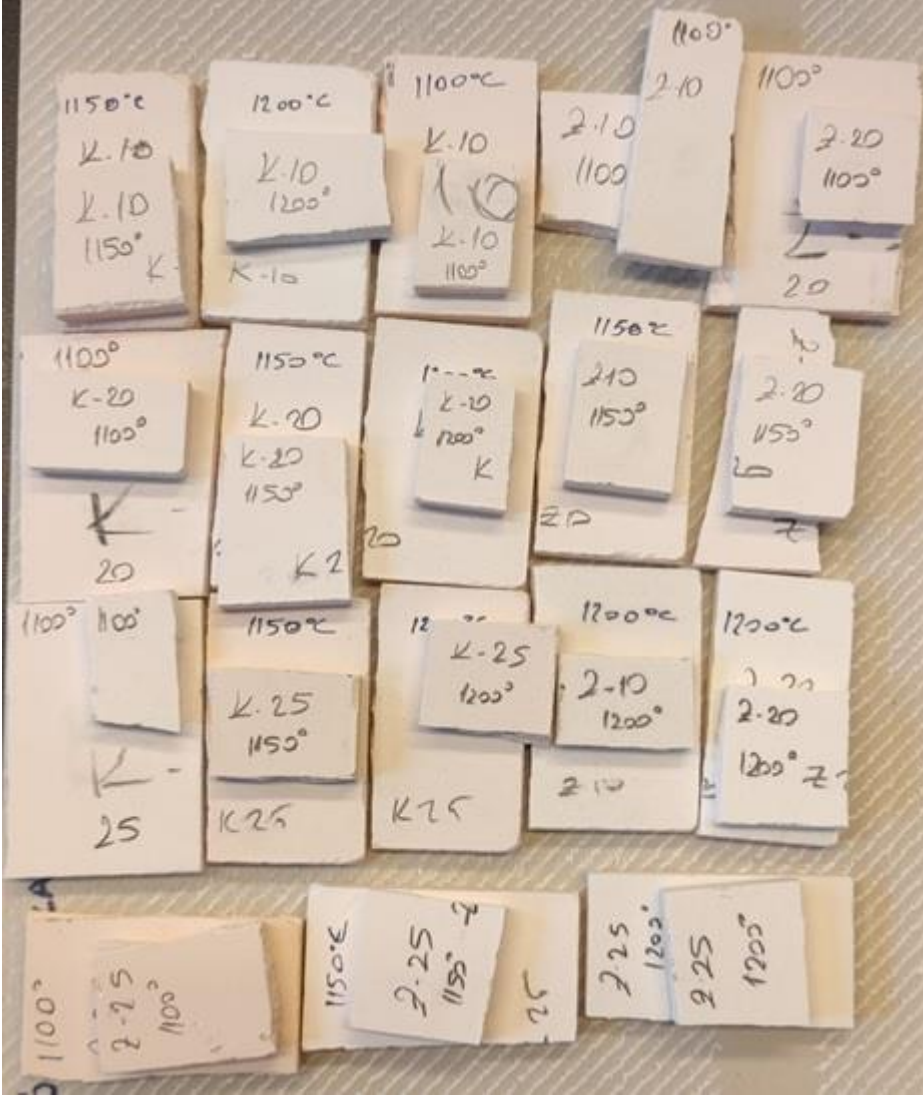
Seramik membranlar metal oksit malzemelerden yapılır ve çoğu yaygın olarak kullanılan seramik malzemeler Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 vb. yada bunların kombinasyonu şeklindedir (Hubadillah vd., 2018 ; Li, 2007). Şimdiye kadar ticarileşmiş seramik membranlar alüminadan üretilmekteydi (Hubadillah vd., 2018 ; Wei vd., 2016). Bu yüzden mükemmel kimyasal kararlılık ve termal stabiliteleri vardı. Ancak alümina yada alümina esaslı membran yüksek sinterleme sıcaklığı (1500 °C) nedeniyle bir dezavantaj yaratmaktadır. Bu tür membranların endüstriyel uygulamadaki fiyatı hem hammadde maliyeti hem de enerji nedeniyle metrekare başına 500-1000 dolar aralığındadır (Hubadillah vd., 2018 ; Koros ve Mahajan, 2000).

Al_2O_3 - TiO_2 destekli seramik kompozit üretimi için yapılan bir çalışmada 6.8 µm ortalama por boyutlu % 41.4 porozite hacmi 32.7 MPa mekanik mukavemet elde edilmiştir (Qi vd., 2010). Zhu ve ark., ZrO_2 fiber ile modifiye edilmiş Al_2O_3 seramik membran eldesinde 1550 °C sıcaklıkta sinterlenmiş numunede % 27.4 değerinde bir açık porozite, 2.21 µm por boyutu ve 127 MPa'lık bir eğilme mukavemeti elde etmişlerdir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada farklı hammaddelerden hazırlanan 2 tip hammadde karışımı ve her bir karışıma ait üçerden toplam 6 adet reçete bulunmaktadır. Bu reçetelerin her biri membran hazırlama aşamasında 3 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş böylece 18 adet numune elde edilmiştir.

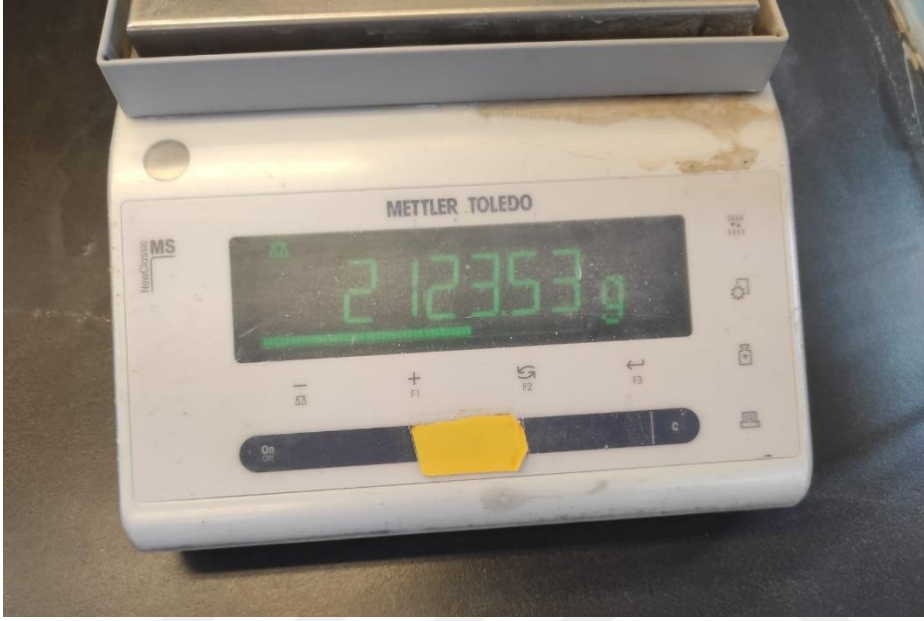


Şekil 2. Sinterlenmiş 18 adet numune

3.1 . Hammadde Hazırlama

Çalışmada iki farklı hammadde reçetesinden iki tip seramik membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Birinci tip için 1500 gr hammadde üzerinden her bir reçete için 500 gr

üzerinden olacak şekilde ağırlıkça sırasıyla % 60 kuvars, % 10 kalsit, % 40 kaolenin kullanıldığı reçete (K10), % 60 kuvars, % 20 kalsit, % 20 kuvarsın kullanıldığı reçete (K20) ve %60 kuvars, % 25 kalsit, % 15 kaolenin kullanıldığı reçete (K25) kaleseramik Ar-Ge'de Şekil 3'deki hassas terazi de (Metler MS 3002 S) tartılmıştır.



Şekil 3. Hammaddelerin tartım işleminde kullanılan hassas terazi

İkinci tip için yine her biri 500 gr toplamına eşit olan 1500 gramlık hammadde de ağırlıkça sırasıyla % 60 kuvars, % 10 zeolit, % 40 kaolenin kullanıldığı reçete (Z10), % 60 kuvars, % 20 zeolit, % 20 kuvarsın kullanıldığı reçete (Z20) ve %60 kuvars, % 25 zeolit, % 15 kaolenin kullanıldığı reçete (Z25) tartılmıştır. En iyi sonuçların eldesi için, zeolit ve kalsit, yüzdesel ve içerik olarak membran üretiminde çok önemli olan gözeneklilik ve gözenek boyut dağılımları özellikleri bakımından karşılaştırılmıştır.

6 adet reçetenin hassas terazide tartım işlemleri tamamlandıktan sonra her bir reçete Şekil 4'de görülen bilyalı değirmende (Gabrielli, Kaleseamik Ar-Ge) 6 saat yaş olarak karıştırılmıştır. Bu süre, maliyetleri de göz önüne aldığımızda uygun homojenite için yeterlidir.

Karışım işleminden sonra elde edilen 6 adet çamur etüvde 105°C'de nemini atarak şekillendirmeye hazır granül hale gelene kadar Şekil 5'deki etüvde (Mommert UM 600,

Kaleseramik Ar-Ge) kurutulmuştur. 6 adet reçetenin her birisi farklı sinterleme sıcaklıklarının uygulanabilmesi için üçe ayrılmıştır. Böylece toplam 18 adet numune elde edilmiştir.



Şekil 4. Hammaddelerin karıştırma işlemlerinin yapıldığı bilyalı değirmen



Şekil 5. Kurutma işlemlerinin gerçekleştirildiği etüv

Numuneler bu aşamadan sonra Şekil 6'da görülen hidrolik pres (Nannenti Mignon S, Kaleseramik Ar-Ge) ile 100 MPa basınç altında preslenerek şekillendirilmiştir.



Şekil 6. Numunelerin şekillendirildiği hidrolik pres

Yarı mamül halini alan üçerden 6 adet numune Şekil 7’de görülen fırında (MSE furnace, Kaleseramik Ar-Ge) sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bunun için K10, K20, K25, Z10, Z20, Z25 kodlu numuneler sırasıyla 1100, 1150 ve 1200 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Yeterli yoğunlaşmanın sağlanması için gerekli bekleme sıcaklıkları 2 saat olacaktır (çıkış iniş süreleri toplam 7 saat).

3.2. Mineralojik Analiz

1100, 1150 ve 1200 °C sıcaklıklara sinterlenen numunelere (XRF) X-Işınları Kırınım cihazı ile mineral analizleri yapılmıştır. Analizler Empyrean model Panalytical cihazı kullanılarak Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi’nde ($2\theta = 10 - 80^\circ$) yapılmıştır. Makinede farklı elementlere duyarlı kristaller, dedektör, X-Işını kaynağı, numune odası ve kapalı devre soğutma birimleri bulunmaktadır. X-ışınları kaynağından birincil radyasyon numunesine gönderilir. Yakın yörüngelerdeki elektronlar yüksek enerji girişiyle enerji seviyesini yükseltir. Böylelikle elektronlar geri döndüklerinde ilk enerji seviyesine göre uyarılanların enerjileri artar. Bu artan enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X ışınları olarak geri verilir. Sonradan oluşan ikincil X ışınlarına floresans ışımaya denir. Elementlerin ışımaya dalga boyu farklı ve ayırt edicidir. Element cinsinin nitel olarak tespiti ışımaya dalga boyunun cihazda temel olarak ölçülmesiyle yapılır. Bu elementin ışın yoğunluğunun ölçülmesi ile de element konsantrasyonu nicel olarak saptanır.



Şekil 7. Sinterleme işleminin yapıldığı fırın

3.3. Mikroyapı Görüntüleme

Numunelerin hazırlanmasında sıcaklık ve kompozisyondaki değişimler karşısında iç yapılarında hem minerlizasyon hem de gözenek kontrolü açısından gelişmeleri gözlemek amacıyla elektron mikroskop (SEM, Zeiss, AKÜ-TUAM) görüntüleri alınacaktır.

3.4. Yoğunluk Ölçümleri

Sıcaklık ve kompozisyonun yoğunluk üzerindeki etkisini incelemek amacıyla tüm numunelerin yoğunluk ölçümleri (Metler, Kaleseramik Ar-Ge) ASTM-D-792 standardında tamamlanmıştır.

3.5. BET Analizi

Homojen bir dağılım filtreleme işlemlerin doğru gerçekleştirilmesini sağlar. Bunun yanında filtreleme işlemi esnasında basınç düşüşünü en aza indirmek için gözeneklerin boyutu önem arz etmektedir. Numunelerin gözenek boyut dağılımları ve özgül yüzey alanları BET yüzey alan analiz cihazı (Micromeritics, AKÜ-TUAM) ile gerçekleştirilmiştir.

3.6. Mekanik Testler

Gözenekli numunelerin aynı zamanda filtrasyon işlemleri sırasında yeterli mukavemete de sahip olmaları önem arz eden bir konudur. Bu amaçla sinterlenmiş her bir numunenin Şekil 8’de görüldüğü gibi eğilme mukavemeti testi (Gabrielli Crometro CR5/650, Kaleseramik Ar-Ge) TS EN ISO 10545-4 standardında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8. Numunelerin eğilme kırılma dayanımları test düzeneği

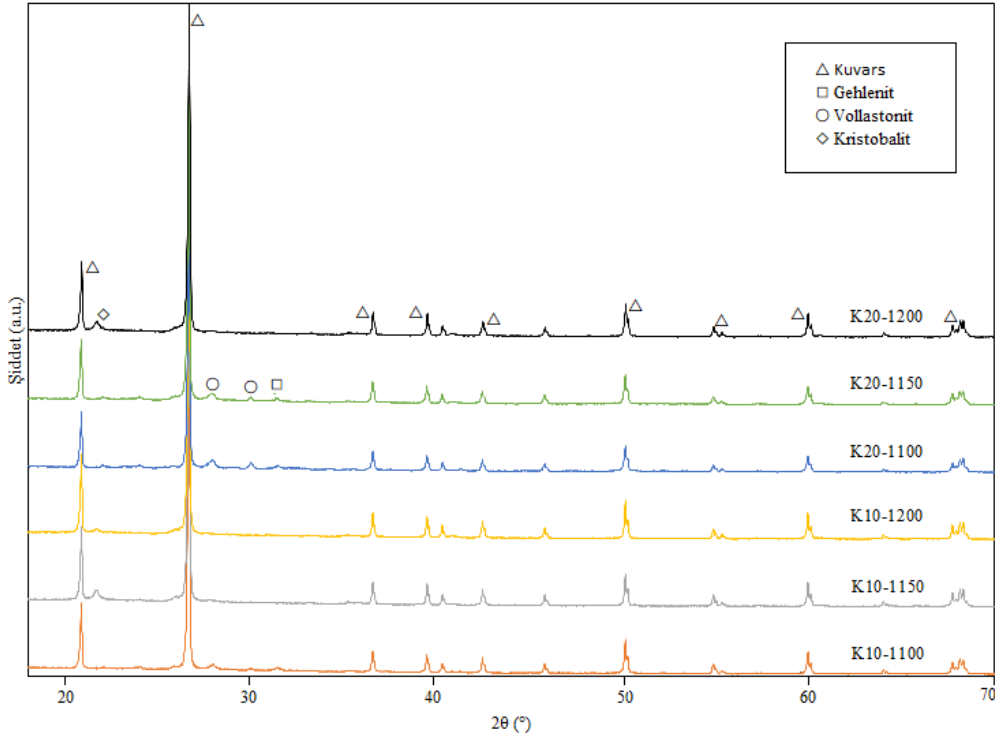
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

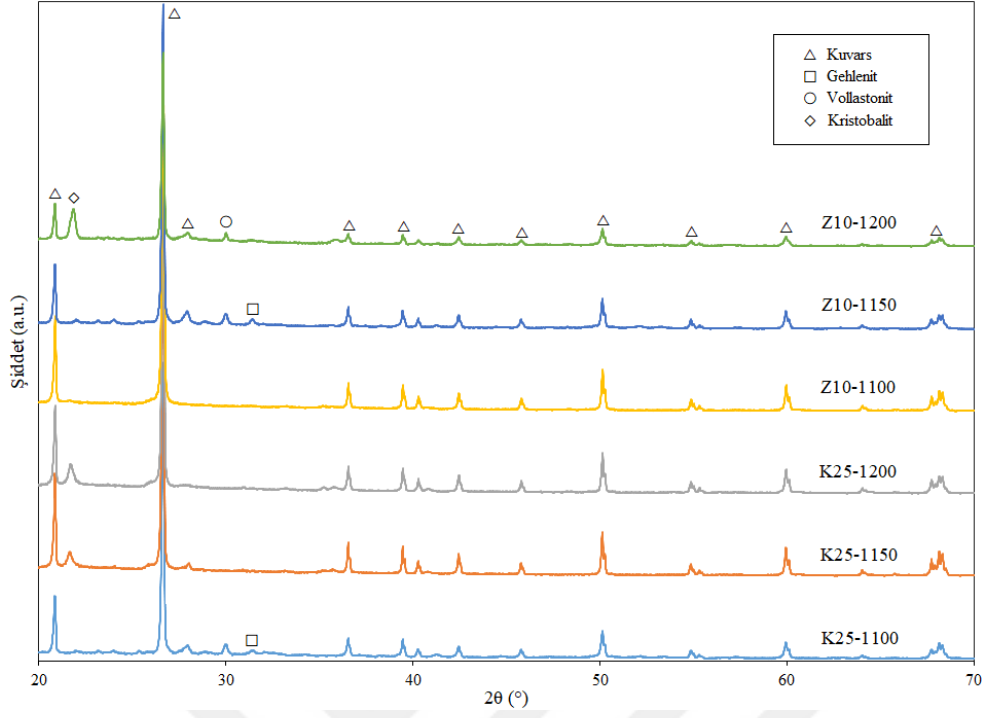
Bu çalışma ile düşük maliyetli farklı hammaddelerin değişik kompozisyonlarda hazırlanması ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen kristobalit esaslı seramik membran yapılarının fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenerek sonuçlandırılmıştır.

4.1. Mineralojik Analiz Sonuçları

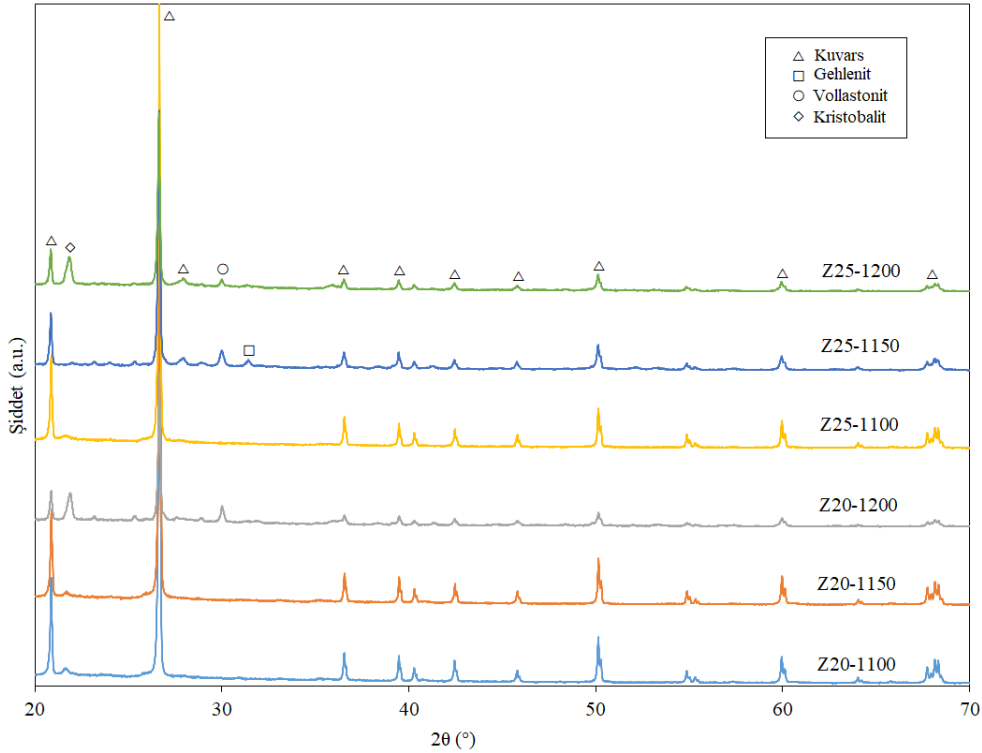
Sıcaklığın ve kompozisyonun seramik membranların mineral yapısı üzerindeki etkisini anlayabilmek için 18 adet numuneye mineralojik analiz (XRD) yapılmıştır. Sıcaklık ve kompozisyon değişimi ile elde edilen mineraller tespit edilmiştir. Her bir numuneye ait mineral dataları Şekil 9–11’de yer almaktadır.



Şekil 9. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen % 10 ve % 20 kalsit içeren numunelerin mineralojik analizleri



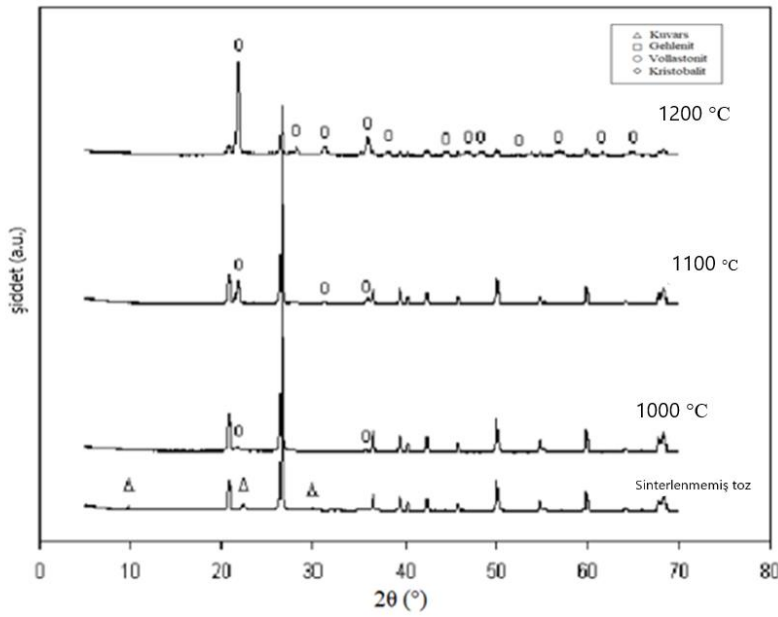
Şekil 10. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen % 25 kalsit ve % 10 zeolit içeren numunelerin mineralojik analizleri



Şekil 11. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen % 20 ve % 25 zeolit içeren numunelerin mineralojik analizleri

Mineral analizlerinde tüm numunelerde yaygın fazlar kuvars ve kristobalit fazlarıdır. Özellikle seramik filtrelerde dayanım açısından kristobalit fazı arzu edilen bir fazdır. Kuvarsın kristobalite dönüşmesi 1470 °C’de gerçekleşir. Şekil 9’da kalsit grubuna bakıldığında % 10 ve % 20 kalsit içeren numunelerde sıcaklığa bakılmaksızın belli bir miktar 1200 °C’de artış olsa da yüksek oranda bir kristobalit oranı yoktur. Şekil 10’da 1200 °C’de sinterlenen ve % 25 kalsit içeren numunelerde ise belirli bir artış görülmektedir.

Zeolit grubuna bakıldığında 1200 °C’de sinterlenen numunelerde zeolit yüzdesine bakılmaksızın iyi miktarda kristobalit oluşumları gerçekleşmektedir. Dolayısıyla burada en önemli iki kriter kristobalit oluşumu için zeolit hammaddesi ve 1200 °C sıcaklık değerinin uygulanmasıdır. Sıcaklığın artmasıyla kuvarsın kristobalite dönüşümü artmaktadır.



Şekil 12. Kuvars-zeolit karışımlarının 1000, 1100 ve 1200 °C’de öğütülerek (sinterlenmemiş) ve toz sinterlenmiş formlarının bileşimleri.

Şekil 12’de kuvars-Zeolit karışımlarının sinterlenme öncesi ve sonrası mineralojik analiz sonuçları gösterilmektedir. Artan sinter sıcaklığı ile kristobalite dönüşümü artmaktadır ve 1200 °C’ye sinterlenen numune en yüksek kristobalite yüzdesine ulaşmıştır. Şan ve ark, yaptığı bu çalışmada farklı sıcaklıklara sinterlenen numunelerde gözlenen kristobalite dönüşüm şekil 9’daki K10-K20 numunelerine yapılan analiz sonucuna göre kristobalite oluşumu oranı birbirine yakındır fakat Şekil 11’deki Z20 ve Z25 numunelerindeki özellikle

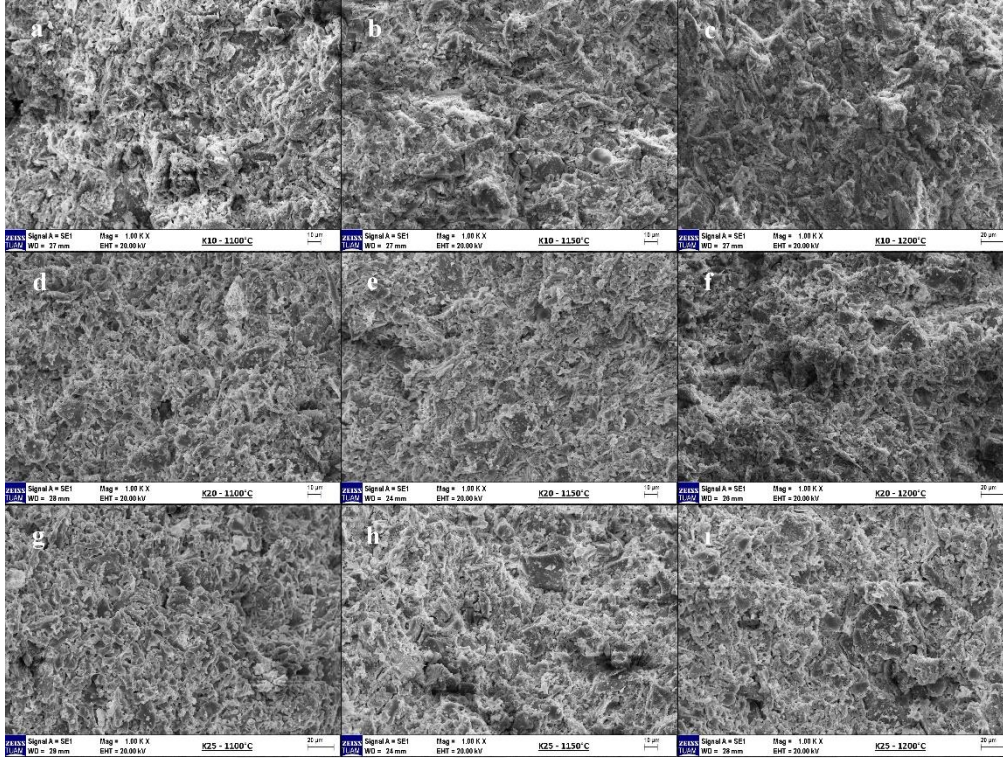
1200 °C'ye sinterlenen numunedeki meydana çıkan kristobilit oran daha yüksektir (Şan vd., 2003).

4.2. Mikroyapı Analiz Sonuçları

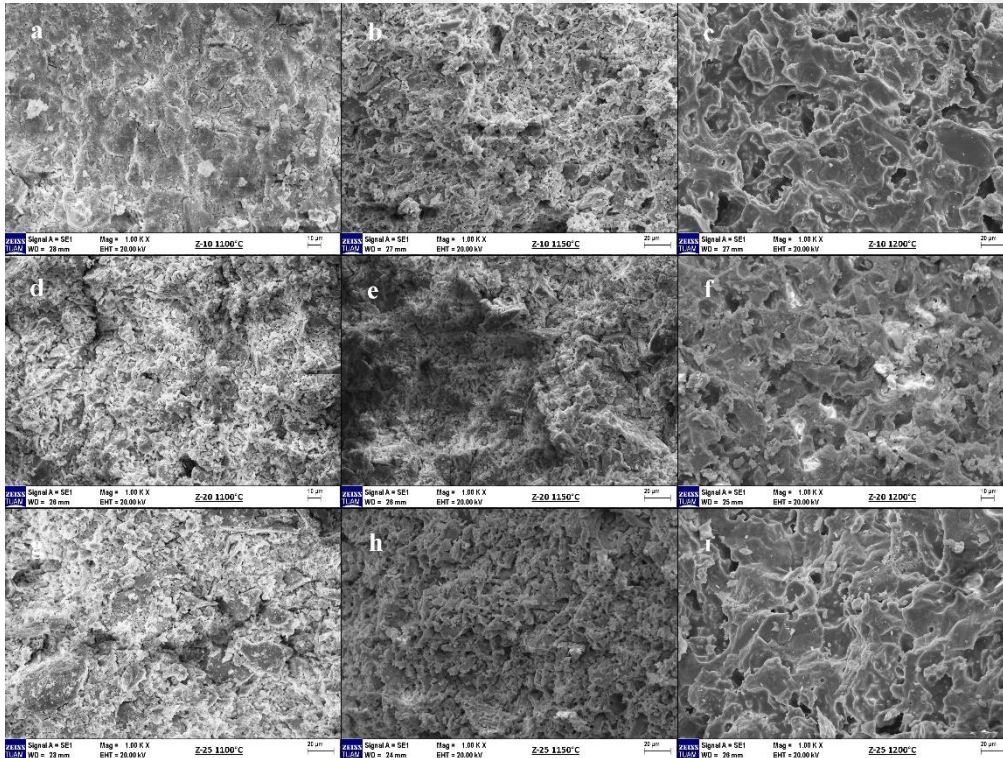
Seramik filtrelerin mikroyapı görüntülerinde en önemli kriterler homojen bir gözenek dağılımı ve yine bölgesel olmayan, düşük miktarda bir camsı faz oluşumudur. Şekil 12 ve Şekil 13'de üç farklı sıcaklıkta sinterlenen farklı kompozisyonlardaki 18 adet numunenin elektron mikroskop görüntüleri yer almaktadır. Şekil 12'den de görüldüğü üzere kalsit grubu içinde camlaşmasını tamamlamış camsı fazın kuvars tanelerini en homojen sarmaladığı faz 1200 °C'de sinterlenen ve % 25 kalsit içeren numunedir. Ayrıca 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde gözenek çapları irili ufaklı iken sıcaklık arttıkça daha homojen bir gözenek boyut dağılımı ortaya çıkmaktadır.

Şekil 13'de zeolit grubu incelendiğinde kalsit grubuna göre örneğin %10 zeolit içeren numunede vitrifikasyon sürecinin 1100 °C gibi daha düşük sıcaklıkta başladığı görülmektedir. Gözenek boyutları zeolit içeren ve 1200 °C sinterlenen numunelerde tüm numuneler içinde en homojen durumdadır. Yine zeolit içeren ve 1200 °C sinterlenen numunelerde kristalleşme en üst seviyededir. Bu durumda mineralojik analiz sonuçları ile uyuşmaktadır.

Özellikle 1200 °C'de sinterlenen zeolit grubunda zeolit miktarının kompozisyonda ağırlıkça % 25 civarında kullanılması bir seramik membrandan beklenen kristalleşmesini tamamlamış, zeolit kuvarsı tamamen sarmaladığı yeterli ve homojen gözenek içeren özellikleri ön plana çıkardığı görülmektedir.



Şekil 13. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve farklı oranlarda kalsit içeren numunelerin elektron mikroskop görüntüleri (sırasıyla a,b,c,d,e,f,g,h,ı: K10-1100,1150,1200, K20-1100,1150,1200, K25-1100,1150,1200)



Şekil 14. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve farklı oranlarda zeolit içeren numunelerin elektron mikroskop görüntüleri (sırasıyla a,b,c,d,e,f,g,h,ı: Z10-1100,1150,1200, Z20-1100,1150,1200, Z25-1100,1150,1200)

4.3. Yoğunluk Analiz Değerleri

Sinterlenmiş ve toz haline getirilmiş 18 adet numuneye ait yoğunluk ölçümleri Tablo 1’de görülmektedir.

Tablo 1. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen K ve Z serisine ait yoğunluk değerleri

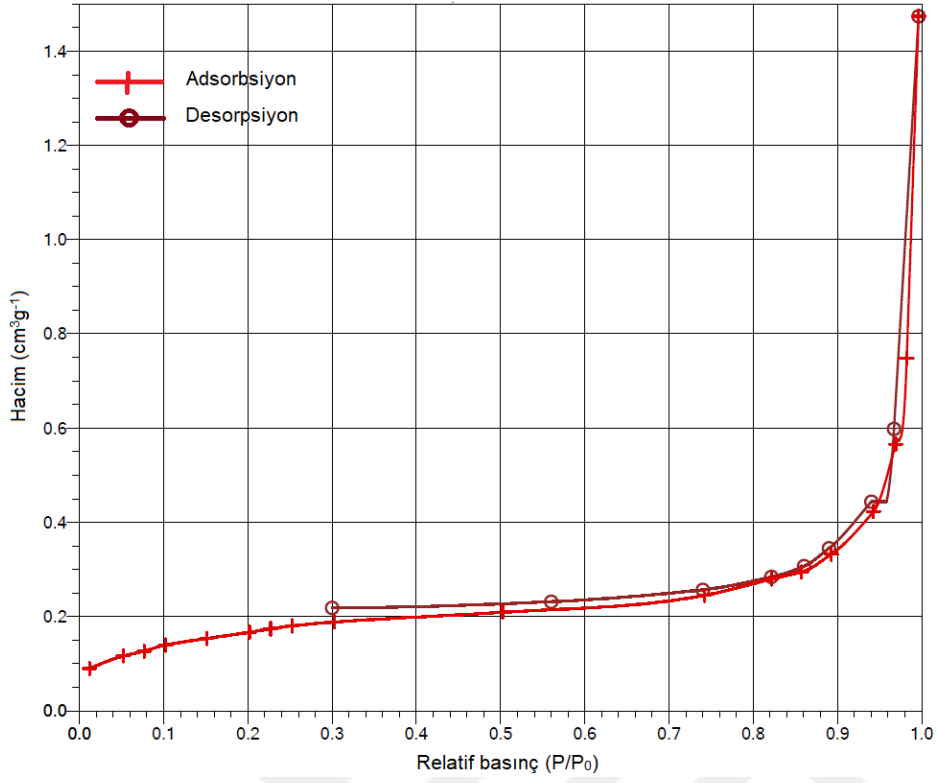
Numune Adı	Yoğunluk (gr/cm ³)
K10-1100	1.703
K10-1150	1.679
K10-1200	1.804
K20-1100	1.548
K20-1150	1.786
K20-1200	1.681
K25-1100	1.494
K25-1150	1.720
K25-1200	1.707
Z10-1100	1.758
Z10-1150	1.625
Z10-1200	1.730
Z20-1100	1.614
Z20-1150	1.614
Z20-1200	1.610
Z25-1100	1.587
Z25-1150	1.625
Z25-1200	1.743

Genel olarak 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde yeterli yoğunlaşma oluşmaktadır. Kalsit grubunda 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde % 10 kalsit içeren

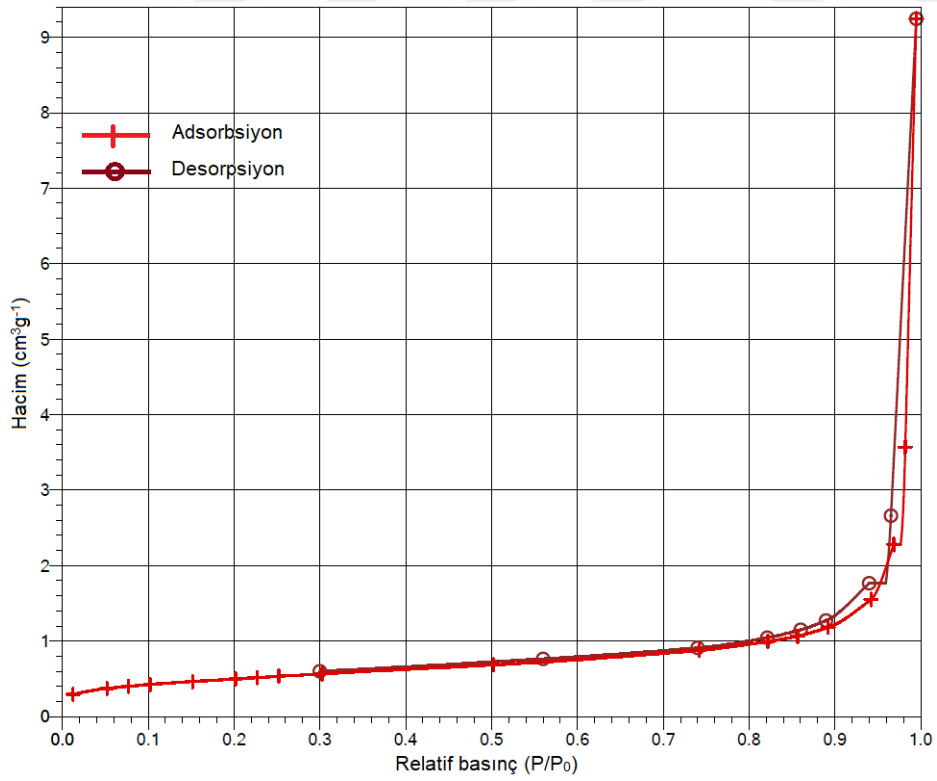
numune en yüksek yoğunluk değerinde iken zeolit grubunda zeolitin artması 1200 °C sinterlenen numunelerde en yüksek yoğunluk değerindedir. Normalde sıcaklık arttıkça yoğunluk değerinin artması ve gözenekliliğin azalması beklenir. Ancak yüksek sıcaklık yeterli mukavemet için ve kristobalit fazının oluşumu için önemlidir. Burada 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerden % 20 kalsit içeren ve % 20 zeolit içeren örneklerin bu dengeyi iyi sağladıkları görülmektedir. Bununla birlikte aynı sıcaklık serisinden % 25 kalsit, % 10 zeolit ve % 25 zeolit içeren örneklerin de yoğunluk değerlerinin % 10 kalsit içeren örneğe göre (1.804 gr/cm³) çok yüksek olmadıkları ve bu numunelerinde dengeli bir yoğunluk gözenek oranını sağlayacakları ön görülmektedir. Z20 serileri incelendiğinde sıcaklık arttıkça yoğunluk başta sabit kalarak sonradan düşüş göstermiştir. 1200°C sıcaklıkta seri içindeki en düşük (1.610 gr/cm³) yoğunluğa inmiştir fakat bu durum K10 numuneleri için söz konusu değildir. K10 numunelerinde sıcaklık artmasıyla yoğunluk artmıştır. Sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle kristobalite dönüşüm artmaktadır ve bununla birlikte de yoğunluğun azaldığı görülmektedir.

4.4. BET Analiz Sonuçları

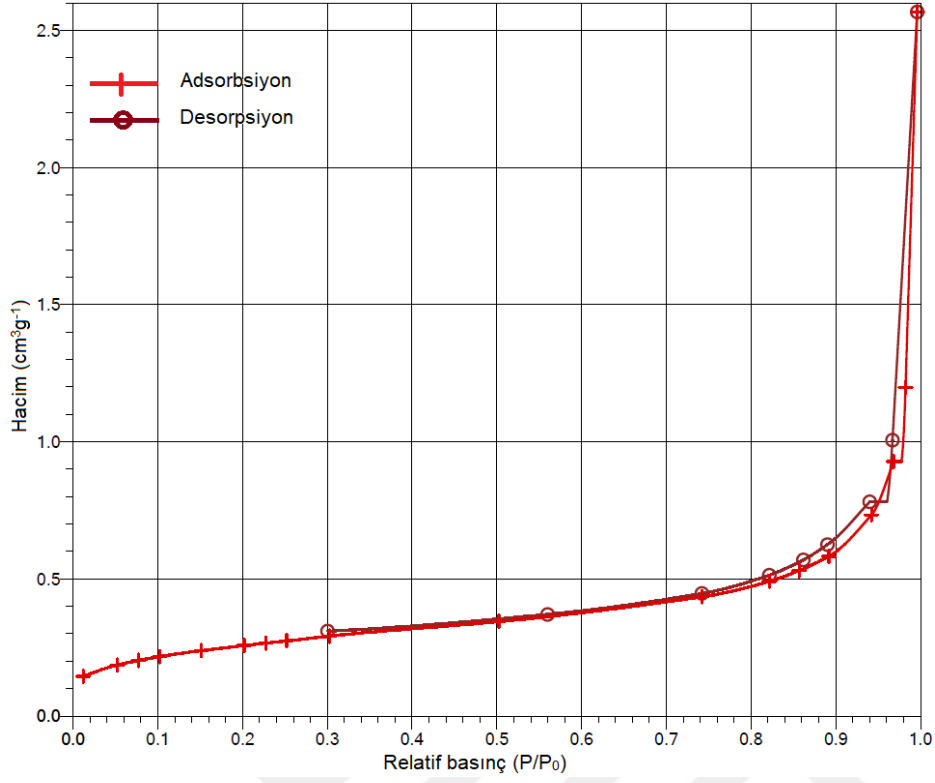
Numunelerde bir seramik membrandan beklenmesi gereken gözenek çap, miktar ve dağılımının nasıl olması gerektiği hakkında en iyi sonuçları BET analizi vermektedir. Aşağıda (Şekil 14-20) en düşük yoğunluk değerine sahip olan K25-1100 kodlu numune ile 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen serilerin absorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir.



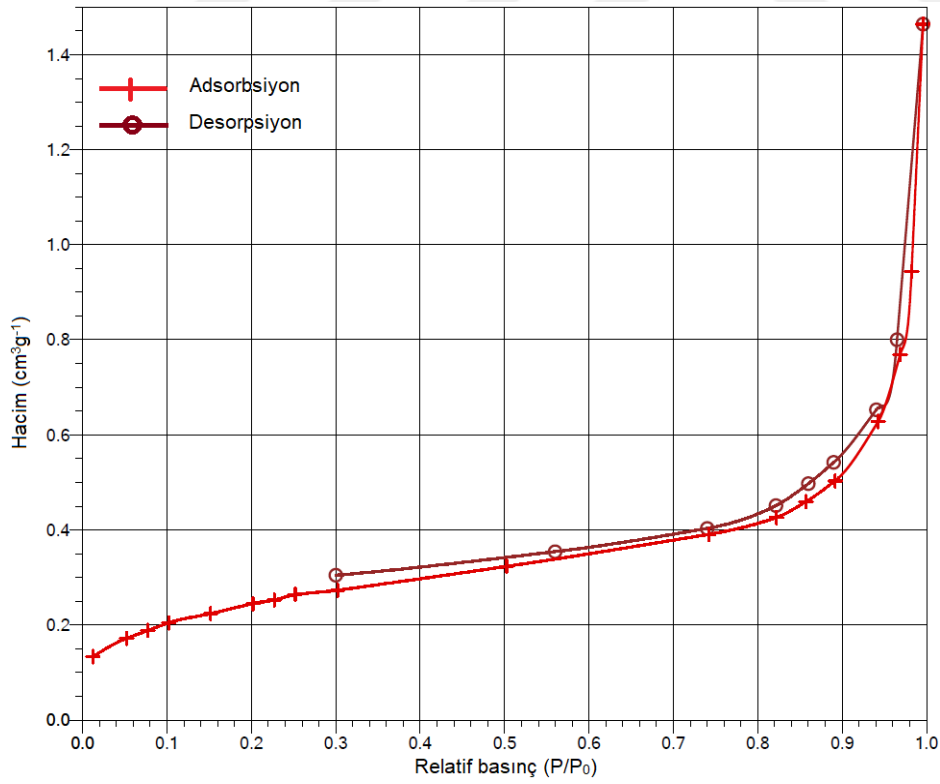
Şekil 15. K25-1100 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi



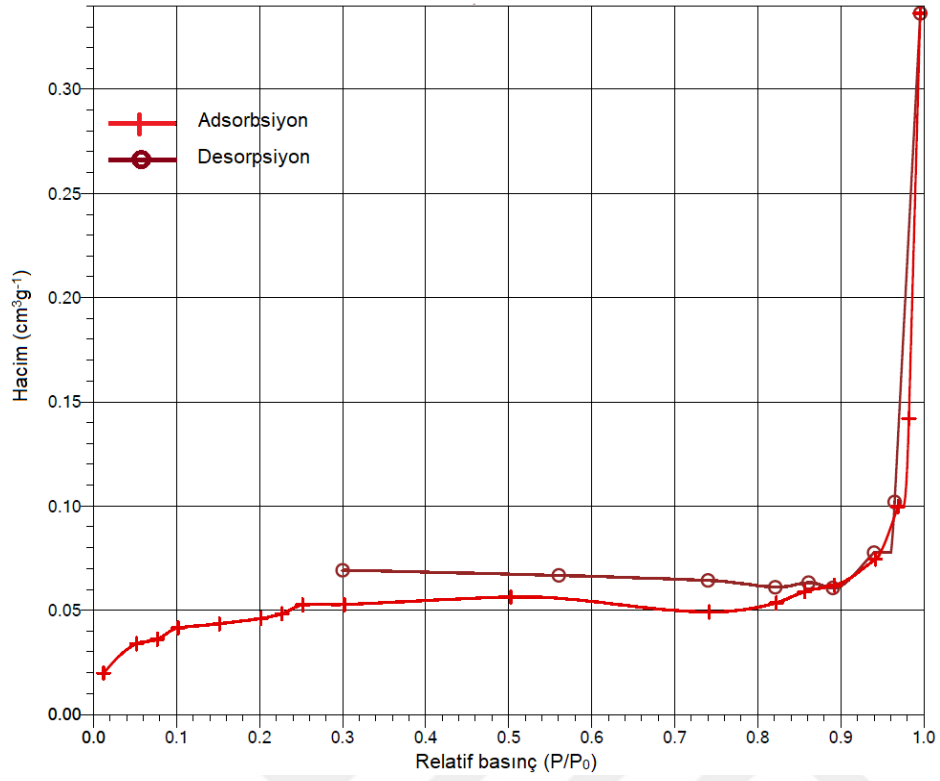
Şekil 16. K10-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi



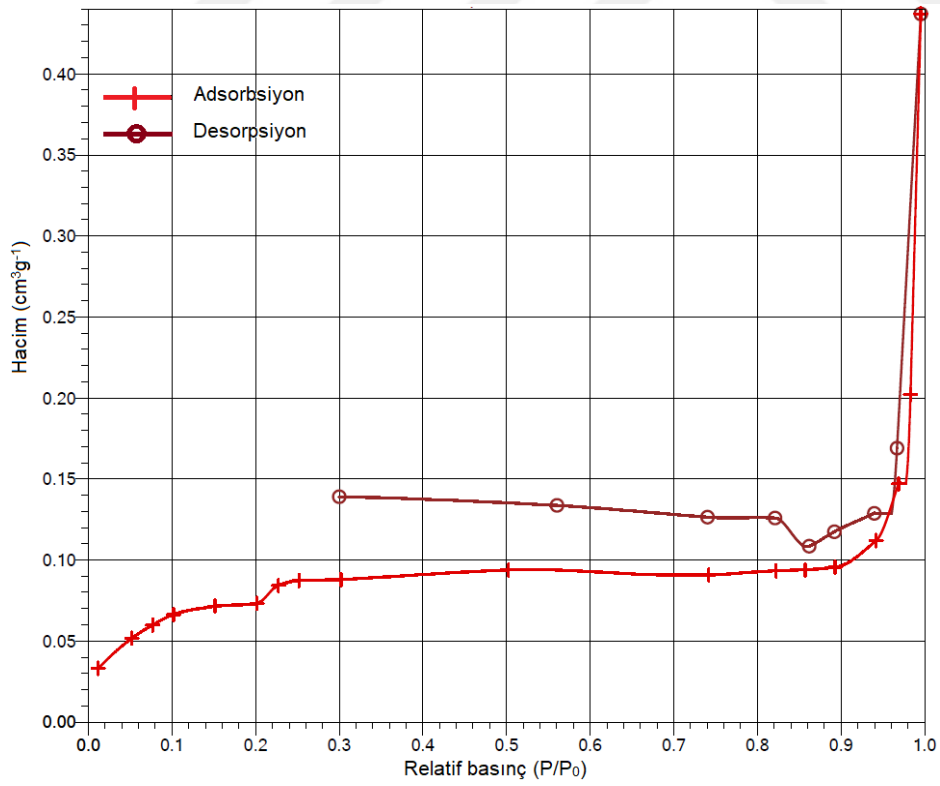
Şekil 17. K20-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi



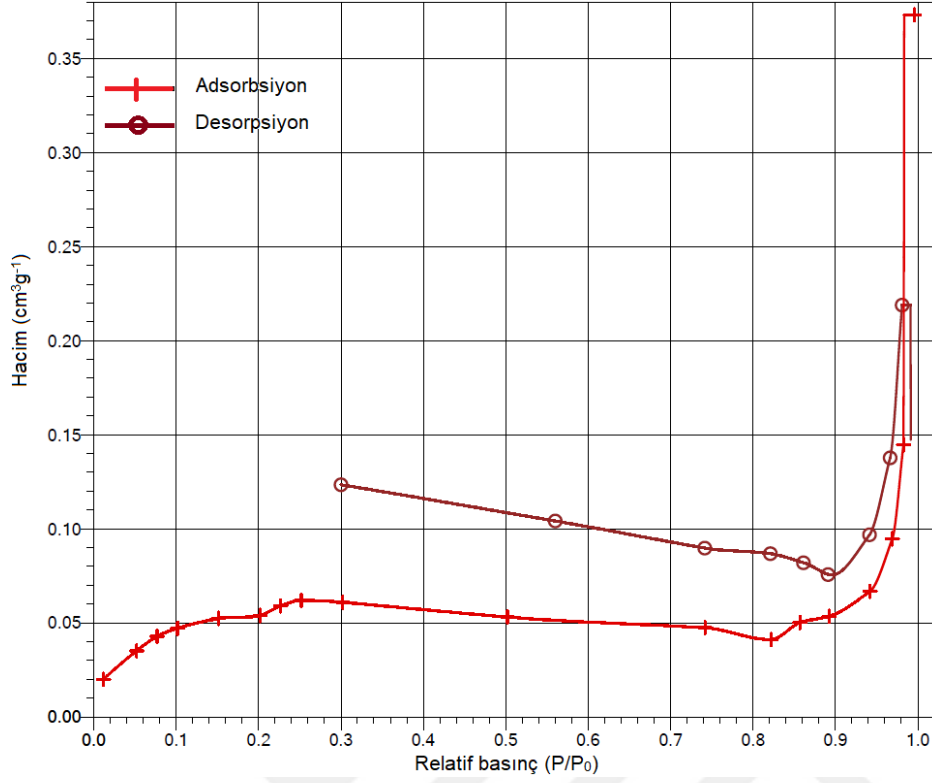
Şekil 18. K25-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi



Şekil 19. Z10-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi



Şekil 20. Z20-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi

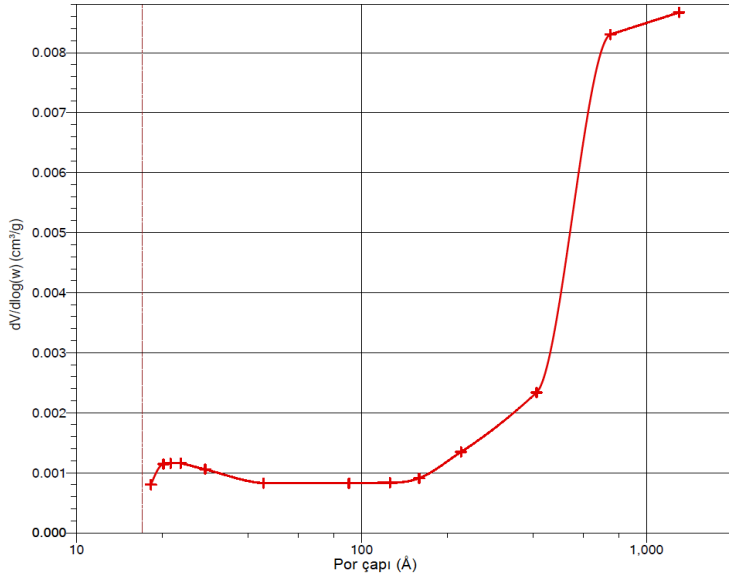


Şekil 21. Z25-1200 kodlu numunenin adsorbsiyon izoterm eğrisi

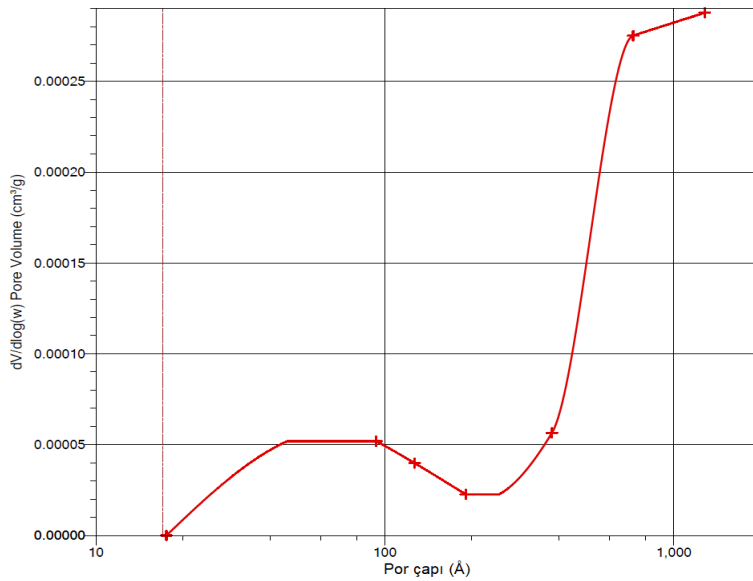
Tüm numunelerin izoterm eğrileri IUPAC sınıflandırmasına göre tip 3 izotermeleridir. Her ne kadar K10-1200 numunesi yoğunluk değerlerinde üst sıralarda olsa da %10 kalsit ilavesinin 1200 °C’de sinterlenen numune için yeteli gözenek oluşturduğunu göstermektedir. Yoğunluğu düşük olan K25-1100 numunesinin ise 0.9 P/P₀ relatif basınç değerinde yaklaşık 0.35 cm³/gr ‘lık bir hacme girdiği, yani gözenek miktarının aynı basınç değerinde K10-1200 numunesinden daha düşük olduğu görülmektedir. Yani burada yoğunluk ölçümlerinin gözenek miktarı üzerinde bir etkisinin olmadığı söylenebilir. K10-1200 numunesinin dikkat çeken bir özelliği de yüksek sıcaklıkta sinterlenmesine rağmen yeterli gözeneğe sahip olmasıdır. Tabi yeterli mukavemet de burada önem arz eden bir konu olacaktır. İzoterm eğrileri SEM analizleri ile uyumlu bir sonuç vermektedir. Aslında bir seramik membrandan beklenen özellik çok gözenek içermesi değil, homojen bir gözenek dağılımı ve yeterli kristalleşme mukavemettir. Bu durum izoterm eğrileri ve SEM görüntüleri analiz edildiğinde zeolit içeren ve 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde ön plana çıkmaktadır. Özellikle bu kristalleşme Z25-1200’de 0.9 P/P₀ basınç değerinde 0.05 cm³/gr’lık düşük basınç değeri ile kendini göstermektedir.

Dikkat çeken bir unsurda kalsit grubunda basınç arttıkça sıvının gözeneklere daha fazla sızması durumu söz konusu iken zeolit grubunda gözenek artışının sabite yakın bir durum seyretmesi birbirine yakın boyutlu gözeneklerin yani uniform dağılımın daha fazla olduğu izlemine vermektedir. Bunu daha iyi anlamak için K10-1200 ve Z25-1200 numunelerine ait sırasıyla Şekil 21 ve Şekil 22’de gözenek boyut dağılımları incelenmiştir.

Z25-1200 numunesi BET analiz sonuçlarına göre yüzey alanı 0,212 m² iken K10-1200 numunesindeki yüzey alanı ise 1,782 m²’dir. BET yüzey alanındaki bu artışla birlikte por çaplarının da orantılı olarak arttığı görülmüştür.



Şekil 22. K10-1200 kodlu numunenin gözenek boyut dağılımı



Şekil 23. Z25-1200 kodlu numunenin gözenek boyut dağılımı

K10-1200 kodlu numunede gözenek çapları daha geniş, Z25-1200 kodlu numunede ise gözenek çapları daha dar bir aralıkta seyretmektedir. Yani izoterm eğrileri ve mikroyapıdan da anlaşılacağı üzere zeolit içerikli numunelerde gözenekler birbirine daha yakın boyutludur. Bu durumda seramik membranın filtrasyon işlemleri sırasında daha homojen süzölmüş bir kek eldesinin sağlanmsı anlamına gelmektedir.

Z25-1200 kodlu numudedeki ortalama por çapı 109.978 Å iken K10-1200 kodlu numunenin ortalama por çapı 320.978 Å olarak ölçülmüştür. Böylece Z serisi numunelerinde kristalleşme daha fazla meydana gelmesiyle por çaplarının K serilerine göre ortalama değerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Şekil 21-22’de de görüldüğü üzere por çapı daha düşük olan Z25-1200 kodlu numunede gözenek çapları daha dardır, bundan dolayı mikroyapıda daha homojen bir yapı meydana gelmiştir.

4.5. Eğilme Mukavemeti

Tablo 2. Tüm numunelere ait eğilme mukavemeti sonuçları

Numune	Eğilme Dayanımı (N/mm ²)
K10-1100	8.59
K10-1150	9.27
K10-1200	11.73
K20-1100	11.69
K20-1150	18.30
K20-1200	19.18
K25-1100	13.08
K25-1150	14.51
K25-1200	15.75
Z10-1100	15.47
Z10-1150	19.77
Z10-1200	34.75
Z20-1100	11.02
Z20-1150	16.00
Z20-1200	34.15
Z25-1100	12.89
Z25-1150	17.87
Z25-1200	29.97

Tablo 2’den de görüldüğü üzere K serisine ait en yüksek mukavemet değeri ağırlıkça % 20 kalsitin kullanıldığı ve 1200 °C sıcaklıkta sinterlemenin yapıldığı numunedir. K serilerinde her ne kadar sıcaklık arttıkça mukavemet artsa da yeterli mukavemet değerinin Z serileri özellikle de 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen zeolit içeren numunelerde ortaya çıkmaktadır. Bunun başlıca nedenleri z serilerinde yeterli kristalleşmenin oluşmasıdır. Tabi daha düşük oranda gözenek içermeleri de Z serilerinde mukavemet artışındaki önemli

nedendir. Birbirine yakın boyutta gözenek çapları gözenek miktarından daha önemli bir husus olduğu için mukavemet taviz verilmemesi önem arz eden bir konudur.

Darunee ve ark., kaolen, silika ve kalsit hammaddelerinden meydana getirilen filtrelerdeki çeşitli kompozisyonların numuneleri 1200°C'ye sinterlenerek ortalama mukavmetleri 28-30 MPa arasına ulaşmaktadır. Emani ve ark., kuvars, kaolen ve köpürtücü olarakta kalsiyum karbonat kullanılan numunelerin 900 °C sinterlenmesiyle eğilme mukavemeti 7-11 MPa değerindedir. Bu çalışmada Tablo 2'den (Z20-1200) ağırlıkça %20 zeolit içeren ve 1200°C'ye sinterlenen Kuvars-Zeolit-Kaolen numunesinin eğilme dayanımı diğer numunelere kıyasla en yüksek değeri olan 34.15 MPa'dır ve diğer literatürlerden alınan sonuçlara kıyasla bu değer diğer çalışmalardaki numunelerin eğilme dayanımından daha yüksek bir mukavemete ulaştığı görülmüştür. K10 numunelerindeki farklı sıcaklıklardan 1100, 1150 ve 1200°C'de alınan dayanım değerleri 8,59-11,73 MPa arasındadır ve çalışmadaki en düşük dayanım değer aralığındadır. Farklı literatürlerde olan kuvars, kaolen ve köpürtücü olarakta kalsiyum karbonat kullanılan numunelerin dayanım aralığına yakın bir değere ulaşmıştır.

BEŞİNCİ BÖLÜM BÖLÜM SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Çalışma Sonuçları

Çalışmanın sonucunda elde edilen bulgulara göre zeolit hammaddesinin kuvara ile bir araya gelerek hem yeterli otanda gözenek hem de düşük sıcaklıkta kristobalit fazı oluşturduğu görülmektedir. Özellikle zeolit içeren ve 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen numune yeterli mukavemet, yeterli kristobalit ve uniform boyutlu gözenek çapı ile membran üretimi için oldukça uygun özelliklere sahiptir.

Zeolitin bu çalışmada kullanılan kompozisyonlarına bağlı olmaksızın membran için gerekli özellikleri oluşturduğu söylenebilir. Burada önemli olan zeolit hammaddesinin kullanılması ve bu hammaddenin 1200 °C sıcaklıkta sinterlenmesidir. Normal şartlar altında 1470 °C sıcaklıkta oluşan kristobalit fazı zeolitin etkisi ile kuvarsın kristobalite dönüşümünü daha düşük sıcaklıkta sağlamaktadır.

5.2. Öneriler

Çalışmada özellikle zeolit içerikli kompozisyonlardan elde edilen seramik membranların filtrasyon işlemine maruz bırakılarak membran üzerinde elde edilen keklerin gözenek ve tane boyut dağılımının incelenmesi alttaki membranın gözenek dağılımı ve homojinitesi hakkında da destekleyici bilgi sağlayabilir.

Zeolitin kristobalitin oluşum sıcaklığını düşürmedeki ana mekanizması derinlemesine araştırılmalı kalsitin ne için bu etkiyi yapmadığı deneysel yöntemlerle incelenmelidir.

KAYNAKÇA

- Abdullayev, A., Bekheet, M., Hanaor, D., and Gurlo, A. (2019). “Materials and applications for low-cost ceramic membranes”. *Membranes*, 9 (9), 105.
- Agarwalla, A., and Mohanty, K. (2022). “Comprehensive characterization, development, and application of natural/assam kaolin-based ceramic microfiltration membrane”. *Materials Today Chemistry*, 23, 100649.
- Baker, R. W. (2014). *Overview of membrane science and technology* (Vol. 3). Wiley West Sussex.
- Bates, R. L., and Jackson, J. A. (1987). *Glossary of Geology*. American Geological Institute.
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., and Clark, S. M. (1995). “Kinetic Study of the kaolinite-mullite reaction sequence. part I: Kaolinite dehydroxylation”. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22 (4).
- Belouatek, A., Benderdouche, N., Addou, A., Ouagued, A., and Bettahar, N. (2005). “Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (1-2), 163–168.
- Bernal, M. P., and Lopez-Real, J. M. (1993). “Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials”. *Bioresource Technology*, 43 (1), 27–33.
- Darunee, B., Nucharee, C., and Tripob, B. (2017). “Porous ceramics membrane preparation from ternary mixtures of ranong kaolin, calcium carbonate and silica”. *Journal of Applied Membrane Science & Technology*, 9 (1).
- Das, B., Chakrabarty, B., and Barkakati, P. (2016). “Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications”. *Ceramics International*, 42 (13), 14326–14333.

- DeFriend, K. A., Wiesner, M. R., and Barron, A. R. (2003). “Alumina and aluminate ultrafiltration membranes derived from alumina nanoparticles”. *Journal of Membrane Science*, 224 (1-2), 11–28.
- Earl, D. J., and Deem, M. W. (2006). “Toward a database of hypothetical zeolite structures”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (16), 5449–5454.
- Ellis, K. V., and Wood, W. E. (1985). “Slow Sand Filtration”. *Critical Reviews in Environmental Control*, 15 (4), 315–354.
- Emani, S., Uppaluri, R., and Purkait, M. K. (2013). “Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for mosambi juice clarification”. *Desalination*, 317, 32–40.
- Hay, R. L. (1986). “Geologic occurrence of zeolites and some associated minerals”. *Pure and Applied Chemistry*, 58 (10), 1339–1342.
- Hedfi, I., Hamdi, N., Srasra, E., and Rodríguez, M. A. (2014). “The preparation of micro-porous membrane from a Tunisian kaolin”. *Applied Clay Science*, 101, 574–578.
- Hofs, B., Ogier, J., Vries, D., Beerendonk, E. F., and Cornelissen, E. R. (2011). “Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water”. *Separation and Purification Technology*, 79 (3), 365–374.
- Hristov, P., Yoleva, A., Djambazov, S., Chukovska, I., and Dimitrov, D. (n.d.). “Preparation and characterization of porous ceramic membranes for micro-filtration from natural zeolite”. *Journal of the University of Chemical Technology & Metallurgy*, 47 (4), 476–480.
- Hubadillah, S. K., Othman, M. H., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rahman, M. A., Harun, Z., Jaafar, J., and Nomura, M. (2018). “Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review”. *Ceramics International*, 44 (5), 4538–4560.

- Koros, W. J., and Mahajan, R. (2000). "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: Which strategies"? *Journal of Membrane Science*, 175 (2), 181–196.
- Kouras, N., Harabi, A., Bouzerara, F., Foughali, L., Policicchio, A., Stelitano, S., Galiano, F., and Figoli, A. (2017). "Macro-porous ceramic supports for membranes prepared from quartz sand and calcite mixtures". *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (9), 3159–3165.
- Li, K. (2007). *Ceramic membranes for separation and reaction*. Wiley.
- Li, W., Dong, H., Yu, H., Wang, D., and Yu, H. (2018). "Global characteristics and trends of research on ceramic membranes from 1998 to 2016: Based on bibliometric analysis combined with information visualization analysis". *Ceramics International*, 44 (6), 6926–6934.
- Mallade, R., and Menendez, M. (2008). *Inorganic membranes: Synthesis, characterization and applications* (Vol. 13). Elsevier Science.
- Marchetti, P., Jimenez Solomon, M. F., Szekely, G., and Livingston, A. G. (2014). "Molecular separation with organic solvent nanofiltration: A critical review". *Chemical Reviews*, 114 (21), 10735–10806
- Mestre, S., Gozalbo, A., Lorente-Ayza, M. M., and Sánchez, E. (2019). "Low-cost ceramic membranes: A research opportunity for industrial application". *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (12), 3392–3407.
- Monash, P., and Pugazhenth, G. (2011). "Development of ceramic supports derived from low-cost raw materials for membrane applications and its optimization based on sintering temperature". *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8 (1), 227–238.
- Mulder, M. (1991). *Basic principles of membrane technology*. Kluwer academic.

- Mumpton, F. A. (1999). “La roca magica :Uses of natural zeolites in agriculture and industry”. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96 (7), 3463–3470.
- Nandi, B. K., Uppaluri, R., and Purkait, M. K. (2008). “Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications”. *Applied Clay Science*, 42 (1-2), 102–110.
- Potdar, A., Shukla, A., and Kumar, A. (2002). “Effect of gas phase modification of analcime zeolite composite membrane on separation of surfactant by Ultrafiltration”. *Journal of Membrane Science*, 210 (2), 209–225.
- Qi, H., Fan, Y., Xing, W., and Winnubst, L. (2010). “Effect of TiO₂ doping on the characteristics of macroporous Al₂O₃/TiO₂ membrane supports”. *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (6), 1317–1325.
- Rhodes, D. (2015). *Clay and glazes for the potter*. Martino Publishing.
- San, O., Abalı, S., and Hoşten, Ç. (2003). “Fabrication of microporous ceramics from ceramic powders of quartz–natural zeolite mixtures”. *Ceramics International*, 29 (8), 927–931.
- Singh, P., Manikandan, N. A., Purnima, M., Pakshirajan, K., and Pugazhenthı, G. (2020). “Recovery of lignin from water and methanol using low-cost kaolin based tubular ceramic membrane”. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101615.
- Vasanth, D., Pugazhenthı, G., and Uppaluri, R. (2011). “Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution”. *Journal of Membrane Science*, 379 (1-2), 154–163.
- Vasanth, D., Uppaluri, R., and Pugazhenthı, G. (2011). “Influence of sintering temperature on the properties of porous ceramic support prepared by uniaxial dry compaction method using low-cost raw materials for membrane applications”. *Separation Science and Technology*, 46 (8), 1241–1249.

- Wang, S., and Peng, Y. (2010). “Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment”. *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), 11–24.
- Wang, S., and Zhu, Z. (2006). “Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution”. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 946–952.
- Wang, Y. H., Tian, T. F., Liu, X. Q., and Meng, G. Y. (2006). “Titania membrane preparation with chemical stability for very harsh environments applications”. *Journal of Membrane Science*, 280 (1-2), 261–269.
- Wei, Z., Hou, J., and Zhu, Z. (2016). “High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports”. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 474–480.
- Yoshino, Y., Suzuki, T., Nair, B., Taguchi, H., and Itoh, N. (2005). “Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature”. *Journal of Membrane Science*, 267 (1-2), 8–17.
- Zhu, W., Liu, Y., Guan, K., Peng, C., and Wu, J. (2019). “Preparation of ZrO₂ fiber modified Al₂O₃ membrane supports with enhanced strength and permeability”. *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (4), 1712–1716.