

KRİSTOBALİT MEMBRAN FİLTRE ÜRETİMİ

Muhterem KOÇ

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak - 2009

# KRİSTOBALİT MEMBRAN FİLTRE ÜRETİMİ

Muhterem KOÇ

Dumlupınar Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Osman ŞAN

Ocak – 2009

**KABUL ve ONAY SAYFASI**

Muhterem KOÇ'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Kristobalit Membran Filtre üretimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../.....

Üye : .....

Üye : .....

Üye : .....

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## KRİSTOBALİT MEMBRAN FİLTRE ÜRETİMİ

Muhterem KOÇ

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2009

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Osman ŞAN

### ÖZET

Bu çalışmada, termal ortamlarda, özellikle ani ısı değişimlerinin olduğu süreçlerde kullanılmak üzere farklı gözenek boyutlarında (ortalama gözenek çapları: 0,7–45 µm) silika membran filtreler üretilmiştir. Bu amaçla öncelikle oda sıcaklığında kararlı beta-kristobalit seramik tozu hazırlanmıştır. Toz sentezleme sol-jel yöntemiyle tetraetilortasilikat (TEOS) kullanılarak yapılmış olup yapıda faz karlılığı ortama ilave edilen alüminyum ve kalsiyum iyonları ile sağlanmıştır. Bu amaçla oluşturulan stokiometrik kompozisyon:  $Si_{1-x}Al_xCa_{x/2}O_2$  ( $x = 0.05$ ). Farklı su/TEOS oranlarına (2, 4, 6, 8, 16) göre hazırlanmış tozların 850°C sıcaklıkta kalsinasyonu yapıldıktan sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenerek (1000-1450°C) beta-kristobalit fazı gelişimi incelenmiştir. Farklı gözenek boyutlarında filtre üretimi, jel yapıların kalsinasyon işlemi sonrasında farklı tane boyutlarına öğütülmesi (250–125µm, 125–63 µm, 63–45 µm, 45 altı ve 1,4 µm altı), bu tozların farklı basınçlarda şekillendirilmesi (10, 20, 30 ve 50 bar) ve farklı sıcaklıklarda (1150 ve 1300°C) sinterlenmesiyle yapılmıştır. Su/TEOS oranı 2-4 ve sinterleme sıcaklığı 1150-1300°C olarak seçildiğinde beta-kristobalit fazında tam kristalleşme elde edilmektedir. İnce boyutlu tanelerin yüksek basınçlarda şekillendirilmesi ve yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesiyle filtrasyon süreçlerinde daha seçici ayırma sağlayacak (gözenek boyut dağılımı 0,1–3 µm) membran filtreler üretilmiştir. Burada üretilen iri ve ince gözenekli filtreler (45, 20, 9 ve 0,7 µm) termal şok deneylerine tabi tutulmuş ve malzemeler çatlamadan kalmıştır. Testler oda sıcaklığındaki filtrelerin 700°C sıcaklıktaki fırına konulması ve burada 1 saat ısıtılması daha sonra buradan çıkartılarak oda sıcaklığına azot ortamda 1 dakika süre içerisinde soğutulması ve bu işlemlerin üç defa tekrarlanması şeklinde yapılmıştır. Aynı testler kuvars ve alfa-kristobalit filtrelere uygulandığında ilk termal şok aşamasında malzemelerde kırılma meydana gelmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Silika, Beta-kristobalit, Membran filtre, Sol-jel.

## THE FABRICATION OF CRISTOBALITE MEMBRANE FILTERS

Muhterem KOÇ

Ceramic Engineering, M. S. Thesis, 2009

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Osman ŞAN

### SUMMARY

This study indicates the possibility of fabrication a thermally stable microporous silica filter with varied pore sizes (mean pore sizes: 0.7-45  $\mu\text{m}$ ) by preparing the ceramic powder having fully crystallized beta-cristobalite. Sol-gel technique was used for the powder synthesizes through the composition was designed as  $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ca}_{x/2}\text{O}_2$  where  $x = 0.05$ . Tetraethylortosilicate (TEOS) was of the silica source and the alumina and calcium ions as doping was obtained from nitrates. The fully beta-phase was investigated from different water/TEOS ratio (2, 4, 6, 8, 16) and sintering temperatures (1000-1450°C) of the gel powder after calcinations at 850°C. The wide range of pore sizes filters were obtained by milling and sieving of the calcinated powder for different size intervals (250-125 $\mu\text{m}$ , 125-63  $\mu\text{m}$ , 63-45  $\mu\text{m}$ , finer than 45  $\mu\text{m}$  and finer than 1.4  $\mu\text{m}$ ). The powders were shaped uniaxial pressing at different pressures (10, 20, 30 and 50 bar). The water/TEOS ratio prepared up to four and sintering temperature applied between 1150 to 1300°C produced fully beta-crystallization. The finer particles shaped at high pressure and sintering applied at 1300°C produced the filter with high selective during filtration in which narrow size interval could be obtained (0.1-3  $\mu\text{m}$ ). Thermal shock test was conducted on the present filters through varied pore sizes (mean pore sizes: 45, 20, 9 and 0.7  $\mu\text{m}$ ) and observed no any cracking. The thermal shock resistance to heating and cooling was conducted by transferring the specimens from the air at 20°C into the furnace at the temperature about 700°C, following that the specimens were held for 30 min and then were cooled to room temperature with nitrogen atmosphere through the time of cooling was of one minute. The thermal shock processing was repeated for three times. On the other hand, the same test was conducted on the alpha-cristobalite and quartz filters and observed that crack occurrence.

**Keywords:** Silica, Beta-cristobalite, Membrane filters, Sol-gel.

## TEŞEKKÜR

Öncelikle, yüksek lisans tezi çalışmamda fikir ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Osman ŞAN Bey'e ve Arař. Gör. Cem ÖZGÜR Bey'e teőekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Seramik Mühendisliği laboratuvar sorumlusu Bahri YILDIRIM Bey'e, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve çalışmalarımda bana yardımcı olan meslektaşlarım Zahide BAYRAKTAR'a, Tuba ERGÜLER'e ve Ali İMARETLİ'ye teőekkürlerimi sunarım.

Muhterem KOÇ

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. MEMBRANLAR .....	3
2.1 Mikrofiltrasyon (MF).....	5
2.2 Ultrafiltrasyon (UF) .....	5
2.3 Ters Osmoz (RO).....	6
3. SİLİKANIN POLİMORFLARI .....	7
3.1. Beta ( $\beta$ ) -kristobalit.....	8
4. SOL-JEL YÖNTEMİYLE SERAMİK TOZU ÜRETİMİ .....	10
4.1 Silisyum Alkoksitlerin Hidroliz ve Yoğunlaşma .....	10
5. MALZEME VE YÖNTEM.....	12
5.1 Toz üretimi.....	12
5.2 Şekillendirme .....	14
5.3 Karakterizasyon .....	15
6. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	16
6.1 Jel Yapının Kuruma Kinetiği .....	16
6.2 DTA Analizi .....	17
6.3 X-ray Faz Analizi.....	17
6.4 Membran Filtre Üretimi.....	19
6.5 Filtrelerin Termal Özellikleri.....	23
6.5.1 Dilatometre ölçümü .....	23
6.5.2 Termal şok testi .....	23
6.6 Kuvars ve alfa-kristobalit filtreler.....	24

## İÇİNDEKİLER(devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
7.SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	28
7.1 Sonuçlar .....	28
7.2. Öneriler .....	28
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	29



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Filtrasyon işleminin şematik gösterimi. ....	3
2.2. Membranların mikro yapılarına göre sınıflandırılması. ....	4
2.3. Membran filtrelerin gözenek boyutuna göre sınıflandırılması.....	5
3.1. Silikanın oda şartlarında kararlı fazları (Yeniden yapılanma içeren dönüşümler).....	7
3.2. Silikanın oda şartlarında yarı kararlı fazları (Yer değişimli dönüşümler).....	8
3.3. Alfa-kristobalitin dilatometre ile ölçülen termal genişmesi. ....	9
5.1. Sol-jel yöntemi ile beta-kristobalit seramik tozu üretim süreçleri. ....	13
5.2. Tek eksenli hidrolik pres görüntüsü. ....	14
5.3. Silindirik tablet şekillendirmede kullanılan kalıp görüntüsü. ....	15
6.1. Jel yapıların 120°C’de kuruma kinetiği (su/TEOS miktarı 4 ve 16 olan solüsyonlar). ....	16
6.2. Su/TEOS oranı 4 olan solüsyondan hazırlanan seramik tozun DTA analizi.....	17
6.3. Farklı sıcaklıklarda sinterleme ile beta-kristobalit oluşumu. ....	18
6.4. 1150°C’da 4 saat süre ile farklı su/TEOS oranlarında kristallenme davranışları.....	19
6.5. Üretilen filtrelerin gözenek boyut dağılımları.....	21
6.6. Planetary değirmende öğütülen tozun tane boyut dağılımı. ....	22
6.7. Mikronaltı tozlar ile üretilen filtrelerin gözenek boyut dağılımları. ....	22
6.8. Beta-kristobalit filtrenin dilatometre ile ölçülen termal genişmesi. ....	23
6.9. Farklı gözenek boyutlarında üretilen beta-kristobalit filtrelerin termal şok testleri sonrasında yüzey görüntüleri.....	24
6.10. Kuvars ve alfa-kristobalit filtrelerin X-ray faz analizleri. ....	25
6.11. Kuvars ve alfa-kristobalit tozların tane boyut dağılımları.....	26
6.12. Kuvars ve alfa-kristobalit filtrelerin gözenek boyut dağılımları. ....	26
6.13. Farklı formlardaki silikaların 700°C’da ki termal şok testi sonuçları. ....	27

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
6.1. Üretilen filtrelerin tane boyutu ve şekillendirme basıncına göre sahip oldukları açık gözeneklilik değerleri (sintelerme sıcaklığı: 1300°C).....	20

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
DTA	Diferansiyel termal analiz
HCl	Hidroklorik asit
M	Molarite
NH <sub>3</sub>	Amonyak
PVA	Poly Vinil Alkol
X-ray faz analizi	X-ray diffraction (X-ışınları kırınımı)

## 1. GİRİŞ

Günümüzde membranlar katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı ayırımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstride membranların uygulama alanlarına madencilik, seramik, kimyasal süreçler, kâğıt, tekstil, cam, gıda, ilaç, şeker, otomotiv, plastik, enerji ve nükleer santraller gibi örnekler verilebilir. Bu sektörlerde kullanılmak üzere önceleri sentetik ve polimerik membranlar üretilmiştir. Polimerik malzemelerin kullanım alanlarının sınırlı olması nedeniyle inorganik malzemelerden membran üretimi yapılmaktadır. Bu inorganik malzemelerin başında da seramik membranlar gelmektedir [1]. Seramik malzemelerin ısı ortamlarda kararlılık göstermesi ve daha uzun ömürlü olması sebebiyle polimerik malzemelere oranla daha avantajlı olmaktadır[2,3]. Isıl genleşme katsayısı düşük olan seramik membranlar yaygın olarak silisyum karbür [4], kordierit [5], mullit [6], alüminyum [7] ve yüksek silisli kompozisyonlardan [8] üretilmektedir.

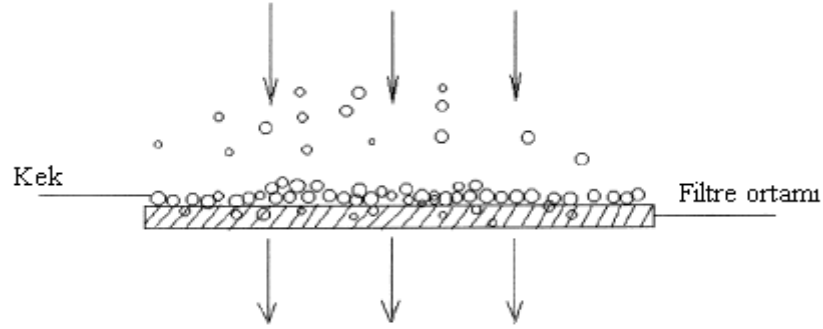
Düşük ısı genleşme katsayısı gerektiren çalışmalarda doğada yüksek miktarda bulunan ve ucuz bir silika kaynağı olan kuvars yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıcaklığın 25-300°C olduğu ortamlarda kuvarsın ısı genleşme katsayısının düşük olması ve kimyasal dayanıklılığının iyi olması sebebiyle tercih edilmektedir. Ancak kuvarsın 573 °C'de alfa-beta faz dönüşümü olması sebebiyle hacimce %3-5 oranda değişme meydana gelir. Bu faz dönüşümünde hacimce meydana gelen ani değişim sonucu mekanik kararsızlıklar (çatlaklar) oluşur. Silikanın sıcaklık polimorfu olarak kuvarstan farklı tridimit ve kristobalit fazları da bulunmaktadır. Bu yapısal formların her birinde alfa-beta faz dönüşümleri hacimce ani değişikliklere sebep olmaktadır ve mekanik olarak kararsızlıklar oluşmaktadır. Ancak silika oda sıcaklığında beta-kristobalit fazında stabilize edilirse ısınma ve soğuma esnasında faz dönüşümleri gerçekleşmez [9]. Oda sıcaklığında kararlı beta kristobalit  $Al^{3+}$  ve  $Na^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  iyonları kullanılarak stabilize edilmektedir. Bu stabilizasyon da sol-jel yöntemini kullanılarak kararlı bir yapı elde etmek mümkündür [10].

Sol-jel yöntemi inorganik oksitlerin hazırlanmasında önemli bir yöntem olarak son yıllarda kullanımı artmıştır. Sol-jel yöntemi seramik üretiminde kimyasal homojenlik, düşük sıcaklık uygulamalarında ve özellikle çok bileşenli sistemlerde daha uniform faz dağılımına ve kristal ya da kristal olmayan malzeme üretimine imkân sağlamaktadır [11]. Sol-jel yöntemi ile kolloid ve polimerik yapıda silika jeller sentezlenmesi yapılmaktadır. Kolloid jellerin sentezlenmesinde sıvı içerisinde bulunan sollar bir araya gelerek bir ağ yapı oluşturur ve bu ağ yapıda birleşerek jel yapıyı oluşturur. Polimerik yapıdaki jellerde ise yapıda sollar oluşmadan direkt polimerik ağ yapının sistemin tamamında oluşması ile elde edilen jel yapılarıdır [12].

Bu çalışmada, termal ortamlarda özellikle 600–700°C sıcaklıklardan oda sıcaklığına kadar ani ısı değişimlerin olabileceği süreçlerde kullanılmak üzere silika membran filtre üretimi amaçlanmıştır. Beta kristobalit oda sıcaklığında kararlı bir yapıda üretilerek ısı ortamlarda kullanıma uygun hale getirilmiştir. Beta-kristobalit seramik tozun üretimi sol-jel tekniği ile  $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ca}_{x/2}\text{O}_2$  ( $x = 0.05$ ) stokiometrik kompozisyon kapsamında araştırılmıştır. Farklı su/TEOS oranlarına (2, 4, 6, 8, 16) göre hazırlanmış tozların farklı sıcaklıklara sinterlenmesi yapılarak (1000-1450°C) beta-kristobalit fazı gelişimi belirlenmiştir. Ayrıca, jel yapıların farklı tane boyutlarına öğütülmesiyle (250–125µm, 125–63 µm, 63–45 µm, 45 altı ve 1,4 µm altı) farklı gözenek boyutunda kristobalit filtreler üretilmiştir.

## 2. MEMBRANLAR

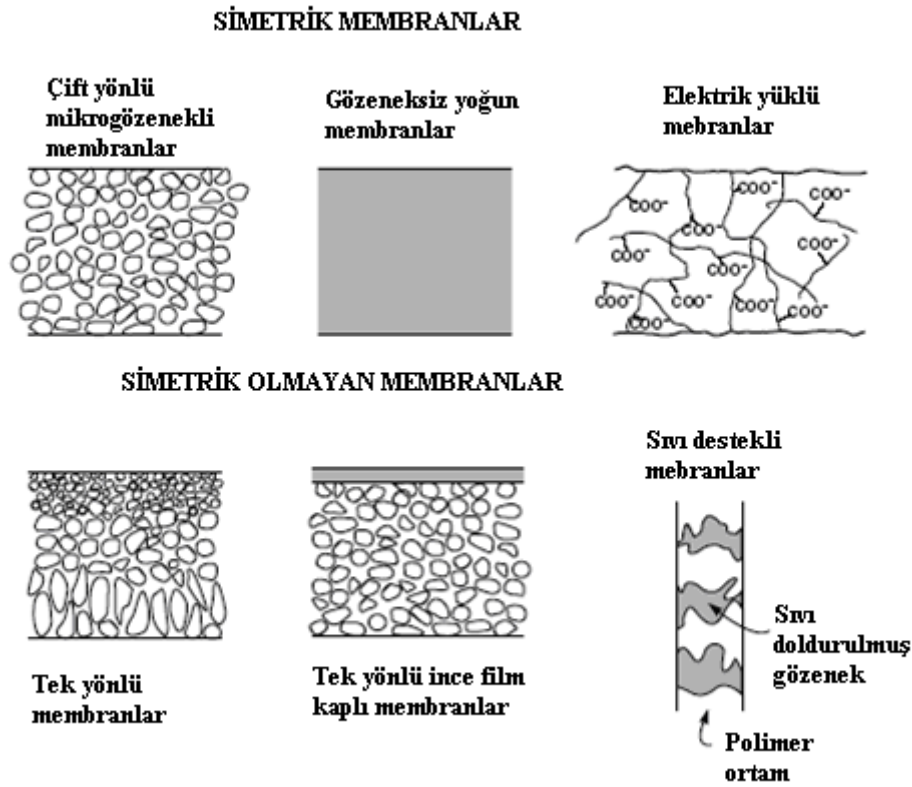
Membranlar iki veya daha fazla bileşen içeren sıvı-sıvı, sıvı-katı ve gaz karışımlarından birisini veya birkaçını ayırabilen yarı geçirgen engellerdir. Membranlarla ayırma işlemi olması için itici bir kuvvete gerek vardır. Bu itici kuvvet iki ortam arasındaki basınç veya konsantrasyon farkı olabilir. Eğer basınç farkıyla çalışılıyorsa basıncın büyük olduğu bölgeden küçük olduğu bölgeye madde transferi olur. Konsantrasyon farkına dayanan bir ayırma işlemi varsa kimyasal potansiyelin büyük olduğu bölgeden küçük olduğu bölgeye doğru madde transferi olur [13-16]. Şekil 2.1’de de görüldüğü gibi filtre edilecek malzeme filtrenin yüzeyinde tutularak ayırma işlemi gerçekleşir.



**Şekil 2.1** Filtrasyon işleminin şematik gösterimi [17].

Membranlar kullanım yerine ve istenen özelliklere göre farklı mikro yapılar da üretimleri yapılmaktadır. Bu mikro yapılar membranların homojen ya da heterojen, simetrik ya da asimetrik, katı ya da sıvı, pozitif ya da negatif elektrik yüklü olmasına göre değişiklik göstermektedir. Farklı yapılar da ki membranların özelliklerini etkileyen diğer bir etkende membranların kalınlıklarıdır. Membranların kalınlıkları 10 mikrondan birkaç yüz mikrona kadar değişik kalınlıklarda olabilir. Mikro yapılarına göre membranları Şekil 2.2’de ki gibi sınıflandırmak mümkündür [18].

- Eş yönlü membranlar
  - mikrogözenekli membranlar
  - gözeneksiz, yoğun membranlar
  - elektriksel yüklü membranlar
- Tek yönlü membranlar
- Seramik, metal ve sıvı membranlar

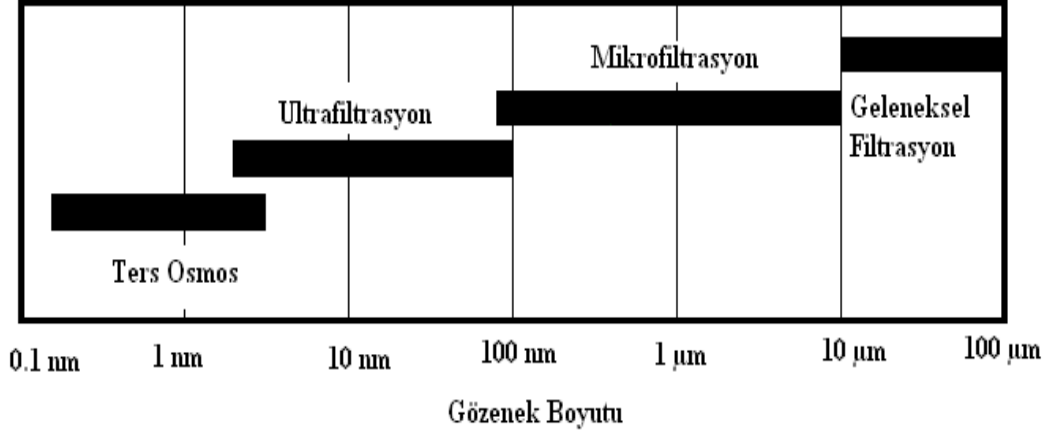


**Şekil 2.2** Membranların mikro yapılarına göre sınıflandırılması [18].

Membranlar endüstriyel ölçekli ayırma süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Üretildikleri malzemenin türüne göre membranlar organik (polimer) ve inorganik olmak üzere iki farklı şekilde üretilirler. Polimerik membranlar Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polikarbonat (PC), Teflon, Selülozasetat (CA), Polivinilalkol (PVA) gibi malzemelerden üretilmektedirler [16]. Polimerik malzemelerin sıcaklığa karşı dayanımlarının 250°C'in altında olması, kimyasal etkilere, organik çözücülere karşı dayanıksızlığı ve mekanik mukavemetinin sınırlı olması nedeniyle yüksek sıcaklık ve kimyasal dayanıklılık gerektiren yerlerde membran olarak kullanılma imkânını vermemektedir [18]. Polimerik membran filtreler seramik filtrelere göre yüksek akış debisi sağlarlar, bunun sebebi birim alanda sahip oldukları gözenek sayısının fazla olması, gözeneklerin daha düzenli geometrik yapıda bulunması ve filtrenin kalınlığının düşük olmasıdır. Seramik filtrelerin düşük verimli olmalarına rağmen geri yıkama ile temizlenerek daha uzun süre kullanılabilir olmaları ve kimyasal ortamlardan daha az etkilenmeleri bu filtrelerin yaygın kullanımını sağlamıştır [18,19].

Membranlarla yapılan ayırma işlemlerinde kullanılan membranlar gözenek boyutlarına göre farklı guruplarda sınıflandırılırlar. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi 10 µm boyutundan

başlayarak 0,1 nm gözenekliliğe kadar farklı gözenek boyutlarında membranlar üretilirler. Gözenek boyutunun 10  $\mu\text{m}$ 'nin üzerinde olduğu durumda geleneksel filtrasyon işlemi uygulanır.



Şekil 2.3 Membran filtrelerin gözenek boyutuna göre sınıflandırılması [20]

### 2.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon da kullanılan membranlar, genellikle 0,1-10  $\mu\text{m}$  aralığındaki tanelerin filtrasyonunda kullanılırlar. Bu membranlar ultrafiltrasyon membranlar ile geleneksel filtreler arasında yer alırlar. Mikrofiltrasyon işleminde koloidal taneler, bakteriler ve askıda ki katı maddeler uzaklaştırabilir. Çözünmüş maddeler ve makromoleküller bu membranlardan geçer. Uygulanan tipik işletme basıncı 0,2- 3 bar arasındadır.

### 2.2 Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon, çok ince gözenekli membranlar kullanılarak su ve makro solüsyondan makro molekül ve kolloidleri ayırmak için kullanılırlar. Ultrafiltrasyon membranları iki tabakalıdır. Üst tabakada gerçek filtrasyon olayı meydana gelir. Alt tabaka üst tabakaya destek oluşturur. Akışkandan çözünmüş molekülleri ve küçük taneleri ayırmak için kullanılır. Ayırmada temel etken moleküler büyüklüğü olmakla beraber, moleküler şekli ve yükü de rol oynar. İyonik olmayan materyalleri de ayırırlar.

Ultrafiltrasyon, ters osmoz ile aynı prensiplere dayanan bir prosestir. İki arasındaki temel fark, Ultrafiltrasyon membranları, ters osmoz membranlarından daha büyük gözenek boyutuna sahiptirler. Ultrafiltrasyon membranlar, 0,001-0,1  $\mu\text{m}$  aralığındaki makromolekülleri ve taneleri uzaklaştırmak için kullanılırlar.



Ultrafiltrasyon membranları genelde yatay akışlı akım olarak işletilir. Akım, membran yüzeyini yatay olarak süpürür. Böylece membranın kullanım süresi ve akısı artar. Bu olay, bu tür sistemlerin avantajıdır. Yatay akış ile membranın devamlı surette temizlenmesi ve gerekli kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanır. Uygulanan tipik işletme basıncı 1-7 bardır.

### **2.3 Ters Osmoz (RO)**

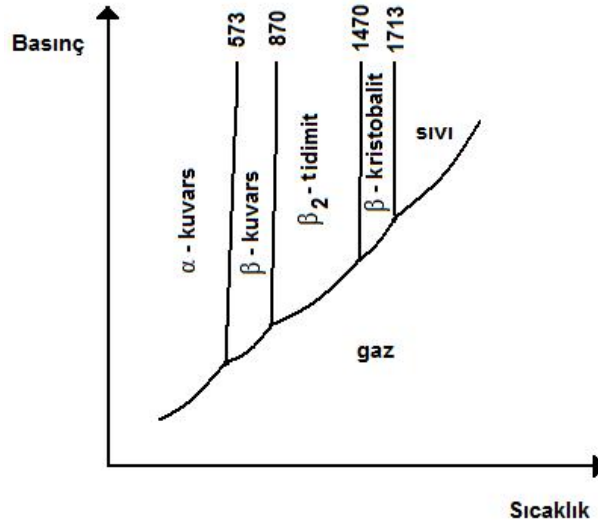
Ters osmoz, yüksek basınçta yarı geçirgen membran arasından su geçirilerek su içersindeki tuzların uzaklaştırılması için kullanılan filtrasyon yöntemidir. Ters osmoz sistemleri, su kalitesini iyileştirmek amacı ile uygulanmaktadır. Ters osmoz sistemleri ile,

- Çok tuzlu deniz suyunu veya hafif tuzlu suyu içme suyuna dönüştürmek,
- Endüstriyel işletmelerde çözünmüş tuzları geri kazanmak,
- Sanayide ve içme suyunda istenen kalitede su elde etmek,
- Buhar kazanlarında kazan taşı oluşumunu önlemek,
- Sulardaki sertliği gidermek,
- Atık suları arıtmak,
- Konsantre meyve suyu ve salca elde etmek,
- Toksik maddeleri ve mikroorganizmaları bertaraf etmek,
- Kimyasal işletmelerde daha kaliteli su kullanmak,

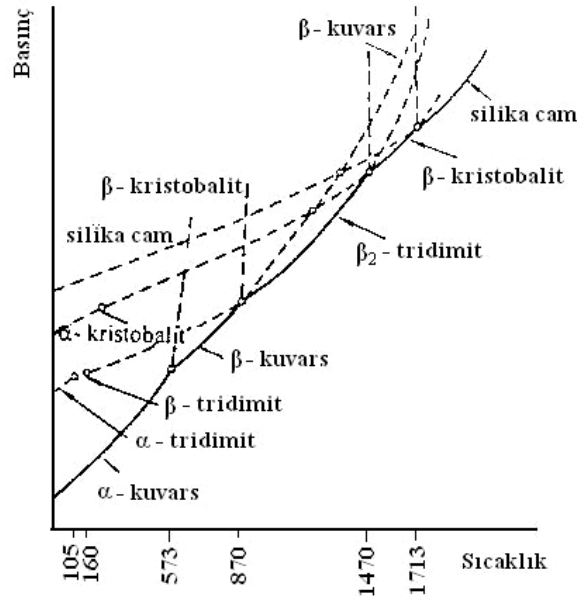
amacı ile geniş olarak kullanılmaktadır. Özellikle içme suyunda koku, tat, renk, çözünmüş maddeleri ve sertliği gidermek amacı ile ters osmoz işlemi son yıllarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır [20]

### 3. SİLİKANIN POLİMORFLARI

Saf silikanın bir atmosfer basınçta kuvars, tridimit ve kristobalit olmak üzere üç temel sıcaklık polimorfu vardır. Bütün silika polimorfları hücre yapıları silisyum atomunun dört oksijen atomun ortasında bulunduğu tetrehedralardan oluşmaktadır. Tetrehedralar köşe atomlarından birbirlerine bağlanarak sürekli yapıyı oluştururlar. Şekil 3.1 'de silikanın bir atmosfer basınçta yeniden yapılanma içeren dönüşümleri görülmektedir. Oda sıcaklığında silikanın kararlı formu alfa-kuvars'dır. Alfa-kuvars 573°C'de beta-kuvars'a, beta-kuvars 870°C'de beta-tridimit'e ve beta-tridimit 1470°C'da beta-kristobalite dönüşmektedir. Isıl işleme devam edildiğinde silika 1713°C'nin üzerinde eriyerek sıvı hale dönüşür. Bu dönüşümler çift yönlüdür. Soğuma esnasında beta-kristobalitin beta-tridimite beta-tridimitin beta-kuvars ve beta-kuvarsın da  $\alpha$ -kuvars dönüşebileceği gibi Şekil 3.2'de görüldüğü gibi beta-kristobalit doğrudan düşük sıcaklık formu olan alfa-kristobalite de dönüşür. [21,22].



**Şekil 3.1** Silikanın oda şartlarında kararlı fazları (Yeniden yapılanma içeren dönüşümler) [23].

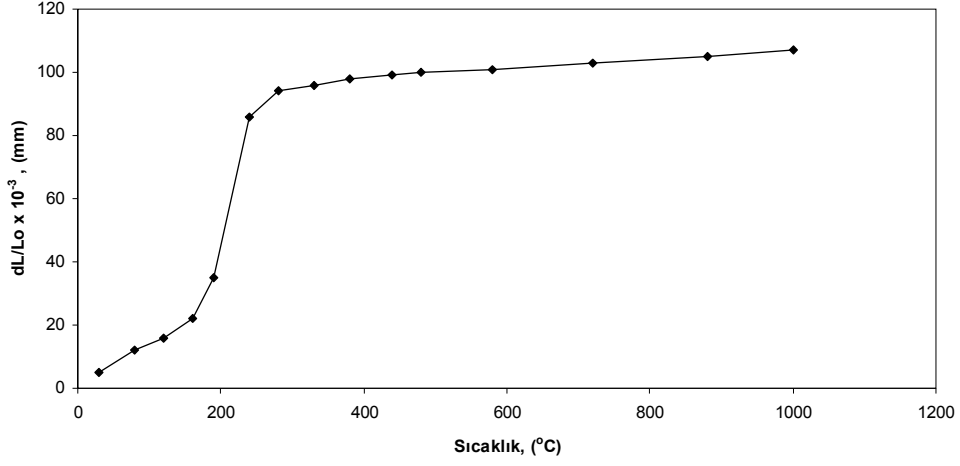


Şekil 3.2 Silikanın oda şartlarında yarı kararlı fazları (Yer değişimli dönüşümler) [23].

### 3.1. Beta (β) -kristobalit

Beta-kristobalit silikanın kübik yapıda kristallenen yüksek sıcaklık polimorfudur. Beta-kristobalit oda sıcaklığında CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemleri ile stabilize edilerek kararlılık kazandırılır. Doğrusal ve düşük ısıl genişleme sağlaması yanı sıra yoğunluğu düşük ve kimyasal direnci yüksektir. Bu malzemenin doğrusal ve düşük değerde ısıl genişleme özelliği ısıl streslere karşı direncini artırmakta ve dolayısıyla ani sıcaklık değişimi gösteren ortamlarda kullanımını sağlamaktadır [23,24].

Konvansiyonel uygulamalarda stabilize beta-kristobalit üretiminde başlangıç malzemesi koloidal silika [25], silika ve silika sollar [26,27], silika jellerdir [28]. Stabilizasyonlarda kullanılan iyonlar *Ca*, *Na*, *Cu*, *Sr* ve *Li* olup bu iyonlar nitrat, sülfat ve karbonatlardan sağlanmaktadır. Bu katkıların kullanılması silikanın beta-kristobalit fazında yapı içersinde yer alarak oda sıcaklığında stabilizasyonu sağlamaları açısından önem taşımaktadır. Bu stabilizasyon sağlanamadığı durumda yüksek sıcaklıklarda elde edilen beta-kristobalit yapı 170 ila 270°C sıcaklıkları arasında ani termal genişleme göstererek hacimce %3-5 arasında değişim göstermektedir(Bkz. Şekil 3.3). Bu hacim değişimi malzemede termal gerilime ve dolayısıyla çatlak oluşumlarına sebep olmakta ve malzemenin teknolojik açıdan önem taşıyan kararlı yapı özelliği ortadan kalkmaktadır [29,30].



**Şekil 3.3** Alfa-kristobalitin dilatometre ile ölçülen termal genişmesi [29].

Bugüne kadar stabilize beta-kristobalit seramik malzeme üretimi konusunda en önemli çalışma Saltzberg ve çalışma arkadaşlarının ortaya koydukları stokiometrik formül;  $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{M}^{n+}_{x/n}\text{O}_2$  şeklindedir ve burada  $\text{M}^{n+}$  kristal yapıda yer alan stabilize edici katyonu göstermektedir. İyi kristallenmiş Beta-kristobalit  $x=0,04$ ' den  $0,008$  oranları arasında elde edilmiştir. Önerilen en uygun  $x$  değeri ise  $0,05$ 'dir [25].

Beta-kristobalit düşük ısıl genişleme katsayısı olması sebebiyle farklı uygulama alanlarında da kullanımı mümkün olmaktadır. Örneğin; fırınlarda  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'den  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar refrakter malzemesi olarak kullanımı uygun bulunmaktadır. Fakat stabilitesini koruyabilmesi için ortalama  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kullanılması uygun görülmemiştir [30].

#### 4. SOL-JEL YÖNTEMİYLE SERAMİK TOZU ÜRETİMİ

Sol-jel uygulamaları 1960 yıllarda önem kazanmıştır. Ancak en büyük gelişmeler son 20 yılda yakalanmıştır. Bu yöntem yüksek saflıkta, homojenlikte ve kontrol edilebilir bir süreç olması sebebiyle önemli bir yere sahiptir. Geleneksel olarak sol-jel süreci başlangıç solüsyonunun kolloid yapıda oluşması ve ardından da jel yapıya geçmesiyle ya da doğrudan jelleşmesi ile sonuçlanır. Sol-jel prosesi, toz üretiminde tanelerin şekillerinin kontrolünde ve ince film uygulamalarında kaplama özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir yer tutmaktadır[11].

İnorganik yapıların sentezlenmesinde sol-jel prosesi, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla elde edilmesi sebebiyle avantajlı bir yöntem olmaktadır. Bu tepkimenin en önemli özelliği sıvı halden (çözelti veya kolloid çözelti) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkânı vermesidir. Sol-jel süreçlerinde, reaktif inorganik monomer veya oligomer oluşturacak herhangi bir başlangıç maddesi kullanılmaktadır. Genel olarak başlangıç maddeleri olarak  $M(OR)_n$  formundaki alkoksitler (M: metal, n: değerlik, R: alkil,  $C_xH_{2x-1}$ ) kullanılmaktadır. Alkoksitler uygun inorganik monomer kaynaklarıdır ve birçok organik çözücü içersinde kolaylıkla çözünürler.

Sol-jel tepkime mekanizmalarının çoğunun anlaşılabilmesinde kolaylık sağlaması amacı ile daha düşük reaktiviteye sahip olan ve kontrollü çalışma imkânı verebilen silisyumlu sistemler esas alınmıştır. Genelde, bir mineral asit (örn. HCl) veya bazik (örn.  $NH_3$ ) katalizin varlığında silisyum alkoksit monomerlerinin sentezinden silika jeller elde edilir[12].

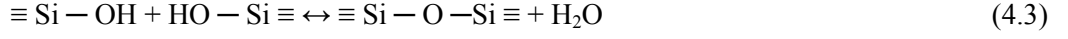
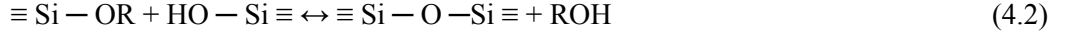
##### 4.1 Silisyum Alkoksitlerin Hidroliz ve Yoğunlaşma

Silisyum kaynaklı solüsyonlarda ilk adımda oluşan tepkime silisyum alkoksitin hidrolizidir. Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin silisyuma yer değiştirme etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları (OR) ile hidroksil grupları (OH) yer değiştirir (Denklem 4.1). Alkoksisilanlar ile su birbiriyle karışmadığından dolayı tepkime için homojenleştirici olarak genelde alkol kullanılır.



Bir sonraki tepkime silan gruplarının yoğunlaşmasıyla silokzan (Si-O-Si) bağlarının oluşmasını içeren yoğunlaşma tepkimesidir. Bu tepkime iki yol ile oluşabilir. Bunlar, alkol veren ileri tepkime ile bu tepkimenin tersi olan alkol tepkimesi (4.2) ve su veren ileri tepkime

ile hidroliz olarak adlandırılan ters tepkimedir (4.3). Çoğu durumlarda, yoğunlaşma tepkimesi hidroliz tepkimesi tamamlanmadan başlamaktadır.



Hidroliz ve yoğunlaşma tepkimelerinin göreceli hızları son yapıyı belirler. Toplam tepkimede dört mol su harcanır ve tepkimenin tamamlanmasıyla iki mol su tekrar kazanılır. Bir mol metal alkoksitin tamamlanan yoğunlaşmasından net olarak dört mol alkol oluşur. Böylelikle, metal alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşmasıyla ilişkili olarak kütle miktarında yüksek bir düşüş olur. Silika sistemlerde kolloid ve polimer silika sistemler olmak üzere iki farklı şekilde toz sentezleme yapılır.

Kolloid sistemler, birbiri içinde çözünmeyen farklı iki faz içerir. Bu fazlardan çoğunlukta olanı ana faz, diğeri ise çok ince tanelerden oluşan ikincil fazdır. İkincil faz ana faz içersinde homojen bir dağılım gösterir. Bu sistemlerde hazırlanan kolloid tanelerinin boyutları dar bir aralıktadır. Genellikle boyutları da 500 nm altındadır[18].

Kolloid sistemlerde toz sentezleme işlemi iki şekilde yapılır. Koloid silika taneleri asidik katalizör içersinde ya da baz katalizör içersinde sentezlenir. Asidik ve bazik özellikli kolloid silikalar üretilebilmektedir. Asit katalizörlü sentezlemelerde TEOS, etil alkol, su, ve asitin(HCl, HNO<sub>3</sub>) karıştırılması ile oluşan reaksiyon sonucu kolloid silikalar elde edilir. Baz katalizörlü reaksiyonlarda amonyak, etil alkol, su ve TEOS kullanılarak silika kolloidler elde edilir[12]. Kolloid elde edilmeden sistem doğrudan jelleştirilmesi ile polimerik silika jeller elde edilir. Bu sistemlerde jel yapı tanelerden değil polimer yapının büyüyerek sistemi tamamen kaplaması sonucu oluşurlar. Başlangıç malzemesi olarak metal ya da metalimsi elementlerin kullanıldığı sistemlerdir.

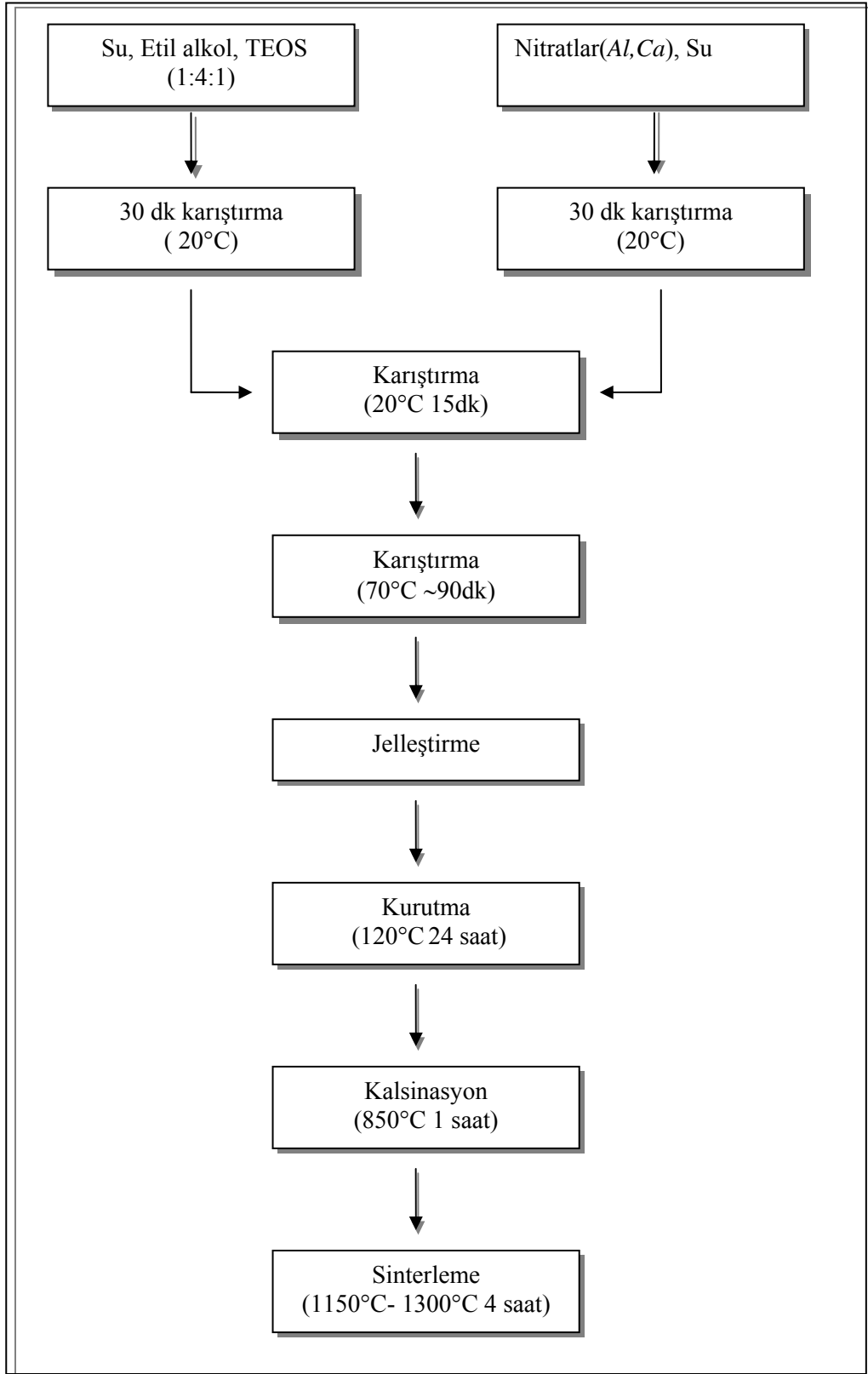
Yaygın olarak TEOS (tetraethylorthosilicate) ve TMOS (tetramethylorthosilicate) silika kaynağı olarak kullanılırlar. Hidroliz reaksiyonların başlangıcında asit yada baz katalizör kullanımı ve hidroliz hızı pH değerine bağlı olarak farklılık gösterir. Su/alkoksit oranı, çözücü/alkoksit oranı ve sıcaklık sol-jel sürecinde mikro yapı ve son malzeme özelliklerini etkiler [31]

## 5. MALZEME VE YÖNTEM

Beta-kristobalit seramik membran filtre üretimi sol-jel yöntemiyle silika tozunun oluşturulması, jel yapının farklı boyutlara kırılması, bu tozların tek eksenli pres ile şekillendirilmesi ve belirli sıcaklıklarda sinterlenmesi ile yapılmıştır.

### 5.1 Toz üretimi

Beta-kristobalit tozu üretimi sol-jel yöntemiyle TEOS (tetraetilortasilikat), alüminyum nitrat ve kalsiyum nitrat karışımlarından  $Si_{1-x} Al_x Ca_{x/2} O_2$  ( $x=0,05$ ) stokiometrik kompozisyonu kapsamında yapılmıştır. Toz üretiminde farklı su/TEOS oranlarında (2, 4, 6, 8, 16) hazırlanmış tozların sinterleme sürecinde (1150-1300°C) beta-kristobalit fazı gelişimi belirlenmiştir. Şekil 5.1' de toz hazırlama süreçleri görülmektedir. Toz hazırlama iki farklı solüsyonla başlamaktadır. Oda sıcaklığında (20°C) olmak üzere TEOS–etil alkol–su karışımı bir yerde ve Ca- Al nitratlar su karışımı ayrı bir yerde hazırlanmakta ve bu karışımlar 30dk süre ile 400 d/dak hız ile karıştırılmaktadırlar. Daha sonra TEOS ile hazırlanan karışımın üzerine nitrat katkılarıyla hazırlan karışım ilave edilmekte ve meydana gelen yeni karışım 15 dakika süre ile 400 d/dak hızda karıştırılmaktadır. Daha sonra bu karışımın sıcaklığı 70°C'ye çıkarılmakta ve bu sıcaklıkta karışım jel yapı kazanana kadar karıştırılmaktadır. Buradan elde edilen jel yapılar 120°C sıcaklıkta 24 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası jel yapılar 1-2 cm'lik parçalar şeklindedir. Bu parçalar agat havan yardımıyla 250 µm boyutu altına geçecek şekilde öğütülmektedir. Daha sonra jel yapıların kalsinasyonu yapılmakta olup kalsinasyon sıcaklığı 850°C ve süresi 1 saat olarak uygulanmaktadır. Kalsinasyon işleminden sonra tozlar elekler yardımıyla farklı tane boyutlarında sınıflandırılmıştır. Sınıflandırma 250-125 µm, 125-63 µm, 63-45 µm ve 45 µm altı olmak üzere dört farklı aralıkta yapılmıştır. Sınıflandırma sonrasında daha ince boyutlarda toz elde etmek amacıyla 45 µm altı toz planetary değirmende öğütülerek 1.4 µm boyutu altında malzeme elde edilmiştir.



Şekil 5.1 Sol-jel yöntemi ile beta-kristobalit seramik tozu üretim süreçleri.



## 5.2 Şekillendirme

Farklı boyutlarda (250-125 $\mu$ m, 125-63  $\mu$ m, 63-45  $\mu$ m, 45 altı, 0,3-1,4  $\mu$ m) hazırlanan tozlar Şekil 5.2’de ki tek eksenli hidrolik pres kullanılarak farklı basınçlarda (10, 20, 30 ve 50 bar) şekillendirilmişlerdir. Malzemeler Şekil 5.3’de gösterilen 3 cm çapında ki kalıp yardımıyla 0,5 cm kalınlığında üretilmiştir. Tozların şekillendirilmesinde PVA (poly vinil alkol) kullanılmıştır. Bağlayıcı suyun içerisinde ağırlıkça %2,5 olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekillendirme sürecinde malzemenin nem oranı %8-10 olarak alınmıştır. Şekillendirme işlemi tamamlanan tozlar 1150-1300°C’de 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Fırın ısıtma ve soğutma sıcaklığı 5°C/dakika olarak uygulanmıştır.



Şekil 5.2 Tek eksenli hidrolik pres görüntüsü.



**Şekil 5.3** Silindirik tablet şekillendirmede kullanılan kalıp görüntüsü.

### **5.3 Karakterizasyon**

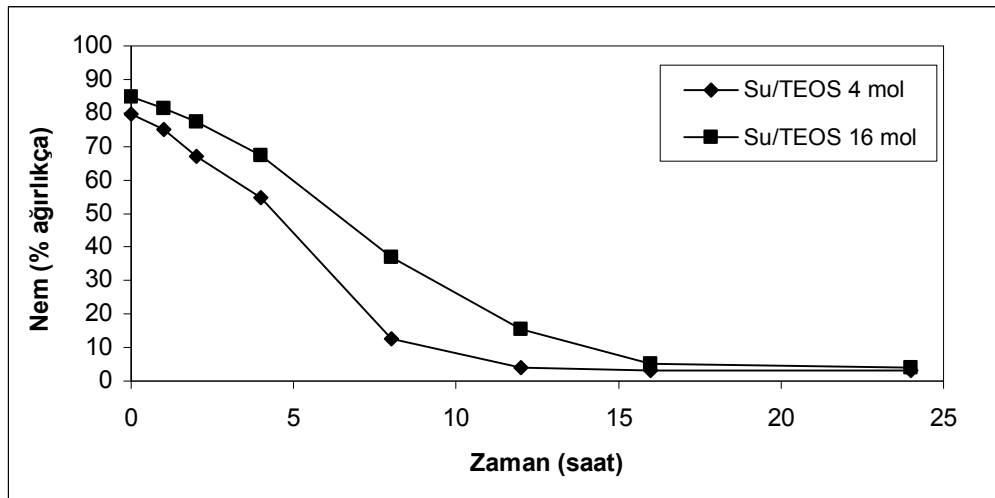
Bu çalışma kapsamında yapılan ürün karakterizasyonu şunlardır: (i) kimyasal kompozisyonun belirlenmesi; X-ray floresan (Spectro X-LAB 200), (ii) kristal fazın belirlenmesi; X-ray analizi (Rigaku Miniflex powder diffractometer employing  $\text{CuK}\alpha$  radiationin  $2\theta = 10\text{--}60^\circ$  at a goniometer rate of  $2\theta = 2^\circ/\text{min}$ ), (iii) Arşimet metodu ile malzemelerin açık gözenekliliğinin bulunması, (iv) malzemenin DTA analizi (Perkin Emler DTA) 1000), (v) malzemelerin gözenek boyutunun belirlenmesi (Qunatachrome- pore master), (vi) malzemenin nem ölçümü (OHAUS MB45), (vii) malzemelerin ısı genleşme davranışı (Netsch Dilatometre 402 PC) cihazları kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla 2.5 cm uzunluğunda hazırlanmış çubuk malzeme  $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$  hız ile ısıtılmıştır.

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Termal ortamlarda, özellikle 600-700°C sıcaklıklardan oda sıcaklığına kadar ani ısıl değişimlerin olabileceği süreçlerde kullanılmak üzere silika membran filtre üretiminin amaçlandığı bu çalışmada, beta-kristobalit seramik tozun üretimi sol-jel tekniği ile araştırılmıştır. Farklı su/TEOS oranlarına (2, 4, 6, 8, 16) göre hazırlanmış tozların farklı sıcaklıklara sinterlenmesi yapılarak (1000-1450°C) beta-kristobalit fazı gelişimi belirlenmiştir. Ayrıca, jel yapıların farklı tane boyutlarına öğütülmesiyle (250-125µm, 125-63 µm, 63-45 µm, 45 µm altı ve 1.4 µm altı) elde edilen filtrelerin açık gözeneklilik ve gözenek boyut dağılımları araştırılmıştır.

### 6.1 Jel Yapının Kuruma Kinetiği

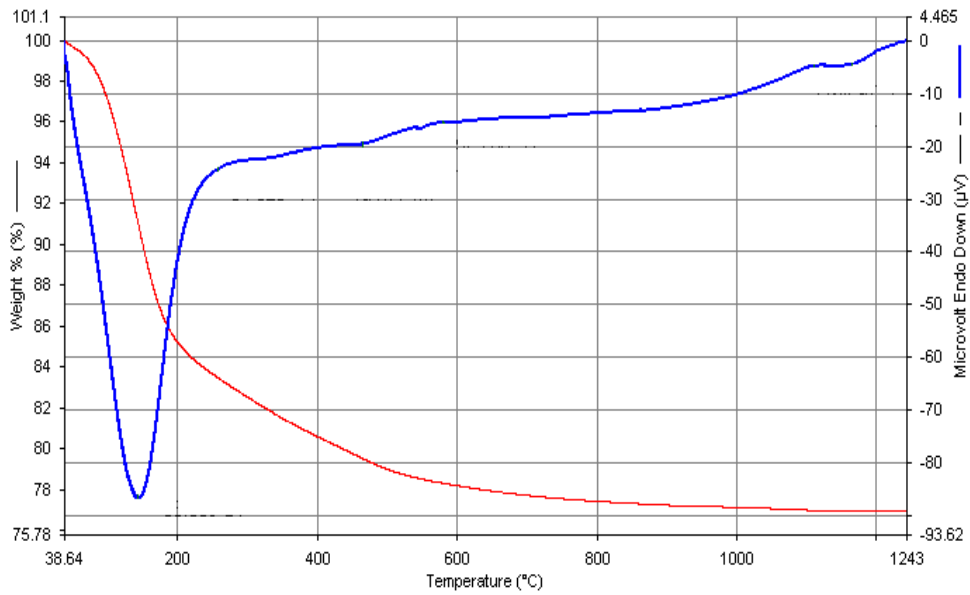
Jel yapıların kuruma kinetiği su/TEOS miktarı 4 ve 16 olan solüsyonlar için araştırılmış olup malzeme jelleşme sonrası 120°C’de kurutulmuştur. Şekil 6.1’de jel yapıların zamana göre % nem değişim oranı görülmektedir. Bu yapının ~%80 nem oranından 12 saat süreyle hızlı bir şekilde kuruduğu ve %3.12- 15,36 nem oranına ulaştığı görülmektedir. Su/TEOS oranının 16 olduğu solüsyonda ki kurumanın 16 saate kadar hızlı şekilde devam ettiği görülmektedir. Daha sonraki kurutma son derece düşük hızda gerçekleşmekte olup malzeme 24 saat sonunda %3.12- 4,05 oranında nem içeriğine inmektedir. Bu sonuçlar farklı su/TEOS oranlarında üretilecek jel yapıların 16-24 saat arasında kurutulabileceğini göstermektedir. Bu çalışma kapsamında jel yapılar en düşük nem oranı olan 24 saat süreli kurutma ile üretilmiştir.



Şekil 6.1 Jel yapıların 120°C’de kuruma kinetiği (su/TEOS miktarı 4 ve 16 olan solüsyonlar).

## 6.2 DTA Analizi

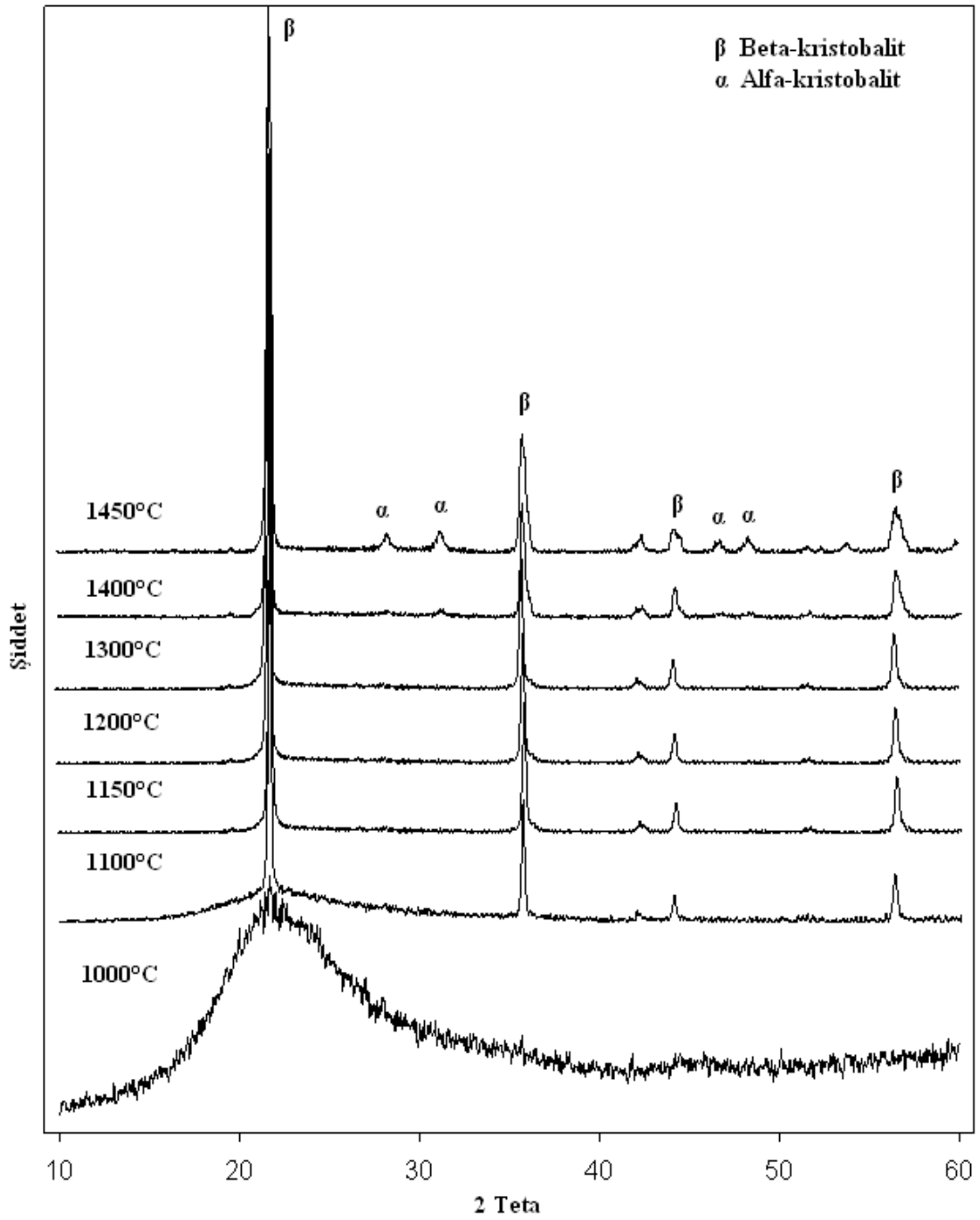
Üretilen tozların kalsinasyon sıcaklığını belirlemek amacıyla DTA analizi yapılmış olup bu konu su/TEOS oranı 4 olan solüsyon için araştırılmıştır. Şekil 6.2’de görüldüğü gibi kurutma sonrası jel yapı 160°C civarında suyunu tamamen kaybetmekte ve 650-850°C arasında malzemede kütle kaybı son derece az olmaktadır. Bu çalışma kapsamında jel yapının kalsinasyon sıcaklığı 850°C olarak seçilmiştir.



Şekil 6.2 Su/TEOS oranı 4 olan solüsyondan hazırlanan seramik tozun DTA analizi.

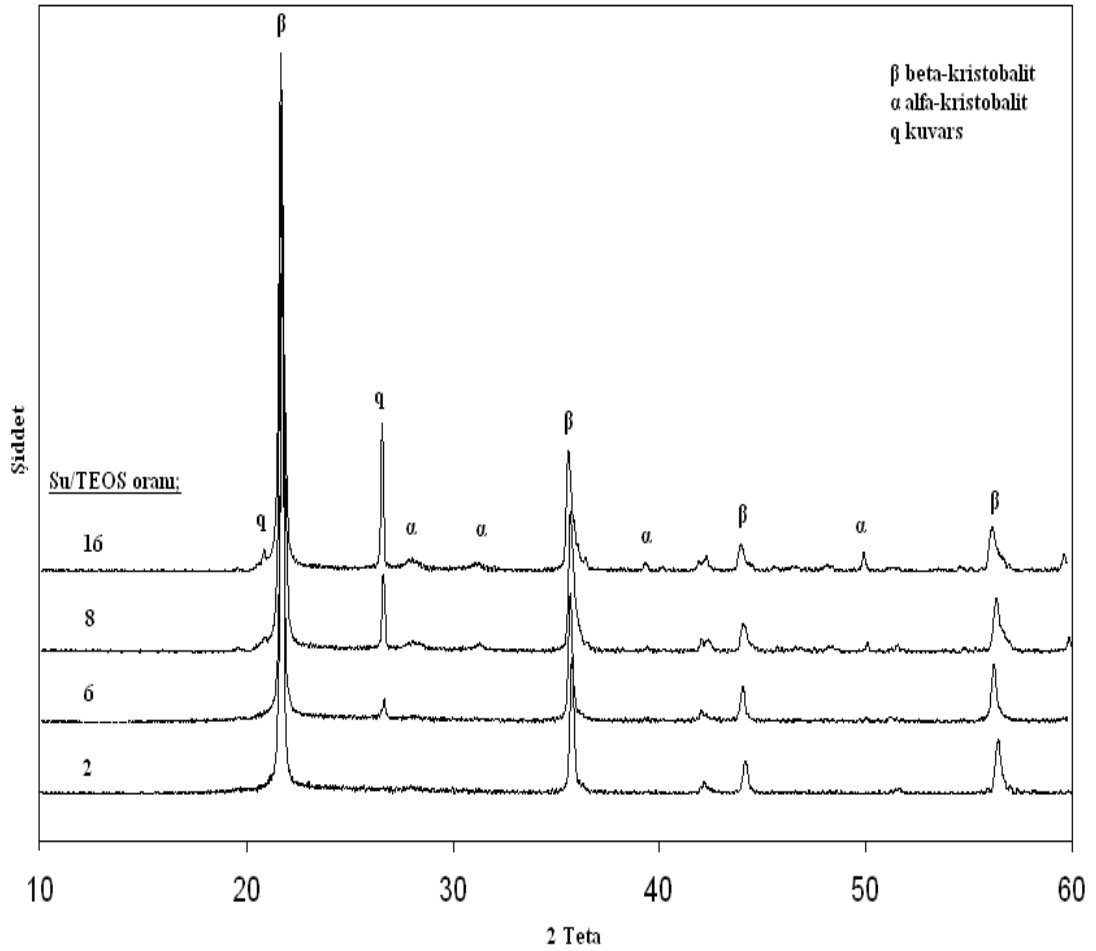
## 6.3 X-ray Faz Analizi

Su/TEOS oranı 4 olarak seçilmiş süspansiyondan elde edilen tozların 850°C sıcaklıkta kalsine edilmesinden sonra bu tozlar 1000°C ile 1450°C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenmiş ve beta-kristobalit faz gelişimleri araştırılmıştır. Şekil 6.3’da görüldüğü gibi 1000°C’de malzemede kristallenme yoktur. Sıcaklık 1100°C olduğunda malzemede kristallenme başlamıştır ve 1150°C’de ise beta-kristobalit fazında tam olarak kristallenmiş malzeme üretilmiştir. Sıcaklık değeri 1300°C’ye kadar olan sinterlemelerde üretilen tozlar beta-kristobalit fazında kristallenmekte daha yüksek sıcaklıklarda ise beta-kristobalit fazı ile birlikte alfa-kristobalit fazı oluşmaktadır. Sinterleme sıcaklığı 1450°C’de alfa-kristobalit kristallenmesi belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu sonuçlar çerçevesinde üretilen tozların 1150–1300°C arasında sinterlenmesi yapıldığında beta-kristobalit fazında kristallenmiş membran filtre üretimi yapılabileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 6.3 Farklı sıcaklıklarda sinterleme ile beta-kristobalit oluşumu.

Toz üretimi aynı zamanda farklı su/TEOS oranları içinde araştırılmış olup su/TEOS oranı en yüksek 16 ve en düşük 2 değerleri için araştırmıştır. Buradan üretilen tozlar 1150°C sıcaklıkta sinterlenmiştir ve X-ray analiz sonuçları Şekil 6.4’da verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi su/TEOS oranının 2 olduğunda kristallenme beta-kristobalit fazında olmakta ancak bu oran 6 ve daha yukarı olarak seçildiğinde malzeme beta-kristobalit fazı yanında kuvars ve alfa-kristobalit fazları oluşmaktadır.



Şekil 6.4 1150°C’da 4 saat süre ile farklı su/TEOS oranlarında kristallenme davranışları.

#### 6.4 Membran Filtre Üretimi

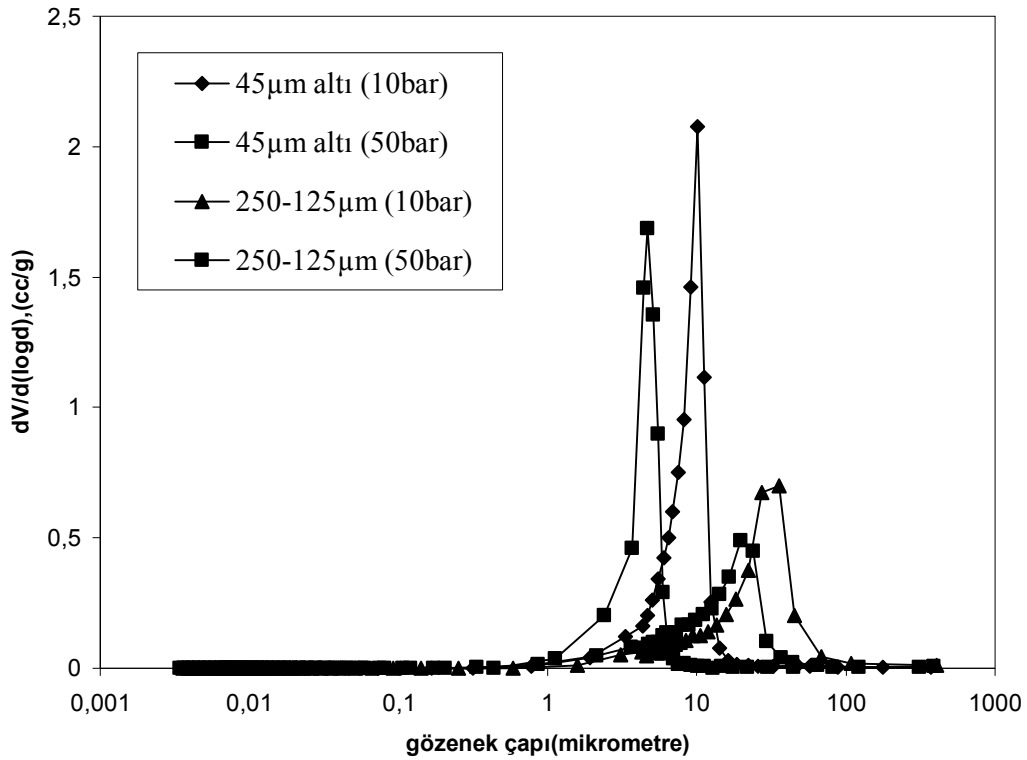
Membran filtre üretiminde kullanılan tozlar su/TEOS oranı 4 olan süspansiyon ile hazırlanmıştır. Tozlar kalsinasyon işlemleri sonrasında öğütülerek farklı boyut aralıklarına getirilmişler (250-125µm, 125-63 µm, 63-45 µm ve 45 altı), daha sonra bu tozlar farklı basınç değerlerinde (10, 20, 30 ve 50 bar) şekillendirilmişlerdir. Buradan elde edilen malzemeler 1300°C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Çizelge 6.1’de elde edilen malzemelerin açık gözeneklilikleri

görülmektedir. Şekillendirme basıncı arttığında malzemelerin gözenekliliği azalmaktadır. Düşük basınçlarda yapılan şekillendirmede tane boyutunun etkisi belirgin değildir, yüksek basınçlarda yapılan şekillendirmelerde ise malzemenin gözenekliliği uygulanan şekillendirme basıncı tarafından önemli oranda kontrol edilmektedir. Örneğin; 50 bar da yapılan şekillendirmede iri malzeme ile %33,10 gözeneklilik elde edilmekte, ince malzeme ile yapılan şekillendirmede ise gözeneklilik % 37,15 olmaktadır. Buradaki malzemelerde açık gözeneklilik değerleri filtrasyon amaçlı kullanımlara uygun değerlerdedir. Yüksek gözenekliliğe sahip filtrelerin filtrasyon sürecinde daha yüksek kapasitede süzme sağlayacağı açıktır.

**Çizelge 6.1** Üretilen filtrelerin tane boyutu ve şekillendirme basıncına göre sahip oldukları açık gözeneklilik değerleri (sintelerme sıcaklığı: 1300°C).

<b>GÖZENEKLİLİK (%)</b>				
Tane boyutu( $\mu\text{m}$ )	10bar	20bar	30bar	50bar
250-125	48,3	39,4	34,3	33,1
125-63	47,1	42,9	36,7	35,9
63-45	47,1	40,2	37,2	36,7
45 altı	46,6	41,3	37,6	37,1

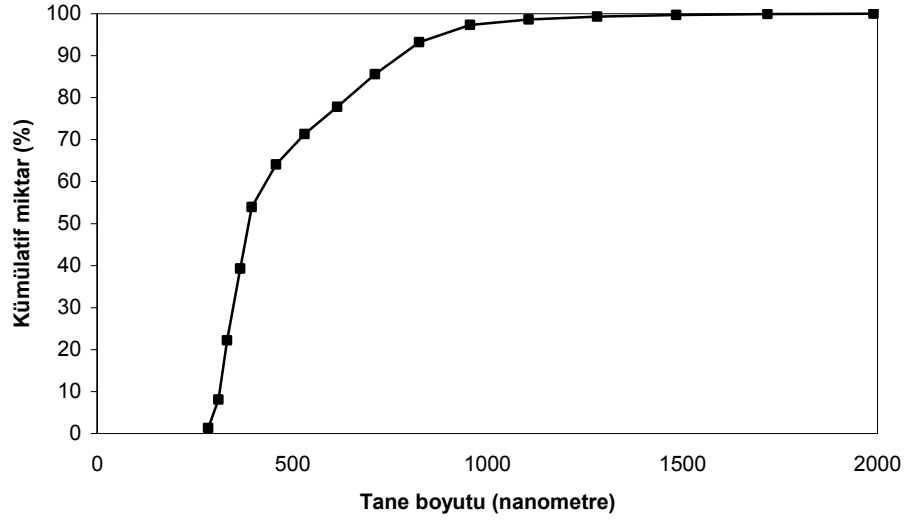
Üretilen filtrelerin gözenek boyut dağılımları filtrelerin seçici ayırma yapabilmeleri ve ayrıca tıkanmadan süzme sağlamaları yönüyle avantajlıdır. Dolayısıyla üretilen filtrelerin gözenek boyut dağılımları araştırılmıştır. Şekil 6.5'den görüldüğü gibi ince boyutlu toz kullanılarak yüksek basınçlarda şekillendirilmiş filtrelerin gözenek boyutları daha küçük ve aynı zamanda boyut dağılımı daha dar bir aralıkta (1-8 $\mu\text{m}$ ) oluşmaktadır. Bu filtrenin açık gözenekliliği de %37.1 gibi oldukça yüksek bir değerdedir (Bkz. Tablo 6.1). Bu filtrenin daha gözenekli ve seçici olarak üretiminin mümkün olup olmadığı ayrıca araştırılmıştır. Bu amaçla kalsinasyon sonrası agat değirmen ile öğütülerek elde edilen 45  $\mu\text{m}$  altı taneler planetary değirmende tekrar öğütülmüştür.



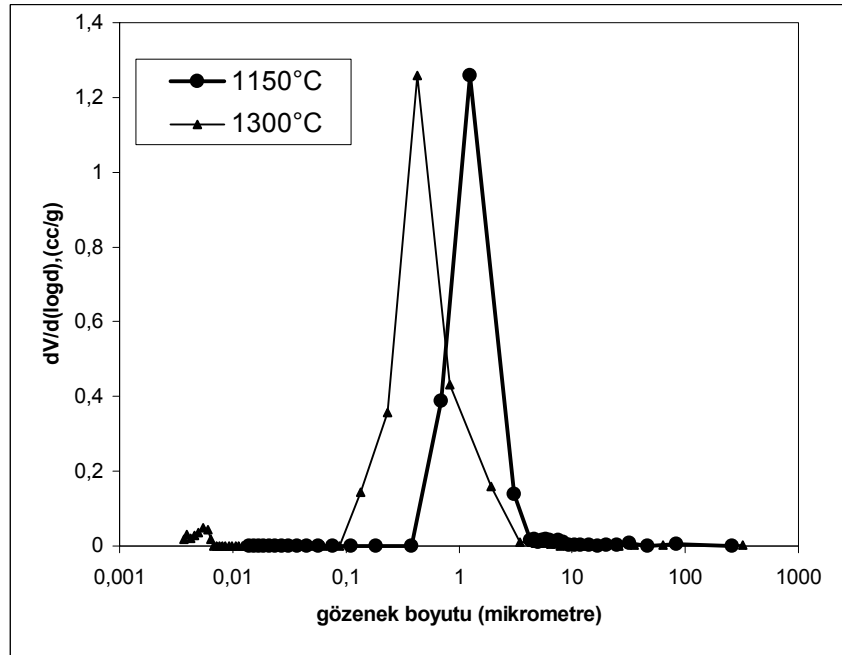
Şekil 6.5 Üretilen filtrelerin gözenek boyut dağılımları.

Planetary değirmende 2 saat süre ile öğütülen malzemenin tane boyutu %98'i 1µm altına inmiştir (Bkz. Şekil 6.6). Bu tozların 50 bar basınç altında şekillendirilmesi yapılmış ve sinterleme sıcaklığı 1150°C ve 1300°C gibi iki farklı değerde seçilmiştir. Burada şu konunun açıklanmasına gerek duyulmaktadır: daha önce öğütülerek elek aralıkları (250-125µm, 125-63 µm, 63-45 µm, 45 µm altı) olacak şekilde sınıflandırılarak elde edilen filtreler ancak 1300°C gibi yüksek sıcaklıklarda yeterli mekanik mukavemet kazanmaktadırlar. Bu tozların planetary değirmende mikron altına indirilmesiyle daha düşük sıcaklıklarda (1150°C) yeterli mekanik mukavemet sağlanmıştır. Mikron altı boyutlu tozlar ile üretilen filtrelerin gözenekliliği sırası ile 1300°C sinterlemede %32,3 ve 1150°C sinterlemede %34,7 olmaktadır. Bu malzemelerin gözenek boyut dağılımları da Şekil 6.7'de görülmektedir. Buradan elde edilen ürünlerin gözenek boyut aralığı 1150°C için 0,3-5 µm ve 1300°C için 0,1-3 µm arasında bulunmaktadır. Buradan görüldüğü gibi mikron altı tozların kullanılmasıyla filtrelerin seçicilikleri artmış ancak malzemelerin açık gözeneklilikleri ise bir miktar azalmıştır. Ancak bu gözenek oranlarında da malzemelerin filtrasyon amaçlı kullanılmaları mümkün görülmektedir.





Şekil 6.6 Planetary değirmende öğütülen tozun tane boyut dağılımı.

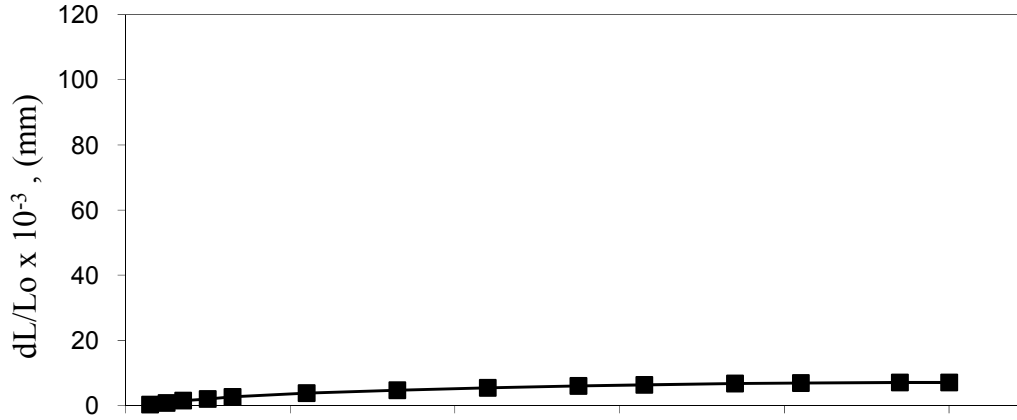


Şekil 6.7 Mikron altı tozlar ile üretilen filtrelerin gözenek boyut dağılımları.

## 6.5 Filtrelerin Termal Özellikleri

### 6.5.1 Dilatometre ölçümü

Silikanın yüksek sıcaklık polimorfu olan alfa-kristobalit 573°C sıcaklıkta hacmini %3-5 oranında arttırmaktadır (bakınız Şekil 1). Dolayısıyla alfa-kristobalit malzemeler termal ortamlarda kullanılamamaktadır. Bu çalışma kapsamında silikanın diğer sıcaklık polimorfu olan beta-kristobalit oda sıcaklığında stabilize edilerek üretilmiş ve termal davranışı dilatometre ile araştırılmıştır. Şekil 6.8’de termal davranışı görülen malzeme su/TEOS oranı 4 olan karışımdan üretilmiş tozların kalsinasyon işlemi sonrası öğütülerek 45 µm altına getirilmesi, 50 bar basınç ile şekillendirilmesi ve 1300°C sıcaklıkta sinterlenmesiyle üretilmiştir. Buradaki ısıl genleşme Şekil 1’de alfa-kristobalit termal genleşmesi ile karşılaştırıldığında son derece farklıdır: beta-kristobalit malzeme hemen hemen doğrusal genleşme göstermekte ve genleşme oranı da oldukça düşük oluşmaktadır (Bkz Şekil 6.8). Bu şekilde termal genleşmesi olan malzemeler ısıl değişimlerin olduğu ortamlarda kullanılmak üzere potansiyel üründürler.

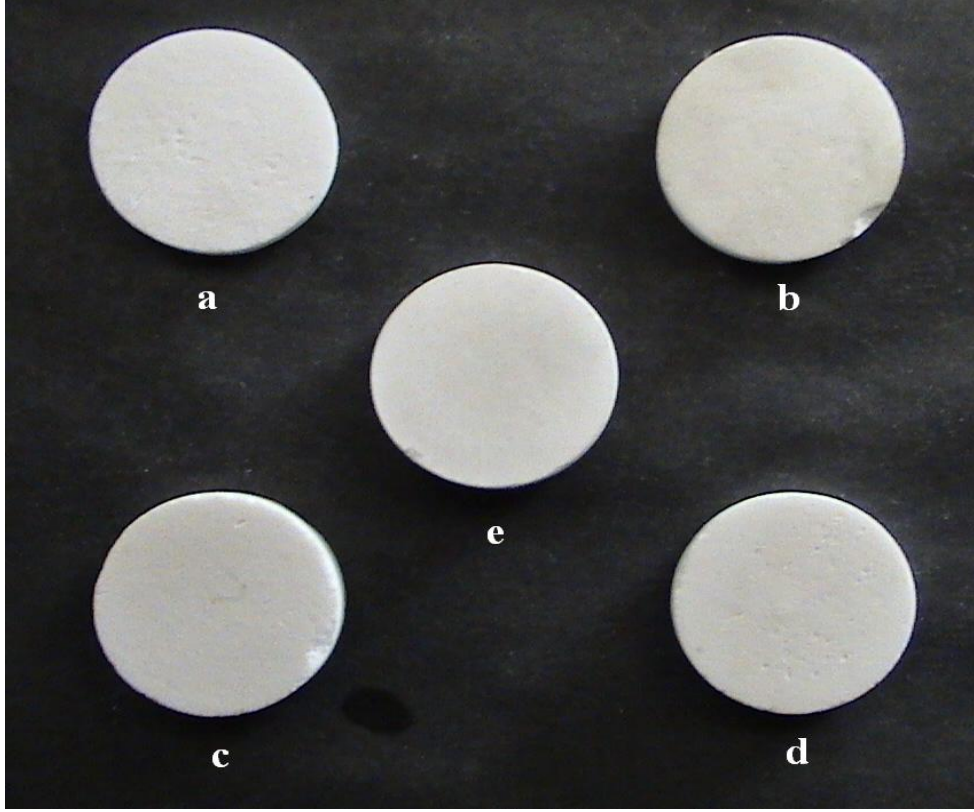


Şekil 6.8 Beta-kristobalit filtrenin dilatometre ile ölçülen termal genleşmesi.

### 6.5.2 Termal şok testi

Farklı gözenek boyutlarında üretilen beta-kristobalit membran filtreler oda sıcaklığından 700°C’ de bulunan kamara fırına konulmakta ve burada 1 saat süre ile ısıtılmaktadır. Daha sonra filtre fırından çıkartılarak oda sıcaklığına 1 dakika sürede basınçlı azot gazı verilerek soğutulmaktadır. Bu termal şok testi 3 defa tekrar edilmektedir. Daha sonra malzemeler kontrol edilerek kırılma meydana gelip gelmediği araştırılmaktadır. Şekil 6.9’da

filtrelerin termal şok deneyleri sonrası yüzey fotoğrafları görülmektedir. Filtrelerde herhangi bir yüzey çatlak ve kırılma yoktur.



**Şekil 6.9** Farklı gözenek boyutlarında üretilen beta-kristobalit filtrelerin termal şok testleri sonrasında yüzey görüntüleri

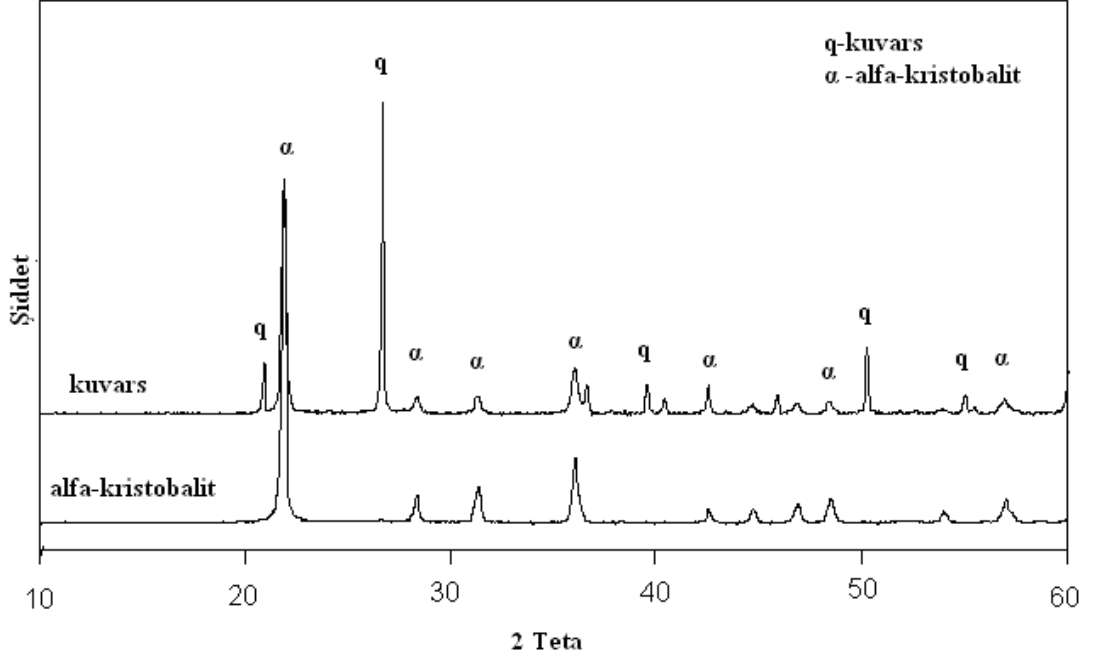
Ortalama gözenek boyutu 45  $\mu\text{m}$  (a), 20  $\mu\text{m}$  (b), 9  $\mu\text{m}$  (c), 7  $\mu\text{m}$  (d) ve 0.7  $\mu\text{m}$  (e).

### 6.6 Kuvars ve alfa-kristobalit filtreler

Bu çalışma kapsamında beta-kristobalit filtreler ile benzer gözenek boyutunda kuvars ve alfa-kristobalit filtreler üretilmiş (faz bileşenleri Şekil 6.10'da görülmektedir), bu filtreler ile termal şok deneyleri yapılmış ve sonuçlar beta-kristobalit filtre test sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

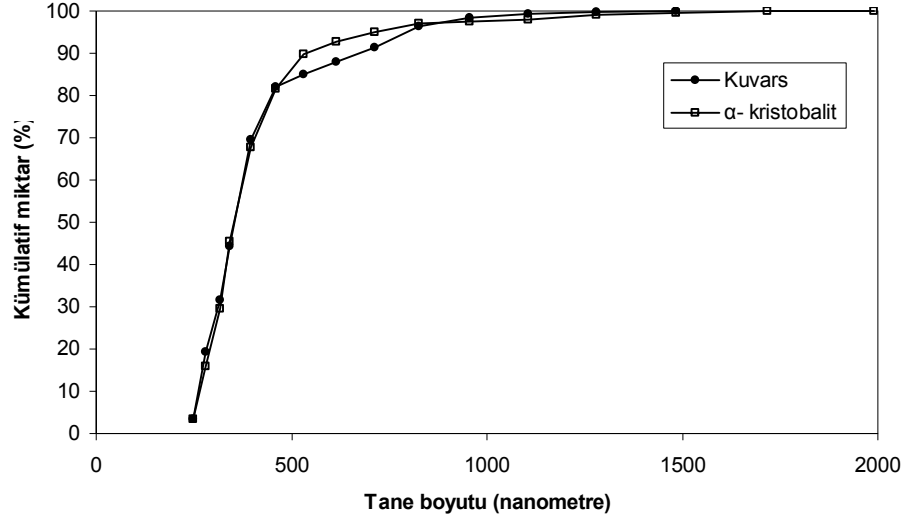
Kuvars ve alfa-kristobalit filtrelerin başlangıç tozları sırasıyla doğal kuvars taneleri ve koloidal silikadır. Şekil 6.6'da görülen beta kristobalit tane boyutuna benzer boyutlarda kuvars ve alfa-kristobalit tozları hazırlanmıştır (Bkz. Şekil 6.11). Bu tozlar ile üretilen filtrelerin gözenek boyut aralıkları da beta-kristobalit filtrelere benzerdir (Bkz. Şekil 6.7 ve Şekil 6.12).

Kuvars ve alfa-kristobalit filtreler, beta-kristobalit filtreler ile aynı termal şok testlerine tabi tutulmuştur. Ancak bu filtreler ikinci termal şok'ta kırılmışlardır (Bkz. Şekil 13). Filtreler oda sıcaklığından 700°C sıcaklıktaki fırının içersine konulmuş ve 1 saat süre ile bu ortamda bırakılmıştır, daha sonra fırın kapağı açıldığında filtrelerin çatladıkları görülmektedir.

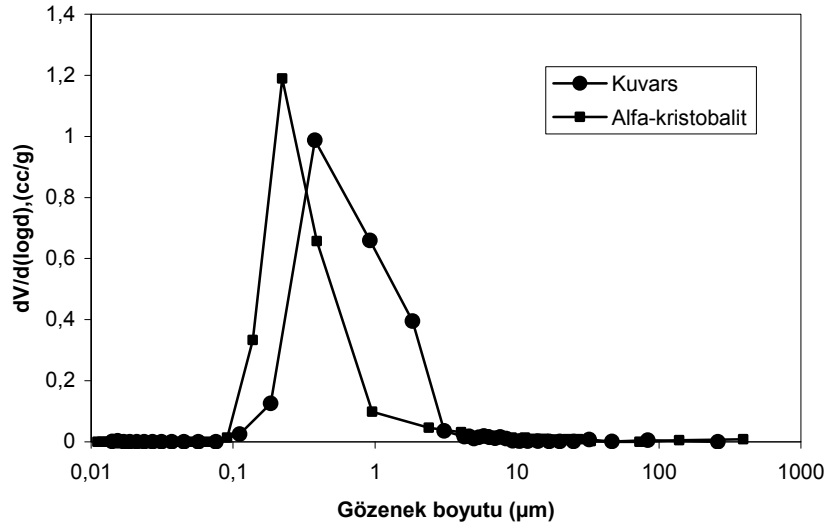


**Şekil 6.10** Kuvars ve alfa-kristobalit filtrelerin X-ray faz analizleri.

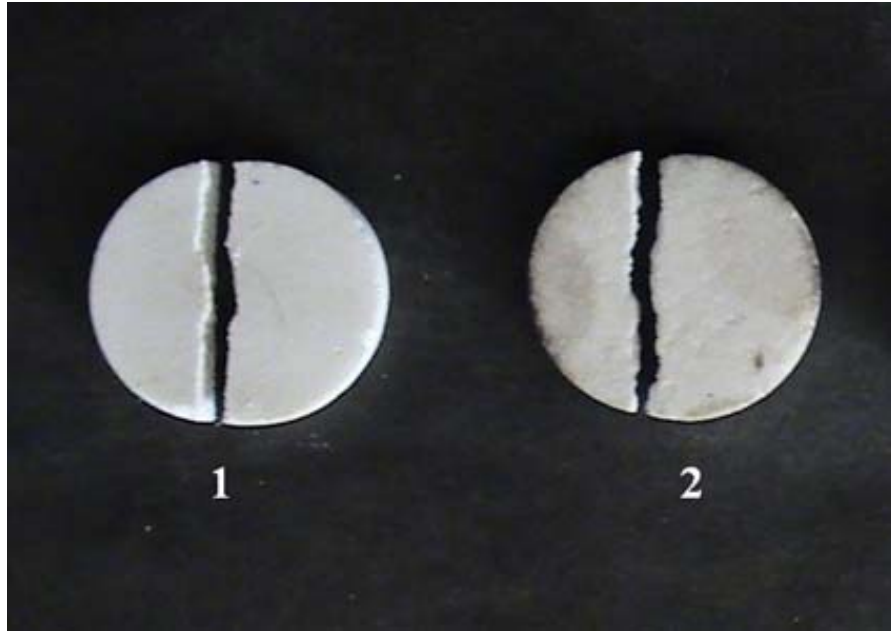
Kuvars 1150°C'de ve alfa kristobalit 1400°C'de sinterlenmiştir.



Şekil 6.11 Kuvars ve alfa-kristobalit tozların tane boyut dağılımları.



Şekil 6.12 Kuvars ve alfa-kristobalit filtrelerin gözenek boyut dağılımları.



**Şekil 6.13** Farklı formlardaki silikaların 700°C’da ki termal şok testi sonuçları.

1) kuvars, 2) alfa- krisobalit.

## 7.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1 Sonuçlar

Termal ortamlarda, özellikle 600-700°C sıcaklıklardan oda sıcaklığına kadar ani ısı değişimlerin olacağı süreçlerde kullanılmak üzere farklı gözenek boyutlarında silika membran filtreler başarı ile üretilmiştir. Bu başarıyı oda sıcaklığında kararlı beta-kristobolit seramik tozun hazırlanması sağlamıştır. Sol-jel tekniği ile üretilen tozun farklı tane boyutlarına öğütülmesiyle filtrelerin gözenekliliği, gözenek boyutu ve dağılımı kontrol edilebilmektedir. Üretilen filtrelerin gözeneklilikleri %32-48 ve ortalama gözenek boyutları 0.7-45 µm arasında değişmektedir. Mikron altı boyuta öğütülmüş partiküllerin 50 bar basın altında şekillendirilmesi ve 1300°C’de sinterlenmesiyle üretilen filtrelerin gözenek boyut dağılımı 0.1-3 µm arasında değişmektedir, dolayısıyla bu filtrelerin filtrasyon sürecinde seçiciliği yüksektir. Filtreler termal şok testlerinde başarılıdır: oda sıcaklığından 700°C sıcaklıktaki fırın ortamına konulan filtreler 1 saat sonunda dışarıya alınarak azot ortamda 1 dakika içerisinde tekrar oda sıcaklığına soğutulmaktadırlar ve bu işle 3 defa tekrarlanmış ve filtre yüzeylerinde çatlak oluşumu gözlenmemiştir.

Bu çalışma kapsamında ayrıca aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Beta kristobalit seramik tozun sol-jel yöntemiyle üretiminde tetraetilortasilikat (TEOS) kullanılmış olup, tozun beta-kristobolit fazında kararlı hale getirilmesinde alüminyum ve kalsiyum iyonu ilavesi nitratlardan karşılanmıştır. Beta-kristobalit stokiometrik kompozisyonu  $Si_{1-x} Al_x Ca_{x/2} O_2$  ( $x = 0,05$ ) olarak alınmıştır.
2. Beta-kristobalit fazında seramik tozu hazırlamada su/TEOS oranı ve sinterleme sıcaklığı belirleyicidir. Su/TEOS oranı 4’ün üzerinde seçildiğinde alfa-kristobalit ve kuvars gibi ikincil fazlar oluşmaktadır.
3. Üretilen beta-kristobalit tozları 1300°C’ye kadar kararlı yapılarını korumaktalar, daha yüksek sıcaklıklarda alfa-kristobalit gibi ikincil fazlar oluşmaktadır.

### 7.2. Öneriler

Yapılan çalışmanın endüstriyel boyut kazanması için aşağıdaki çalışmaların ayrıca yapılmasına ihtiyaç vardır:

1. Yapılan çalışmada elde edilen filtrelerin termal şok testlerinin daha uzun süreli olarak yapılması ve test sürecinde malzemelerin mekanik mukavemetlerinin ölçülerek filtre ömrünün ortaya çıkartılması,
2. Filtrelerin termal ortamlarda tane süzme performanslarının araştırılması.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Judd, S., Jefferson, B., 2003, Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use Elsevier Science Ltd, 1-14p.
- [2] Ruiz, J.C., Blanc, Ph., Prouzet, E., Coryn, P., Laffont, P., Larbot, A., 2000, Solid Aerosol Removal Using Ceramic Filters, Separation and Purification Technology 19, 221–227p.
- [3] Nandi, B.K., Uppaluri, R., Purkait, M.K., 2008, Preparation and Characterization of Low Cost Ceramic Membranes for Micro-Filtration Applications, Applied Clay Science.
- [4] Sang, K, W., In, Sub, H., Do, Won, S., Young, Ok, P., and Kee, Sung, L., Hot Gas Filtration Using Micro Porous Silicon Carbide Candle Filter, Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research, Daejon, 305-345p.
- [5] Fuji, M., Shiroki, Y., Menchavez, Ruben, L., Takegami, H., Takahashi, M., Suzuki, H., Izuhara, S., Yokoyama, T., 2007, Fabrication Of Cordierite Filter By In-Situ Solidification For High Temperature Dust Collection, Powder Technology 170, 57–62p.
- [6] Hackel, M., Schaub, G., Nacken, M., Heidenreich, S., 2008, Kinetics Of Reduction And Oxidation Reactions For Application In Catalytic Gas-Particle-Filters, Powder Technology 180 239–244p.
- [7] Freitas, N, L, de., Jos'e, A,S., G., Murilo, D,M,. Innocentini., Jos'e R, Coury., 2006, Development Of A Double-Layered Ceramic Filter For Aerosol Filtration At High-Temperatures: The Filter Collection Efficiency, Journal of Hazardous Materials B136 747–756p.
- [8] Nandi, B.K., Uppaluri, R., Purkait M.K., 2008, Preparation And Characterization Of Low Cost Ceramic Membranes For Micro-Filtration Applications", Applied Clay Science.
- [9] Del, Yung-Haw, H, W., Saltzeberg, M, A., Pa, G, M., 1992, Chemically Stabilized Cristobalite, United States Patent, Patent Number: 5,096,857.
- [10] Tong, Q., Wang, J., Li, Z., Zhou, Y., 2007, Preparation and Properties of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\beta$ -cristobalite Composites, Journal of the European Ceramic Society.
- [11] Zolotar, M, S., Zavaglia, C, A,C., 1999, Study of the Sol-gel Processing of Glass-Ceramic Powders in the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$  System. I. Effect of Powder Composition on Gel Time and Temperature 1, Journal of Non-Crystalline Solids 247, 50-57p.
- [12] Brinker, C, J., Scherer, G, W., 1990, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Pres Inc, 97-103p.
- [13] Şan, O., Abalı, S., Hosten C., 2003, Fabrication Of Microporous Ceramics From Ceramic Powders Of Quartz–Natural Zeolite Mixtures, Ceramics International 29, 927-931p.
- [14] Larbot, A., Alary, J.A., Guizard, C., Cot, L., Int. J., 1987, High Technology Ceramics, 3, 143-151p.
- [15] Mulwijk, F., Tholen, J.P.P., 1989, Ceramic Membranes, Applications and Properties, E.Cers 89 (The First European Ceramic Society Conference ), The Netherlands 3 , 3496 - 3599p.
- [16] Porter, M,C., 1990, Handbook of Industrial Membranes Technology.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [17] Sibanda, V., Greenwood, R.W., Seille, J, P, K., 2001, Particle Separation From Gases Using Cross-Flow Filtration, Powder Technology 118, 193–202p.
- [18] Ravanchi, M, T., Kaghazchi, T., Kargari, A., 2009, Application of Membrane Separation Processes in Petrochemical Industry: A Review, Desalination 235, 199-244p.
- [19] Helvacı, A., Mayıs 2007, Sol-Jel Yöntemiyle Gözeneksiz Seramik Membranların Hazırlanması Ve Pervaporasyon Prosesine Uygulanması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi,
- [20] Okubo, T., Watanabe, M., Kusakabe, K., Morooka, S., 1990, Preparation of  $\alpha$  - Alumina Thin Membrane by Sol-Gel Processing and Its Characterization by Gas Permeation, J. Mater, Sci. 25, 4822-4827p.
- [21] Baker, R, W., 2004, Membrane Technology and Applications, John & Sons,
- [22] A.M., Venezia., V. La Parola., A.Longo., A.Martorana., “Effect of Alkali Ions the Amorphous to Crystalline Phase Transition of Silica”, 2001, Journal of Solid State Chemistry 161., 373-378 p.
- [23] S.J.Lee. and C.H.Lee., 2000, “Critical Size Effect for Chemically Doped  $\beta$ -Cristobalite Transformation”, Materials Letter 45, 175-179 p.
- [24] D, Ganguli., S, Kumar., March, 1982, Elements of Ceramic Science, Central Glass & Ceramics Research Institute Calcutta-7000032, 98-99p.
- [25] Elizabeth, S, T., Thompson, J, G., Withers, R, L., 1994, Further Investigation of the Stabilization of  $\beta$ -cristobalite, J.Am.Ceram.Soc. 77 [1] 49-56p.
- [26] Bors, S, L., Charles, W, S., Saltzberg, M, A., Enrique, B, H., Process for Making Chemically Stabilized Cristobalite, European patent, Application number: 91117856.4.
- [27] Duffréne, L., Kieffer, J., July 1998 Molecular Dynamic Simulations of The  $\alpha$ - $\beta$  phase Transition in Silica Cristobalite, Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 59, 1025-1037p.
- [28] Alcalá, M, D., Real, C., Criado, J, M., 1996, A New “Incipient-Wetness” Method for the Synthesis of Chemically Stabilized  $\beta$ -Cristobalite, J. Am. Ceram. Soc. 79 [6] 1681-8-1
- [29] Perrotta, A, J., Grubbs, D, K., Martin, E, S., Dando, N, R., McKinstry, H, A., Huang, Chi-Yuen, 2005, Chemical Stabilization of  $\beta$ -Cristobalite, Journal of the American Ceramic Society Volume 72 Issue 3, 441–447 p.
- [30] Tong, Q., Wang, J., Li, Z., and Zhou, Y., 2008, Preparation And Properties Of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\beta$ -Cristobalite Composites, Journal of the European Ceramic Society Volume 28, Issue 6, 1227-1234p.
- [31] Lee Chi-Tang, Glasses Thermally Stable High (Beta)-Cristobalite Glass-Ceramics And Method, United States Patent, Application number: 784209
- [32] Estella, J., Echeverri´a, J, C., Laguna, M., Garrido J, J., 2007, Silica Xerogels of Tailored Porosity as Support Matrix for Optical Chemical Sensors. Simultaneous Effect of pH, Ethanol:TEOS and Water:TEOS Molar Ratios, and Synthesis Temperature on Gelation Time, and Textural and Structural Properties, Journal of Non-Crystalline Solids 353, 286–294p.