

MİKROFİLTASYON MEMBRAN ÜRETİMİ

Aysun ŞAMİ
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak – 2004

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Aysun Şami'nin Mikrofiltrasyon Membran Üretimi başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi. 11/2/2004 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Nuran AY	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Münevver ÇAKI	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Ender SUVACI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17.02.2004.. tarih ve ..6/4..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİKROFİLTRASYON MEMBRAN ÜRETİMİ

AYSUN ŞAMİ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Nuran AY
2004, 69 sayfa

Bu çalışmada alümina seramik membranların mikrofiltrasyonda kullanımı ele alınmıştır. Hazırlanan numunelerin gözenek boyutu ve gözeneklilik miktarı oranlarına göre mekanik dayanımı, su geçirgenliği, mikronaltı partikül tutma özellikleri incelenmiştir. Numuneler öğütülmüş toz ve hazır granüllerden önce kuru preslenmiş sonra soğuk izostatik presleme kullanılarak şekillendirilmiştir. Numuneler iki farklı rejimde üç farklı sıcaklıkta (1100-1200-1300°C) sinterlenmiştir. Elde edilen numunelerin boyut değişimi, ağırlık kaybı, yoğunluk, gözenek boyutu ve dağılım ölçümleri yapılmıştır. Su geçirgenlikleri ve mikronaltı partikül tutma özellikleri geçirgenlik düzeneği kullanılarak test edilmiştir. Mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Uygun testler ve ölçüm sonuçlarına göre sinterleme sıcaklığı arttıkça boyut değişimi ve ağırlık kaybında artış, gözenek boyut ve miktarında azalma tespit edilmiştir. Su geçirgenliği testinde öğütülmüş tozlardan şekillendirilen numunelerin basınca dayanmayıp kırıldığı gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça gözenekliliğe bağlı olarak geçirgenlik oranı azalmıştır. Deney sonuçlarına göre numunelerin 1µm üzeri partikülleri ayırabilme yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alümina Altık, Gözeneklilik, Geçirgenlik, Mikrofiltrasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

MICROFILTRATION MEMBRANE PRODUCTION

AYSUN ŞAMİ

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Nuran AY
2004, 69 pages**

In this study, properties of alumina ceramic membranes were investigated for microfiltration. Mechanical strength, permeability and submicron partical filtration properties were conducted according to pore size and porosity of prepared samples. Uniaxial pressed and CIP (Cold Isostatic Press) samples prepared by using ground powder and granules. Shaped samples were fired at three different temperatures (1100-1200-1300°C) and two different heating curve. Firing shrinkage, weight loss, density, porosity and pore size distributions of sintered samples were measured. Water permeability and submicron partical filtration properties were tested by using permeability set up. Microstructures of samples were characterized by using a SEM (Scanning Electron Microscope). According to applied tests and measurement results; fired shrinkage and weight loss increases whereas porosity and pore size decreases with increasing the sintering temperature. During permeability tests of samples which prepared ground powder did not stand to high pressure and were failed. The permeability ratio decreases with increasing sintering temperature. Microfiltration properties of samples were tested by using water and starch mixture which has certain solid particle size. The results showed that prepared alumina membranes able to separate solid particles above 1µm size.

Keywords: Alumina Support, Porosity, Permeability, Microfiltration.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma konusunun Őekillenmesi ve hazırlanması esnasında deęerli yardımlarını esirgemeyen, ellerinden gelen her tűrlű destek ve toleransı gűsteren deęerli danıŐman hocam Sayın Prof. Dr. Nuran AY'a laboratuvar çalıŐmalarında sűrekli beni destekleyen ArŐ. Gűr. Sayın İrfan TŲRE, H. Boęaç POYRAZ ve dięer tűm AraŐtırma Gűrevlisi arkadaşlara, Tekniker Havva ŲNLŲCE, Seyfi YAMAK'a ve űęrenim hayatımda bana yardımcı olan Sayın Hocalarıma sonsuz teŐekkűrlerimi sunarım.

Tűm deneysel çalıŐmalarım esnasında her zaman desteklerini gűrdűęűm arkadaşlarım Hilal TOPUZ, Lale AVCI, Ųzlem ŲZEN ve CEM AęLAR'a, ayrıca tezimin yazım aŐamasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Selçuk METE'ye teŐekkűr ederim.

Tabi ki benim bu gűnlere gelmemde bűyűk pay sahibi olan deęerli Aileme ve sevgili EŐim Hakan ŐAHİN'e sonsuz teŐekkűrlerimi sunarım.

Aysun ŐAMI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. MEMBRAN TİPİ VE YAPISI	4
2.1. Organik Membranlar	4
2.2. Anorganik Membranlar	5
2.2.1. Gözenekli Anorganik Membranlar	5
3. ALÜMİNA MEMBRANLAR	7
4. ANORGANİK MEMBRANLARIN FİLTRASYONDA KULLANIMI ..	10
5. ANORGANİK MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU	12
5.1. Statik Karakterizasyon Karakterizasyon Teknikleri	12
6. MATERYAL VE YÖNTEM	14
6.1. Materyal	14
6.1.1. Kullanılan Maddeler	14
6.1.2. Kullanılan Cihazlar	16
6.2. Numunelerin Hazırlanması.....	16
6.3. Özelliklerin Belirlenmesi	18
7. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞILMASI	21
8. GENEL SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Membran ayırma prosesi	1
1.2. Membran kullanılan ayırma işlemlerindeki sürekli akışların çeşitleri .	2
1.3. Filtrasyon aralıkları	2
2.1. Membranların sınıflandırılması	4
3.1. Seramik disk membran ve membran tutucu modül	8
4.1. Sütteki bakteri&sporların, yağların ve kazeinin tutulması	10
6.1. Öğütme öncesi tozun tane boyut dağılımı	15
6.2. PVA ilaveli hazır granüllerin öğütme öncesi tane boyut dağılımı	15
6.3. PEG ilaveli hazır granüllerin tane boyut dağılımı	16
6.4. Cıvalı Porozimetre	19
6.5. Geçirgenlik düzeneği	20
7.1. Yatay değirmende 4 saatlik öğütmenin sonucunda tane boyut dağılımı	21
7.2. Eksenel değirmende ½ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	22
7.3. Eksenel değirmende 1 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	22
7.4. Eksenel değirmende 1½ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	23
7.5. Eksenel değirmende 2 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	23
7.6. Eksenel değirmende 2½ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	24
7.7. Eksenel değirmende 3 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	24
7.8. Eksenel değirmende 3½ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	25
7.9. Eksenel değirmende 4 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	25
7.10. Eksenel değirmende 4½ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	26
7.11. Eksenel değirmende ½ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	27
7.12. Eksenel değirmende 1 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	27
7.13. Eksenel değirmende 1½ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	28
7.14. Attritör değirmende ½ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	29
7.15. Attritör değirmende 1 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	29
7.16. Attritör değirmende 1½ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	30
7.17. Attritör değirmende 2 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı	30
7.18. Farklı pH değerlerindeki tane boyut dağılımı	31
7.19. Farklı ultrasonik değerlerde tane boyut dağılımı	31

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

7.20.	Darvan C ilavesi ile ölçülen tane boyut dağılımı	32
7.21.	Darvan C ilavesi ile ölçülen tane boyut dağılımı (5 dk sonra)	32
7.22.	(a) Eksenel değirmenden sonra PVA ilaveli tozun tane boyut dağılımı (b) Attritör değirmenden sonra PVA ilaveli tozun tane boyut dağılımı.	33
7.23.	Eksenel değirmende öğütülen tozlardan hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları	39
7.24.	Eksenel değirmende öğütülen tozlardan hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları	40
7.25.	Attritör değirmende öğütülen granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları	41
7.26.	Attritör değirmende öğütülen granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları	42
7.27.	PEG ilaveli granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları	43
7.28.	PEG ilaveli granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları	44
7.29.	PVA ilaveli granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları	45
7.30.	PVA ilaveli granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları	46
7.31.	Nişastanın tane boyut dağılımı	49
7.32.	A_{PVA2} kodlu numuneden geçen partiküllerin tane boyut dağılımı	50
7.33.	B_{PVA2} kodlu numuneden geçen partiküllerin tane boyut dağılımı	50
7.34.	C_{PVA2} kodlu numuneden geçen partiküllerin tane boyut dağılımı	50
7.35.	Elektron mikroskobunda incelenen kesit	51
7.36.	A_{PVA1} , B_{PVA1} ve C_{PVA1} numunelerin yüzeyindeki büyük gözenekler	52
7.37.	A_{PVA1} , B_{PVA1} ve C_{PVA1} numunelerindeki çatlaklar	53
7.38.	A_{PVA1} , B_{PVA1} ve C_{PVA1} numunelerinin mikro yapı görüntüleri	54
7.39.	İki farklı sinterleme rejimi sonuçları. (a) B_{PVA1} , (b) B_{PVA2}	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

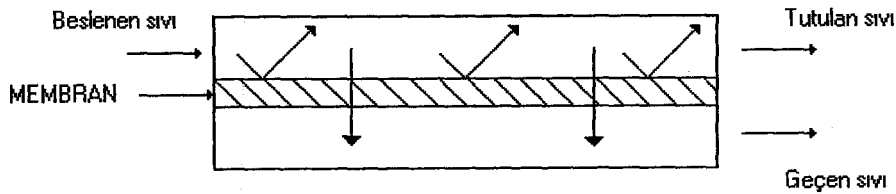
3.1. Kullanılan malzemelere göre farklı membran şekilleri	9
4.1. Anorganik ve organik membranların kullanım yerleri	11
6.1. Alümina tozunun özellikleri	14
7.1. Eksenel değirmende öğütme sonuçları	26
7.2. Eksenel değirmende öğütme sonuçları	28
7.3. Attritör değirmen sonuçları	30
7.4. Numune kodları	34
7.5. % Boyut değişim değerleri	35
7.6. % Ağırlık kaybı değerleri	36
7.7. Yığinsal yoğunluk değerleri	36
7.8. Görünür yoğunluk değerleri	37
7.9. % Açık gözeneklilik sonuçları	37
7.10. 1 bar'da numunelerin su geçirgenlik sonuçları (mL)	48
7.11. 1,5 bar'da numunelerin su geçirgenlik sonuçları (mL)	48
7.12. 2 bar'da numunelerin su geçirgenlik sonuçları (mL)	48
7.13. Numunelerin geçirgenlik (k) değerleri	49

1. GİRİŞ

İnsanoğlu yüzyıllardır malzemelerle ilgilenmiş, onları karıştırıp ayırarak daha uygun, daha faydalı hale getirmeye çalışmıştır. Birçok üretim endüstrisinde malzemelerin birbirinden ayrılması temel süreçtir ve etkili üretimler için daha iyi ayırma tekniklerine ihtiyaç duyulmuştur. Böylelikle yeni teknolojilerle temel ürünler geliştirilmeye çalışılmıştır [1].

Damıtma, özütleme, santrifuj, filtrasyon gibi birçok geleneksel teknik ayırma için uzun süredir kullanılmaktadır. 20. yy.da bu teknikler geliştirilmiştir. Geliştirilen tekniklerinden biri membranların kullanımını kapsamaktadır. 1960'larda sıvı faz ayrımı ve endüstriyel uygulama için membranlar devreye girmiştir. Membranlar uranyum izotoplarının gaz difüzyonuyla ayrılması dışında gaz uygulamaları için oldukça yenidir ve sıvı faz ayrımı kadar avantajlı olmadığı belirtilmektedir [2].

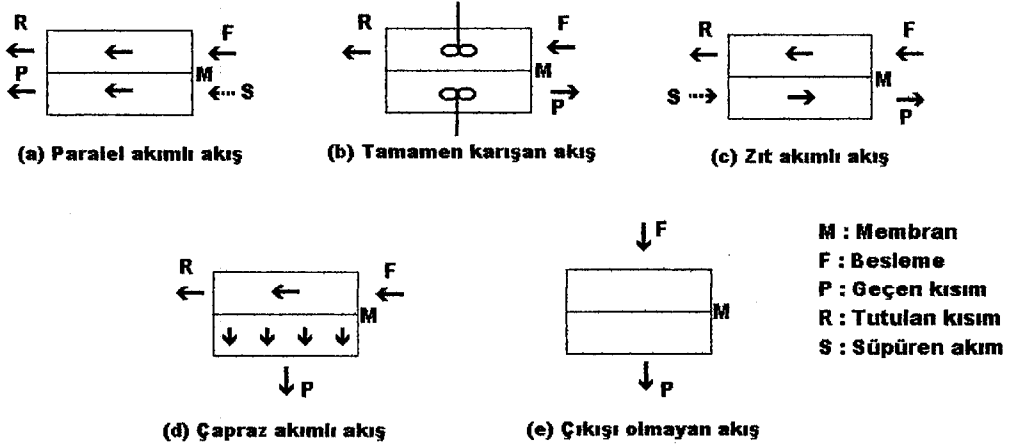
Membranla ayırma işleminde iki yada daha fazla bileşen içeren bir karışımın beslenip bileşenlere ayrılması gerçekleşir. Şekil 1.1.'de de görüldüğü gibi membranla ayırmanın temel prosesi beslenen karışımın tutulan ve geçen kısım şeklinde ikiye ayrılmasıdır. Bu teğetsel akış rejimi; filtrasyon sistemlerinin performansını düşüren tıkanmayı engeller. Membranla katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, gaz-gaz gibi farklı fazlar ayrılır. Membran seçiciliği mümkün olduğunca yüksek ve geçirgenlik de en üst seviyede olmalıdır [3,4].



Şekil 1.1. Membran ayırma prosesi [2]

Basınç, konsantrasyon ya da elektrik potansiyel farkı gibi itici güç sayesinde bir akışkandaki bileşenleri ayırmaya yarayan bariyere membran denir.

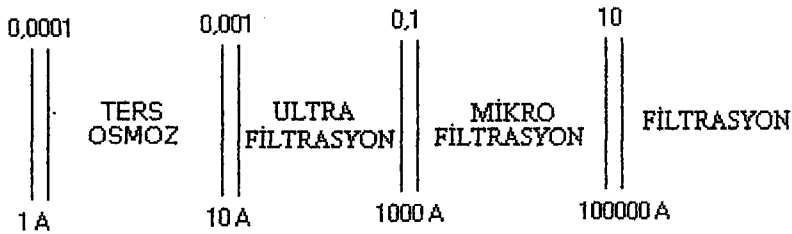
Membranlarda paralel akımlı akış, zıt akımlı akış, karıştırılan akış gibi farklı akış tipleri vardır. Membran ile ayırmada kullanılan farklı akış tipleri Şekil 1.2.'de görülmektedir [3].



Şekil 1.2. Membran kullanılan ayırma işlemlerindeki sürekli akışların çeşitleri

Membranla ayırma faz değişimi olmaksızın gerçekleşir, çok hızlı, etkili ve bir çok yönden ekonomiktir. Bu sonuçlardan dolayı membran süreci üzerinde pek çok çalışma vardır [4].

Ayırma işlemi ayrılan boyutuna bağlı olarak filtrasyon, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF) ve ters osmoz adlarını almaktadır (Şekil 1.2.). MF'da, partiküller 1000Å ile 10000Å arasında bulunurken; UF'da 10Å - 1000Å aralığındadır [2].



Şekil 1.3. Filtrasyon aralıkları [2]

UF ve MF ile ayırma prensibinde eleme kavramı esas alınmıştır. UF membranlar için ana gözenek çapı 20-1000 Å ve MF membranlar için de 0,1-10 µ'dur. Eleme kavramından başka, pratikte ikinci bir olgu daha vardır ki bu da taşınım ve ayırma mekanizmasında çözelti yada çözünmüş malzemenin gözenek duvarlarıyla etkileşimidir [2].

Membran ince ve geçirgendir. Bazı durumlarda geçirgen tabaka mekanik kuvvetlere dayanıklı olmayabilir. Mekanik özelliklerinin sağlanması için bir altlık üzerinde kullanılır. Bunun sonucunda membranlar asimetrik yada kompozitik yapıdadır [5].

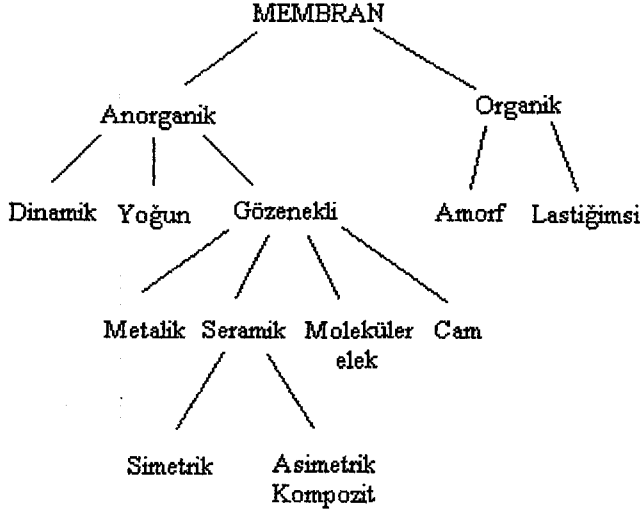
İnce tabakaya sahip gözenekli seramik membranların üretimi için sol-jel teknikleri, kimyasal buhar çöktürme (CVD), piroliz gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi seramik tozların üretiminde ve çeşitli kaplamalarda çok yararlanan bir yöntem olmasına rağmen membranlar için çok yeni bir tekniktir [1].

Membranlar anorganik ve organik olmak üzere temelde ikiye ayrılırlar. Polieter sulfon, polikarbonat, polidimetilsilakson (PDMS) gibi çeşitli polimer malzemeler organik membranlarda kullanılır. İnorganik membranlarda ise zeolit, metal, cam ve silika, alümina gibi inorganik malzemeler kullanılır. Anorganik membranlar; yapışma, şişme gibi problemlerin olmaması, kimyasal ve mikrobiyolojik etkilere karşı dayanımları, kolay temizlenebilmeleri, mekanik ve yapısal kararlılıklarıyla organik membranlara göre üstün özellikler taşırlar. Anorganik membranlar sıvı faz ayırımı ve uranyumun yeniden kazanılması gaz difüzyonu için kullanılmaktadır. Ayrıca, gaz ayırımı ve membran reaktörleri araştırma ve geliştirme aşamasında olan potansiyel uygulama alanlarıdır [1].

Membranla ayırma işlemlerinde membranların genel özellikleri yanında ayırma işleminin özellikleri de dikkate alınır. Membran kullanılarak yapılan işlemler genellikle 2-10 bar arasındaki basınç değerlerinde gerçekleştirilmektedir. İşlem esnasında faz değişimi olmaz, enerji korunur [1,2,5].

2. MEMBRAN TİPİ VE YAPISI

Membranlar organik ve anorganik olmak üzere iki ana grupta ve birçok alt grupta sınıflandırılabilir. Malzemelere göre membranların sınıflandırılması Şekil 2.1.'de görülmektedir [1,4].



Şekil 2.1. Membranların sınıflandırılması [1,4]

2.1. Organik Membranlar

Organik membranlar endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu membranlar 50-150 µm kalınlığındaki alt tabaka ve 0,1-0,5 µm kalınlığındaki yoğun ve gözeneksiz tabakadan oluşur. Organik membran üretiminde polieter sülfon, polikarbonat, polidimetilsiloksan (PDMS) ve politrimetilsilipropin'i içeren çeşitli polimer malzemeler kullanılır [1].

Organik membranlar endüstride ayırma amaçlı halen sık sık kullanılmaktadır. Organik membranların dezavantajları göre kısa servis süreleri, organik çözücülere ve mikrobiyal yada biyolojik bozunmaya karşı dayanımlarının daha az olmasıdır. Yüksek basınç altında mekanik olarak kararlı değildir. Bundan dolayı polimerik membranların kullanım aralıkları kısıtlıdır [1,4].

2.2. Anorganik Membranlar

Anorganik membranlar son 50 yılda gelişmiştir. Bununla birlikte 1980'lerde istenilen gözenek yapısına sahip seramik membranların kimyasal olarak dayanıklı olması araştırmacıları seramik membranların kullanımı ve ayırma özelliklerini araştırmaya yöneltmiştir. Zeolitler, metaller, alaşımlar, cam ve silika, alümina gibi malzemeler anorganik membranların hazırlanmasında kullanılmaktadır [4].

Anorganik membranlar organik membranlarla karşılaştırıldığında pek çok avantaja sahiptir. Uzun ve güvenilir kullanım süresi, sıcaklık ve basınca karşı yüksek dayanım, organik ortamda yüksek kararlılık, geniş pH aralığında kullanılabilir. Ayrıca korozyon ve aşınma direnci yüksektir, sürtünme ve deformasyona uğramaz, bakteriyel olaylardan etkilenmez, buhar yada kimyasallara karşı sık sık sterilize edilebilir, geri yıkamaya uygundur, yüksek viskoziteye sahip sıvıların sürecini gerçekleştirebilir, kirlenme sonrasında tekrar kullanımı mümkündür [6].

Bu avantajların yanı sıra seramik membranların en önemli dezavantajı polimer membranlara göre daha pahalı olmalarıdır. Polimer membranlar 8-20 \$/tane iken seramik membranlar 150-200 \$/tane arasında fiyata sahiptir. Ayrıca bu membranlar kırılabilir karakter gösterdiklerinden özel tasarımlara ve destek sistemlerine ihtiyaç duyarlar [6,7].

2.2.1. Gözenekli anorganik membranlar

Gözenekli inorganik membranlarda sıvı ve gaz ayırımındaki geçirgenlik ve seçicilik gözenek çapına ve tutulması istenilen partiküllerin boyutuna bağlıdır. Gözenekli anorganik membranlar metalik, seramik, silika ve moleküler elek olmak üzere dört gruba ayrılır.

- **Metalik membranlar:** Mikroporoz metalik membranlar Ni, Al, Au, Cr, Pt, Pd gibi metal alaşımlarından hazırlanabilir. Bu membranların ana uygulamaları gaz ayırma prosesidir [1,4].

- **Seramik membranlar:** Seramik membranlar genellikle sert koşullarda sıvı yada gaz ortamlarda çalışır. Bu nedenle seramik membran üretiminde kullanılan malzemelerin ana tiplerini alümina, zirkonya titanya gibi refrakter oksitleri oluşturur [5,8].

- **Silika membranlar:** Gaz ayırımı gibi spesifik özellik gerektiren durumlarda, UF membranın (örn. γ -alümina membran) gözenek boyutunu azaltmak amacıyla amorf silika ile modifikasyon yapılanlardan biridir. Silika sol ve jeller, koloidal süspansiyon ve polimerik jel yönteminin her ikisi ile de kolaylıkla üretilebilir [9-12].

- **Moleküler elekler:** Karbon ve zeolit moleküler elek membranlarına iki temel örnektir. Karbon moleküler elek membranları selüloz asetat, poliaramid ve polimidleri içeren farklı polimerik malzemelerden sentezlenir. Gözenek boyutu 3-6Å'dur ve 500-1000°C arasındaki piroliz sıcaklıkları altında kontrol edilebilir. Bu membranlar yüksek seçiciliğe sahiptir [13,14].

3. ALÜMİNA MEMBRANLAR

Günümüzde alümina membranlar ısı, kimyasal ve mekanik olarak yüksek kararlılık gösteren α -alümina tozlarından üretilmektedir. α -alümina membranların periyodik kullanımını sağlamak için geri yıkama yapılabilir, aynı zamanda buhar sterilizasyonu yada kostik soda ile kimyasal olarak temizlenebilir (örn. 50-80°C'de nitrik asit). Buna karşılık alümina membranlar kuvvetli asit ve bazlara daha düşük dayanıma sahiptirler ve bu kimyasallarda zamanla birlikte çözünebilirler. Bu nedenle, kuvvetli asit yada bazların beslenen sıvı yada temizleme işleminde bulunması zararlı olabilir [1,4,15].

Alümina membranlar pastörize süt üretimi; meyve suyu, şarap ve bira sterilizasyonu ve durultması; suyun mikrofiltrasyonu; su-yağ ayırma işlemi ve biyoteknolojide sterilizasyon gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılır. Alümina membranlar bunların yanı sıra uranyumun zenginleştirilmesi ve izotropik ayırımında gaz ayrışımı için kullanılmaktadır [1,4].

Alümina membranlar iki şekilde hazırlanabilir:

1. Desteksiz (Bir altlık kullanılmadan ürünün tümüne verilen addır.).
2. Destekli (Bir altlık üzerine yeni tabakaların oluşturulması ile hazırlanan ürünün tümüne verilen addır.). Membranlar çamur döküm ve sol-jel yöntemleri kullanılarak sentezlenebilir [16].

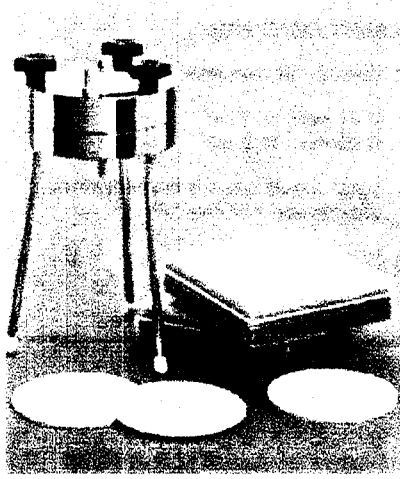
Membran sistemleri altlık ve üzerine kaplanan tabaka olmak üzere iki temel kısımdan oluşur. Altlık sisteme mekanik dayanımı sağlar. MF tabaka ise seçiciliği sağlayan gerçek membran tabakasıdır [9,15,16].

Sol-jel kimyası nanometre boyutlardaki gözenekli anorganik malzemelerin üretimi için uygundur. Yeterli mekanik dayanımı sağlayan destek sisteminin kullanımıyla kompozit ve çok tabakalı membranların üretimi mümkün hale gelir [17-19].

Sol-jel üretimi için hazırlanan sollar genellikle daldırma yöntemi kullanılarak uygulanır. Daldırma ile kaplama yönteminde altlık seyreltik seramik süspansiyon içine daldırılır ve sabit hızla uzaklaştırılır. Sol jel üretiminde altlıktaki hatalar üst tabakada hatalara neden olur. Ayrıca pürüzlü yüzeyler ince ve düz üst yüzeylerin tek aşamada oluşumunu engeller. [20,21].

Destekli ve desteksiz α -alümina membranlar böhmit koloidal süspansiyonlarından hazırlanabilir. Böhmit sollar saf suya alüminyum trisekbutoksitin ilave edilmesi ve ardından peptizasyon için seyreltik nitrik asitin eklenmesiyle hazırlanır [22].

Alümina membranlar farklı geometri ve şekilde üretilebilirler. Genellikle düz ve tüp şeklinde üretilirler. Düz ve tüp şeklindeki membranlar karşılaştırıldığında düz geometriye sahip membranların maliyetleri daha düşüktür. Şekil 3.1.'de düz şekle sahip membranlar gösterilmiştir. Çizelge 3.1.'de ise malzemelere göre farklı membran şekilleri gösterilmiştir [23-25].



Şekil 3.1. Seramik disk membran ve membran tutucu modül [24]

Çizelge 3.1. Kullanılan malzemelere göre farklı membran geometrisi [25]

Membran	Modul	İnorganik Membranlar					Polimerik Membranlar							
		S E R A M İ K	D İ M M İ K	Z E L İ T	K A B O N	M E B L	G Ö Z E S İ Z	G Ö Z E S İ Z	A İ M P E Z İ K	K O M P O Z İ T	H A P E Z İ T	B P O L İ S İ Z	S İ V O N D E Ğ İ Ş İ M İ	
Geometri	Düz Levha	Düz tabaka hücre	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
		Spiral şeklinde					●		●	●	●			
		Kaset							●	●				
	Tüp	Plaka ve Çerçeve		●					●	●	●			●
		Tüp	●	●						●	●			
		Monolitik	●											
	Delikli Fiber	Delikli Fiber			●	●		●	●	●	●		●	
		Kaset								●	●	●		

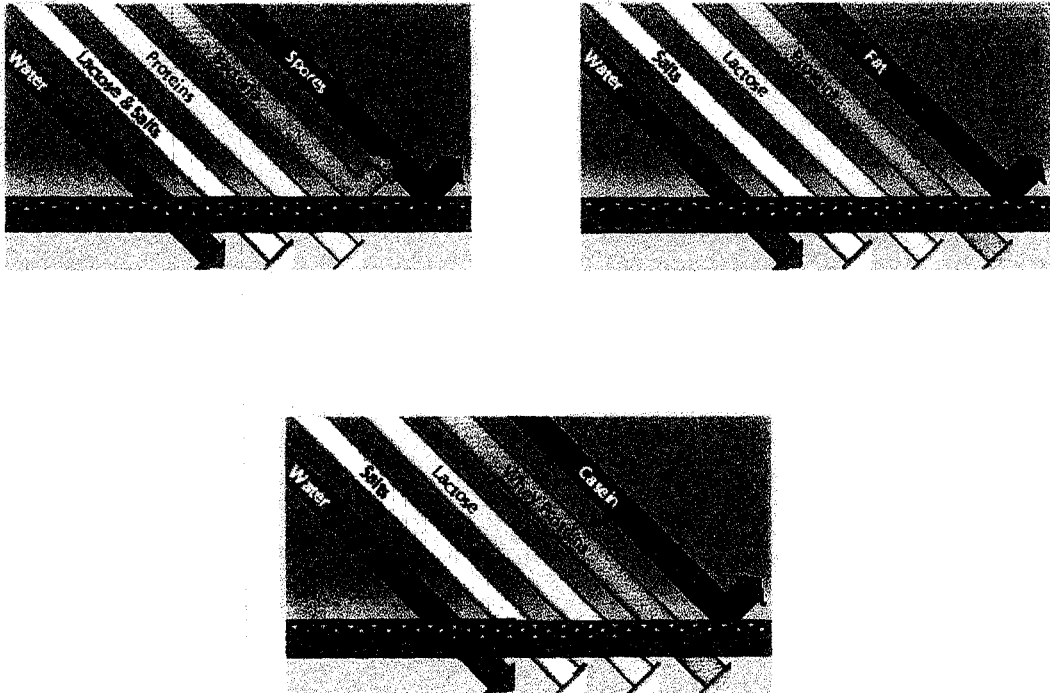
●: Ticari ◐: Ticari öncesi

4. ANORGANİK MEMBRANLARIN FİLTREASYONDA KULLANIMI

Tarihsel olarak membran deneyleri 1823’de osmoz ve diyaliz çalışmaları için başlatılmıştır. Fakat anorganik membranların geniş alanda kullanımı Manhattan projesinde II. Dünya Savaşı esnasında doğal UF_6 karışımından U^{235} ve U^{238} ’in ayrılması içindir. 1970’lerde anorganik membranlar gaz ayırımında kullanılmış, 1970’lerin öncesinde ise yiyecek ve içecek endüstrisinde, biyoteknoloji uygulamalarında ve suyun işlenmesinde kullanılmıştır [1,2,4].

Son yıllarda süt, içecek, eczacılık, tekstil, kağıt, mekanik ve petrol endüstrilerinde ticari olarak kullanılmaktadır [6,8].

Örneğin; süt endüstrisinde membranlar Şekil 4.1.’de gösterildiği gibi sütteki bakteri ve sporların azaltılması, protein konsantrasyonlarında yağ oranının azaltılması ve sütteki kazeinin parçalanması şeklinde üç temel işlem belirtilmiştir. Çizelge 4.2.’de ise çeşitli membranların kullanıldıkları genel alanlar ve proses esnasındaki itici güçler verilmiştir [25,26].



Şekil 4.1. Sütteki bakteri, sporların, yağların ve kazeinin tutulması [26]

Çizelge 4.1. Anorganik ve Organik Membranların kullanım yerleri [25]

Ayırma prosesleri yada reaksiyon	İtici Güç	İnorganik Membranlar					Polimerik Membranlar							
		S E R A M İ K	D İ A M İ K	Z E O L İ T	K A R B O N	M E T A L	G Ö Z E K S İ Z	G Ö Z E K L İ Z	A S İ M E T R İ K	K O M P O Z İ T	H A R P E K E T S İ Z	B İ P O L E S İ R	S İ V İ	İ Y O N D E Ğ İ Ş İ M İ
Sıvı Ayırma	Mikrofiltrasyon (MF)	Basınç	●			●		●	●					
	Ultrafiltrasyon (UF)	Basınç	●	●				●	●	●				
	Nanofiltrasyon (NF)	Basınç							●	●				
	Ters Osmoz (RO)	Basınç							●	●				
	Diyaliz	Basınç					●		●			●	●	
	Taşıyıcı-Kolay taşıma	Konsantrasyon/ Elektrik Potansiyel										●	●	
	Elektrodiyaliz	Elektrik Potansiyel												●
Gaz-Sıvı Faz	Pervaporation (PV)	Isı/Basınç		●				●	●					
	Gaz alma (Kabarcık/Çözülmüş)	Basınç						●						
	Gaz teması (Besleme)	Basınç/Konsantrasyon						●						
Gaz	Oksijen Zenginleştirme	Basınç							●	●				
	Azot Zenginleştirme	Basınç							●	●				
	Hidrojen Ayrımı	Basınç				●			●	●				
	Dehidrasyon/Kurutma	Basınç							●	●				
	Organik Gaz Ayrışımı	Basınç			●	●			●	●				
Reaksiyon	Enzim Reaksiyonu							●	●					
	Katalitik Reaksiyon		●	●										
	Pil (Ayrıcılar)							●			●	●	●	
	Sensör							●				●	●	
	Elektrodiyaliz (Diyafram)													●

●: Ticari ●: Ticari öncesi

5. ANORGANİK MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

Gözenekli malzemelerde bulunan gözenekler; makro gözenek, mezo gözenek ve mikro gözenek olarak sınıflandırılabilir. 50 nm'den daha büyük olan gözenekler makro gözenek, 2-50 nm arasında olan gözenekler mezo gözenek ve 2 nm'den küçük olanlar ise mikro gözenek olarak adlandırılır [1,4].

Mezo- ve mikrogözeneklere sahip malzemelerin incelenmesi için birçok karakterizasyon tekniği geliştirilmiştir. Bu teknikler numunenin aktif rol alıp almaması durumuna göre statik ve dinamik karakterizasyon teknikleri olarak tanımlanabilir [5].

Civalı porozimetre, Gaz Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Tekniği, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termal Analiz Metodları ve Atomik Güç Mikroskobu (AFM) teknikleri statik karakterizasyon tekniklerinde numune aktif rol almaz [1,4,27].

Geçirgenlik ve tutma ise dinamik tekniklerdir. Tipik olarak sıvı geçirgenlikleri suyun geçirilmesiyle elde edilir. Gaz geçirgenliği hava yada nitrojen ile tanımlanır. Membranın aktif rol oynadığı dinamik teknikler genellikle bozucu değildir [5].

5.1. Statik Karakterizasyon Teknikleri

Statik karakterizasyon tekniklerinden civalı porozimetre MF seramik membranların gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı karakterizasyonu için uygundur. Bu metotta kuru numunenin gözeneklerine civa basılır. Uygulanan basınçla (P) gözenek (r_p) arasındaki ilişki geliştirilmiş Laplace denkleminde (Washburn denklemi) verilmiştir [5,28].

$$r_p = \frac{-2\gamma \cos\theta}{P} \quad (5.1.)$$

Temas açısı θ 90°'den büyüktür, çünkü civa membranı ıslatmaz ve $\cos\theta$ negatif değere sahiptir. Oksitler için kabul edilen değer $\theta_{\text{Hg/oksit}} \approx 140^\circ$ ve $\gamma_{\text{Hg/hava}}$

$\approx 0,48$ N/m'dir. Nanometre aralığındaki gözenekler için çok yüksek basınçlar gereklidir. 4 nm gözenek boyutuna karşılık gelen basınç değeri yaklaşık 400 MPa'dır ve bu basınç değeri seramik tabakaya zarar verebilir [5,28].

Gaz Adsorpsiyon ve Desorpsiyon tekniği gözenekli seramik karakterizasyonunda standart metod olarak düşünülebilir. Bu tekniğin başlıca önemi mikro- ve mezogözenekli malzemelerde yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacminin tanımlanması için fiziksel adsorpsiyonun uygulanabilmesidir. Bu tekniğin temel prensibi küçük por içersinde bir gazın belirli basınçta bir sıvıya yoğunlaştırılmasıdır [5].

Termoporometre; gözenekli malzemelerde katı-sıvı dönüşümlerinin mikrokaleorimetrik analizi üzerinde temellenmiştir. Su dolu gözenek sistemi membran filtrasyonunun pratik haline benzer olmasından dolayı suyun katı-sıvı dönüşümü membran gözenek boyut analizinde sık sık kullanılmaktadır [5].

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Optik Mikroskop seramik membranların morfolojik-mikroyapı karakterizasyonu için kullanılabilir. Membranı oluşturan seramik tanelerinin morfolojisi, paketlenmeleri ve por yapı sonuçları analiz edilebilir [1,4].

Atomik Güç Mikroskopu (AFM) görüntüleri, eşsiz netlikte yüzey özellikleri hakkında kritik bilgiler verir. AFM ya havada yada sıvıya batırılmış numune gibi herhangi katı numuneyi inceleyebilir. Düz yüzeydeki en küçük farklılıkları gösterir. Aynı zamanda yüzeydeki çok küçük özellikleri çözebilir [1].

Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazları seramik başlangıç malzemeleri ve membran malzemelerinin ısıl kararlılıkları üzerinde yapılan çalışmalarda kullanılır [1,4].

UF ve MF membranlarının ayırma yeteneklerini belirleyen en önemli faktör gözenek boyut dağılımıdır. Bu nedenle membranın ayırma karakteristiklerini tam olarak tanımlayabilmek amacıyla gözenek boyut dağılımının anlaşılması önemlidir [29].

6. MATERYAL VE YÖNTEM

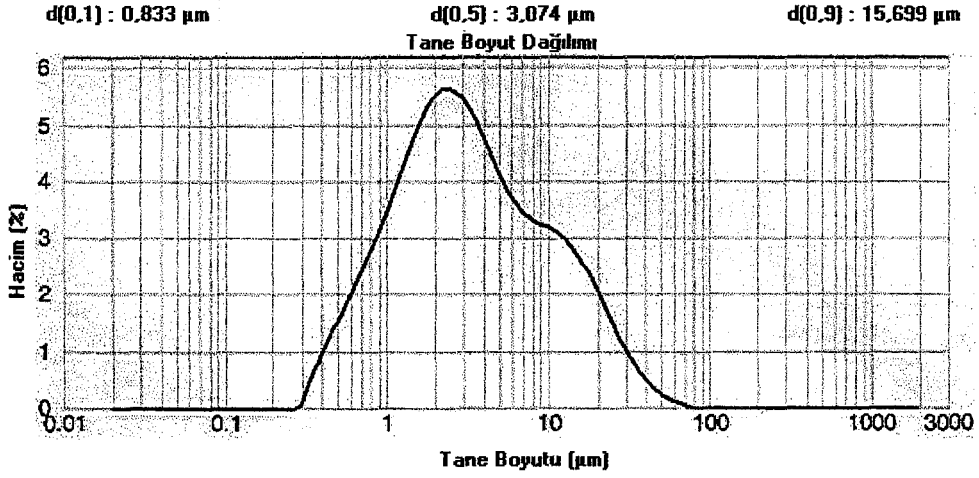
6.1. Materyal

6.1.1. Kullanılan Maddeler

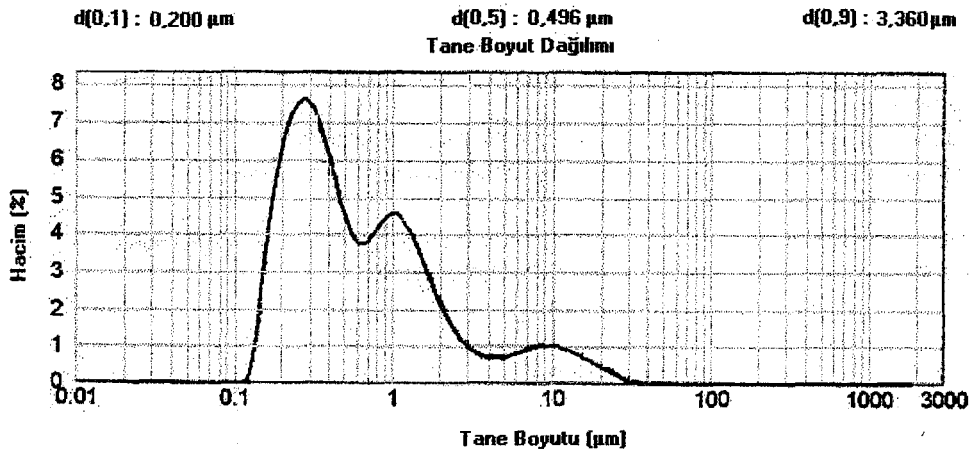
Numune üretimi için Japon Sumitomo firmasından alınan AES-11C kodlu alümina tozu ve hazır granülleri (PEG ve PVA ilaveli iki farklı granül) kullanılmıştır. Alümina tozunun özellikleri Çizelge 6.1.'de, tane boyut dağılımı Şekil 6.1.'de , granüllerin tane boyut dağılımı Şekil 6.2.-6.3.' de görülmektedir. R.T. Vanderbilt Company, Inc. tarafından üretilmiş Darvan C dağıtıcı, BDH Limited Poole tarafından üretilmiş polivinil alkol (PVA) bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Çizelge 6.1. Alümina tozunun özellikleri

H ₂ O (%)	(%)	0,1
Ateş Kaybı (%)	(%)	0,1
Fe ₂ O ₃ (%)	(%)	0,01
SiO ₂ (%)	(%)	0,06
Na ₂ O (%)	(%)	0,04
MgO (%)	(%)	0,05
Al ₂ O ₃ (%)	(%)	99,8
Ortalama tane boyutu	μ	0,5
α-kristalin boyutu	μ	0,3
Yaş yoğunluk	(g/cm ³)	2,22
Sinterlenmiş yoğunluk	(g/cm ³)	3,94
Doğrusal küçülme	(%)	17



Şekil 6.1. Öğütme öncesi tozun tane boyut dağılımı



Şekil 6.2. PVA ilaveli hazır granüllerin öğütme öncesi tane boyut dağılımı

kullanılmıştır. Değirmen içeriği Al_2O_3 ile birlikte kütlece Al_2O_3 miktarının %150'si kadar bilya, %150'si kadar saf su, %0,6'sı kadar Darvan C ile hazırlanmıştır. İstenilen tane boyutunu sağlamak için ayrı değirmenlerde farklı sürelerde öğütme işlemi yapılmıştır. Tozların tane boyutunun düşürülmesi için yatay değirmende önceki çalışmalardan belirlenen 4 saatlik sürede, eksenel değirmende ise $1/2$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$ saat olmak üzere farklı sürelerde öğütme işlemi yapılmıştır. Granüllerin tane boyutunun düşürülmesi için eksenel değirmenlerde ise $1/2$, 1, $1\frac{1}{2}$ saat ve attritör değirmende $1/2$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2 saat öğütme yapılmıştır. Tane boyut ölçümleri sırasında pH ve ultrasonik etkiler dikkate alınmıştır.

%10'luk PVA çözeltisi, saf suyun yaklaşık $80-85^\circ C$ 'ye kadar ısıtılmasından sonra içerisine polivinil alkol tozunun yavaş ve dikkatlice ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. Oluşan çözelti kademeli olarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Öğütme tamamlandıktan sonra, değirmenlere ağırlıkça %3 oranında PVA eklenmiştir. Yaklaşık 15'er dakika karıştırma ile PVA'nın homojen dağıtılması sağlanmıştır. Daha sonra değirmenler ayrı ayrı beherlere boşaltılarak yaklaşık $85^\circ C$ 'deki etüve yerleştirilmiştir. Beherlerin içindeki bileşimler kuruyuncaya kadar (yaklaşık 1 gün) etüvde tutulmuştur. Kurutulmuş bileşimler agat havanda öğütülerek toz eldesi gerçekleştirilmiştir.

Öğütme işlemi ile elde edilen tozlardan ve hazır granüllerden 7,5 gramlık tartımlar alınıp el presinde 50 Pa basınç değeri ile preslenmiştir. 45 mm çapında ve 2 mm kalınlığında üretilen peletler 300 MPa'da soğuk izostatik presleme (CIP) işlemine tabi tutulmuştur.

Sinterleme işlemi $5^\circ C/dk$ hızla $1100-1200-1300^\circ C$ sıcaklık değerlerinde iki farklı rejimde gerçekleştirilmiştir. İlk rejimde $5^\circ C/dk$ hızla doğrudan sinterleme sıcaklığına çıkılıp 3 saat beklendikten sonra fırın kapatılarak soğumaya bırakılmıştır. Lewis ve ark. tarafından yapılan çalışmada kullanılan bağlayıcının TGA sonucuna göre bağlayıcının uzaklaşma sıcaklığına dikkat edilmiş ve bu sıcaklıkların gözenek oluşumunu etkilediği gözlenmiştir. Bu nedenle ikinci sinterleme rejiminde $5^\circ C/dk$ hızla $500^\circ C$ 'ye çıkıp bu sıcaklıkta 6 saat tutulduktan sonra, $5^\circ C/dk$ hızla sinterleme sıcaklığına çıkılarak 3 saat beklenip fırında

soğutulmuştur. 500°C’de beklenerek bağlayıcının daha homojen uzaklaştırılması sağlanmıştır [30].

6.3. Özelliklerin Belirlenmesi

Kuru ve sinterlenmiş numunelerin ağırlıkları ve çapları ölçülüp, ağırlık kaybı, boyut değişimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ağırlık kaybı, boyut değişimleri aşağıdaki formüllerce hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda 5 farklı numunede ölçümler alınarak sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır.

$$\%Ağırlık\ Kaybı = (Kuru\ Ağırlık - Pişmiş\ Ağırlık) / Kuru\ Ağırlık \times 100 \quad (6.1.)$$

$$\%Boyut\ Değişimi = (Kuru\ Uzunluk - Pişmiş\ Uzunluk) / Kuru\ Uzunluk \times 100 \quad (6.2.)$$

eşitlikleri kullanılarak belirlenmiştir.

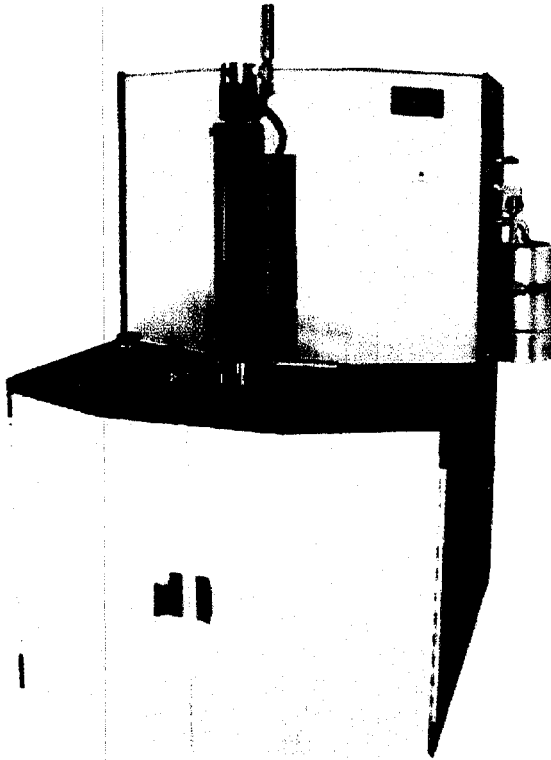
Yoğunluk ölçüm düzeneği ile yoğunluk ve % görünür gözeneklilik ölçümleri yapılmıştır. Yoğunluk ölçüm metodu olarak ‘Arşimet Prensibi’ kullanılmıştır. Prensipde bir numunedeki gözeneklerin hacmi onları doldurmak için gerekli sıvının ağırlığından hesaplanır. Deneyde sıvı olarak su kullanılmıştır. Her ne kadar gözeneklerin (açık gözenekler) çoğu kullanılan sıvı tarafından doldurulabilir ise de bazı gözenekler kapalıdır ve sıvı onları dolduramadığı için bu gözenekler toplam gözenek hacmi içinde yer alamazlar. Bu yüzden hesaplanan gözeneklilik ve katı yoğunluk değerleri % görünen gözeneklilik ve görünen katı yoğunluk olarak adlandırılır. Deneyde kullanılmak üzere her şart için üçer küçük numuneler hazırlanıp sinterlenmiştir. Sonra bu numunelerin her biri tartılarak (Wa) bir beher içerisinde 3 saat süreyle kaynatılmış ve yine beher içerisinde 24 saat boyunca su içinde bekletilmiştir. Sudan çıkarılan numuneler Arşimet terazisinde tek tek tartılmıştır (Wb). Daha sonra numunelerin yüzeyi hafifçe silinerek hassas terazide tartılmıştır (Wc). Elde edilen bu tartım sonuçları aşağıdaki eşitlikler yardımıyla numunelerin yığınsal yoğunluk, görünür yoğunluk ve % görünür gözeneklilik değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$\text{Yığmsal Yoğunluk} = [W_a / (W_c - W_b)] \times D_{su} \quad (6.3.)$$

$$\text{Görünür Yoğunluk} = [W_a / (W_a - W_b)] \times D_{su} \quad (6.4.)$$

$$\% \text{ Görünür Gözeneklilik (\%)} = [(W_c - W_a) / (W_c - W_b)] \times 100 \quad (6.5.)$$

Numunelerin gözenek boyut dağılımını belirlemek için Şekil 6.4.'de görülen civalı porozimetre kullanılmıştır. Peletlerin tam ortasından 5x5 mm boyutunda numuneler alınmıştır. Her numuneye ait iki örnek incelenmiştir. Civalı porozimetrede ölçümler vakum altında basınç uygulanarak numunedeki gözeneklere civanın sızdırılması şeklinde yapılmaktadır.



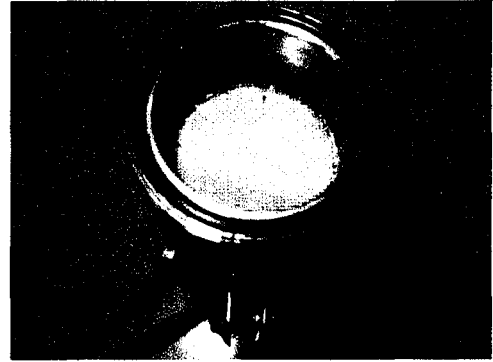
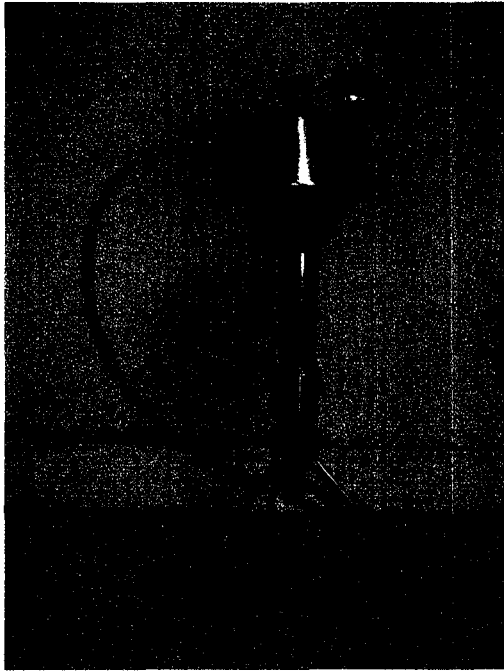
Şekil 6.4. Civalı Porozimetre [28]

Numunelerin geçirgenlik ve partikülleri tutma performansını belirlemek için tasarlanan ve yaptırılan düzenek kullanılmıştır (Şekil 6.5.). Numuneler

düzeneğin içine metal parça ile yerleştirilmiştir. Su sızdırmazlığı sıvı conta kullanılarak yapılmıştır. Her gruptan 3 numune kullanılarak yapılan ölçümlerin aritmetik ortalaması alınmıştır. Tüm numuneler 1-1,5-2 bar basınçta her basınç değeri için 30 dk süre tutularak geçirgenlik işlemine tabi tutulmuştur. Belirli sürede geçen toplam akış miktarı değerleri kullanılarak numunelerin geçirgenlikleri denklem (6.6.) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Phi_m = \frac{\rho k A \Delta P}{\eta \delta} \quad (6.6.)$$

Φ_m ; geçen miktar (kg s^{-1}), ρ ; yoğunluk (kg m^{-3}), k ; geçirgenlik, A ; yüzey alanı (m^2), P ; basınç (Pa), η ; viskozite (Pa s^{-1}), δ ; kalınlık (m).

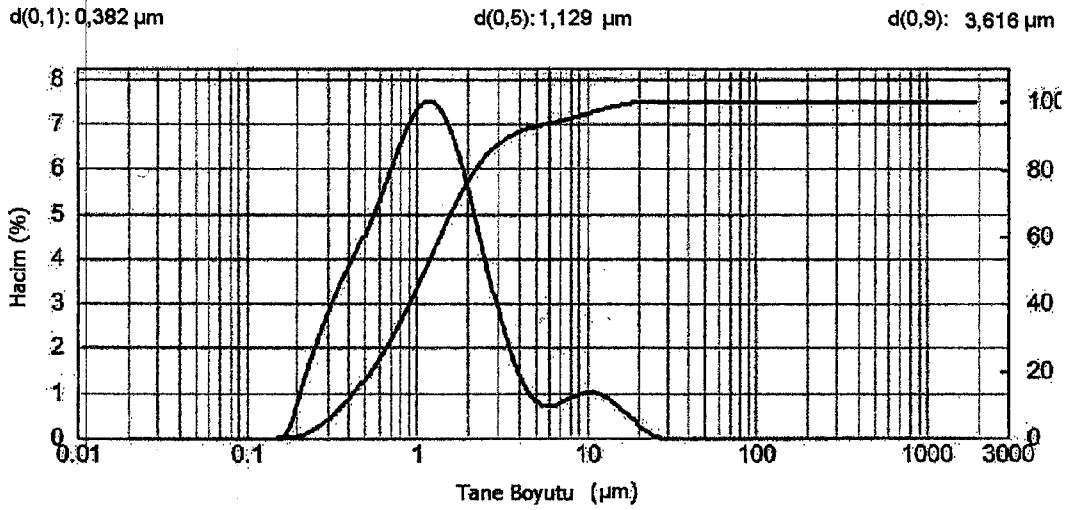


Şekil 6.5. Geçirgenlik düzeneği

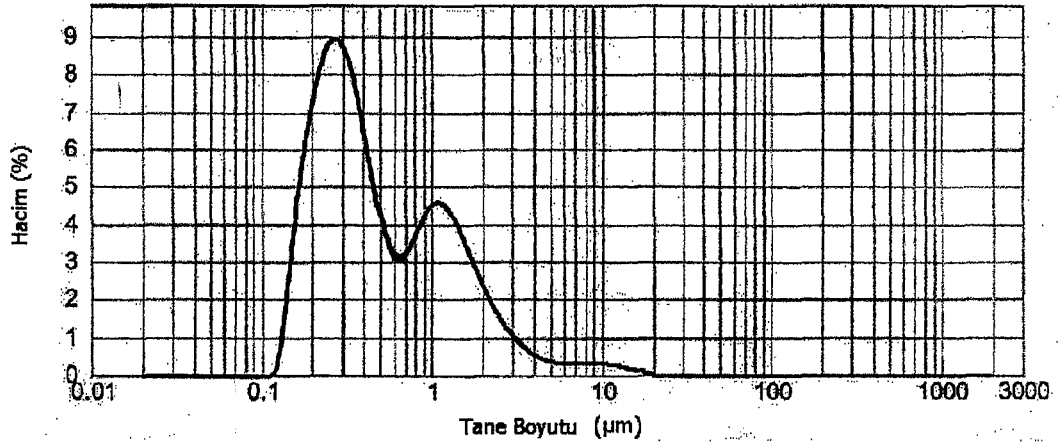
Son olarak taramalı elektron mikroskobu kullanılarak inceleme yapılmıştır.

7. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞILMASI

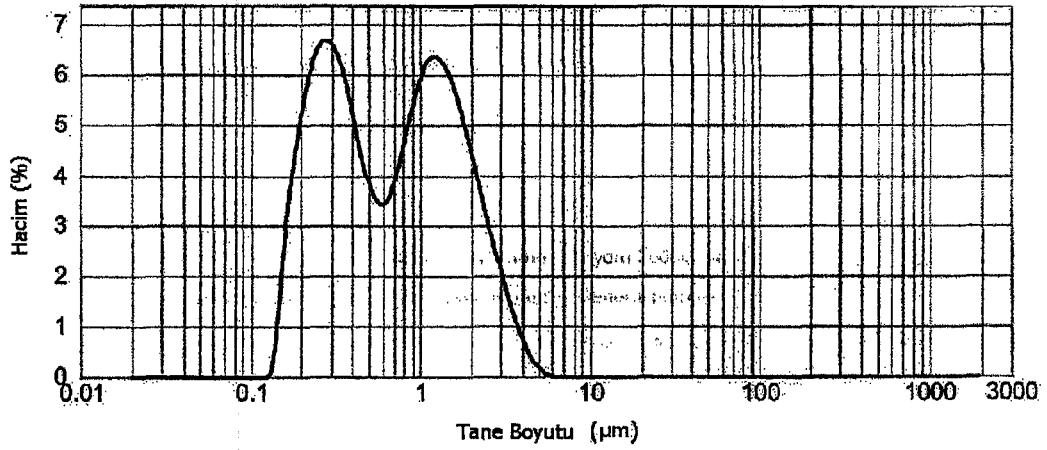
Alümina tozu ile hazırlanan değirmen içeriği ilk olarak yatay değirmende 4 saat öğütülmüştür. Tane boyut ölçümü sırasında yaklaşık (d_{50}) 1 μm tane boyutu elde edilmesine rağmen 10 μm boyutundaki iri tanelerin varlığı belirlenmiştir (Şekil 7.1.). İri taneler nedeniyle aynı oranlardaki değirmen içeriği kullanılarak aksenal değirmende denemeler yapılmıştır. Farklı sürelerde yapılan öğütme işleminde 2 saat sonunda tek dağılıma sahip yaklaşık (d_{50}) 1 μm 'luk tane boyutu elde edilmiştir. İki saatten daha uzun olan öğütme sürelerinde ise tane boyutu küçüldüğünden aglomeraların oluştuğu görülmektedir (Şekil 7.2.-7.10.), (Çizelge 7.1.).



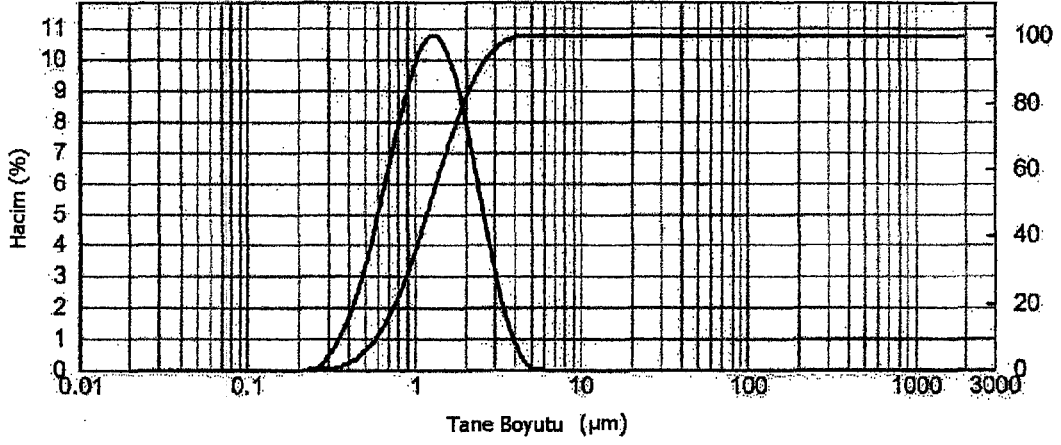
Şekil 7.1. Yatay değirmende 4 saatlik öğütmenin sonucunda tane boyut dağılımı.



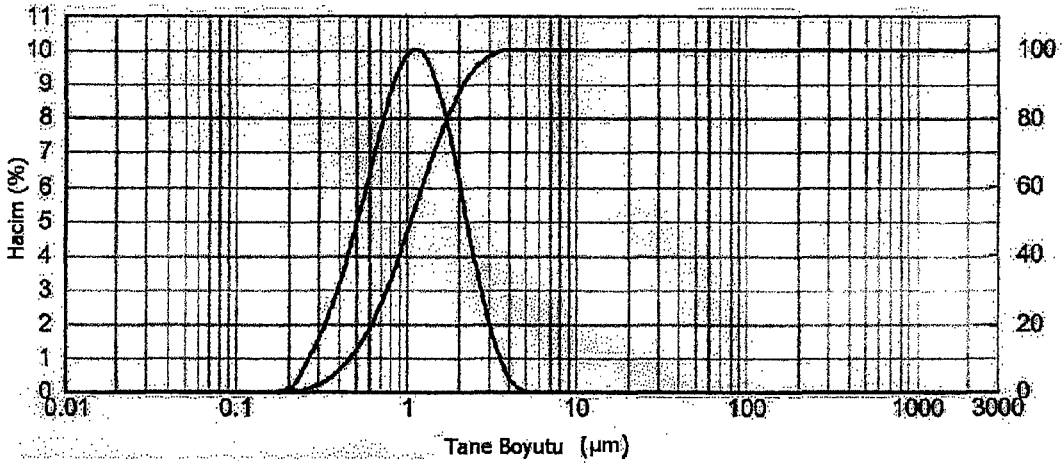
Şekil 7.2. Aksenal değirmende $1/2$ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı.



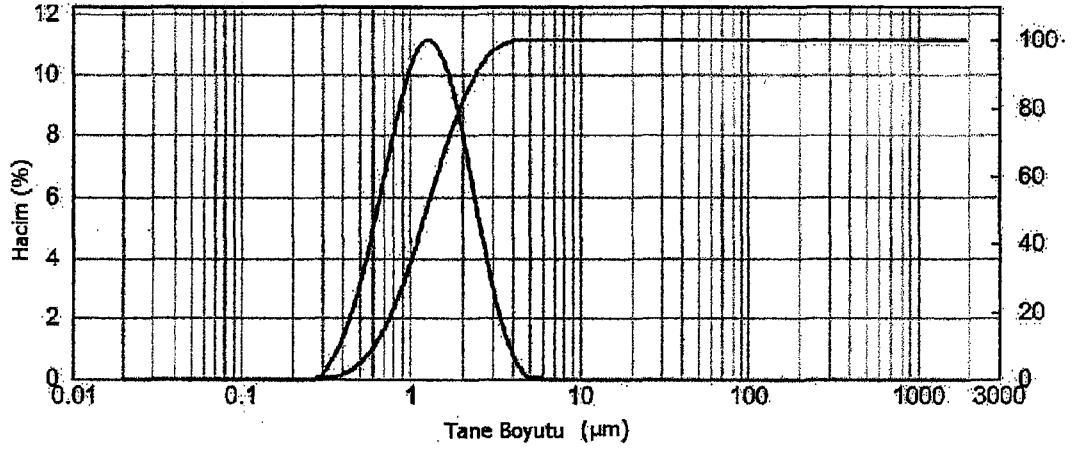
Şekil 7.3. Aksenal değirmende 1 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı.



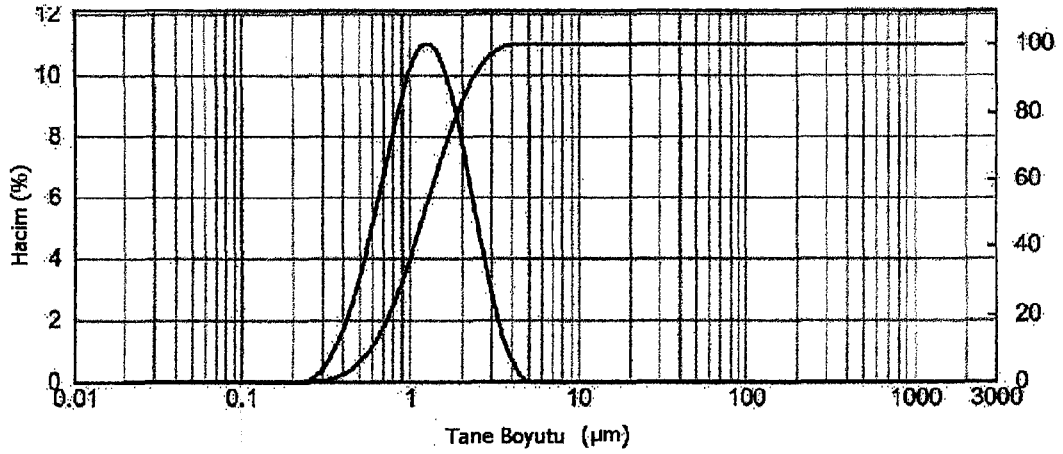
Şekil 7.4. Eksenel değirmende 1^{1/2} saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı.



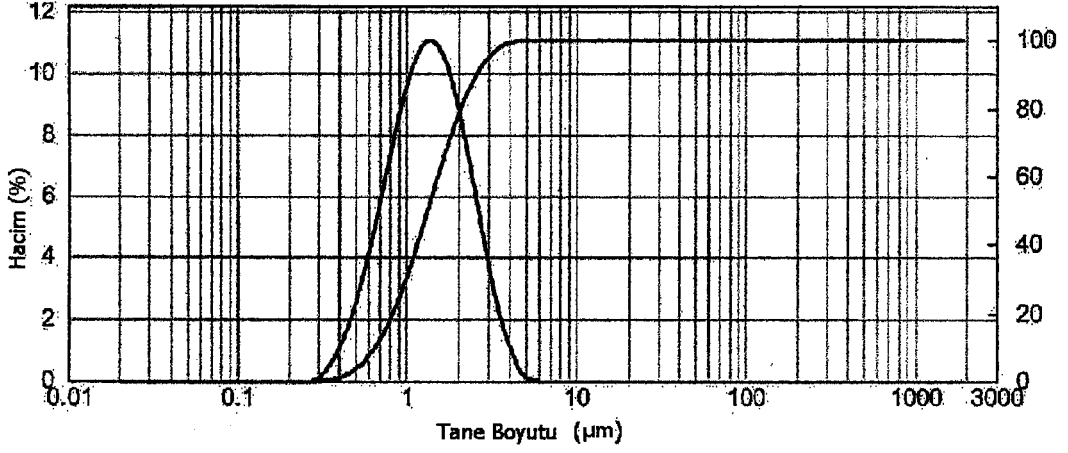
Şekil 7.5. Eksenel değirmende 2 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı.



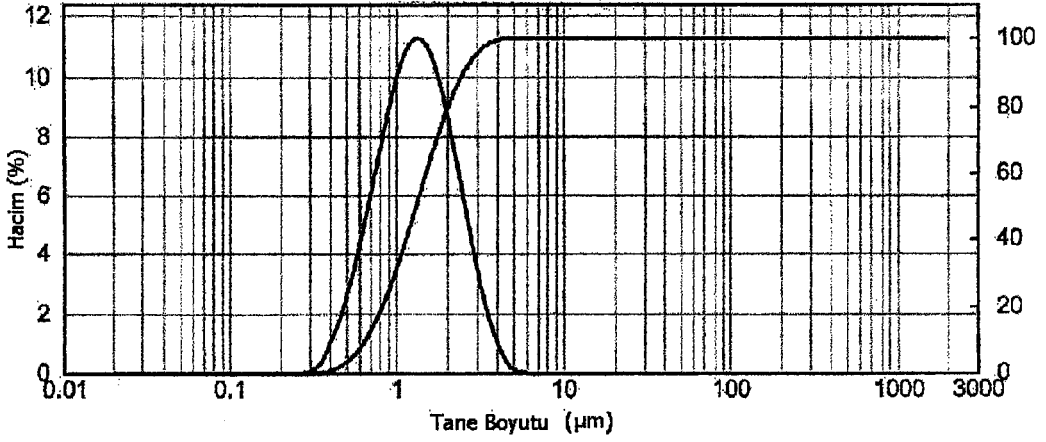
Şekil 7.6. Eksenel değirmende $2\frac{1}{2}$ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı.



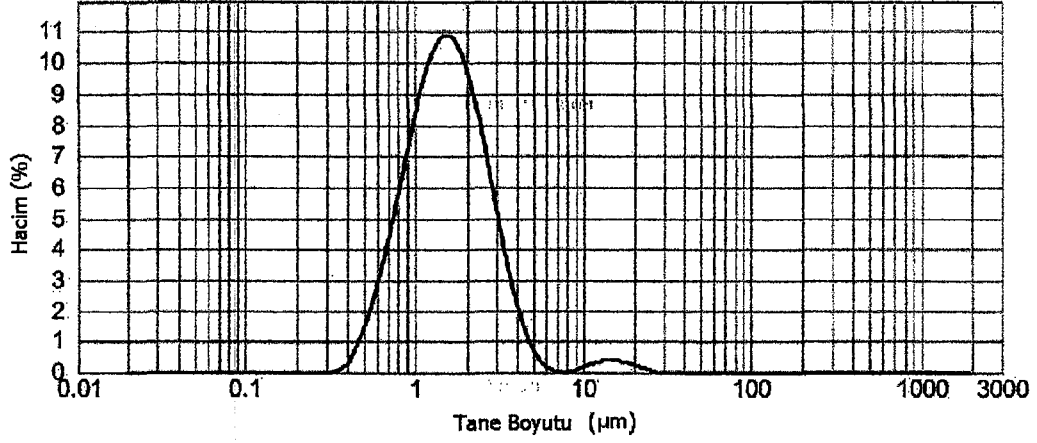
Şekil 7.7. Eksenel değirmende 3 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı



Şekil 7.8. Aksenal değirmende $3\frac{1}{2}$ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı.



Şekil 7.9. Aksenal değirmende 4 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı

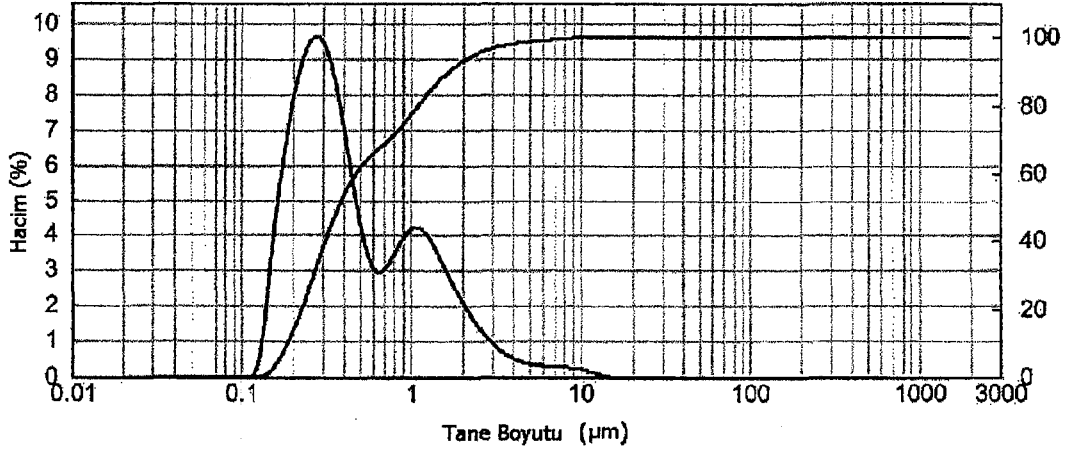


Şekil 7.10. Eksenel değirmende 4^{1/2} saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı

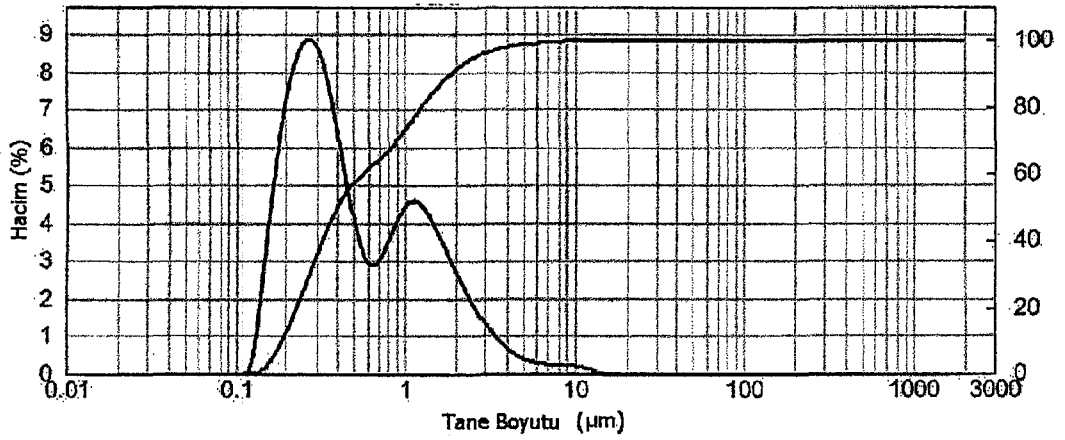
Çizelge 7.1. Eksenel değirmende öğütme sonuçları

Öğütme Süresi (saat)	d(0,10)	d(0,50)	d(0,90)
1/2	0,191	0,404	1,855
1	0,213	0,693	2,132
1 ^{1/2}	0,601	1,248	2,461
2	0,475	1,066	2,188
2 ^{1/2}	0,602	1,231	2,393
3	0,627	1,256	2,436
3 ^{1/2}	0,665	1,342	2,596
4	0,666	1,320	2,540
4 ^{1/2}	0,767	1,540	3,121

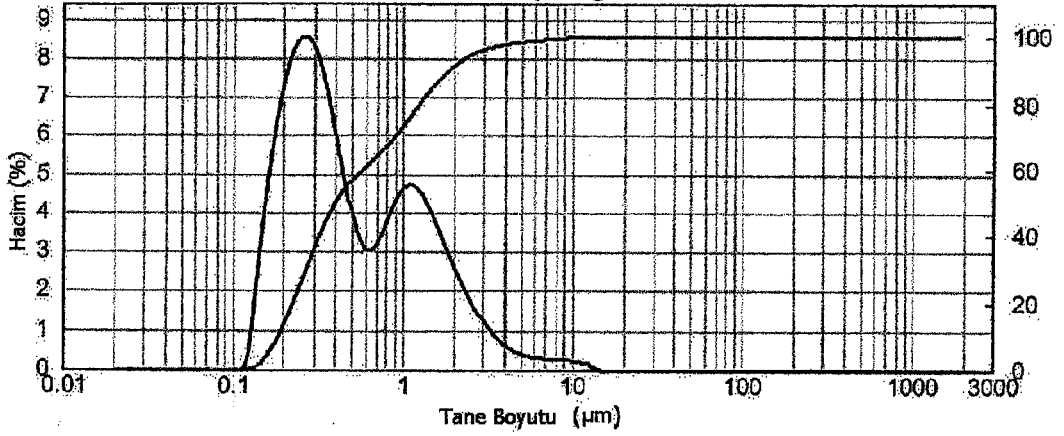
Alümina hazır granüllerin tane boyutunun küçültülmesi için önce eksenel değirmende öğütme yapılmıştır. Farklı sürelerdeki öğütmeler arasında çok farklılık yoktur (Şekil 7.11.-7.13.), (Çizelge 7.2.) Artan süre ile birlikte ortalama tane boyutunda önemli bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 7.11. Eksenel değirmende $1/2$ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı



Şekil 7.12. Eksenel değirmende 1 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı

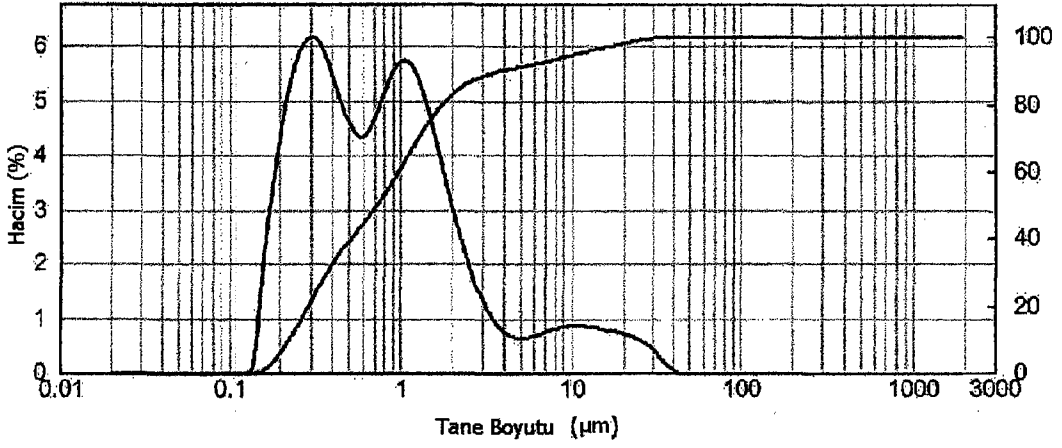


Şekil 7.13. Eksenel değirmende 1½ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı

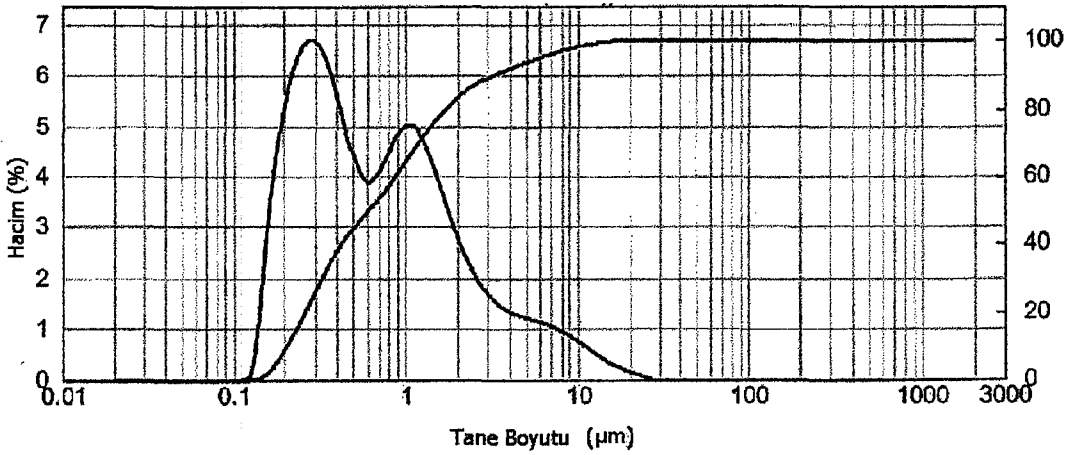
Çizelge 7.2. Eksenel değirmen öğütme sonuçları

Öğütme Süresi (saat)	d(0,10)	d(0,50)	d(0,90)
½	0,190	0,379	1,712
1	0,191	0,406	1,929
1½	0,187	0,409	1,900

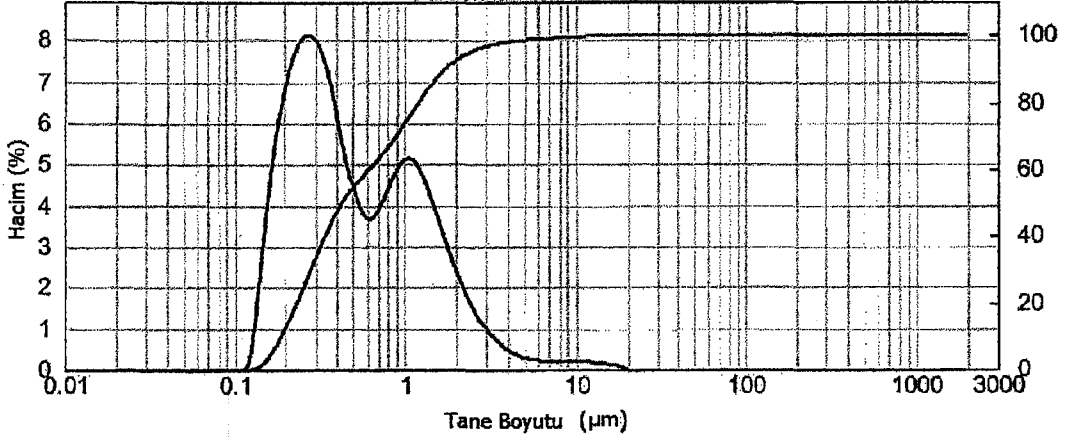
Alümina granüllerin tane boyutunda eksenel değirmendeki öğütme esnasında önemli bir değişme olmadığı için attritör değirmende denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde tek dağılım elde edilememiştir (Şekil 7.14-7.17.), (Çizelge 7.3.). Alüminanın kolay aglomera olması öğütme ve tane boyut ölçümü sırasında problem olmuştur.



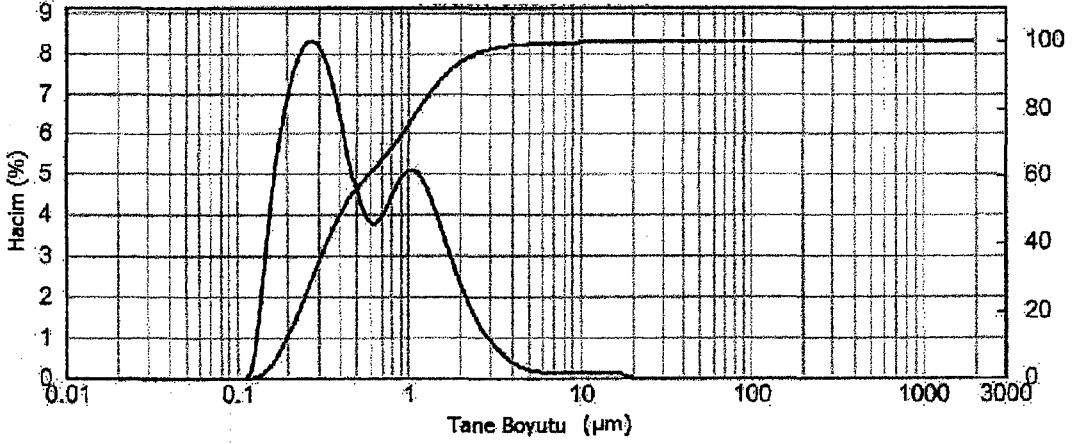
Şekil 7.14. Attritör değirmende $1/2$ saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı



Şekil 7.15. Attritör değirmende 1 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı



Şekil 7.16. Attritör değirmende 1^{1/2} saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı

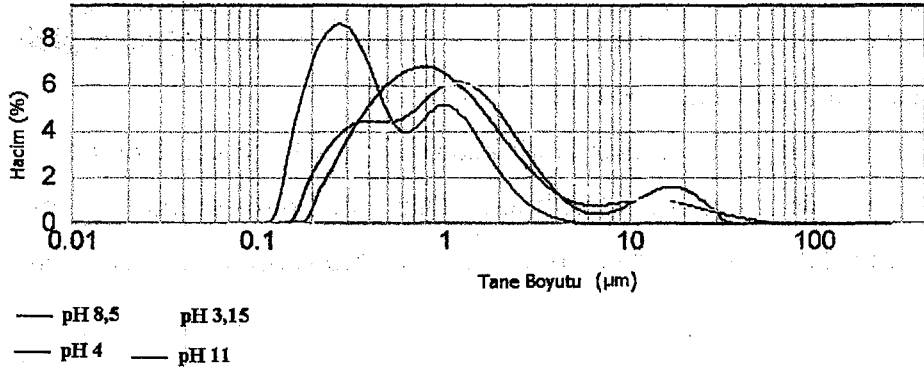


Şekil 7.17. Attritör değirmende 2 saatlik öğütmenin tane boyut dağılımı

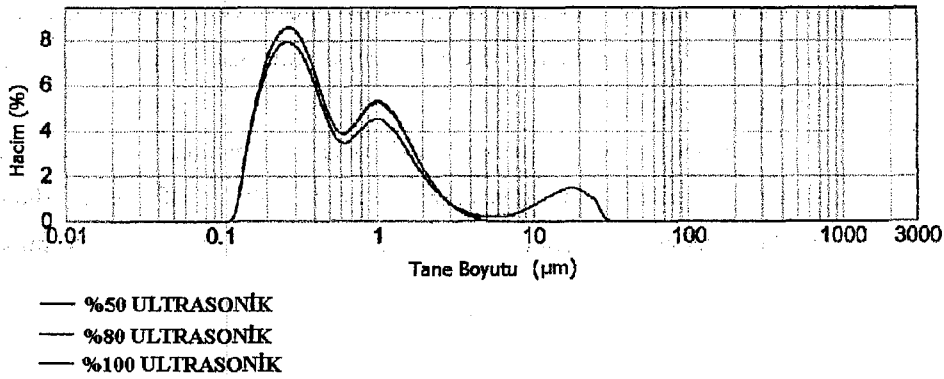
Çizelge 7.3. Attritör değirmen sonuçları

Öğütme Süresi (saat)	d(0,10)	d(0,50)	d(0,90)
1/2	0,229	0,733	3,976
1	0,209	0,618	3,382
1 ^{1/2}	0,191	0,436	1,765
2	0,191	0,427	1,677

Attritör değirmende öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut dağılımlarında çift pik elde edildiği için kararlılığını doğrulamak amaçlı farklı pH'larda ölçümler alınmıştır. Değirmenden alınan numunelerin pH değeri 8,5'dir. Bunun içine asit ve baz ilave edilerek pH 3.15, 4, 9, 10, 11'e getirilerek tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Düşük ve yüksek pH'larda aglomerasyonun arttığı belirlenmiş ve bu sonuçlar doğrultusunda tozların değirmen çıkışında kararlı gözlenmiştir (Şekil 7.18). diğ er bir denemede ise ultrasonik değ erinin etkisi araştırılmıştır. Değirmenden alınan numunelerin tane boyut ölçümü sırasında ölçüm cihazının üzerindeki ultrasonik değ eri %50, %80 ve %100 değ erine getirilerek tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Tane boyut ölçüm sonuçlarında %100 ultrasonik değ erinde aglomeraların arttığı, diğ erlerinde ise önemli bir değ iş iklik olmadığı belirlenmiştir (Şekil 7.19).

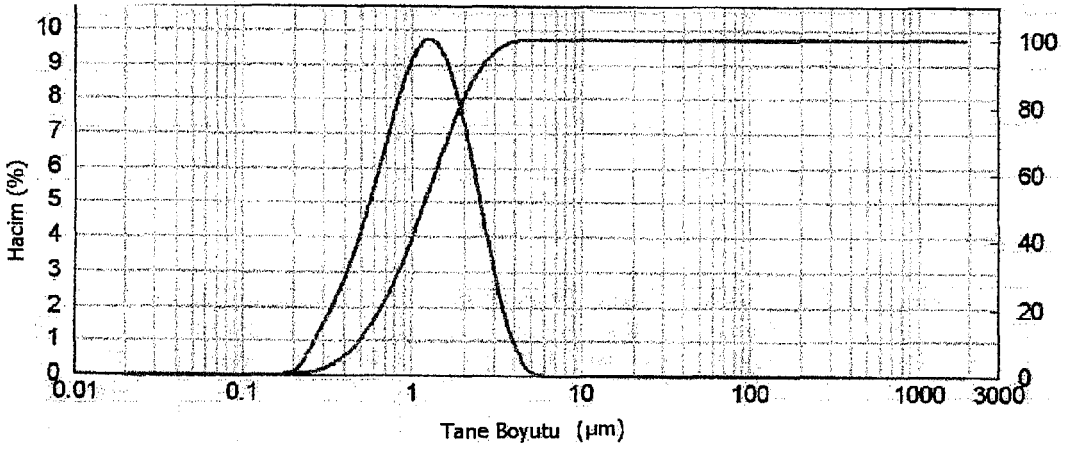


Şekil 7.18. Farklı pH değ erlerindeki tane boyut dağılımı

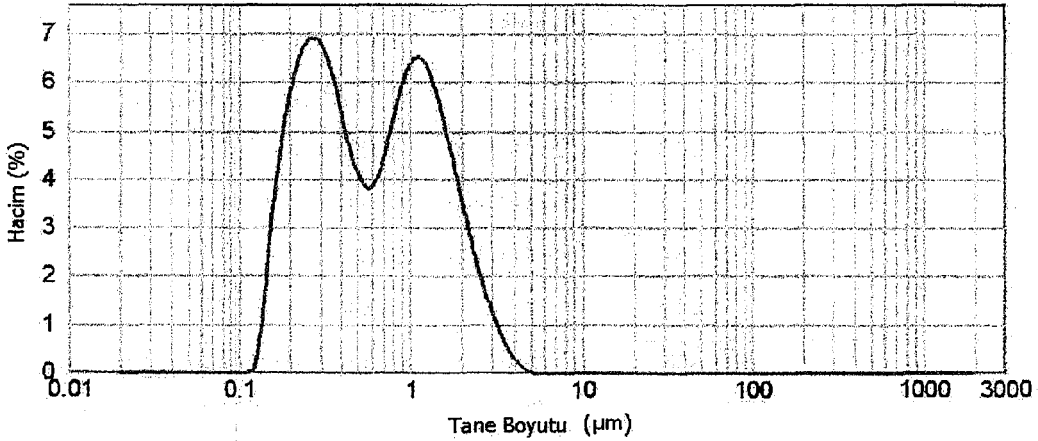


Şekil 7.19. Farklı ultrasonik değ erlerde tane boyut dağılımı

Attritör değirmende $1^{1/2}$ ve 2 saatlik tane boyut ölçüm sonuçları (d_{50}) birbirine benzerdir. Bu nedenle $1^{1/2}$ saatlik öğütme sonucu esas alınarak tane boyutunun belirlenmesinde aglomeraları engellemek için tane boyut ölçüm cihazının haznesine darvan C ilave edilerek ölçüm yapılmıştır. Böylelikle tek dağılımlı yaklaşık (d_{50}) $1\mu\text{m}$ 'luk sonuç elde edilmiştir (Şekil 7.20). Bu ölçümden yaklaşık 5 dk sonra yapılan ikinci ölçümde alüminanın yine aglomera olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 7.21.).



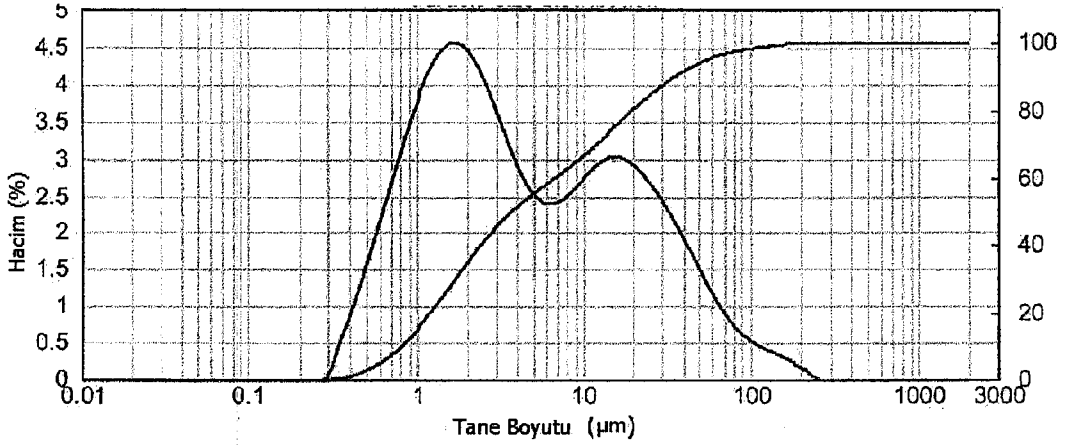
Şekil 7.20. Darvan C ilavesi ile ölçülen tane boyut dağılımı



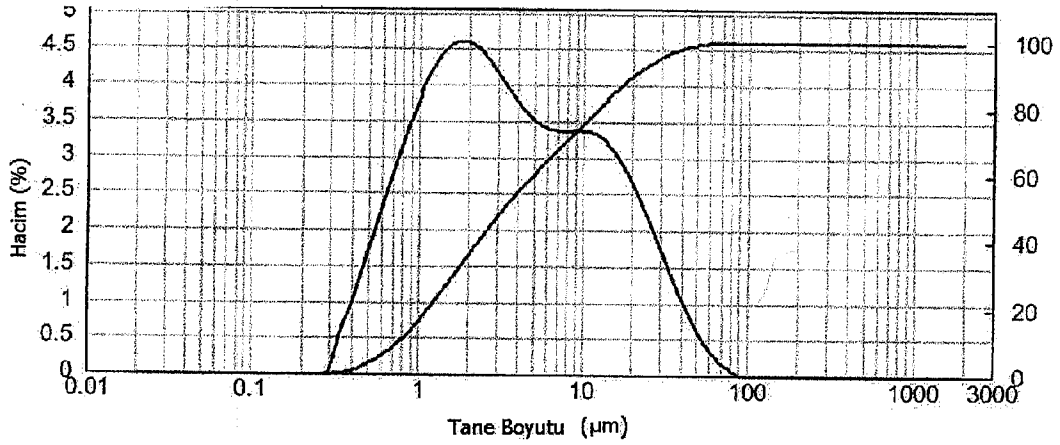
Şekil 7.21. Darvan C ilavesi ile ölçülen tane boyut dağılımı (5 dk sonra)

Alüminanın aglomera olma eğiliminin yüksek olmasından dolayı öğütme sonrası PVA ilaveli olarak hazırlanan tozların tane boyut sonuçlarında da çift

dağılım görülmektedir. Çalışmaların başlangıcında ilk PVA ilaveli karışım kurutulduğunda PVA'nın karışımın üst kısmında toplandığı gözlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda karışım PVA ilavesinden sonra kurutma esnasında sık sık karıştırılmıştır. Bu nedenle çift dağılımın, aglomera olan alüminanın dışında iri PVA parçalarından oluşabileceği de düşünülmektedir Ş(ekil 7.22.).



(a)



(b)

Şekil 7.22. (a) Eksenel değirmenden sonra PVA ilaveli tozun tane boyut dağılımı (b) Attritör değirmenden sonra PVA ilaveli tozun tane boyut dağılımı

Farklı değirmenlerde öğütme işlemi yapılmış ve farklı ilaveler (PEG ve PVA) olduğu için numuneler sinterleme sıcaklıklarına göre kodlanmıştır. Bu

kodlamalarda A, B C; 1100, 1200 ve 1300°C'yi, 1 ve 2; sinterleme rejimlerini, E; aksenal değirmeni, A; attritör değirmeni PEG ve PVA ise ilaveleri belirtmektedir.

Çizelge 7.4. Numune Kodları

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Toz/Granül	Öğütme
A _{E1}	1100	Toz	Eksenal Değirmen
B _{E1}	1200	Toz	Eksenal Değirmen
C _{E1}	1300	Toz	Eksenal Değirmen
A _{E2}	500 + 1100	Toz	Eksenal Değirmen
B _{E2}	500 + 1200	Toz	Eksenal Değirmen
C _{E2}	500 + 1300	Toz	Eksenal Değirmen
A _{A1}	1100	Granül	Attritör Değirmen
B _{A1}	1200	Granül	Attritör Değirmen
C _{A1}	1300	Granül	Attritör Değirmen
A _{A2}	500 + 1100	Granül	Attritör Değirmen
B _{A2}	500 + 1200	Granül	Attritör Değirmen
C _{A2}	500 + 1300	Granül	Attritör Değirmen
A _{PEG1}	1100	Granül	Öğütme yok
B _{PEG1}	1200	Granül	Öğütme yok
C _{PEG1}	1300	Granül	Öğütme yok
A _{PEG2}	500 + 1100	Granül	Öğütme yok
B _{PEG2}	500 + 1200	Granül	Öğütme yok
C _{PEG2}	500 + 1300	Granül	Öğütme yok
A _{PVA1}	1100	Granül	Öğütme yok
B _{PVA1}	1200	Granül	Öğütme yok
C _{PVA1}	1300	Granül	Öğütme yok
A _{PVA2}	500 + 1100	Granül	Öğütme yok
B _{PVA2}	500 + 1200	Granül	Öğütme yok
C _{PVA2}	500 + 1300	Granül	Öğütme yok

Sinterlenen numunelerin ilk olarak ağırlık kaybı ve boyut değişimi (6.1.) ve (6.2.) eşikleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Ağırlık kaybı ve boyut küçülmesi artan sıcaklıkla birlikte değişim göstermiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça tanelerin boyun vermesi ve gözeneklerin azalması kolaylaştığından yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe numunelerde % boyut değişim değerleri de artmaktadır. % boyut değişim değerleri Çizelge 7.5.'de verilmiştir.

Çizelge 7.5. % Boyut küçülme değerleri ($\pm 0,2$)

	E ₁	E ₂	PEG ₁	PEG ₂	PVA ₁	PVA ₂	A ₁	A ₂
A	0,94	0,93	0,93	0,94	0,92	0,93	0,95	0,94
B	3,6	3,61	3,69	3,72	3,7	3,71	3,65	3,68
C	7,84	7,85	7,88	7,87	7,85	7,86	7,82	7,84

Numunelere %3 oranında bağlayıcı ilavesi yapılmıştır. Ancak elde edilen sonuçlarda ağırlık kaybı değerleri %3'ün üstünde çıkmıştır ve sanki sıcaklık arttıkça ağırlık kaybında da artış oluyormuş gibi bir sonuç görülmektedir. Numuneler yüksek gözenekliliğe sahip olduğundan tartımlar esnasında nem tutmaları oldukça kolaydır. Bu nedenle %3'den daha fazla ağırlık kaybı gözlenmiştir. Tartım esnasında 1100-1200-1300°C'deki numuneler sırasıyla tartıldığından 1300°C'deki numuneler diğerlerine göre daha uzun sürede etüv dışında kaldığından en yüksek ağırlık kaybı bu grupta görülmüştür. % ağırlık kaybı sonuçları Çizelge 7.6.'de verilmiştir.

Çizelge 7.6. % Ağırlık kaybı değerleri ($\pm 0,2$)

	E ₁	E ₂	PEG ₁	PEG ₂	PVA ₁	PVA ₂	A ₁	A ₂
A	3,67	3,65	3,63	3,67	3,62	3,64	3,67	3,65
B	4,06	4,08	4,05	4,08	4,1	4,09	4,05	4,04
C	4,45	4,43	4,41	4,43	4,49	4,5	4,43	4,45

Numunelerdeki yığınsal ve görünür yoğunluk değerleri Arşimet yoğunluk ölçüm düzeneği kullanılarak ölçülmüş ve (6.3.), (6.4.) ve (6.5.) eşitlikleri kullanılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 7.7. ve 7.8.'de görülmektedir. Katı hal sinterlemede itici güç difüzyondur. Yüksek sıcaklıkta difüzyon kolay olacağından yeterli miktarda sıcaklığın artırılması ile malzeme sinterlenir. Yüksek sıcaklıkta veya küçük taneli yapılarda boyun oluşumu oldukça hızlıdır ve yoğunlaşma meydana gelir. Yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe yoğunlaşma artar. Numunelerin gözenek miktarı azaldıkça yapıdaki boşluk da azalacağından yığınsal yoğunlukta artma beklenmektedir. Sinterleme sıcaklığına göre 1300°C' deki numunelerde gözeneklilik miktarı en az olduğundan bu numuneler en yüksek yığınsal yoğunluk değerine sahiptir.

Görünür yoğunluk değerlerinde çok az da olsa farklılıklar gözlenmiştir. Tartım hataları, madde kayıpları ve yoğunluk ölçüm düzeneğinde yapılan çalışmalar sırasındaki olası hatalar bu farklılıkların sebebi olabilir.

Çizelge 7.7. Yığınsal yoğunluk değerleri (g/cm^3) ($\pm 0,2$)

	E ₁	E ₂	PEG ₁	PEG ₂	PVA ₁	PVA ₂	A ₁	A ₂
A	2,28	2,26	2,43	2,41	2,41	2,39	2,36	2,35
B	2,38	2,33	2,64	2,62	2,64	2,60	2,64	2,55
C	2,58	2,55	2,95	2,93	2,98	2,92	2,98	2,92

Çizelge 7.8. Görünür yoğunluk değerleri (g/cm^3) ($\pm 0,2$)

	E ₁	E ₂	PEG ₁	PEG ₂	PVA ₁	PVA ₂	A ₁	A ₂
A	3,88	3,91	3,82	3,87	3,85	3,82	3,82	3,86
B	3,87	3,92	3,84	3,85	3,84	3,91	3,85	3,86
C	3,85	3,86	3,84	3,89	3,83	3,86	3,86	3,89

Numunelerdeki % açık gözenek miktarı arşimet yoğunluk ölçüm düzeneği kullanılarak ölçülmüş ve ilgili formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 7.6.'de görülmektedir.

% Açık gözenek miktarı değerleri 22-41 arasında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen verilerde sıcaklık arttıkça numunelerin % açık gözenek miktarlarında bir düşüş gözlenmiştir. 1100°C' de sinterlenen numunelerin 1200°C ve 1300°C'deki numunelere göre % açık gözenek miktarının daha fazla olmasının sebebi yüksek sıcaklıkta yapının daha yoğun hale gelmesidir.

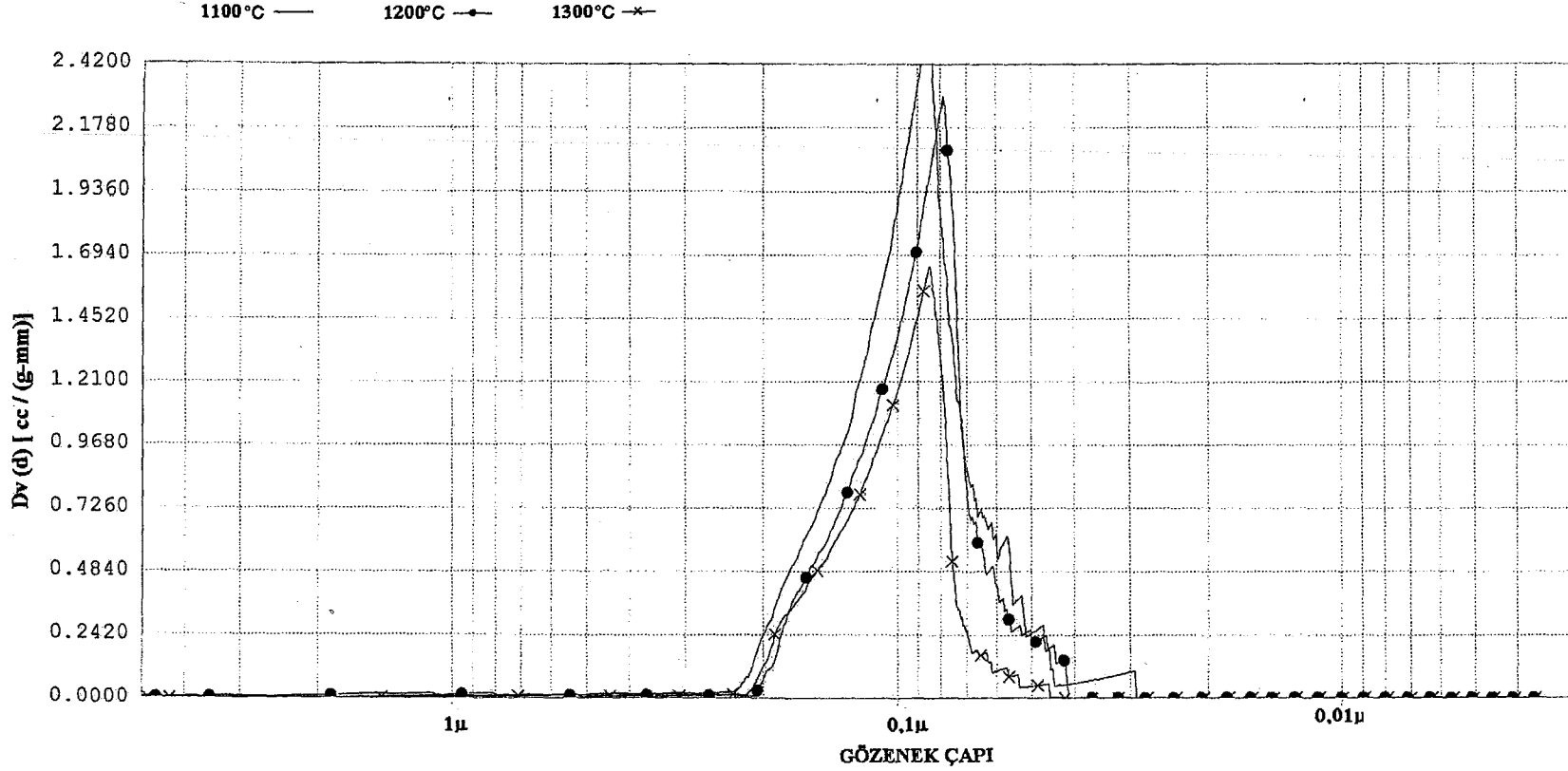
Aynı sıcaklıkta sinterlenen numunelerde granüllerden hazırlanan numunelerin gözeneklilik miktarı daha düşüktür. Bunun sebebi granüllerin tozlara göre daha iyi paketlenmesidir.

Çizelge 7.9. % açık gözeneklilik sonuçları ($\pm 0,2$)

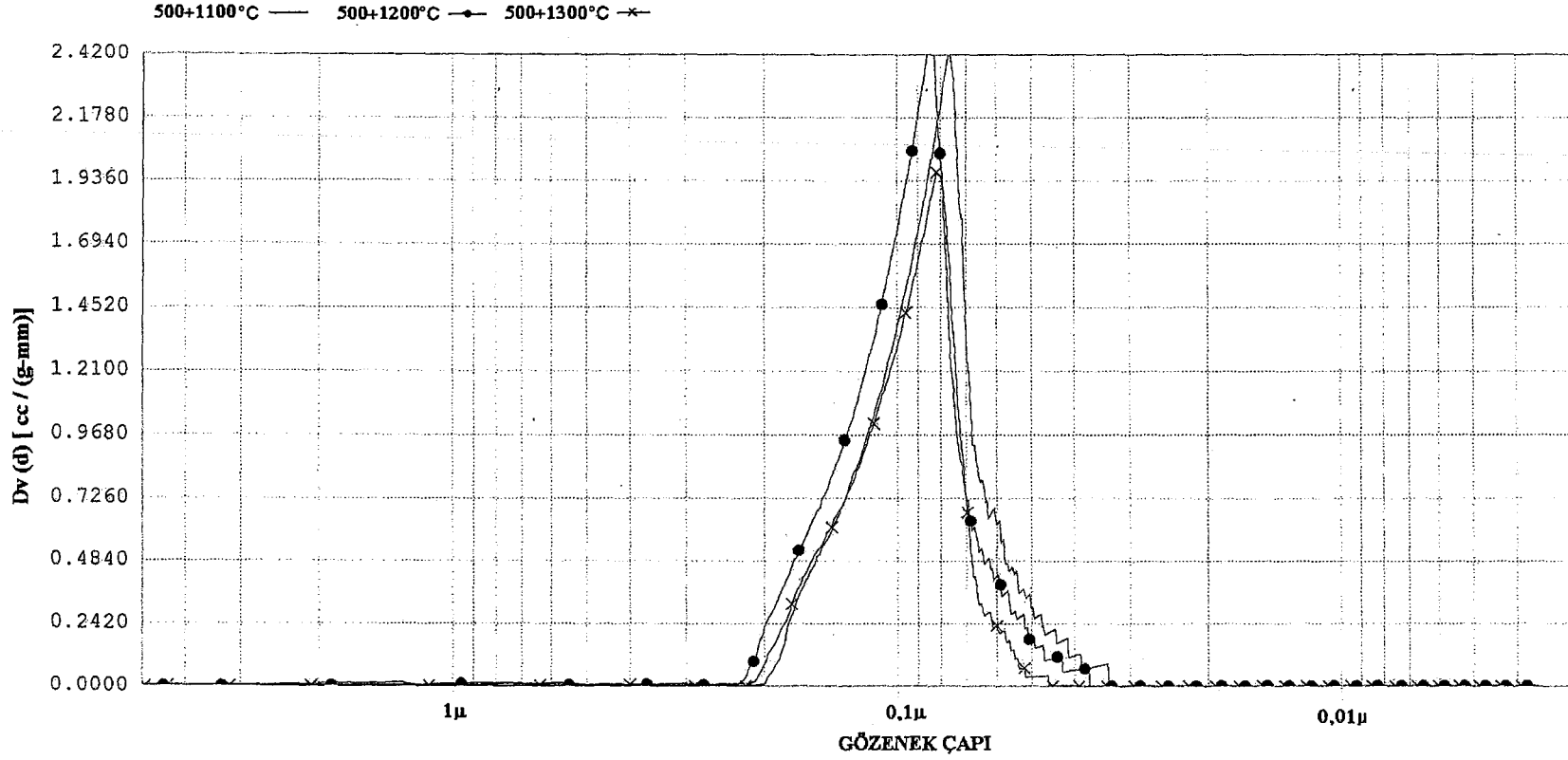
	E ₁	E ₂	PEG ₁	PEG ₂	PVA ₁	PVA ₂	A ₁	A ₂
A	41,4	41,8	37,1	37,5	37,4	37,8	37,4	37,8
B	39,1	39,9	30,9	31,8	31,1	31,7	31,2	31,9
C	32,9	33,6	22,8	23,4	22,7	23,5	22,9	23,4

Wang ve ark. tarafından yapılan çalışmada 0,5 μm ve 2,8 μm toz boyutuna sahip iki farklı alümina tozu kullanılarak hazırlanan numuneler 1100, 1200 ve 1300°C'de sinterlenmiştir. Numunelerde 1100°C'den 1200°C'ye çıkıldığında gözenek boyutunda artış gözlenmiştir. 1200°C'den 1300°C'ye çıkıldığında ise gözenek boyutunda azalma gözlenmiştir. Sinterlenme prosesi esnasında membran kanallarının dönüşümü Rhines'ın topolojik bozulma modeline uyar. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla gerçek kanal çapları sabit kalırken kanalların toplam uzunlukları ve sayıları azalır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla gözenek uzunluğunun azalmasından dolayı membranların gözenek boyutu artar. Bu nedenle sinterleme sıcaklığının artmasıyla su geçirgenliği önce artar ve sinterleme sıcaklığının dönüm noktasından sonra su geçirgenliği artar. Wang tarafından yapılan bu çalışmada da porozimetre kullanılarak elde edilen sonuçlara paralel olarak numunelerde su geçirgenliği artmış ve 1300°C'lik sinterleme sıcaklığından sonra su geçirgenliğinde azalma gözlenmiştir [31].

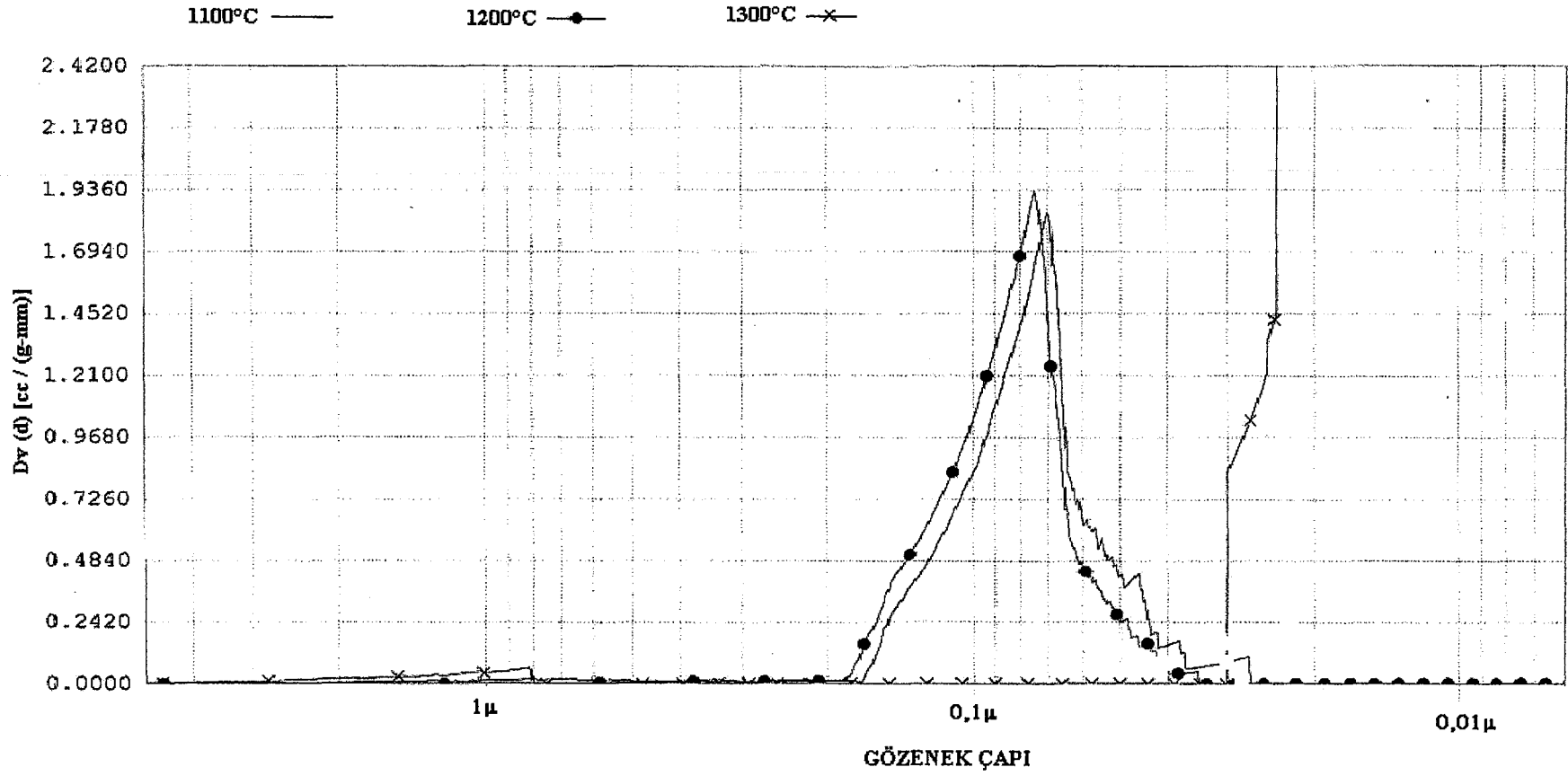
Gözenek boyut dağılımını belirlemek için kullanılan civalı porozimetre sonuçları Şekil 7.23.-7.30.'de verilmiştir. Porozimetre sonuçlarında sıcaklık arttıkça gözenek miktarının azaldığı görülmektedir. Ayrıca sıcaklık arttıkça sinterleme ve tanelerin boyun vermesi olayı arttığından numunelerde gözenek boyutu küçülmüştür. Öğütme işlemlerinde meydana gelen çift dağılımlar nedeniyle tozlardan hazırlanan numunelerde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak birbirini takip eden sonuçlar net bir şekilde elde edilememiştir. Granüllerden hazırlanan numunelerde ise daha iyi paketlenmesi yapıdaki gözenekliliği de etkilemiş ve sıcaklıkla birlikte sonuçlar birbirine bağlantılı çıkmıştır. Ayrıca ikinci sinterleme rejimi ile birlikte gözenek hacmindeki değişim artmıştır. Şekil 7.29-30. daki porozimetre sonuçlarında da görüldüğü gibi 1100°C'deki PVA numunesinin gözenek hacim değişimi 0,1µm gözenek boyutu için ilk fırın rejiminde yaklaşık 0,968 iken ikinci fırın rejiminde bu değer 1,452'ye yükselmiştir.



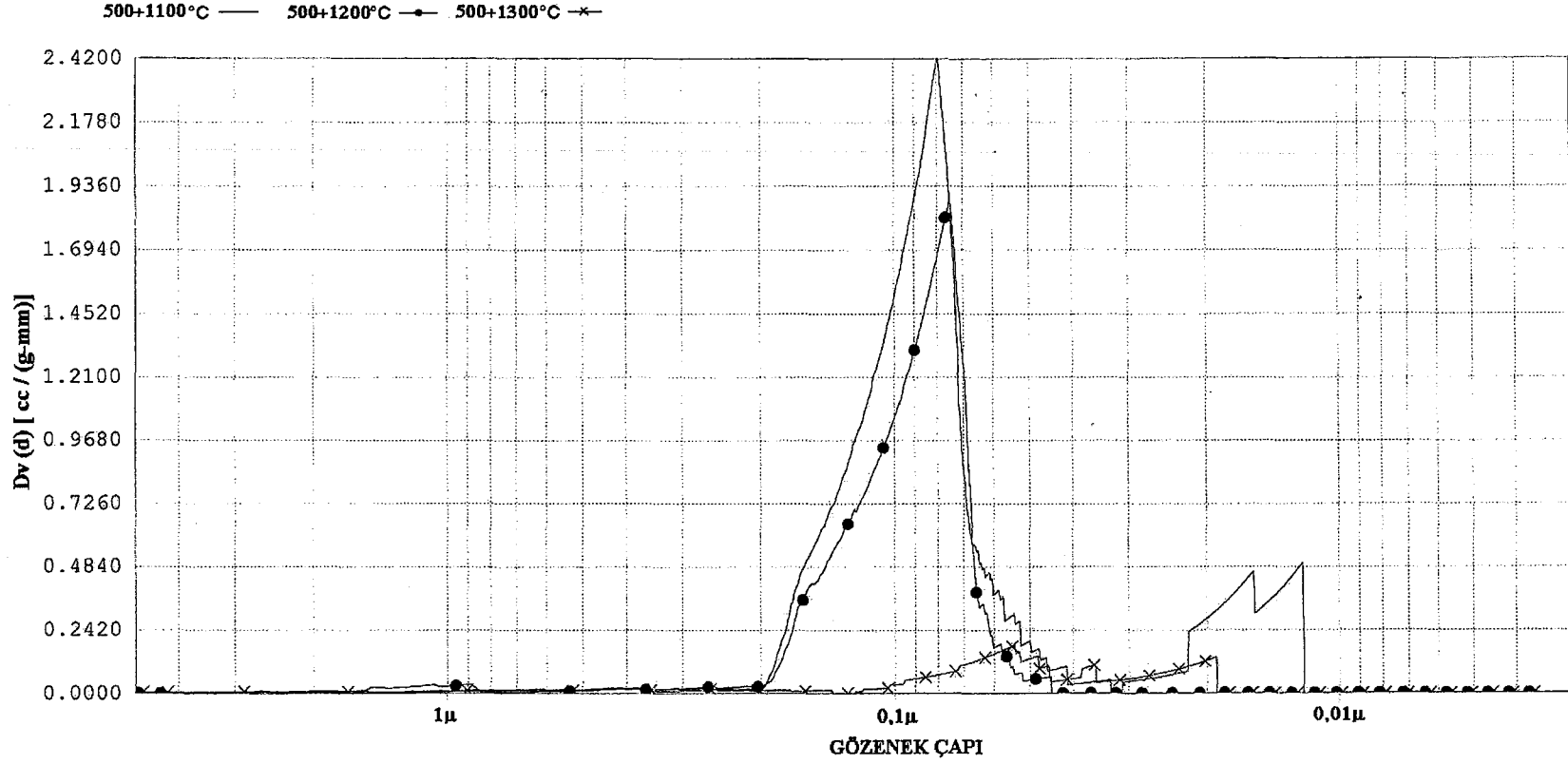
Şekil 7.23. Eksenel değirmende öğütülen tozlardan hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları



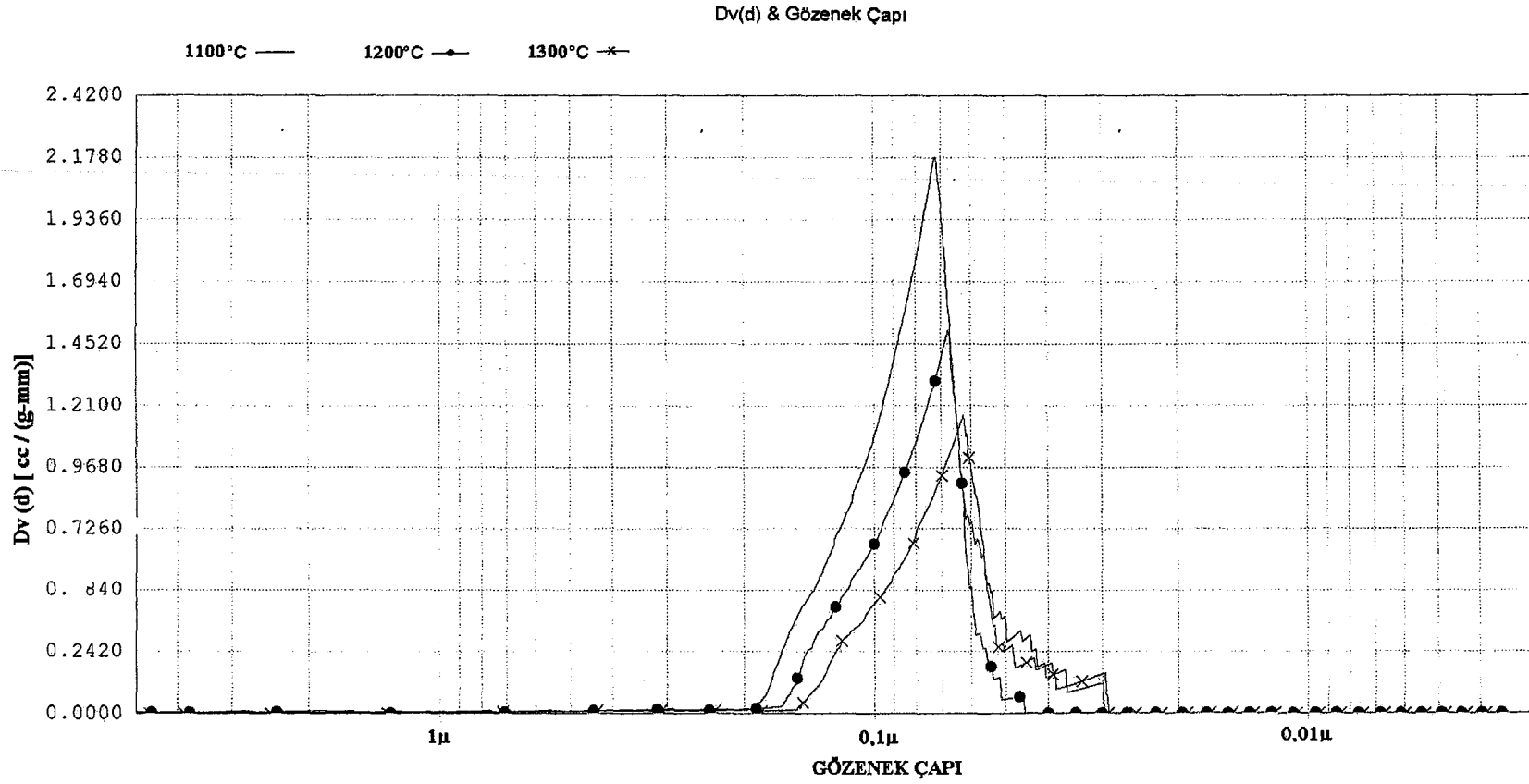
Şekil 7.24. Aksel değirmende öğütölen tozlardan hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları



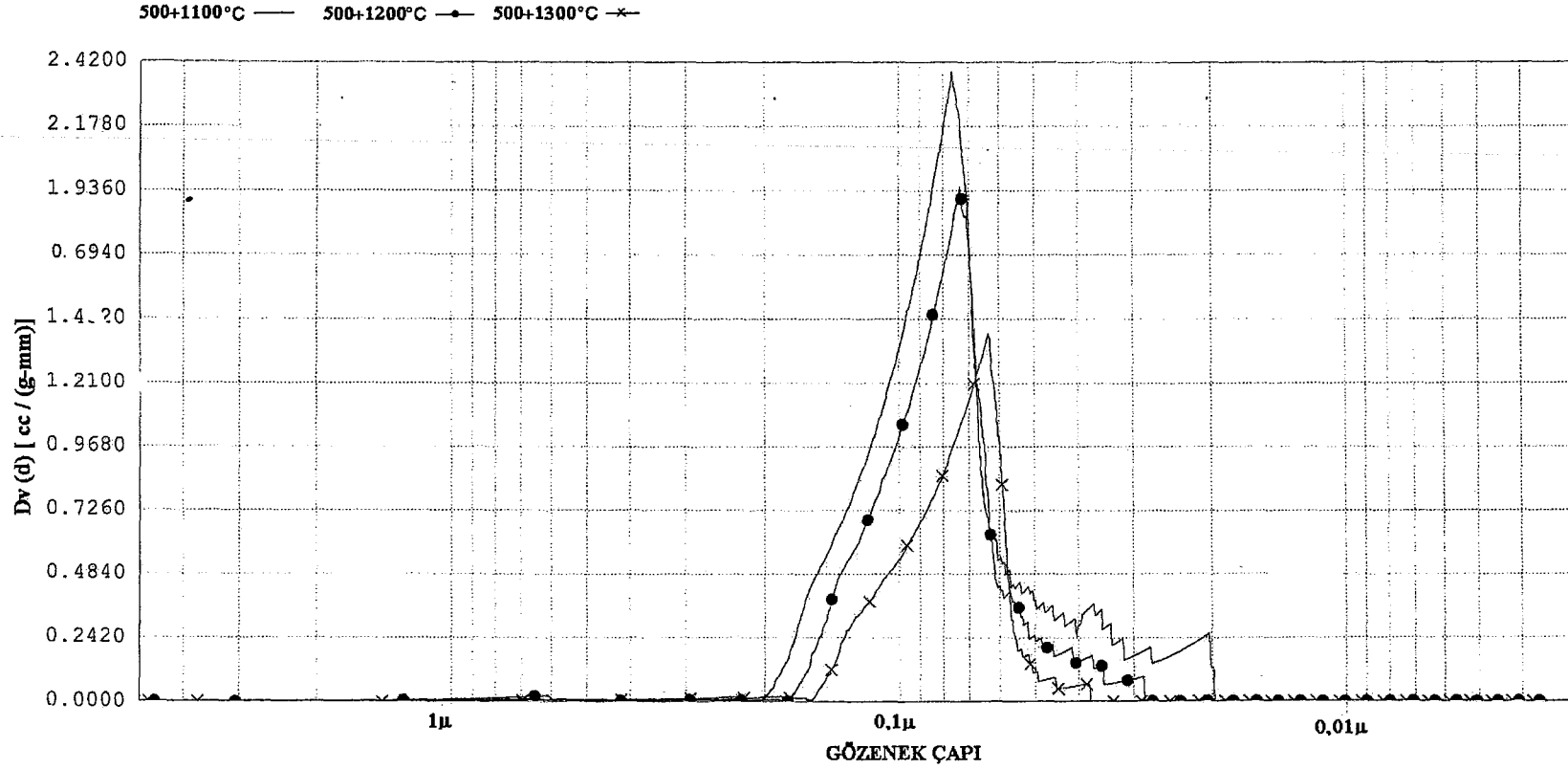
Şekil 7.25. Attritör değirmende öğütülen granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları



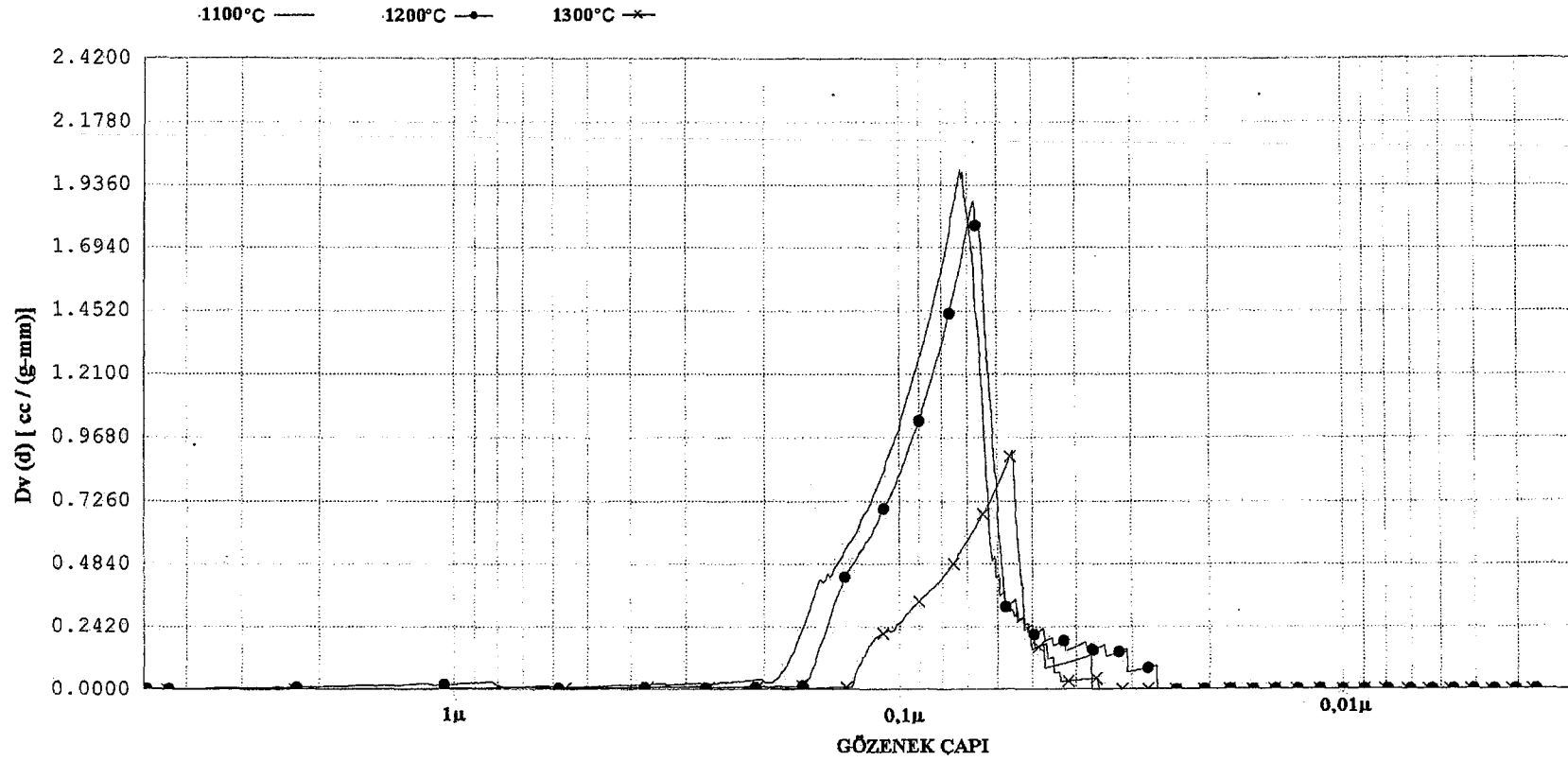
Şekil 7.26. Attritör değirmende öğütülen granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları



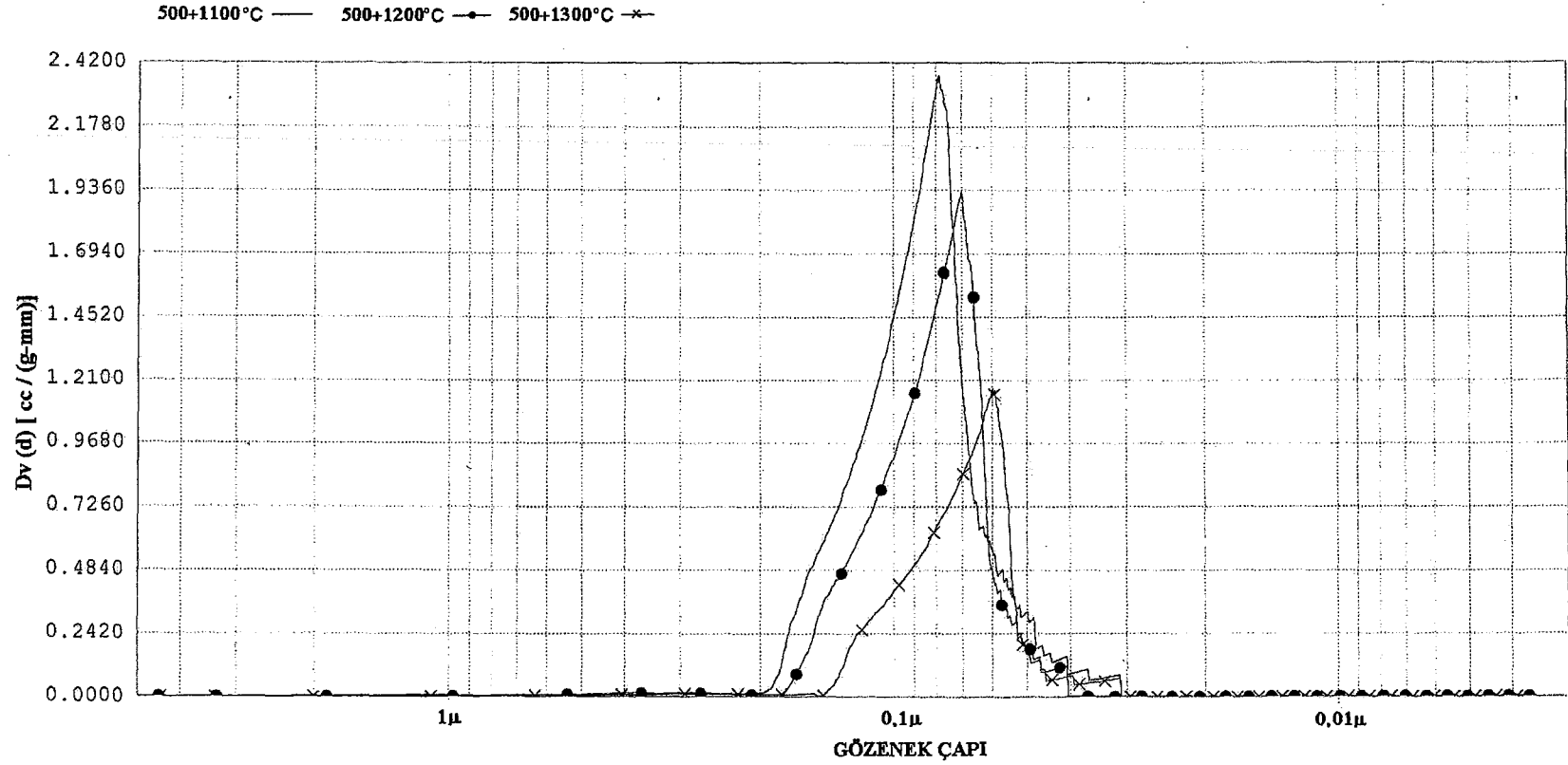
Şekil 7.27. PEG ilaveli granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları



Şekil 7.28. PEG ilaveli granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları



Şekil 7.29. PVA ilaveli granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları



Şekil 7.30. PVA ilaveli granüllerden hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası porozimetre sonuçları

Numunelerin su geçirgenlik sonuçları Çizelge 7.10.-7.12.'de verilmiştir. Geçirgenlik deneyi esnasında numunelerden bazıları kırılmıştır.

Yeterli geçirgenlik için membran yapısının belirli miktarda gözenekliliğe sahip olması gerekir. Ancak yapıdaki gözeneklilik elastik modül, dayanım, sertlik ve tokluk gibi mekanik özelliklerin azalmasına sebep olur. Ayrıca gözenekli seramiklerin kırılması taneler arasında olduğundan gözenekliliğin artmasıyla kırılma enerjisi azalır [32,33].

Mekanik özelliklerle ilgili yapılan çalışmalarda Ryshkewitch [34] gözenekliliğin artmasıyla dayanımın azaldığını bulmuştur ve gözeneklilikte hacimce %10'luk artışın, dayanımdaki ilk değerlerden %50'lik bir azalmaya sebep olduğunu belirtmiştir [34]. Kırılan numuneler %39-41 arasında gözenekliliğe sahiptir ve bu nedenle mekanik dayanımlarının diğerlerine göre daha düşük olduğu söylenebilir. Gözenekliliğin yanı sıra bu gözenekliliğin homojen olup olmaması da mekanik dayanımı etkilemektedir. Homojen dağılımlı küçük gözeneklere sahip seramikler aynı miktarda ancak düzensiz dağılımlı gözeneklere sahip seramiklerden daha sert, dayanıklı ve toktur; ayrıca daha yüksek kırılma enerjisine sahiptir [34,35].

Mekanik dayanımı arttırmak için pek çok çalışma yapılmaktadır. Luyten ve ark. [36,37] tarafından yapılan çalışmada altlıklar geleneksel ve RBAO (Reaksiyon Bağlı Alüminyum Oksit) yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlarda RBAO yöntemi kullanılan numunelerin geleneksel yöntemle göre daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu gözlenmiştir [36,37].

Verweij ve ark. [38] tarafından yapılan çalışmada koloidal proses ve kuru presleme yöntemiyle hazırlanan alümina membran altlıklarının geçirgenlik ve çekme dayanımı ölçülmüştür. Farklı yöntemlerle elde edilen numunelerde paketlenmenin homojen olup olmaması sinterlenmiş ürünün özelliklerini etkilediği ifade edilmektedir. Sonuçlarda koloidal teknik kullanılarak elde edilen numuneler kuru preslemeye göre daha yüksek çekme dayanımı ve daha düşük geçirgenliğe sahiptir olduğu görülmüştür. Bunun nedeni; koloidal teknikle üretilen numunede daha az son gözeneklilik ve daha homojen tane paketlenmesi olmasıdır. Tane paketlenmesindeki homojensizlik her zaman daha yüksek

geçirgenliklere sebep olur çünkü, sıvı daha büyük gözenek kanallarından geçmeyi tercih edecektir [38].

Numuneler kendi aralarında karşılaştırıldıklarında granül haldeki tozlardan basılan numunelerde tane paketlenmesi daha iyi olduğundan diğerlerine göre düşük geçirgenlik gözlemlenmiştir. Çizelge 7.10.'daki B_{PVA2} ve B_{A2} örnekleri karşılaştırıldığında aynı gözenek miktarına sahip olmasına rağmen farklı su geçirgenlikleri elde edilmiştir. Bunun nedeni öğütme esnasında oluşabilecek aglomeralar aynı gözeneklilik miktarında yüksek geçirgenliğin oluşmasına sebep olabilmektedir. Diğer peletlerde ise sıcaklık arttıkça, gözenekliliğin azalmasıyla geçirgenlik değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Su geçirgenlik ölçümlerinde basınç arttıkça geçen su miktarı da basınç değerlerine paralel olarak artmıştır.

Çizelge 7.10. 1 bar'da numunelerin su geçirgenlik sonuçları (mL)

	E ₁	E ₂	PEG ₁	PEG ₂	PVA ₁	PVA ₂	A ₁	A ₂
A	KIRILDI	KIRILDI	7,5	8,1	7,8	8,2	8,7	10
B	KIRILDI	KIRILDI	6,3	6,7	6,0	6,9	6,3	7,3
C	9	9,6	3,4	3,7	3,3	3,7	3,5	3,9

Çizelge 7.11. 1,5 bar'da numunelerin su geçirgenlik sonuçları (mL)

	E ₁	E ₂	PEG ₁	PEG ₂	PVA ₁	PVA ₂	A ₁	A ₂
A	KIRILDI	KIRILDI	11,14	12,15	11,65	12,3	13,05	15,53
B	KIRILDI	KIRILDI	9,36	9,95	9,12	10,2	9,45	10,95
C	13,3	13,8	4,97	5,31	4,95	5,48	5,23	5,85

Çizelge 7.12. 2 bar'da numunelerin su geçirgenlik sonuçları (mL)

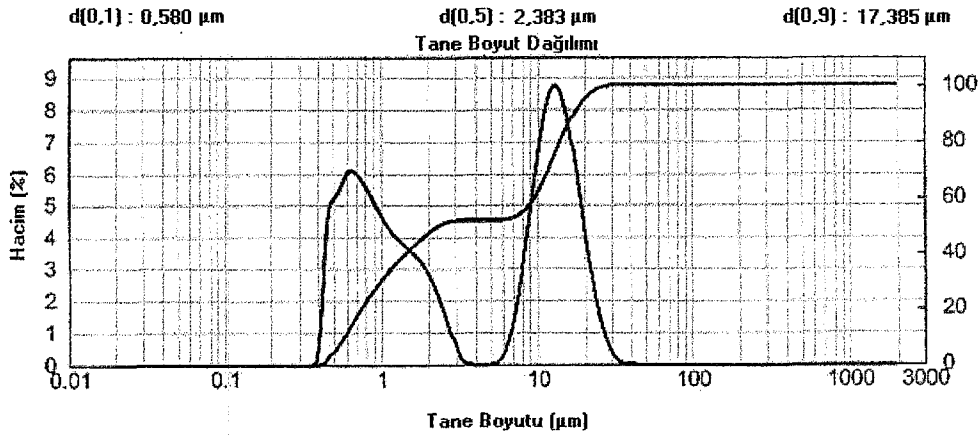
	E ₁	E ₂	PEG ₁	PEG ₂	PVA ₁	PVA ₂	A ₁	A ₂
A	KIRILDI	KIRILDI	15,22	16,56	15,53	16,42	16,87	21,3
B	KIRILDI	KIRILDI	12,24	13,79	11,64	12,91	13,71	14,46
C	17,24	18,92	6,74	7,59	6,78	7,85	7,13	8,02

Numunelerde geçen su miktarlarına göre eşitlik 6.6 kullanılarak geçirgenlik (k) değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 7.13’de görülmektedir.

Çizelge 7.13. Numunelerin geçirgenlik (k) değerleri.

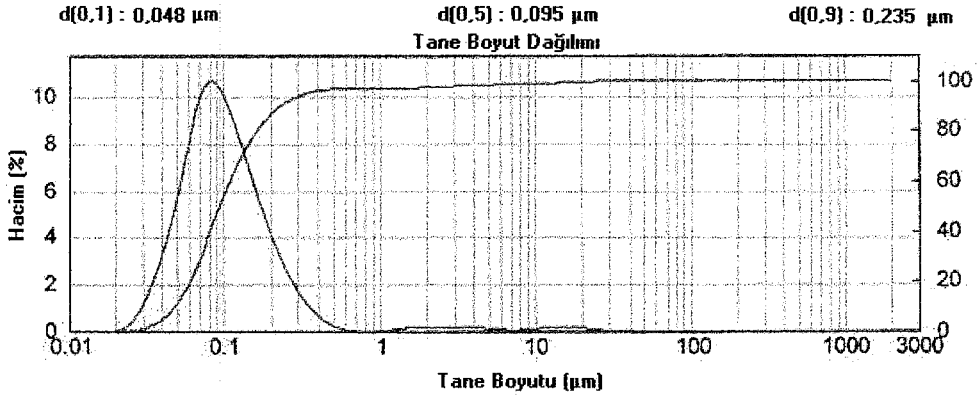
	E ₁	E ₂	A ₁	A ₂	PEG ₁	PEG ₂	PVA ₁	PVA ₂
A	–	–	1,16	1,34	1,0	1,08	1,04	1,08
B	–	–	0,82	0,95	0,82	0,88	0,78	0,9
C	1,14	1,22	0,46	0,50	0,34	0,47	0,42	0,47

Sinterlenmiş örneklerin katı-sıvı ayırımının yapılmasında kullanılacağı düşünüldüğünden su içine ağırlıkça %1 oranında nişasta ilave edilerek geçirgenlik deneyleri yapılmıştır. Numunelerin filtrasyon ölçümlerinde kullanılan nişastanın tane boyut dağılımı Şekil 7.31’de verilmiştir.

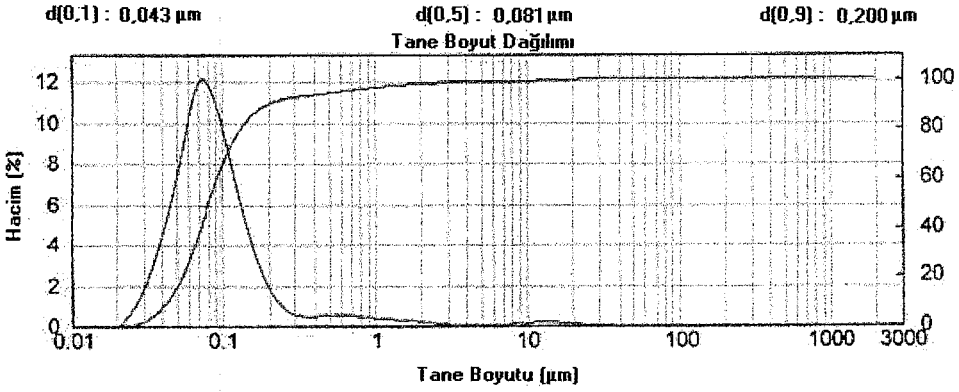


Şekil 7.31. Nişastanın tane boyut dağılımı

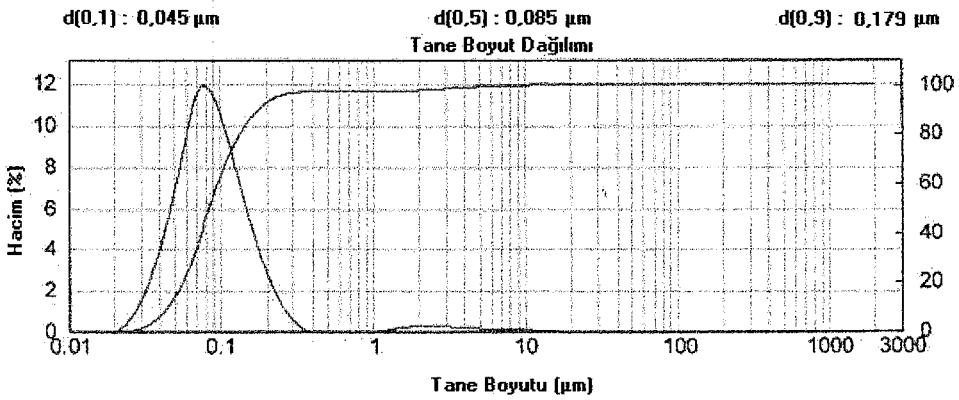
Numunelerin su-nişasta ayırımına ait performans sonuçları Şekil 7.32.-7.34.’da verilmiştir. Gözenek boyutu küçüldükçe numune üstünde kalan miktarda artar. Ölçüm sonrasında membran üstünde kalan miktarlar 1100°C’de sinterlenen numune için %79, 1200°C’de sinterlenen numune için %85 ve 1300°C’deki numune için % 92’dir.



Şekil 7.32. A_{PVA2} kodlu numuneden geçen partiküllerin tane boyut dağılımı



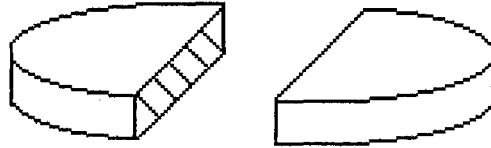
Şekil 7.33. B_{PVA2} kodlu numuneden geçen partiküllerin tane boyut dağılımı



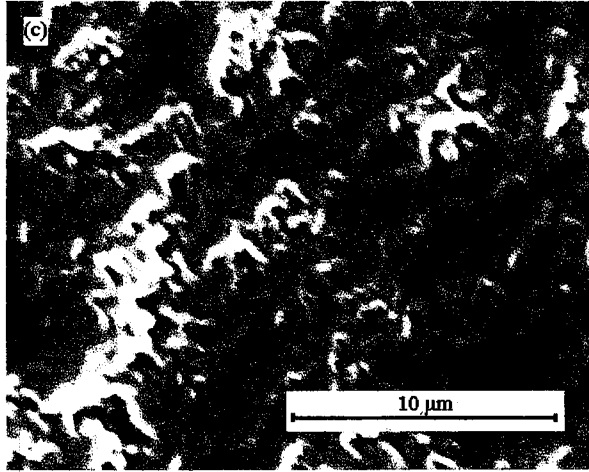
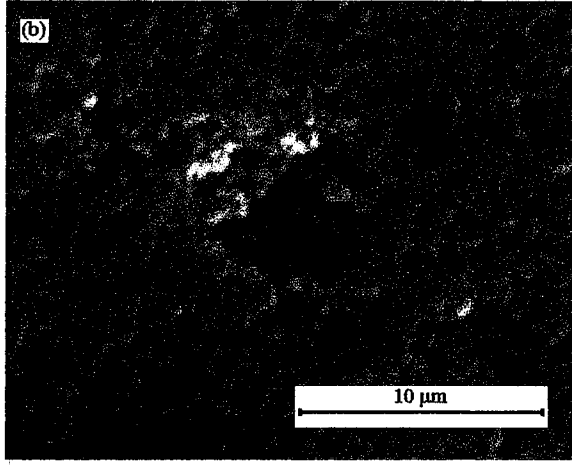
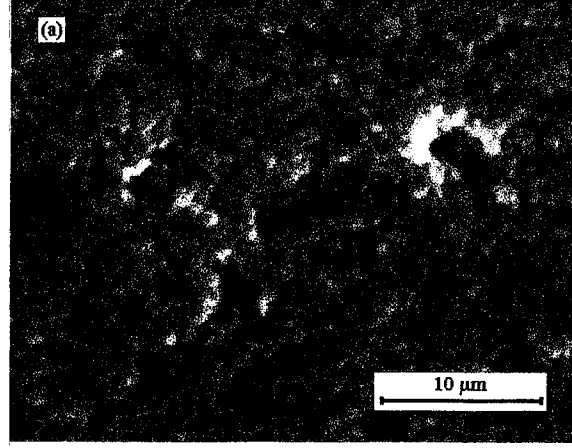
Şekil 7.34. C_{PVA2} kodlu numuneden geçen partiküllerin tane boyut dağılımı

Sinterlenmiş numuneler kesilerek Şekil 7.35.'de görülen kesit taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen görüntülerde incelenen yüzeyde çok az büyük gözenek gözlemlenmiştir. Bu gözenekler 2-5µm boyutları arasında ölçülmüştür (Şekil 7.36.). Büyük gözeneklerin dışında numunelerin bazı kısımlarında çatlakların varlığı tespit edilmiştir. Eğer yapıdaki çatlaklar sürekli ve birbirleriyle bağlantılı olursa numunenin katı partikül tutma performansını olumsuz etkiler. Numune yüzeyinde gözlemlenen çatlaklar sürekli olmadığı için partikül tutma performansını etkilememiştir. Gözenekli seramiklerde kırılma taneler arasında gerçekleşir. SEM görüntülerinde bulunan çatlaklarda taneler arasında ilerlemektedir (Şekil 7.37.).

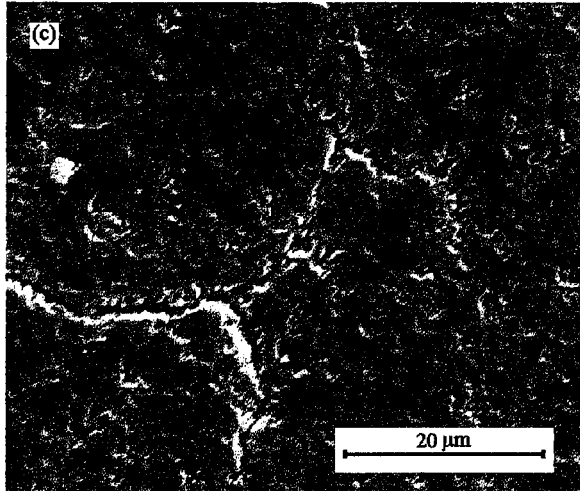
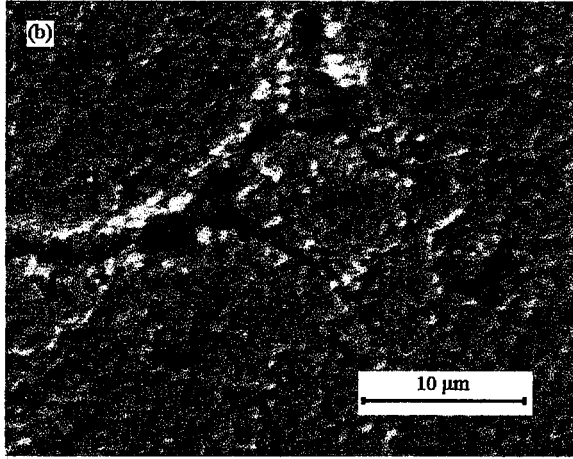
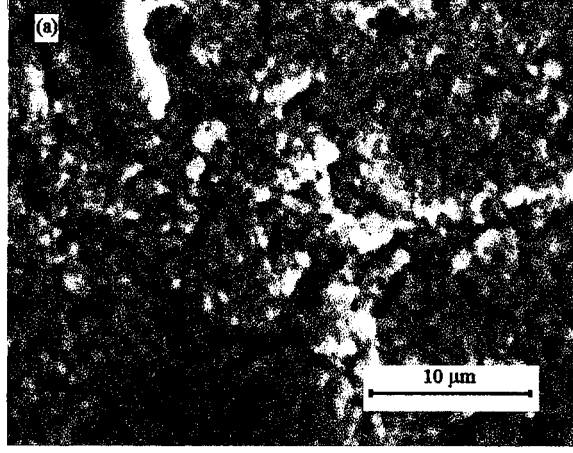
Şekil 7.38.'de A_{PVA2} , B_{PVA2} , C_{PVA2} kodlu numunelerin genel görüntüleri görülmektedir. Numunelerin mikro yapı görüntülerinde sıcaklık arttıkça gözenekliliğin azaldığı görülmektedir. Bunun yanısıra Şekil 7.39.'de farklı fırın rejimlerinde sinterlenen numunelerin mikro yapı görüntülerinde ikinci sinterlenme rejimi ile yapıdaki gözeneklerin daha homojen dağıldığı görülmüştür.



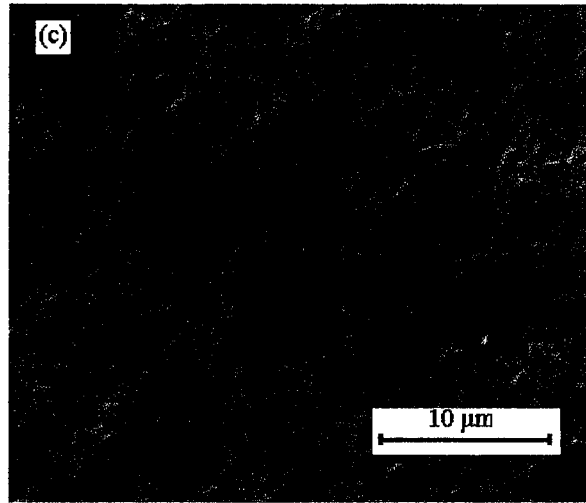
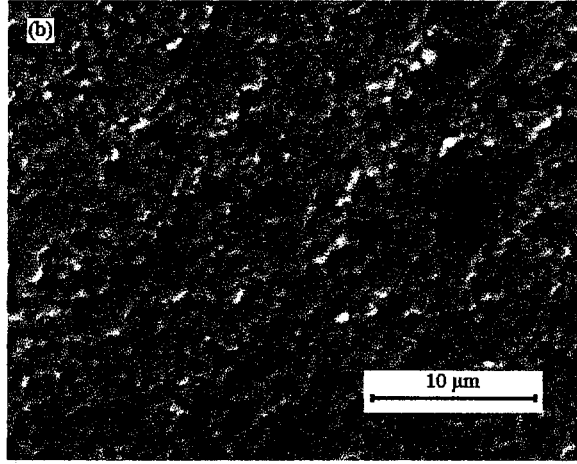
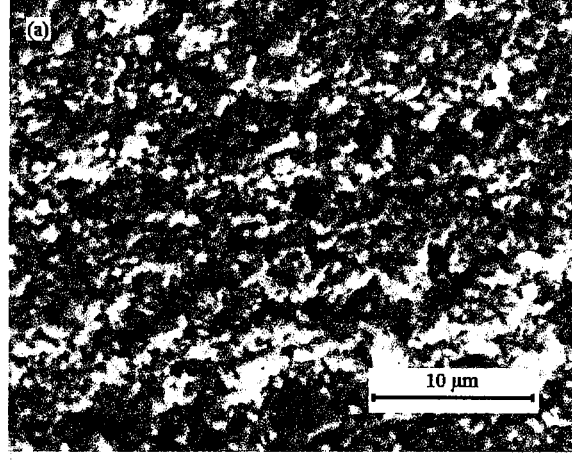
Şekil 7.35. Elektron mikroskobunda incelenen kesit



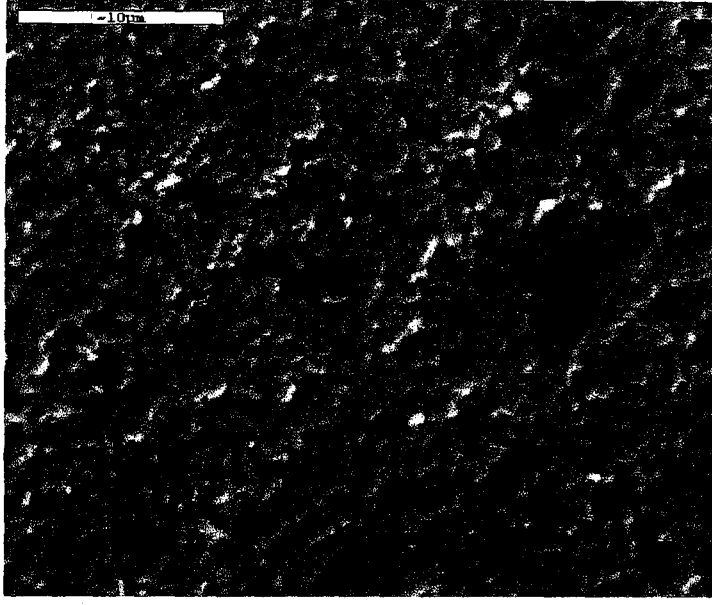
Şekil 7.36. A_{PVAI} (a), B_{PVAI} (b) ve C_{PVAI} (c) numunelerindeki yüzeyindeki büyük gözenekler



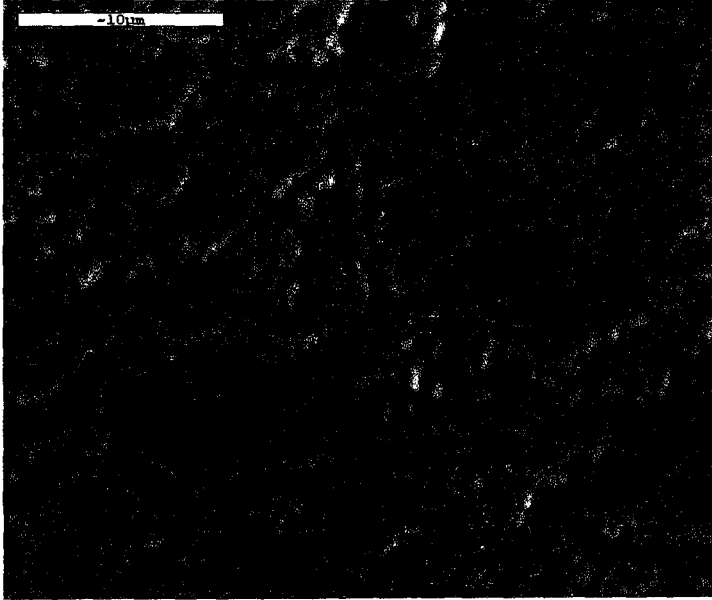
Şekil7.37. A_{PVA1} (a), B_{PVA1} (b) ve C_{PVA1} (c) numunelerindeki çatlak



Şekil 7.38. A_{PVA1} (a), B_{PVA1} (b) ve C_{PVA1} (c) numunelerinin mikro yapı görüntüleri



(a)



(b)

Şekil 7.39. İki farklı sinterleme rejimi sonuçları. (a) B_{PVA1} , (b) B_{PVA2}

8. GENEL SONUÇLAR

Mikrofiltrasyon membran üretmek için yapılan çalışmaların sonucunda:

Öğütme sonuçları:

- Alümina tozu ve granüllerin öğütme süresi arttırıldığında aglomeraların oluştuğu ve aglomeraların boyutunun pH ve ultrasonik değerlerle değiştiği tespit edilmiştir.

Sinterleme sonrası sonuçlar:

- Numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülmesinde artış gözlenmiştir.

- Arşimet prensibine göre yoğunluk belirlendiğinde sıcaklık arttıkça gözeneklilik azaldığından yığınsal yoğunlukta artış tespit edilmiştir.

- Arşimet prensibine göre gözeneklilik miktarının %20-40 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça % açık gözeneklilik miktarı azalmıştır. Cıvalı porozimetre ile yapılan çalışmalarda sinterleme sıcaklık arttıkça gözenek boyutunun ve gözeneklilik miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Öğütme sırasında oluşan aglomeraların homojen gözenek dağılımını etkilediği gözlenmiştir.

- Geçirgenlik düzeneğinde öğütülmüş tozlardan hazırlanan numunelerin MF için gerekli olan basınç aralığında mekanik olarak yetersiz kaldıkları belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça numunelerde gözenekliliğin azalmasıyla birlikte geçirgenlikte azalmıştır. Öğütülmemiş granüllerden hazırlanan numunelerde, tane paketlenmesi daha iyi olduğundan diğerlerine göre düşük geçirgenlik gözlenmiştir.

- Mikrofiltrasyon işleminde numunelerin mikronaltı partikülleri tutma özelliklerini belirlemek amacıyla tane boyutu bilinen nişasta kullanılarak yapılan çalışmalarda numunelerin 1µm üzeri katı partikülleri ayırabilme yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir.

- Elektron mikroskobu çalışmalarında incelenen $APVA_2$, $BPVA_2$, $CPVA_2$ kodlu numunelerin yüzeyinde çok az da olsa 2-5µm arasındaki büyük gözeneklere rastlanmıştır. Ayrıca yüzeyde bazı kısımlarda taneler arasında sürekli olmayan

çatlamlar görülmüştür. Bunların numune hazırlarken olduğu düşünülmektedir. Mikroyapı incelemeleri gözenek miktarı ve porozimetre sonuçlarıyla uyumludur. Farklı sinterleme rejiminde gözenkelerin homojen dağıldığı görülmüştür.

- Farklı şekillendirme yöntemleri ve sinterleme rejimleri ile numunelerin yüksek gözeneklilikte mekanik dayanımını ve geçirgenliğini artırma çalışılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. YELKEN, G., *Preparation and Characterization of Inorganic Membranes by Using Sol-gel Techniques*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, Türkiye (2000).
2. CHARPIN, J., BRGEZ, P. ve VALIN, F., *Inorganic Membranes: Preparation, Characterization, Spesific Applications*, High Tech. Ceramics, **32**, 2211-25 (1987).
3. KOROS, W.J., MA, Y.H. ve SHIMIDZU, T., *Terminology of Membranes and Membrane Process*, J. Memb. Sci., **120**, 149-159 (1996).
4. TOPUZ, B., *The Use and Charahcterization of Composite Alumina, Zirkonia, Silica, Titania Ceramic Membranes in Gas Seperation*, Yüksek Lisans Yezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, Türkiye (2002).
5. GUIZARD, C., JULBE, A., LARBOT, A. ve COT, L., *Ceramic Membrane Processing*, Chemical Processing of Ceramics (Ed. Burtrand, I Lee, Edward, J. A. Pope,), Marcel Dekker Inc, New york, 501-531 (1994).
6. www.fairey.ceramics.com/ccp/microfiltration .
7. GOLDSMITH, Robert, L., *Guest editorial*, J. of Memb. Sci., **39**, 197-201 (1988).
8. www.pcims.com/dsp-product.cfm
9. MUNOZ-AQUADO, M.J., GREGORKIEWITZ, M., *Preparation of Silica-based Microporous Inorganic Gas Seperation membranes*, J. of Memb. Sci., **111**, 7-18 (1996).
10. NAIR, B.N., YAMAGUCHI, T., OKUBO, T., SUMATSU, H., KEIZER, K. ve NAKAO, S., *Sol-gel Synthesis of Molekuler Sieving Silica Membranes*, J. of Memb. Sci., **135**, 237-243 (1997).
11. de VOS R.M., MAIER, W. F. ve VERWEIJ, H., *Improved Performance of Silica Membranes for Gas Seperation*, J. of Memb. Sci., **143**, 37-51 (1998).
12. FUJI, T., YANO, T., NAKAMURA, K. ve MIYAWAKI, O., *The Sol-gel Preparation of Nanoporous Silica Membrane with Controlled Pore Size*, J. of Memb. Sci. **187**, 171-180 (2001).

13. Da COSTA, J. C., LU. G. Q., RUDOLPH, V. ve LIN, Y. S., *Novel Molecular Sieve Silica Membranes: Characterization and Permeation of Single and Two Step Sol-gel Membranes*, J. of Memb. Sci., **198**, 9-21 (2002).
14. VROON Z. A., KEIZER, K., BURGRAF, A. J. ve VERWEIJ, H., *Preparation and Characterization of Thin Zeolite MFI Membranes on Porous Supports*, j. of Memb. Sci., **144**, 65-76(1998).
15. HESIEH, H.P., BHAVE, R. R. ve FLEMING, H. L., *Microporous Alumina Membranes*, J. of Memb. Sci., **39**, 221-241 (1988).
16. GÜNAY, V., AVCI, G. G., SEVİNÇTAV, S. ve BAYKARA, T., *Sol-gel Processing of Ceramic Membrane Layers*, Third Euro-Ceramics (Ed. Duran, P., Fernandez, J. F.), 651-656 (1993).
17. LARBOT, A., FABRE, J. P., GUIZARD, C. ve COT, T., *Inorganic Membranes Obtained by Sol-gel Techniques*, J. of Memb. Sci., **39**, 203-212 (1988).
18. KLEIN, L. C., GALLANGHER, D., *Pore Structure of Sol-gel Silica Membranes*, J. of Memb. Sci., **39**, 123-220 (1988).
19. ERSOY, B. ve GÜNAY, V., *Kil esaslı altlık üzerine Sol-jel Kaplama ve Seramik Membran Üretimi*, III. Seramik kongresi Bildiriler kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, Cilt 2., 215-220 (1994).
20. HUANG, Y., ZHENG, H. ve BALL, I., *Advances in Sol-Gel Technology*, Ceramic Industry, December, 17-20 (2001).
21. RING, Terrya A., *Ceramic Green Body Formation*, Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis, Academic Pres, New York, 638-643 (1996).
22. LARBOT, A., ALAMI-YOUNSSI, S., PERSIN, M., SARRAZIN, J. ve COT, L., *Preparation of γ -Alumina Nanofiltration Membrane*, J. of Memb. Sci., **97**, 167-173 (1994).
23. GRANGEON, A. ve LESCOCHE, P., *Flat Ceramic Membranes for the treatment of Dairy Products: Comparison With Tubular Ceramic Membranes*, Lait **80**, 5-14 (2000).
24. www.sterlitech.com/product/membranes/ceramic/CeramicMembranes.htm

25. www.tcn.zaq.ne.jp/membrane/english
26. www.geafiltration.com/html/markets_applications
27. <http://membrane.rcn.ro/>
28. www.quantachroma.com
29. BALTUS, Ruth E., *Characterization of the pore area distribution in porous membranes using transport measurements*, J. of Memb. Sci., **123**, 165-184 (1997).
30. WANG, P., HUANG, P., NANPING, X., SHI, J., LIN, Y. S., *Effects of sintering on properties of alumina microfiltration membranes*, J. of Memb. Sci., **155**, 309-314 (1999).
31. CIMA, M. J., LEWIS, J. A., DEVOE, A., *Binder Distribution Processes in Ceramic Greenware During Thermolysis*, J. Am. Ceram. Soc., **72** [7], 1192-99 (1989).
32. *Alumina; Processing, Properties and Applications*, Springer-Verlag Inc., New York, 74-102 (1984).
33. WACHTMAN, J. B., *Mechanical Properties of Ceramics*, John Wiley&Sons Inc., 85-97 (1996).
34. GITZEN, Walter H., *Mechanical Properties of Alumina*, Alumina as a Ceramic Material, The American Ceramic Society, special Publication No.4, 43-61 (1970).
35. LEE, W. E. ve RAINFORTH, Mark W., *Mechanical Properties and the Effect of Microstructure*, Ceramic Microstructure; Property Control by Processing, Chamman&Hall, 83-98 (1994).
36. LUYTEN, J., COOYMANS, J., SMOLDERS, C., VERCAUTEREN, S., VANSANT, E. F. ve LEYSEN, R., *Shaping of Multilayer Ceramic Membranes by Dip Coating*, J. of Euro. Cer. Soc., **17**, 273-279 (1997).
37. VERCAUTEREN, S., KEIZER, K., VANSANT, E. F., LUYTEN, J. ve LEYSEN, R., *Porous Ceramic membranes: Preparation, Transport Properties and Applications*, J. of Porous Mater., **5**, 241-258 (1998).
38. BIESHEUVEL MARTEN, P. ve VERWEIJ, H., *Design of Ceramic Membrane Supports: Permeability, Tensile Strength and Stress*, J. of Memb. Sci., **156**, 141-152 (1999).