



KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Dergi Sahibi

Prof. Dr. Sadettin HÜLAGÜ - (Kocaeli Üniversitesi)

Baş Editör

Prof. Dr. K. Süleyman YİĞİT - (Kocaeli Üniversitesi)

Editörler

Prof. Dr. Murat HOŞÖZ - (Kocaeli Üniversitesi)

Prof. Dr. Beyhan PEKEY - (Kocaeli Üniversitesi)

Doç. Dr. H. Hakan GÜREL - (Kocaeli Üniversitesi)

Doç. Dr. Mihriban CİVAN - (Kocaeli Üniversitesi)

Dr. Öğr. Üyesi Recep Kaya GÖKTAŞ - (Kocaeli Üniversitesi)

Prodüksiyon Editörü

Öğr. Gör. Yusuf YAĞCI - (Kocaeli Üniversitesi)

Editör Asistanları

Arş. Gör. Züleyha Kübra ÇAPIN - (Kocaeli Üniversitesi)

Dergi Sekreteri

Durmuş İMAT - (Kocaeli Üniversitesi)

Danışma Kurulu

AYGÜN Halis, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ERDEMLİ Yunus Emre, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ERTUNÇ H. Metin, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ORUÇ Bülent, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ÖZDEMİR Engin, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ÖZTÜRK İlhan Tekin, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
PEKEY Beyhan, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
SARAÇ Halil İbrahim, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
SINMAZÇELİK Tamer, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
UÇAR Mehmet, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)

VELİ Elşen, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
GÜRAY R. Taygun, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
KASIM Ufuk, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
KÜÇÜK Serdar, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
MAKARACI Murat, (Doç. Dr.) - (TÜBİTAK)
ÖZKOÇ Güralp, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
PINARBAŞI Seval, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
SAYAR Ahmet, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
KİBAR Ali, (Dr. Öğr. Üyesi) - (Kocaeli Üniversitesi)

Editörler Kurulu

AKIN Nilgün, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ALADAĞ Zerrin, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ARIK Mehmet, (Prof. Dr.) - (Özyeğin Üniversitesi)
ÇANAKCI Mustafa, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
DEMİR Arif, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ENGİN Tahsin, (Prof. Dr.) - (Sakarya Üniversitesi)
ERTUNÇ Hüseyin Metin, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
GENÇ Nevim, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
GÜNDOĞDU Özcan, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
KILIÇARSLAN Ali, (Prof. Dr.) - (Hitit Üniversitesi, Makine Müh.)
KUZUCU Cihan, (Prof. Dr.) - (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)
SAYIN Cenk, (Prof. Dr.) - (Marmara Üniversitesi, Otomotiv Müh.)
SÖZEN Adnan, (Prof. Dr.) - (Gazi Üniversitesi)
ÖZER Nil Pembe, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
URHAN Oğuzhan, (Prof. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ARICI Müslüm, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ATAPEK Ş. Hakan, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)

ÇEPNİ Murat Selim, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ÇETKİN Vildan, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
ERGÜL Halim Aytekin, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
GÜLTEKİN Fatma, (Doç. Dr.) - (Karadeniz Teknik Üniv., Jeoloji Müh.)
KANDEMİR İlyas, (Doç. Dr.) - (Gebze Teknik Üniversitesi)
KARAKAŞ Ahmet, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
KASIM Rezzan, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
SERTÇELİK Fadime, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
YILDIZ Ali Bekir, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
YILMAZ Mehmet, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
YİĞİT Halil, (Doç. Dr.) - (Kocaeli Üniversitesi)
AKPINAR Erkan, (Dr. Öğr. Üyesi) - (Kocaeli Üniversitesi)
ARI Ayşe Arzu, (Dr. Öğr. Üyesi) - (Kocaeli Üniversitesi)
ÇINAR Mehmet Aytaç, (Dr. Öğr. Üyesi) - (Kocaeli Üniversitesi)
ÇOBAN Onur, (Dr. Öğr. Üyesi) - (Kocaeli Üniversitesi)
EREN Canan Dilek, (Dr. Öğr. Üyesi) - (Kocaeli Üniversitesi)
KİSHALI Emre, (Dr. Öğr. Üyesi) - (Kocaeli Üniversitesi)

İletişim

Kocaeli Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü Umuttepe Yerleşkesi 41001, Kocaeli/TÜRKİYE
Tel: +090 (262) 303 30 32 Fax: +090 (262) 303 30 33 E-mail: koufbd@kocaeli.edu.tr



YAYIN VE DANIŞMA KURULLARI I

İÇİNDEKİLER II

Serdar BÜYÜK, Engin ÖZDEMİR

Değişken Hız Sürücüsü İle Tahrik Edilen Elektrik Motorlarında Enerji Verimliliği
Tespitine Yönelik Ölçüm Yöntemleri ve Standartları 01-08
(*Derleme Makale*)

Güler HASIRCI, Nazlı YENİHAN YÜZER, Nilüfer DURMAZ HİLMİOĞLU

Kimyasal Reaksiyonlarda Katalitik Membran Kullanımının İncelenmesi 09-18
(*Derleme Makale*)

Süleyman TUNÇ, Berna TUNÇ, Deniz ÇAKA

Hızölçer Genişband Sismometrelerde, Sismik Sinyal Neden Doyuma Ulaşır? 19-24
(*Araştırma Makalesi*)

**Gamze KARAKEDİ SAKARYA, Ayşe Öykü BERBEROĞLU, Oğuz Han SAKARYA,
Uğur CENGİZ, Elif UBAY**

Zirkonya Nozul Atıklarının Duvar Karosu Sır Bileşiminde Zirkon Yerine
Kullanılabilirliğinin Araştırılması 25-31
(*Araştırma Makalesi*)



Değişken Hız Sürücüsü ile Tahrik Edilen Elektrik Motorlarında Enerji Verimliliği Tespitine Yönelik Ölçüm Yöntemleri ve Standartları

Test Methods and Standards for Determining Energy Efficiency of Converter-Fed Electric Motors

Serdar BÜYÜK^{1,*} , Engin ÖZDEMİR² 

¹ Elektromanyetik Laboratuvarı, TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-8773-3519

² Enerji Sistemleri Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0003-0882-332X

Derleme Makale

Gönderilme Tarihi : 25/04/2021

Kabul Tarihi : 26/12/2021

Anahtar Kelimeler

DHS ile Sürülen AC Motor Verim

Özet

Şebeke ile beslenen ve Değişken Hız Sürücüsü (DHS) ile beslenen elektrik motorlarının verimini tespit etmek için IEC tarafından yayımlanan standartlarda test ve ölçüm metodları tarif edilmiştir. İlk olarak 2007 yılında yayımlanmış olan ve şebeke ile beslenen elektrik makinelerinin verim tespit metodlarını içeren IEC 60034-2-1 standardı üzerinde hâlihazırda laboratuvarlar, akademisyenler ve üreticiler geniş bir tecrübe kazanmıştır. DHS ile tahrik edilen elektrik motorlarının verim tespiti ve kayıpları ile ilgili literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Ancak DHS ile tahrik edilen motorların verim tespiti metodlarını içeren IEC 60034-2-3 standardı 2020 yılında yayımlanmış ve bu metodlarla ilgili olarak IEC 60034-2-1'deki kadar geniş bir birikim bulunmamaktadır. IEC 60034-2-3 testleri için, IEC 60034-2-1'deki temel donanımlara (dinamometre veya yük motoru, tork ve devir sensörü, en az 3 kanallı güç ölçer, sinüzoidal güç kaynağı) ek olarak standartta tanımlanan referans sürücüye ve 6 kanallı bir güç ölçere ihtiyaç vardır. Ölçüm metodları da temelde IEC 60034-2-1 ile benzerlik göstermektedir. Bu nedenle mevcut altyapılar yeni standarda göre modernize edilebilir. DHS ile yapılacak testlerde elektrik motorunun verim tespiti için 4 adet ölçüm metodu belirlenmiş ve bunlardan ikisi standart tarafından "tercih edilen metod" olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmada bu metodların uygulamaları üzerinde değerlendirme ve bir örnek hesaplamasının uygulaması yapılmaktadır.

Review Paper

Received Date : 25/04/2021

Accepted Date : 26/12/2021

Keywords

Converted-fed A.C. Motor Efficiency

Abstract

Test and measurement methods for determining efficiency of converter-fed electric motors and mains supplied motors are described in IEC test standards. There has been an enormous experience of laboratories, academia and manufacturers on IEC 60034-2-1 standard, which was prepared for determining efficiency of electrical machines, first published in 2007. Some studies on determining losses and efficiency of converter-fed motors have been conducted, however there is no such a wide experience on IEC 60034-2-3, standard for determining efficiency of converter fed electric motors which was first published in 2020. In order to test motors according to IEC 60034-2-3, a so called reference converter and a six channel powermeter are needed in addition to IEC 60034-2-1 equipment (dynamometer or a load machine, torque and speed sensors, sinusoidal power supply). Measurement methods are basically similar to IEC 60034-2-1 methods, so a modification of an existing test setup is possible. 4 different methods are defined in the standard for efficiency measurements. 2 out of these 4 methods are defined as "preferred methods" in the standard. In this study, applications of these two methods are interpreted.

1. Giriş

Tüm dünyada sanayide tüketilen elektrik enerjisinin %70'i elektrik motoru tahrikli sistemlerde kullanılmaktadır. Bu sistemlerin tükettiği elektrik

enerjisinin dünyada tüketilen elektrik enerjisine oranı ise %40'tır [1]. Elektrik motorları 2017 yılında 735 milyon ton eşdeğer petrol (MTEP) diğer bir ifadeyle 8976,28 Teravatsaat (TWh) elektrik enerjisi tüketmiştir. Bu değer dünyanın en büyük elektrik üreticisi Çin'in aynı yıl ürettiği

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): serdar.buyuk@tubitak.gov.tr



elektrik enerjisinden (536,6 MTEP) fazladır. Ayrıca, 2011'de elektrik motorları kaynaklı karbondioksit (CO₂) salınımının 6 gigaton (Gton) olduğu hesaplanmıştır. 2011 itibarıyla dünyada hizmette bulunan motorların 2,23 milyar adet olduğu ve bu motorların 15660 TWh/yıl enerji tükettiği tahmin edilmektedir [2]. 2025'te dünyadaki elektrik motoru pazarının 214,5 milyar ABD doları olacağı tahmin edilmektedir. Bu pazarın 2018'deki büyüklüğü 125 milyar ABD dolarıdır [3-4]. Türkiye'de de elektrik motorlarının verimliliği üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. 2015'te Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'nın yaptığı çalışmada 887 işletmede 7,5 kW üstü motorların bilgileri elde edilmiştir. Ülkemizde net elektrik enerjisi tüketiminin yaklaşık %36'sı elektrik motorları kaynaklıdır. Elektrik motorlarının 2015'teki toplam tüketimi ise 78,23 TWh olarak hesaplanmıştır. Motorların yılda ortalama 5456 saat çalıştığı ve ortalama yaşlarının 12 olduğu tespit edilmiştir. Bir elektrik motorunun normal şartlar altında ömrü 15-20 yıldır. Atatürk, Keban ve Karakaya barajlarının toplam elektrik üretimi 2015 yılında 15 TWh tir [5]. Bu nedenle Türkiye de dâhil olmak üzere dünyada pek çok gelişmiş ve gelişmekte olan ülkede özellikle sanayide kullanılan elektrik motorlarının verimlilikleri ile ilgili yasal düzenlemeler yürürlüğe girmiştir. Bunun yanında mevcut motorların kullanıma bağlı olarak verimliliklerini arttırmaya yönelik projeler ve mevcut motorların daha verimli olanlarıyla değiştirilmesine yönelik teşvik ve çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalar neticesinde tüm dünyada %10'a yakın bir tasarruf beklenmektedir [6].

Elektrik motorlarının tüm dünyada tam yük altında çalışmadığı, motorların değişken hız sürücüsü (DHS) ile çalışması halinde daha az enerji tükettiği bilinmektedir [5-6]. Şekil 1'de bir alternatif akım (A.C.) motorunun etiketi görülmektedir. DHSler motorun besleme gerilimi ve frekansı üzerinde değişiklik yaparak değişken devir ihtiyacının olduğu uygulamalarda enerji tasarrufu sağlamaktadır. Ancak bu sistemde de bir miktar enerji kaybı olacağından, bu kayıpların tespit edilmesi gereklidir. Bu çalışmada DHS ile çalışan A.C. elektrik motorlarında kayıplar ve verimin tespiti için standart metotlar açıklanmaktadır.

2. Verim Tespit Standartları

2.1. IEC 60034-2-1

Uluslararası Elektroteknik Komisyonu (IEC) elektrik motorları için verim tespit metotlarını ve verim seviyelerini ortaya koyan IEC 60034-2 serisini yayınlamıştır. IEC 60034-2-1 elektrik makineleri için verim tespit metotlarını tarif etmektedir [7]. Dünya genelinde sincap kafesli asenkron motorlar için bu standardın 2-1-1B metodu veya

Elektrik ve Elektronik Mühendisleri Enstitüsü (IEEE)'nin yayımladığı IEEE 112B metodu kullanılmaktadır. Kuzey Amerika'da IEEE 112B kullanılırken Avrupa, Asya ve Güney Amerika ülkeleri genel olarak IEC standardını temel alan ulusal veya uluslar arası standartları kullanarak verim tespiti yapmaktadır. Her iki standart da kayıpların deneylerle ayrı ayrı tespit edilip hesaplanması ilkesini temel almaktadır. İki standart arasındaki fark, boşta test sırasında IEC standardının demir nüvedeki gerilim düşüşünü de hesaba katması ile sınırlıdır. Her iki standarda göre yapılan testler sonucunda verim farklarının %0,1-0,2 arasında değiştiği görülmüştür [8]. Bu nedenle kayıpların ayrıştırılarak toplanması metodunun dünyada genel kabul görmüş bir metot olduğu ifade edilebilir.

Bir motorun IEC 60034-2-1 ile belirlenen verim değeri kullanılarak IEC 60034-30-1 standardında tarif edilen IE kodu tespit edilmektedir [9]. Şekil.1'de bir A.C. elektrik motorunun etiketi (plakası) verilmektedir.



Şekil 1. Bir A.C. elektrik motorunun etiketi

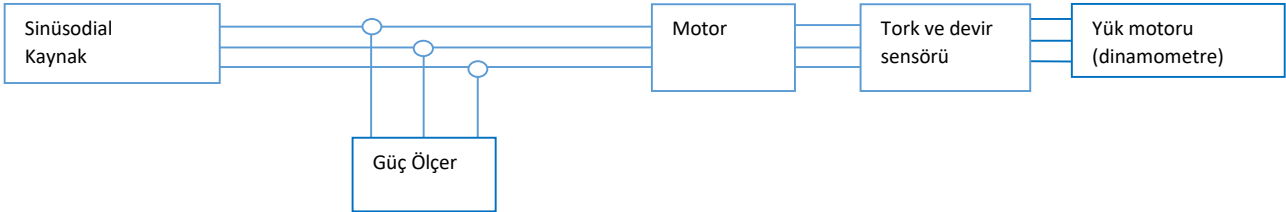
2.2. IEC 60034-2-3

DHS ile sürülen bir motorda, değişken yük noktalarında (tork-devir) çalışma sırasında oluşan kayıpların ölçümü için 2020 yılında IEC 60034-2-3 standardı yayımlanmıştır. Standart ilk olarak 2013 yılında IEC TS 60034-2-3 adıyla "Teknik Spesifikasyon" sınıfında yayınlamıştır. Teknik Spesifikasyon terimi henüz geliştirme aşamasında olan standart taslakları için kullanılmaktadır. Bu taslakta önerilen metotlar daha çok DHS kaynaklı Dalga Genlik Modülasyonunun (PWM) neden olduğu harmoniklerin üzerinde durmaktadır. Motorlar DHS ile çalışırken, DHS'nin çıkış geriliminin dalga şekli (genelde dalga genlik modülasyonu - PWM) nedeniyle motorda harmoniklerin oluşması kaçınılmazdır. Bu da yüksek frekanslı akımlara neden olur ve bunun sonucunda Eddy akımları kaynaklı direnç kayıpları meydana gelmektedir. 2013 tarihli taslakta IEC 60034-2-1'de verilen ve kayıpların ayrıştırılıp toplanması ilkesine dayanan 2-1-1B metodu esas alınmıştır. IEC 60034-2-1 2-1-1B metodu sinüzoidal kaynakla beslenen motorlar için geçerlidir. IEC TS 60034-2-3'te, 2-1-1B metoduna göre hesaplanan yük kayıplarına,

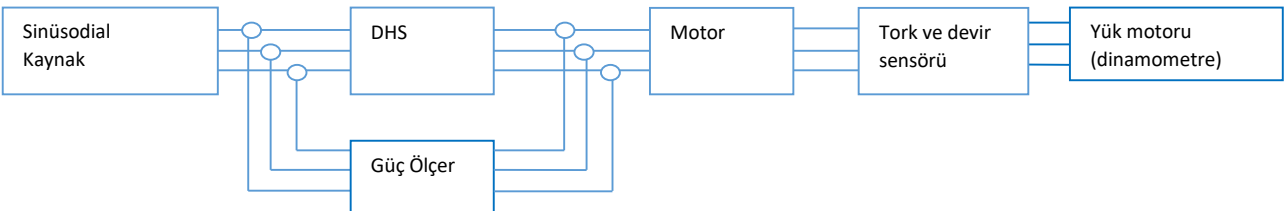
DHS ile besleme sırasında oluşan yük kayıpları eklenerek DHS kaynaklı harmonik kayıpları hesaplanmıştır. Bu kayıp da diğer kayıplara (stator kaybı, rotor kaybı, demir kaybı, sürtünme ve ventilasyon kayıpları) eklenerek nihai toplam kayıp hesaplanmıştır [9]. Literatürde 2013 tarihli ilk yayında standardın önerdiği metotlarla ilgili çeşitli değerlendirmeler bulunmaktadır. Bu yayında DHS ile kayıplar deneyler yoluyla bulunurken, DHS'nin yalnızca motorun anma gerilimi ve frekansına ayarlanması; farklı tork ve devir sayılarındaki kayıpların dikkate alınmaması eleştiriler almıştır. Sanayide kullanılan DHS tahrikli motorların büyük bölümünün değişken devir ve yük ihtiyaçları için kullanıldığı göz önünde bulundurulduğunda bu eleştirinin yerinde olduğu söylenebilir. Bunun yanında, DHS'nin neden olduğu harmonik kaynaklı kayıpların IEC 60034-2-1, 2-1-1B metodu temel alınarak ayrıştırılması karmaşık bir dizi matematiksel işlem gerektirmektedir. İşlem dizisinin yol haritasının net çizgilerle belirlenmemesi de önemli bir sorun olarak görülmektedir. Tüm bu olguların laboratuvarlar ve işletmeler arasında yorumlama farklarına neden olduğu ve bunun sonucu olarak karşılaştırılabilirlik ve tekrarlanabilirlik koşullarını sağlıklı bir şekilde karşılayamadığı görüşleri ortaya çıkmıştır. [10-13]. Standart komitesi bu görüşleri dikkate almış ve 2020 yayınında doğrudan verim ölçümü (giriş-çıkış güçlerinin oranlanması) metodu tercih edilen metot olarak belirlemiştir. Bu nedenle, farklı laboratuvar ve ortamlarda yapılan deney sonuçlarının karşılaştırılabilir ve tekrarlanabilir olması için deney sırasında uygulanacak DHS parametreleri ve test koşulları

belirlenmiştir. Örneğin anma hızı 3600 d/d ya kadar olan motorlar için DHS anahtarlama frekansı 5 kHz'den fazla olmamalı, 3600 d/d'dan yüksek olan motorlar içinse 10 kHz'den fazla olmamalıdır. Karşılaştırılabilir DHS'den daha az harmonik üreten DHSlerle test yapılması durumunda dahi referans DHSler için tanımlanmış koşullar uygulanır. Bu koşullar motorun IEC 60034-30-2 standardında tanımlanan IE kodlarına göre verim sınıfının tespiti için de gereklidir [14].

IEC 60034-2-3:2020 standardında 4 adet metot tanımlanmıştır. A ve B metotları ölçüme dayanan metotlar olmaları bakımından öne çıkmaktadır. Metot C daha çok üreticilere yöneliktir. Analitik bir modelin geliştirilmesini ve geniş bir veri seti oluşturmayı gerektirir. Metot D ise 2MW'tan büyük güçteki motorlar için hesaplama temelli olarak verimin kestirilmesi ilkesine dayanır. Standartta göre motorun veriminin tespiti (yasal düzenlemeler bakımından) için tercih edilecek olan metot A'dır. Diğer metotlar deklarasyon amacıyla kullanılabilir [15]. Bu çalışmada C ve D Metotları ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Şekil.2 ve Şekil.3'te sırasıyla IEC 60034-2-1 için deney düzeneği ve IEC 60034-2-3 için deney düzenekleri görülmektedir. Standartta 1 kV üzerindeki gerilimlerde çalışan motorlar için referans DHS tanımlanmamıştır. Bu gerilimlerde çalışan yüksek güçlü DHSlerin darbe şekillerinin üreticiden üreticiye büyük değişkenlikler göstermesi ve anma yükü ile boşa yükte harmonik kayıplarının değişmesi gerekçeleriyle bu tür sistemlerin bir bütün olarak test edilmesi önerilmiştir.



Şekil 2. IEC 60034-2-1 için deney düzeneği



Şekil 3. IEC 60034-2-3 için deney düzeneği

2.2.1. IEC 60034-2-3 Metot A

Piyasada birçok farklı özellikte DHS mevcut olduğundan, motorda oluşan DHS kaynaklı yüksek frekans kayıplarını ölçerken karşılaştırılabilir ve tekrarlanabilir

sonuçlar elde edebilmek için IEC 60034-2-3'te "karşılaştırılabilir DHS" kavramı ortaya atılmıştır. Deneyler göstermektedir ki, DHS frekansı aynı kaldığı sürece yüksek frekans kayıpları motorun tüm tork ve hız aralığında sabit kalmaktadır. Metot A; dinamometre, tork ve devir sensörü ve elektriksel güç ölçümünden faydalanarak, doğrudan giriş

gücü ve çıkış gücünün oranlanması ilkesine dayanır. Motor ısı rejime ulaşana kadar belirlenen hız ve yükte çalışır, daha sonra 7 farklı yük noktasında motorun çıkış torku T_c , devir sayısı n , motor giriş gücü P_{1c} kaydedilir. Motorun ısı rejime girme ölçütü motor sıcaklığının değişim hızının 1K/dakika'dan daha az olmasıdır. Motor çıkış gücü P_{2c} , Eş.(1)'de verildiği gibi hesaplanarak Eş.(2)'de verilen P_{1c} ve P_{2c} büyüklüklerinin oranlanması ile verim η bulunur. Bu metot doğrudan giriş çıkış güçlerinin ölçümü ve oranlanması bakımından IEC 60034-2-1'deki 2-1-1A metoduyla benzerlik göstermektedir. Ölçüm sonuçlarının doğruluğu ve hassasiyetinin yeterli düzeyde sağlanabilmesi için ölçüm cihazlarının teknik gereklilikleri standartta verilmiştir. Bu değerler IEC 60034-2-3 standardına özgü olmayıp, IEC 60034 serisinin diğer standartlarında da şart koşulmaktadır.

Elektrik makinelerinin doğası olarak yük altındaki motorların parametrelerinde dalgalanmalar meydana gelebilir. Bu nedenle ölçümlerin en az 15 s boyunca yapılması gerekmektedir. Motorun sıcaklık ölçümü sargıların dirençlerinin değişimi ile yapılabileceği gibi, sıcaklık ölçümü cihazlarıyla da yapılabilir. Ancak tecrübeler sıcaklık ölçüm metodunun daha kararlı ve güvenilir sonuçlar verdiğini göstermektedir. Elektriksel büyüklüklerin ölçümünde izin verilen en yüksek belirsizlik %0,2'dir. DHS ile yapılan deneylerde 50 Hz ve 60 Hz dışındaki frekanslarda da ölçüm alınacağından tüm frekans bandındaki gerilim, güç ve akım değeri en fazla %0,3 hata ile ölçülebilmelidir. Standart 0 Hz'ten – anahtarlama frekansının en fazla 10 katına kadar bant genişliği tavsiye etmektedir. Güç ölçerinin Fast Fourier Transformation (FFT) özelliği olmalıdır. Güç kaynağı frekansının ölçümü tam ölçeğin %0,1'i kadar doğrulukla ölçülebilmelidir. Devir sayısı 3000 d/dak'ya kadar en az 0,1 d/dak doğrulukla, daha yüksek hızlarda en az %0,03 doğrulukla ölçülmelidir. Tork değerinin, motorun beklenen veriminin %92'ye kadar olması halinde %0,2 doğrulukla, beklenen verim değerinin %95'e kadar olması halinde %0,1 doğrulukla, daha yüksek verimlerde ise %0,05 doğrulukla ölçülmesi gerekmektedir. Bir deneyde kullanılacak olan en düşük tork değeri ölçüm cihazının anma değerinin en %10'undan daha az olmamalıdır. Belirlenen kıstaslara göre 3 fazlı güç ölçerler piyasada bulunabilmektedir. Ayrıca tork ve devir ölçen ve doğrudan motor miline akuple edilebilen (in-line transducer) veya sadece rotor kısmı mile akuple edilebilen tork-devir ölçüm sensörleri de piyasada bulunabilmektedir.

$$P_{2c} = 2\pi T_c n \quad (1)$$

$$\eta = \frac{P_{2c}}{P_{1c}} \quad (2)$$

Standartta ölçüm yapılması gerekli görülen 7 adet yük noktasının anma hız ve anma tork değerlerine göre bağlı değerleri Tablo.1'de görülmektedir. Bu tabloda en yüksek yük noktası olarak motorun tam gücünün 0,9 katı alınmış olmasının nedeni, DHS'lerin motorların gücüne göre uygun olarak seçildiğinde, tam yükte çalışacak gücü sağlayamaması olarak görülebilir. Standartta, ayrıca ikinci bir tabloda zorunlu olmayan alternatif yük noktaları tanımlanmış ve bu tabloda en yüksek yük noktası olarak %100 devir ve %100 tork değerleri esas alınmıştır.

Tablo 1. 7 farklı yük noktası

Yük noktaları	n, devir (anma devir sayısına oran)	T, Tork (anma tork değerine oran)	P, güç (anma güç değerine oran)
P1	0,9	1	0,9
P2	0,5	1	0,5
P3	0,25	1	0,25
P4	0,9	0,5	0,45
P5	0,5	0,5	0,25
P6	0,5	0,25	0,125
P7	0,25	0,25	0,0625

Deney esnasında tork sensöründe bir sapma olup olmadığının kontrol edilmesi için tork sensöründeki sapma deney başında ve sonunda kontrol edilmelidir. P1 noktasında alınan ölçümlerden yapılan verim hesaplaması motorun IEC 60034-30-2 standardına göre verim sınıfının belirlenmesinde kullanılır. Diğer noktalarda alınan ölçümler ise motorun o noktalardaki çalışma süreleri göz önüne alınarak ortalama verim değeri elde etmede kullanılır.

2.2.2. IEC 60034-2-3 Metot B

Bu metot besleme gerilimindeki (DHS çıkışı) harmonik bileşenlerinin motorda kayıplara sebep olması ilkesine dayanır. Burada motorun kendi kayıplarına ek olarak harmonik kaynaklı kayıplar ölçülür. Bu metotta önce boşa çalışan motorun değerleri kaydedilir, çünkü standarda göre tecrübeler göstermektedir ki, harmonik kayıplar yük ile değişmemektedir (histerezis kayıpları frekans ile Eddy akımı kayıpları ise frekansın karesiyle artmaktadır) [10].

Bu metotta motorun bir sinüzoidal güç kaynağı ile beslendiğinde (IEC 60034-2-1 Metot 2-1-1B) oluşan boşa kayıplar, PCsin ve DHS ile beslendiğinde oluşan boşa kayıplar, PCcon ölçülür. Eş.(3) ile verilen iki ölçüm arasındaki fark PLHL, DHS kaynaklı harmonik bileşenlerinin neden olduğu kayıptır.

$$P_{LHL} = P_{Ccon} - P_{Csin} \quad (3)$$

Burada PLHL DHS çıkış geriliminin harmoniklerinin motorun boşa çalışması sırasında sebep olduğu kayıplardır ve bu kayıplar yük altında değişmemektedir. Elde edilen kayıp değeri motorun IEC 60034-2-1 ile yapılan testinde (DHS olmadan sinüzoidal kaynak ile yapılan test) elde edilen kayıp ile toplanarak DHS ile çalışmada elde edilen toplam kayıp hesaplanır. Bu değer DHS'siz testteki kayba oranlanırsa motorun ilgili yük noktasındaki verim değeri elde edilir. Bu değer, metot A'da olduğu gibi yalnızca PCcon'un hesaplandığı yük noktası için geçerlidir. Bu nedenle Tablo.1'deki her bir yük noktasındaki verimin tespit edilebilmesi için ayrı ayrı testler yapılabilir. Verim η , Eş.(4)'te verilen oran ile bulunabilir.

$$\eta = \frac{P_{2_60034-2-1}}{P_{1_60034-2-1} + P_{LHL}} \quad (4)$$

Burada, P2_60034-2-1 IEC 60034-2-1'e göre motorun çıkış gücü, P1_60034-2-1 ise IEC 60034-2-1'e göre motorun giriş gücüdür. Rivera ve diğerleri 2019'da yaptıkları deney çalışmasında 1,5 kW gücündeki motorun DHS ile tahrik edilmesi halinde harmoniklerin neden olduğu kayıpları hesaplamışlardır. DHS tahrikli motorda harmonik kaynaklı kayıpların şebeke beslemeli motora göre %14,1 daha fazla olduğu sonucu elde edilmiştir [9].

2.2.3. IEC 60034-2-3 Metot C ve D

Metot C, Metot A'daki giriş ve çıkış güçlerinden bir veri seti elde edilerek bu verinin geniş bir güç aralığında hesaplama yapılabilmesi için bir analitik araç geliştirilmesi ilkesine dayanır. Bu metot daha çok üreticiler için uygun bir metot olarak öne çıkmaktadır.

Metot D ise 2MW'tan büyük güçteki motorlar için hesaplama temelli olarak verimin kestirilmesi ilkesine dayanır.

2.2.4. Herhangi Bir Yük Noktasında Verimin Hesaplanması

Yukarıdaki metotlarla elde edilen 7 noktadaki kayıpları üzerinden bir motorun DHS ile çalışması sırasında herhangi bir yük noktasındaki verim değerinin hesaplanması mümkündür. Bunun için standartta bir iterasyon metodu verilmiştir. Yük noktalarında bulunan kayıp değerleri belirli katsayılarla çarpıldıktan sonra cLn kayıp katsayıları elde

edilir. Bu katsayılar kullanılarak herhangi bir yükteki kayıp PL, Eş.(5) yardımıyla hesaplanır.

$$P_L(n, T) = c_{L1} + c_{L2}n + c_{L3}n^2 + c_{L4}nT^2 + c_{L5}n^2T^2 + c_{L6}T + c_{L7}T^2 \quad (5)$$

Burada cLn iterasyonla elde edilen katsayılarıdır. Analitik metotla elde edilen bu katsayılar yerine daha yaklaşık sonuçlar verebilen nümerik yöntemlerle de bu katsayılar oluşturulup hesaplama yapılabilir.

3. Verim Hesaplama Örneği:

Bu çalışmada Metot A kullanılarak, etiket değerleri Tablo 2'de verilen bir elektrik motoru için verim hesaplama örneği verilmiştir. Bu hesaplamada standardın Annex B maddesinde verilen değerler ve hesaplamalar kullanılmıştır. Motorun hesaplanan referans değerleri Tablo.3'te verilmiştir.

Testlerle belirlenen 7 yük noktasındaki kayıplar Tablo.4'te verilmiştir. Bu kayıplara göre belirlenen interpolasyon katsayıları ise Tablo.5'te verilmektedir. Bu veriler ile motorun herhangi bir yük noktasındaki değerler hesaplanabilir. 400 d/d ve 1 Nm, 1400 d/d ve 5 Nm, 2800 d/d ve 15 Nm için Tablo.6'da bu değerler verilmiştir. Tablo 5'teki interpolasyon katsayıları ve Eş. (5)'te verilen eşitlikle bağıl kayıplar hesaplanabilir.

Tablo 2. Motor etiket değerleri

Büyükölç	Sembol	Değer	Birim
Anma hızı	nN	3000	1 d/d
Anma gücü	PN	5,5	kW

Tablo 7'de keyfi seçilen 3 adet yük noktası için hesaplanan kayıplar ve verim görülmektedir. Bu değerler üzerinden motorun bu yük noktalarındaki bağıl çalışma süreleri göz önüne alınırsa, toplam enerji kaybı PL, Eş. (6) ile, motorun çıkış gücü Po, Eş. (7) ile bulunabilir.

$$0,1 \cdot 18 \text{ W} + 0,6 \cdot 100 \text{ W} + 0,3 \cdot 411 \text{ W} = 185 \text{ W} \quad (6)$$

$$0,1 \cdot 42 \text{ W} + 0,6 \cdot 733 \text{ W} + 0,3 \cdot 4398 \text{ W} = 1763 \text{ W} \quad (7)$$

Böylece 3 adet yük noktasında dönüşümlü olarak çalışan motorun verimi η , Eş.(8)'deki gibi bulunabilir.

$$1763 / (1763 + 185) = 90,5 \% \quad (8)$$

Tablo 3. Motor referans değerleri

Büyükölük	Sembol	Değer	Birim
Referans hız	nref	3000	d/dak
Referans güç	Pref	5500	W
Referans tork	Tref	$= (5500 \text{ W}) / (2\pi \times 3000 / 60 \text{ 1/s})$ $= 17,5$	Nm

4. Sonuç

Zamanla artan farkındalık ve tasarruf zorunlulukları nedeniyle, sanayide DHS ile tahrik edilen elektrik motorlarının kullanımının artacağı öngörülmektedir. Bu nedenle sadece tam yükte değil, farklı yük noktalarındaki kayıplar ve verimin işletmeler tarafından dikkatle takip edilmesi beklenmektedir. Şebekeden beslenen motorlar için yayınlanan ve piyasa denetimi otoriteleri tarafından yaygın olarak kullanılan/yararlanılan IEC 60034-30-1 standardında şebeke beslemeli motorlar için IE kodları tanımlanmıştır. IE kodlarına karşılık gelen verim değerlerinin tespit edilmesi için IEC 60034-2-1 geçerlidir. Yakın gelecekte de benzer modelin IEC 60034-2-3 ve IEC 60034-30-2 arasındaki ilişki ile kurulacağı söylenebilir.

IEC 60034-2-3 standardı DHS ile tahrik edilen A.C. elektrik motorlarının verimlerinin belirlenmesinde karşılaştırılabilir ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesini sağlayan metotlar sunmaktadır. Bu metotlar standart

tarafından belirlenmiş 7 adet yük noktasındaki değerler üzerinden motorun herhangi bir yükteki veriminin ve kayıplarının kestirilebilmesi için referans yöntemler önermektedir. Bu metotların karşılaştırılabilir ve tekrarlanabilir olması deney sonuçlarının doğruluğu ve tutarlılığı açısından büyük öneme sahiptir. Bu nedenle standardın taslak sürümünde önerilen bazı metotlar standardın ilk resmi sürümünde yeniden düzenlenmiştir. Ancak yine de standardın ilk sürümü olması nedeniyle geliştirmelere de açıktır. Gelecekte kuruluşların standart üzerinde tecrübe kazandıkça yeni metotlar geliştirmeleri veya mevcut metotlar üzerinde iyileştirme yapmaları beklenmektedir.

Bu çalışmada standartta tanımlanan deney metotları hakkında bilgi verilmiş ve standardın tercih edilen metot olarak tanımladığı Metot A kullanılarak örnek bir motorun 3 farklı yük noktasındaki verim değerlerinin hesaplama yöntemi verilmiştir. Örnek hesaplamalardan da görüldüğü üzere, DHS ile sürülen elektrik motorlarında sürücü frekansından kaynaklanan harmonik akımlar, motorun temel kayıplarına ek olarak yeni kayıplara neden olmaktadır. Gelecekte yapılacak çalışmalarda DHS ile sürülen farklı güçlerdeki elektrik motorlarının kayıplarının analizi yapılarak bir karşılaştırma yapılabilir. Ayrıca karşılaştırma sonuçlarından faydalanılarak saha koşullarında tespit edilebilmesi için yöntemler araştırılabilir.

Tablo 4. 7 adet yük noktası için kayıplar

Yük noktası	Sembol	Kayıp W	İnterpolasyon için bağıl kayıp
Yük noktası 1 (2700 d/d, 17,5 Nm)	P1	466	$= 466 / 5500 = 0,08473$
Yük noktası 2 (1500 d/d, 17,5 Nm)	P2	302	$= 302 / 5500 = 0,05491$
Yük noktası 3 (750 d/d, 17,5 Nm)	P3	237	$= 237 / 5500 = 0,04309$
Yük noktası 4 (2700 d/d, 8,75 Nm)	P4	248	$= 248 / 5500 = 0,04509$
Yük noktası 5 (1500 d/d, 8,75 Nm)	P5	160	$= 160 / 5500 = 0,02909$
Yük noktası 6 (1500 d/d, 4,38Nm)	P6	96	$= 96 / 5500 = 0,01745$
Yük noktası 7 (750 d/d, 4,38 Nm)	P7	69	$= 69 / 5500 = 0,01255$

Tablo 5. İnterpolasyon katsayıları

Katsayı	Sembol	Değer
İnterpolasyon katsayısı 1	cLn	-0,000157
İnterpolasyon katsayısı 2	cLn	0,005375
İnterpolasyon katsayısı 3	cLn	0,016506
İnterpolasyon katsayısı 4	cLn	0,010439
İnterpolasyon katsayısı 5	cLn	0,025448
İnterpolasyon katsayısı 6	cLn	0,041480
İnterpolasyon katsayısı 7	cLn	-0,004808

Tablo 6. 3 adet yük noktasında hesaplanan çıkış gücü

Hız d/d	Tork Nm	Bağlı çalışma süresi (%)	Hesaplanan Çıkış gücü W
400	1	10 %	$= 2\pi \cdot 400 / 60 \cdot 1 = 42$
1 400	5	60 %	$= 2\pi \cdot 1400 / 60 \cdot 5 = 733$
2 800	15	30 %	$= 2\pi \cdot 2800 / 60 \cdot 15 = 4 398$

Tablo 7. 3 adet yük noktasında hesaplanan kayıplar

Bağlı Hız	Bağlı tork	Bağlı kayıplar	Kayıplar W	Verim %
$= 400 / 3 000$ $= 0,1333$	$= 1 / 17,5$ $= 0,0571$	0,0032	$= 0,0032 \cdot 5500$ $= 18$	$= 42 / (42 + 18)$ $= 70,3 \%$
$= 1 400 / 3 000$ $= 0,4667$	$= 5 / 17,5$ $= 0,2856$	0,0182	$= 0,0182 \cdot 5500 = 100$	$= 733 / (733 + 100)$ $= 88,0 \%$
$= 2 800 / 3 000$ $= 0,9333$	$= 15 / 17,5$ $= 0,8568$	0,0747	$= 0,0747 \cdot 5500 = 411$	$= 4398 / (4398 + 411)$ $= 91,5 \%$

Çıkar Çatışması Beyanı:

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması belirtilmemiştir.

Etik Standartlar Beyanı:

Yazarlar bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve yasal-özel izin gerektirmediğini beyan eder.

Kaynaklar

- [1] Falkner H., Holt S., 2011. Walking the torque, proposed work plan for energy-efficiency policy opportunities for electric motor-driven systems. OECDiLibrary.
- [2] De Almeida A., Falkner H., Fong J., Jugdoyal K., 2014. EuP Lot 30: Electric Motors and Drives Task 2: Economic and Market Analysis.
- [3] <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-electric-motor-market>, Erişim tarihi: 21.05.2020.
- [4] <https://www.imarcgroup.com/electric-motor-market>, Erişim tarihi: 21.05.2020.
- [5] Türkiye Cumhuriyeti Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Verimlilik Genel Müdürlüğü, 2016. İmalat Sanayisinde Kullanılan Elektrik Motorları Envanteri Analiz Raporu, Ankara, Türkiye.
- [6] Esen G. K., 2015. Türkiye ve Dünyada Elektrik Motorları Enerji Tüketimi ve İlgili Teknik Mevzuat, VI. Enerji Verimliliği ve Kalitesi Sempozyumu EVK 2015, Kocaeli, Türkiye, 4-6 Haziran.
- [7] International Electrotechnical Commission, 2014. IEC 60034-2-1, Cenevre.
- [8] Cao W., 2009. Comparison of IEEE 112 and New IEC Standard 60034-2-1, IEEE Transactions on Energy Conversion, vol. 24, no. 3, pp. 802-808.
- [9] International Electrotechnical Commission, 2013. IEC/TS 60034-2-3, Cenevre.
- [10] Karkkainen H., Aarniovuori L., Niemela M. and Pyrhonen J., 2017. Converter-Fed Induction Motor Efficiency: Practical Applicability of IEC Methods, IEEE Industrial Electronics Magazine 11(2), pp. 45-57.
- [11] Agamloh E., Cavagnino A. Vaschetto S., 2017. Induction machine efficiency measurement using a variable frequency drive source, IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), Cincinnati, OH, USA, pp. 768-775.
- [12] Kärkkäinen H., Aarniovuori L., Niemelä M. and Pyrhönen J., 2016. Converter-fed induction motor losses in different operating points, 18th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'16 ECCE Europe), Karlsruhe, Germany, pp. 1-8.
- [13] Boglietti A., Cavagnino A., Cossale M. and Tenconi A., 2013. Efficiency determination of converter-fed induction motors: Waiting for the IEC 60034-2-3

standard, Proc. IEEE Energy Conversion Congress and Exhibition, pp. 230-237.

[14] International Electrotechnical Commission, 2016. IEC 60034-30-2, Cenevre.

[15] International Electrotechnical Commission, 2020. IEC 60034-2-3, Cenevre.



Kimyasal Reaksiyonlarda Katalitik Membran Kullanımının İncelenmesi

Investigation of the Usage of Catalytic Membranes in Chemical Reactions

Güler HASIRCI¹ , Nazlı YENİHAN YÜZER² , Nilüfer DURMAZ HİLMİOĞLU^{3,*} 

¹ Kimya Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-7435-8118

² Kimya Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-5112-5450

³ Kimya Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-2627-8890

Derleme Makale

Gönderilme Tarihi : 30/06/2021

Kabul Tarihi : 31/12/2021

Anahtar Kelimeler

Asetalizasyon
Esterleşme
Katalitik membran
Transesterleşme

Research Paper

Received Date : 30/06/2021

Accepted Date : 31/12/2021

Keywords

Acetalization
Catalytic membrane
Esterification
Transesterification

Özet

Dünyada temel endüstrilerden biri olan kimya endüstrisinde katalitik reaksiyonlar kimyasal üretimin büyük kısmını oluşturur. Ayırma saflaştırma işlemlerinde sıkça kullanılan membran teknolojisi, katalizör teknolojisi ile birleştirilince, oluşan yeni hibrit yapılarla daha çevreci katalitik proseslere katkı sağlayabilir. Elde edilen hibrit yapıdaki katalitik membranlar kendi içlerinde reaksiyon ve ayırmayı beraber gerçekleştirirler. Böylece ek ayırma birimleri gerektirmezler. Reaksiyon sonucu yan ürünü tutarak veya geçirerek reaksiyon dönüşümünü artırabilirler. Katalitik membranlar heterojen yapılı olduğu için reaksiyon karışımından geri kazanımları kolaydır. Etkinliklerinde çok az bir azalmayla tekrar kullanılabilirler. Kimya endüstrisinde sıkça rastlanan esterleşme reaksiyonlarında etil asetat, etil laktat, izopropil asetat üretiminde, transesterleşme reaksiyonlarında fosil yakıtlara çevreci bir alternatif olan biyodizel üretiminde, asetalizasyon reaksiyonlarında yakıt katkı maddesi ve parfümlerde kullanılan güzel kokuların üretiminde reaksiyonu katalizlemek ve dönüşümü arttırmak için kullanılırlar. Bu çalışmanın amacı katalitik membranlarla ilgili yapılacak çalışmalara ışık tutmaktır. Yapılan bu çalışmada üretimlerinden, kullanıldıkları reaksiyonlardan, katalitik reaksiyonlarda sağladıkları avantajlardan, kullanım koşullarından söz edilmiştir.

Abstract

Catalytic reactions contains the majority of chemical production in the chemical industry, which is one of the main industries in the world. Membrane technology, which is frequently used in separation purification processes, can contribute to more environmentally friendly catalytic processes with new hybrid structures formed when combined with catalyst technology. Catalytic membranes carry out the reaction and separation simultaneously. Thus they do not require additional separation units. They can increase the reaction conversion by holding or passing the by-product. Since catalytic membranes are heterogeneous, they are easily recovered from the reaction mixture. They can be reused with little reduction in their effectiveness. They are used to increase conversion and catalyze the reactions, in the production of ethyl acetate, ethyl lactate, isopropyl acetate in esterification reactions frequently seen in the chemical industry, in the production of biodiesel, which is an environmentally friendly alternative to fossil fuels in transesterification reactions and in the production of fuel additive and fragrances used in perfumes in acetalization reactions. The aim of this study is to shed light on the studies related to catalytic membranes in the future. Their production, the reactions in which they are used, their advantages, and the conditions of use were mentioned.

1. Giriş

Son yıllarda yeni gelişen birçok teknolojinin, sanayi devriminden beri fosil yakıt kullanımına bağlı çevreye verilen zararı azaltmak adına daha yeşil ve çevreci nitelikler taşıması yönünde yönelimleri olduğunu görmekteyiz. Yaşadığımız dünyayı ayakta tutan kolonları oluşturan enerji endüstrisinde artık daha yenilenebilir,

sürdürülebilir, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltacak yönlerde adımlar atılmaktadır. Dünya ekonomisinde önemli bir yere sahip, temel endüstrilerden biri olan kimya endüstrisinde de daha yeşil ve çevreci prosesler, yeşil katalizörler ve yeşil kimyasallar geliştirilmesi üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır. Kimya endüstrisinde enerji, atık su arıtımı ve diğer bir çok alanda rol oynayan ve kimyasal üretimin % 90'ını oluşturan katalitik reaksiyonlar bu çalışmalarda önemli bir paya sahiptir [1]. Özellikle katalitik reaksiyonlarda aktif görev alan

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): niluferh@kocaeli.edu.tr



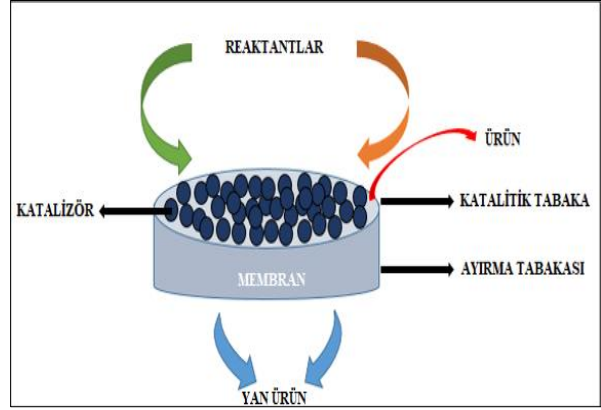
katalizörlerin yeşil ve çevreci olması geleneksel sıvı asit-baz katalizörlerin sahip olduğu dezavantajları elimine etmek için önemli bir adımdır. Endüstride kimya, petrokimya, biyoteknoloji ve atık su arıtımında kullanılan membran teknolojileri etkili oldukları ayırma proseslerinin yanında katalitik reaksiyonlarda da aktif rol oynayabilmektedir. Membran teknolojisi ile birleştirilen katalitik reaksiyonlar yeşil ve çevreci katalizörler olan katalitik membranları ortaya çıkarmaktadır. Katalizörlerle birleştirilip fonksiyonelleştirilen membranlar geleneksel katalizörlerin yarattığı problemlere alternatif bir çözüm oluşturmaktadır. Ayırma ve reaksiyon işlemlerini eş zamanlı aynı anda ve aynı yerde gerçekleştiren katalitik membranlar, yan ürünü ortamdan uzaklaştırarak reaksiyon dönüşümünün artırılması, ayırma maliyetlerinin düşürülmesi, korozif olmaması, reaksiyon bittikten sonra ortamdan kolayca ayrılması, tekrar kullanılabilmesi ve çevreci olması gibi avantajlara sahiptir [2]. Kullanım koşullarına bağlı olarak membranlar organik (polimerik) ve inorganik (seramik ve metalik) olabilmektedirler. Üretim maliyeti ve kullanım sıcaklığı seramik ve metalik olanlara kıyasla daha düşük olan polimerik membranlar katalitik membran üretimi için iyi bir adaydır [2]. Katalitik membran üretiminde katalizör, polimer matrisin içine gömülebilir, polimer matrisin üzerine kaplanabilir veya polimerik matris kendiliğinden katalitik özellik gösterebilir [1]. Özellikle polimerik matrisle birleştirilen sıvı asit katalizörler, homojen olmaktan çıkıp heterojen özellik kazanarak reaksiyon ortamından kolayca geri kazanılabilir. Katalitik membranlar kimya endüstrisinde sıkça gördüğümüz çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilir. Esterleşme ile kozmetik, ilaç, gıda ve boya sektöründe, transesterleşme ile biyodizel, yakıt katkı maddesi üretiminde, asetalizasyon ile solketal gibi yakıt katkı maddesi ve parfümler için aroma bileşikler üretiminde kullanılmaktadır [3]. Termodinamik denge ile sınırlı olan bu reaksiyonlarda katalitik reaktant kullanımı reaksiyon dengesinin bozulup, ürünler yönüne kaydırılıp reaktant dönüşümünün artmasına katkıda bulunmaktadır [4]. Bu reaksiyonlarda açığa çıkan yan ürünler, pervaporasyon işleminin vasıtasıyla reaksiyon ortamından uzaklaştırılır [5]. Bu çalışmanın amacı katalitik membranlar ile ilgili temel bilgi vermek, avantajlarından, üretimlerinden bahsetmek, verilen literatür bilgisiyle yapılan çalışmalarda katalitik membranlarda ön plana çıkan, incelenen faktörleri belirlemek, ileride yapılacak çalışmalarla ilgili bu alanda bir altyapı oluşturmaktır.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Katalitik Membran

Endüstride katalizör problemlerine çözüm getiren katalitik membranlar, katalizör ve membran

teknolojilerinin birleştirilmesinden ortaya çıkan hibrit yapıları membranlardır. Polimerik matrislerle katalizörlerin birleştirilmesi ile elde edilen katalitik membranlar, ayırma ve reaksiyon işlemlerinin tek bir birimde eş zamanlı olarak gerçekleştirildiği bir membran çeşididir [6]. Şekil 1'deki katalitik membran gösteriminde reaksiyon membranının katalitik tabakası üzerinde gerçekleşirken, bir yandan seçici geçirgen olan membranın ayırma tabakası, reaksiyon sonucu oluşan yan ürünü ortamdan uzaklaştırır.

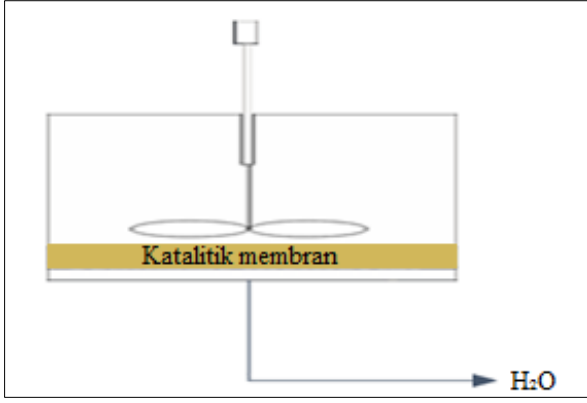


Şekil 1. Katalitik membran

H_2SO_4 ve HCl gibi homojen asit katalizörler aracılığı ile reaksiyonlarda yüksek dönüşümler elde edilebilir. Fakat bu katalizörlerin korozif etkileri sonucu ekipmana zarar verme riski ve reaksiyon sonucu ortam geri kazanımları zor olduğu için bu katalizörlerin membranlar ile birleştirilmesi bu sorunlara önemli çözümler getirmektedir [3]. Homojen asit katalizörler bu membranlar ile birleştirildiğinde heterojen özellik kazanıp, reaksiyon ortamından kolayca geri kazanılmaktadır ve korozif etkileri önlenmektedir [3]. Katalitik membranlara homojen katalizörlerin yanında Amberlyst 15 ve 35, zeolitler, nano boyutlu metal kümeleri gibi heterojen katalizörler de katılarak daha yeşil ve çevreci katalizörler elde edilebilmektedir [6,7].

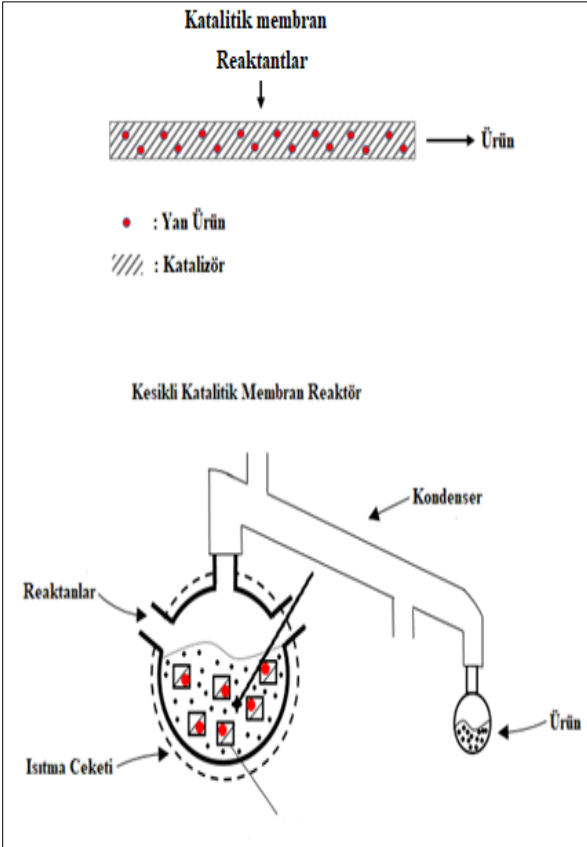
Temel olarak membranlar, polimerik, seramik ve metalik olarak üretilebilir. Polimerik membranlar $300^\circ C$ 'yi aşmayan sıcaklıklarda kullanılabilirler. Bu tür membranların düşük sıcaklıklarda kullanılabilmesi, üretim maliyetlerinin seramik ve metalik membranlara kıyasla daha düşük olması, üretim teknolojilerinin daha gelişmiş olması polimerik membranların katalitik membran üretimi için iyi bir aday olduklarını göstermektedir [2].

Katalitik membranlar reaksiyonlarda Şekil 2'de gösterildiği gibi reaktör hücresine yerleştirilerek katalitik membran reaktörde kullanılabilirler. Reaksiyon katalitik membranda gerçekleşir. Aynı zamanda seçici geçirgen özellikteki katalitik membran, reaksiyon sonucu oluşan yan ürünü pervaporasyon işlemi vasıtasıyla vakum uygulanarak ortamdan uzaklaştırır.



Şekil 2. Katalitik membran reaktör

Katalitik membranlar Şekil 3'de gösterildiği gibi kesikli katalitik membran reaktörlerde de kullanılabilir. Film halinde üretilen katalitik membran küçük parçalara ayrılarak reaktör haznesine konur. Burada katalitik membran yan ürünü tutma özelliğiyle heterojen katalizör görevi görmektedir.



Şekil 3. Kesikli katalitik membran reaktör.

Katalitik membranlarda gerçekleşen reaksiyonlar için belirli parametreler çok önemlidir. Burada reaktant ve ürünlerin sorpsiyon kapasitesi dikkate alınması gereken bir faktördür. Katalitik membrandaki aktif alanların yakınındaki reaksiyon türlerinin konsantrasyonu doğrudan sorpsiyon kapasitesine bağlıdır. Sorpsiyon kapasitesi de çoğunlukla polimerin çapraz bağlama derecesine bağlıdır.

Katalitik membranların reaksiyonda etkili bir şekilde kullanılmasını sağlayan çapraz bağlama sülfürik asit, sülfosüksinik asit gibi hem katalizör hem de çapraz bağlayıcı rolünde olan çeşitli homojen asitler veya gluteraldehit gibi çapraz bağlama ajanları yardımıyla yapılır. Reaktantların ve ürünlerin difüzyon hızları reaksiyonlarda rol oynayan katalitik membranlar için diğer önemli bir faktördür ve genel sorpsiyon kapasitesinden etkilenir. Bir bileşenin sorpsiyonu arttıkça, polimerin şişmesi artar ve buna bağlı olarak difüze edilen bileşenlerin hareketliliği de artar [8].

2.2. Katalitik Membran Üretim Metotları

Katalitik membran üretiminde katalizör polimere emdirilerek polimerik matrisin iç yapısına yerleşir ya da katalizör polimerik matris üzerine kaplanır. Bunların dışında polimerik matris de kendiliğinden katalitik özellik gösterebilir [1]. Emdirme işleminde katalitik olarak rol oynayacak bileşenin (katı katalizör, nano materyal, sıvı katalizörler) polimer çözeltisi ile karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Daha sonra polimer ve katalizör karışımı bir plakaya dökülüp, kurutulduktan sonra film halinde katalitik membran elde edilir. Kaplama yönteminde ise sistem, iki hareketli silindir, alüminosilikat jel reaktörüne daldırılan sabit bir kolondan oluşur. Kimyasal, mekanik ve ısı işlemleriyle, birbirine bağlanmış uzun liflerden yapılmış kumaş benzeri bir materyel olan Dokunmamış kumaş bant bu iki silindir ve sabit kolona sarılır. Silindir hareket ettiğinde dokunmamış kumaş bant, jel boyunca sağdan sola hareket eder. Böylece katalizör partikülleri dokunmamış kumaşın üzerindeki polimerik desteğe kaplanır. Burada desteğe fiziksel kuvvetlerle bir yapışma gerçekleşir [9,10].

2.3. Esterleşme Reaksiyonlarında Katalitik Membran Kullanımı

Esterleşme reaksiyonu karboksilik asitler ve alkooller arasında gerçekleştirilen, sonuç olarak ester ve su üretilen kimyasal reaksiyonlardır. Esterleşme reaksiyonu tersinir ve çok yavaş bir reaksiyondur. Kısa sürede dengeye gelen reaksiyonda dönüşümü arttırmak için, sülfürik asit, hidroklorik asit gibi homojen katalizörler kullanılabilir. Fakat kullanılan bu katalizörlerin korozif ve reaksiyon ortamından geri kazanımlarının zor olması reaksiyonlarda kullanımlarını kısıtlamaktadır. Fazla reaktant beslemesi veya reaksiyon sonucu yan ürün olarak oluşan suyun reaksiyon ortamından düzenli olarak uzaklaştırılması da dönüşümü arttırabilir. Özellikle burada pervaporasyon işleminin yardımıyla katalitik membranlar kullanılarak oluşan su reaksiyon ortamından uzaklaştırılarak reaksiyon dengesinin ürünler yönüne kayması sağlanıp reaktant

dönüşümü arttırılabilir [11,12]. Literatürdeki katalitik membranla gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz; Sorribas ve ark. (2015) etanol-asetik asit esterleşmesini, polimer matris olarak ticari poliimid (PI) Matrimid 5218'e bir MOF olan $Cu_3(BTC)_2$ (HKUST-1) katılmasıyla elde edilen karışık matris membran aracılığı ile membran reaktörde gerçekleştirmişler. Ağırlıkça %20-40 arası oranlarda $Cu_3(BTC)_2$ (HKUST-1) içerikli karışık membran matrisli membranlar hazırlamış ve etanol-su ayrımı için pervaporasyon işleminde kullanmışlardır. İşlem sonucunda %30 $Cu_3(BTC)_2$ karışık matrisli membran en iyi pervaporasyon performansını göstermiştir. Daha sonra bu membran etanol-asetik asit esterleşmesinde kullanılmıştır. 50°C'de ve denge etanol /asetik asit / etil asetat / su karışımı beslemesinde %72 dönüşüm elde etmişlerdir. Membranda kullanılan $Cu_3(BTC)_2$ (HKUST-1), hidrofilik bir MOF'tur. Poliimid matrise eklendiğinde membranın su alımını arttırmıştır [13]. El-Zanati ve ark. (2016) çalışmalarında sülfonlanmış polistiren greftleri işlevselleştirilmiş katalitik membran olarak, etanol-etilheksanoik asit (yağ asiti) esterleşmesinde kullanmışlardır. Oda sıcaklığında 10 dakikada %98 dönüşüm elde etmişlerdir [14]. Li ve ark. (2020) asit iyonik sıvıların (PIL'ler) (1 bütilsülfonat-3-vinilimidazol hidrojen sülfat) doğal nanolif benzeri palygorskite (PAL) aşılı polimerizasyonunu ile sentezlenen katı katalizör (PAL-PIL'ler) ile PVA'nın karıştırılmasıyla elde edilen katalitik membranları çapraz akışlı katalitik membran reaktörde oleik asit-metanol esterleşmesinde kullanmışlardır. Reaksiyon sonucu %8,7 ester verimi elde etmişlerdir. Ürettikleri katalitik membranlar suya karşı ilgi göstermiştir [15]. Ünlü ve Hilmioğlu (2018) katalitik membran olarak sülfosüksinik asit yüklü kitosan membranı pervaporasyon katalitik membran reaktörde, etanol-levulinik asit esterleşmesinde kullanmışlardır. Sıcaklık, katalizör miktarı, molar oranın dönüşüme etkisi incelenmiştir. Üretilen katalitik membranların termal stabiliteleri termogravimetrik analiz (TGA) aracılığıyla, homojen sülfosüksinik asitin polimer matrisi içindeki dağılımı taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile analiz edilmiştir. Reaktant başlangıç molar oranı 3 olarak almışlar ve 70°C'de %93,33 dönüşüm elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, aynı anda reaksiyon ortamından suyun uzaklaştırılması ile ilgili olmuştur. Özellikle katalitik membran yapımında polimerik matris olarak kullanılan kitosanın yüksek hidrofilitesi buna öncülük etmiştir [1]. Liu ve ark. (2021) SA-MoS₂-PAN kompozit katalitik membranı ile pervaporasyon katalitik membran reaktörde etanol-asetik asit esterleşmesi gerçekleştirmişlerdir. Optimum koşullarda %94,3 asetik asit dönüşümü elde etmişlerdir. Katalitik membrandaki farklı çapraz bağlama derecelerinin esterleşmeye etkisi incelenmiştir. Yüksek

çapraz bağlama derecesinin, membranın reaksiyon ortamındaki stabilitesini arttırmasına karşın asetik asidin dönüşüm oranını azaltabileceği gösterilmiştir [16]. Uğur Nigiz ve Hilmioğlu (2018) poli(stirensülfonik asit)-karboksimetilselüloz (PSSA-CMC) karışımı katalitik membran ile pervaporasyon destekli membran reaktörde etil laktat üretmişlerdir. 75°C'de %93 dönüşüm elde etmişlerdir. PSSA/CMC konsantrasyonunun, başlangıç molar oranın, sıcaklığın, laktik asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Katalitik membranın ayırma performansı, ayırma faktörü ve seçicilik açısından incelenmiştir. Sabit alkol/asit oranında sıcaklığın artmasının laktik asit dönüşümünü arttırdığı tespit edilmiştir. Katalitik membran aktivitesini kaybetmeden 6 kez kullanılmıştır [17]. Ünlü ve Hilmioğlu (2014) geliştirdikleri Zr (SO₄)₂.4H₂O kaplı kitosan kompozit membranı asetik asit-etanol esterleşmesinde kullanmışlardır. Reaksiyonu hem kesikli reaktörde hem de pervaporasyon katalitik membran reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Başlangıç molar oranının, katalizör konsantrasyonunun ve sıcaklığın reaksiyona etkisi incelenmiştir. Pervaporasyon katalitik membran reaktör kullanılarak dönüşüm %22'den %85'e çıkarılmıştır. Reaksiyon ortamından düzenli olarak suyun çekilmesi dönüşümü yükseltmede oldukça etkili olmuştur. Optimum reaksiyon koşulları ise başlangıç molar oranı 1, katalizör konsantrasyonu 0,25 g/L ve sıcaklık 70°C olmak üzere belirlenmiştir [18]. Zhang ve ark. (2012) katyon iyon değiştirici reçine parçacıkları (CERP) / polietersülfon (PES) hibrit katalitik membranları ile farklı serbest yağ asitlerinin (FFA'lar) (dodekanoik asit, tetradekanoik asit, heksadekanoik asit ve oktadekadienoik asit gibi) metanol ile esterleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Membranların, iyon değişim kapasitesi, şişme dereceleri analiz edilmiştir. Dodekanoik asitin en yüksek dönüşüm veren serbest yağ asiti olduğu bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığı, metanol/serbest yağ asidi oranı, katalitik membran yüklemesi gibi parametrelerin Dodekanoik asit-metanol esterleşmesine etkisi incelenmiştir. Optimum koşullar (65°C, metanol/FFAs molar oranı 26:1, reaksiyon süresi 8 saat) altında Dodekanoik asit dönüşümünü %97,5 olarak elde etmişlerdir [19]. Zhang ve ark. (2020) çalışmalarında ürettikleri Poli (fenilen sülfür) katalitik membranı oleik asit-metanol esterleşmesinde kullanmışlardır. 65°C'de, metanol / oleik asit kütle oranı 3:1'de maksimum %95 dönüşüm elde etmişlerdir. Kükürt trioksiti (SO₃) katalitik membran üretiminde sülfonasyon aracı olarak kullanmışlardır. Üretilen membranın iyon değişim kapasitesi SO₃ konsantrasyonu arttıkça artmıştır. İyon değişim kapasitesi arttıkça katalitik membranın özgül yüzey alanı ve katalizleme kabiliyeti de artmıştır [20]. Uğur Nigiz ve Hilmioğlu (2016) tarafından yapılan çalışmada borik asit kaplı karboksimetilselüloz katalitik membran, pervaporasyon destekli membran reaktörde etil laktat

üretiminde kullanılmıştır. Katalizör miktarı, reaktantların başlangıç molar oranları, sıcaklık gibi parametrelerin reaksiyona etkileri incelenmiştir. En iyi sonuçlar 75°C’de alkol/asit molar oranı 3’te %83 olarak elde edilmiştir. Özellikle borik asit’in hidrofiliği nedeni ile akının arttığı görülmüş, fakat katalizör miktarı arttıkça seçicilik azalmıştır [21]. Shi ve ark. (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada dokumasız kumaşlarla desteklenen sülfonatlı polietersülfon (SPES) ve polietersülfon (PES) karışımı kompozit katalitik membranlar, sürekli akış katalitik membran reaktörde, biyodizel üretimi için oleik asit-metanol esterleşmesinde kullanılmıştır. 500 saatlik sürekli çalışmada dönüşüm %98 üzeri elde edilmiştir. Özellikle ürettikleri katalitik membran yapısının (kalınlık, alan, gözeneklilik) esterleşme reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. İç kütle transfer direnci, membran kalınlığı 1,779 mm'nin üzerinde olduğunda dönüşümü etkilediğini göstermişlerdir. %68 porozite değerinde en yüksek dönüşümü elde etmişlerdir. Membran gözenekliliğinin artmasıyla reaktantlarla membran temas alanının artması sağlanmıştır. Temas alanı ne kadar büyük olursa, membran üzerindeki aktif alanların reaksiyonu katalizlemeye o kadar devam ettiğini göstermişlerdir [22]. Tian ve ark. (2020) çalışmalarında grafen oksit/Polietersülfon (PES) katalitik membranlar hazırlamış ve oleik asit-metanol esterleşmesinde kullanmışlardır. 65°C’de alkol/asit mol oranı 2’de %94 dönüşüm elde etmişlerdir. Grafen oksit’in eser miktarda oksijen içeren fonksiyonel grup içermesi karbon bazlı asit katalizörü özellikte olmasını sağlamıştır. Membranda grafen oksit miktarı arttıkça asit dönüşümünün de arttığı görülmüştür. Katalitik membran tavlama sıcaklığının da asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Katalitik membran 100°C, 150°C ve 200°C üzeri gibi farklı sıcaklıklarda tavllanmış, tavlama sıcaklığı 100°C’den 150°C’ye çıktığında oleik asit dönüşümünün arttığını gözlemlemişlerdir. Bunun nedenini araştırmacılar ısıtma işlemi sırasında katalitik membran içindeki suyun uzaklaştırılması olarak belirtmişlerdir. 200°C’nin üzerinde asit dönüşümünde düşüş gözlemlemişler, bunu ise bu sıcaklığın üzerinde katalitik aktif alanların ve sülfolanmış grupların yok olması ile açıklamışlardır [23]. Uğur Nigiz ve Hilmioğlu (2017) çalışmalarında Lipaz tutuklu sodium aljinat matrisli katalitik membran hazırlamışlar ve bu membranı etil alkol-laktik asit esterleşmesi için pervaporasyon reaktöründe kullanmışlardır. 50°C ve alkol asit mol oranı 3’te dönüşüm % 62 olarak elde edilmiştir. Reaksiyon kesikli reaktörde de gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaktörde pervaporasyon işlemine karşılık daha düşük verim elde edilmiştir. Pervaporasyon işlemiyle suyun ortamdan uzaklaştırılması sağlanarak asit dönüşümü artırılmıştır. Üretilen katalitik membranın 6 kez kullanımı sonucunda aktivitesinin %90’ını koruduğu belirtilmiştir

[24]. Yenihan Yüzer (2018) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında homojen katalizör olarak H₂SO₄, PVA’nın sülfolanmasında kullanılmıştır. Üretilen sülfolanmış PVA’lı katalitik membran ile izopropil alkol-asetik asit esterleşmesi kesikli reaktör ve pervaporasyon membran reaktörde incelenmiştir. İki ayrı reaktörde elde edilen dönüşüm değerleri karşılaştırılmıştır. Katalitik membranlı kesikli reaktörde %79,58 dönüşüm elde edilirken pervaporasyon membran reaktöründe % 87,58 dönüşüm elde edilmiştir. Pervaporasyon işleminde suyun reaksiyonla eş zamanlı ortamdan çekilmesi ile dönüşüm değeri artmıştır. Deneysel serbest sülfürik asit ile kesikli reaktörde de yapılmıştır. Katalitik membranlı kesikli reaktörle (%79,58) serbest sülfürik asitin kullanıldığı kesikli reaktör (%74,40) sonuçları kıyaslanmıştır. Katalitik membranlı kesikli reaktörde daha yüksek dönüşüm değeri görülmüştür. Bunun nedeni reaksiyon sonucu oluşan suyun hidrofilik olan katalitik membran tarafından tutulması ile açıklanmıştır [3]. Candemir (2019) tarafından gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında sülfosüksinik asit (SSA) ile çapraz bağlı, PVA’dan katalitik membran hazırlanmış, metanol-oleik asit esterleşmesi kesikli katalitik membran reaktörde ve pervaporasyon katalitik membran reaktörde incelenmiştir. Üretilen katalitik membranda SSA hem katalizör hem de çapraz bağlayıcı görevi görmüştür. Aynı deneyler homojen SSA’lı kesikli reaktörde de gerçekleştirilmiştir. Homojen SSA’lı kesikli reaktörde %77, katalitik membranlı kesikli reaktörde %87 ve en son pervaporasyon katalitik membran reaktörde %93 olarak dönüşüm verileri elde edilmiştir. Kesikli katalitik membran reaktörde membranın hidrofilik yapısı ile suyu bünyesinde tutması homojen katalizörlü kesikli reaktöre göre dönüşümü arttırmıştır. Pervaporasyon işleminde suyun ortamdan reaksiyonla eş zamanlı olarak çekilmesi reaksiyon dengesini ürünler tarafına kaydırıp reaktant dönüşümünü arttırmıştır [25].

2.4. Transesterleşme Reaksiyonlarında Katalitik Membran Kullanımı

Transesterleşme, trigliseritlerin alkolle birlikte asidik veya bazik katalizör yardımıyla alkil esterlere kimyasal dönüşümü olarak tanımlanır. Genellikle trigliseritlerin yüksek vizkozitesini azaltmak için biyodizel üretiminde yararlanılan tersinir bir kimyasal reaksiyondur. Kullanılan asidik ve bazik katalizörler dönüşümü arttırabilir ve fazla alkol beslemek de dengeyi yağ asidi metil esterleri ve gliserol oluşumuna kaydırabilir [26,27]. Transesterleşme reaksiyonu homojen ve heterojen katalizörler ile gerçekleştirilebilir. Transesterleşmede kullanılan homojen alkali katalizörler (NaOH, KOH ve NaOCH₃,) yüksek dönüşüm vermelerine karşın, korozif olmaları, geri kazanımlarının zor olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu

problemlerin üstesinden gelmek için heterojen katalizörler geliştirilmiştir. Özellikle anyon-değişim reçineleri, metal oksitler transesterleşme reaksiyonunda heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Bu tip heterojen katalizörlerin de zamanla deaktive olması ve katalitik aktif alan kaybına uğramaları kullanımlarıyla ilgili problemler yaratmaktadır [28]. Literatürdeki katalitik membranla gerçekleştirilen transesterleşme reaksiyonlarını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz; Aca-Aca ve ark. (2018) çalışmalarında ürettikleri 4,40-diamino-2,20-bifenil sülfonik asit ile çapraz bağlanmış poliakrilik asit (PAAc-BDSA) katalitik membran ile soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesi gerçekleştirmişlerdir. Bunlara ek olarak sülfosüksinik asit ile çapraz bağlı PVA-88-SSA ve PVA-99-SSA katalitik membranlar da hazırlanmış ve iyon değişim kapasitesi, şişme derecesi, efektif difüzyon katsayıları PAAc-BDSA katalitik membranla karşılaştırılmıştır. PAAc-BDSA katalitik membranla 60°C'de %73 metil ester verimi elde edilmiştir [29]. Luo ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada sodyum silikat (Na_2SiO_3) ve polipropilen dokunmamış kumaşa desteklenmiş kitosan klorür N-[(2-hidroksi-3-trimetilamonyum) propil] ile katalitik membran hazırlanmış ve soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesi için membran reaktörde kullanılmıştır. Maksimum dönüşümü 60°C'de metanol/yağ oranı: 9'da % 97 üzerinde elde etmişlerdir [30]. Shi ve ark. (2016) çalışmalarında kuaternize polisülfon katalitik heterojen membran üretmişler ve bu membranı soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesi için akışlı katalitik membran reaktörde kullanmışlardır. Membran porozitesi, kalınlığı, reaksiyon sıcaklığını içeren bir kinetik model belirlemişler, kurulan modeldeki veriler ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Membran kalınlığı, porozitesi, reaksiyon sıcaklığı verilerinde modelde tahmin edilen dönüşüm verileriyle deneysel dönüşüm verilerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Membran kalınlığı için kalınlık arttıkça, membran porozitesi için porozite arttıkça ve reaksiyon sıcaklığı için sıcaklık arttıkça, model dönüşüm verilerinin ve deneysel dönüşüm verilerinin uyumlu bir şekilde artış gösterdiği bulunmuştur [31]. He ve ark. (2015) ürettikleri Guanidinlenmiş kitosan ile soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesini gerçekleştirmişlerdir. Guanidinlenmiş kitosan katalitik membran, kitosan üzerine aminoiminometansülfonik asit aşılansak üretilmiştir. Reaksiyon koşulları olarak 6 saat için 60°C'de, metanol /yağ molar oranı: 2,5'ta %98,8 soya fasulyesi yağı dönüşümü elde edilmiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre transesterleşmenin katalitik membranın yüzeyinde gerçekleştiğini belirlemişlerdir [28]. Guerreiro ev ark. (2010) Hidrotalsit gömülü PVA katalitik membranlar ile soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesini kesikli reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Membranların hidrofobikliğinin katalitik aktivite üzerindeki etkisi

incelenmiştir. Membranlar hidrofobikliğin artması için asetillenmiş, hidrofobikliğin artırılması için ise süksinikanhidrit ile muamele edilmiştir. En iyi sonuçlar, hidrofobikliği en yüksek olan membranda alınmıştır. Katalitik membranlı sonuçlar serbest hidrotalsitli sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Katalitik aktiflik açısından soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesinde membranlar serbest hidrotalsitlerden daha aktif bulunmuştur [32]. Corzo-Gonza'lez ve ark. 8(2017) belli oranlarda (90/10,80/20, 70/30) poli(vinil alkol) ve poli (2-akriloamido-2-1-propansülfonik asit) (PAMPS) karıştırmışlar ve çapraz bağlama ajanı olarak süksinik asit kullanarak PVA/PAMPS katalitik membranlar üretmişlerdir. Üretilen bu katalitik membranları, soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesinde kullanmışlardır. Membranların, reaksiyonu katalizlemek için içerdikleri asit grupları sayısını belirten iyon değişim kapasitesini hesaplamışlar ve en yüksek iyon değişim kapasitesi ve biyodizel dönüşümünün 70/30 PVA/PAMPS membranında olduğunu görmüşlerdir. PAMPS asidik bir polimer olduğu için en fazla asidik grup bulunduran 70/30 PVA/PAMPS membranı en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir [33]. Shi ve ark. (2021) poli (vinil alkol) (PVA) ve guanidinasetik kullanılarak kimyasal aşılama ile sentezlenen Polivinil guanidinasetik (PVG) birleşimi non-woven fabric (NWF) katalitik membran ile soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesini gerçekleştirmişlerdir. Metanol/yağ oranının, membranın iyon değişim kapasitesinin, reaksiyon sıcaklığının transesterleşme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Optimum reaksiyon koşullarında (65°C, metanol/oil 3:1, 120 dakika) %98,2 dönüşüm elde edilmiştir [26]. Yüzer ve Hilmioğlu (2021) sentetik ve doğal materyallerden katalitik membran üretmişler ve bu katalitik membranları dimetil karbonat (DMC)-gliserol transesterleşmesi için kesikli reaktörde kullanmışlardır. Katalitik membranları PV4P, Poli(vinilalkol)(PVA)-poli(vinilpirolidon)(PVP)-PV4P-CaO, PVA-CaO, PVA-PVP-CaO, olarak sentetik malzemelerle ve yumurta kabuğu yüklü kitosan şeklinde doğal malzemelerle hazırlamışlardır. Çapraz bağlama ajanı olarak membranlarda epiklorohidrin kullanılmıştır. Membrandaki aktif gruplar ve çapraz bağlanma fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile tespit edilmiştir. Katalitik membrandaki katalizörün dağılımı, polarize optik mikroskop (POM) ile incelenmiştir. En yüksek reaksiyon dönüşüm değeri (%77) yumurta kabuğu yüklü kitosan membran ile elde edilmiştir. Burada yan ürün metanol, kitosan tarafından tutulmuş, yumurta kabuğu ise katalizör görevi görmüştür [34].

2.5. Asetalizasyon Reaksiyonlarında Katalitik Membran Kullanımı

Asetaller kozmetik, yiyecek, güzel koku endüstrilerinde sıkça kullanılan fonksiyonel gruplardır. Asetallerin üretildiği asetalizasyon ise aldehit ve ketonların alkoller ve dioller ile asidik katalizör eşliğinde gerçekleştirdikleri, yan ürün olarak suyun elde edildiği termodinamik denge tarafından kontrol edilen tersinir bir reaksiyondur [35,36]. Dengeyi ürünler yönüne kaydırıp dönüşümü arttırmak için reaksiyon sonucu oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Suyu ortamdan uzaklaştırmak için azeotropik distilasyon kullanılabilir fakat toksik kimyasallar, yüksek enerji maliyeti bu yöntemin kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır [5]. Bu yöntemlere daha çevreci bir alternatif olarak katalitik membran kullanımı gösterilebilir. Katalitik membran reaktör aracılığı ile reaksiyon ve ayırma tek bir birimde eş zamanlı gerçekleştiği için, ek ayırma saflaştırma birimine ihtiyaç duyulmaz bu sayede bu birimlerle ilgili ek maliyetlerden kaçınılır. Özellikle gliserolün asetallere asetalizasyonu yakıt katkı maddeleri üretimi ve parfüm aroması üretimi için önemli bir araştırma konusudur. Şekil 4'te gliserolün yakıt katkı maddesi olan solketale asetalizasyonu gösterilmiştir. Literatürdeki katalitik membranla gerçekleştirilen asetalizasyon reaksiyonlarını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz; Ceia ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada glüteraldehit ile çapraz bağlı poli(vinil alkol) ve polimerik matris içine dağılmış H-USY zeolitinden oluşan kompozit katalitik membranlar hazırlanmış, fenilasetaldehit ve gliserolün asetalizasyonu ile sümbül aroması sentezinde kullanılmıştır. Hazırlanan katalitik membranlarda katalizör miktarı, çapraz bağlama derecesi, hidrofilitiklik incelenmiş ve kesikli reaktörde ve pervaporasyon destekli katalitik membran reaktörde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Polimer çapraz bağlama derecesinin membran sorplama özelliklerini ve kütle transferini büyük oranda etkilediğini belirlemişlerdir. Katalitik membranın suda, gliserolde, fenilasetaldehitte şişme testleri yapılmış, verilen belli bir kalınlık için şişme yüzdeleri sırasıyla %255, %23, %11 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak membranın su seçiciliğinin diğer reaktantlara göre çok daha fazla olduğu görülmüştür [5]. Qing ve ark. (2017) poli(vinil alkol) / poli(eter sülfon) pervaporasyon membranı üzerine $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü kaplı katalitik membran ile sikloheksanon-gliserol asetalizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonlar, kesikli reaktör, inert membran reaktör, katalitik membran reaktör'de gerçekleştirilmiştir ve reaksiyon sonuçları kıyaslanmıştır. İntert membran reaktör ve Katalitik membran reaktörde kesikli reaktörden daha yüksek olmak üzere birbirlerine çok yakın dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Katalitik aktif membran reaktörlerde reaksiyon-ayırma çiftinin sonuçları

olarak membranda, membran alanı/besleme hacmi oranı (A/V) değerlendirildiğinde bu oranın artması suyun uzaklaştırılma hızını arttırdığı için dönüşüm miktarını da arttırmıştır. 75°C'de %93 dönüşüm elde edilmiştir [36]. Hasırcı (2019) yüksek lisans tezi çalışmasında sülfosüksinik asit çapraz bağlı PVA/PAMPS (90/10,80/20,70/30) harman katalitik membranlar hazırlanmış, membranları aseton-gliserol asetalizasyonunda solketal yakıt katkı maddesi üretiminde kullanmıştır. Reaksiyonlar, kesikli reaktörde ve serbest katalizörlü pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Üretilen katalitik membranların gliserol, aseton, solketal ve suda etkileşim parametrelerini hesaplanmıştır. Etkileşim parametresi hesaplamalarıyla üretilen katalitik membranın suya, diğerlerine göre çok daha fazla ilgi gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca katalitik membranın reaksiyonu katalizlemede etkili olan asit gruplarının sayısını veren iyon değişim kapasitelerini belirlenmiştir. En yüksek iyon değişim kapasitesi 70/30 PVA/PAMPS katalitik membranında elde edilmiştir. En yüksek solketal verimi 70/30 PVA/PAMPS katalitik membranında 60°C, aseton/gliserol:3 koşullarında kesikli reaktörde %95, serbest katalizörlü pervaporasyon membran reaktörde %82 olarak elde edilmiştir [38].

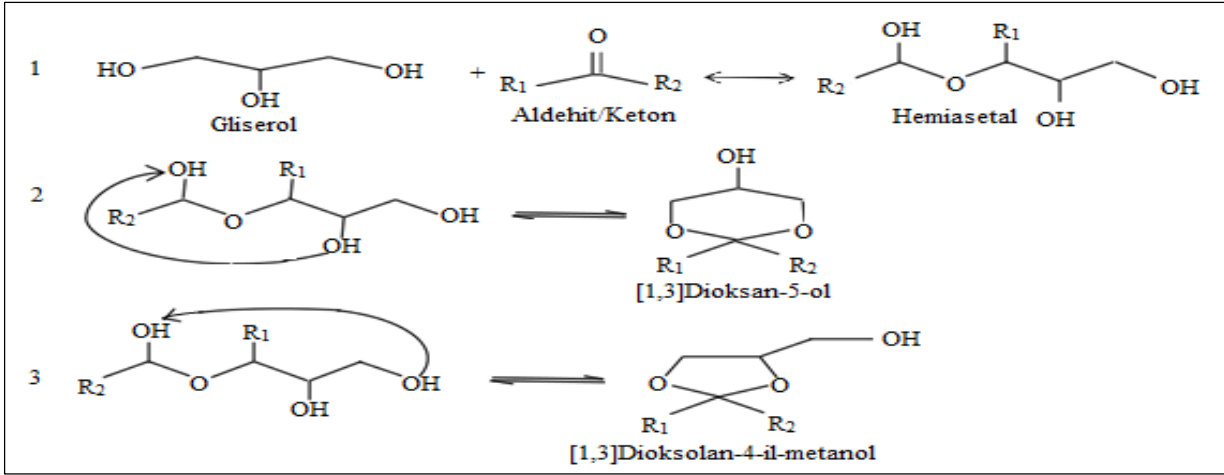
3. Bulgular ve Tartışma

Son yıllarda, membran teknolojilerinin ve katalizör teknolojilerinin ortak bir ürünü olan katalitik membranlar ile ilgili yapılan çalışmalar, katalitik membranların kullanıldıkları, esterleşme, transesterleşme, asetalizasyon reaksiyonlarında, hem reaksiyonu katalizlemede hem reaksiyon sonucu oluşan suyu bünyesinde tutarak veya ortamdan uzaklaştırarak dönüşümü arttırmada oldukça etkili olduklarını göstermiştir. Tablo 1'de farklı reaksiyonlar için yapılan çalışmalarda verilen dönüşüm yüzdeleri aralığı ile etkili oldukları kanıtlanmıştır

Tablo 1. Yapılan çalışmalarda dönüşüm yüzdesi aralığı

Reaksiyonlar	%
Esterleşme	60-98
Transesterleşme	90-98,8
Asetalizasyon	93-95

Yapılan çalışmalarda katalitik membranların suyu sorplama özelliklerinin artması için hidrofilitiklikleri ve sülfolama çalışmalarıyla katalitik özellikleri arttırılmaya çalışılmıştır. Çapraz bağlama derecesinin önemi vurgulanmış, yüksek çapraz bağlama derecelerinde, membranların konuldukları reaksiyon ortamına karşı dayanıklılıklarının artmasına rağmen, reaksiyon ortamı bileşenlerinin hareketliliğini kısıtlayarak dönüşümü azaltabileceği ifade edilmiştir.



Şekil 4. Gliserolün aldehitler / ketonlarla reaksiyon mekanizması [37]

4. Sonuçlar

Kimya endüstrisinde daha temiz ve yeşil teknolojiler geliştirmek adına katalitik membran geliştirilmesi için yapılan çalışmaları değerlendiren bu çalışmada, ileriye yönelik bu konuyla ilgili dikkat edilmesi gereken önemli faktörler belirlenmiştir. Bu faktörlerden ilki membranların yan ürün seçiciliğidir. Yan ürünü bünyesinde tutması veya uzaklaştırması ile dönüşümü arttırması beklenen katalitik membranda, yan ürün seçiciliğinin yüksek olması gerekmektedir. Polar yan ürün sorpsiyonunu büyük oranda etkileyen membran hidrofilitliğinin de yüksek olması gerekmektedir. Yapılacak çalışmalarda şişme testleri ve hesaplanan etkileşim parametresi ile katalitik membran hidrofilitliği ile ilgili değerlendirme yapılabilir. Membran içinde kütle transferinde çok etkili olan diğer bir önemli faktör, çapraz bağlama derecesidir. Yapılan çalışmalarda, katalitik membranın, reaksiyon ortamında stabilitesini korumasını sağlayacak ve reaksiyon sonucu yan ürünü ortamdan uzaklaştırmasına izin verecek optimum çapraz bağlama derecesinde olması gerekir. Aynı zamanda katalitik membranlar kullandıkları ortam sıcaklığına ve basıncına karşı belli ısı ve mekanik dayanıma sahip olmalıdırlar. Membranın katalitik aktivitesini arttırmak için sülfolama işlemi yapılacaksa, optimum sülfolama derecesine dikkat edilmelidir. Üretilen katalitik membranların yeşil ve çevreci olması açısından aktivitesini büyük oranda koruyarak uzun ömürlü olması ve tekrar kullanılabilmesi ileriye yönelik katalitik membran üretimi çalışmalarında dikkat edilmesi gereken bir unsurdur.

Etik Standartlar Beyanı:

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı:

Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkilemiş gibi görünebilecek, bilinen rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler.

Teşekkür

Bu makale imacon 2021 baharda sözlü özet olarak sunulmuştur. Yazarlar ilgili kuruluşlara teşekkür ederler.

Kaynaklar

- [1] Ünlü D., Hilmioğlu Durmaz N., 2018. Pervaporation catalytic membrane reactor application over functional chitosan membrane. *Journal of Membrane Science*, 559, 138-147.
- [2] Abdallah H., 2017. A Review on Catalytic Membranes Production and Applications. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12, 136-156.
- [3] Yenihan Yüzer N., 2018. Membran Reaktörde İzopropil Asetat Üretiminin İncelenmesi Yüksek lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 544676.
- [4] Qing W., Liu F., Yao H., Sun S., Chen C., Zhang W., 2020. Functional catalytic membrane development: A review of catalyst coating techniques. *Advances in Colloid and Interface Science*, 282, 102207.
- [5] Ceia T.F., Silva A.G., Ribeiro C.S., Pinto J.V., Casimiro M.H., Ramos A.M., Vital J., 2014. PVA composite catalytic membranes for hyacinth flavour synthesis in a pervaporation membrane reactor. *Catalysis Today*, 236, 98-107.
- [6] Li N., Lu X., He M., Duan X., Yan B., Chen G., Wang S., 2021. Catalytic membrane-based oxidation-

- filtration systems for organic wastewater purification: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125478.
- [7] Ünlü D., 2020. Esterleşme Reaksiyonlarında Katalitik Membran Destekli Pervaporasyon Uygulamaları. *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 7, 1152-1169.
- [8] Sousa J.M., Madeira L.M., Santos J.C., Mendes A., 2008. *Polymeric Membrane Reactors*, Nova Science Publishers, Porto, Portugal.
- [9] Macanas J., Ouyang L., Bruening M.L., Munoz M., Remigy J.C., Lahitte J.F., 2010. Development of Polymeric Hollow Fiber Membranes Containing Catalytic Metal Nanoparticles. *Catalysis Today*, 156, 181-186.
- [10] Wang B., Jackson E.A., Hoff J.W., Dutta P.K., 2016. Fabrication of Zeolite/Polymer Composite Membranes in a Roller Assembly. *Microporous and Mesoporous Materials*, 223, 247-253.
- [11] Li W., Liu W., Xing W., Xu N., 2013. Esterification Of Acetic Acid And N-Propanol With Vapor Permeation Using NaA Zeolite Membrane. *Industrial And Engineering Chemistry Research*, 52, 6336-6342.
- [12] Do Nascimento L.A.S., Angélica R.S., Da Costa C. E.F., Zamian J.R., da Rocha Filho G.N., 2011. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science*, 51, 267-273.
- [13] Sorribas S., Kudasheva A., Almendro E., Zornoza B., de la Iglesia O., Téllez C., Coronas J., 2015. Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based Mixed matrix membranes containing MOFHKUST-1. *Chemical Engineering Science*, 124, 37-44.
- [14] El-Zanati E., Ritchie S.M.C., Abdallah H., 2016. Development of Integrated Catalytic Membrane-Based Unit for Biofuel Production. *Pertanika J. Sci. & Technol*, 24, 89-99.
- [15] Li M., Zhang W., Zhou S., Zhao Y., 2020. Preparation of poly (vinyl alcohol)/palygorskite-poly (ionic liquids) hybrid catalytic membranes to facilitate esterification. *Separation and Purification Technology*, 230, 115746.
- [16] Liu Q., Shi J., Wang T., Dong W., Li W., Xing W., 2021. A novel catalytic composite membrane with anti-swelling for enhancing esterification of acetic acid with ethanol. *Chemical Engineering Journal Advances*, 6, 100088.
- [17] Uğur Nigiz F., Hilmioğlu Durmaz N., 2018. Ethyl Lactate Synthesis by Catalytic Membranes in a Pervaporation-Assisted Membrane Reactor. *Chem. Eng. Technol*, 41, 836-844.
- [18] Ünlü D., Hilmioğlu Durmaz N., 2014. Pervaporation catalytic membrane reactor study for the production of ethyl acetate using $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ coated chitosan membrane. *Chem Technol Biotechnol*, 91, 122-130.
- [19] Zhang H.L., Ding J.C., Zhao Z.D., 2012. Esterification of different FFAs with methanol by CERP/PES hybrid catalytic membrane for biodiesel production. *J. Cent. South Univ*, 19, 2895-2900.
- [20] Zhang J., Li X., He B., Song Y., Ji Y., Cui Z., Li J., Younas M., 2020. Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Using a Novel Poly(phenylene sulfide) Catalytic Membrane. *Energy Fuels*, 34, 7422-7429.
- [21] Uğur Nigiz F., Hilmioğlu Durmaz N., 2016. Simultaneous separation performance of a catalytic membrane reactor for ethyl lactate production by using boric acid coated carboxymethyl cellulose membrane. *Reac Kinet Mech Cat*, 118, 557-575.
- [22] Shi W., He B., Cao Y., Li J., Yan F., Cui Z., Zou Z., Guo S., Qian X., 2013. Continuous esterification to produce biodiesel by SPES/PES/NWF composite catalytic membrane in flow-through membrane reactor: Experimental and kinetic studies. *Bioresource Technology*, 129, 100-107.
- [23] Tian F., Xu B., Li Y., Deng J., Zhang H., Peng R., 2020. A Highly Active, Readily Synthesized and Easily Separated Graphene Oxide (GO)/Polyethersulfone (PES) Catalytic Membrane for Biodiesel Production. *Chemistry Select*, 5, 1676-1682.
- [24] Uğur Nigiz F., Hilmioğlu Durmaz N., 2017. A study on composite catalytic membrane manufacturing based on sodium alginate and lipase to be used in a pervaporation reactor. *Res Chem Intermed*, 43, 1149-1163.
- [25] Candemir M., 2019. Katalitik membranla Oleik asit esterleşmesinin incelenmesi, Yüksek lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 546508.
- [26] Shi W., Li H., Yu B., Zhang H., Su Y., 2021. Biodiesel Production Catalyzed by Polyvinyl Guanidineacetic Membrane. *Catalysis Letters*, 151, 153-163.
- [27] Koberg M., Gedanken A., 2013. *New and Future Developments in Catalysis: Chapter 9. Using Microwave Radiation and SrO as a Catalyst for the Complete Conversion of Oils, Cooked Oils, and Microalgae to Biodiesel*, Elsevier Inc. Chapters, Ramat Gan, Israel.

- [28]He B., Shao Y., Liang M., Li J., Cheng Y., 2015. Biodiesel production from soybean oil by guanidinylated chitosan. *Fuel*, 159, 33-39.
- [29]Aca-Aca G., Loria-Bastarrachea M.I., Ruiz-Treviño F. A., Aguilar-Vega M., 2018. Transesterification of soybean oil by PAAc catalytic membrane: Sorption properties and reactive performance for biodiesel production. *Renewable Energy*, 116, 250-257.
- [30]Luo Q., He B., Liang M., Kong A., Li J., 2017. Continuous transesterification to produce biodiesel under HTCC/ Na₂SiO₃/NWF composite catalytic membrane in flow-through membrane reactor. *Fuel*, 197, 51-57.
- [31]Shi W., Li H., Su Y., Liu J., 2016. Biodiesel production by quaternized polysulfone membrane: Experimental and kinetics model. *Energy Procedia*, 104, 402-406.
- [32]Guerreiro L., Pereira P.M., Fonseca I.M., Martin-Aranda R.M., Ramos A.M., Dias J.M.L., Oliveira R., Vital J., 2010. PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis. *Catalysis Today*, 156, 191-197.
- [33]Corzo-González Z., Loria-Bastarrachea M.I., Hernández-Núñez E., Aguilar-Vega M., González-Díaz M.O., 2017. Preparation and characterization of crosslinked PVA/PAMPS blends catalytic membranes for biodiesel production. *Polymer Bulletin*, 74, 2741-2754.
- [34]Yüzer N.Y., Hilmioğlu N., 2021. Applicability of membrane reactor for producing environment friendly fuel additive glycerol carbonate. *Global NEST Journal*, 23, 1-9.
- [35]Zong Y., Yang L., Tang S., Li L., Wang W., Yuan B., Yang G., 2018. Highly Efficient Acetalization and Ketalization Catalyzed by Cobaloxime under Solvent-Free Condition. *Catalysts*, 8, 48.
- [36]Qing W., Chen J., Shi X., Wu J., Hu J., Zhang W., 2017. Conversion enhancement for acetalization using a catalytically active membrane in a pervaporation membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1396-1405.
- [37]Trifoi A.R., Agachi P.Ş., Pap T., 2016. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 804-814.
- [38]Hasırcı G., 2019. Katalitik membranla solketal sentezi, Yüksek lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 618933.



Hızölçer Genişband Sismometrelerde, Sismik Sinyal Neden Doyuma Ulaşır?

Why Does The Seismic Signal Clip In Velocity Broad-Band Seismic Sensor?

Süleyman TUNÇ^{1,*}, Berna TUNÇ², Deniz ÇAKA³

¹ Jeofizik Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-7336-425X

² Jeofizik Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-0746-8701

³ Jeofizik Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0003-2125-6489

Araştırma Makalesi

Gönderilme Tarihi : 13/05/2022

Kabul Tarihi : 15/06/2022

Anahtar Kelimeler

Deprem
Doyum
Duyarlılık
Genişband Sismometre

Research Paper

Received Date : 13/05/2022

Accepted Date : 15/06/2022

Keywords

Earthquake
Saturation
Sensitivity
Broadband Seismometer

Özet

Deprem izlemede kullanılan hız algılayıcılarının dinamik aralıkları 165dB civarında olmasına rağmen, şiddetli deprem dalgalarının oluşturduğu yer hareketi hızı aşırı güçlü olduğundan, bu cihazların ürettiği veriler, kırılmakta ve kullanılamaz hale gelmektedir.

Ulusal ölçekte, depremleri gözlemleyen Türkiye'deki en önemli kurumlar, Boğaziçi Üniversitesi Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü (KRDAE) ile Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı (AFAD) genişband sismometre kullanmaktadır. Van yakınlarında, 23.10.2011 tarihinde meydana gelen depremde (Mw=7,2) genişband sismometrelerin kaydettiği dalga şekli verilerinin çoğu doyuma ulaşması sonucu, sinyalin üstten ve/veya alttan kırılmasıyla depremin büyüklüğü ve yerinin belirlenmesi konusunda bazı sıkıntılar yaşanmıştır. Ülkemizde, genişband sismometreler doyuma ulaşmaz inancını değerlendirmek amacı ile algılayıcıların neden doyuma ulaştıkları hakkında bulgular verilecektir.

Abstract

Although broadband, feedback seismic sensors have a dynamic range of 165 dB, they can saturate when the velocity ground motion caused by seismic waves is strong enough.

National seismic networks operated by Boğaziçi Üniversitesi Kandilli Observatory and Earthquake Research Institute (KOERI) and Disaster and Emergency Management Presidency (AFAD) use broadband seismometers in Türkiye. During the Van Earthquake on October 23, 2011, there were difficulties in determining the location and magnitude of the earthquake as the signals recorded by the broadband seismometers were saturated and clipped from the top and/or bottom. In order to shed light on the widely accepted idea that the broadband seismometers do not saturate in this article we provide an assessment on why broadband seismometers reach saturation.

1. Giriş

Depremleri gözlenmesinde kullanılan hız algılayıcılarının dinamik aralıkları (en büyük genliğin en düşük genliğe oranı) 165 dB civarında olmasına rağmen, bazen deprem dalgalarının meydana getirdiği yer hareketi hızı güçlü olduklarında, bu cihazların verisi doyuma giderek kırılacağından, bu veri kullanılamaz hale gelir, Şekil 1.

2. Dinamik Aralık

Heaton (2003)'e göre bir sistemin dinamik aralığı (DR); sistemin ölçülebileceği en yüksek genliğin, sistemin

ölçülebileceği en düşük genliğe oranıdır ve desibel cinsinden tanımlanır.

$$D_R = 20 \log_{10} (G_{max}/G_{min}) \quad (1)$$

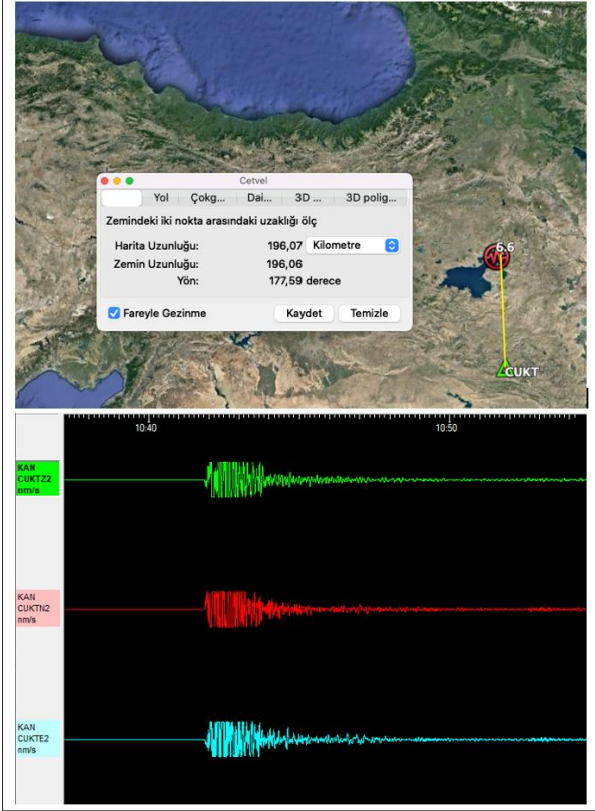
Son yıllarda üretilen sismometrelerin en büyük genlik oranı yaklaşık $1.8 \cdot 10^8$ civarındadır. Bu değeri (1) numaralı formülde yerine yazarsak;

$$D_R (dB) = 20 \log_{10}(G_{max}/G_{min}) = 20 \cdot \log 1.8 \cdot 10^8 = 165 \text{ dB}$$

Sismometrelerin dinamik aralığı, 165 dB'den büyük olmasına karşın, farklı büyüklükteki sismik sinyallerin

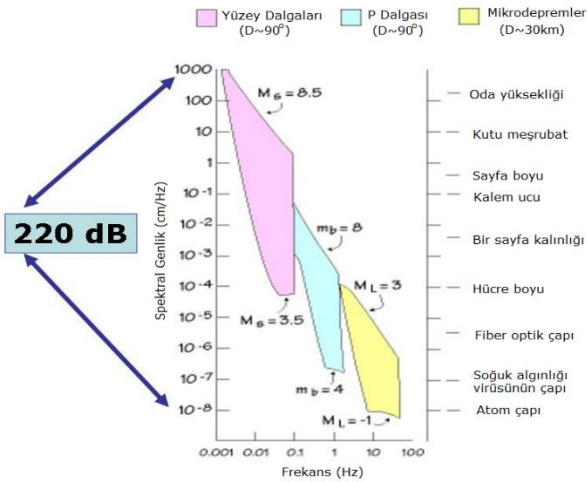
* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): stunc@syy.com.tr





Şekil 1. KRDAE, CUKT istasyonu (Güralp Systems 3ESPD 0.033Hz-50Hz), 23 Ekim 2011, Van Depremi.

oluşturduğu yer hareketlerinin tüm aralığını kapsayacak aralığa sahip değildirler. Doğal kaynakların meydana getirdiği (meltem rüzgarları gibi) geri plan gürültüsü, düşük gürültü seviyesine sahip sismik istasyonlarda 1 saniye civarında $1-2 \cdot 10^{-9} \text{m/sn}$ 'dir. Bu büyüklükteki bir sinyal sismometreler tarafından algılanabilir bir biçimde ölçülebilmektedir. Dolayısı ile sismometrenin kendisinden kaynaklanan elektronik gürültüsü, ölçebileceği en küçük sismik sinyalden biraz daha düşük olmalıdır.



Şekil 2. Dünyada meydana gelen sismik hareketler sonucu, sismometreler tarafından ölçülen genlikler. (Clinton, 2004)

Şekil 2, Dünyada meydana gelen sismik hareketler sonucu sismometreler tarafından ölçülen genlikleri ve bu genliklerin doğrudan sinyalin frekans içeriği ile ilişkisini göstermektedir. Şekildeki sarı bölge; geri plan gürültüsünün üzerine çıkmış küçük sismik dalgaları göstermektedir, ($M_L < -1$). Bu bölge depremin merkezinden 1-2 kilometre uzaklığa konulmuş sismometreler elde edilen ve genlikleri 10^{-9}m civarında olan sismik sinyallerden oluşmaktadır. Bu bölgedeki en büyük sismik büyüklük; $M_L = 3$ civarındadır.

Şekildeki mavi bölge; uzak alan cisim dalgalarından oluşmaktadır. Bu bölge depremin merkezinden 1000-2000 kilometre uzaklığa konulmuş sismometreler elde edilen ve genlikleri $10^{-6.5} \text{m}$ ile 1 cm aralığında olan sismik sinyallerden oluşmaktadır. Bu bölgedeki en büyük sismik aktivite; $M_b = 8$ civarındadır. Şekildeki pembe bölge; Yüzey dalgalarından oluşmaktadır. Cisim dalgalarından daha büyük periyotlara sahiptirler. Bu bölgedeki en büyük sismik aktivite; $M_s = 8.5$ civarındadır.

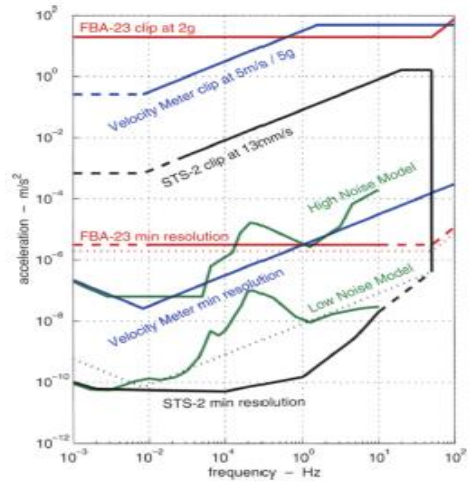
$M_L < -1$ ve $M_s = 8.5$ aralığında, yeryüzünden meydana gelmiş sismik titreşimlerin dinamik aralığı 220 dB civarında olduğu görülmektedir.

Aletsel dönemlere baktığımızda, Hint Okyanusu (2004, $M_w = 9.2$) ve Şili sahilinde (2010, $M_w = 8.8$) meydana gelen depremler, şekil 2 gösterilen yüzey dalgalarından daha büyük genliklerde sismik dalga oluşturmuşlardır. Bu yüzey dalgalarına ait dinamik aralık, 220 dB'den daha yüksektir.

2.1. Sismik Cihazların Dinamik Aralığı

2.1.1. Sismometre

Son yıllarda üretilen sismometrelerin dinamik aralığı kabaca 165 dB'den daha büyüktür. Şekil 3'de siyah olarak çizilmiş alan Streckesien STS-2 sismometresine ait dinamik aralıkları göstermektedir.



Şekil 3. Sismometrelere ait dinamik aralık grafiği (Clinton and Heaton, 2002)

Dinamik aralığın en küçük değeri, sismometrenin elektronik gürültüsü ile sınırlandırılmıştır. Bu elektronik gürültü sistemin kendi çalışmasından kaynaklandığı için bu gürültüyü yok etmek imkansızdır. Sismometrelerin kaydedebileceği en küçük yer sarsıntısını belirlemektedir. Bu gürültü seviyesinin altında kalan hiçbir sismik hareket sismometreler tarafından ölçülemez.

Dinamik aralığın üst büyük değeri, sismometrelerin G değeri (hassasiyet-duyarlık) ile sınırlandırılmıştır. Eğer kullanılan sismometreler zayıf hareket hız ölçer ise (Gain) V/m/s, kuvvetli hareket ivme ölçer ise, (Gain) V/m/s² dir. Sismometreler için kırılma seviyesi "saturation level" aşağıdaki formülde tanımlanmıştır.

$$V_{\text{sat}}=V_{\text{max}}/G \text{ (m/s)} \quad (2)$$

V_{max} : sismik sinyalin çıkış genliğinin en üst sınır noktasıdır ve birimi voltur. Sismometrelerdeki G değeri, sismometreye ait birim tepki fonksiyonunun lineer olduğu yerdeki sabit değerdir.

Sismometreler doyuma gidecek ilk şey op-amp'lardır. Op-amp'ların iç tasarımı tarafından dayatılan bir sınır olan dahili güç kaynağı yaklaşık 0,8V'a ulaştığında doyum gerçekleşir. 2007 yılından önce üretilen sismometrelerde dahili güç ±9,6V civarındaydı, bu nedenle kırılma yaklaşık 8,8V'ta gerçekleşecektir.

Güralp Systems 3T sismometresinin kırılma seviyesi (2007 öncesi)

$$V_{\text{max}} = 8.8\text{V} \quad G=3000 \text{ V/m/s}$$

$V_{\text{sat}} = 8.8/3000 = 0.00293\text{m/s} = 0.293\text{cm/s}$ olarak bulunur.

2007 yılından sonra üretilen cihazlarda, dahili güç ±10,8V'a yükseltilebildi. Böylece çıkışlar artık gerçekten ±10V arasında salınabilir hale geldi.

Güralp Systems 3T sismometresinin kırılma seviyesi (2007 sonrası)

$$V_{\text{max}} = 10\text{V} \quad G=3000 \text{ V/m/s}$$

$$V_{\text{sat}} = 10/3000 = 0.0033\text{m/s} = 0.33\text{cm/s}$$
 olarak bulunur.

Güralp Systems 3ESP sismometresinin kırılma seviyesi;

$$V_{\text{max}} = 10\text{V} \quad G=1500 \text{ V/m/s}$$

$$V_{\text{sat}} = 10/1500 = 0.0066\text{m/s} = 0.66\text{cm/s}$$
 olarak bulunur

Dolayısı ile doyum seviyesi tamamen G değeri ile ilişkilidir. Bu nedenle, eğer yer hızı, sismometrenin birim tepki fonksiyonundan hesaplanan lineer alandaki bir periyotta 0.33 cm/s'yi aşarsa, Güralp Systems 3T sismometresi doyuma gider ve sinyal kırılır. Eğer sismometrenin duyarlığını 500 V/m/s'ye indirirsek, bu durumda sismometrenin kırılma seviyesi 2.0 cm/s olacak ve ancak bu değer aşılması durumunda sismometre doyuma gidecektir. Tablo 1'de bazı firmalara ait sismometrelerin doyum değerleri verilmiştir.

Duyarlık değerinin düşürülmesi; sismometrenin daha yüksek hızları kaydedebilecek seviyeye gelmesini sağlar. Bu durumda da sismometrenin ölçebileceği en düşük sarsıntı seviyesi daha yukarılara çıkacak ve küçük sarsıntılar için olan duyarlılık yok olacaktır.

Tablo 1. Streckeisen ve Güralp Systems firmalarına ait bazı sismometrelerin doyum değerleri

Üretici	Model	Band genişliği	Hassasiyet	Doyum seviyesi (CL)
Streckeisen GmbH	STS1.	360sec-10Hz	2300V/m/s	~0.90c m/s
Streckeisen GmbH	STS2	120sec-50Hz	1500V/m/s	~1.33c m/s
GSL	3T	120sec-50Hz	3000V/m/s	~0.33c m/s
GSL	6T	60sec-50Hz	1500V/m/s	~1.33c m/s

2.1.2. Sayısallaştırıcı-ADC (Digitizer)

Sismometreler, analog algılayıcının yanısıra, ADC veya sayısallaştırıcı olarak da bilinen analogdan sayısal dönüştürücü bir birime sahiptir. Sismometreler yaklaşık 165 dB'lik olayları kaydederken, bu sismometrelerde kullanılan en son model ADC'lerin dinamik aralığı 165 dB'den daha azdır. Bu sebeple sayısallaştırıcılar, algılayıcıların var olan dinamik aralığını daha da düşürmektedirler.

Örnek olarak, analog sinyali 16-bitlik sayılara dönüştüren bir ADC için; 16 bit, onluk sistemde $2^{16}-1 = 65535$ olur. Bu değer ADC'nin en büyük genlikteki değeri G_{max} ve en düşük genlikteki değeri G_{min} , olduğu kabul edilirse; denklem (1) 'den;

$$D_R = 20 \cdot \log_{10}(65535/1) = 96\text{dB}$$
 olur.

Tablo 2'de, sismometrelerde kullanılan sayısallaştırıcılara ait bit sayıları ve dinamik aralıkları gösterilmektedir.

Tablo 2. ADC'lere ait dinamik aralık

Bit	Genlik Oranı ($A_{\text{max}}/A_{\text{min}}$)	Dinamik Aralık (dB)
16	65535	96
24	16777215	144.5

Son yıllarda kullanılan çoğu sismometreler 24 bit ADC ye sahip sayısal sistemlerdir. Dolayısı ile Tablo 2'den görüleceği gibi sayısal sismometrelerin dinamik aralığı 144 dB'i aşamaz. Eğer sinyalin pozitif ve negatif tarafları

mevcut ise bu durumda; sayısallaştırıcının 1 biti de analog sinyalin işareti için kullanılır (+/-). ADC için geriye 23 bit kalacaktır ve buda sistemin dinamik aralığını 138dB'e düşürecektir.

2.2. Sismik Dalgalar için Doyum Seviyeleri

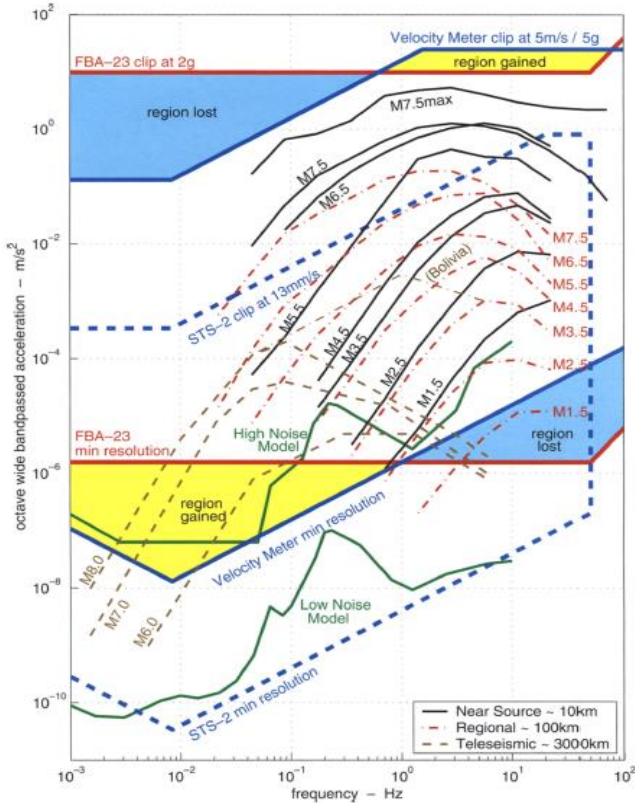
Önceki bölümde; sismometrelerin dinamik aralık sınırlarının ne olduğundan bahsedilmiştir. Şekil 3'deki siyah çizgilerin sınırlandırdığı bölgenin üzerindeki bir olayda, sismometre doyuma gidecektir. Şekil 4, depremin büyüklüğü ile sismometrelerin kırılma seviyeleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

-Yeşil grafik; sismik istasyonları için modellenmiş en düşük ve en yüksek gürültü seviyesini (NLNM, NHHM) göstermektedir.

-Siyah grafik; M=1.5-7.5 arasında meydana gelmiş olan yerel depremlerin spektrumu,

-Çizgili kırmızı grafik; M=1.5 ile M=6.5 büyüklüğü arasında olan bölgesel depremlere ait spektrumu,

-Çizgili kahverengi grafik; M=6.0 ile M=8.0 büyüklüğü arasında olan uzak alan depremleri gösterir.



Şekil 4. Depremin büyüklüğü ile sismometrelerin kırılma seviyeleri arasındaki ilişki (Clinton and Heaton, 2002)

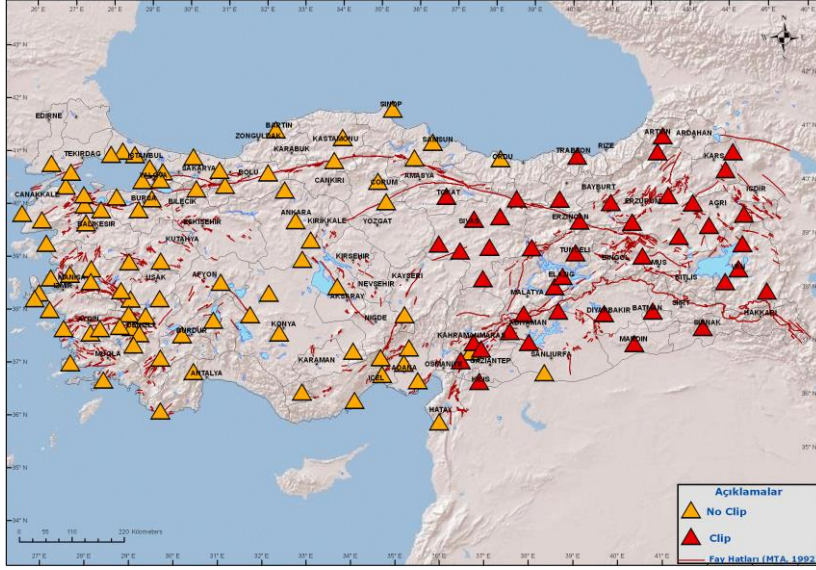
Şekil 4'de görüldüğü gibi, M=5.5 büyüklüğü üzerinde olan depremler için sismometreler doyuma gitmektedir. Daha büyük bir hassasiyete sahip sismometreler kullanıldığında; üst sınır kesikli mavi bölgenin daha da içine doğru kayacağından, orta büyüklükteki depremlerde sismometrelerin sinyalleri doyuma gidecektir. Bir deprem istasyonunu kurulumundan önce, kullanılacak sismometreyi seçmek için ADC'nin kaç bit olacağı ile algılayıcının hassasiyetine karar verilmelidir.

Örneğin, istasyonu kurmaktaki amacımız çok küçük depremleri algılamaksa; daha yüksek hassasiyetli sismometre kullanılmalıdır. Ancak bunun sonucu olarak orta depremlerde sismometrelerin doyuma gideceği göz önünde tutulmalıdır. İstasyonu kurmaktaki amacımız çok büyük depremleri algılamaksa; daha küçük hassasiyetli sismometre kullanılmalıdır. Ancak bunun sonucu olarak da küçük depremlerde sismometrelerin hassasiyetini kaybedeceğini göz önünde bulundurulmalıdır.

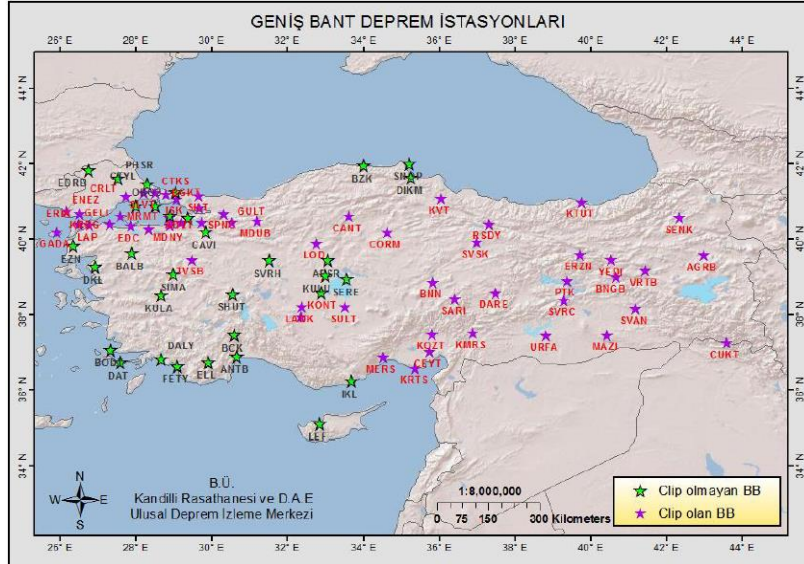
3. Öneriler

Şekil 4, hız ve ivme algılayıcılarının dinamik aralığına ait sınırları göstermesinin yanı sıra, aynı zamanda kurulacak istasyonların dinamik aralığını yükseltme yolunu da göstermektedir. Şekilde ivme ölçere ait kırmızı çizgiler; ivme ölçere ait dinamik aralığa ait sınırlardır. Dolayısı ile bir istasyona hız algılayıcılarının yanı sıra bir ivmeölçer konulduğunda, yer hareketlerinin en küçükten en büyüğe tüm salınımları kapsanmış olur. Zayıf yer sarsıntılarında genişband hız algılayıcılar kullanılırken, yer sarsıntısının artması ve hız algılayıcısının doyuma ulaşması sonucunda kuvvetli yer hareketi ölçer olan ivmeölçerin verisi kullanılarak depremlerin yerleri ve büyüklüğü uzak istasyonları beklemeksizin hesaplanabilmektedir. Kuvvetli yer hareketi sismometreleri farklı hassasiyete sahiptir, Yer yüzünde meydana gelmiş 4x1g'lik bir hassasiyete karşı gözlemlenmiş ya da algılanmış bir sismik olay mevcut değildir.

Sismometrelerin konuldukları zeminin özelliklerinden dolayı bir yükseltmenin oluşabileceği unutulmamalıdır. Benzer duyarlılığa sahip iki sismometreden zayıf zemine konulmuş olan sismometre, sert zemine konulmuş sismometreye göre daha erken doyuma gidecektir. Bu sebepten dolayı sismometrelerin konacakları yerin seçiminde, sismometrenin ana kaya üzerine yerleştirilmesi gerektiği önem arz etmektedir. Şekil 5 ve Şekil 6 özellikle bu durumu göz önüne sermektedir. Benzer sismometrelere sahip iki kurumun, aynı depremde zemin özelliklerinden dolayı doyuma ulaşan istasyonları gösterilmiştir.



Şekil 5. Doyuma ulaşan AFAD istasyonları, 23 Ekim 2011, Van Depremi.



Şekil 6. Doyuma ulaşan KRDAE istasyonları, 23 Ekim 2011, Van Depremi.

Çıkar Çatışması Beyanı:

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması belirtilmemiştir.

Etik Standartlar Beyanı:

Yazarlar bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve yasal-özel izin gerektirmediğini beyan eder.

Kaynaklar

[1] Aki K., Richards P. G., 1980. Quantative Seismology: Theory and Methods, Volume 1, Freeman, San Francisco, 477–524.

- [2] Clinton J. F., Heaton T. H., 2002. The Potential Advantages of a Strong-motion Velocity Meter Over a Strong-motion Accelerometer. Seismological Research Letters, 73, 332-342.
- [3] Clinton J., 2004. Modern Digital Seismology-Instrumentation, and Small Amplitude Studies in the Engineering World, Doctoral Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California.
- [4] Hauksson E., Small P., Hafner K., Busby R., Clayton R., Goltz J., Heaton T., Hutton K., Kanamori H., Polet J., Given D., Jones L. M., and Wald D., 2001. Southern California Seismic Network: Caltech/USGS Element of TriNet 1997-2001. Seismological Research Letters 72(6), 690–74.

- [5] Heaton T. H., 2003. CE/GE181 Engineering Seismology. California Institute of Technology.
- [6] Iwan W. D., 1998. CE 151 Dynamics and Vibrations. California Institute of Technology.
- [7] Iwan W. D., Moser M. A., Peng C. Y., 1985. Some Observations on Strong-Motion Earthquake Measurement Using a Digital Accelerograph. Bulletin of the Seismological, Society of America 75(5), 1225–1246.
- [8] Kanamori H. K., 2002. GE 264 Physics of Earthquakes. California Institute of Technology.
- [9] Peterson J., 1993. Observations and Modeling of Background Seismic Noise. Open File, Report 92-302, U. S. Geological Survey, Albuquerque, NM.
- [10] Scherbaum F., 2001. Of Poles and Zeros. Kluwer Academic Publishers.
- [11] Tunç S., Tunç B., Çaka D., 2015. Genişband sismometreler neden Clip olurlar? 3. Türkiye Deprem Mühendisliği ve Sismoloji Konferansı, DEÜ-İzmir, 14-16.



Zirkonya Nozul Atıklarının Duvar Karosu Sır Bileşiminde Zirkon Yerine Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Investigation of The Usability Of Zirconia Nozzle Waste Instead of Zircon In Wall Tile Glaze Composition

Gamze KARAKEDİ SAKARYA^{1*}, Ayşe Öykü BERBEROĞLU², Oğuz Han SAKARYA³, Uğur CENGİZ⁴, Elif UBAY⁵

¹ Seranit Granit Seramik, Ar-Ge Merkezi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0003-2766-5769

² Seranit Granit Seramik, Ar-Ge Merkezi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0003-1308-2212

³ Bilecik Demir Çelik San. ve Tic. A.Ş., Bilecik, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-9574-930X

⁴ Bilecik Demir Çelik San. ve Tic. A.Ş., Bilecik, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-7874-6820

⁵ Seranit Granit Seramik, Ar-Ge Merkezi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-8008-7772

Araştırma Makalesi

Gönderilme Tarihi : 09/05/2022

Kabul Tarihi : 17/06/2022

Anahtar Kelimeler

Endüstriyel Simbiyoz
Duvar Karosu
Zirkon
Atık
Zirkonya Nozul

Research Paper

Received Date : 09/05/2022

Accepted Date : 17/06/2022

Keywords

Industrial Symbiosis
Wall Tile
Zircon
Waste
Zirconia Nozzle

Özet

Bu çalışmada, endüstriyel simbiyoz kapsamında demir çelik üretim sonucu ortaya çıkan zirkonya nozul atıklarının zirkon alternatifi olarak duvar karosu sır bileşiminde kullanılması araştırılmıştır. İlk olarak zirkonya nozul atığına XRF ve tane boyut analizi uygulanmıştır ve standart kullanılan zirkon ile kıyaslanmıştır. Daha sonra duvar karosu mat sır kompozisyonundaki zirkon yerine aynı oranda nozul atığı ilave edilerek sır kompozisyonları elde edilmiştir. Sır kompozisyonlarına kimyasal maddelere direnç, lekelenme, renk değerleri ve XRD analiz testleri uygulanmıştır. En son aşamada, sır kompozisyonlarına desen çalışması gerçekleştirilmiştir. Atık ilavesinin hızlı çift pişirilmiş duvar karosu mat surlarında yüzey hatalarına sebep olmadığı görülmüştür. Çalışma sonucunda, analizler göz önüne alındığında zirkonya nozul atık kullanımının mümkün olduğu saptanmıştır. Ayrıca, nozul atığı kullanımı desen çalışması sonucu yüzeye uygulanan boya katkısını metrekarade %30 azaltmıştır. Sır formülü açısından sır bileşiminde zirkonya nozul atığının kullanılması bu çalışmayı özgün kılmıştır.

Abstract

This study is to demonstrate the research of recycling zirconia nozzle wastes into high-value products for the use of wall tile in ceramic glaze composition as an alternative to zirconia within the scope of industrial symbiosis. First, XRF and grain size analysis were applied to the zirconia waste and compared with the standard used zircon. Then, waste was added instead of zircon in the wall tile matte glaze composition. Chemical resistance, staining, color values and XRD analysis tests were applied to the glaze compositions. At the last stage, pattern work was carried out on glaze compositions. As a result of the study, it was seen that it is possible to use zirconia nozzle waste. It has been observed that the addition of waste does not cause surface defects in the fast double fired wall tile matte glazes. It has been concluded that the paint additive applied to the surface reduces by 30%. In terms of the new glaze formula, the use of zirconia nozzle waste in the glaze composition made this study unique.

1. Giriş

Döngüsel Ekonomi, üretim ve tüketimin, çevre ve küresel kaynaklar üzerindeki artan baskısı bağlamında sürdürülebilir büyüme arzusuna verilen cevaptır [1]. Tasarım ile rejener ve restoratifdir. Her zaman; ürünleri,

bileşenleri ve malzemeleri en yüksek fayda ve değerde tutmayı amaçlar [2]. Her şeyin sıfırdan üretildiği doğrusal ekonomi modelinin zıttı olan **döngüsel ekonominin** hedefi **doğal kaynakların tüketimini azaltmak ve geri dönüşüm yaparak atık maddelerin ekonomi içerisine yeniden kazandırılmasını sağlamaktır** [3]. Döngüsel ekonomiye

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): gamze.sakarya@seranit.com.tr

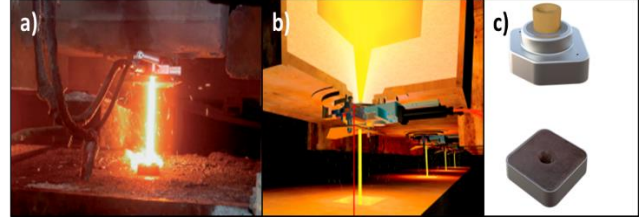


geçişte en önemli kavramların başında endüstriyel simbiyoz gelmektedir. Endüstriyel simbiyoz, ayrı endüstrilerin malzeme, enerji, su ve/veya yan ürünleri değiş tokuş etmek için bir iş birliği ağı oluşturduğu rekabet avantajına yönelik kolektif bir yaklaşımdır. Endüstriyel simbiyoz, kaynakların tükenmesi, atık yönetimi ve kirlilikle ilgili sorunları ele alarak, sürdürülebilir kalkınmaya geçişte önemli bir rol oynar [4]. Günümüzde, doğal kaynakların tüketimini optimize etmek ve aynı zamanda bu tür atıkların bertarafından kaynaklanan kirliliği önlemek için tükettiğimiz ürünlerin geri dönüştürülmesi kaçınılmaz bir gereklilik haline gelmiştir. Atık geri kazanımı halk sağlığı, çevresel ve endüstriyel açılardan çok önemli bir konudur. Atıkların yararlı hammaddeler olarak kullanılması, düzenli depolama ile ilişkili olumsuz çevresel etkiyi azalttığı, üretim maliyetini en aza indirdiği ve yenilenemeyen doğal kaynakları koruduğu için şiddetle tavsiye edilmektedir [5].

Zirkon; seramik, uzay, kağıt, cam, ilaç ve plastik sektörlerinde kullanılmak üzere birçok farklı sektörün ortak hammaddesidir. Bu geniş kullanım alanı zirkon hammaddesinin tüketimini her geçen gün artarak devam ettirmektedir. Zirkon, birçok sektörde tercih edilmesinin yanı sıra nükleer sanayinin vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Bu durum da zirkonun dünya çapında yıllık %17'leri aşan bir gereksinimini ortaya çıkarmaktadır. Üretimin bu şekliyle devam etmesi durumunda yıllık tüketilen zirkon miktarı 1,5 milyon olacaktır. Ancak şu ana kadar tespit edilen zirkon rezervi 62 milyon ton olarak kayıtlara geçmiştir [6]. Belirli bir zaman sonra mevcut rezerv miktarı üretimi karşılayamayacak hale gelecektir. Bu durumda zirkonun en çok kullanıldığı sektörlerden biri olan seramik kaplama malzemeleri için bir tehdit teşkil etmektedir. Bu sorunun önüne geçmek için zirkon hammaddesinin yerini alacak alternatif malzeme araştırma ihtiyacı doğmuştur. Zirkon, opaklığı ve parlaklığı artırma, termal stabilite, kimyasal maddelere karşı iyi direnç ve yüksek aşınma direnci gibi performansından dolayı seramik sırlarının içeriğinde kullanılması gerekli bir malzemedir [7-8].

Çalışmada kullanılan demir çelik üretim sonucu zirkonya nozul atığının nasıl oluştuğu Şekil 1'de açıklanmıştır [9]. Demir-çelik endüstrisinde ergimiş sıvı metal potalar aracılığıyla taşınır ve pota ocağı ya da konvertör gibi çeşitli istasyonlarda bir takım metalürjik işlemlerden geçirilir. Bu işlemler tamamlandıktan sonra uygun kimya ve sıcaklığa sahip sıvı metal, yarı ürün ya da nihai ürüne dönüştürülmesi amacıyla sürekli döküm makinesine (SDM) gönderilir. Pota içerisinde SDM'ye getirilen sıvı metal, tandiştirme aracılığıyla açık tabanlı bakır kalıplardan geçirilerek şekillendirilir. Ürün kalitesi, üretim süreçlerinin planlanması, döküm hızı vb. parametrelerin kontrol edilebilmesi için tandiştirme bakır kalıba akan sıvı metalin (Şekil 1a) akışının tam olarak kontrol edilmesi

gerekmektedir. Bu nedenle tandiştirme altında akış kontrol sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Şekil 1b). Bu sistemler içerisinde bir adet sabit zirkonya nozul ve bir adet de değiştirilebilir zirkonya nozul (Şekil 1c) bulunmaktadır. Yukarıda belirtilen parametrelerin kontrol altında tutulabilmesi için değiştirilebilir zirkonya nozullar süreç gerekliliklerine göre değiştirilmektedirler. Değiştirilebilir zirkonya nozullar kullan-at olmasının sonucu olarak her değişim sonucunda kullanılmaz hale gelirler ve atık durumuna geçerler.



Şekil 1. a) Tandişten bakır kalıba sıvı metal transferi, b) tandiş altı akış kontrol sistemi ve c) zirkonya nozul [9].

Sürdürülebilir bir dünya için geri dönüşüm, dünya çapında olağan bir faaliyet haline gelmiştir [10]. Ancak ülkemizde yeniden kullanım potansiyeli yüksek olan bazı endüstriyel atıklar, hedeflerine uygun çözümler geliştirmek için hala özel çalışmalar gerektirmektedir. Yüksek potansiyele sahip, zirkon alternatifi atıkların yeniden kullanımı için, amaçlarına uygun kompozisyonlar geliştirilerek yapılan çeşitli çalışmalar mevcuttur. Siligardi ve diğerleri çalışmalarında seramik karo üretiminde yaygın olarak kullanılan bir hammadde olan zirkonun, seramik fritleri hazırlamak için bir atık malzeme ile tamamen veya kısmen değiştirilmesini araştırmışlardır [11]. Bu çalışmada kullanılan atık malzeme, türbin kanatları üzerindeki termal bariyer kaplamaların atmosferik plazma spreyi ile biriktirme işlemi sırasında üretilen aşırı püskürtmeli zirkonyadır. Özellikle, zirkonyum silikatın ağırlıkça %100, ağırlıkça %1 ve ağırlıkça %0,2'nin zirkonya ile değiştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Frit ve diğer hammaddelerin karıştırılmasıyla hazırlanan seramik sırlar, tek pişirimli bir karo üzerine uygulanmıştır. Elde edilen sırlar farklı analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. Bu çalışma, sırasıyla renkendirme eğiliminde olan aşırı püskürtmeli zirkonyada az miktarda kromofor iyonlarının bulunması nedeniyle zirkon ile atık zirkonya ikamesinin küçük yüzdelerde mümkün olduğunu ortaya koymuştur. Barbi ve diğerleri çalışmalarında seramik karolar için uygun sırlarda yttria ile stabilize edilmiş zirkonya atık tozlarının geri dönüşümünü çalışmışlardır [12]. Toz kimyası ve morfolojisine dayanan bu çalışma, beyaz sırlar ve seramik karolar için uygun fritler gibi ürünleri gerçekleştirmeyi amaçlamaktadır. Odak noktası tek bir toz sınıfıdır: Yttria ile stabilize edilmiş zirkonya gibi yüksek sıcaklığa ve aşınmaya dayanıklı seramikler. Bu

çalışma, saf zirkonya ile atık yttria stabilize zirkonya ikamesinin beyaz sırlara uygun fritler hazırlamak için %100'e varan yüksek oranlarda mümkün olduğunu ortaya koymuştur. Nilüfer çalışmasında dış laboratuvarlarından çıkan zirkonya bazlı atık tozların toz metalürjisi yöntemleriyle işlenebilir seramik üretmek ve nihai ürünün mekanik özelliklerinin iyileştirmek için yöntemler meydana getirmiştir [13]. Sonuçta, dış köprüsü ve kron yapımında kullanılan zirkonya atık tozlarının, işlenebilir seramik üretimi için ticari tozlarla %50 oranında karıştırılabileceği ve nihai ürünün, ticari tozlarla üretilen ürünlere göre daha yüksek kırılma tokluğuna sahip olduğunu kaydetmiştir. Gültekin, opak çanak çömlek sırlarında bazalt kullanımını ve renk özelliğine etkisini incelemiştir [14]. Çalışma sonucunda opak çömlek sırlarının, doğal bir pigment olan bazalt ile renklendirilebilir olduğunu belirtmiştir. Renklendirme amaçlı opak katman olarak bazalt ilavesi, aynı zamanda ithal zirkon kullanılarak hazırlanan opak sırların toplam sır bileşimindeki miktarını da azaltmıştır. Örnek çalışmalarda da görüldüğü gibi, seramik endüstrisi her zaman zirkon yerine alternatif malzeme araştırma ihtiyacını barındırmaktadır. Seramik sektörü, üretim sürecini yenilemeye ve kendi endüstrisinde ve diğer endüstrilerde üretilen atık / yan ürünleri yeniden kullanma, döngüsel ekonomi stratejilerini, geri kazanımları ve endüstriyel simbiyozları teşvik etme yeteneğine sahip bir sektör olduğu için bu araştırmalar gerçekleştirilebilmiştir. Bu çalışmada, demir çelik fabrikasında üretim sonucu ortaya çıkan zirkonya nozul atıklarının endüstriyel simbiyoz gerçekleştirerek duvar karosu sır reçetesinde zirkon alternatifi olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır.

2. Malzeme ve Yöntem

Çalışmaya öncelikle standart zirkon (STD Zirkon) ve zirkonya nozul atığının (Atık Zirkon) kimyasal analizi ve tane boyut analizi gerçekleştirilerek başlanmıştır. Tane boyut dağılımlarının belirlenmesinde lazer difraksiyonlu tane boyut ölçüm cihazı (Malvern Mastersizer 2000) kullanılmıştır. Kimyasal analizleri X-ışını Floresans yöntemiyle Rigaku-ZSX Primus cihazı ile karakterize edilmiştir. Daha sonra mat sır kompozisyonlarının oluşturulması aşamasına geçilmiştir. Reçete oluşturulurken

standart mat sır kompozisyonundaki zirkon yerine zirkonya nozul atığı kullanılmıştır. Reçeteler 500 gramlık yığınlar halinde Tablo 1'de gösterilen kompozisyonlar şeklinde tartılmıştır. Öğütme işlemi, içerisinde farklı ebatlarda alübit bilye bulunan porselen sır değirmenleriyle jet çeviricide gerçekleştirilmiştir. Değirmen içerisine %33 oranında su ilave edilerek 45 dk boyunca 200 rpm'de sırların yaş öğütülmesi sağlanmıştır. Aynı zamanda, değirmene sırların reolojik özelliklerinin iyileştirilmesi için karboksil metil selüloz (CMC) ve sodyum tripolifosfat (STPP) eklenmiştir. Elde edilen sır kompozisyonları 30×60 cm2 ebatlarındaki angoplu duvar karosu bünyesine yüzeye sarj çekme yöntemiyle uygulanmıştır. Hazırlanan sır kompozisyonları çift pişirim duvar karosu rulolu fırınında 1120°C-48 dk pişirim rejiminde sinterleme işlemine tabi tutularak sır fonları elde edilmiştir. Sinterleme işleminden sonra sır fonlarının renk değerleri, TS EN ISO 10545-16 standardında belirtildiği şekilde Konica Minolta marka CM-2600d model spektrofotometre cihazı ile 60°'lik tarama açısıyla saptanmıştır. D-STD ve D-ATK sır reçetelerinin fazları X-ışınları difraktometresiyle (XRD) ile belirlenmiştir. Daha sonra sır fonlarının TS EN ISO 10545-13 standardına uygun kimyasal maddelere dayanıklılık ve TS EN ISO 10545-14 standardı kapsamında lekelenme dayanımları tayin edilmiştir.

Tablo 1. Sır reçete kompozisyonları.

İçerik	D-STD	D-ATK
Frit-DS	32,62	32,62
Frit-DG	14,23	14,23
Kaolen	6,45	6,45
Feldispat	15,18	15,18
Alümina	4,93	4,93
Kuvars	11,39	11,39
Nefelin	5,32	5,32
STD Zirkon	6,09	-
Zirkonya Nozul Atık	-	6,09
Wallostonit	3,79	3,79
CMC	0,10	0,10
STPP	0,20	0,20
Toplam	100,30	100,30

Tablo 2. Sır reçetelerinin desen uygulamasındaki boya oranları

Reçete Kodu	D-STD-1	D-ATK-1	D-ATK-2	D-ATK-3	D-ATK-4	D-ATK-5
Mürekkep Rengi						
Mavi (g/m²)	0,060	0,060	0,059	0,045	0,038	0,059
Kahverengi (g/m²)	0,721	0,721	0,720	0,585	0,453	0,720
Sarı (g/m²)	2,146	2,146	1,078	1,038	0,720	0,000
Siyah (g/m²)	0,510	0,510	0,504	0,410	0,328	0,504
Toplam (g/m²)	3,437	3,437	2,361	2,079	1,539	1,283

Çalışmanın son aşamasında D-STD ve D-ATK sır fonlarına desen çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada sır fonlarına Karajet marka 8 kafalı dijital baskı makinesinde aynı boya oranlarında ve D-ATK sır fonuna CMYK renk modelinden azaltma yapılarak 4 adet farklı renk fonu çalışılarak dijital desen hazırlanmıştır (Tablo 2). Bu desenler Adobe Photoshop CC 2021 programı kullanılarak CMYK renk modelinde baskıya hazır hale getirilmiştir. Son olarak, desen çalışmaları 1120°C-48 dk duvar karosu fırın rejiminde pişirilmiştir.

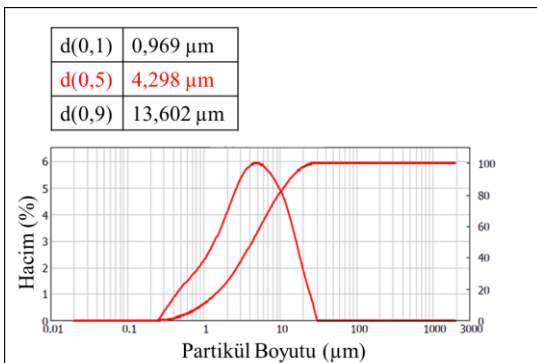
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Zirkon ve Zirkonya Nozul Atığının Analizi

STD zirkon ve atık zirkonun kimyasal analiz sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 3'e bakıldığında STD zirkon ve atık zirkonun Cr₂O₃ ve MnO gibi renk verici inorganik safsızlıkları içermediği saptanmıştır. STD zirkonun yüksek miktarda SiO₂ ve ZrO₂ içerdiği görülmektedir. Bu da zirkonun zirkonyum silikat olduğunu kanıtlamaktadır. Analiz sonucunda atık zirkonun içeriğinde Fe₂O₃ gibi kirletici oksitlerin eser miktarda bulunduğu ancak zirkon içeriğine benzer çıktığı belirlenmiştir. Ayrıca zirkonya nozul atığının içeriğindeki ZrO₂ miktarı STD zirkondan %20 fazla ve Al₂O₃ miktarının da %8,5 daha fazla olduğu saptanmıştır.

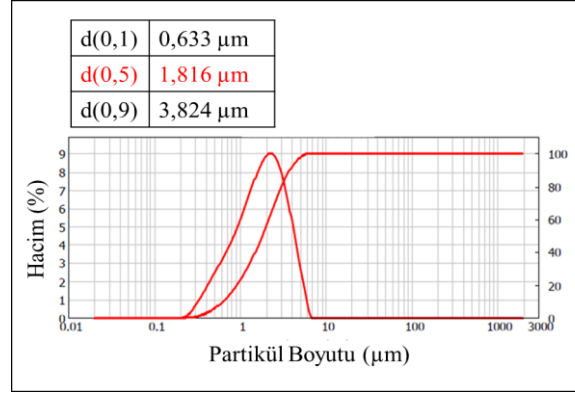
Tablo 3. Kimyasal analiz sonuçları (% Ağırlıkça)

Bileşenler	STD Zirkon	Atık Zirkon
Na ₂ O	0,09	0,27
MgO	0,01	1,16
SiO ₂	33,76	2,17
Al ₂ O ₃	1,44	9,98
P ₂ O ₅	0,09	0,07
CaO	0,04	0,38
TiO ₂	0,19	0,23
Fe ₂ O ₃	0,06	0,05
ZrO ₂	63,56	85,17
A.Z.	0,34	0,52



Şekil 2. Atık zirkonun tane boyut dağılımı

Atık ve STD zirkonların tane boyut analizi sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir. Ortalama tane boyutu kıyaslandığında atık zirkon 4,298 µm değere sahipken STD zirkonda bu değer 1,816 µm olmuştur. Böylece, STD olarak kullanılan zirkonun tane boyutunun atık zirkondan yaklaşık 2 kat daha düşük olduğu saptanmıştır. Analiz sonucunda atık zirkonun daha kaba tanelerden oluştuğu görülmüştür.



Şekil 3. STD zirkonun tane boyut dağılımı

3.2. Renk Değeri ve Desen Çalışmaları Sonuçları

Sır kompozisyonlarının sinterleme sonrası spektrofotometre ile belirlenen L, a ve b renk değerleri Tablo 4 ve bu sıklara ait görüntüler ise Şekil 4'te verilmiştir. Sır fonlarına bakıldığında D-ATK sıranın renginin D-STD'a göre 2 kat daha sarı olduğu görülmüştür. Toplam renk farkının (ΔE) ise 2,82 olduğu belirlenmiştir. Atık ilavesi ile sır fonunun parlaklık değerini (GU) azalttığı ortaya çıkmıştır.

Tablo 4. Sır kompozisyonların fon hallerinin renk değerleri

Reçete Kodu	D-STD	D-ATK
Kromatik Koordinatlar		
L	93,69	92,00
a	-0,56	-0,92
b	1,80	4,03
GU	37,59	29,31
ΔL	-	-1,69
Δa	-	-0,36
Δb	-	2,23
ΔE	-	2,82
ΔGU	-	-8,28

(+) beyaz L* (-) siyah
 (+) kırmızı a*(-) yeşil
 (+) sarı b* (-) mavi



Şekil 4. Sırların pişirim sonrası fon halleri.

Tablo 5. Desen çalışmalarının renk değerleri.

Reçete Kodu	D-STD-1	D-ATK-1	D-ATK-2	D-ATK-3	D-ATK-4	D-ATK-5
L	77,58	80,60	80,16	82,27	84,06	80,44
a	3,36	3,09	3,17	2,63	2,06	3,46
b	13,96	15,25	13,23	12,64	11,31	10,53
GU	21,83	24,98	16,61	18,44	16,95	9,76
ΔL	-	3,02	2,57	4,68	6,48	2,86
Δa	-	-0,27	-0,19	-0,73	-1,30	0,10
Δb	-	1,29	-0,73	-1,32	2,66	-3,44
ΔE	-	3,29	2,68	4,92	7,12	4,47
ΔGU	-	3,15	-5,21	-3,38	-4,88	-12,07

(+) beyaz **L*** (-) siyah
 (+) kırmızı **a***(-) yeşil
 (+) sarı **b*** (-) mavi



Şekil 5. D-STD ve D-ATK sır kompozisyonlarının aynı gramajda desen halleri.



Şekil 6. Desen çalışması sonucu yüzey görüntüleri.

Atık ilavesi sırn rengini sarartıcı yönde etkilemesiyle birlikte sarı boya miktarı yüksek desen üzerinden boya oranı çalışılmıştır. Desen çalışması sonrasında L, a ve b renk değerleri Tablo 5'te ve bu sırlara ait görüntüler ise Şekil 5-6'da verilmiştir. İçerisinde aynı boya oranı olan D-STD-1 ve D-ATK-1 sırlarına bakıldığında renk değerleri kıyaslaması sır fonu ile benzer D-ATK-1 yine sarı kalmıştır. Desen çalışması sonucunda D-STD-1 ile kıyaslandığında D-ATK-5 sırn rengi çok kahve gelmiştir ve renk çok uzaktır. D-ATK-4 ve D-ATK-3 sırlarında renk açık, cansız ve desen belirsizleşmeye başlamıştır. D-STD-1 desen rengine en uygun çalışma D-ATK-2 olmuştur. D-ATK-2 sır kompozisyonu ile birlikte yüzeye uygulanan boya katkısı %30 azalmıştır.

3.3. Kimyasal Maddelere ve Lekelenme Direnci Sonuçları

D-STD ve D-ATK sırlarına TS EN ISO 10545-13 standardına uygun kimyasal maddelere direnç testi uygulanmış olup sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir. Standart detayında sınıflandırma A, B ve C şeklindedir. Kimyasal dayanım testi uygulanan yüzeyler yıkanıp kurutularak yüzey kontrol edilmiştir. Karo yüzeyinde görünür bir aşınma yok ise A sınıfı var ise B olarak tanımlanır. Yüzeyde komple ya da parça halinde aşınma mevcut ise C sınıfı olarak adlandırılmaktadır. Standartta kimyasal maddelere direnç sonucunun min. B olması gerektiği tanımlanmıştır [15]. Tablo 6'da görüldüğü üzere sırların kimyasal maddelere direncinin standart dahilinde olduğu ve atık ilavesinden etkilenmediği görülmektedir.

Tablo 6. Sır kompozisyonlarının kimyasal maddelere direnç sonuçları.

	Asit	Alkali	Sitrik Asit	Ev Kimyasalları	Yüzme Havuzu Tuzları
	HCl (%3)	KOH (30 g/lt)	Sitrik Asit (100 g/lt)	NH ₄ Cl (100 g/lt)	NaClO (20mg/lt)
D-STD	LA	LA	LA	A	A
D-ATK	LA	LA	LA	A	A

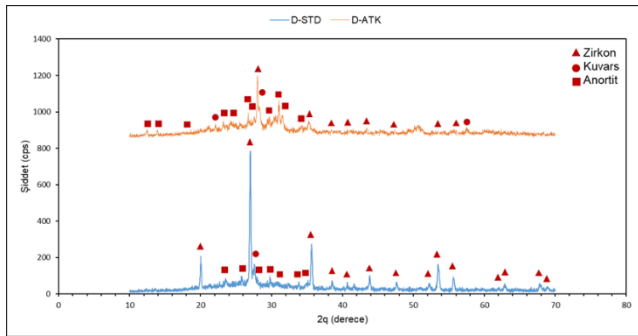
D-STD ve D-ATK sırlarına TS EN ISO 10545-14 standardına uygun lekelenme direnci testi uygulanmıştır ve sonuçlar Tablo 7’de gösterilmiştir. Lekelenme testi kapsamında ince yağ içinde yeşil lekelenendirici madde (%40 m/m Cr2O3- %60 m/m Myritol 318), iyot (Alkol içerisinde 13 gr/lit’lik çözelti) ve 3-4 damla zeytinyağı ile test edilmiştir. Standart detayında lekelenmeye dayanıklılık tayininde sınıf 5, lekenin çıkarılmasının en kolay olduğu durumdur. Sınıf 1 ise, lekenin çıkarılmasının deney işlemlerinden hiçbiri ile mümkün olmadığı veya üst yüzeyde düzeltilmez bir hasarın olduğu duruma tekabül eder. Standartta lekelenmeye direnç sonucunun min. 3 olması gerektiği tarif edilmiştir [15]. Tablo 7’ye bakıldığında D-STD ve D-ATK sırlarının aynı sonuç verdiği ve atık katkısının lekelenme direncine olumsuz etkisinin olmadığı ve standart dahilinde olduğu görülmüştür.

Tablo 7. Sır kompozisyonlarının lekelenme direnci sonuçları.

	Yeşil Leke	Zeytin Yağı	İyot
D-STD	5	5	5
D-ATK	5	5	5

3.4. XRD Analiz Sonuçları

D-STD ve D-ATK sır kompozisyonlarının XRD ile fazları incelenmiştir. İncelenen sırlara ait 10°-70° 2-teta aralığında ölçülen XRD paternleri Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. XRD analiz sonuçları.

Sırların XRD analizi sonucunda zirkon ($ZrSiO_4$), kuvars (SiO_2) ve anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) olmak üzere aynı fazlar içerdiği görülmüştür. Ancak fazların zirkon pik şiddetleri D-STD ve D-ATK sır kompozisyonlarında birbirinden farklıdır. Bunun sebebi mevcut kompozisyondaki sır reçetesinde (D-STD) opaklaştırıcı olarak $ZrSiO_4$ kullanılırken, alternatif hammadde olarak denemesi yapılan zirkonya nozullar ağırlıklı olarak ZrO_2 ’den oluşmaktadır (Tablo 3). XRD analizinde (Şekil 7) görülen birçok tepe

noktasının örtüşmesi, yapıların esas olarak kristal fazlardan oluştuğunu ama camı bir yapının da var olduğunu ifade etmektedir.

4. Sonuçlar

Sağlıklı çevre ve refahımızın korunması için hiçbir şeyin israf edilmediği, doğal kaynakların sürdürülebilir şekilde yönetildiği döngüsel ekonominin varlığı ile mümkün olacaktır. Döngüsel bir ekonomiye ulaşmak için bu araştırmada demir çelik üretimi sonucu ortaya çıkan zirkonya nozul atığının geri dönüştürülmesi ile seramik sırlarda ikincil hammadde olarak kullanılması üzerine çalışma gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma demir çelik üretim sonucu ortaya çıkan zirkonya nozul atığının duvar karosu mat sırlarda kullanılabilir olduğunu ortaya çıkarmıştır. Duvar karosu mat sırlara benzer teknik özelliklere sahip, %6 oranda geri dönüştürülebilir hammadde içeren yeni ekolojik duvar karosu geliştirilmiştir. Bununla birlikte desen uygulaması sonucunda metrekarede %30 daha az boya tüketimi sağlanmıştır. Bu durumda boya maliyetini %35 düşürmüştür. Ancak, uygulanabilir olması için hammaddelere yeterli erişimin yanı sıra atıkların ayrıştırılması, işlenmesi ve ikincil hammaddeler için iyi işleyen bir pazar olması gerekmektedir.

Etik Standartlar Beyanı

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkilemiş gibi görünebilecek, bilinen rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler.

Teşekkür

Çalışmayı finansal olarak desteklerinden dolayı Seranit Granit Seramik San. Ve Tic. A.Ş. firmasına teşekkürlerimizi sunarız. Bilecik Demir Çelik San. Ve Tic. A.Ş. firmasına endüstriyel simbiyozu gerçekleştirmemize katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Marisa I., 2016. Ceramic Industry Contribution to a Circular Economy. Congress of Innovation on Sustainable Construction, Lisbon, Portugal.

- [2] Ellen MacArthur Foundation. 2012. Towards the circular economy vol.1: economic and business rationale for an accelerated transition. <https://ellenmacarthurfoundation.org/towards-the-circular-economy-vol-1-an-economic-and-business-rationale-for-an>
- [3] Cerame-Unie's Views on Resource Efficiency & the Circular Economy Package. 2014. Cerame-Unie – The European Ceramic Industry Association. <https://cerameunie.eu/topics/construction-sustainability/circular-economy/resource-efficiency-and-the-circular-economy-package/>
- [4] Baldassarre B., Chepers M. ve Calabretta G., 2019. Industrial Symbiosis: Towards A Design Process For Eco-Industrial Clusters By Integrating Circular Economy And Industrial Ecology Perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 216, 446-460.
- [5] El-Fadaly et al., 2010. Recycling of Ceramic Industry Wastes in Floor Tiles Recipes. *Journal of American Science*, 6(10), 241-247.
- [6] Kavas A., 2021. Zirkon'a talep artışı yüzde 17'yi aşıyor, https://www.itohaber.com/koseyazisi/214454/zirkon_a_talep_artisi_yuzde_17_yi_asiyor.html (Erişim Tarihi: 25.04.2022).
- [7] Castilone R.J., Sriram D., Carty W.M., Snyder R.L., 1999. Crystallization Of Zircon In Stoneware Glazes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2819-2824.
- [8] Wang S., Peng C., Huang Z., Zhou J., Lü M., ve Wu J., 2014. Clustering Of Zircon In Raw Glaze And Its Influence On Optical Properties Of Opaque Glaze. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 541-547.
- [9] Vesuvius: <https://www.vesuvius.com/en/our-solutions/tr-tr/iron-and-steel/continuous-casting/tundish-to-mould-solutions-for-billet-casters-with-calibrated-no.html> (Erişim Tarihi: 25.04.2022).
- [10] Nandi V.S., Raupp-Pereira F., Montedo O.R.K., ve Oliveira A. P. N., 2015. The use of ceramic sludge and recycled glass to obtain engobes for manufacturing ceramic tiles. *Journal of Cleaner Production*, 86, 461-470.
- [11] Siligardi C., Lusyarghi L. Ve Scrivani A., 2014. Recycling In Ceramic Glazes Of Zirconia Overspray From Thermal Barrier Coatings Manufacturin. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(1), 147-154.
- [12] Barbi S., Siligardi C., Casini R., Tagliaferri L. ve Remigio V., 2017. Recycling of Yttria stabilized Zirconia waste powders in glazes suitable for ceramic tiles. *Applied Ceramic Technology*, 14(6), 1236-1247.
- [13] Nilüfer İ. B., 2014. Atık Zirkonya Tozlarının Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] Gültekin E.E., 2020. Opak Çömlek Sırına Bazalt İlavasının Araştırılması. *UMAGD*, 12(1), 90-97.
- [15] Türk Standartları Enstitüsü, 2016. Seramik Karolar-Tarifler, Sınıflandırma, Özellikler, Uygunluk Değerlendirmesi ve İşaretleme, Türk Standartları Enstitüsü Matbaası, Ankara, Türkiye.