

NANOGÖZENEKLI SÜPERHİDROFİLİK
SERAMİK MEMBRAN FİLTRE ÜRETİMİ VE
GELİŞTİRİLMESİ

Cem ÖZGÜR

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliğ Anabilim Dalı

Ağustos – 2009

NANOGÖZENEKLI SÜPERHİDROFİLİK SERAMİK
MEMBRAN FİLTRE ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Cem ÖZGÜR

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Doç. Dr. Osman ŞAN

Ağustos – 2009

KABUL ve ONAY SAYFASI

Cem ÖZGÜR'ün DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Nanogözenekli Süperhidrofilik Seramik Membran Filtre Üretimi ve Geliştirilmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

Üye : Prof.Dr. İskender IŞIK

Üye : Prof.Dr. Cuma BİNDAL

Üye : Doç.Dr. Osman ŞAN

Üye : Doç.Dr. Hasan GÖÇMEZ

Üye : Doç.Dr. Alpagut KARA

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

Prof.Dr.Atalay KÜÇÜKBURSA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

NANOGÖZENEKLİ SÜPERHİDROFİLİK SERAMİK MEMBRAN FİLTRE ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Cem ÖZGÜR

Seramik Mühendisliği, Doktora Tezi, 2009

Tez danışmanı: Doç. Dr. Osman ŞAN

ÖZET

Son zamanlarda kapiler seramik membranlar, cam gözenekli veya gözenek duvarları cam yapılı olmak üzere iki farklı mikroyapıda üretilmektedir. Bu filtrelerin mikronaltı gözenek boyutlarında yüksek performanslı olarak üretilebilmeleri bölgesel vitrifikasyonlar sebebi ile mümkün olmamaktadır. Bu tez çalışmasında, küresel şekilli, süperhidrofilik ve antimikrobial özellikte cam tozları farklı ortalama tane boyutlarında üretilmiş, bu tozlar kullanılarak membran filtreler hazırlanmış ve bu filtrelerin filtrasyon testleri yapılmıştır. Ayrıca bu tez çalışması kapsamında ultrasonik sprey piroliz sistemi cam tozların üretilmesini yüksek performanslı yapabilecek şekilde geliştirilmiştir. Sistemin toz toplama ünitesinde yapılan bu yeni tasarım cam tozlarının yüksek verimlilikte toplanabilmesini sağlamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında küresel şekilli cam tozlar $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ üçlü faz sisteminde SiO_2 miktarı değiştirilerek (% 46,25-100) araştırılmış olup sisteme Al_2O_3 (% 1-10) ve Ag_2O (% 0,5-5) katkısı yapılmıştır. Burada, SiO_2 , Al_2O_3 ve Ag_2O miktarları sırasıyla tozların cam yapıda oluşumunu, oluşan camın kimyasal direncini ve üretilen tozların antimikrobial özelliklerini etkilemektedir. Toz üretiminde reaktör sıcaklığı 200-1200°C aralığında, ultrasonik nebulizer çalışma frekansı 1.63 MHz ve taşıyıcı gaz debisi ise 2 lt/dak olarak uygulanmıştır. Kompozisyonların oluşturulmasında TEOS, H_3BO_3 , NaNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve AgNO_3 kullanılmış olup solüsyonlar 2.5 M olarak hazırlanmıştır. Ayrıca Ag_2O içeren tozlar farklı molariteler için (2.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.025, 0.01, 0.005, 0.0025 ve 0.001) araştırılmıştır. Üretilen tozların fazları (XRD ve FTIR), çözünme oranları (ICP), morfolojileri (SEM ve TEM), tane boyutu ve dağılımları (Zetasizer), yüzey alanları (BET), yoğunlukları (helyum piknometresi), antimikrobial özellikleri (agar ve kuyucuk tekniği) ve temas açıları (ince tabaka ıslatma) belirlenmiştir. Ultrasonik sprey piroliz tekniği ile küresel şekilli, yüzeyleri pürüzsüz ve cam yapılı toz üretilebilmesi için reaktör sıcaklığı 900°C veya üzerinde olması gerektiği ortaya çıkmıştır. Bunun yanında kompozisyondaki SiO_2 miktarının üretilen küresel tozların özelliklerini yüksek oranda etkilediği belirlenmiştir; silika miktarı değişimi ile üretilen tozların içinin dolu veya boş olması, içi boş olan tozların kırıklı veya sağlam kalmaları, tozların cam

veya cam olmayan amorf yapı içerisinde kristalize faz içerecek şekilde bulunmaları kontrol edilebilmektedir. Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 63,77 olduğunda tozların temas açısı 8° ve 300 saat sonunda çözünme oranları % 22.6 olmaktadır. Bu kompozisyona ağırlıkça % 4 Al₂O₃ katkısı yapılarak temas açısı değişmemekle birlikte çözünme oranı % 9'a düşürülebilmektedir. Ayrıca, tozların kimyasal direncini alümina ilavesi ile daha yüksek hale getirmek mümkün olmaktadır. Ancak, bu durumda malzemenin hidrofilik özelliği azalmaktadır. Cam yapılar için silika miktarı ağırlıkça % 63.77 sınır değeri olup daha yüksek olduğunda tozlarda kristobalit türü kristalleşmeler görülmektedir. Benzer şekilde ağırlıkça % 4 den fazla alümina ilavesi de korundum kristalleşmesi oluşturmaktadır. Buradaki faz oluşumları, FTIR analizi ile ortaya konulabilmekte olup, buradaki kristalleşmelere bağlı olarak tozların su ile olan temas açısını arttırmakta ve malzemenin süperhidrofilik özelliğini azaltmaktadır.

Reaktör sıcaklık gradyanı toz üretiminde aerosol damlacıkların kuruma hızını kontrol etmektedir. Kuruma hızı yüksek olduğunda aerosol damlacık etrafında kabuk oluşumu gerçekleşmekte ve üretilen tozların içleri boş olmaktadır. Kuruma hızının yavaşlatılması ile içleri dolu tozların üretimi mümkün olmaktadır. Bu tozlarda ağırlıkça % 2.5 Ag₂O bulunduğunda *S. aureus-gram pozitif*, *B. cereus-gram pozitif*, *E. coli-gram negatif* ve *C. albicans-maya* gibi mikroorganizmalarda etkili olduğu, özellikle agar kuyucuk yöntemiyle yapılan testlerde en düşük gümüş iyonu konsantrasyonlarında dahi malzemelerin gram negatif bakterileri öldürdüğü ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda tozların tane boyutlarının azalması yüksek yüzey alanı sağlamaları sebebiyle antimikrobial etkiyi arttırmaktadır.

Membranlar iki ve üç tabakalı olarak üretilmiştir. Altlık tabakası kuvars, frit ve zeolit karışımından üretilmiş olup gözenek boyutu 4 ila 20 µm arasında değişmektedir. Altlık tabakası üzerine ortalama tane boyutu 1.227 µm olan küresel tozlar filtrasyon tekniği ile kaplanmış olup burada farklı kaplama kalınlıkları ve sinterleme sıcaklıkları araştırılmıştır. Üretilen altlık ve membranların mikroyapıları (SEM) ve gözenek boyutu dağılımları (Hg-porozimetre) belirlenmiştir. İki tabakalı membranın kaplama tabakasının ortalama gözenek çapı 400 nm olup kaplama kalınlığı 35 µm'den daha fazla olduğunda çatlamalar oluşmaktadır. Kaplama tabakası oluşturmada 28 gr/m² toz kullanıldığında, altlık yüzeyinde çok ince bir tabakanın oluştuğu belirlenmiştir, tozlar büyük oranda gözeneklere dolmuştur. Daha küçük gözenekli membran filtre üretimi için bu kaplama tabakası üzerine ikinci bir kaplama yapılmıştır. Bu süreçte iki farklı ortalama tane boyutuna (631, 287 nm) sahip tozlar kullanılmıştır. Kullanılan toz boyutu 631 nm olduğunda elde edilen kaplama tabakasının ortalama gözenek boyutu 112 nm, toz boyutu 287 nm'ye düşürüldüğünde ise gözenek çapı 55 nm olmaktadır.

Üretilen membranların filtrasyon testleri hem katı taneler (tane boyutu 10, 0.6 ve 0.2 µm) hem de bakteriler (*B. cereus*- büyük boyutlu ve *E.coli*-küçük boyutlu) için araştırılmıştır. İnce boyutlu tanelerin süzülmesinde ayrıca daha düşük gözenekli membran filtre kullanılmış olup bu filtrenin üretimi ortalama tane boyutu 631 nm olan küresel tozlar ile yapılmıştır. Filtrelerin süzme performansları birim zamanda sağlanan süzüntü miktarları, filtrenin periyodik süzme işlemlerinde sağladığı süzüntü miktarlarındaki sabit kalma oranı ve elde edilen süzüntünün katı tanelerden temizlenebilme miktarı, katı taneler için bulanıklık (NTU), bakteriler için ise bakteri tutma oranı yönüyle araştırılmıştır. Membran filtrelerin süzme performansları süzme tabakası gözenek çapı ile süzülen tozların boyutları tarafından belirlenmekle birlikte küresel tozlardan oluşan bu süzme tabakalarının geri yıkama ile tamamen temizlenebiliyor olması büyük önem taşımaktadır. Bakteri filtrasyonunda kaplama tabakasının gözenek çapı 400 nm ve kaplama tabakası kalınlığı 20 µm olan membran ile hem *B.cereus* hem de *E.coli* bakterileri en az % 99,99'luk bir başarı ile tutulmaktadır.

Bu tez çalışmasında ağırlıkça % 59,69 SiO₂, % 16,8 Na₂O, % 17,1 B₂O₃, % 3,9 Al₂O₃ ve % 2,5 Ag₂O içeren bir kompozisyon ile küresel şekilli, süperhidrofilik, antimikrobial özellikte ve yüksek kimyasal dayanımlı membran filtrelerin üretilebilirliği ortaya çıkmıştır. Kaplama tabakası kalınlığı 20 µm ve gözenek çapı 400 nm olduğunda membran filtrenin hem katı tanelerin hem de bakterilerin yüksek performanslı süzülmesinde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Membran filtre, nanogözenek, süperhidrofilik, antimikrobial, küresel şekilli cam toz, ultrasonik sprej piroliz.

PRODUCTION AND DEVELOPMENT OF NANOPOROUS SUPERHYDROPHILIC CERAMIC MEMBRANE FILTER

Cem ÖZGÜR

Ceramic Engineering, Ph.D Thesis, 2009

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Osman ŞAN

SUMMARY

In recent years, capillary ceramic membranes have been produced in two different microstructures as glass and glassy pore walls. Both techniques used non-spherical powders, thus the obtained products with finer pore sizes do not have high performance where the occurrence of local vitrifications decreased the membrane permeability. In this thesis, spherical-shaped glass powder was obtained by the technique of ultrasonic spray pyrolysis. The powders have additional properties such as superhydrophilic and antimicrobial. The particles were also produced with different sizes 1227 to 134 nm. The powders were used for the fabrication of membrane filters and the obtained products were tested through constant pressure filtration. The other significant attention of the thesis was the newly designed ultrasonic system where the powder collection unit was developed and best collection could be obtained.

In this thesis, spherical-shaped glass powders were obtained from the $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ternary phase system in which the SiO_2 amount varied between 46.25 to 100 % wt. Additionally, the influence of Al_2O_3 (1-10 % wt) and Ag_2O (0.5-5 % wt) on the phases, chemical resistances and the antimicrobial properties were investigated. During the powder synthesis operation, the applied reactor temperature was changed in the range of 200-1200°C, operation frequency of the ultrasonic nebulizer was of 1.63 MHz and the flow rate of carrier gas was 2 l/min. The composition was designed through molarity being 2.5. Also the influence of the molarity on the particles size was investigated for the compositions containing Ag_2O . The starting materials were TEOS, H_3BO_3 , NaNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and AgNO_3 . The best molarities were selected as 2.5 M solutions and different Ag_2O was also studied through the solution molarities such as 2.5, 1, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.025, 0.01, 0.005, 0.0025 and 0.001 M. The phases (XRD and

FTIR), dissolution rates (ICP), morphologies (SEM and TEM), particle size and distributions (Zetasizer), surface areas (BET), densities (helium pycnometer), antimicrobial properties (agar diffusion and agar well method) and water contact angles (thin layer wetting) of the powders were determined. The results show that the obtained spherical shaped glass powders have high smoothness where the reactor temperature being at 900°C and above. The amount of SiO₂ has high influence on the glass powder either dense or hollow types. Also, the silica has great influence on the crystallization of the powder particles. As the SiO₂ amount is 63.77 % by weight, the water contact angle and the dissolution ratio of the powders are 8° and 0.226, respectively. It is possible to reduce the dissolution ratio to 0.09 by Al₂O₃ addition (4 % by weight) where the water contact angle remained at about 8°. Furthermore, powders with higher chemical resistance can be obtained by excess addition of Al₂O₃, however, in this case, the hydrophilic property of the material decreases. The limit of the SiO₂ and Al₂O₃ were 63.77 % and 4 % by weight, respectively. The higher additives lead to cristobalite crystallization or Al₂O₃ type crystallizations. The glass crystallization can be only determined by FTIR analysis. The crystallizations cause increases in the water contact angle of powders, so the superhydrophilic property of the material decreases.

During powder production, the reactor temperature gradient controls the drying rate of the aerosol droplets. As the drying rate is high, a shell formed at the outer surface of the aerosol droplet, thus leads to hollow structure and by decreasing the drying rate, it is possible to produce dense powders. Also the results show that, when the amount of Ag₂O is 2.5 % by weight or higher, the powders have antimicrobial effects on the microorganisms such as *S. aureus-gram positive*, *B. cereus- gram positive*, *E. coli- gram negative* and *C. albicans-yeast*. The powders kill the gram negative bacteria in the lowest silver ion concentrations where the tests conducted especially by agar well method. At the same time, if the particle sizes of powders decrease, the antimicrobial effect increases.

Membrane filters were fabricated with two or three layers. The substrate was made up of quartz, frit and zeolite composition and the obtained pore size was between 4 and 20 µm. The spherical powders whose average size being 1.227 µm was coated on to the substrate by filtration technique and different coating thicknesses and sintering temperatures were investigated. The microstructures (SEM) and pore size distributions (Hg-porosimeter) of the substrate and membranes were determined. It has been observed that when 28 gr/m² of powder is used to form the coating layer, the powders were filled with pores and a very thin coating layer was observed on the substrate. When the thickness of the coating layer whose average pore diameter is 400 nm is above 35 µm, the cracks occur on the surface of the coating layer.

Three layered membranes with smaller pores were obtained by applying additional coating of spherical particles with two different average particle sizes (631, 287 nm). When the size of the powder used is 631 nm, the average pore size of the coating layer is 112 nm, and when the powder size is reduced to 287 nm, the diameter of pores is 55 nm.

The filtration tests of the prepared membranes were investigated both for the solid particles (particle size of 10, 0.6 and 0.2 μm) and bacteria (*B. cereus*-large sized and *E. coli*-small sized). Membrane filter with smaller pores which were produced with the powders whose particle size is 631 nm was used. Filtration performances of the membrane filters were investigated in terms of the filtrate amount, constancy of the filtrate obtained in the periodical filtration processes and purification rate from solid particles which is turbidity for solid particles (NTU), and bacterial catch rate for bacteria. The filtration performances of the membrane filters are controlled by the pore size of the coating layer and the size of the particles filtered. Also, it is important that the coating layers prepared with spherical powders can be completely cleaned by backwashing. For the bacteria filtration, both *B. cereus* and *E. coli* bacteria are catches minimum at the rate of 99.97 % with a membrane whose coating layer pore diameter was 400 nm and coating layer thickness was of 20 μm .

In this study, it can be said that the spherical-shaped, superhydrophilic, antimicrobial and high chemical resistant powders can be produced with a composition consisting of 59.69 % SiO_2 , 16.8 % Na_2O , 17.1 % B_2O_3 , 3.9 % Al_2O_3 and 2.5 % Ag_2O by weight. Membrane filters can be used to filter both solid particles and bacteria at high performance when the coating layer thickness is 20 μm and pore diameter is 400 nm.

Keywords: Membrane filter, nonporous, superhydrophilic, antimicrobial, spherical glass powder, ultrasonic spray pyrolysis.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım sırasında her konuda yardımlarını esirgmeden yapıcı yöndeki eleştirileri ve olumlu katkıları ile beni yönlendiren Doktora tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Osman ŞAN'a öncelikle teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın başından sonuna kadar geçen sürede bana göstermiş oldukları anlayış ve desteklerinden dolayı başta Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İskender IŞIK, Sayın Doç. Dr. Remzi GÖREN olmak üzere tüm hocalarıma ve mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ultrasonik sprej piroliz sisteminin kurulmasında açıklayıcı desteklerinden dolayı Sofya Üniversitesinden-Japonya Sayın Prof. Dr. Kiyoshi Itatani, Tokyo Üniversitesinden-Japonya Sayın Yrd. Doç. Dr. Tomohiro Umeda ve Konkuk Üniversitesinden-Kore Cumhuriyeti Sayın Yun Chen Kang'a teşekkür ederim. Çalışma kapsamında yapılan ICP ve FTIR analizleri ile antimikrobial özelliklerin belirlenmesi ve ince tabaka ıslatma çalışmalarındaki yardımlarından dolayı sırası ile Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN, Sayın Doç. Dr. Zeki KARTAL, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferdağ ÇOLAK ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Cengiz KARAGÜZEL'e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan anneme, babama ve kardeşlerime teşekkür ederim.

Bu çalışmanın bütün aşamalarında sonsuz desteğini ve sevgisini esirgemeyen eşim Ebru ÖZGÜR ve oğlum M. Eren ÖZGÜR'e sevgi ve hayranlıklarımı sunarım.

Cem ÖZGÜR

Ağustos 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Filtreler.....	3
1.1.1. Kapiler filtreler.....	4
1.1.1.1. Kapiler filtrelerin üretilmesi.....	7
1.2. Hidrofiliklik.....	11
1.2.1. Temas açısı.....	12
1.2.1.1. Gözenekli malzemelerin temas açılarının belirlenmesi.....	14
1.2.2. Serbest yüzey enerjisi.....	15
1.3. Cam Toz Üretimi.....	16
1.3.1. Ultrasonik sprej piroliz yöntemi.....	17
1.3.1.1. Tozların partikül boyutlarının kontrolü.....	20
1.3.1.2. Tozların mikroyapısının kontrolü.....	21
1.4. Filtrasyon.....	23
2. MALZEME ve YÖNTEM.....	29
2.1. Küresel Şekli, Süperhidrofilik ve Antimikrobial Özellikte Cam Toz Üretimi...	29
2.1.1. Ultrasonik sprej piroliz sistemi.....	29
2.1.2. Solüsyon hazırlama.....	30
2.1.3. Çözünürlük deneyleri.....	35
2.1.4. Antimikrobial testler.....	35
2.1.5. Temas açısı ölçümleri.....	36
2.1.6. Klasik ergitme tekniği ile referans cam toz üretimi.....	40
2.1.7. Tozların karakterizasyonu.....	40
2.2. Membran Filtre Üretimi.....	40
2.2.1. Altlık hammaddelerinin hazırlanması.....	41
2.2.2. Altlığın küresel tozlarla kaplanması.....	42

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.3. İnce boyutlu tozlar ile membranın süzme tabakasının oluşturulması.....	42
2.3. Filtrasyon Testleri.....	43
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
3.1. Sprey Piroлиз Tekniği ile Cam Tozu Üretimi.....	49
3.1.1. Ultrasonik sprey piroliz sisteminin küresel cam tozların üretilmesi için geliştirilmesi.....	49
3.1.2. Sodyum borosilikat cam toz üretiminde reaktör sıcaklığının etkileri.....	53
3.1.2.1. Tozların faz analizleri.....	53
3.1.2.2. Tozların şekilleri ve içlerinin doluluğunu.....	57
3.1.2.3. Sonuç.....	67
3.1.3. Sodyum borosilikat kompozisyonundaki SiO ₂ miktarının üretilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri.....	67
3.1.3.1. Tozların şekilleri ve içlerinin doluluğunu.....	68
3.1.3.2. Tozların faz analizi.....	79
3.1.3.3. Tozların çözünürlükleri.....	90
3.1.3.4. Tozların hidrofilitikleri.....	92
3.1.3.5. Tozların Al ₂ O ₃ katkısı ile kimyasal dirençlerinin artırılması.....	94
3.1.3.6. Sonuç.....	100
3.1.4. Sodyum borosilikat cam tozların üretilmesinde reaktör sıcaklık gradyanının etkileri.....	101
3.1.4.1. Tozların şekilleri ve içlerinin doluluğunu.....	101
3.1.4.2. Tozların faz analizleri.....	106
3.1.4.3. Sonuç.....	107
3.1.5. Antimikrobial özellikte sodyum borosilikat cam tozu üretimi ve karakterizasyonu.....	108
3.1.5.1. Tozların şekilleri.....	108
3.1.5.2. Tozların faz analizi.....	110
3.1.5.3. Üretilen tozların antimikrobial özellikleri.....	111
3.1.5.4. Tozların farklı boyutlarda üretilmesi.....	114
3.1.5.5. Partikül boyutunun antimikrobial özelliklere etkileri.....	116
3.1.5.6. Sonuç.....	119
3.2. Membran Filtre Üretimi.....	120
3.2.1. Altık üretimi.....	120
3.2.2. İki tabakalı membran filtre üretimi ve mikroyapı analizi.....	123
3.2.3. Üç tabakalı membran filtre üretimi ve mikroyapı analizi.....	135
3.2.4. Sonuç.....	137
3.3. Membran filtrelerin filtrasyon performanslarının araştırılması.....	138
3.3.1. Katı partikül filtrasyonu.....	138

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3.1.1. İki tabakalı membran filtre.....	138
3.3.1.1.1. Su geçirgenliği.....	138
3.3.1.1.2. Süzme ortamı direnci (R_m) ve özgül kek direnci ($\langle\alpha\rangle$).....	139
3.3.1.1.3. Süzüntü kalitesi.....	144
3.3.1.1.4. Geri yıkama yöntemiyle temizlenebilme özellikleri.....	146
3.3.1.2. Üç tabakalı membran filtre.....	149
3.3.1.3. Sonuç.....	153
3.3.2. Bakteri Filtrasyonu.....	154
3.3.2.1. Sonuç.....	157
4. GENEL SONUÇLAR.....	158
4.1. Ultrasonik Sprey Piroлиз Sistemi ile Küresel Şekli, Süperhidrofilik ve Antimikrobiale Özellikte Toz Üretimi.....	158
4.2. Membran Üretimi.....	159
4.3. Filtrasyon Testleri.....	159
4.4. Üretilen Membran Filtrelerin Üstünlükleri.....	160
5. ÖNERİLER.....	161
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	162

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Ayırma sistemlerinin ayırmanın yapıldığı partikül boyutuna göre sınıflandırılması.....	4
1.2. Cam gözenekli kapiler filtrenin mikroyapısının şematik gösterimi; sinterleme öncesi (sol) ve sinterleme sonrası (sağ).....	8
1.3. Kapiler filtrenin mikroyapısı. sinterleme öncesi (üst), sinterleme sonrası (alt).....	9
1.4. Kapiler seramik filtrenin kırık yüzeyden alınan SEM görüntüsü (a), altlık (b), filtrasyon tabakası (ikincil elektron) (c) ve filtrasyon tabakası (geri saçılımlı mod) (d).....	10
1.5. Öğütülmüş cam tozların bir altlık üzerine kaplanarak üretilmiş kapiler filtre.	12
1.6. Katı-sıvı-gaz arayüzey özellikleri; Young denklemindeki kuvvetlerin şematik gösterilmesi (a), ıslatmayan sıvı (b) ve ıslatan sıvı (c).....	13
1.7. Goniometre ile temas açısı ölçümü.....	13
1.8. Ultrasonik sprej piroliz düzeneğinin şematik gösterimi.....	18
1.9. Ultrasonik nebulizer ile aerosol damlacık oluşturulması.....	19
1.10. Yüksek sıcaklık reaktörü içerisinde cam toz üretimi.....	19
1.11. Filtrasyon işlemine eşdeğer olarak tasarlanan elektrik devresi.....	23
1.12. Kek ve filtre direncinin şematik gösterimi.....	25
2.1. Ultrasonik sprej piroliz sistemi reaktör bölümü şematik resmi.....	30
2.2. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile üretilen tozların kimyasal kompozisyonlarının $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ üçlü faz sisteminde yerleri.....	31
2.3. Toz üretimi deneysel planı.....	34
2.4. İnce tabaka ıslatma (TLW) deneylerinde kullanılan deney düzeneği.....	38
2.5. Membran filtre üretimi deneysel planı.....	41
2.6. Filtrasyon testleri deneysel planı.....	43
2.7a. Filtrasyon testlerinde kullanılan katı partiküller (ortalama partikül boyutu 10 μm).....	44
2.7b. Filtrasyon testlerinde kullanılan katı partiküller (ortalama partikül boyutu 600 nm).....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.7c. Filtrasyon testlerinde kullanılan katı partiküller (ortalama partikül boyutu 200 nm).....	45
2.8a. Filtrasyon setinin şematik görünüşü.....	47
2.8b. Filtre bölümünün şematik görünüşü.....	48
3.1a. Geliştirilen toz toplama ünitesi.....	50
3.1b. Su ceketinin üstten görünüşü.....	51
3.1c. Su ceketinin yandan görünüşü.....	51
3.2. Geliştirilen ultrasonik sprej piroliz sistemi.....	52
3.3a. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 200°C’de üretilen tozların faz analizleri..	54
3.3b. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 400°C’de üretilen tozların faz analizleri..	54
3.3c. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 500°C’de üretilen tozların faz analizleri..	55
3.3d. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 600°C’de üretilen tozların faz analizleri..	55
3.3e. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 700°C’de üretilen tozların faz analizleri..	56
3.3f. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 1200°C’de üretilen tozların faz analizleri..	56
3.4. Klasik ergitme tekniği ile üretilen cam tozun faz analizi.....	57
3.5a. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 200°C reaktör sıcaklığında üretilen toz...	58
3.5b. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 400°C reaktör sıcaklığında üretilen toz...	59
3.5c. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 500°C reaktör sıcaklığında üretilen toz...	59
3.5d. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 600°C reaktör sıcaklığında üretilen toz...	60
3.5e. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 700°C reaktör sıcaklığında üretilen toz...	60
3.5f. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 800°C reaktör sıcaklığında üretilen toz...	61
3.5g. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 900°C reaktör sıcaklığında üretilen toz...	61
3.5h. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 1000°C reaktör sıcaklığında üretilen toz..	62
3.5i. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 1100°C reaktör sıcaklığında üretilen toz..	62
3.5j. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 1200°C reaktör sıcaklığında üretilen toz..	63
3.6. Farklı reaktör sıcaklıklarında (200-1200°C) üretilen tozların yüzey alanları...	64
3.7. 900°C ve üzerindeki reaktör sıcaklıklarında üretilen tozların partikül boyut dağılımları. (◆) 900°C, (■) 1000°C, (▲) 1100°C ve (●) 1200°C.....	65
3.8. Klasik ergitme tekniği ile üretilen cam tozlar.....	66
3.9a. Silika miktarı ağırlıkça % 46,25 olan tozların SEM görüntüsü.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.9b. Silika miktarı ağırlıkça % 47,68 olan tozların SEM görüntüsü.....	69
3.9c. Silika miktarı ağırlıkça % 52,03 olan tozların SEM görüntüsü.....	69
3.9d. Silika miktarı ağırlıkça % 56,89 olan tozların SEM görüntüsü.....	70
3.9e. Silika miktarı ağırlıkça % 60,57 olan tozların SEM görüntüsü.....	70
3.9f. Silika miktarı ağırlıkça % 63,77 olan tozların SEM görüntüsü.....	71
3.9g. Silika miktarı ağırlıkça % 68,25 olan tozların SEM görüntüsü.....	71
3.9h. Silika miktarı ağırlıkça % 71,75 olan tozların SEM görüntüsü.....	72
3.9ı. Silika miktarı ağırlıkça % 75,02 olan tozların SEM görüntüsü.....	72
3.9j. Silika miktarı ağırlıkça % 78,05 olan tozların SEM görüntüsü.....	73
3.9k. Silika miktarı ağırlıkça % 88,09 olan tozların SEM görüntüsü.....	73
3.9l. Silika miktarı ağırlıkça % 91,42 olan tozların SEM görüntüsü.....	74
3.9m. Silika miktarı ağırlıkça % 100 olan tozların SEM görüntüsü.....	74
3.10. Tozların özgül ağırlıkları ile silika miktarları arasındaki ilişki.....	75
3.11. Silika miktarı ağırlıkça % 63,77 olan cam tozların TEM görüntüsü.....	76
3.12. Üretilen tozların özgül yüzey alanları ile silika miktarları arasındaki ilişki....	77
3.13. Üretilen tozların ortalama partikül boyutu ile silika miktarları arasındaki ilişki.....	77
3.14. Kompozisyonundaki SiO ₂ oranı ağırlıkça % 46,25 (kırmızı), % 63,77 (mavi) ve %91,42 (siyah) olan tozların üretildikleri solüsyonların sıcaklık altında ağırlık değişimleri.	78
3.15a. Kompozisyonundaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 46,25 olan tozun XRD analizi...	80
3.15b. Kompozisyonundaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 63,77 olan tozun XRD analizi...	81
3.15c. Kompozisyonundaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 68,25 olan tozun XRD analizi...	81
3.15d. Kompozisyonundaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 71,75 olan tozun XRD analizi...	82
3.15e. Kompozisyonundaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 75,02 olan tozun XRD analizi...	82
3.15f. Kompozisyonundaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 78,05 olan tozun XRD analizi...	83
3.15g. Kompozisyonundaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 91,42 olan tozun XRD analizi...	83
3.15h. Kompozisyonundaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 100 olan tozun XRD analizi....	84
3.16a. Kompozisyonundaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 46,25 olan tozun FTIR analizi..	85
3.16b. Kompozisyonundaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 63,77 olan tozun FTIR analizi..	86

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.16c. Kompozisyondaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 68,25 olan tozun FTIR analizi..	86
3.16d. Kompozisyondaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 71,75 olan tozun FTIR analizi..	87
3.16e. Kompozisyondaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 75,02 olan tozun FTIR analizi..	87
3.16f. Kompozisyondaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 78,05 olan tozun FTIR analizi..	88
3.16g. Kompozisyondaki SiO ₂ miktarı ağırlıkça % 100 olan tozun FTIR analizi....	88
3.17. Klasik ergitme tekniği ile üretilen cam tozun (SiO ₂ ağırlıkça % 46,25) FTIR analizi.....	89
3.18. Alfa-kristobalit tozun FTIR analizi (referans malzeme).....	89
3.19. Üretilen tozların 300 saat süre ile sulu ortamda tutulması sonucu tozlarda meydana gelen çözünme.....	91
3.20. Silika miktarı ağırlıkça % 46.25 olan tozların 300 saat süre ile sulu ortamda çalkalanması sonrasında bu tozların SEM görüntüsü.....	92
3.21. Üretilen tozların içerdikleri silika miktarına göre sahip oldukları su ile temas açıları.....	93
3.22. Kompozisyondaki SiO ₂ oranı ile katı-sıvı arayüzey enerjisi arasındaki ilişki.	93
3.23. SiO ₂ oranı ağırlıkça % 63,77 olan kompozisyona farklı Al ₂ O ₃ ilavesi ile elde edilmiş tozların 300 saat sulu ortamda çalkalanması sonrasında tozlardaki çözünme oranı.....	95
3.24. SiO ₂ oranı ağırlıkça % 63,77 olan kompozisyona farklı Al ₂ O ₃ ilavesi ile elde edilmiş tozların su ile yaptıkları temas açıları.....	96
3.25a. Kompozisyonundaki Al ₂ O ₃ miktarı ağırlıkça % 1 olan tozun FTIR analizi....	97
3.25b. Kompozisyonundaki Al ₂ O ₃ miktarı ağırlıkça % 2 olan tozun FTIR analizi....	97
3.25c. Kompozisyonundaki Al ₂ O ₃ miktarı ağırlıkça % 3 olan tozun FTIR analizi....	98
3.25d. Kompozisyonundaki Al ₂ O ₃ miktarı ağırlıkça % 4 olan tozun FTIR analizi....	98
3.25e. Kompozisyonundaki Al ₂ O ₃ miktarı ağırlıkça % 6 olan tozun FTIR analizi....	99
3.25f. Kompozisyonundaki Al ₂ O ₃ miktarı ağırlıkça % 10 olan tozun FTIR analizi...	99
3.26. Tozun üretildiği solüsyonun sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi.....	101
3.27. Reaktör sıcaklık gradyanları.....	103
3.28a. İlk reaktör gradyant şartlarında üretilen tozların mikroyapısı.....	104

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.28b. İkinci reaktör gradyant şartlarında üretilen tozların mikroyapısı.....	104
3.28c. Üçüncü reaktör gradyant şartlarında üretilen tozların mikroyapısı.....	105
3.29a. İlk reaktör sıcaklık gradyanti şartlarında üretilen partikül.....	105
3.29b. Üçüncü reaktör sıcaklık gradyanti şartlarında üretilen partikül.....	106
3.30. Farklı reaktör sıcaklık gradyantlarında üretilen tozların faz analizleri. rejim 1 (alt), rejim 2 (orta) ve rejim 3 (üst).....	107
3.31. Farklı miktarda gümüş iyonu katkılı üretilen tozların elektron mikroskop görüntüleri. ağırlıkça % 0.5 Ag ₂ O (a), ve ağırlıkça % 5 Ag ₂ O (b).....	109
3.32. Farklı miktarda gümüş iyonu katkılı üretilen tozların XRD faz analizi. ağırlıkça % 0.5 Ag ₂ O (alt) ve ağırlıkça % 5 Ag ₂ O (üst).....	110
3.33. Antimikrobial sodyum borosilikat cam tozu üretiminde solüsyon molaritesi ile üretilen tozların ortalama partikül boyutu ilişkisi (Ag ₂ O miktarı ağırlıkça % 2.5).....	115
3.34a. Antimikrobial sodyum borosilikat cam tozu SEM görüntüsü (2.5 M solüsyon ve ağırlıkça % 2.5 Ag ₂ O).....	115
3.34b. Antimikrobial sodyum borasilikat cam tozu SEM görüntüsü (0.001 M solüsyon ve ağırlıkça % 2.5 Ag ₂ O).....	116
3.35. Ortalama partikül boyutu 134 nm (en küçük) olan ve kompozisyonunda % 2.5 Ag ₂ O içeren tozun <i>S. aureus</i> mikroorganizmasına karşı agar kuyucuk teknîği ile belirlenen antibakteriyal etkisi (kuyucuk çapı 22 mm).....	117
3.36. Ortalama partikül boyutu 134 nm (en küçük) olan ve kompozisyonunda % 2.5 Ag ₂ O içeren tozun <i>C. albicans</i> mayasına karşı agar kuyucuk teknîği ile belirlenen antifungal etkisi (kuyucuk çapı 22 mm).....	117
3.37. Ortalama partikül boyutu 134 nm (en küçük) olan ve kompozisyonunda % 2.5 Ag ₂ O içeren tozun <i>E. coli</i> mikroorganizmasına karşı agar kuyucuk teknîği ile belirlenen antimikrobial etkisi (kuyucuk çapı 22 mm).....	118
3.38. Ortalama partikül boyutu 134 nm (en küçük) olan ve kompozisyonunda % 2.5 Ag ₂ O içeren tozun <i>C. albicans</i> mikroorganizmasına karşı agar kuyucuk teknîği ile belirlenen antimikrobial etkisi (kuyucuk çapı 22 mm)....	118
3.39. Altlık üretiminde kullanılan hammaddelerin partikül boyut dağılımları.....	120

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.40. Altlık tabakasının kırık yüzeyden SEM görüntüsü.....	121
3.41. Üretilen altlığın XRD analizi.....	122
3.42. Membran filtre altlığının gözenek boyut dağılımı.....	123
3.43. Altlığın kaplanması için seçilen küresel tozların partikül boyut dağılımı.....	124
3.44. Küresel tozların ısı mikroskop altında sinterlenme davranışları.....	125
3.45a. Sinterleme sıcaklığı 590°C ve sinterleme süresi 60 dakika.....	126
3.45b. Sinterleme sıcaklığı 610°C ve sinterleme süresi 30 dakika.....	126
3.45c. Sinterleme sıcaklığı 610°C ve sinterleme süresi 60 dakika.....	127
3.45d. Sinterleme sıcaklığı 630°C ve sinterleme süresi 10 dakika.....	137
3.45e. Sinterleme sıcaklığı 630°C ve sinterleme süresi 30 dakika.....	138
3.46. Altlık tabakasının yüzeyden SEM görüntüsü.....	139
3.47a. Kaplama için 7 gr/m ² cam toz kullanılan membranın yüzeyden görüntüsü....	130
3.47b. Kaplama için 14 gr/m ² cam toz kullanılan membranın yüzeyden görüntüsü...	130
3.47c. Kaplama için 28 gr/m ² cam toz kullanılan membranın yüzeyden görüntüsü...	131
3.48a. Kaplama için 56 gr/m ² cam toz kullanıldığında membranın kırık yüzeyden görüntüsü (tamamen cam tozlardan oluşan kaplama tabakası kalınlığı 20 µm).....	132
3.48b. Kaplama için 112 gr/m ² cam toz kullanıldığında membranın kırık yüzeyden görüntüsü (tamamen cam tozlardan oluşan kaplama tabakası kalınlığı 35 µm).....	133
3.48c. Kaplama için 224 gr/m ² cam toz kullanıldığında membranın kırık yüzeyden görüntüsü (tamamen cam tozlardan oluşan kaplama tabakası kalınlığı 100 µm).....	133
3.49a. Kaplama için 224 gr/m ² cam toz kullanılan membranın yüzeyden görüntüsü.	134
3.49b. Kaplama için 112 gr/m ² cam toz kullanılan membranın yüzeyden görüntüsü.	134
3.50. Kaplama tabakası için 112 gr/m ² toz kullanarak elde edilen membranın gözenek boyut dağılımı.....	135
3.51a. Filtrasyon tabakası 631 nm cam toz kullanarak üretilen 3 tabakalı membranın gözenek boyut dağılımı.....	136

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.51b. Filtrasyon tabakası 287 nm cam toz kullanarak üretilen 3 tabakalı membranın gözenek boyut dağılımı.....	137
3.52. Partikül ortalama partikül boyutu 10 µm olan süspansiyonun farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş membran filtreler kullanılarak süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi; kaplanan toz miktarları. kaplamasız (o), 7 gr/m ² (*), 14 gr/m ² (x), 28 gr/m ² (Δ), 56 gr/m ² (◇) ve 112 gr/m ² (□).....	140
3.53. Partikül ortalama partikül boyutu 0.6 µm olan süspansiyonun farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş membran filtreler kullanılarak süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi; kaplanan toz miktarları. kaplamasız (o), 7 gr/m ² (*), 14 gr/m ² (x), 28 gr/m ² (Δ), 56 gr/m ² (◇) ve 112 gr/m ² (□).....	141
3.54. Partikül ortalama partikül boyutu 0.2 µm olan süspansiyonun farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş membran filtreler kullanılarak süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi; kaplanan toz miktarları. kaplamasız (o), 7 gr/m ² (*), 14 gr/m ² (x), 28 gr/m ² (Δ), 56 gr/m ² (◇) ve 112 gr/m ² (□).....	141
3.55. Partikül ortalama partikül boyutu 0.6 µm olan süspansiyonun farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş membran filtreler kullanılarak süzülmesinde süzüntü bulanıklık değerinin süzme işlemi süresince değişimi; kaplanan toz miktarları. kaplamasız (o), 7 gr/m ² (*), 14 gr/m ² (x), 28 gr/m ² (Δ), 56 gr/m ² (◇) ve 112 gr/m ² (□).....	145
3.56. Partikül ortalama partikül boyutu 0.2 µm olan süspansiyonun farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş membran filtreler kullanılarak süzülmesinde süzüntü bulanıklık değerinin süzme işlemi süresince değişimi; kaplanan toz miktarları. kaplamasız (o), 7 gr/m ² (*), 14 gr/m ² (x), 28 gr/m ² (Δ), 56 gr/m ² (◇) ve 112 gr/m ² (□).....	146

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.57. Membran filtrelerin 0.6 µm boyutlu tozların filtrasyonunda her 5 dakika süzme işlemi sonunda 1 bar basınç ile geri yıkanmaları işlemlerinde sağladıkları süzüntü miktarları. kaplamasız (o), 7 gr/m ² (*), 14 gr/m ² (x), 28 gr/m ² (Δ), 56 gr/m ² (◇) ve 112 gr/m ² (□).....	147
3.58. Kaplamasız filtrenin 0.6 µm boyutundaki partiküllerin süzülmesi işlemi sonrasında geri yıkama işlemi sonrasında yüzey tabakasından alınan 0.5 mm kalınlıktaki malzemenin Hg porozimetre ile belirlenen gözenek boyut dağılımı.....	148
3.59. Kaplama kalınlığı 20 ve 35 µm olan membran filtrelerin 0.2µm boyutlu partikülleri süzmesi işlemlerinde sağladıkları süzüntü miktarlar. 56 gr/m ² (◇) ve 112 gr/m ² (□).....	149
3.60. Partikül ortalama partikül boyutu 0.2 µm olan süspansiyonun üç tabakalı olarak üretilen membran filtre kullanılarak süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi; kaplanan toz miktarları.....	150
3.61. Partikül ortalama partikül boyutu 0.2 µm olan süspansiyonun üç tabakalı olarak üretilen membran filtre kullanılarak süzmesi işlemlerinde 5 dakika aralıklarla 1 bar basınç altında geri yıkama sonrasında sağladıkları süzüntü miktarları.....	150
3.62. Ortalama gözenek çapı 10 µm olan filtre ile <i>B. cereus</i> türü bakterilerin süzülmesinde filtrenin bakteri tutma performansı.....	154
3.63. Ortalama gözenek boyutu 10 µm olan filtre ile iri boyutlu bakteri (<i>B. cereus</i>) süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi.....	155
3.64. Ortalama gözenek boyutu 0.4 µm olan membran ile iri boyutlu (<i>B. cereus</i>) ve ince boyutlu (<i>E. coli</i>) bakterilerin süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi. <i>B. cereus</i> (□) ile <i>E. coli</i> (Δ).....	156

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Kapiler seramik filtreler kullanılarak filtrasyonu ve susuzlaştırılması yapılan hammaddeler.....	5
2.1. Belirlenen kompozisyonların oksit miktarları (ağırlık).....	33
2.2. Al ₂ O ₃ katkısı ile hazırlanan sodyum borosilikat tozların kimyasal kompozisyonları.....	34
2.3. Ag ₂ O ₃ katkısı ile hazırlanan sodyum borosilikat tozların kimyasal kompozisyonları.....	34
2.4. Temas açısı ölçümleri, serbest yüzey enerjisi ve bileşenlerinin hesaplanmasında kullanılan sıvıların serbest yüzey enerjileri, bileşenleri ve viskoziteleri.....	39
3.1. Disk difüzyon metodu ile yapılan antimikrobial test sonuçları (cam bloklar, 10x10mm).....	112
3.2. Agar kuyucuk metodu ile yapılan antimikrobial test sonuçları (kuyucuk çapı 22 mm).....	113
3.3. Membran filtrelerin temiz su geçişine karşı gösterdikleri direnç.....	142
3.4. Membran filtrelerin farklı tane boyutlarındaki süspansiyonların süzülmesi sürecinde gösterdikleri süzme ortamı dirençleri.....	146
3.5. Membran filtrelerin farklı tane boyutlarındaki süspansiyonların süzülmesi sürecinde gösterdikleri ortalama özgül kek dirençleri.....	146
3.6. Filtrasyon esnasında oluşan kek tabakasının filtre edilen partiküllerin boyutuna göre muhtemel ortalama gözenek boyutu.....	156

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler Açıklama

r	Superficial katı hızı, m/s
s	Süspansiyondaki katıların kütle oranı
t	Süre, s
V	Süzüntü hacmi, ml
z	Koordinat, m
ΔP_c	Kek üzerindeki basınç ($P_A - P_0$), Pa
ε	Kek gözenekliliği
$\langle \varepsilon \rangle$	Ortalama kek gözenekliliği
ε_{sl}	Süspansiyondaki sıvının hacim fraksiyonu
ξ	Boyutsuz mesafe
λ	Direnç fonksiyonu
μ	Süzüntü viskozitesi, Ns/m ²
ρ	Sıvının yoğunluğu, kg/m ³
ρ_s	Katının yoğunluğu, kg/m ³
A	Filtre kesit yüzey alanı, m ²
c	Süzüntünün birim hacmindeki katının oranı, mg/L
F_d	Drag kuvveti, N
G	Süspansiyondaki sıvının hacim fraksiyonu ve ortalama kek porozitesinin fonksiyonu
J_0	Kek-süzücü ortam arayüzeyindeki boyutsuz basınç gradyanı
K	Kekin geçirgenliği
K_0	Kek-süzücü ortam arayüzey geçirgenliği
q	Superficial sıvı hızı, m/s
L	Kek kalınlığı, m
P^*	Boyutsuz basınç
P_A	Uygulanan basınç, Pa
P_0	Atmosfer basıncı, Pa
γ_{kg}	Katı-gaz arayüzey enerjisi, dyn/cm ²
γ_{ks}	Katı-sıvı arayüzey enerjisi, dyn/cm ²
γ_{sg}	Sıvı-gaz arayüzey enerjisi, dyn/cm ²
γ_s	Sıvının yüzey gerilimi, dyn/cm ²
η	Sıvının viskozitesi, poise
h	Numune üzerinde yükselen sıvının mesafesi, mm
θ	Temas açısı, °
r	Efektif gözenek çapı, nm
d_d	Damlacık çapı, nm
C	Başlangıç hammaddesinin eşdeğer oksit konsantrasyonu, mol/l

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
MHz	Megahertz
m	Metre
cm	Santimetre
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
mj	Milijoule
lt	Litre
dak	Dakika
TLW	Thin Layer Wicking (İnce Tabaka Islatma)
M	Molar
SEM	Scanning Electron Microscope
XRD	X-Ray Diffraction
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
OCG	Van Oss, Chaudry, Good eşitliği
USP	Ultrasonik Sprey Piroliz
TEOS	Tetra Etil Orto Silikat
NTU	Nephelometric Turbidity Unit

1. GİRİŞ

Gelecek yıllarda en çok konuşulacak konuların enerji ve su sorunu olacağı tahmin edilmektedir. Bunun yanında, su konusunun daha dikkat çekici olacağı düşünülmektedir. Bunun sebebi enerji kaynakları çeşitlendirilebilmektedir, ancak dünyadaki su kaynakları aynı kalmaktadır ve buna karşılık suya olan talep de günden güne artmaktadır. Dolayısıyla temiz su ihtiyacı gelecek yılların en önemli sorunu olarak görülmeli ve bu sorunun daha ciddi boyutlara ulaşmadan çözümü imkanlarının araştırılması gerekmektedir.

Bu amaçla yapılan çalışmalar iki noktaya odaklanmaktadır: (i) temiz su kaynaklarının kullanılabilirliğinin artırılması ve (ii) atık suların tekrar kullanıma sunulması. Her iki durumda da su içerisinde bulunan katı atıkların öncelikli olarak temizlenmesi gerekmektedir. Filtrasyon bu amaç için en fazla üzerinde durulması gereken yöntemlerden biri olup suların katı partiküllerden yüksek oranda temizlenebilme imkanı sağlamaktadır. Burada sağlanan yüksek oranda temizlenebilme daha sonraki arıtma süreçlerinde yüksek performans sağlamakta, böylece su arıtma süreçlerini daha ekonomik hale gelmektedir.

Filtrasyon teknolojisinde, filtreleme performansını belirlemede birçok parametre etkili olmasına rağmen kullanılan filtre özellikleri bu süreci belirlemede daha etkili olmaktadır. Filtreler üretildikleri malzeme cinsine göre organik (polimerik) veya inorganik (seramik) olarak iki grupta sınıflandırılabilirler. Polimerik membran filtreler genellikle seramik filtrelere göre daha yüksek akış debisi sağlarlar, bunun sebebi birim alanda sahip oldukları gözenek sayısının fazla olması, gözeneklerin daha düzenli geometrik yapıda bulunması ve filtrenin kalınlığının düşük olmasıdır. Bu özellikleri ile yüksek süzme kapasitesi sağlamalarına karşılık mekanik mukavemetleri ve kimyasal dirençleri düşüktür. Seramik filtrelerin nispeten daha düşük verimli olmalarına rağmen geri yıkama ile temizlenerek daha uzun süre kullanılabilir olmaları ve kimyasal ortamlardan daha az etkilenmeleri bu filtrelerin yaygın kullanımını sağlamaktadır.

Günümüzde membran teknolojisi ile moleküler düzeyde ve seçimli olarak ayırma yapılabilmektedir. Gözenek boyutunun birkaç nanometrelere kadar indiği filtrelerin seçiciliği artarken süzme kapasiteleri düşmektedir. Bu alanda filtrelerin süzme kapasitesini arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar ise sınırlı kalmıştır. Bu çalışmalarda, süzme ortamının filtrasyon esnasında tıkanmasını önlemeye yönelik çalışmalar olup, genelde süzülen su veya süzücü ortam özellikleri geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Filtre edilen su üzerine yapılan çalışmalar, filtre edilecek olan su içerisindeki katı partiküllerin koagülasyon veya flokülasyon mekanizması ile topraklandırılarak bu partiküllerin süzücü ortam gözeneklerine girerek tıkanmasının engellenmesi şeklindedir [1]. Ancak, bu tür bir yaklaşım, filtre edilecek her su için araştırma yapmayı gerektirmesinin yanında araştırma yapılan suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ortam şartlarına bağlı değişimleri de engellenmelidir.

Süzücü ortam üzerine yapılan çalışmalar ise, filtrenin önüne ince bir ön filtrasyon bölgesi yerleştirilmesi [2] veya süzme ortamı gözeneklerinin küçültülmesi şeklinde olup bu çalışmalar süzme ortamının tabakalı olarak üretilmesini içermektedir [3]. Tabaka sayısı filtre edilecek su içerisindeki partiküllerin çaplarına bağlı olup, nano filtrasyon için üretilen membranlarda tabaka sayısı 6'ya kadar çıkabilmektedir [4]. Bu tabakalardan en alttaki tabaka oldukça büyük gözenekli olan altlık tabakası, en üstteki tabaka ise altlık tabakasına göre oldukça küçük gözenek çapına sahip olan ve filtrasyon işleminin yapıldığı filtrasyon tabakasıdır. Bu tür üretimlerde, filtrasyon tabakası oluşturmada kullanılan tozların partikül boyutları altlık tabakası gözenek çapından çok daha küçük olmaları nedeni ile kaplamanın yapılabilmesi için altlık tabakası ile filtrasyon tabakası arasında gözenek çapı filtrasyon tabakasına daha yakın olan ara tabakalar oluşturulması zorunludur. Bu zorunluluk, bu tür membranların ekonomik olarak üretimlerini engellemekte ve dolayısı ile membranlar yaygın kullanılamamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında yüksek performanslı nanogözenekli ve süperhidrofilik seramik membran üretimi amaçlanmıştır. Üretilen membranlar aynı zamanda antimikrobial özellikte olacaktır. Membranlar hem suların içerisinde bulunan katı partiküllerin, hem de bakterilerin filtrasyonunda yüksek performans göstermeleri amaçlanmaktadır. Bu tür membranların büyük ölçekli suların süzülmesinde yaygın kullanım bulacakları düşünülmektedir.

1.1. Filtreler

Filtreler istenmeyen maddelerin geçişini engelleyen, nanometre mertebesinde santimetre mertebesine kadar değişik kalınlıklarda olabilen, homojen veya heterojen yapılı, simetrik veya asimetrik bir bariyer olarak tanımlanmaktadır [5]. Filtreler farklı endüstriyel uygulamalarda (kimya, seramik, madencilik, biyoloji ve çevre) katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve gaz-gaz ayırımı amacı ile yaygın olarak kullanılmaktadır.

Filtreler genellikle üretildikleri malzeme cinsine göre yada ayırım yaptıkları malzemenin partikül boyutlarına göre sınıflandırılırlar. Filtreleri üretildikleri malzeme cinsine göre organik (polimerik) ve inorganik (seramik) olarak iki gruba ayırmak mümkündür [6]. Polimerik filtreler Polietilen-PE, Polipropilen-PP, Polikarbonat-PC, Teflon, Selülozasetat-CA, Polivinilalkol-PVA gibi malzemelerden üretilirler [5]. Bu tip filtreler yüksek kapasiteli ayırma sağlamalarına rağmen inorganik filtreler sahip oldukları yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları, basınç dayanımları ve uzun ömürlü olmaları sebebiyle polimerik filtrelere göre daha avantajlıdır [7].

Filtreler genellikle ortalama partikül boyutları 0,1 nm ila 100 µm aralığında olan partiküllerin ayrılmasında kullanılırlar. Daha büyük partiküllerin ayrımında kullanılan malzemeler ise elek olarak adlandırılmaktadırlar. Filtreler ayırım yaptıkları partiküllerin boyutlarına göre ise Şekil 1.1’de görüldüğü gibi beş farklı şekilde gruplandırılırlar [8]. Burada en ince partiküllerin ayrıldığı sistem ters ozmos, en iri partiküllerin ayrıldığı sistem ise partikül filtrasyonudur. Diğerleri partikül boyutu iriden inceye olmak üzere mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyondur. Bu sistemlerde kullanılan ayırıcı ortam genellikle ayırma yöntemine bağlı olarak isimlendirilmektedir. Örneğin; mikrofiltrasyon için kullanılan filtrelere mikrofiltre, ultrafiltrasyon için kullanılanlara ultrafiltre ve nanofiltrasyon için kullanılanlara ise nanofiltre denilmektedir.

Partikül Boyutu						
0,1 nm	1 nm	10 nm	100 nm	1 µm	10 µm	100 µm
Ters Ozmos						
Nanofiltrasyon (NF)						
		Ultrafiltrasyon (UF)				
			Microfiltrasyon (MF)			
				Partikül Filtrasyonu		

Şekil 1.1: Ayırma sistemlerinin ayırmanın yapıldığı partikül boyutuna göre sınıflandırılması [8].

Yukarıdaki sistemlerde ayırma işini yapan malzemelerin sınıflandırılmasında bir diğer yöntem yüzey özelliklerine göre sınıflandırmadır. Genellikle su sistemleri için yapılan bu sınıflandırmada malzeme hidrofilik veya hidrofobik olarak isimlendirilmektedirler. Metal oksitlerden üretilen ayırıcı malzemeler genellikle düşük hidrofilik özelliklere sahiptirler. Hidrofilik özelliği yüksek olacak şekilde özel olarak tasarlanan filtrelerin isimlerinin önüne “kapiler” veya “hidrofilik (suyu seven)” terimi eklenir. Örneğin: kapiler filtre, hidrofilik membran veya hidrofilik membran filtre gibi.

1.1.1. Kapiler filtreler

Kapiler seramik filtre teknolojisi “Outokumpu Mintec Oy” şirketi tarafından 1980 yılında geliştirilmeye başlanmış ve ilk endüstriyel ölçekli tesis (Kemira Oy Vihtavouri) 1985 yılında kurulmuştur. Daha sonra bu filtreler Çizelge 1.1’de görülen malzemelerin zenginleştirme sonrası filtrasyonunda veya susuzlaştırılmasında geniş kullanım alanları bulmuşlardır [9-12]. “Outokumpu Mintec Oy” firmasının yayınlarında bu tür filtreler kullanıldığında hem basınç hem de vakum filtrasyonunda enerji tasarrufu sağladıkları belirtilmiştir. Filtrasyon esnasında süzülmesi istenen suyun büyük kısmı filtre gözeneklerinde oluşan kapiler etki tarafından emilmekte ve bu şekilde filtrasyon süresi kısalmaktadır. Bu özelliklerinin yanında kapiler filtrelerin büyük ölçekli suların yüksek verimli olarak süzülmesinde avantajlı olduklarını ve aynı zamanda bu tür filtrelerin geri yıkama ile temizlenme performanslarının da oldukça yüksek olduğu da ifade edilmektedir [5,12]. Bu

filtreler Al_2O_3 , SiO_2 ve az miktarda Na_2O , MgO , K_2O , CaO ve Fe_2O_3 bileşimlerinden üretilmişlerdir. Filtrenin süzme tabakasının gözenek çapı yaklaşık $2 \mu m$ 'dir ve debisi $1300 \text{ lt}/(m^2 \text{ saatbar})$ 'dır.

Çizelge 1.1: Kapiler seramik filtreler kullanılarak filtrasyonu ve susuzlaştırılması yapılan hammaddeler [12].

Kapiler Seramik Filtreler Kullanılarak Filtrasyonu veya Susuzlaştırılması Yapılan Malzemeler			
Bakır	Kömür	Apatit	Feldspat
Çinko	Kobalt	Fosfatlar	Kuvars
Kurşun	Molibdenyum	Kaolin	Titanyum dioksit
Pirit	Demir	Kalsit	
Altın	Krom		

Kapiler filtrelerin geleneksel filtrelere göre avantajı su filtrasyonunda kapiler kuvvet oluşturmalarıdır. Bu tür filtrelerin oluşturacakları kapiler kuvvet Laplace Eşitliği (Eşitlik 1.1) ile tarif edilmektedir:

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \dots \dots \dots (1.1)$$

Burada σ sıvının yüzey gerilimi (dyn/cm^2), r malzemenin gözenek çapı (nm) ve θ sıvı ile filtre malzemesi arasındaki temas açısıdır ($^\circ$). Bu denkleme göre, yüksek kapiler basınç elde etmek için filtrenin gözenek çapı küçük olmalı ve aynı zamanda filtrenin gözenek duvarlarının da su ile yaptığı temas açısı düşük olmalıdır. Temas açısı sıfır ($\theta = 0$) olduğunda $\cos \theta = 1$ olur ve Eşitlik 1.1 aşağıdaki şekilde düzenlenebilir:

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\sigma}{r} \dots \dots \dots (1.2)$$

Bu durumda elde edilecek kapiler basınç gözenek çapı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Ancak temas açısı doksan derece ($\theta = 90^\circ$) olduğunda, $\cos \theta = 0$ olur ve eşitlik 1.1 aşağıdaki şekilde düzenlendiğinde (Eşitlik 1.3) gözenek çapı ne kadar küçük olursa olsun kapiler basınç elde edilemez.

$$\Delta P_{cap} = 0 \dots\dots\dots(1.3)$$

Kapiler kuvvet filtreye hem süzme sürecinde hem de susuzlaştırma aşamasında avantaj sağlar. Bu kuvvet filtrenin süzme işleminde pompa ve benzeri her hangi bir aygıtta ve ek bir işleme gerek duyulmadan (suyun ağaç köklerinden dallarına doğru yükselmesinde olduğu gibi) süzme yapabilme imkanı sağlamaktadır. Filtrasyon işleminde bir itici kuvvet (basınç veya vakum pompası) kullanımı varsa, bu durumda kapiler filtre sisteme ilave bir basınç farkı sağlayarak süzme kapasitesini arttırmaktadır, dolayısıyla bu tür filtreler yüksek kapasiteli olmaktadır.

Kapiler filtreler susuzlaştırma sürecinde de avantajlıdır. Susuzlaştırma yapılan malzemenin bütün bölgelerindeki su miktarı homojen olmayabilir. Bunun yanında filtre gözeneklerinin hepsinin de aynı büyüklükte (bir dağılım içerirler) değildir. Bu şartlarda, susuzlaştırma işlemi sırasında susuzlaştırılan malzemenin bazı bölgelerinde su tamamen biter. Bu bölgelerde suyun bitmesi ile birlikte, filtrenin bu bölgelerindeki gözeneklerinden büyük oranda hava geçişi olur. Bu durumda malzemenin diğer bölgeleri susuzlaştırılmaz ve dolayısı ile susuzlaştırma verimi düşer. Susuzlaştırma için kapiler filtreler kullanıldığında durum farklıdır. Susuzlaştırılan malzemenin bir bölgesinin tamamen susuzlaştırılması ile kapiler filtrenin gözeneklerinden hava geçişi olmaz. Kapiler filtrelerin gözeneklerinden hava geçişi olması için gözeneklerdeki suyun gözeneklerden çıkartılması gerekmektedir. Suyun filtre gözeneklerinden çıkartılabilmesi ancak filtrenin uyguladığı kapiler kuvvetten daha fazla bir kuvvetle ile mümkün olabilmektedir. Kapiler filtrelerin sahip oldukları kapiler basınçların susuzlaştırma basınçlarından daha yüksek olduğundan su filtre gözeneklerinden çıkmaz. Dolayısı ile susuzlaştırma verimi artmış olur [13].

Filtreler içerisinde süzme kapasitesi en yüksek ve gözeneklerin tıkanması daha az olan çeşidi, gözenek duvarları hidrofilik özellik gösteren kapiler filtrelerdir [14-15]. Ayrıca yüksek hidrofilik özellik gösteren bu filtrelerin yüzeylerinde bakteri ve organik moleküllerin tutunması da daha zor olmaktadır [16-17]. Dolayısıyla bu filtreler yüksek hacimli suların süzülmesinde

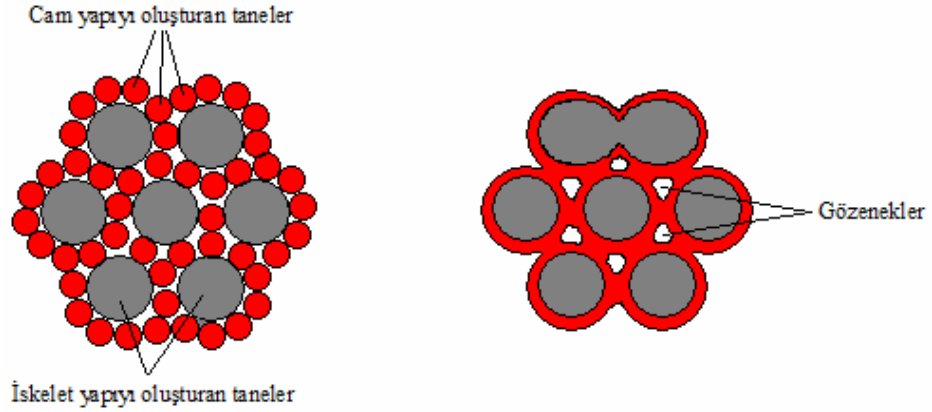
potansiyel üründürler. Kapiler filtrelerin günümüzde kullanımları cevher zenginleştirme sonrası işlemlerden [18] atık su filtrasyonuna kadar [19] geniş bir alanı kapsamaktadır.

1.1.1.1. Kapiler filtrelerin üretilmesi

Kapiler filtreler, üretildikleri malzemelere bakıldığında polimerik ve seramik olan çeşitleri bulunmaktadır. Ayrıca seramik malzemelere polimerik kaplamalar ile hidrofilik özellik kazandırılan çalışmalar da vardır [17,20]. Bu tür çalışmalara bir örnek olarak Al_2O_3 bazlı kapiler filtre üretimi gösterilebilir. Bu amaçla gözenekli olarak üretilmiş $\alpha-Al_2O_3$ malzemesi asetat-aluminoksan solüsyonu içerisinde bekletilmekte, kurutma ve $1000^\circ C$ sıcaklığa kadar varan kademeli ısı işlem sonucunda hidrofilik özellikte filtre haline dönüşmektedir. Burada malzemede faz dönüşümlerinin olduğu ve buna bağlı olarak yapının daha yüksek hidrofilik özellik kazandığı açıklanmaktadır [21].

Su filtresi olarak kapiler seramik filtrelerin üretiminde genellikle SiO_2 yaygın olarak kullanılmaktadır. Filtrelerin hidrofilik özelliği üretildikleri malzeme cinsine bağlıdır ayrıca gözenekli yapıdaki gözenek cidarlarının düzgünlüğü de malzemenin ne oranda hidrofilik özellik taşıdığını ortaya koymaktadır.

Kapiler seramik filtreler birbirinden çok farklı tekniklerle üretilseler de, ortak olan yönleri değişmemektedir. Üretilen kapiler seramik filtrelerin tamamının (polimer kaplı olanlar hariç) gözenek duvarları veya gözenekleri camdır. Gözenek duvarları cam olan kapiler seramik filtrelerin filtrasyon tabakasını oluşturan kompozisyon iskelet yapıyı ve camsı yapıyı oluşturacak hammaddeleri içermektedir. Çalışmalarda sinterleme sıcaklığı olarak cam yapıyı oluşturacak olan hammaddelerin ergime derecelerinin hemen üstü seçilmiştir [22]. Bu sıcaklıkta, camsı yapıyı oluşturacak hammaddeler erimekte, filtre mikroyapısı içerisinde yayılmakta ve iskelet yapıyı oluşturacak partiküllerin etrafını sarmaktadır. Böylece iskelet yapıyı oluşturacak olan partiküllerin etrafı cam yapı ile kaplanmış olmaktadır. Dolayısı ile filtre gözenekleri cam yapılmaktadır. Bu oluşum Şekil 1.2'de şematik olarak gösterilmiştir.

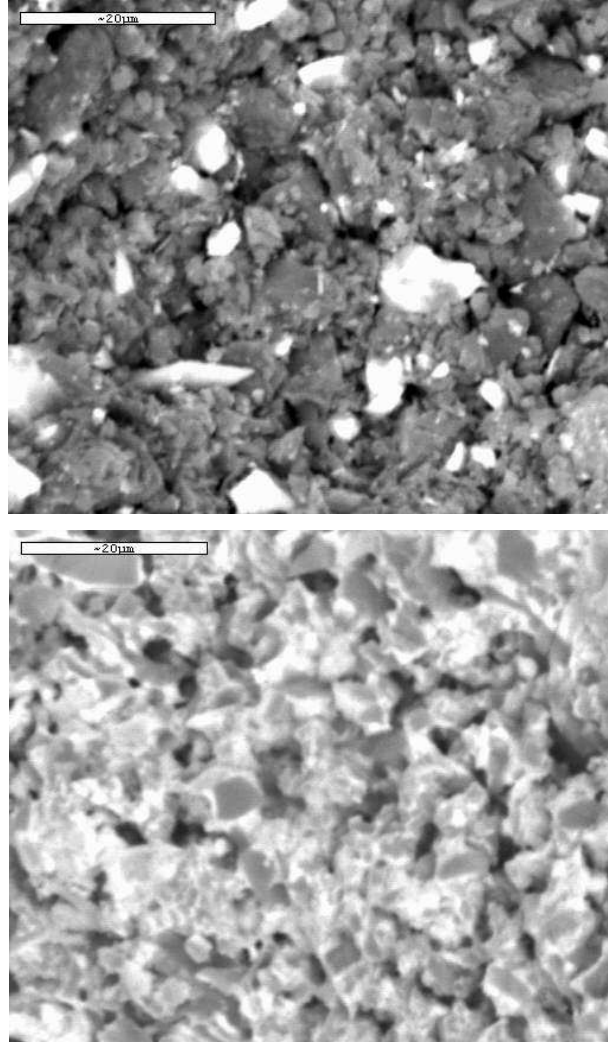


Şekil 1.2: Cam gözenekli kapiler filtrenin mikroyapısının şematik gösterimi: sinterleme öncesi (sol) ve sinterleme sonrası (sağ).

Yukarıdaki yaklaşımla iki tabakalı kapiler filtreler üretilmişlerdir. Bu üretim altlık tabakasının şekillendirilerek sinterlenmesi ve üzerine daha ince boyutlu aynı kompozisyona sahip malzemeden yaklaşık 200 µm kalınlıkta ayırıcı bir tabakanın (süzme tabakası) filtrasyon yöntemiyle kaplanması ve sinterlenmesi şeklindedir [23]. Kapiler filtre üretiminde diğer bir yöntem ise filtrenin süzme yapan tabakasını önce şekillendirme daha sonra iri gözenekli altlığı filtre tabakalarının arasına yerleştirme ve sinterleme şeklindedir [24].

Yukarıda bahsedilen üretim aşamalarında kapiler seramik filtreler iki kademeli (iki defa şekillendirme ve iki defa sinterleme) üretilmektedirler. Son zamanlarda bu filtrelerin tek kademe sinterleme sürecinde cam gözenekli özellik kazandırılabilmesi araştırılmış olup başarı sağlanmasının öncelikle cam fazın silika yüzeylerini tam olarak ıslatmasına ve ayrıca cam fazın mikroyapı içerisinde tam olarak yayılmasına bağlı olduğu belirtilmiştir [13,24-26].

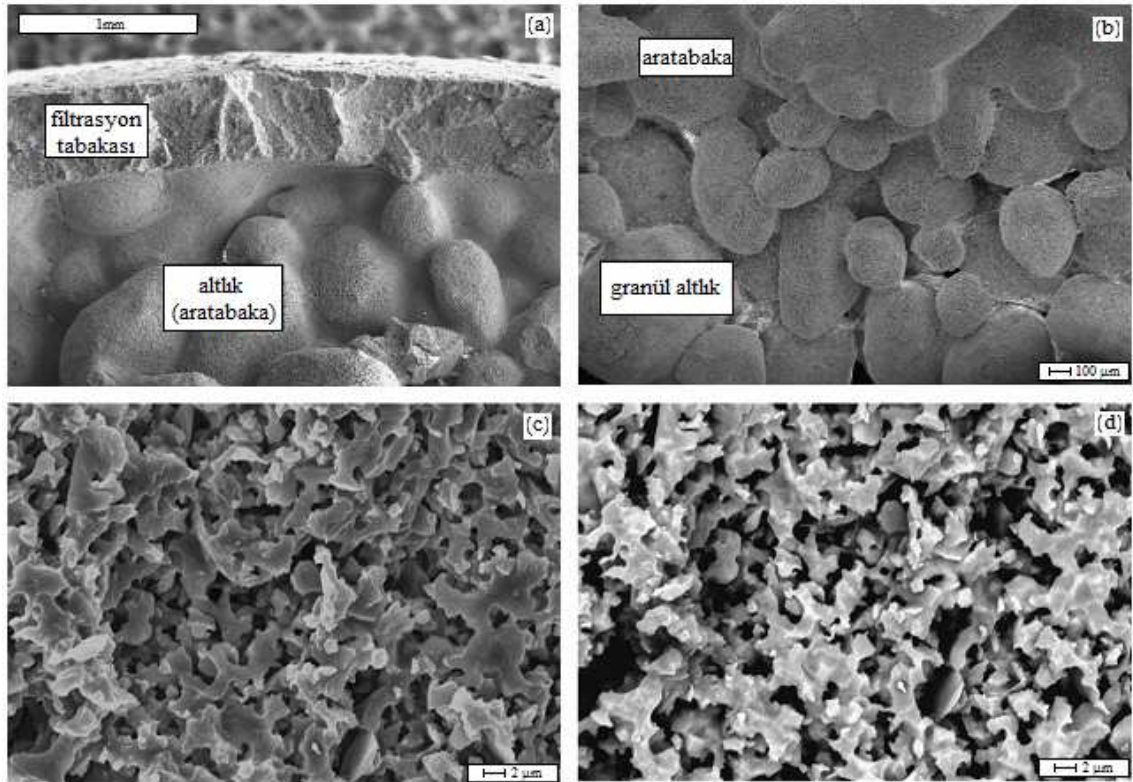
Bu çalışmalarda camsı fazın mikroyapı içerisinde yayılımı, camsı faz kompozisyonuna ilave edilen kurşun oksit'in takip edilmesi ile yapılmıştır. Bilindiği gibi elektron mikroskobu görüntüleri geri saçılımlı modda alındığında ağır metallerin yoğun olarak bulunduğu bölgeler daha yüksek kontrastlı olarak görülmektedir. Şekil 1.3'de kapiler filtrelerin sinterleme öncesi ve sonrası elektron mikroskobu (geri saçılımlı elektron) ile alınan SEM görüntüleri görülmektedir. Fotoğraflardaki beyaz bölgeler camsı fazların temsil etmektedir. Sinterleme öncesi camsı fazlar (kurşunlu frit), mikroyapı içerisinde homojen olarak paketlenmişlerdir. Sinterleme ile bu camsı fazlar eriyerek iskelet yapıyı oluşturan hammaddelerin (kuvars) etraflarını sarmışlardır. Bu durumda filtre gözenek duvarları camdır. Dolayısı ile bu filtrelerin su ile yapacakları temas açıları düşük olacağından bu filtreler kapilerdirler.



Şekil 1.3: Kapiler filtrenin mikroyapısı: sinterleme öncesi (üst), sinterleme sonrası (alt) [27].

Yukarıda konu olan çalışmalarda sinterleme işlemi tek kademe yapılmamasına rağmen, her bir tabakanın oluşturulabilmesi için ayrı ayrı şekillendirme tekniği kullanılması gereklidir. En son çalışmalar, çok tabakalı kapiler seramik filtrelerin hem tek şekillendirme işlemi hem de tek sinterleme işlemi ile üretilme imkanları olduğunu ortaya koymuştur [27]. Bu çalışmalarda, şekillendirme işlemi olarak slip döküm seçilmiş olmasına rağmen uygulanan yöntem klasik slip döküm işleminden farklıdır. Geliştirilen yöntemde, filtrasyon tabakası slip döküm yöntemi ile şekillendirilmekte, istenen kek (filtrasyon tabakası) kalınlığı elde edildiğinde fazla çamur geri boşaltılmadan kalıp içerisine, filtrasyon tabakasını oluşturan partiküllerden çok büyük ortalama partikül boyutuna sahip olan granüller ilave edilmektedir. İşlemin ilerleyen aşamalarında, ince partiküller granüller arasından kalıp yüzeyine doğru taşınmak ve filtrasyon tabakasının hemen

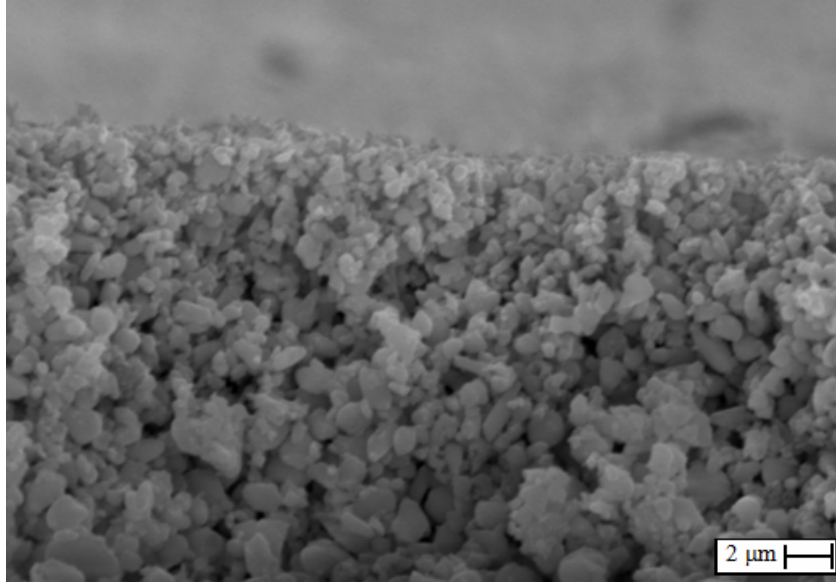
arkasına birikmekte ve burada hem granüllerden hem de ince partiküllerden oluşan bir ikinci tabakayı (aratabaka) oluşturmaktadırlar. Bu tabaka filtrasyon tabakası ile altlık tabakası arasında filtrenin bütünlüğünü sağlamaktadır. Bu çalışmada, filtrasyon tabakası kalınlığı yaklaşık 500 μm (Şekil 1.4.a), aratabaka kalınlığı 1-1,5 mm, homojen bir mikroyapıya (Şekil 1.4c) ve gözenek duvarları cam olan (Şekil 1.4.d) kapiler membran filtre üretilmiştir.



Şekil 1.4: Kapiler seramik filtrenin kırık yüzeyden alınan SEM görüntüsü a), altlık b), filtrasyon tabakası (ikincil elektron) c) ve filtrasyon tabakası (geri saçılımlı mod) d) [27].

Bu yöntem ile nanogözenekli filtrelerin üretilmesi oldukça zordur. Filtrenin gözenek boyutunun küçültülmesi için filtre malzemesinin partikül boyutunun küçültülmesi ile birlikte istenilen mikroyapının elde edilebilmesi için de bu partiküllerin mikroyapı içerisinde homojen olarak dağıtılması gerekmektedir. Aksi takdirde camsı fazı oluşturacak partiküllerinin bölgesel vitrifikasyonu sonucu filtre mikroyapısında gözeneksiz bölgeler oluşmaktadır. Bunun yanında camsı yapının mikroyapı içerisinde homojen dağılmamasından dolayı da filtrelerin hidrofilitiklikleri azalacaktır.

Mikronaltı boyutlu gözenek çaplarına sahip kapiler filtrelerin üretilmelerini için farklı bir yöntem kullanılmaktadır [22]. Bu yöntemde, filtrenin filtrasyon tabakası öğütülmüş cam tozlardan üretilmiştir. Bilindiği gibi cam süperhidrofilik bir malzemedir. Bu amaçla cam, ortalama partikül boyutu mikron seviyesine kadar öğütülmüş, bir altlık üzerine değişik yöntemler ile kaplanmış ve yumuşama sıcaklığında ısıtılarak tabii tutulmuştur. Böylece cam partiküllerinin temas eden noktaları boyun oluşturarak bütünlüğü sağlamıştır. Bu partiküller arasında kalan bölgeler ise gözenekleri oluşturmaktadır ve gözenek duvarları camdır. Dolayısı ile üretilen filtre kapilerdir. Ancak, burada öğütme ile elde edilen partiküllerin şekillerinin küresel olmamaları sonucu bölgesel vitrifikasyonlar gerçekleşmiş ve gözeneksiz bölgeler oluşmuştur (Şekil 1.5). Bu problemin aşılması için, kullanılacak olan hidrofilik tozların tamamen küresel olmaları ve partikül boyut dağılımını dar olması gerekmektedir.



Şekil 1.5: Öğütülmüş cam tozların bir altlık üzerine kaplanarak üretilmiş kapiler filtre [22].

1.2. Hidrofiliklik

Hidrofil (hydrophile), su (hydros) ve arkadaşlık (philia) kelimelerinin birleşmesi ile oluşan ve malzemelerin su ile ilgilerini tanımlamak amacı ile kullanılan bir terimdir. Bu terim malzemelerin su ile hidrojen bağı yapabilme kabiliyetleri tanımlamakta olup, genellikle malzemelerin su ile yaptıkları temas açısı ile tarif edilmektedir [33]. Su ile ilgileri yüksek olan

(temas açısı $< 90^\circ$) malzemeler hidrofilik düşük olanlar (temas açısı $> 90^\circ$) ise hidrofobik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Süperhidrofilik ve süperhidrofobik terimleri ise genellikle temas açıları sıfıra yakın olan (temas açısı $< 10^\circ$) ve 150° 'den büyük olan malzemeler için kullanılmaktadır [29-31]. Süperhidrofobik terimi aynı zamanda ‐Lotus Etkisi‐ olarak da bilinmektedir [29].

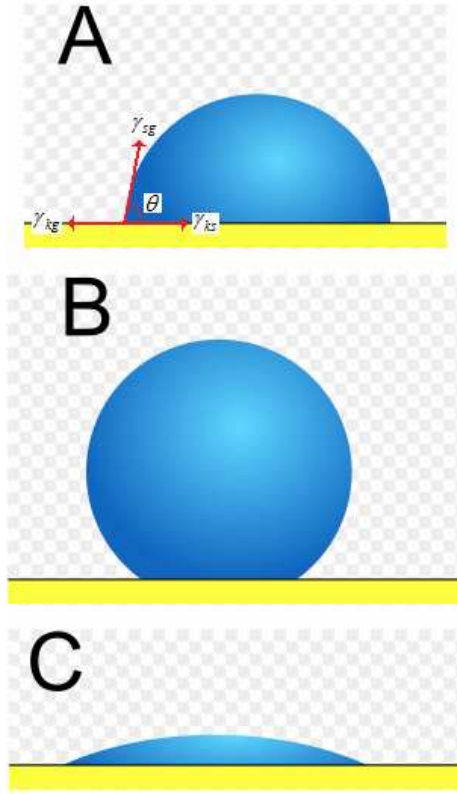
1.2.1. Temas açısı

Temas açısı, bir sıvı damlası ile sıvı damlasının temas ettiği katı yüzey arasındaki açı (Şekil 1.6.a) olarak tarif edilmekte olup Young eşitliği (Eşitlik 1.4) ile ifade edilmektedir.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{kg} - \gamma_{ks}}{\gamma_{sg}} \dots\dots\dots(1.4)$$

Burada: θ katı ile sıvı arasındaki temas açısı ($^\circ$), γ_{kg} katı-gaz arayüzey gerilimi (dyn/cm^2), γ_{ks} katı-sıvı arayüzey gerilimi (dyn/cm^2) ve γ_{sg} sıvı-gaz arayüzey gerilimidir (dyn/cm^2). Genel bir ifade olarak temas açısı 20° 'den küçük olduğunda katılar sıvı tarafından ıslatılır (Şekil 1.6-b), 140° 'den büyük olduğunda ise katı sıvı tarafından ıslatılmaz (Şekil 1.6-c) şeklinde tanımlanır [32]. Temas açısı 0° 'a yaklaştıkça ıslatma artar.

Yüzeyi düz olan malzemelerin su ile yaptıkları temas açıları goniometre ile kolaylıkla belirlenmektedir. Bu teknikte küçük bir su damlası katı yüzeye damlatılır ve su damlasını katı yüzey üzerinde yaptığı açı kamera ile ölçülür (Şekil 1.7).



Şekil 1.6: Katı-sıvı-gaz arayüzey özellikleri: Young denklemindeki kuvvetlerin şematik gösterilmesi a), ıslatmayan sıvı b) ve ıslatan sıvı c) [32].



Şekil 1.7: Goniometre ile temas açısı ölçümü [33].

1.2.1.1. Gözenekli malzemelerin temas açılarının belirlenmesi

Goniometre yöntemi ile temas açısının belirlenebilmesi için su damlasının malzemenin yüzeyinde, ölçüm bitene kadar hareketsiz bir şekilde durması gereklidir. Gözenekli malzemelerde, malzeme yüzeyine damlatılan su damlasının malzeme gözenekleri tarafından hemen emilmesinden dolayı bu tür malzemelerin temas açılarının goniometre ile belirleme imkanı bulunmamaktadır. Gözenekli malzemelerin temas açıları Van Oss tarafından geliştirilen İnce Tabaka Islatma (Thin Layer Wicking-TLW) yöntemi kullanılarak bulunabilmektedir [31]. TLW yöntemi, partikül boyut dağılımı dar olan ve partiküllerin şekilleri arasında belirgin farklar bulunmayan tozların temas açılarının belirlenmesinde de oldukça başarılı bir yöntemdir [34-37]. Bu yöntem ile temas açıları Washburn denkleminden (Eşitlik 1.5) faydalanarak hesaplanmaktadır.

$$h^2 = \frac{rt \cos \theta \gamma_s}{2\eta} \dots\dots\dots(1.5)$$

Burada h numune üzerinde yükselen sıvının yüksekliği (mm), r efektif gözenek çapı (nm), t numune üzerinde sıvının h kadar yükselmesi için geçen zaman (sn), θ temas açısı ($^\circ$), γ_s sıvının yüzey gerilimi (mJ/m²) ve η sıvının viskozitesidir (poise).

TLW yöntemi ile temas açısı belirleme aşamaları şu şekildedir: Washburn denkleminde efektif gözenek çapı (r) ve temas açısı (θ) olmak üzere iki farklı bilinmeyen içermektedir. Temas açısının hesaplanabilmesi için öncelikle malzemenin efektif gözenek çapı hesaplanmalıdır.

Efektif gözenek çapı şu şekilde hesaplanır: değişik molekül ağırlıklı apolar sıvılar kullanarak, sıvının numune üzerinde zamana bağlı yükselme deneyleri yapılır. Bilindiği gibi apolar sıvıların katı yüzeyler ile yaptıkları temas açıları 0° veya 0° 'ye çok yakındır. Dolayısı ile $\cos \theta = 1$ olur. Washburn eşitliğinde efektif gözenek çapını eşitliğin sağ tarafına çekildiğinde aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 1.6) elde edilir.

$$r = \frac{(2\eta h^2 / t)}{\gamma_L} \dots\dots\dots(1.6)$$

Dolayısı ile $2\eta h^2/t$ ile γ_L ilişkisi grafik haline getirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi efektif gözenek çapını (r) verir.

Daha sonra yükselme deneyleri su ile yapılır. Hem apolar sıvılar hem de su kullanılarak yapılan sıvı yükselme deneylerinde kullanılan numunelerin paketlenmelerinin aralarında belirgin bir fark olmadığı düşünüldüğünde, apolar sıvılar kullanılarak hesaplanan efektif gözenek çapının (r), su ile yapılan deneylerde de kullanılabilceği açıktır. Dolayısı ile Washburn denklemi aşağıdaki gibi (Eşitlik 1.7) düzenlendiğinde malzemenin su ile yaptığı temas açısını hesaplamak mümkün olmaktadır.

$$\cos \theta = \frac{(h^2/t)}{(r\gamma_L/2\eta)} \dots\dots\dots(1.7)$$

1.2.2. Serbest yüzey enerjisi

Katı-sıvı etkileşimi olaylarında özellikle ıslanma ve yayılma mekanizmalarının dinamik yapılarının kontrolünde serbest yüzey enerjilerinin bilinmesi gerekmektedir. Birbirlerini etkileyen yüzeyler arasındaki serbest yüzey enerjileri ve bileşenlerin bilinmesi yüzeyler arasındaki etkileşimin ne kadar güçlü olduğunu anlamamızı sağlamaktadır. Katı ve sıvı arasındaki arayüzey etkileşimleri iki faz arasındaki arayüzey ve yüzey gerilimleri ile kontrol edilir. Dolayısı ile katıların yüzey özelliklerinin ve serbest yüzey enerjilerinin bilinmesi, yüzeyde meydana gelen olayların anlaşılması bakımından oldukça önemlidir.

Katıların yüzey enerjilerinin Van Oss-asit baz yaklaşımdan faydalanılarak temas açılarından hesaplanabileceği belirtilmektedir [28,38]. Bu yaklaşımların temeli, katı yüzeyinin bir sıvı ile ıslatılmasını ifade eden Young eşitliğidir (Eşitlik 1.4). Bu metot katı yüzeyinin dispersive ve polar (elektron alma ve verme) bileşenleri üç farklı polar sıvı ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar yardımıyla aşağıda teorik yaklaşımı verilen OCG eşitliğinden (Eşitlik 1.8) faydalanılarak hesaplanmaktadır [36-39].

$$(1 + \cos \theta)\gamma_S = 2\left(\sqrt{\gamma_K^{LW} \gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_K^- \gamma_S^+} - \sqrt{\gamma_S^- \gamma_K^+}\right) \dots\dots\dots(1.8)$$

OCG eşitliği, katı yüzeylerin serbest yüzey enerjisi bileşenlerinin hesaplanması için termodinamik bir yaklaşımdır. Katı yüzeylerin serbest yüzey enerji bileşenleri, yüzey enerji

bileşenleri bilinen üç farklı apolar sıvı yardımıyla hesaplanabilir. Apolar bir sıvı bir katı yüzey ile etkileştiğinde bir asit baz etkileşimi olmaz. Dolayısı ile OCG eşitliğinde bu değerler sıfır olarak alındığında, eşitlik aşağıdaki hale dönüşür.

$$(1 + \cos \theta) \gamma_s = 2 \sqrt{\gamma_K^{LW} \gamma_S^{LW}} \dots \dots \dots (1.9)$$

Bu eşitlikle, deneylerde kullanılacak olan apolar sıvıların γ_s (sıvının yüzey gerilimi) ve γ_s^{LW} (sıvının Lifshitz van der Waals-LW etkileşimleri) değerleri bilindiğinden bilinmeyenlerden biri olan γ_K^{LW} (katının Lifshitz van der Waals-LW etkileşimleri) bulunmuş olur.

Yine 1.8 numaralı eşitlikte bilinmeyen γ_K^+ (elektron alma) ve γ_K^- (elektron verme) değerlerini hesaplamak için iki farklı denkleme ihtiyaç vardır. İki farklı apolar sıvı ile yapılan deney sonuçlarına göre oluşturulan bu denklemler yardımıyla tüm bilinmeyenler kolayca hesaplanabilmektedir.

1.3. Cam Toz Üretimi

Günümüzde değişik endüstriyel uygulamalar için küreselliği yüksek veya küresel cam toz üretimi için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler genelde cam eriyiğinden partikül elde etme veya öğütülmüş cam tozların küreselliklerinin artırılması şeklindedir.

Cam eriyiğinden partikül elde etme amacı ile kompozisyonu belirlenmiş cam platin veya farklı krozelerde kompozisyonun ergime derecesi üzerinde ısı işlem ile ergitilmiş cam yığınının hızla dönen bir yüzey, disk, silindir veya silindir içine damlatılması veya yüksek hızlarda jet şeklinde fırlatılması ve dönen parçalara çarpan cam eriyiklerinin burada doğrudan parçalanması veya buradan başka yüzeylere fırlatılarak parçalanması ve katılarak küreselliği yüksek cam tozlar üretilmiştir [40-42]. Diğer bir uygulamada, yine platin yada farklı krozelerde ergitilmiş cam kompozisyonun nozul yardımı ile hava/gaz ortamına, hava/gaz jetine veya soğutucu sıvı içerisine damlatılması yöntemleri ile küreselliği yüksek cam tozlar üretilmiştir [43-45].

Öğütülmüş cam tozların küreselliklerinin artırılması yönündeki uygulamalar ise alev piroliz tekniği ile gerçekleştirilmektedir. Bu teknik, partikül boyutu küçültülmüş cam tozların, cam kompozisyonun yumuşama noktasından daha yüksek ve buharlaşma noktasından daha

düşük bir derecesindeki fırın içerisine taşıyıcı gaz ile gönderilmesi ve burada yüzey gerilimi kuvvetine bağlı olarak cam partikülün küreselleşmesi prensibine dayanmaktadır [46].

Yukarıda kısaca belirtilen iki farklı yaklaşım ile üretilen cam tozlarının ortalama partikül boyutları 10-1000 µm aralığındadır. Bunun yanında bu tozların küreselliklerinin yüksek olmasına rağmen tamamen küresel değildirler. Dolayısı ile mikron veya mikronaltı boyutlarda ve tamamen küresel şekilli cam tozların gerekli oldukları durumlarda bu teknikleri kullanmak mümkün görülmemektedir.

1.3.1. Ultrasonik sprey piroliz yöntemi

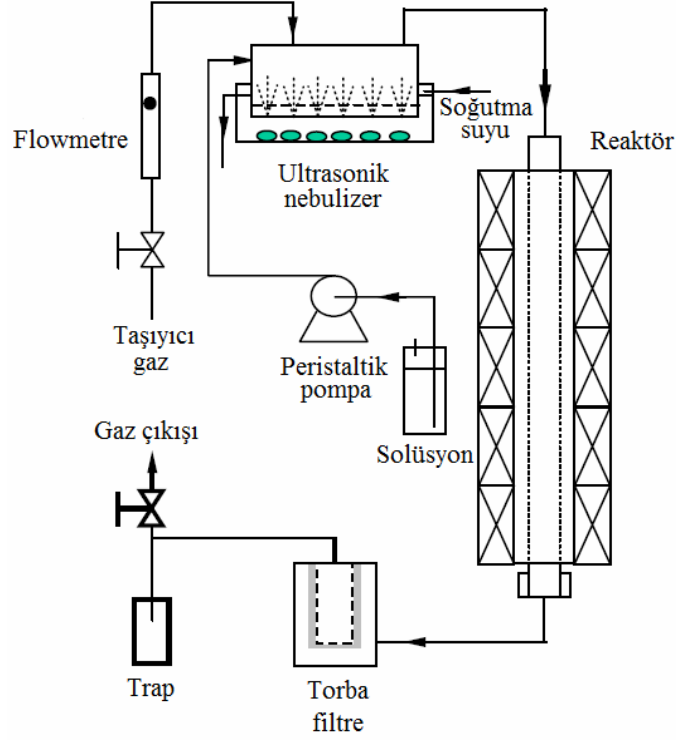
Ultrasonik sprey piroliz tekniği ile toz üretimi, metal oksit çözeltinin sıcak bir ortama pülverize edilmesi ve burada su ve diğer uçucuların (nitratlar, karbonatlar, karbonatlar gibi) buharlaşması ve bu süreç sonunda metal, metaloksit veya cam tozların üretilerek sistemde bulunan ekipmanlar yardımı ile toplanması şeklinde yapılmaktadır. Bu yöntem, uzun yıllardır bilinmesine rağmen, son 10 yıl içinde özel amaçlı üretilmiş tozlara olan ihtiyacın artması ile birlikte daha yaygın kullanım alanları bulmuştur [47-48].

Bu yöntem ile tamamen küresel şekilli tozların üretilmesi mümkün olmakla birlikte tozların partikül boyutu ve boyut dağılımları rahatlıkla kontrol edilebilmektedir. Bu sistemin, diğer toz sentezleme teknikleri ile karşılaştırıldığında basit ve süreklilik göstermesi, nano mertebeden mikro mertebeye kadar partikül boyut ve şeklinin rahatlıkla kontrol edilebilmesi, uniform partikül boyut dağılımlı tozlar üretilmesi, yüksek saflık ve partikül içerisinde kimyasal stokiometrinin sağlanabilmesi bakımında avantajlı olması yaygın kullanımında önemli bir etken olduğu düşünülmektedir [49].

Ayrıca, bu yöntem birbirinden farklı tozların üretilmesine de imkan sağlamaktadır. Ultrasonik sprey piroliz tekniği ile oksit [49-53], nonoksit [54], metal [55], manyetik [56], fosfor [57-63], katot [64-67], spinel [68], biouyumlu [69-70], süper iletken [71-72] ve nanokompozit tozların [73-75] üretilmeleri konusunda çok sayıda çalışma olmasına rağmen cam tozların üretilirlikleri konusunda sınırlı çalışma vardır [76]. Ancak sistemin çalışma prensibi incelendiğinde, bu teknik ile ergime derecesi düşük olan kompozisyonlar kullanılarak oldukça dar partikül boyut dağılımına sahip tamamen küresel cam tozların üretilbileceği düşünülmektedir.

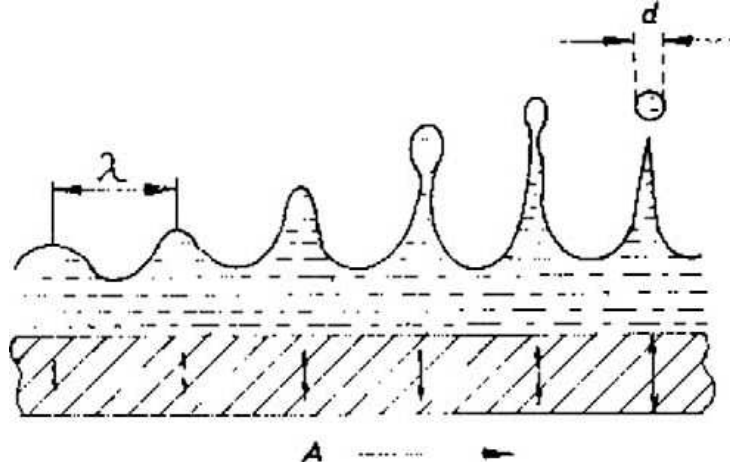
Şekil 1.8'de bir ultrasonik sprey piroliz düzeneği görülmekte olup, bu düzeneği (i) ultrasonik nebulizer yardımı ile aerosol damlacıkların elde edilmesi, (ii) yüksek sıcaklık

reaktöründe küresel tozların üretilmesi ve (iii) üretilen tozların toplanması olmak üzere üç ana bölüme ayırmak mümkündür.



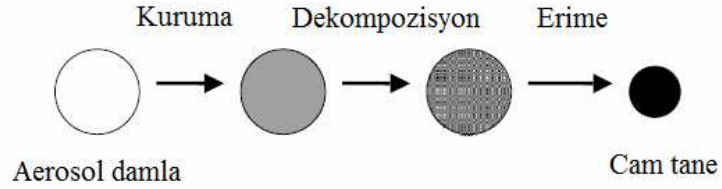
Şekil 1.8: Ultrasonik spray piroliz düzeneğinin şematik gösterimi [76].

Ultrasonik spray piroliz tekniği ile küresel toz üretiminin ilk aşaması ultrasonik nebulizer yardımı ile aerosol damlacıkların üretilmesidir. Ultrasonik nebulizer yardımı ile damlacık üretimi Şekil 1.9’da şematik olarak gösterilmiştir. Üretilecek toz kompozisyonu başlangıç hammaddeleri bir sıvı içerisinde tamamen çözülerek ultrasonik nebulizer içerisine yerleştirilir. Ultrasonik nebulizerin yaydığı dalgalar sıvı içerisinde ilerleyerek sıvıyı yukarıya doğru ittirir. Bu esnada sıvının ortasında küçük bir sıvı tepeciği oluşur. Tepeciğin üzerindeki küçük sıvı partikülleri buradan koparak küresel sıvı damlacıklarını oluştururlar.



Şekil 1.9: Ultrasonik nebulizer ile aerosol damlacık oluşturulması [77].

Ultrasonik nebulizer ile elde edilen aerosol damlacıklar taşıyıcı gaz yardımı ile yüksek sıcaklık reaktörü içerisine gönderilir. Burada sıcaklığın etkisi ile aerosol damlacık içerisindeki su buharlaşır, tuzlar veya diğer başlangıç hammaddeleri bozunarak oksit tozların oluştururlar ve oksit tozlarda eriyebilecek küresel cam tozları oluştururlar (Şekil 1.10).



Şekil 1.10: Yüksek sıcaklık reaktörü içerisinde cam toz üretimi [76].

Yüksek sıcaklık reaktöründe üretilen tozlar ise değişik yöntemler ile kazanılmaktadır. Bu yöntemler genellikle filtrasyon tekniğine dayanmakla birlikte farklı sistemler kullanılmıştır. Bu tekniklerden ilkinde üretilen tozları toplamak için elektrostatik filtreler kullanılmıştır [78]. Diğer bir sistemde ise üretilen tozlar üretim setinin sonunda yerleştirilen klasik filtreler ile toplanmaktadır [79]. Bu tür sistemlerde filtrelerin önüne bir ısıtıcı sistem kurulması zorunludur. Üretim fırını içerisinde küresel tozlar üretilirken, kompozisyonda yer alan su fırın içerisinde buharlaşır. Üretilen toz taşıyıcı gaz yardımı ile filtreye gider ve burada filtrenin gözeneklerinde yoğunlaşarak filtreyi tıkar. Dolayısı ile sistem çalışmaz hale gelir. Bu durumun önlenmesi için filtre önüne buradan geçen taşıyıcı gazın sıcaklığını 120°C veya daha yüksek bir değere çıkarmak için ısıtıcı sistem konulması zorunludur. Üretilen tozların kazanılması amacı ile kullanılan bir diğer sistem ise yüksek sıcaklık reaktörü içerisinde bulunan tüpün çıkış ucu su

banyosu içerisine girecek şekilde uzatılmakta, buradan çıkan toz, su buharı ve diğer gazlar bu su banyosu içerisindeki suyun içine karışmakta, üretilen toz hariç diğerleri su banyosunu terk etmekte, üretilen toz sıvı içerisinde kalarak burada biriktirilmekte ve daha sonra kurutulmaktadır [80].

Üretilen tozların toplanması için elektrostatik filtrelerin kullanıldığında laboratuvar şartlarında başarılı olmak mümkün olsa da endüstriyel üretimlerde yüksek maliyetlerinden dolayı kullanımları kısıtlıdır. Tozların bir sıvı içerisinde toplanması durumunda ise sıvı ile temas halinde reaksiyona girecek tozların üretilmesi mümkün değildir. Ayrıca cam toz üretiminde de çok ani soğumadan dolayı cam tozların yüzeyleri ile iç bölgeleri arasında gerilmeler meydana geldiği durumda bu gerilmeler bu tozların kullanımına olumsuzluklar meydana getirecektir. Bunun yanında, kullanılan su cam tozların ve taşıyıcı gazın etkisi ile ısınacaktır. Üretilen cam tozların sıcak su içerisinde kalmaları, cam tozları su içerisinde çözülmelerine neden olabilmektedir. Üretilen tozların klasik filtreler yardımı ile toplanmasında ise filtrelerin önüne bir ısıtıcı sistem kurulması zorunludur. Bu durumun önlenmesi için filtre önüne buradan geçen taşıyıcı gazın sıcaklığını 120°C veya daha yüksek bir değere çıkarmak için ısıtıcı sistem konulması zorunludur. Bu durumda, elde edilen cam tozlar uzun süreli sıcaklığa maruz kalmaktadır. Bu tozların ergime derecelerinin düşük olduğu düşünüldüğünde, uzun süreli sıcaklığa maruz kalmaları üretilen tozların birbirleri ile mekanik bağlanmalarına neden olabilmektedir. Ayrıca, bu sistem üretime ilave bir maliyet getirirken kullanılacak olan filtrenin de kalitesini ve maliyetini arttırmaktadır. Bu tür sistemlerde yüksek sıcaklıklara dayanabilen filtreler kullanılmak durumunda kalmaktadır.

Dolayısı ile ultrasonik sprey piroliz tekniği ile yüksek verim ile cam toz üretimi için üretilen tozların yukarıda anlatılan yöntemlerden farklı bir şekilde toplanması ihtiyacı vardır.

1.3.1.1. Tozların partikül boyutlarının kontrolü

Ultrasonik sprey piroliz tekniği bir adet toz bir adet aerosol damlacıktan elde edilmektedir. Dolayısı ile bu teknik ile üretilen tozların partikül boyutların aerosol damlacığının boyutuna ve molaritesine bağlıdır. Ultrasonik sprey piroliz sisteminde elde edilecek aerosol damlacıkların ortalama partikül boyutları Eşitlik 1.10 [81], bu aerosol damlacıklardan elde edilecek partiküllerin ortalama partikül boyutlarını da Eşitlik 1.11 [82] yardımı ile hesaplamak mümkündür.

$$d_d = 0,73 \left(\frac{T}{\rho f^2} \right)^{1/3} \dots\dots\dots(1.10)$$

Burada d_d damlacık çapı (nm), T sıvının yüzey gerilimi (dyn/cm), ρ sıvının yoğunluğu (gr/cm³) ve f 'de nebulizer frekansdır.

$$d_t = d_d \left(\frac{CM}{\rho_d} \right)^{1/3} \dots\dots\dots(1.11)$$

Burada d_t elde edilecek partikülün çapı (nm), d_d aerosol damlacık çapı (nm), C başlangıç hammaddesinin eşdeğer oksit konsantrasyonu (mol/lt). Örnek: aerosol damlacık içerisindeki başlangıç hammaddesi oranı ağırlıkça % 1 ve başlangıç hammaddesi oksit forma dönerken ağırlıkça % 50 ağırlık kaybı var. Bu durumda $C = 0,01x(1 - 0,43)$ olur. M oksit molaritesi (gr/mol) ve ρ_t oksitin yoğunluğudur (gr/cm³).

Yukarıdaki eşitlikler (Eşitlik 1.10 ve 1.11) birlikte irdelendiğinde ultrasonik sprej piroliz sistemi elde edilen partiküllerin boyutlarının küçültülmesi için ultrasonik nebulizerin çalışma frekansı ve sıvının yoğunluğu yüksek olmalı, sıvının yüzey gerilimi ve aerosol damlacık molaritesi ise düşük olmalıdır. Ancak mevcut ultrasonik nebulizerlerin frekans aralıklarının dar olması (1,63-4 MHz), aerosol damlacığın yoğunluğun veya yüzey geriliminin kontrolü için ilave edilmesi gerekli kimyasalların üretilecek tozun fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebilecek olması, partikül boyutu küçük tozların üretilmelerinde bu parametrelerin kullanılmasını kısıtlamaktadır. Ancak aerosol damlacığın molaritesi kontrol etmek oldukça kolaydır. Bu durumda ultrasonik sprej piroliz tekniği ile elde edilecek tozların partikül boyutlarının aerosol damlacık molaritesi ile kontrol edilmesi daha uygulanabilir görülmektedir.

1.3.1.2. Tozların mikroyapısal kontrolü

Malzemeler yüzey enerjilerini en düşük seviyeye indirme ve bu amaca ulaşmak için de yüzey alanını en aza indirme eğilimindedirler. Birim hacimde partiküllerin en az yüzey alanına sahip olabilmeleri için küresel şekilli olmaları gerekmektedir. Dolayısı ile ultrasonik nebulizer yardımı ile üretilen aerosol damlacıklar küresel olma yönünde eğilimlidirler. Bunun yanında ultrasonik sprej piroliz sisteminde toz üretimi sadece birkaç saniye sürmektedir. Diğer bir

deyişle, yüksek sıcaklık reaktörünün üst kısmından giren aerosol damlacık reaktör içerisinde sadece birkaç saniyede oksit toza veya cama dönüşmektedir. Dolayısı ile bu teknik ile elde edilen partiküller genellikle küresel şekilli olmaktadır.

Küresel şekilli tozlar, mühendislik malzemelerinin mikroyapı kontrolünü bakımından karmaşık şekilli tozlardan daha avantajlıdır. Özellikle gözenekli seramiklerin üretilmesinde tozların küresel olmalarının yanında partikül boyutlarının da dar olması istenmektedir. Ancak bu tozların küresel şekilli olmalarının yanında içlerinin doluluğu da önemlidir. Ultrasonik sprej piroliz sistemi küresel toz üretiminde oldukça başarılı olmasına rağmen bu teknik ile üretilen tozların içlerinin boş olma ihtimali yüksektir.

Üretilen tozların içlerinin boş olma nedeni şu şekilde açıklanabilir. Ultrasonik sprej piroliz sisteminde bir adet partikül bir adet aerosol damlacıktan üretilmektedir. Aerosol damlacık içerisinde su ve çözünmüş veya dağıtılmış durumda bulanık başlangıç hammaddeleri bulunur. Aerosol damlacık ısı ile karşılaştığında içerisindeki su buharlaşmaya başlar. Suyun buharlaşması ile birlikte su içerisinde çözünmüş halde bulunan tuzlar veya diğer bileşenler katı bir yapı oluştururlar. Buharlaşmanın en hızlı olduğu yer damlacığın yüzeyidir. Eğer damlacığın yüzeyi ile iç kısımlarının buharlaşma hızı arasındaki fark az ise katı yapı oluşumu damlacığın her tarafında eşit olur. Bu şekilde içi dolu partiküller üretilir. Ancak yüzey ile iç bölgeler arasında buharlaşma hızı arasındaki fark fazla ise damlacığın dış yüzeyinde katılaşma hemen başlar ve damlacığın dış yüzeyinde sert bir kabuk tabakası oluşur. Damlacığın dış kısmı katı bir hal almış olmasına rağmen iç kısımlarda ise hala su vardır ve bu su, sıcaklığın suyun buharlaşma sıcaklığı üzerinde olduğundan damlacık içerisinde çıkmak durumundadır. Eğer damlacık etrafındaki kabuk tabakası geçirgen ise ve su buharının dışarıya çıkmasına izin verirse, içerideki su buharı dışarıya çıkar. Bu durumda da üretilen partikülün içi boş olur [52].

Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile içleri dolu küresel tozlar üretmek için genellikle iki yöntem kullanılır: aerosol damlacığın kuruma hızının katkıları yardımı ile azaltılması veya çözünme oranı daha yüksek olan başlangıç hammaddeleri seçilmesi veya katkıları ile başlangıç hammaddelerinin çözünürlüklerinin artırılmasıdır. H.S. Kang ve diğerleri yaptıkları çalışmada, sitrik asit (CA) ve etilen glikol (EG) ilavesi ile içleri dolu küresel ZrO_2 tozlar üretmişlerdir. Burada, sitrik asit ve etilen glikoldeki karboksil ve hidroksil gruplarının esterleşme reaksiyonu sonucu polimerik zincirler oluşur. Bu zincirler sayesinde aerosol damlacık reaktör içerisinde akışkan bir jelle dönüşerek hacimsel küçülme gerçekleştirebilir ve içleri dolu partiküller üretilir [83]. S.-H. Park ve diğerleri ise aerosol damlacıklarının oluşturulduğu solüsyonun pH'sını

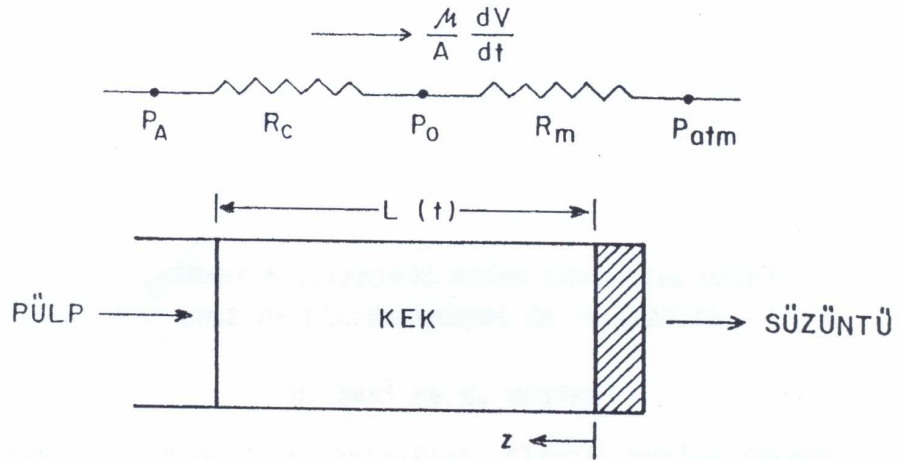
değiştirerek, aerosol damlacığının kuruma karakterini değiştirmişler ve bu şekilde içleri dolu partiküller üretmişlerdir [65].

C.Y. Chen ve diğerleri, çözünürlük oranı daha yüksek olan başlangıç hammaddeleri ile üretilen tozların içlerinin dolu olduklarını bildirmiştir. Çözünme oranının artması aerosol damlacık içerisindeki suyun buharlaşması sırasında başlangıç hammaddelerinin tekrar kristallenerek kabuk oluşumunu geciktirmiş dolayısı ile üretilen tozların içleri dolu olmuştur [59]. S. Y. Cho ve diğerleri ise sisteme H_2O_2 ilavesi ile başlangıç hammaddelerinin çözünürlüklerini arttırarak içleri dolu tozlar üretmeyi başarmıştır [84].

1.4. Filtrasyon

Filtrasyon işlemi genelde sıvılardan katıları ayırmak için kullanılan temel tekniklerden biridir. Ancak filtrasyon ile sıvılardan sıvıların, gazlardan gazların, gazlardan katıların veya sıvılardan gazların ayrılması da mümkündür. Filtrasyon işlemlerinde mekanizmaların anlaşılmasında genelde Ruth tarafından 1930'lu yıllarda ve Willis ve Tosun tarafında da 1980'li yılların başında ortaya konulan çalışmalar kullanılmaktadır.

Klasik filtrasyon teorisinin geliştirilmesi ilk defa Ruth (1933,1935) tarafından yapılmıştır [85-87]. Ruth, Ohm kanunu (Akım=Voltaj/Direnç) ile filtrasyon arasında benzerlik kurarak, süzüntü akış hızına karşı gösterilen direncin kek ve süzme ortamı dirençlerinin toplamına eşit olduğunu varsayarak aşağıdaki çıkarımları yapmıştır [88-90]. Filtrasyon işlemine eşdeğer olarak tasarlanan elektrik devresi Şekil 1.11'de gösterilmiştir.



Şekil 1.11: Filtrasyon işlemine eşdeğer olarak tasarlanan elektrik devresi [90].

Bu şekilde yararlanılarak:

$$\left(\frac{\mu}{A}\right)\left(\frac{dV}{dt}\right) = (P_A - P_0) / R_c = \Delta P_c / R_c \dots\dots\dots(1.12)$$

$$\left(\frac{\mu}{A}\right)\left(\frac{dV}{dt}\right) = (P_0 - P_{atm}) / R_m \dots\dots\dots(1.13)$$

Eşitlikleri yazılabilir. Eşitlik 1.12 ve 1.13'den yararlanılarak aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\left(\frac{\mu}{A}\right)\left(\frac{dV}{dt}\right) = P / (R_c + R_m) \dots\dots\dots(1.14)$$

Burada $P = P_A - P_{atm}$ olarak tanımlanmıştır.

Ruth yine elektriksel benzeşimden yararlanarak, kek direncinin R_c birim alana düşen katı miktarıyla orantılı olduğunu varsaymış, aynı zamanda süzme ortamı direncinin kek direnci ile mukayese edildiğinde ihmal edilebilecek bir değerde olduğunu da kabul ederek aşağıdaki eşitliği yazmıştır:

$$R_c = \langle \alpha \rangle w_c \dots\dots\dots(1.15)$$

Eşitlik 1.15'deki orantı katsayısı $\langle \alpha \rangle$ ortalama özgül kek direnci olarak tanımlanmıştır. Daha önceden belirtildiği gibi klasik filtrasyon teorisinde filtrasyonu kontrol eden parametre ortalama özgül kek direncidir.

Ruth, kek içindeki katı madde miktarını süzüntü hacmi cinsinden ifade etmek için kütle denkleğinden yararlanarak aşağıdaki ifadeyi yazmıştır:

$$W_c = c \left(\frac{V}{A}\right) \dots\dots\dots(1.16)$$

Buradaki c terimi, birim süzüntü hacmi başına kek içinde toplanan katı madde miktarını göstermektedir. Eşitlik 1.15 ve 1.16'ü Eşitlik 1.14'de yerine yazılarak düzenlenmesi sonucu aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir (Eşitlik 1.17 veya 1.18).

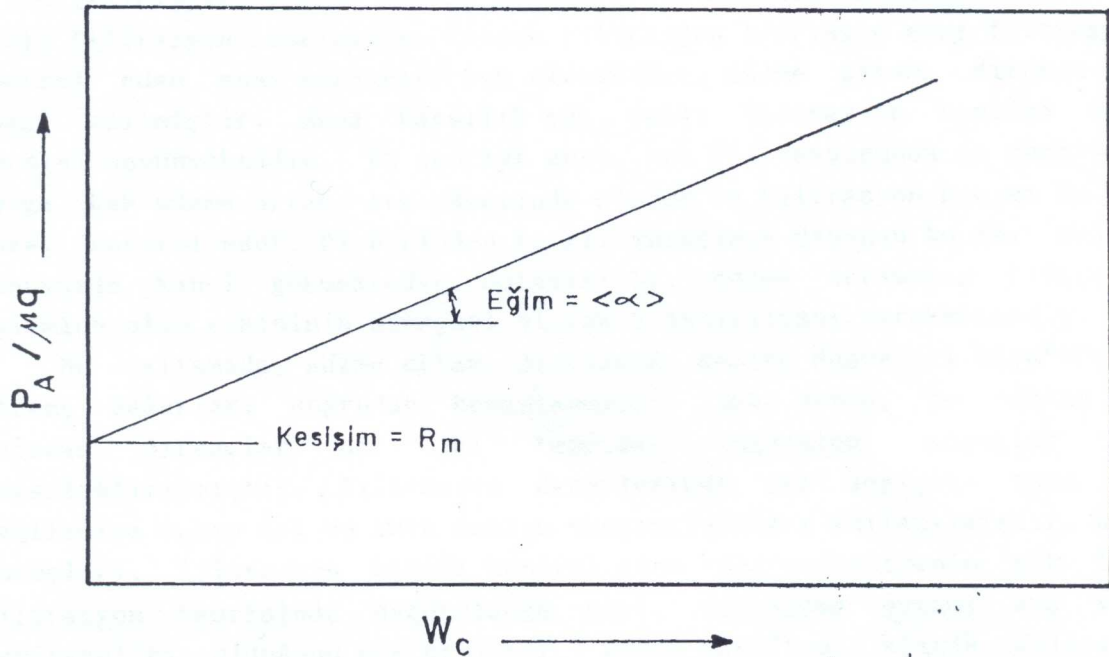
$$\frac{P_A}{\mu q} = \langle \alpha \rangle W_c + R_m = R_c + R_m \dots \dots \dots (1.17)$$

veya

$$R = R_c + R_m = \frac{P}{\mu q} = \left(\frac{\langle \alpha \rangle c}{A} \right) V + R_m \dots \dots \dots (1.18)$$

Burada R toplam filtrasyon direnci (1/m), R_c kek direnci, R_m filtre direnci, P filtrasyon basıncı (N/m²), $\langle \alpha \rangle$ ortalama spesifik kek direnci (m/kg), c birim süzüntü hacmi için katı miktarı (kg/m³), A filtre alanı (m²), q süzüntü oranı (m³/m²s), μ süzüntü viskozitesi (Ns/m²) ve V kümülatif süzüntü miktarıdır (m³).

Eşitlik 1.17'den görüleceği gibi $P_A / \mu q$ 'nin W_c 'ye karşılık çizimi ile elde edilecek doğrunun $P_A / \mu q$ eksenini kestiği yerden süzme ortamı direnci, eğim değerinden de ortalama özgül kek direnci bulunur (Şekil 1.12).



Şekil 1.12: kek ve filtre direncinin şematik gösterimi [90].

Çok fazlı filtrasyon teorisi Willis ve Tosun [91] tarafından 1980 yılında geliştirilmiş olup teori aşağıdaki gibi tarif edilmektedir [88-90]. Çok fazlı filtrasyon teorisine göre süzücü ortam ile kek arayüzeyinde oluşan bu tabaka geçirimsizliği en az olan bölgedir ve filtrasyon sistemini kontrol eder.

Şekil 1.11’de görülen tek yönlü bir kek filtrasyonu için sıvı ve katı fazlar için hacim ortalama eşitlikleri şu şekilde yazılır:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial z} \dots\dots\dots(1.19)$$

$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial z} \dots\dots\dots(1.20)$$

Bunun yanında hareket için hacim ortalama eşitliği viskoz, basınç, yerçekimi ve drag kuvvetlerini içerir. Gözenekli bir ortamda drag, basınç ve yerçekimi kuvvetleri diğerlerinden daha etkili olduğundan hareket denklemini şu şekilde yazmak mümkündür:

$$F_d = \varepsilon \frac{\partial P}{\partial z} \dots\dots\dots(1.21)$$

Bu denklem şu şekilde düzenlenebilir.

$$F_d = \lambda \left(\frac{q}{\varepsilon} - \frac{r}{1-\varepsilon} \right) \dots\dots\dots(1.22)$$

Burada λ direnç fonksiyonudur ve direnç fonksiyonu da kek geçirgenliği K ile ilişkilidir (Eşitlik 1.37).

$$\lambda = \frac{\varepsilon^2 \mu}{K} \dots\dots\dots(1.23)$$

Eşitlik 1.21, 1.22 ve 1.23 birleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir (Eşitlik 1.24).

$$q - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} r = \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \dots\dots\dots(1.24)$$

Eğer gözeneklilik dağılımı, Eşitlik 1.19 ve 1.20 kullanılarak sıvı ve katı hızları dağılımı hesaplanabilir. Kek-süzücü ortam yüzeyinde, en az geçirimli bölge, katı ve sıvı hızları şu şekilde hesaplanabilir:

$$z = 0 \text{ olduğunda } q = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \text{ ve } r = 0 \text{ olur.} \dots\dots\dots(1.25)$$

$z = 0$ olduğunda Eşitlik 1.24 aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = K_0 \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_{z=0} \dots\dots\dots(1.26)$$

Burada K_0 kek-süzücü ortam arayüzey geçirgenliğidir. Kek-süzücü ortam geçirgenliği sadece katı partiküllerin partikül boyut dağılımları veya doğaları ile ilgili değil, süzücü ortamın gözenek çap dağılımı ile de ilgilidir.

Boyutsuz değişkenlerin (Eşitlik 1.27) ilavesi ile Eşitlik 1.26 yeniden düzenlendiğinde Eşitlik 1.28 elde edilir.

$$P^* = \frac{P - P_0}{\Delta P_c} \text{ ve } \xi = \frac{z}{L} \dots\dots\dots(1.27)$$

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = K_0 J_0 \frac{\Delta P_c}{L} \dots\dots\dots(1.28)$$

Burada J_0 kek-süzücü ortam arayüzeyindeki boyutsuz basınç gradyantıdır ve şu şekilde tanımlanabilir.

$$J_0 = \left. \frac{\partial P^*}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} \dots\dots\dots(1.29)$$

Süzüntü hacmi ile kek kalınlığı arasındaki ilişki kütle denkleminde şu şekilde yazılır.

$$L = \left(\frac{G}{A} \right) V \dots\dots\dots(1.30)$$

Burada G ortalama kek gözenekliliği, $\langle \varepsilon \rangle$, ve süspansiyondaki sıvının hacim fraksiyonunun, ε_{sl} bir fonksiyonu olarak kullanılmıştır.

$$G = \frac{1 - \varepsilon_{sl}}{\varepsilon_{sl} - \langle \varepsilon \rangle} \dots\dots\dots(1.31)$$

$$\varepsilon_{sl} = \frac{(1-s)\rho_s}{\rho_s - s(\rho_s - \rho)} \dots\dots\dots(1.32)$$

Eşitlik 1.42 ile 1.44 birleştirildiğinde

$$\frac{dt}{dV} = \frac{1}{K_0 J_0} \left(\frac{G}{A^2 \Delta P_c} \right) V \dots\dots\dots(1.33)$$

dt / dV ye karşılık V grafiği çizildiğinde, düz çizginin eğimi $K_0 J_0$ ile orantılı olur ve bu çizginin Y eksenini kestiği yer süzücü ortam başlangıç direncini verir.

2. MALZEME ve YÖNTEM

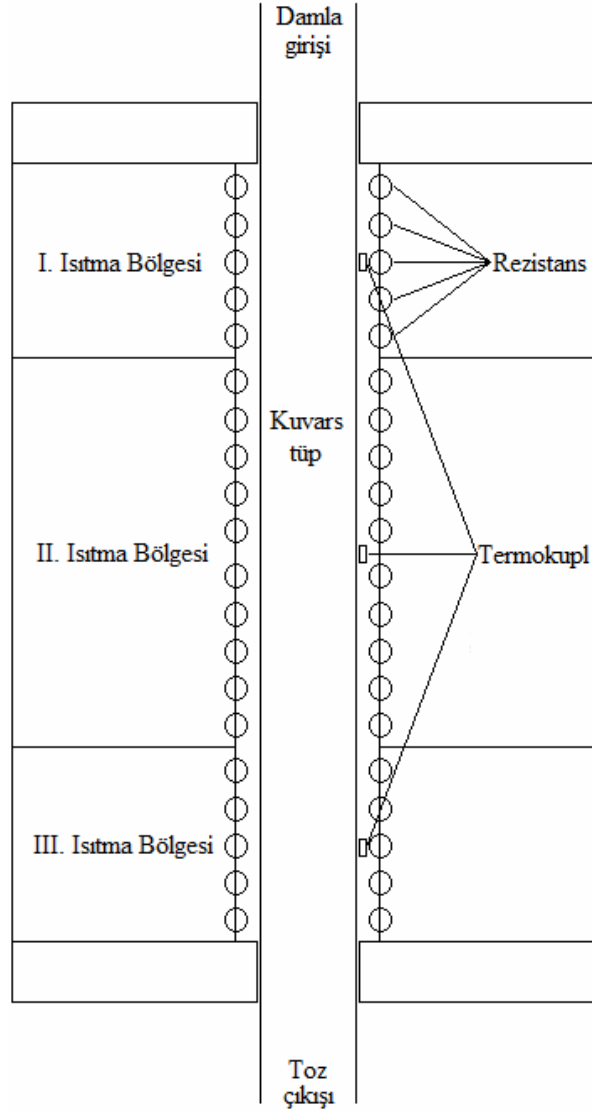
Bu tez çalışması kapsamında yürütülen çalışmalar (i) küresel şekilli süperhidrofilik ve antimikrobial özellikte toz üretimi, (ii) bu tozlar kullanılarak membran üretimi ve (iii) üretilen membranların filtrasyon performanslarının belirlenmesi olmak üzere üç ana bölüme ayrılmaktadır.

2.1. Küresel Şekli, Süperhidrofilik ve Antimikrobial Özellikte Cam Toz Üretimi

Toz üretimi ultrasonik sprej piroliz tekniği kullanılarak yapılmış olup üretilen tozların başarı kriterleri üretilen tozların (i) cam yapıda, (ii) küresel şekilli, (iii) süperhidrofilik ve antimikrobial özellikte, (iv) dar tane boyut dağılımına sahip ve (v) içleri dolu olmalarıdır. Ayrıca bu tozlar farklı tane boyutlarında da üretilmelidir.

2.1.1. Ultrasonik sprej piroliz sistemi

Cam tozun üretimi için hazırlanan ultrasonik sprej piroliz deney düzeneğinde ultrasonik nebulizer yardımı ile aerosol damlacıklar oluşturulmakta ve bu damlacıklar taşıyıcı gaz yardımı ile yüksek sıcaklık reaktörüne gönderilmektedir. Daha sonra reaktör içerisinde buharlaşma, bozunum ve ergime reaksiyonları sonucu cam toz üretilmekte ve bu tozlar sistemden filtrasyon yöntemiyle toplanmaktadır. Burada kullanılan ultrasonik nebulizerin çalışma frekansı 1.63MHz ve taşıyıcı gaz debisi 2 lt/dak olarak uygulanmaktadır. Üretilen tozlar filtrasyon tekniği ile toplanmış olup bu amaçla ortalama gözenek çapı 0.2 µm olan membran filtreler (Schliecher & Schuell-NL 16) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan yüksek sıcaklık reaktörü özel olarak tasarlanmış olup, üç bölümden oluşmaktadır (Şekil 2.1). Reaktör içerisinde 120 cm boyunda 5 cm çapında kuvars tüp kullanılmıştır. Reaktör bölümlerinde en üst (aerosol damla girişi) ve en altta (toz çıkışı) olanlar 24 cm ve ortada olan bölüm de 48 cm uzunluğundadır. Reaktörlerin maksimum çalışma sıcaklıkları 1200°C olup, sistemde reaktör sıcaklıkları ayrı ayrı kontrol edilmektedir.



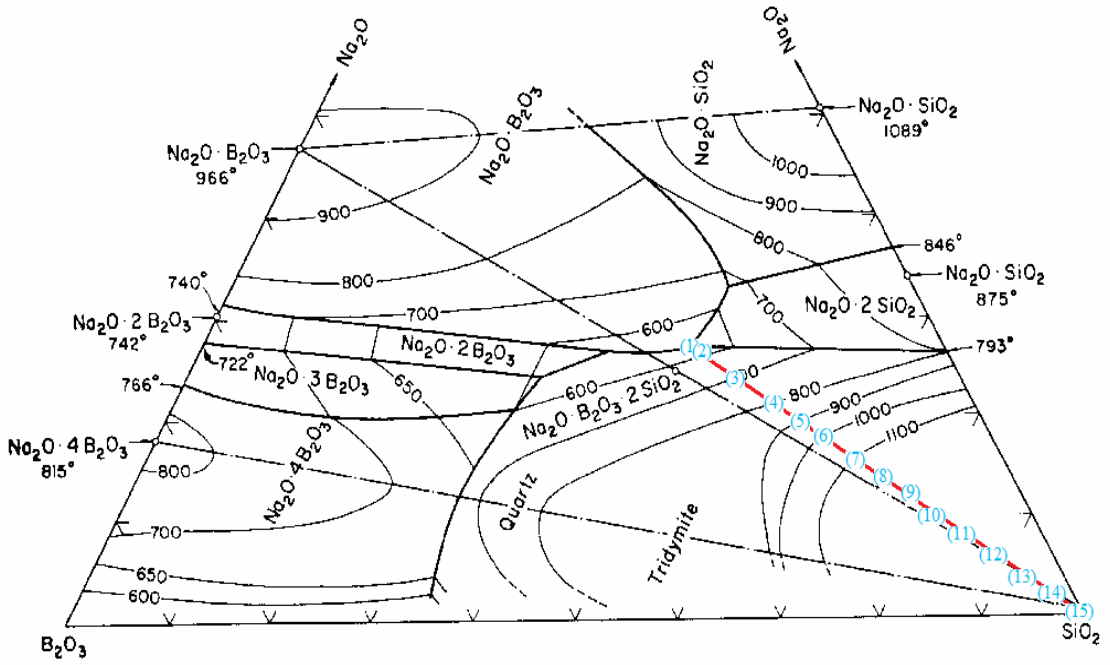
Şekil 2.1: Ultrasonik spray piroliz sistemi reaktör bölümü şematik resmi.

Bu çalışmada yapılan toz üretiminde farklı reaktör gradyanları oluşturulmuştur: kullanılmıştır. İlk gradyant için bütün reaktörler, ikinci gradyant için alt ve orta reaktörler, üçüncü gradyant içinde sadece alt reaktör 1200°C’de çalıştırılmıştır. Reaktör içerisindeki sıcaklıklar her 5 cm’lik uzunluk için termokupl yardımı ile belirlenmiştir.

2.1.2. Solüsyon hazırlama

Ultrasonik spray piroliz tekniği ile 1200°C’de reaktör sıcaklığında 32 farklı kimyasal kompozisyona sahip sodyum borosilikat toz üretilmiştir. Bu tozlardan ilk on dört adedi SiO₂-Na₂O-B₂O₃ oksitlerini, takip eden 10 adedi SiO₂-Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃ oksitlerini ve son 8 adedi de SiO₂-Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃-Ag₂O oksitlerini içermektedir. Ayrıca, referans malzemesi

olmak üzere kompozisyonu tamamen silika olan toz aynı şartlarda üretilmiştir. Bunun yanında kompozisyondaki SiO_2 miktarı en az olan kompozisyon için toz üretimi reaktör sıcaklığının 100°C artışlarla $200\text{-}1200^\circ\text{C}$ arasında yapılmıştır. Üretilen tozların kompozisyonlarının belirlenmesinde, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ üçlü faz sisteminin ötektik noktası ile SiO_2 köşesi bir doğru ile birleştirilmiş ve bu doğru ile faz sisteminin izoterm eğrilerinin kesiştiği noktalar seçilmiştir. Belirlenen kompozisyonların $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ üçlü faz sistemi içerisindeki yerleri Şekil 2.2’de ve bu kompozisyonların içerdikleri oksit miktarları da Çizelge 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Ultrasonik sprey piroliz tekniği ile üretilen tozların kimyasal kompozisyonlarının $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ üçlü faz sistemindeki yerleri [92].

Çizelge 2.1: Belirlenen kompozisyonların oksit miktarları.

Kompozisyon Numarası	Oksit (ağırlık %)		
	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃
1	46,25	26,86	26,87
2	47,68	25,89	26,42
3	52,03	23,79	24,17
4	56,89	21,31	21,79
5	60,57	19,62	19,79
6	63,77	17,95	18,27
7	68,25	15,89	15,84
8	71,75	14,19	14,05
9	75,02	12,57	12,40
10	78,05	11,09	10,84
11	83,80	8,65	7,54
12	88,09	6,27	5,63
13	91,42	4,16	4,41
14	95,71	2,50	1,78
15	100	0	0

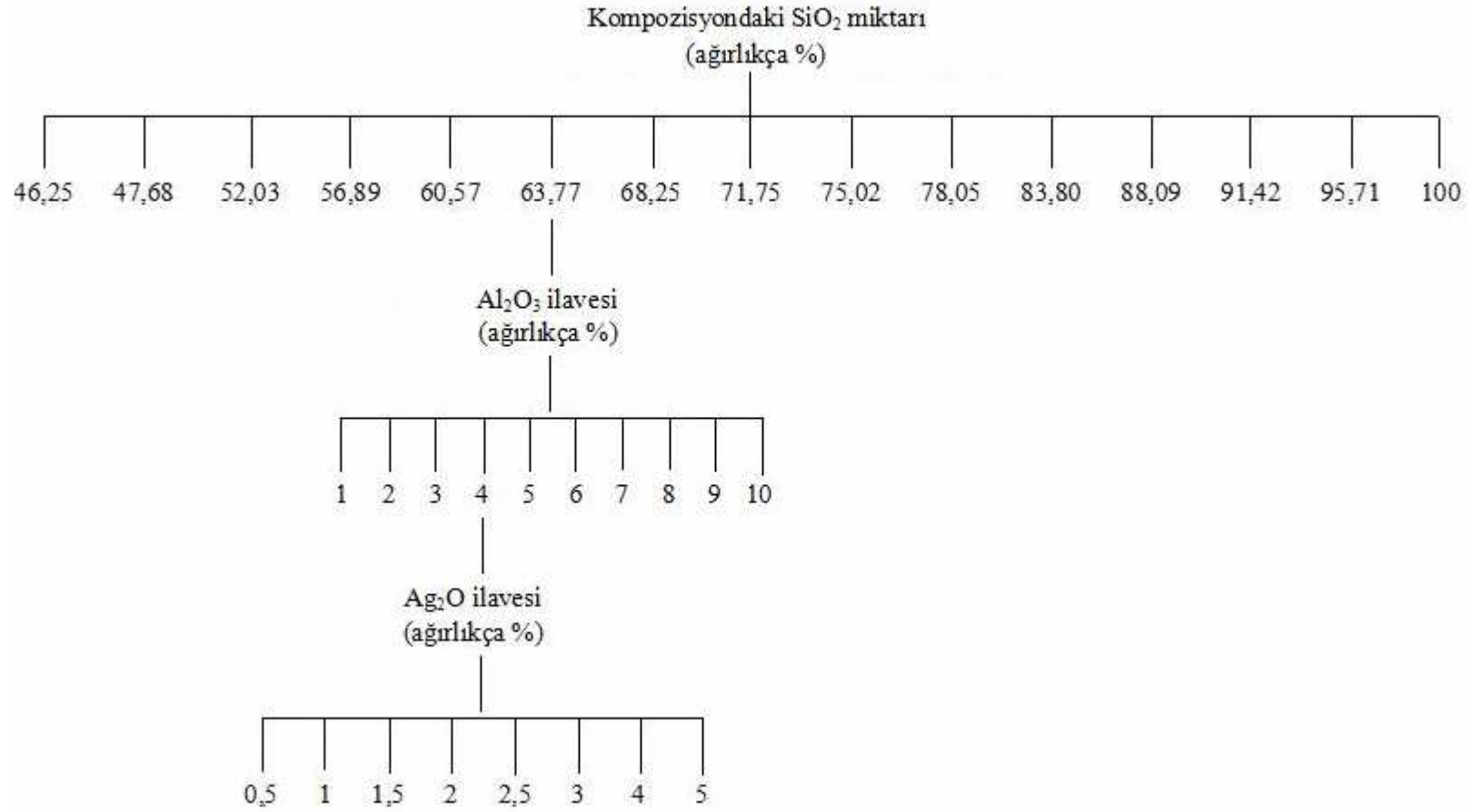
Ayrıca, bu çalışmada cam kompozisyonlarına kimyasal direncini arttırmak amacı ile ağırlıkça % 10'a kadar değişen oranlarda Al₂O₃ ve antimikrobial etkiyi elde etmek amacı ile de ağırlıkça % 5'e kadar değişen oranlarda Ag₂O ilavesi yapılmıştır. Bu çalışmalar için oluşturulan cam kompozisyonları sırası ile Çizelge 2.2 ve 2.3'de verilmiştir. Kompozisyonlara yağılan katkıları Şekil 2.3'de görülen deneysel plan çerçevesine gerçekleştirilmiştir. Kimyasal direnci arttırmak için Al₂O₃ ilavesi kompozisyondaki SiO₂ oranı ağırlıkça % 63,77 olan toza, antimikrobial özellik elde etmek için Ag₂O ilavesi de kompozisyonunda ağırlıkça % 4 Al₂O₃ içeren toza yapılmıştır. Bu ilavelerin (Al₂O₃ ve Ag₂O) yapılacakları toz kompozisyonları, çalışma bulguları ile belirlenmiş olup, ileriki bölümlerine detaylı olarak ele alınmıştır (bakınız Bölüm 3.1.3).

Çizelge 2.2: Al₂O₃ katkısı ile hazırlanan sodyum borosilikat tozların kimyasal kompozisyonları.

Kompozisyon Numarası	Oksit (ağırlık %)			
	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
16	63,13	17,77	18,09	1
17	62,49	17,59	17,91	2
18	61,85	17,41	17,72	3
19	61,22	17,23	17,54	4
20	60,58	17,05	17,36	5
21	59,94	16,87	17,17	6
22	59,30	16,69	16,99	7
23	58,67	16,51	16,81	8
24	58,03	16,33	16,63	9
25	57,39	16,15	16,44	10

Çizelge 2.3: Ag₂O katkısı ile hazırlanan sodyum borosilikat tozların kimyasal kompozisyonları.

Kompozisyon Numarası	Oksit Ağırlıkça (ağırlık %)				
	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ag ₂ O
26	60,91	17,14	17,45	3,98	0,5
27	60,60	17,06	17,36	3,96	1
28	60,30	16,97	17,28	3,94	1,5
29	59,99	16,88	17,19	3,92	2
30	59,69	16,80	17,10	3,9	2,5
31	59,38	16,71	17,01	3,88	3
32	58,77	16,54	16,84	3,84	4
33	58,16	16,37	16,66	3,8	5



Şekil 2.3: Toz üretimi deneysel planı.

Tozların üretilmesinde başlangıç hammaddeleri olarak tetraetilortosilikat-TEOS (Fluka % 98), borik asit- H_3BO_3 (Merck extra pure), sodyum nitrat- $NaNO_3$ (Merck extra pure), alüminyum nitrat nanohidrat- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck extra pure) ve gümüş nitrat- $AgNO_3$ (Merck extra pure) kullanılmış olup solüsyonlar 2.5 M olarak hazırlanmıştır. Ayrıca Ag_2O içeren tozlar ile toplam 11 farklı (2.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.025, 0.01, 0.005, 0.0025 ve 0.001) molarite değerinde kompozisyon oluşturulmuştur.

Solüsyon hazırlama işlemi için öncelikle TEOS su içerisinde berrak solüsyon oluşturana kadar 500 devir/dakika ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. TEOS ile berrak solüsyon elde etmek için suya 0,2 M nitrik asit (HNO_3) ilavesi yapılmıştır. Berrak solüsyon elde edildikten sonra diğer katkıları, sırasıyla borik asit, sodyum nitrat ve eğer kompozisyonda var ise alüminyum nitrat nanohidrat ve gümüş nitrat ilavesi yapılmış olup ve her ilaveden sonra berrak solüsyon oluşuncaya kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edilmiştir. Solüsyonların berraklığı türbidimetre ile ölçülmüş olup solüsyonun bulanıklık değeri 0,1 NTU'nun altında olduğunda solüsyonlar berrak olarak kabul edilmiştir.

2.1.3. Çözünürlük deneyleri

Üretilen tozların kimyasal dirençleri sulu ortamda (pH=6.86) zamana bağlı çözünme oranı olarak belirlenmiştir. Çözünme deneyleri her numune için toplam 9 farklı süre (1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 ve 300 saat) için gerçekleştirilmiştir. Çözünme işlemi süresinde sulu ortamın pH'sının değişmemesi için pH=6.86 değerinde K_2HPO_4 ve KH_2PO_4 kullanılarak tampon çözelti hazırlanmıştır. Aynı zamanda çözünen iyonların numune yüzeyinde birikerek çözünme kinetiğini etkilememeleri için numuneler 60 dev/dak hızla çalkalanmışlardır. Çözünürlük deneylerinde katı/sıvı oranı 6400 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözünen katyonların oranları ICP (Perkin Elmer Optima 4300 DV) yardımı ile belirlenmiştir.

2.1.4. Antimikrobiyal testler

Üretilen tozlar kullanılarak ağırlıkça % 2 oranında toz içerecek şekilde süspansiyonlar hazırlanmıştır. Bu süspansiyonlardan 0.2 ml alınarak düz bir lamel (10 x 10 mm) üzerine homojen olarak yayılmıştır. Karışım içerisindeki suyun uzaklaşması için oda sıcaklığında 24 saat beklenmiştir. Daha sonra numune $105^{\circ}C$ sıcaklığındaki etüvde 24 saat süre ile bekletilmiştir. Tamamen kuruma sağlandıktan sonra $610^{\circ}C$ 'de 30 dakika süre ile ısıtılma tabii tutulmuşlardır.

Üretilen tozların antimikrobial özellikleri 3 farklı bakteri ve bir adet maya türü için araştırılmıştır. Kullanılan organizmalardan gram pozitif olanlar *Staphylococcus aureus*, American Type Culture Collection (ATCC 25923), *Bacillus cereus*, Northern Regional Research Laboratory (NRRL B-3711), gram negatif olan *E. coli* (ATCC 25922) ve maya olarak *Candida albicans*, Northern (NRRL Y- 12983) kullanılmıştır. *B. cereus* sporlu bir bakteri olup bu tür bakteriler sporlu olmasından dolayı radyasyon, antibiyotikler, kimyasal maddelere desikasyona, asidik ve bazik ortamlara, kurutmaya ve ısıya karşı diğerlerinden daha dayanıklı olmasından dolayı seçilmiştir. *E. coli* ise günlük hayatımızda görülen enfeksiyonların % 80'inden fazlasına sebep olan bir bakteri türü olduğu için seçilmiştir [93]. *Candida albicans* enfeksiyonlara neden olan en yaygın mantar türlerinden biridir [94]. Bakteri ve maya kültürleri 4°C de saklanmıştır ve kullanmadan önce aktifleştirilmiştir.

Tozların antimikrobial etkileri agar difüzyon ve agar-kuyucuk difüzyon teknikleri ile araştırılmıştır. Bu teknikler daha önce yapılan çalışmalarda detaylı olarak anlatılmıştır [95-97]. Bu çalışmada, 15 mililitre ergimiş agar (45°C) steril petri kaplarına (Ø 90 mm) boşaltılmıştır ve oda sıcaklığında 2 gün süre ile kurutulmuşlardır. Hücre süspansiyonları bakteriler için 10^5 CFU/ml ve maya için 10^4 CFU/ ml) hazırlanmış ve steril swab çubuklar kullanılarak agar üzerine yayılmıştır. Daha sonra agar difüzyon tekniği için antibakteriyel özellikleri test edilecek numuneler yavaşça agar üzerine yerleştirilmiştir. Agar-kuyucuk difüzyon tekniği için ise steril delik açıcı kullanılarak agar içinde 22 mm çapında delik oluşturulmuştur. Antibakteriyel özellikleri test edilecek numuneler bu deliklere yerleştirilmiş ve delikler içerisine 450 µl steril ringer solüsyonu eklenmiştir. Platelere 37°C'de bakteriler için 24 saat maya için ise 48 saat süre ile inkübe edilmiştir. Çalkalamalı olarak yapılan Agar-kuyucuk difüzyon tekniğinde inkübasyon işlemi rotary çalkalayıcı içerisinde yapılmıştır. Dönme devri 116 dev/dak'dır. Platelere yukarıda bahsedildiği şekilde inkübe edilmiştir. Antimikrobial etkiler inhibisyon zonunun kalınlığı ölçülerek belirlenmiş olup, deneyler üç defa tekrarlanmıştır.

2.1.5. Temas açısı ölçümleri

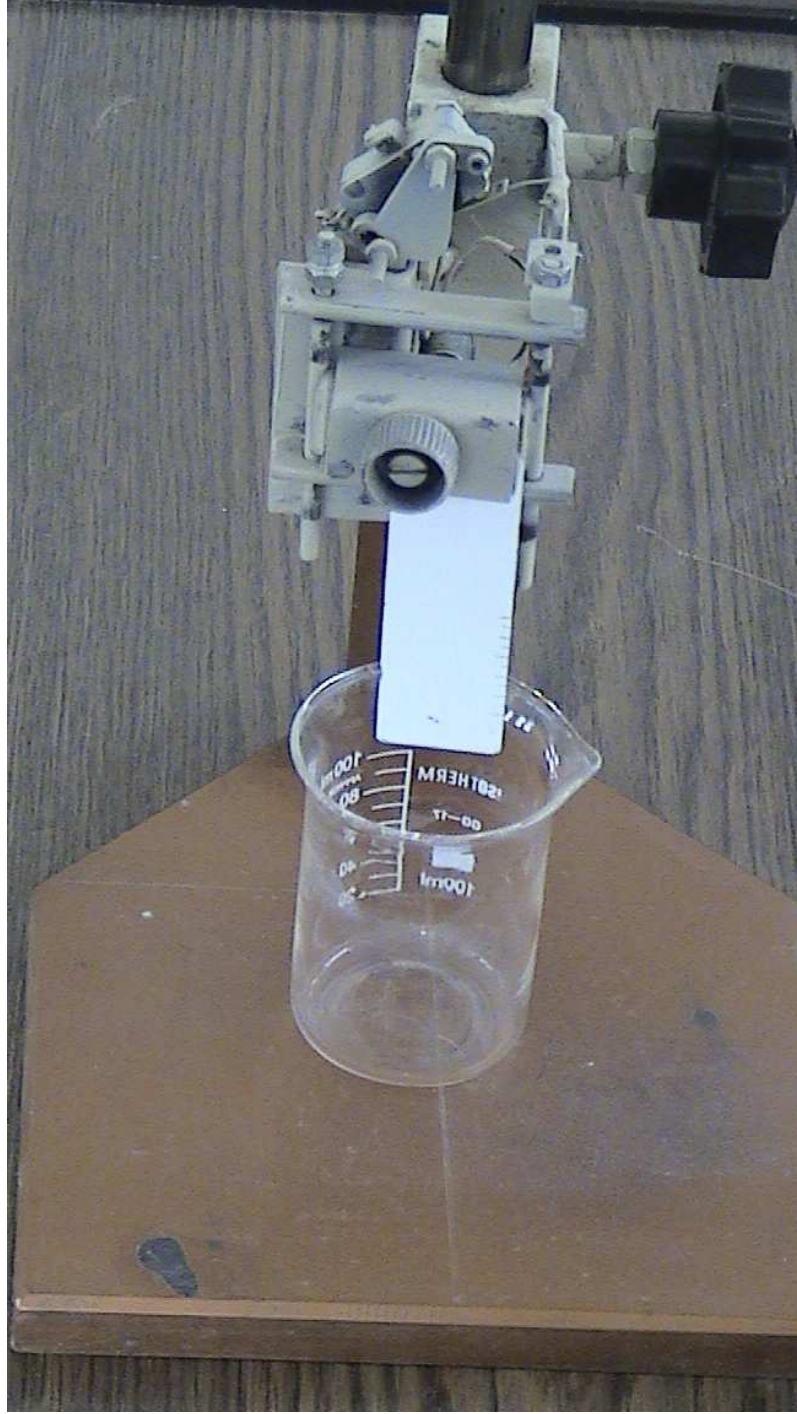
Üretilen tozların su ile yaptıkları temas açıları "İnce Tabaka Islatma Tekniği" ile belirlenmiştir. Deneylerde kullanılacak numuneler şu şekilde hazırlanmışlardır: tozlardan katı konsantrasyonu ağırlıkça % 2 olacak şekilde süspansiyonlar hazırlanmış, hazırlanan süspansiyonlardan pipet yardımı ile 4 ml süspansiyon alınmış ve bu süspansiyon mikroskop camları (2.5-7.5cm) üzerine homojen olarak yayılmıştır. Yüzeyleri toz partikülleri ile homojen olarak kaplanmış mikroskop camları 24 saat süre ile oda sıcaklığında, daha sonra 6 saat süre ile de etüvde 105°C'de kurutulmuştur. Bu tozların deneyler sırasında paketlenmelerinin

değişmemesi için düşük sıcaklıklarda (610°C'de 30 dakika) sinterlenmişlerdir. Bu şekilde mikroskop camları üzerine tozlar ince bir tabaka olarak kaplanmıştır. Temas açısı ölçümleri bu numuneler kullanılarak yapılmıştır.

Analizlerden önce mikroskop camı üzerine ince bir tabaka halinde tutturulmuş tozlar arasında olabilecek nemin uzaklaştırılması amacı ile 24 saat süre ile 105°C'de bekletilmiş ve bu numunelerin soğuma sırasında tekrar nem kapmamaları için desikatörde diğer işlemlere geçilene kadar bekletilmişlerdir. Desikatörde aynı zamanda yaklaşık 1 saat süre ile, daldırılacakları sıvının buharında bekletilerek yayılma basıncı dengelenme işlemi de yapılmıştır.

Desikatörden alınan mikroskop camları dikey şekilde, hazırlanan düzencek ile apolar ve polar sıvılara daldırılmıştır. Daldırma işleminde numunenin yaklaşık 5 mm'lik kısmının sıvı içerisinde kalmasına dikkat edilmiştir. Bu işlem için kullanılan deney düzeneği Şekil 2.4'de verilmiştir. Deneylerin yapılması sürecinde, kullanılan malzemelerin özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişiminin engellenmesi amacı ile oda sıcaklığı (21 ± 1 °C) sabit tutulmuştur. Mikroskop camları sıvılara daldırıldığında, sıvının zamana bağlı olarak mikroskop camında yükselmesi kaydedilmiştir. Sıvı yükselmesi 3 cm mesafe için gözlemlenmiştir.

Bu teknik ile katı-sıvı temas açısı belirlenebilmesi için öncelikle efektif gözenek çapının hesaplanması gerekmektedir. Bu amaçla bu çalışmada apolar sıvı olarak apolar sıvı olarak heptan, oktan, dekan ve dodekan kullanılmıştır. Filtrelerin temas açıları ise su için hesaplanmıştır. Bu sıvıların (apolar ve polar) serbest yüzey enerjileri, bileşenleri ve viskoziteleri Çizelge 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4: İnce Tabaka İslatma (TLW) deneylerinde kullanılan deney düzeneği.

Çizelge 2.4: Temas açısı ölçümleri, serbest yüzey enerjisi ve bileşenlerinin hesaplanmasında kullanılan sıvıların serbest yüzey enerjileri, bileşenleri ve viskoziteleri [28].

SIVILAR	γ_L mJ/m ²	γ_L^{LW} mJ/m ²	γ_L^{AB} mJ/m ²	γ_L^+ mJ/m ²	γ_L^- mJ/m ²	η poise
Heptan	20.3	20.3	0	0	0	0.00409
Oktan	21.6	21.6	0	0	0	0.00542
Dekan	23.8	23.8	0	0	0	0.00907
Dodekan	25.35	25.35	0	0	0	0.01493
Su	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5	0.010
Etilen Glikol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0	0.199
Bromonaptelen	44.4	44.4	0	0	0	0.0489

Temas açılarından yararlanılarak katı-sıvı arayüzey enerjilerinin belirlenmesi mümkündür. Bunun için öncelikle katıların serbest yüzey enerjilerinin belirlenmesi gerekmektedir. Katıların serbest yüzey enerjileri Van Oss, Chaudry, Good eşitliği (OCG) kullanılarak bilinen temas açısı değerlerinden faydalanılarak hesaplanabilmektedir. Bu eşitlik, γ_s^{LW} (Lifshitz Van der Waals etkileşimi), γ_s^+ (elektron alma) ve γ_s^- (elektron verme) gibi enerji bileşenlerini de içerdiğinden katı yüzeyinin serbest enerjisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu bileşenlerin belirlenmesi için yüzey enerjisi bilinen sıvılardan ve ölçülen temas açısından faydalanılmıştır. Burada kullanılan sıvıların γ_L^+ , γ_L^- ve γ_L^{LW} değerleri bilindiğinden OCG denkleminde bilinmeyen sadece üç bileşen kalmaktadır (γ_s^{LW} , γ_s^+ ve γ_s^-). Bu üç bilinmeyen çözüm için üç farklı sıvıdan (su, etilen glikol, bromonaptelen) elde edilen sonuçlar üç denklem ile çözümlenerek katı yüzeyinin serbest enerjisi Lifshitz Van der Waals ve asit-baz enerjilerinin toplamı olarak hesaplanmaktadır.

2.1.6. Klasik ergitme tekniği ile referans cam toz üretimi

Ultrasonik sprej piroliz tekniğinin en büyük dezavantajı, bu teknik ile üretilen tozların içlerinin boş olma ihtimalinin olmasıdır [52]. Bu çalışmada ultrasonik sprej piroliz tekniği ile üretilen tozların (SiO_2 %46,25, Na_2O %26,86 ve B_2O_3 %26,87) içlerinin dolu olup olmadığının belirlenebilmesi için aynı kompozisyona sahip cam konvansiyonel ergitme tekniği ile üretilmiş ve her iki yöntem ile üretilen tozların yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Klasik yöntemle cam toz üretiminde silika kaynağı koloidal silikadır (Merck-extra pure). Bu üretimde sodyum nitrat ve borik asit karışımında solüsyon berraklığı yine karıştırma ile kontrol edilmiş olup berraklık sağlandığında koloidal silika ilavesi yapılmıştır. Daha sonra solüsyonda homojenliğin sağlanması için 30 dakika süre ile 250 devir/dakika hızla karıştırma yapılmıştır. Bu karışım 105°C 'de etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulan karışım bilyalı değirmen kullanılarak, düşük dönme hızında (30 dev/dak) 2 saat süre ile homojenleştirilmiştir. Daha sonra bu toz krozelere alınarak 1000°C 'de 1 saat süreyle ergitilmiştir. Bu süre sonunda fırın içerisindeki kroze soğuk su dolu bir kabın içerisine alınarak, eriyiğin kristallenmeden hızlı bir şekilde soğuması sağlanmıştır. Klasik ergitme tekniği ile üretilen cam yapı, atritör değirmenlerde öğütülerek ince boyutlu cam tozları haline getirilmiş ve farklı boyutlardaki yoğunlukları ölçülmüştür. Atritör değirmende öğütücü ortam olarak alumina bilya kullanılmıştır. Öğütme işleminde katı-sıvı oranı ağırlıkça 1'dir.

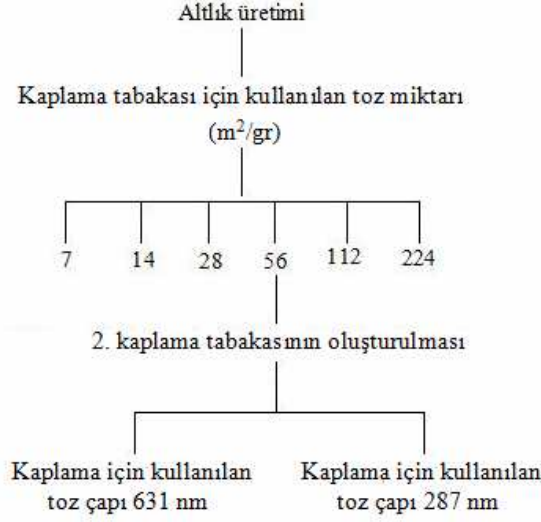
2.1.7. Tozların karakterizasyonu

Üretilen tozların faz bileşenleri X-ray (Rigaku-miniflex) ve FTIR (Bruker Vertex 70) analizi ile belirlenmiştir. X-ray analizleri $2^\circ/\text{dak}$ hızla, 0.01° 'lik adımlar ile $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak $10-60^\circ$ arasında yapılmıştır. Tozların partikül boyut dağılımları, özgül yüzey alanları ve yoğunlukları sırasıyla Zetametre (Malvern-Nano ZS, BET (Quantachrome-Nova 2200e) ve helyum piknometresi (Quantachrome-ultrapycnometer) yardımıyla ölçülmüştür. Tozların morfolojileri ise mikroskopik olarak incelenmiş olup bu amaçla SEM (Zeiss Supra 50 VP) kullanılmıştır. Solüsyonun sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi DTA/TG (Perkin Elmer-Diamond), üretilen partiküllerin duvar kalınlıkları da TEM (JEOL 2100 LaB₆ HRTEM) yardımı ile incelenmiştir.

2.2. Membran Filtre Üretimi

Membran filtre üretimi deneysel planı Şekil 2.5'de görülmektedir. Membran filtreler, bu çalışmada üretilen küresel şekilli süperhidrofilik antimikrobal cam tozlar kullanılarak iki ve

üç tabakalı olarak üretilmiştir. İlk tabaka altlık tabakası, ikinci ve var ise üçüncü tabaka ise filtrasyon tabakasıdır.



Şekil 2.5: Membran filtre üretimi deneysel planı.

Membran filtre üretiminde filtre altlığını oluşturmada endüstriyel tozlar (kuvars, doğal zeolit; klinoptilolit ve borosilikat frit) ve filtrasyon tabakası için de bu çalışma kapsamında ultrasonik sprej piroliz tekniği ile farklı partikül boyutlarında (ortalama partikül boyutları: 1.227 μm , 631 nm ve 287 nm), küresel şekilli ve antimikrobial olarak üretilmiş tozlar kullanılmıştır. Buradaki iri tozlar ilk kaplama malzemesi olup, filtre sinterlendikten sonra ikinci kaplama diğer iki toz kullanılarak yapılmış olup, buradan filtrenin süzme tabakası farklı gözenekli membran filtrelerin üretimi yapılmıştır.

2.2.1. Altılık hammaddelerinin hazırlanması

Altılık tabakasının kompozisyonu ağırlıkça % 76 kuvars, % 10 zeolit ve % 14 frit içermektedir. Partikül boyutu 75 μm altında olan kuvars tozu sedimentasyon tekniği ile sınıflandırılmış olup böylece partikül boyut dağılımı daraltılmıştır. Bu şekilde hazırlanmış toz, homojen gözenekli bir malzeme üretme imkanı sağlamaktadır. Bu toza uygulanan sınıflandırma işlemi şu şekilde yapılmıştır: ağırlıkça % 15 kuvars içeren süspansiyon 10 dakika süre ile 500 devir/dak hızla karıştırılmıştır. Bu malzeme yüksekliği 50 cm olan kaplara alınmış ve

1 dakika sonunda askıda kalan malzeme boşaltılmıştır. Burada çökmeyen karışım tekrar aynı şartlarda karıştırılmış ve aynı kaba (temizlenmiş) tekrar konulmuştur. Bu defa 10 dakika beklenmiş ve çöken malzeme alınarak kurutulmuştur. Birinci aşamada iri partiküller ikinci aşamada ise ince partiküller ayrılarak dar partikül boyutuna sahip kuvars partikülleri elde edilmiştir.

Frit ve zeolit ise ayrı ayrı olmak üzere 1 saat süre ile atritör değirmenlerde öğütülmüştür. Öğütme işleminde öğütücü ortam olarak alümina bilye kullanılmıştır. Öğütme işlemindeki kat-sıvı oranı 1'dir. Daha sonra malzemeler 105°C sıcaklığındaki etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulan hammaddelerden frit ve zeolit kompozisyonundaki oranlarda karıştırılmış ve bu karışım kuru olarak bilyeli değirmende 20 dakika süre ile 80 devir/dakika hızda homojenleştirilmiştir. Bu süre sonunda karışıma kuvars ilave edilerek 5 dakika süre ile 20 devir/dakika hızla karıştırmaya devam edilmiştir. Kuvars ilavesinden sonraki karıştırma işleminde değirmen hızının azaltılması, partikül boyutu diğer hammaddelere göre çok daha büyük olması istenen kuvars partiküllerinin öğütülmesini önlemeye yönelik olarak yapılmıştır. Bu karışım % 6-10 oranlarında su ile nemlendirilmiş ve 1 mm elekten geçirilerek granül haline getirilmişlerdir. Granüller çift eksenli pres ile 100 bar basınç altında metal kalıplar kullanılarak şekillendirilmiştir. Şekillenen ürünler 1100°C'de 1 saat süre ile sinterlenerek altlık üretilmiştir. Üretilen altlık silindirik şekilli olup çapı 3 cm ve kalınlığı 4 mm değerindedir.

2.2.2. Altlığın küresel tozlarla kaplanması

Bu çalışmada üretilen ve ortalama partikül boyutu 1.227 µm olan küresel şekilli antimikrobial sodyum borosilikat cam tozlar altlık üzerine filtrasyon tekniği ile kaplanmıştır. Kaplama basıncı 0.5 bar ve kaplama yapılan süspansiyonun katı konsantrasyonu ağırlıkça % 0.1'dir. Kaplama kalınlığı altlık tabakasının birim alanı için kullanılan cam toz miktarı değiştirilerek (7, 14, 28, 56 ,112 ve 224 gr/m²) araştırılmıştır. Kaplama yapıldıktan sonra malzeme 24 gün süre ile oda sıcaklığında ve daha sonra 12 saat süre ile 105°C sıcaklığındaki etüvde kurutulmuştur. Numuneler üç farklı sıcaklık (590°C, 610°C ve 630°C) ve üç farklı sürede (10, 30 ve 60 dakika) sinterlenmiştir. Fırın sıcaklığı artış hızı 5°C/dak'dır.

2.2.3. İnce boyutlu tozlar ile membranın süzme tabakasının oluşturulması

Yukarıda ki şartlarda üretilen membran filtrenin süzme tabakası gözenek çapının düşürülerek daha seçici bir membran haline getirilmesi için yüzeyinde ince bir kaplama tabakası oluşturulması ortalama partikül boyutu 631 nm ve 287 nm olan tozlar kullanılarak yapılmıştır. Burada altlık olarak kullanılan membran 590°C'de 30 dakika süre ile sinterlenerek elde

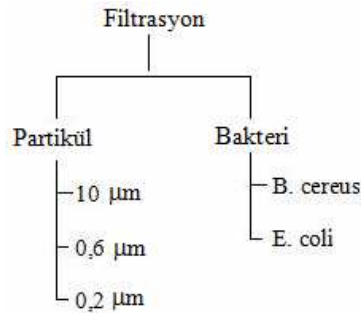
edilmiştir. Kaplama işlemi daha önceki kaplama yapılan şartlarda sürdürülmüş olup burada kaplama kalınlığı mümkün olduğunca ince tutulmuştur. Kaplama yapıldıktan sonra malzeme 610°C'de 30 dakika süre ile sinterlenmiştir. Fırın ısıtma hızı 5°C/dak'dır.

Cam tozların sinterleme sıcaklık aralıkları oldukça dardır. Kullanılan cam tozların sinterleme sıcaklıklarının tespiti için ortalama partikül boyutu 1227 nm olan cam tozların ısıl davranışları ısı mikroskobu (Misura HSML-ODLT) ile incelenmiştir. Isı mikroskobu sıcaklık artış hızı fırın sıcaklık artış hızı ile aynıdır (5°C/dak).

Burada altlık ve kaplama tabakalarının gözenek boyutu ve dağılımı Hg porozimetre (Quantachrome-Poremaster), malzemelerin açık gözeneklilik miktarı Arşimet prensibi ile belirlenmiştir. Ayrıca altlık ve mebranların mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu-SEM (Zeiss Supra 50 VP) yardımı ile incelenmiştir.

2.3. Filtrasyon Testleri

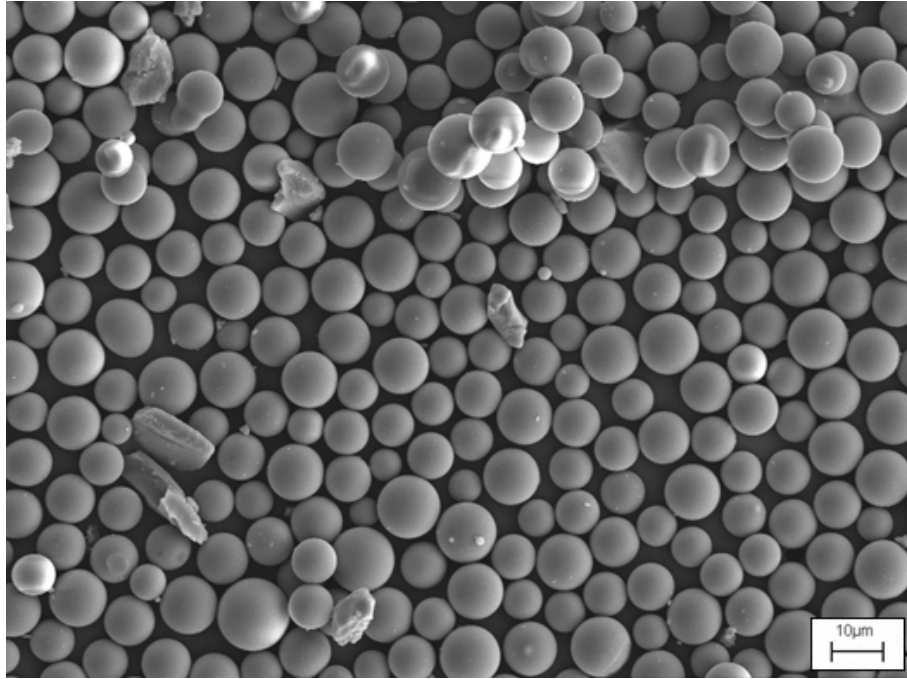
Bu çalışmada üretilen membran filtrelerin, filtrasyon testleri hem katı partiküller hem de bakteriler için yapılmış olup, filtrasyon testleri deneysel planı Şekil 2.6'da verilmiştir. Partikül filtrasyonları 10, 0,6 ve 0,2 μm olmak üzere üç farklı partikül boyutu için, bakteri filtrasyonları da sularda bulunabilecek en büyük ve en küçük bakteri çeşitlerinden olan *B. cereus* ve *E. coli* bakterileri için yapılmıştır.



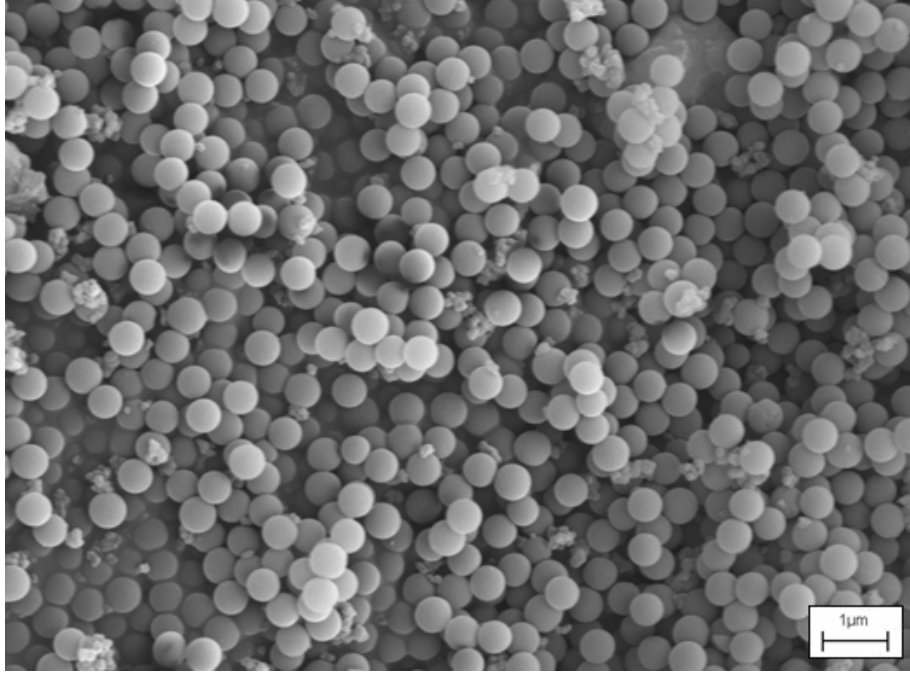
Şekil 2.6: Filtrasyon testleri deneysel planı.

Filtrasyon işlemlerinde süzülen su içerisindeki katı partiküllerin partikül boyutlarının yanında partikül boyut dağılımları da önem taşımaktadır. Partikül boyut dağılımı geniş olan

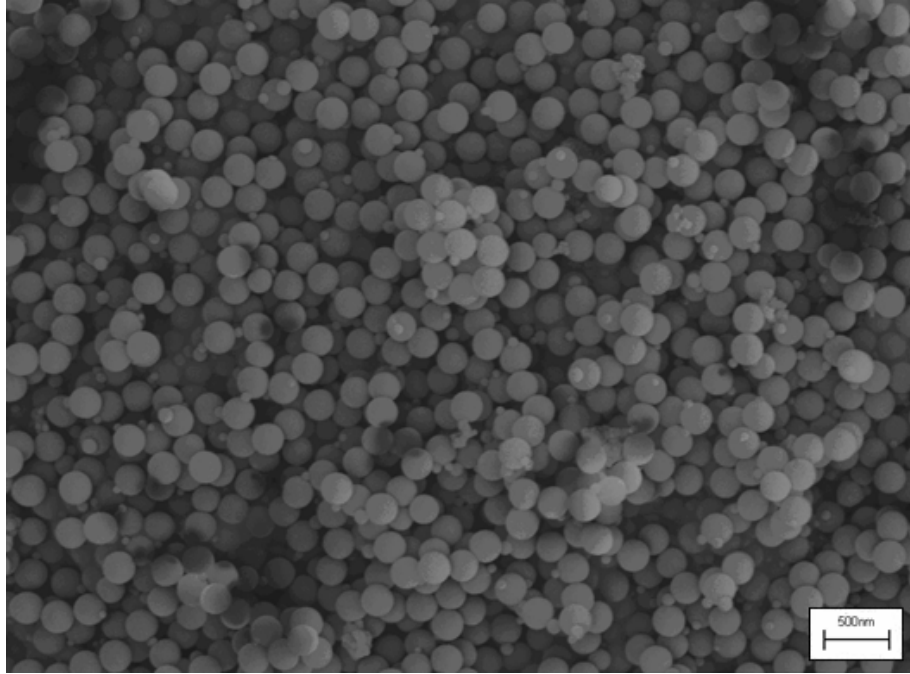
tozlar kullanıldığında filtrasyon işlemi sırasında ince partiküller kek içerisinde membran yüzeyine doğru taşınabilmekte veya kek sıkışabilir olmaktadır [98]. Dolayısı ile bu şartlarda elde edilen filtrasyon sonuçları yorumlanmasında yeni bir parametre daha ortaya çıkmaktadır. Bu durumun ortadan kaldırılabilmesi için kullanılan katı partiküllerin partikül boyut dağılımları oldukça dar tutulması gerekmektedir. Bu çalışmada filtrasyon işlemlerinde partikül boyut dağılımı dar olan küresel tozlar kullanılmıştır. Bu tozlardan ortalama partikül boyutu $9.6 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ olan küresel toz (Şekil 2.7a) Duke Scientific firmasında temin edilmiştir (Catalog No 9010). Ortalama partikül boyutu 600 nm (Şekil 2.7b) ve 200 nm (Şekil 2.7c) olan tozlar ise Stöber tekniği kullanılarak çalışma kapsamında üretilmişlerdir.



Şekil 2.7a: Filtrasyon testlerinde kullanılan katı partiküller (ortalama partikül boyutu 10 μm).

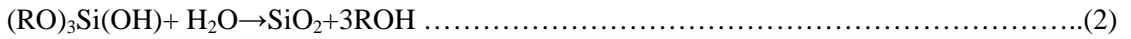
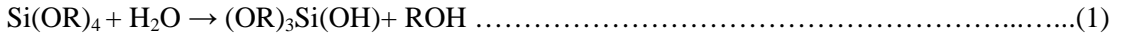


Şekil 2.7b: Filtrasyon testlerinde kullanılan katı partiküller (ortalama partikül boyutu 600 nm).



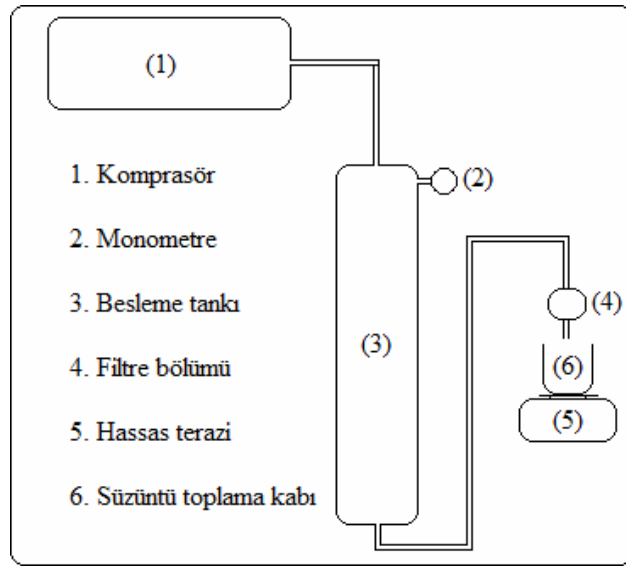
Şekil 2.7c: Filtrasyon testlerinde kullanılan katı partiküller (ortalama partikül boyutu 200 nm).

Stober tekniği SiO₂ tozlar üretmek üzere W. Stober [99] tarafından 1968 yılında geliştirilen bir tekniktir. Bu tekniğin en büyük avantajı, SiO₂ tozlarını geniş bir partikül boyut aralığında (5-2000 nm) ve oldukça dar partikül boyut dağılımında üretilebilmesi imkanı sağlamasıdır [100]. Stober tekniği ile SiO₂ tozu üretimi, düşük molekül ağırlıklı alkol içerisinde su ile birlikte TEOS'un amonyak katalizi ile aşağıdaki reaksiyonlar sonucunda elde edilmektedir [100]:

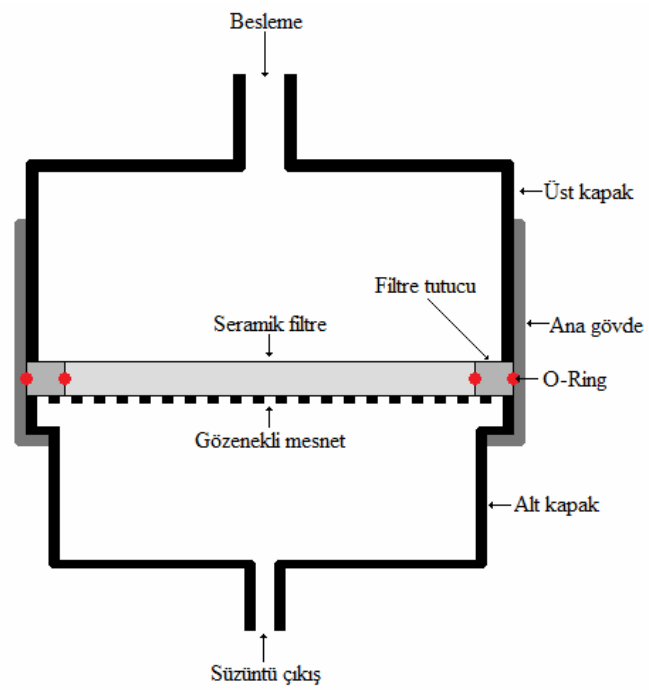


Üretilen tozların partikül boyutları, burada kullanılan TEOS, Su, NH₃ ve alkol oranı ile kontrol edilmektedir [100]. Bu çalışmada, TEOS:Su:NH₃:alkol oranı 3,81: 13,15: 2,6: 24,11 ile 600 nm ve 1,905: 13,15: 1,3: 24,11 oranı ile de 200 nm çapında silika toz üretilmiştir. Öncelikle su, amonyak ve etil alkol 30 dakika manyetik karıştırıcıda (500 dev/dak) karıştırılmış ve daha sonra TEOS sisteme ilave edilerek 1 saat süre ile manyetik karıştırıcıda aynı devir hızı ile karıştırılmıştır. Bu süre sonunda SiO₂ tozlar santrifüj yardımı ile 9000 dev/dak hızda çöktürülmüştür. Çökelen toz su ile 5 defa yıkanmıştır. Bu işlem sonunda elde edilen toz etüvde (105°C) 24 saat süre ile kurutulmuştur.

Filtrasyon testlerinin yapıldığı düzenek Şekil 2.8a'da, filtrelerin yerleştirildiği bölüm ise Şekil 2.5b'de şematik olarak verilmiştir. Filtrasyon düzeneği 6 elemandan oluşmaktadır: komprasör, monometre, besleme tankı, filtre bölümü, süzüntü toplama kabı ve hassas terazi. Kullanılacak olan süzücü ortam filtre bölümündeki (bakınız Şekil 2.8b) mesnet üzerine kaplama tabakası üste gelecek şekilde hassas bir şekilde yerleştirildikten sonra üst kapak yardımı ile sıkılarak sızdırmazlık sağlanmaktadır. Daha sonra besleme tankında bulunan 25 NTU bulanıklılığa sahip olan süspansiyon (süzülecek su) komprasör yardımı ile basınçlı olarak filtre bölümüne beslenmektedir. Besleme basıncı monometre yardımı ile kontrol edilmekte olup bu çalışmada besleme basıncı 5 bar olarak uygulanmıştır. Filtre bölümünde süzücü ortama gelen su içerisindeki katı partiküller süzücü ortam yüzeyinde birikerek kek tabakasını oluştururken, su ise süzücü ortam gözeneklerinden geçerek süzüntü toplama kabında toplanmaktadır. Zamana bağlı süzüntü miktarı değişimi ise toplama kabının altında bulunan terazi yardımı ile belirli aralıklarla ölçülmektedir. Terazi 0.01 gr hassalığa sahiptir.



Şekil 2.8a: Filtrasyon setinin şematik görünüşü



Şekil 2.8b: Filtre bölümünün şematik görünüşü

Filtrasyon başlamasından itibaren ilk dakika her 5 saniyede, ilk dakikadan sonra ise her dakika başında elde edilen süzüntüler ayrı ayrı toplanmış, ağırlıkları ve bulanıklılıkları

belirlenmiştir. Bulanıklılık belirlemede türbidimetre (Merck Turbiquant 1500 T) kullanılmıştır. Her bir süzücü ortam ile deneyler 10 defa tekrarlanmıştır. İlk deney süresi 20 dakika olup, diğerleri 5 dakikalık periyotlar şeklindedir. Her bir filtrasyon işleminden sonra filtre geri yıkama işlemi ile temizlenmektedir. Geri yıkama işleminde süzücü ortamlara filtrasyon yönünün tersinden su geçirilerek yapılmış olup, her bir geri yıkama işlemi için kullanılan su miktarı 150 ml'dir. Geri yıkama basıncı 1 bardır.

Bu çalışmada ayrıca bakteri filtrasyonu uygulaması da yapılmıştır. Bu amaçla ortalama gözenek çapı 10 µm olan filtre ve 0.4 µm olan membran B. Cereus ve E. Coli bakterilerinin süzülmesinde kullanılmıştır. Filtrasyon sistemi ve şartları katı partikül filtrasyonu sistemi ve şartları ile aynıdır. Süzülen sulardaki bakteri miktarı 10^6 CFU/ml olarak oluşturulmuş ve filtre edilen süzüntü içerisindeki bakteri miktarları filtrasyon başlamasından itibaren ilk dakika her 5 saniyede, ilk dakikadan sonra ise her dakika başında ayrı ayrı belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

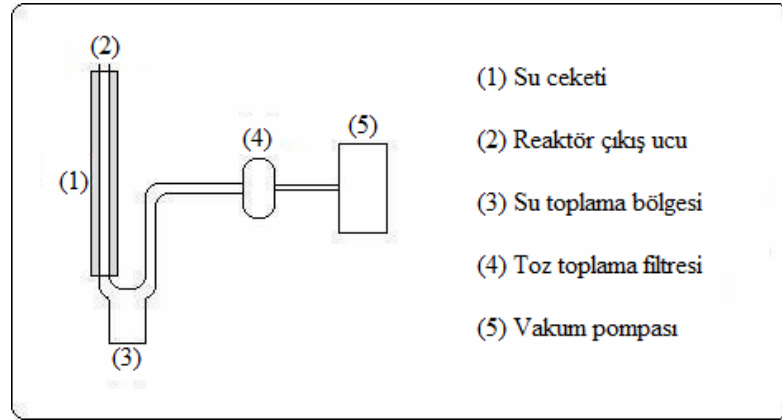
Bu tez çalışmasında bulguları ve tartışma üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde ultrasonik sprej piroliz yöntemiyle cam tozu üretimi. İkinci bölümde üretilen tozları kullanarak membran filtre üretimi ve üçüncü bölümde ise üretilen membran filtrelerin filtrasyon performansları araştırılmıştır. İlk bölümde ultrasonik sprej piroliz tekniği ile farklı ortalama partikül boyutlarında, süperhidrofilik, küresel şekilli ve antimikrobiale özellikte sodyum borosilikat cam tozu üretimi aşamalı olarak ele alınmıştır. Bu kapsamda: (i) ultrasonik sprej piroliz sisteminin küresel cam tozların üretilmesi için geliştirilmesi, (ii) ultrasonik sprej piroliz sisteminde reaktör sıcaklığının üretilen tozların fiziksel özellikleri üzerine etkileri, (iii) sodyum borosilikat kompozisyonundaki SiO₂ miktarının üretilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi, (iv) sodyum borosilikat cam tozların üretilmesinde reaktör sıcaklık gradyanının etkisi ve son olarak (v) antimikrobiale özellikte sodyum borosilikat cam tozu üretimi ve antimikrobiale özelliklerin karakterizasyonu araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde üretilen küresel şekilli süperhidrofilik ve antimikrobiale özellikte sodyum borosilikat cam tozları kullanılarak iki ve üç tabakalı filtreler üretilmiş ve son bölümde ise bu filtrelerin filtrasyon performansları hem katı partiküller hem de bakteriler için araştırılmıştır.

3.1. Sprej Piroliz Tekniği ile Cam Tozu Üretimi

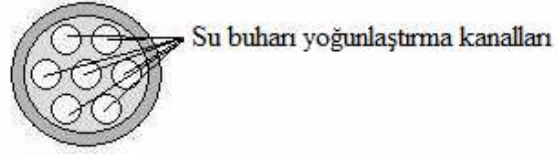
3.1.1. Ultrasonik sprej piroliz sisteminin küresel cam tozların üretilmesi için geliştirilmesi

Ultrasonik sprej piroliz sistemi, aerosol damlacık üretimi, tozu üretimi ve üretilen tozların toplanması olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır (Bkz Bölüm 1.3.1.1). Burada aerosol damlacık üretimi ve tozu üretimi süreçlerinin performansları sistem performansı üzerine büyük öneme sahiptirler. Ancak bu bölümlerin performansları yüksek olsalar dahi, tozu toplama ünitesinin yüksek performanslı çalışmaması, sistem performansını düşüreceği açıktır. Burada dikkat çeken bir diğer durumda ultrasonik sprej piroliz sistemlerinde tozu toplama ünitesinin üretilen tozların çeşidine göre özel olarak tasarlanması gerekliliğidir. Mevcut sistemlerde üretilen tozlar, elektrostatik filtreler, yüksek sıcaklık filtreleri veya bir sıvı içerisinde toplanmaktadır (Bkz Bölüm 1.3.1.1). Bu sistemler, üretilen cam tozların hem ekonomik hem de yüksek performans ile toplanmaları için yeterli değildirler.

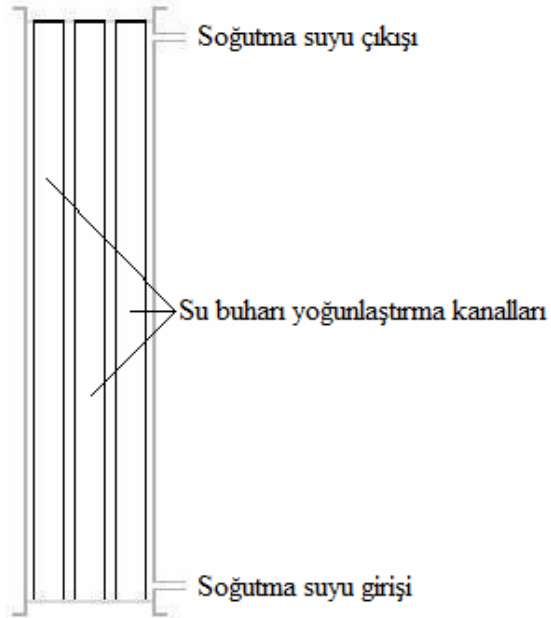
Bu tez çalışması kapsamında cam tozların toplanmasında yüksek performans sağlayacak bir toz toplama ünitesi tasarlanmıştır. Geliştirilen toz toplama ünitesi şematik olarak Şekil 3.1a'da verilmiştir. Toz toplama ünitesi su ceketi, yüksek sıcaklık reaktör çıkış ucu, su toplama bölgesi, toz toplama filtresi ve vakum pompası olmak üzere toplam 5 ekipmandan oluşmaktadır. Bu ekipmanlardan su ceketi iç çapı 5 cm olan bir metal silindir içerisine çapları 1 cm ve boyları 50 cm olan toplam 7 adet cam borunun simetrik olarak yerleştirilmeleri şeklinde tasarlanmıştır (Şekil 3.1b). Cam borular, metal silindir içerisine etraflarında su dolaşımına izin verecek şekilde dizilmiş olup (Şekil 3.1c) metal silindirin alt ve üst kısımlarında su giriş ve çıkış bulunmaktadır. Bu toz toplama sistemi eklenmiş olarak tasarlanan ultrasonik sprey piroliz sistemi de Şekil 3.2'de verilmiştir.



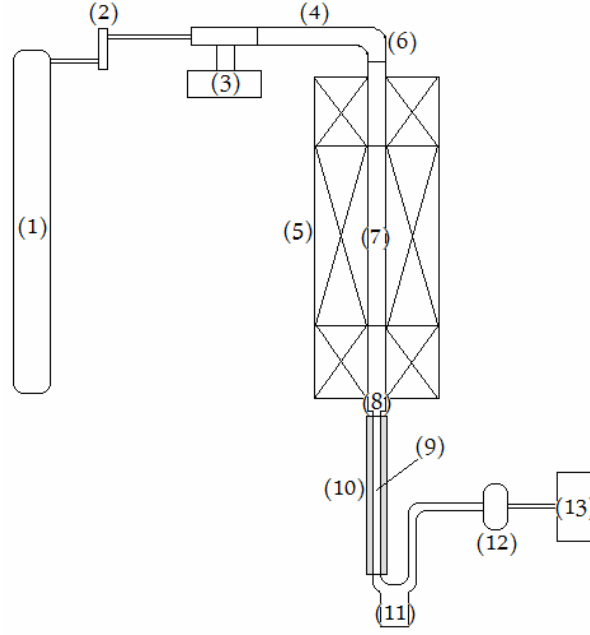
Şekil 3.1a: Geliştirilen toz toplama ünitesi.



Şekil 3.1b: Su ceketinin üstten görünüşü



Şekil 3.1c: su ceketinin yandan görünüşü



Şekil 3.2: Geliştirilen ultrasonik sprey piroliz sistemi: (1) Taşıyıcı gaz, (2) Flowmetre, (3) Ultrasonik nebulizer, (4) Fırına damlacık besleme borusu, (5) Fırın, (6) Seramik tüp giriş ağzı, (7) Seramik tüp, (8) Seramik tüp çıkış ağzı, (9) Su buharı yoğunlaştırma kanalı, (10) Soğuk su ceket, (11) Su biriktirme bölümü, (12) Filtre, (13) Vakum pompası.

Ortaya konulan toz toplama ünitesi ile yüksek performanslı cam toz üretimi şu şekilde gerçekleştirilmektedir: Üretilecek olan toz kompozisyonu içinde barındıran mikron boyutlu aerosol damlacıklar ultrasonik nebulizer ile üretilmekte ve bu damlacıklar, debisi flowmetre ile kontrol edilen taşıyıcı gaz yardımı ile damlacık besleme borusunu geçerek, seramik tüp giriş ağzından yüksek sıcaklık reaktörü içerisinde bulunan seramik tüp içerisine gelmektedir. Burada damlacık içerisinde bulunan su, başlangıç hammaddelerinin içerdiği organik bileşenler veya gazların damlacıktan uzaklaşması ile katı partiküller oluşmakta ve bu katı partiküller eriyerek de cam tozu oluşturmaktadır. Bu cam tozlar taşıyıcı gaz tarafından, tozların toplanacağı filtre bölümüne götürülürler. Ancak bu esnada, sıvı damlacıktan uzaklaşan su buharının filtre bölümüne taşıyıcı gaz tarafından taşınması engellenmelidir. Eğer su buharı filtreye taşınır ise, burada yoğunlaşacak ve filtrenin gözeneklerini tıkararak sistemin durmasına neden olacaktır. Bu su buharının filtre bölümüne gitmesini engellemek amacı ile seramik tüp çıkış ağzına sonuna su buharı yoğunlaştırma kanalları eklenmiştir. Silindirik olan bu su buharı yoğunlaştırma kanallarının etrafı soğuk su ceket ile çevrelenmiştir. Burada, fırın içerisinde ısınan taşıyıcı

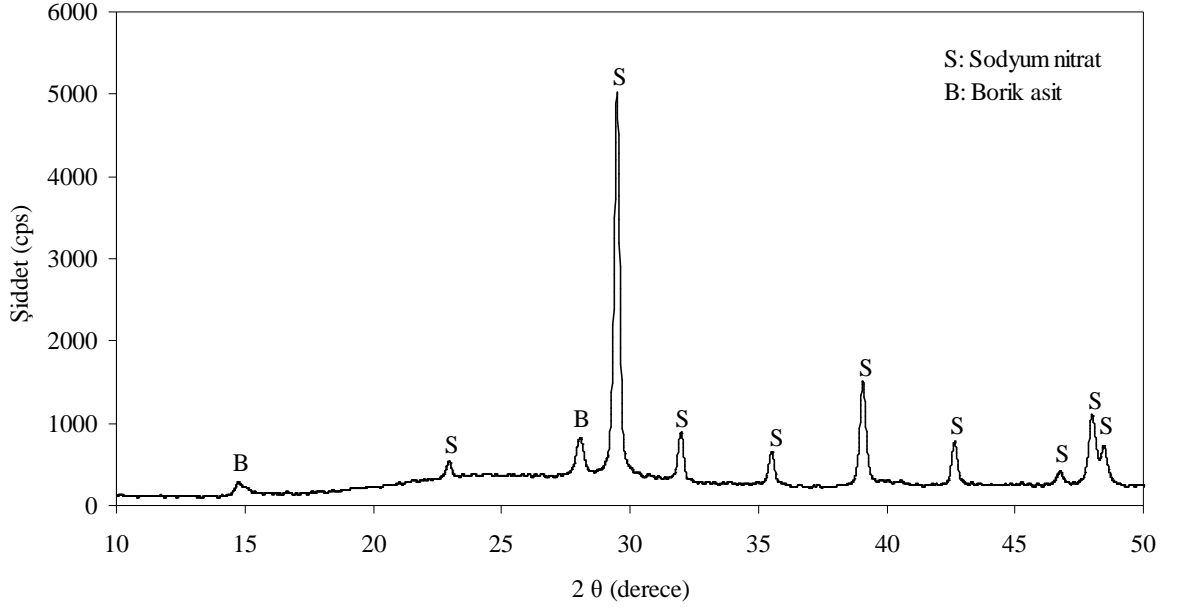
gazın sıcaklığı 70°C veya altına düşürülmektedir. Bu sayede taşıyıcı gaz tarafından sürüklenen su buharı, su buharı yoğunlaştırma kanalları duvarlarında yoğunlaşarak sıvı forma dönüşür. Bu su, tamamen dik durumdaki su buharı yoğunlaştırma kanalları duvarlarından aşağıya doğru akarak, su buharı yoğunlaştırma kanalları sonunda bulunan su biriktirme bölümünde toplanır. Bu sayede su buharının filtre bölümüne taşınması, burada yoğunlaşarak filtre gözeneklerini tıkmaması ve sistemin yavaşlaması veya tamamen durması önlenmiş olur. Bu sayede ultrasonik sprey piroliz tekniği ile yüksek performanslı cam toz üretilir.

3.1.2. Sodyum borosilikat cam toz üretiminde reaktör sıcaklığının etkileri

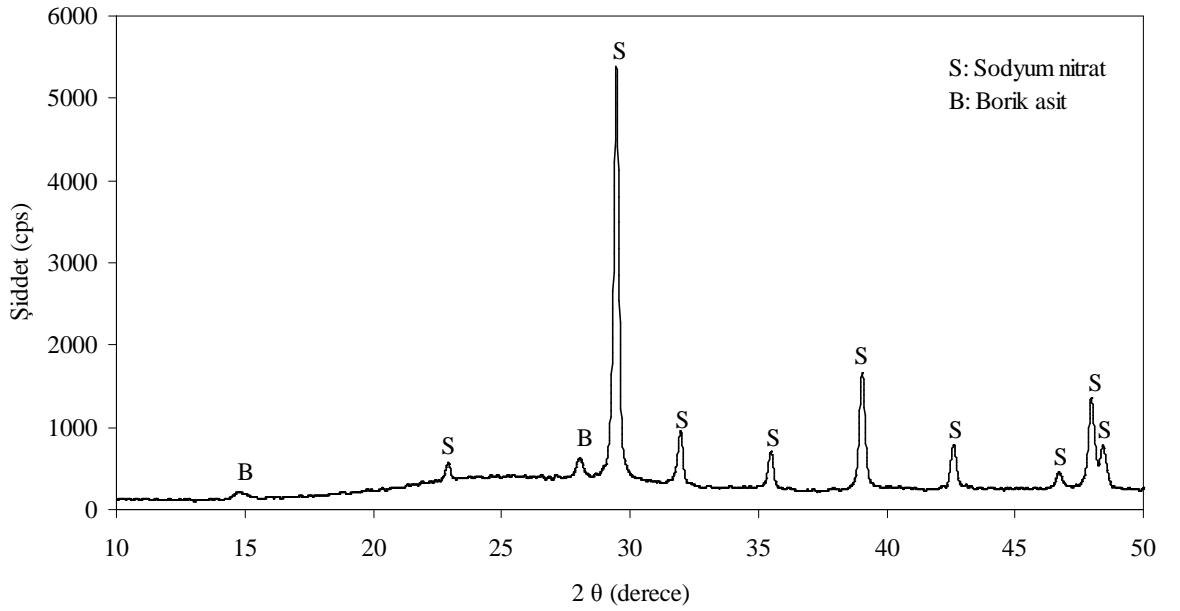
Bu bölümde, ultrasonik sprey piroliz tekniği ile sodyum borosilikat cam toz üretiminde reaktör sıcaklığının, üretilen tozların fazları ve şekilleri üzerine etkileri araştırılmış olup reaktör sıcaklığı 200 - 1200°C arasında değişmektedir. Üretilen camın kompozisyonu ağırlıkça % 46,25 SiO₂, % 26,86 Na₂O ve % 26,87 B₂O₃ içermektedir.

3.1.2.1. Tozların faz analizleri

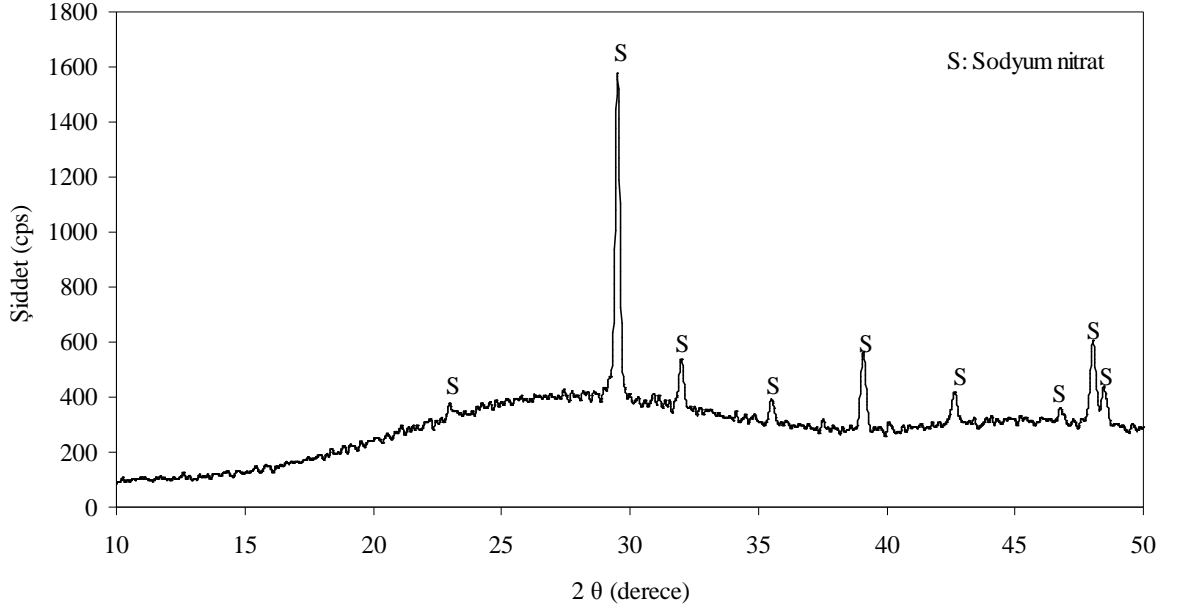
Şekil 3.3a-f'de farklı reaktör sıcaklıklarında (200-1200°C) üretilen sodyum borosilikat tozların faz analizleri görülmektedir. Reaktör sıcaklığı 400°C (Şekil 3.3b) veya daha düşük (Şekil 3.3a) olduğunda, üretilen tozlarda amorf fazın yanında kristal faz olarak borik asit ve sodyum nitrat bulunmaktadır. Reaktör sıcaklığı 500°C (Şekil 3.3c) olarak uygulandığında sistemde kristal faz olarak yalnızca sodyum nitrat vardır. Reaktör sıcaklığı 600°C (Şekil 3.3d) olduğunda sodyum nitrat ortamda az miktarda görülmektedir. Reaktör sıcaklığı 700°C (Şekil 3.3e) olarak uygulandığında ise sodyum nitrat fazı da dekompoze olmakta ve malzeme amorf yapı kazanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda (Şekil 3.3e) da malzeme amorf yapısını korumaktadır. Yüksek sıcaklıklarda üretilen bu tozların faz analizleri aynı kompozisyona sahip klasik ergitme tekniği ile üretilen cam tozlar ile karşılaştırılmış ve tozların faz karakteristiklerinin benzer oldukları görülmüştür (Şekil 3.4).



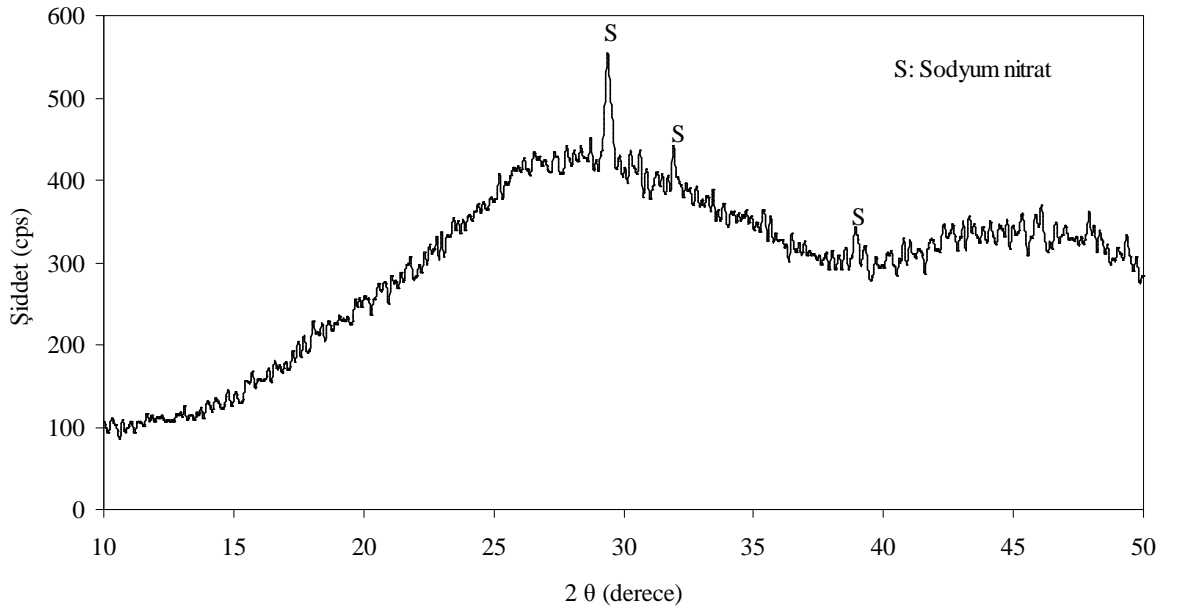
Şekil 3.3a: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 200°C üretilen tozların faz analizleri.



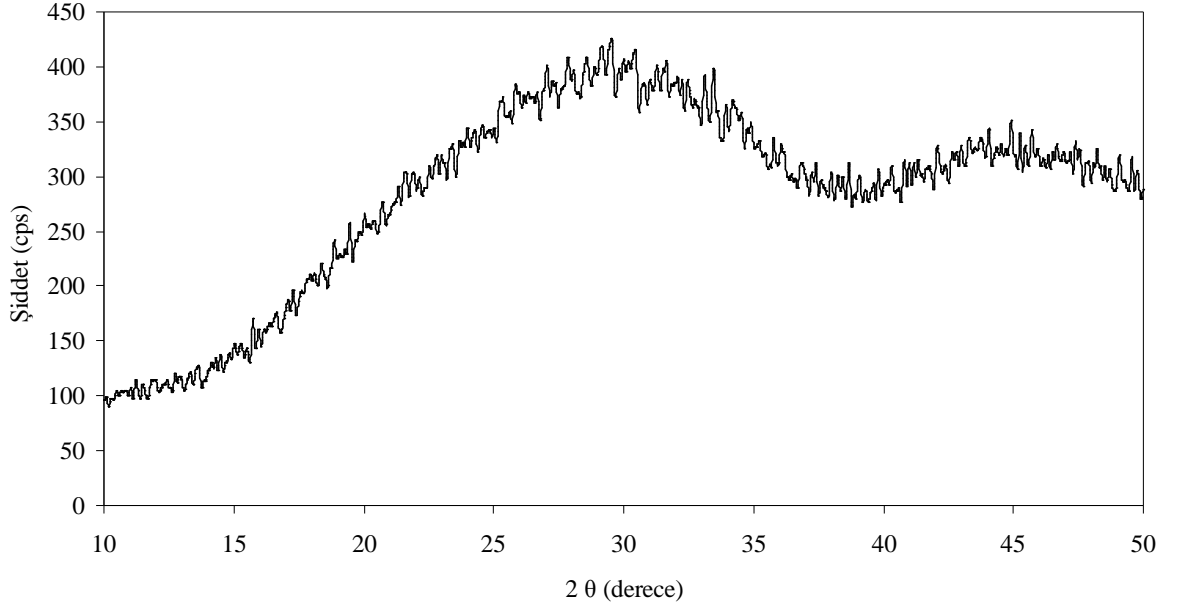
Şekil 3.3b: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 400°C üretilen tozların faz analizleri.



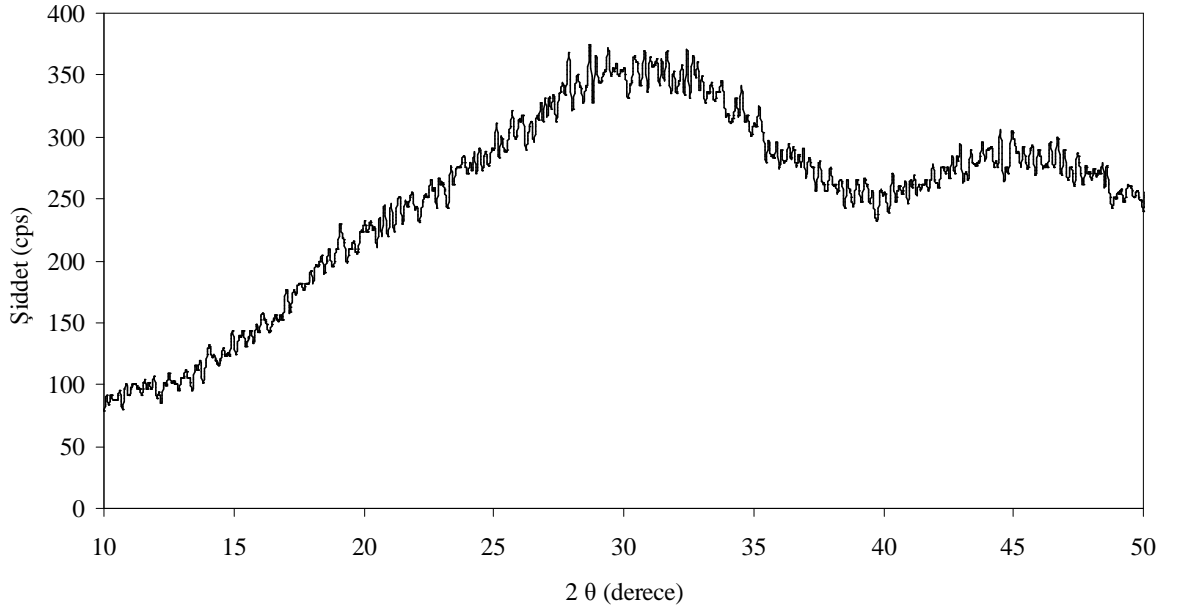
Şekil 3.3c: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 500°C üretilen tozların faz analizleri.



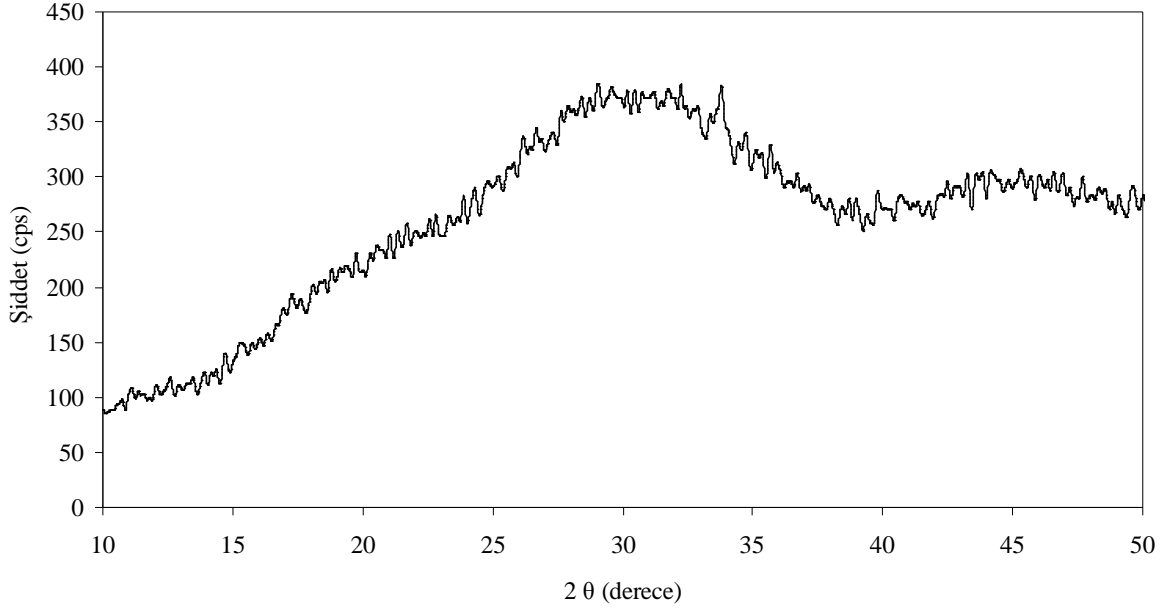
Şekil 3.3d: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 600°C üretilen tozların faz analizleri.



Şekil 3.3e: Ultrasonik sprey piroliz tekniği ile 700°C üretilen tozların faz analizleri.



Şekil 3.3f: Ultrasonik sprey piroliz tekniği ile 1200°C üretilen tozların faz analizleri.



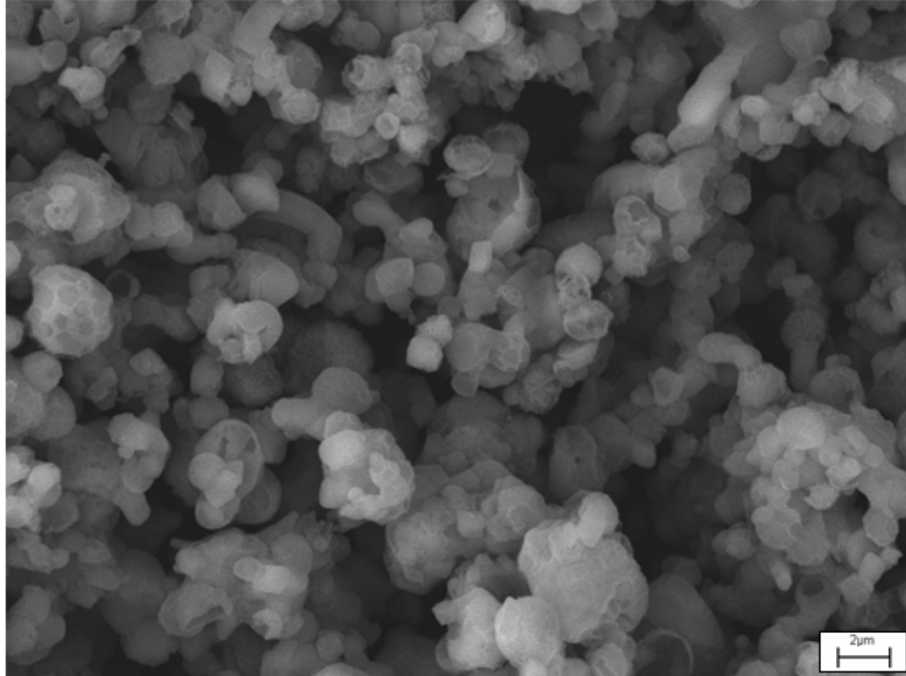
Şekil 3.4: Klasik ergitme tekniği ile üretilen cam tozun faz analizi.

Yukarıda açıklanan borik asidin ve sodyum nitratın bozunma sıcaklıkları, bu malzemelerin literatürde açıklanan bozunma sıcaklıklarından yüksektir. Literatürde borik asit'in bozunma sıcaklığı 185°C, sodyum nitratın ise 308°C olarak verilmektedir [101]. Buna karşılık, bu çalışmada söz konusu sıcaklıkların daha yüksek değerlerde olduğu görülmüştür. Borik asit'in tamamen bozunması için reaktör sıcaklığının 500°C (Bkz Şekil 3.3c), sodyum nitratın bozunması için ise 700°C'dir (Bkz Şekil 3.3e). Bozunmaların gerçekleştiği sıcaklığın literatürdeki değerlerde yüksek olmasının sebebinin toz üretim tekniğine bağlı olduğu ve aerosol damlacıkların reaktör içerisinde çok kısa süre kaldıkları ve bozunma reaksiyonun gerçekleşmesi için aynı zamanda süreninde önem taşıdığı şeklinde açıklanmaktadır. Bilindiği gibi, ultrasonik sprey piroliz tekniğinde sıvı damlacığın katı forma dönüşmesi sadece birkaç saniyede gerçekleşmektedir.

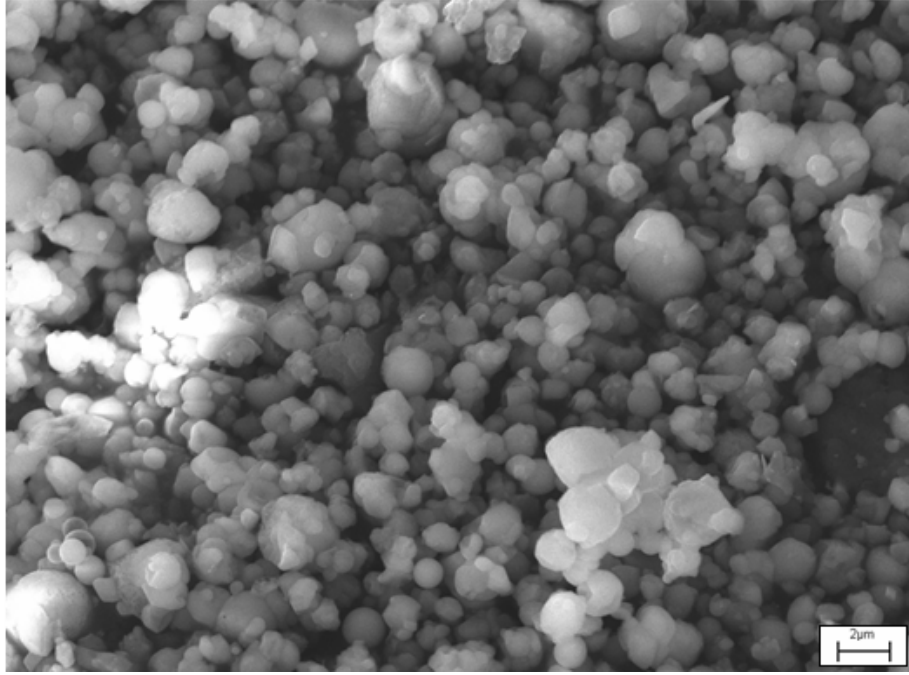
3.1.2.2. Tozların şekilleri ve içlerinin doluluğu

Şekil 3.5a-j'de üretilen tozların SEM görüntüleri görülmektedir. Reaktör sıcaklığı 400°C veya altında olduğunda (Şekil 3.5a-b), tozlar henüz küresel yapı kazanmamış olup aynı zamanda topaklanmışlardır. Bu sıcaklıkta sodyum nitrat ve borik asit'in bozunmadığı XRD analizi ile görülmüştür (Bkz Şekil 3.3a-b). Reaktör sıcaklığı 500°C'ye çıkartıldığında ise, üretilen tozlarda gözenekli bir yapının oluştuğu görülmektedir (Şekil 3.5c). Burada gözenekli

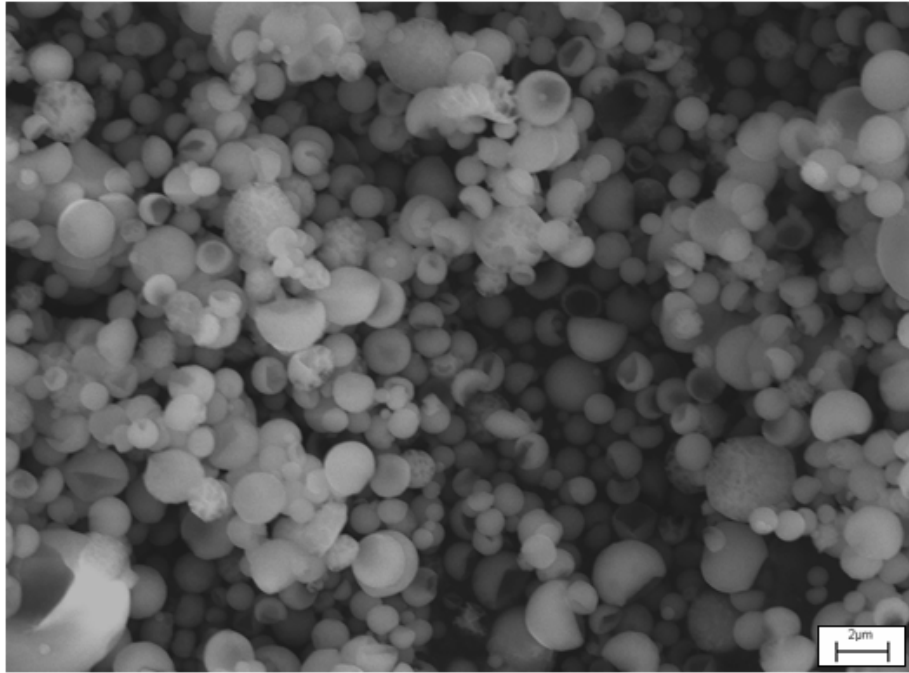
yapının oluşma sebebinin borik asidin bozuşması sonucu olduğu açık olarak söylenbilir (Bkz Şekil 3.3c). Reaktör sıcaklığın 600°C'ye çıkması ile üretilen tozların küresel yapı kazandığı ve ayrıca topaklanmanın oluşmayıp, toz partiküllerinin bireysel kaldıkları görülmektedir (Şekil 3.5d). Bu tozların SEM fotoğrafları incelendiğinde gözenekli bir yapı oldukları ve henüz tam küresel ve yüzeylerinin pürüzsüz oluşmadıkları anlaşılmaktadır. Bu gözenekliliğin reaktör sıcaklığının 900°C'ye çıkartıldığında ortadan kalktığı görülmektedir (Şekil 3.5e-g). Daha yüksek sıcaklıklarda üretilen tozlar da gzeneksizdir ve tozların yüzeyleri de pürüzsüzdür (Şekil 3.5h-j).



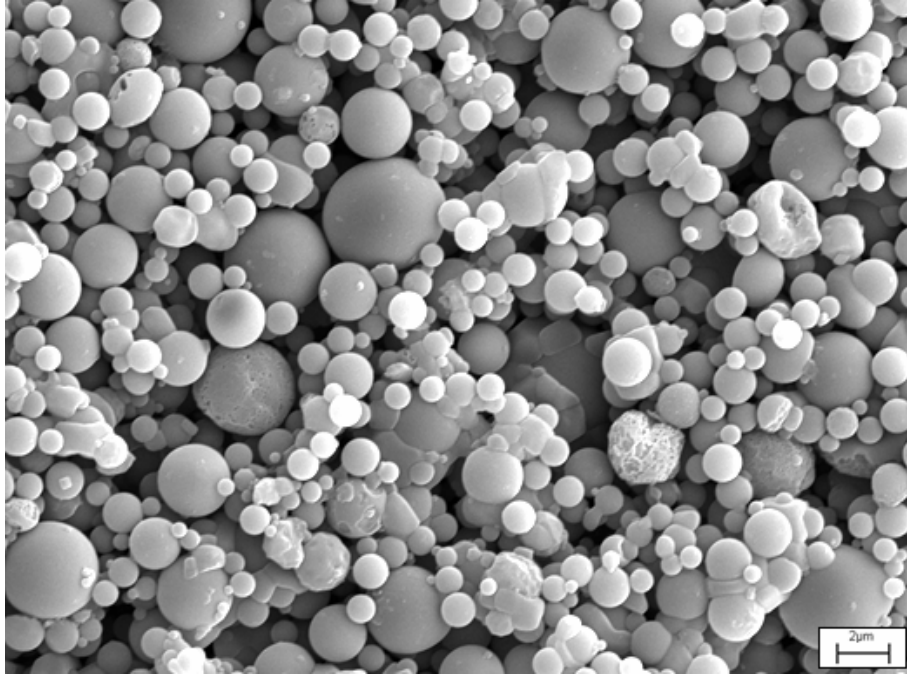
Şekil 3.5a: Ultrasonik spreyliz tekniği ile 200°C reaktör sıcaklığında üretilen toz.



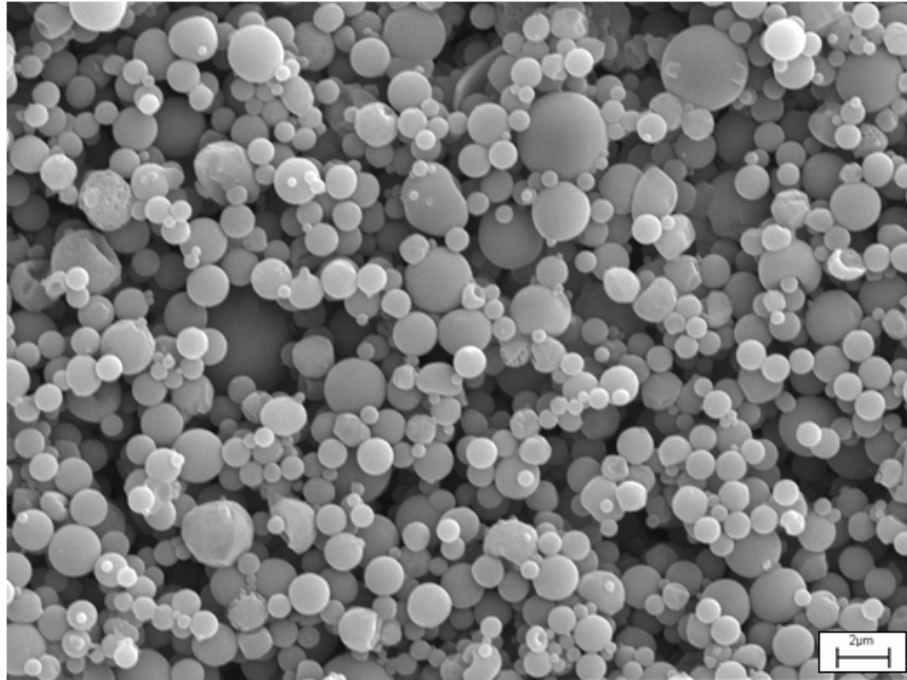
Şekil 3.5b: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 400°C reaktör sıcaklığında üretilen toz.



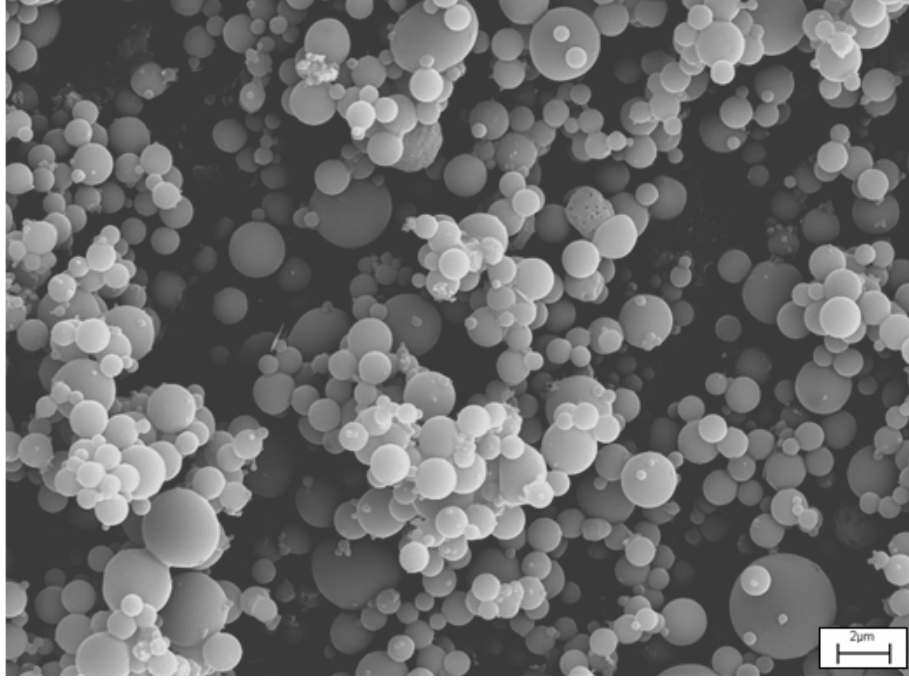
Şekil 3.5c: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 500°C reaktör sıcaklığında üretilen toz.



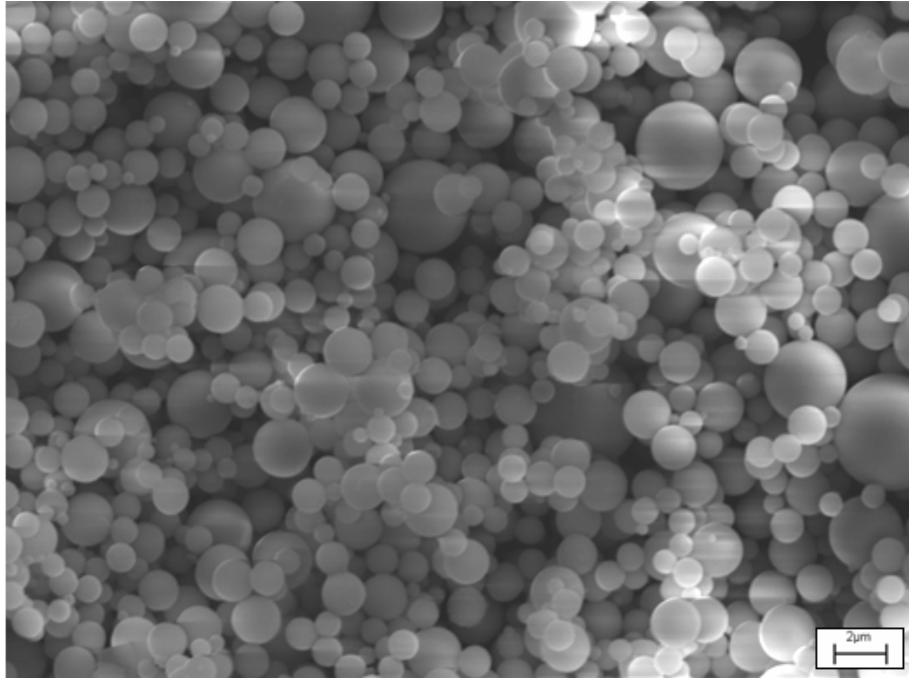
Şekil 3.5d: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 600°C reaktör sıcaklığında üretilen toz.



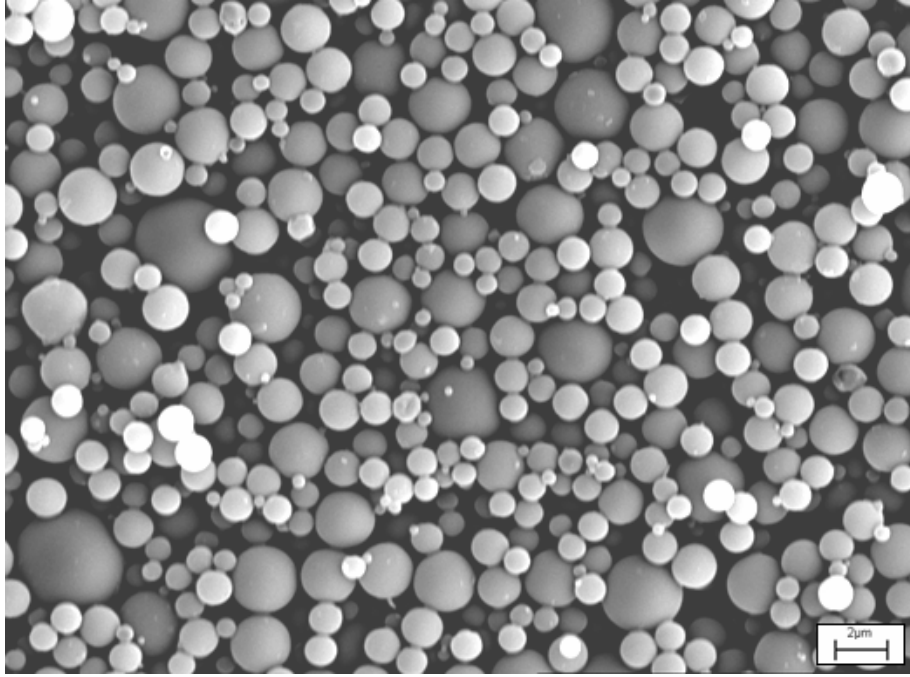
Şekil 3.5e: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 700°C reaktör sıcaklığında üretilen toz.



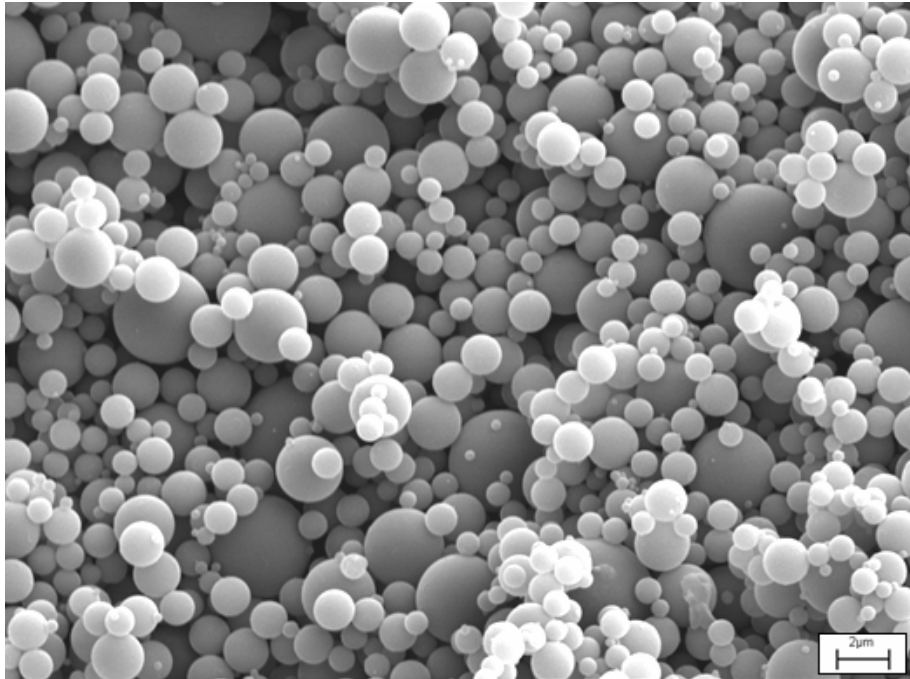
Şekil 3.5f: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 800°C reaktör sıcaklığında üretilen toz.



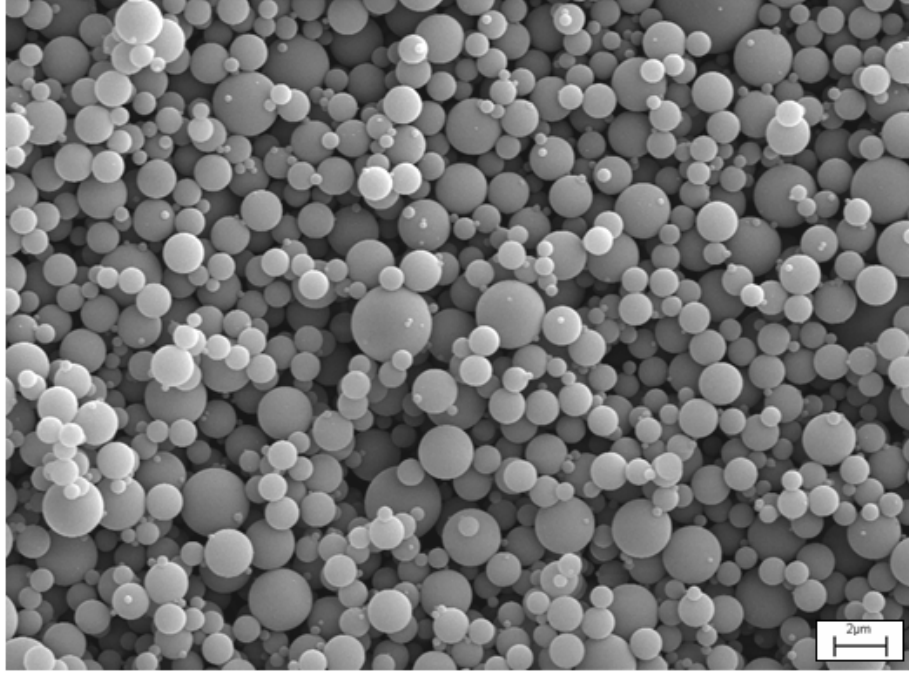
Şekil 3.5g: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 900°C reaktör sıcaklığında üretilen toz.



Şekil 3.5h: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 1000°C reaktör sıcaklığında üretilen toz.

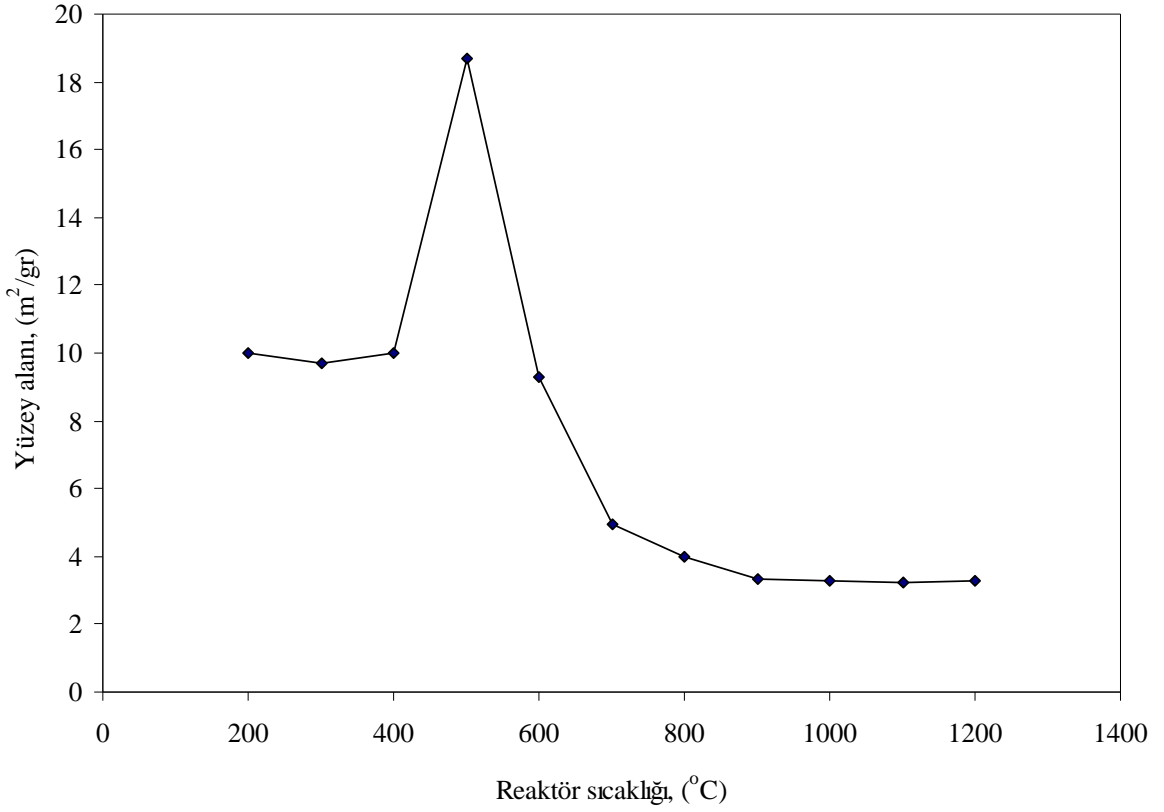


Şekil 3.5i: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 1100°C reaktör sıcaklığında üretilen toz.



Şekil 3.5j: Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 1200°C reaktör sıcaklığında üretilen toz.

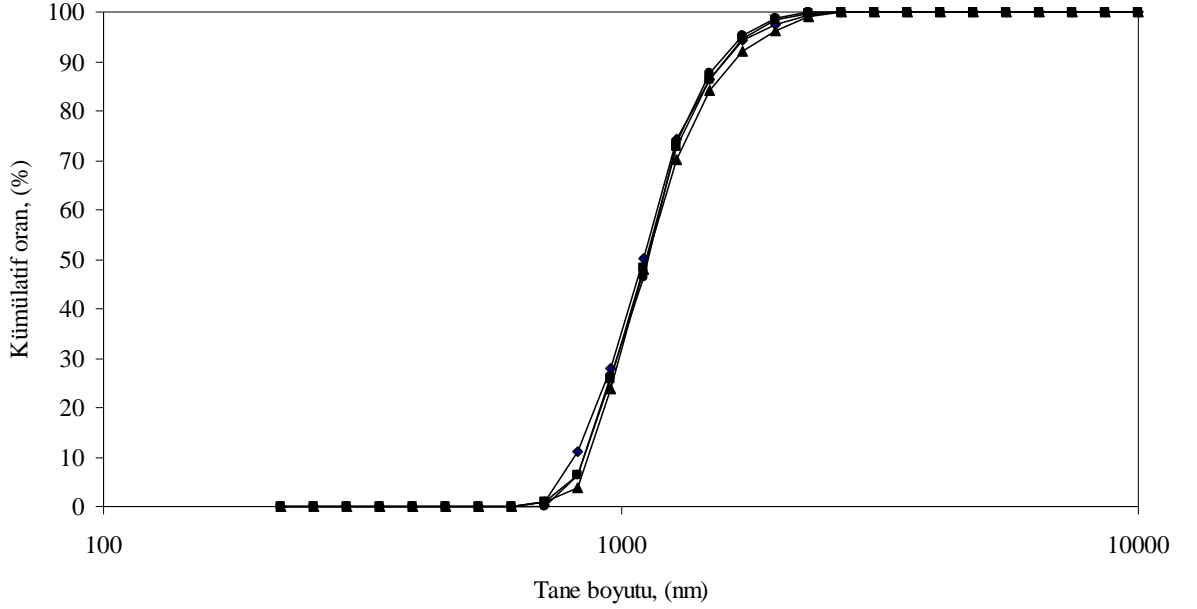
Toz üretiminde yüzey alanı öncelikli olarak tozların partikül boyutu hakkında bilgi vermektedir. Bu bilginin doğruluğu ancak partiküllerin yüzeylerinin pürüzsüz olduklarında geçerli olduğu açıktır. Bu konuda bir diğer husus, içi boş olan partiküllerin ve aynı zamanda kırıklı olanların daha fazla yüzey alanı sağlamalarıdır. Ultrasonik piroliz tekniği ile üretilen tozlarda gözenekli, içi boş ve kırıklı yapılar bulunabilmektedir ve üretilen tozların yüzey alanlarının belirlenmesi bu süreçler hakkında bilgi sağlamaktadır. Bu çalışmada farklı reaktör sıcaklıklarında üretilen tozların BET ile belirlenen yüzey alanları Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6: Farklı reaktör sıcaklıklarında (200-1200°C) üretilen tozların yüzey alanları.

Burada özellikle 500°C'de üretilen tozların yüzey alanları oldukça yüksektir ve bunun borik asidin bozuşmasına bağlı olduğu görüşü XRD analizi (Bkz Şekil 3.3c) ve SEM görüntüsü (Bkz Şekil 3.5c) ile uyumludur. Borik asit bozunumu sırasında ağırlığının yaklaşık %55'i bor oksit'e ve %45'i de suya dönüşmektedir [102]. Bu su, sıcaklığın etkisi ile buharlaşmakta ve dolayısı ile üretilen tozlarda gözenekli yapı oluşturmaktadır. Bu gözenekli yapı reaktör sıcaklığı arttıkça azalmakta ve üretilen tozların yüzey alanları da düşmektedir. Reaktör sıcaklığı 900°C üzerinde olduğunda tozların yüzey alanları birbirine yaklaşmakta ve sıcaklık arttıkça reaktör sıcaklığının etkisi ortadan kalkmaktadır. Reaktör sıcaklığı 900, 1000, 1100 ve 1200°C sıcaklıklarda üretilen tozların yüzey alanları sırasıyla 3.35, 3.28, 3.26 ve 3.26 m²/g olarak ölçülmüştür. Sabit değerde yüzey alanı elde edilmesi tozların gözenekli yapılarının ortadan kaldıkları şeklinde yorumlanmaktadır. Bu konuda daha kesin öngörü için tozların partikül boyutu ve dağılımlarının belirlenmesine ihtiyaç vardır.

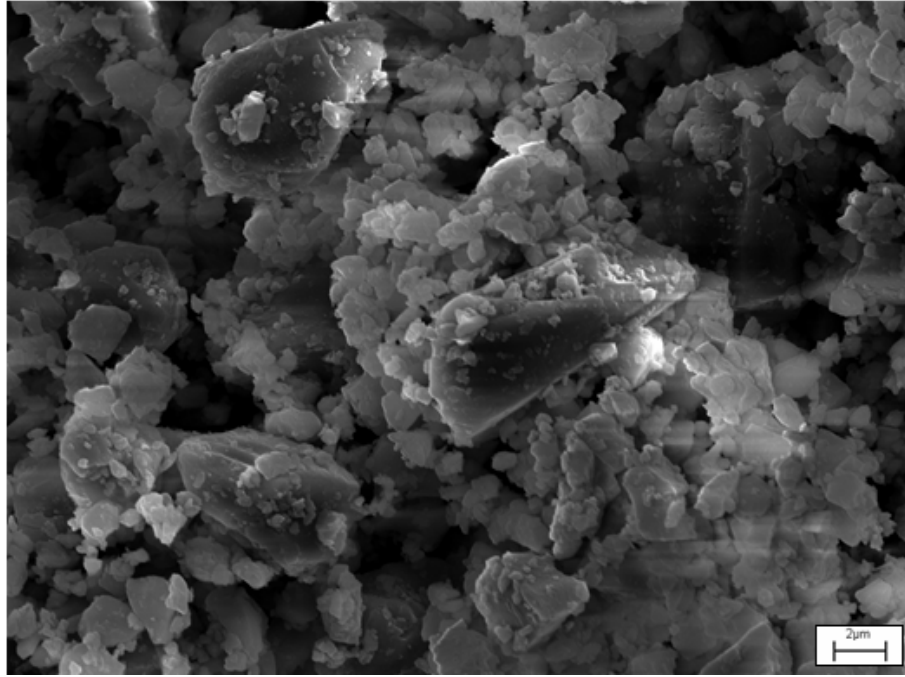
Reaktör sıcaklığı 900°C ve daha üzerinde olduğu şartlarda üretilen tozların partikül boyutu ve dağılımları araştırılmış olup sonuçlar Şekil 3.75’de verilmiştir. Burada reaktör sıcaklığı değişiminin partikül boyutu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir; reaktör sıcaklığı 900°C, 1000°C, 1100°C ve 1200°C olduğunda üretilen tozların ortalama partikül boyutları sırasıyla 1108, 1122, 1128 ve 1130 nm’dir. Bu tozlar aynı zamanda oldukça dar partikül boyut dağılımına (700-2400 nm) sahiptirler. Bu sonuçlar daha önce belirlenen birbirine yakın yüzey alanlarının partikül boyut değişimine bağlı olmadığını, tozlarının gözenekliliklerinin azalması sonucu oluştuğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3.7: 900°C ve üzerindeki reaktör sıcaklıklarında üretilen tozların partikül boyut dağılımları: (◆) 900°C, (■) 1000°C, (▲) 1100°C ve (●) 1200°C.

Reaktör sıcaklığı 900°C ve üzerindeki sıcaklıklarda üretilen tozların yüzey alanları birbirine yakın değerlerde ölçülmüştür. Bu tozların mikroskopik incelemeleri de küresel yapılarda olduklarını ortaya koymaktadır. Dolayısıyla, bu tozların membran teknolojisi için potansiyel ürün olabilecekleri anlaşılmaktadır. Reaktör sıcaklığı 900°C ve üzerinde üretilen tozların içlerinin dolu veya boş olduğu konusunda bilginin bu tozların yoğunluklarının belirlenmesi ve klasik ergitme tekniği ile üretilen tozların yoğunlukları ile karşılaştırılması sonucu ortaya konulacaktır. Klasik ergitme tekniği ile üretilen tozların yüzey morfolojileri Şekil 3.8’de

görülmektedir. Tozlar beklendiği gibi keskin köşeli ve yüzeyleri pürüzlüdür. Tozların içerebilecekleri kapalı gözeneklerin yok edilmesi amacı ile tozlar mikron altı boyutlara kadar öğütülmüş ve farklı partikül boyutlarındaki yoğunlukları helyum piknometresi ile belirlenmiştir. Burada ölçülen değerler öğütme ile değişmemiş ve malzemenin yoğunluğu 2.5 gr/cm^3 olarak belirlenmiştir. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile 900°C , 1000°C , 1100°C ve 1200°C sıcaklıklarda üretilen tozların yoğunlukları sırasıyla 2.48, 2.49, 2.50 ve 2.49 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür. Klasik ergitme tekniği ile üretilen tozun yoğunluğu ile ultrasonik sprej piroliz tekniği ile üretilen tozların yoğunlukları arasında belirgin bir fark yoktur. Dolayısı ile ultrasonik sprej piroliz tekniği ile üretilen tozların da içlerinin dolu oldukları anlaşılmaktadır. Bu özelliği ile beraber küresel şekilli, yüzeyleri pürüzsüz ve mikronaltı boyutlu bu cam tozların membran teknolojisinde yüksek süzme kapasiteli filtrelerin üretimi için potansiyel ürün olabilecekleri söylenebilir.



Şekil 3.8: Klasik ergitme tekniği ile üretilen cam tozlar.

3.1.2.3. Sonuc

Bu bölümde, ultrasonik sprej piroliz tekniği ile tamamen küresel şekilli ve yüzeyleri pürüzsüz sodyum borosilikat cam tozların üretiminin aşağıdaki şartlarda mümkün olduğu belirlenmiştir.

- (i) Toz kompozisyonu, ağırlıkça 46,25 SiO₂, % 26,86 Na₂O, % 26,87 B₂O₃ ve bu tozlar tetraetilortosilikat, borik asit ve sodyum nitrat kullanılarak 2.5 M olarak hazırlanmış berrak solüsyon ile sağlanmıştır (berrak solüsyon oluşturmada 0,2 M HNO₃ ilavesi yapılmıştır),
- (ii) Kullanılan ultrasonik nebulizerin çalışma frekansı 1.63 MHz, taşıyıcı gaz debisi 2 lt/dak'dır, (iii) uygulanan reaktör sıcaklığı 900°C ve üzerinde olmaktadır (en fazla uygulanan sıcaklık 1200°C'dir).

Buradan üretilen tozların ortalama partikül boyutları 1108-1130 nm ve partikül boyut dağılımları 700 ila 2400 nm arasında gerçekleşmektedir. Bu özellikleri ile birlikte tozlar içi dolu yapıdadırlar (yoğunlukları 2.5 g/cm³ olup klasik ergitme tekniği ile üretilen gözeneksiz cam tozlar ile aynı yoğunluktadır), dolayısıyla bu kapiler seramik membran filtre üretimlerinde kullanılmak üzere potansiyel ürün oldukları söylenebilir.

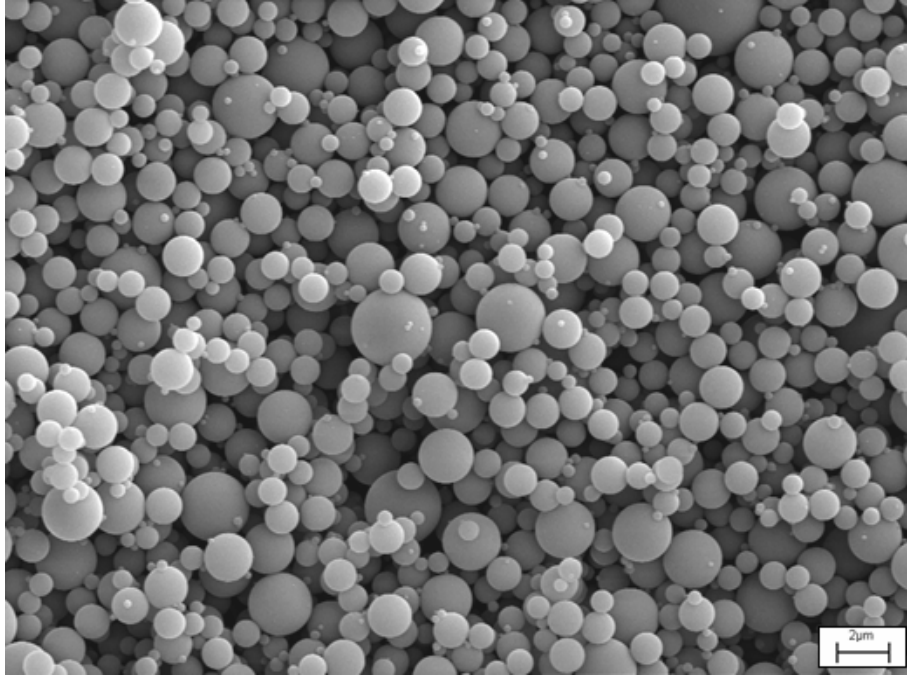
3.1.3. Sodyum borosilikat kompozisyonundaki SiO₂ miktarının üretilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri

Bu bölümde, ultrasonik sprej piroliz yöntemiyle 1200°C reaktör sıcaklığında üretilen sodyum borosilikat tozların şekilleri ve içlerinin doluluğu, fazları mikroyapıları, hidrofilitik dereceleri ve kimyasal dayanımları üzerine sodyum borosilikat kompozisyonundaki SiO₂ miktarının etkileri araştırılmıştır. Bu bölümde ayrıca süperhidrofilik tozların hidrofilitik derecelerini azaltmadan kimyasal dayanımlarının artırılması da araştırılmıştır.

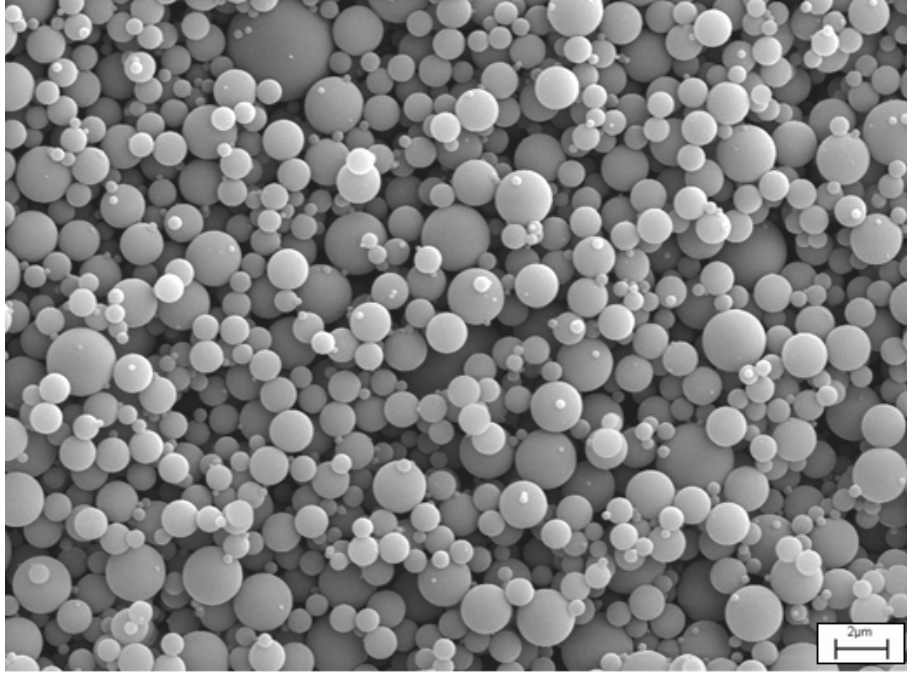
3.1.3.1. Tozların şekilleri ve içlerinin doluluğu

Şekil 3.9a-m'de farklı SiO₂ miktarlarında (ağırlıkça % 46,25-100) üretilen tozların elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. Üretilen tozlar küresel şekilli olup silika miktarının küresel yapı üzerine etkisi olmadığı ancak yüksek silika miktarlarında partiküllerde kırılmaların meydana geldiği görülmektedir. Partiküllerdeki kırılmanın olduğu silika miktarı ağırlıkça % 91,42'dir. Yüksek silika içerikli partiküllerin kırılmaları onların içyapıları hakkında bilgi

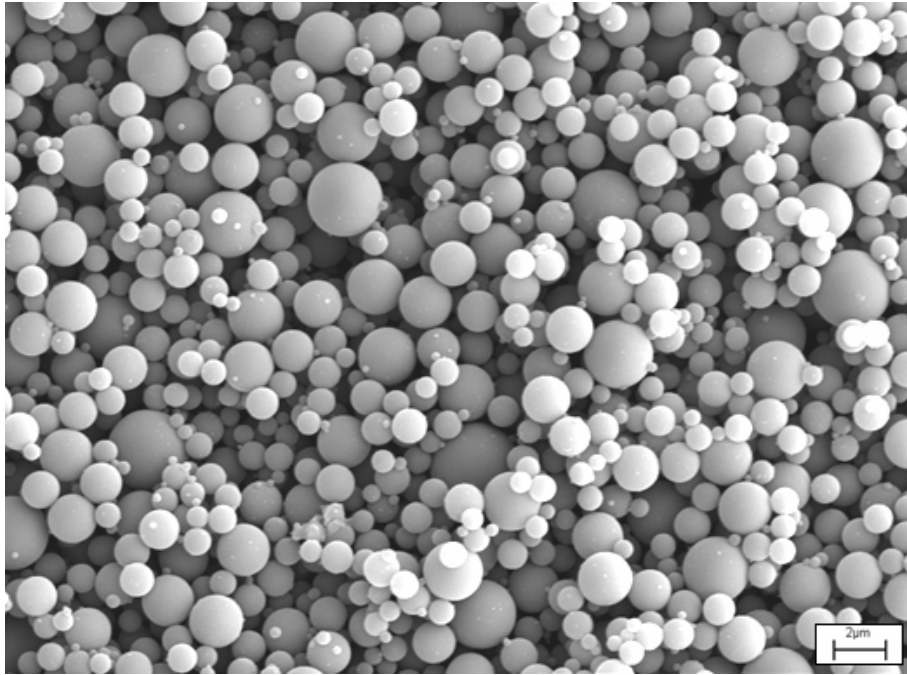
vermektedir. Şekil 3.9l ve Şekil 3.9m'den görüldüğü gibi bu partiküllerin içlerini boş oldukları ve duvar kalınlıklarının yaklaşık 50 nm olduğu görülmektedir. Ancak, tozların hangi SiO_2 miktarından sonra içlerinin boş olduğu SEM çalışması ile ortaya konulamamaktadır.



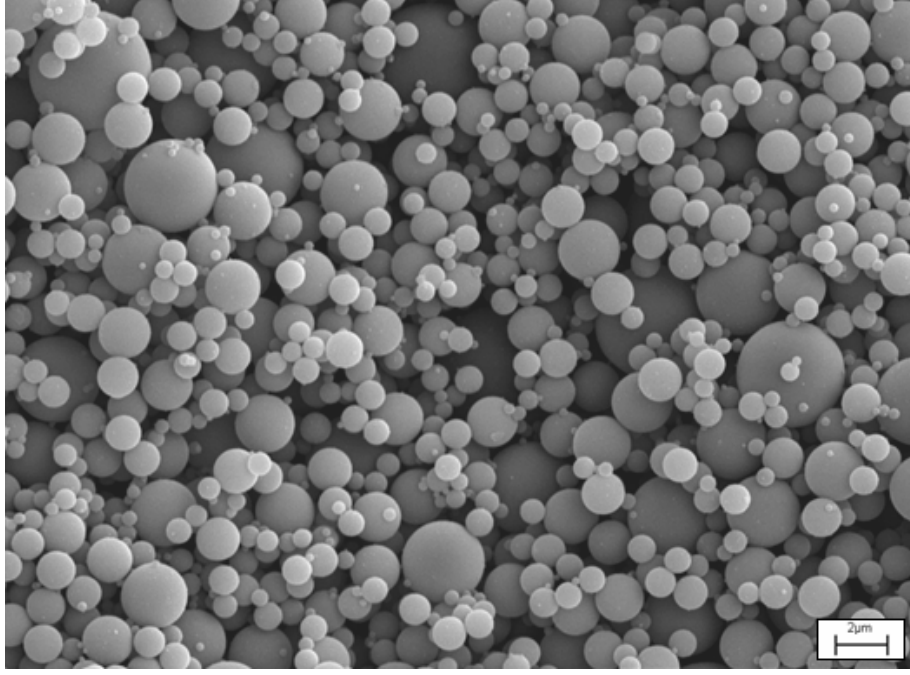
Şekil 3.9a: Silika miktarı ağırlıkça % 46.25 olan tozların SEM görüntüsü.



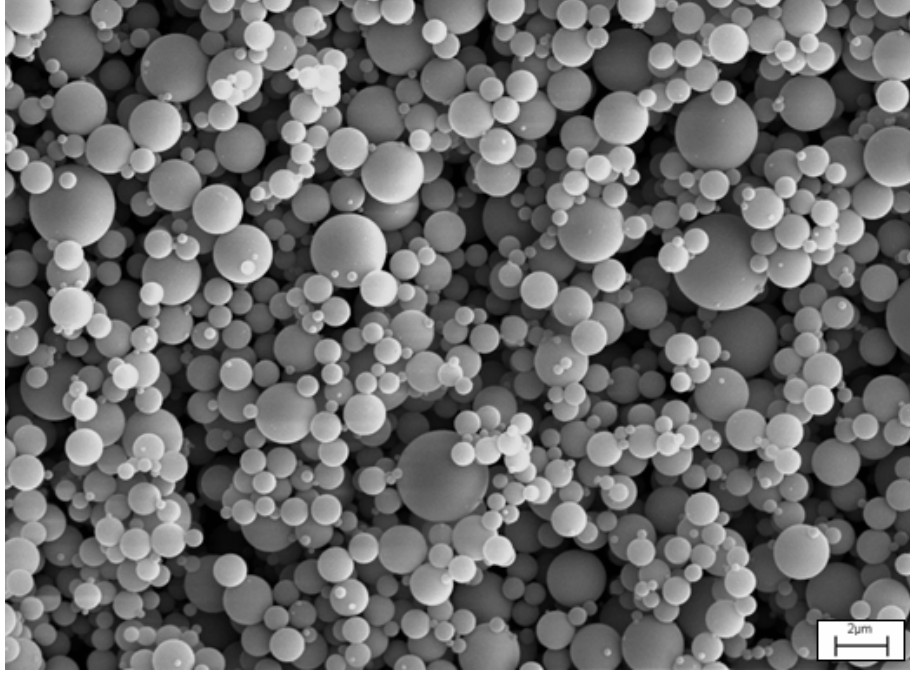
Şekil 3.9b: Silika miktarı ağırlıkça % 47,68 olan tozların SEM görüntüsü.



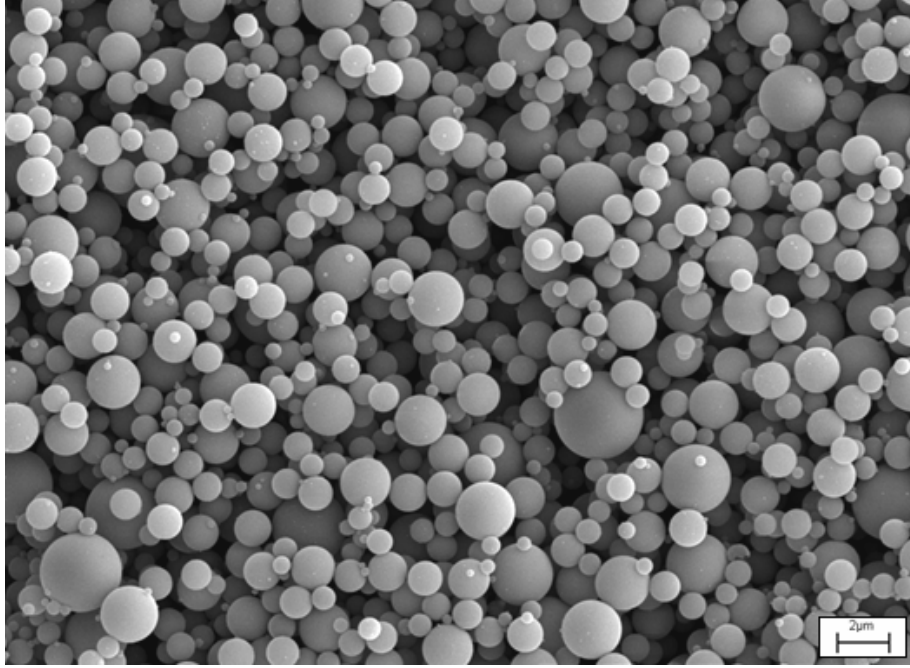
Şekil 3.9c: Silika miktarı ağırlıkça % 52,03 olan tozların SEM görüntüsü.



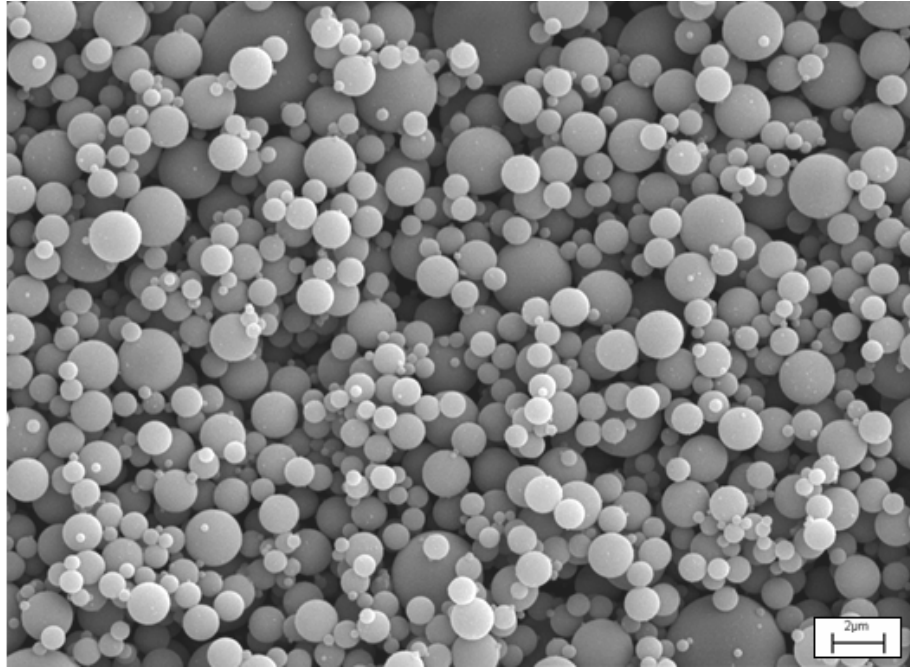
Şekil 3.9d: Silika miktarı ağırlıkça % 56,89 olan tozların SEM görüntüsü.



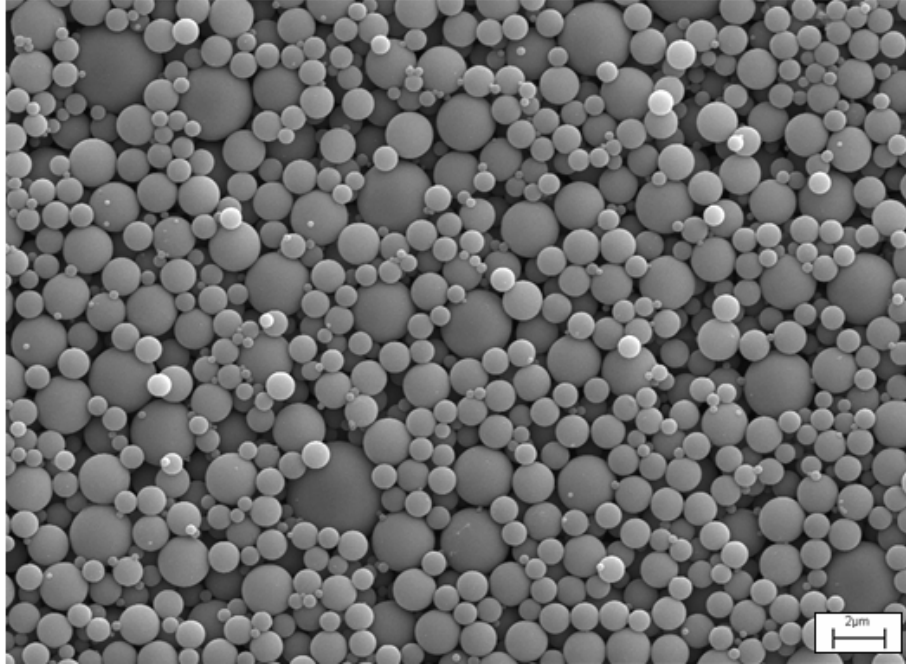
Şekil 3.9e: Silika miktarı ağırlıkça % 60,57 olan tozların SEM görüntüsü.



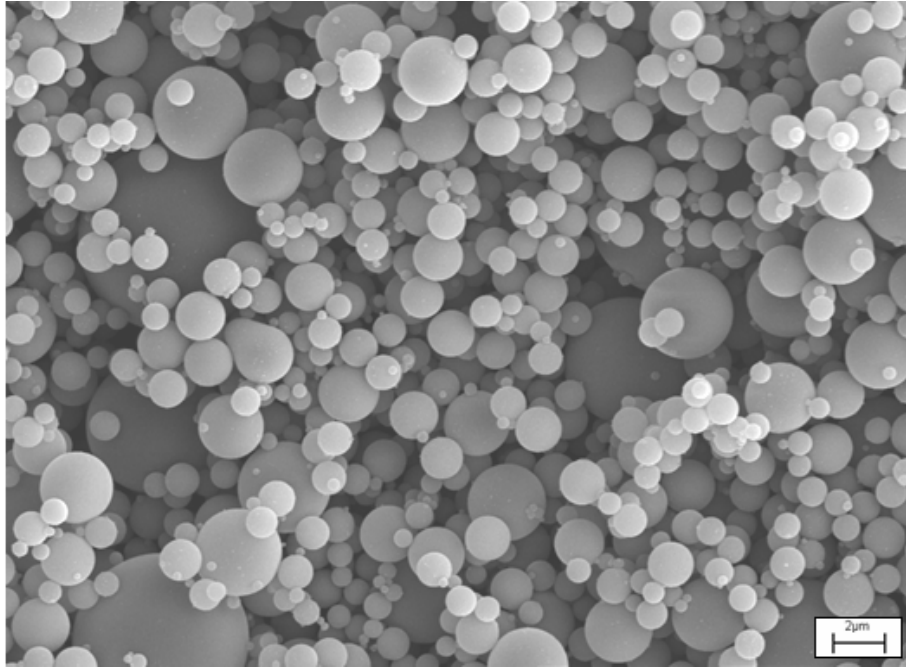
Şekil 3.9f: Silika miktarı ağırlıkça % 63,77 olan tozların SEM görüntüsü.



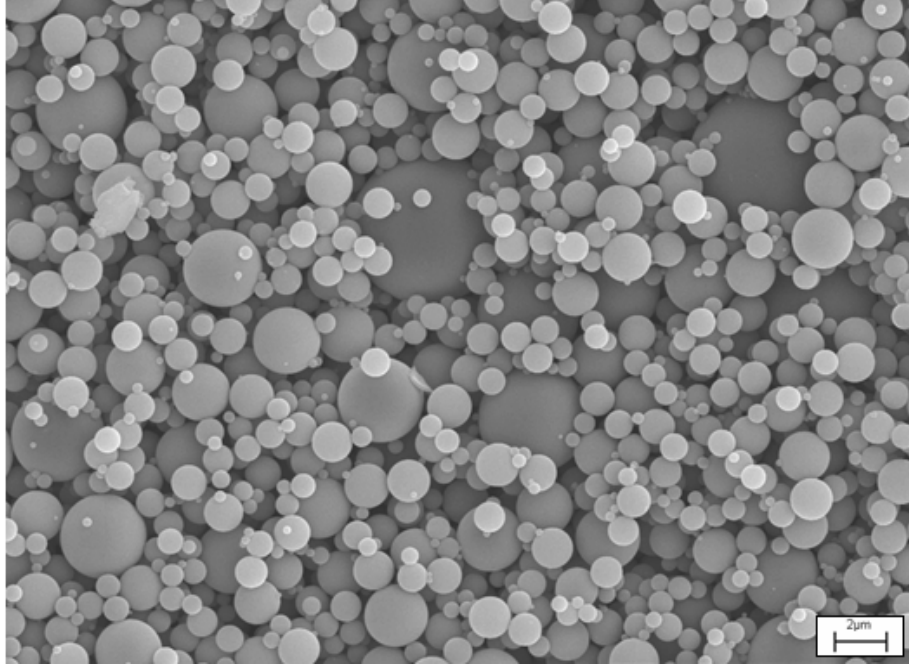
Şekil 3.9g: Silika miktarı ağırlıkça % 68,25 olan tozların SEM görüntüsü.



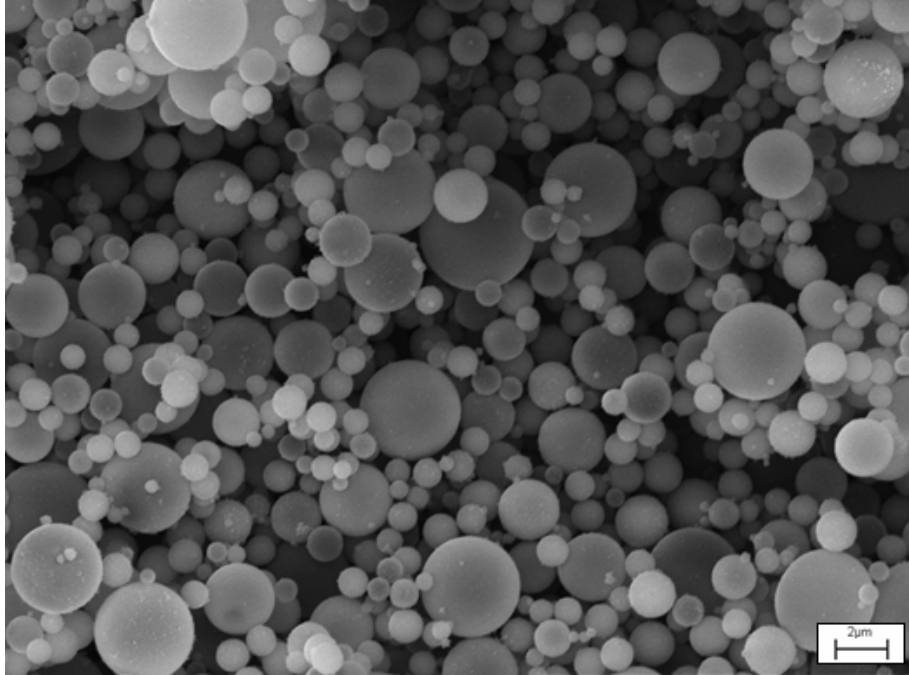
Şekil 3.9h: Silika miktarı ağırlıkça % 71,75 olan tozların SEM görüntüsü.



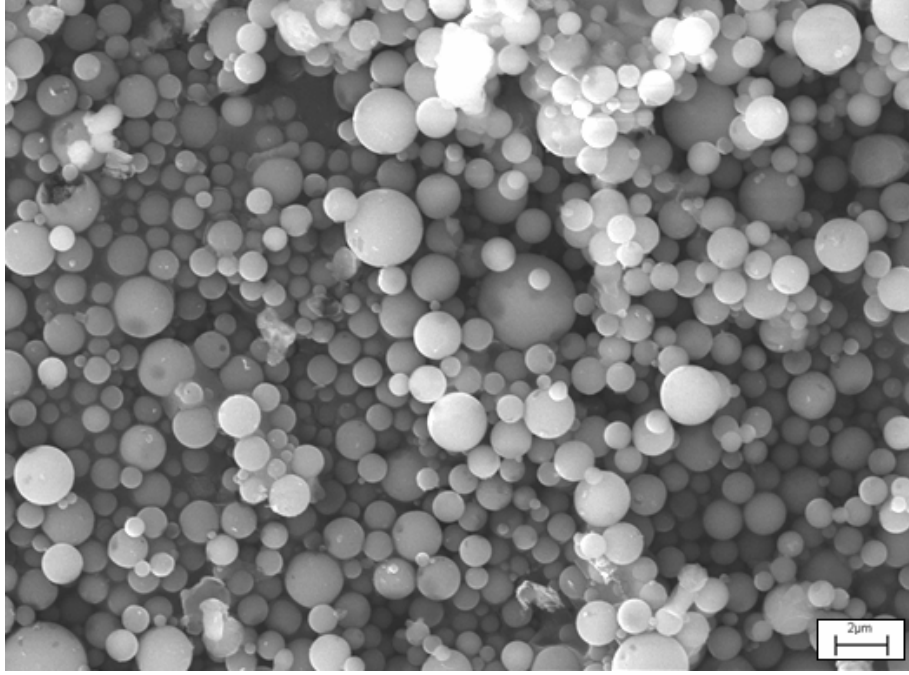
Şekil 3.9ı: Silika miktarı ağırlıkça % 75,02 olan tozların SEM görüntüsü.



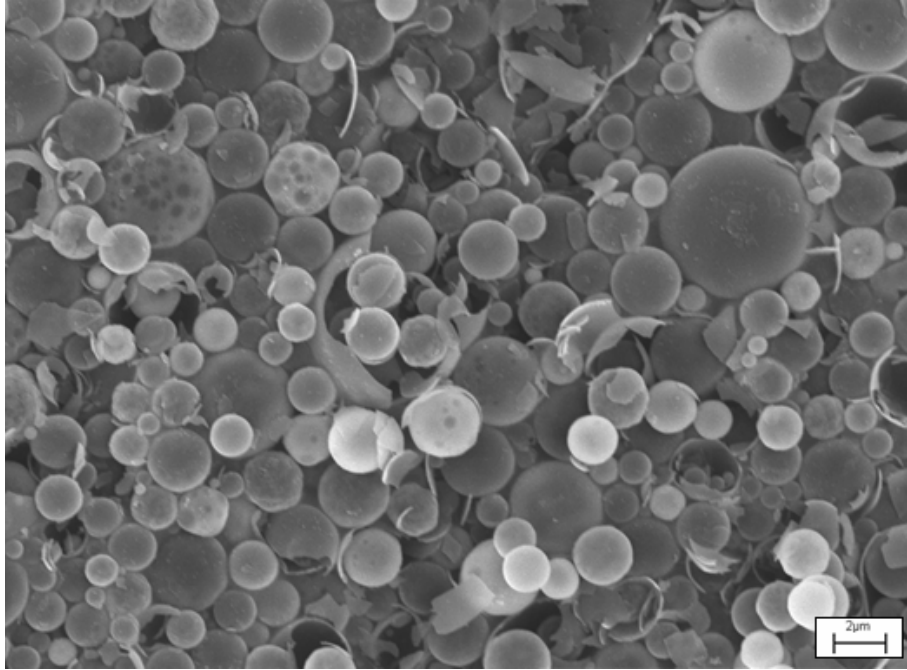
Şekil 3.9j: Silika miktarı ağırlıkça % 78,05 olan tozların SEM görüntüsü.



Şekil 3.9k: Silika miktarı ağırlıkça % 88,09 olan tozların SEM görüntüsü.

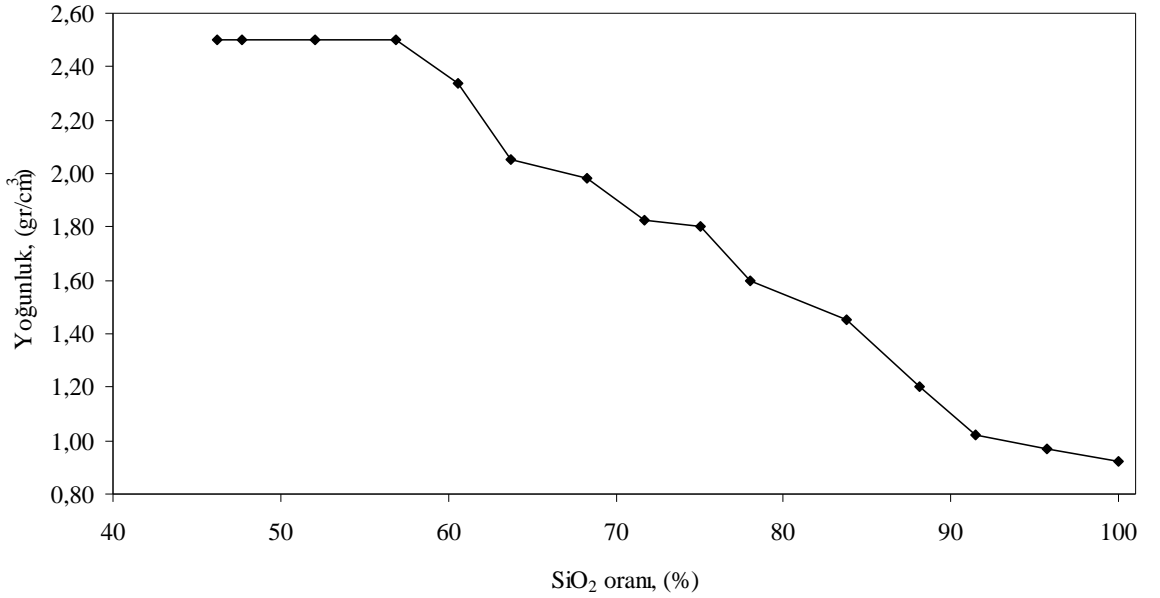


Şekil 3.9l: Silika miktarı ağırlıkça % 91,42 olan tozların SEM görüntüsü.



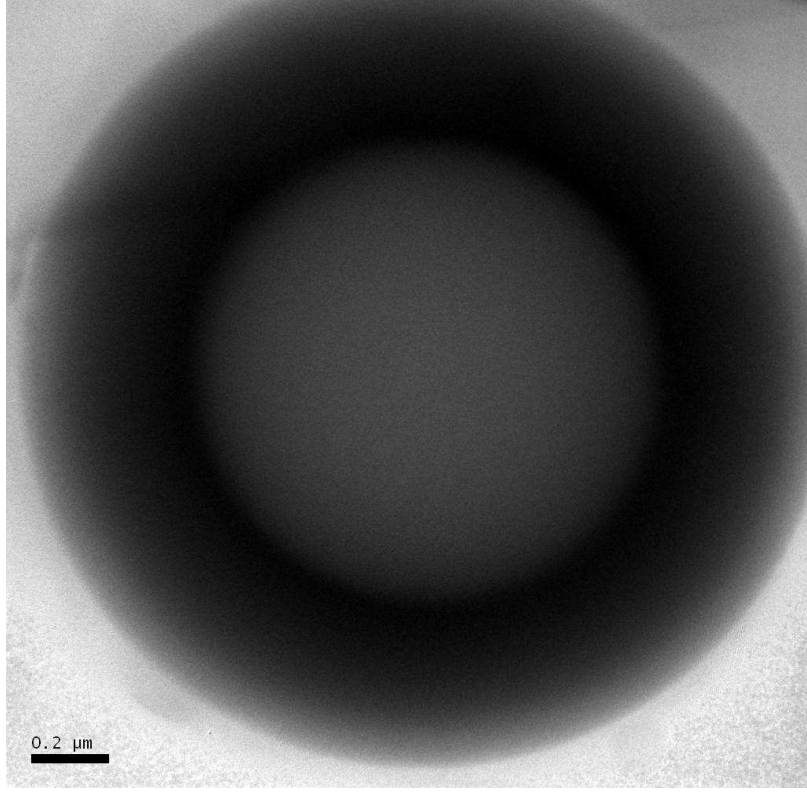
Şekil 3.9m: Silika miktarı ağırlıkça % 100 olan tozların SEM görüntüsü.

Üretilen tozların içlerinin boş olduğunda yoğunluklarının düşeceği açıktır. Farklı SiO₂ miktarları için üretilen tozların yoğunluklarının kompozisyondaki SiO₂ miktarı ile değişimi Şekil 3.10'da verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, SiO₂ miktarı ağırlıkça % 56,89'un üzerine çıktığında üretilen tozların yoğunlukları azalmaktadır. Dolayısı ile içi boş veya dolu cam tozu üretimi için kompozisyondaki SiO₂ oranının % 56,89 olduğunda kritik bir değer olduğu görülmektedir; bu değerden yüksek silika içeren tozların içinin boş, aynı değerde veya daha düşük silika içeren tozların ise içi dolu olmaktadır. Silika miktarı artışı bu kritik değerden sonra özgül ağırlıkta orantılı bir azalma göstermektedir. Bu azalma aynı zamanda tozların içinin hangi oranda boş olduğu hakkında da bir ön bilgi sağlamaktadır.



Şekil 3.10: Tozların özgül ağırlıkları ile silika miktarları arasındaki ilişki.

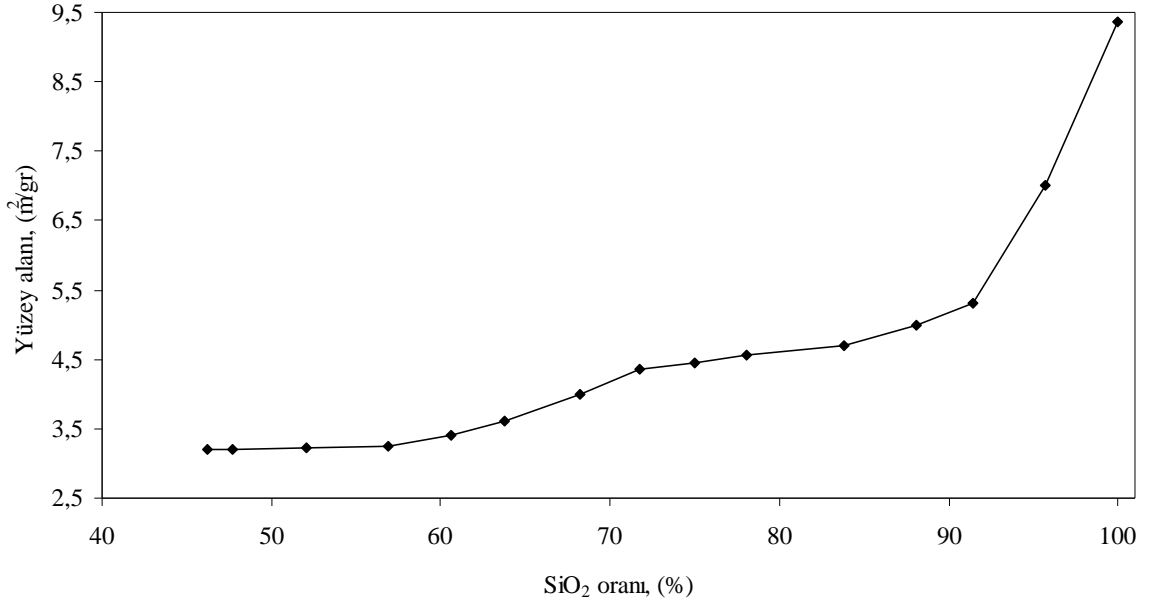
Bu tozların içlerinin boş olup olmadıkları ayrıca TEM yardımıyla da araştırılmıştır. Kompozisyonundaki SiO₂ oranı ağırlıkça % 63,77 olan ve ultrasonik spreylendirme yöntemiyle 1200°C'de üretilen tozun TEM görüntüsü Şekil 3.11'de verilmiştir. Bu mikrofotografından bu tozun içinin boş olduğu ve duvar kalınlığının yaklaşık 200 nm civarında olduğu görülmektedir.



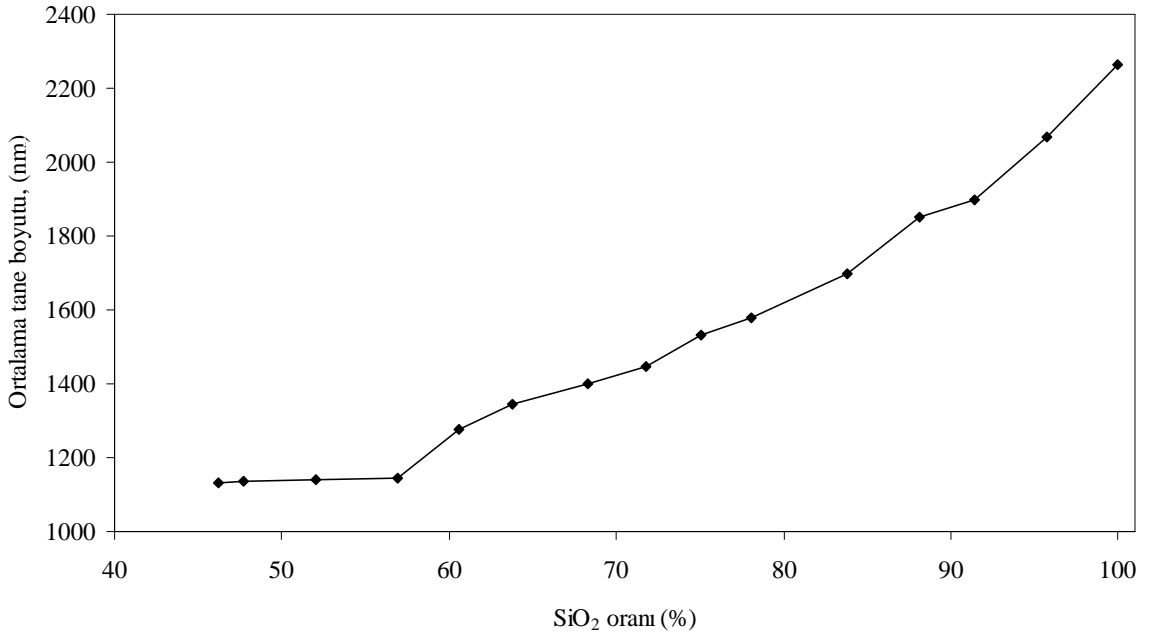
Şekil 3.11: Silika miktarı ağırlıkça %63,77 olan cam tozların TEM görüntüsü.

Şekil 3.12’de farklı SiO_2 miktarlarında (ağırlıkça % 46,25-100) üretilen tozların yüzey alanları görülmektedir. Bilindiği gibi yüzey alanının artması partikül boyutunun azalması, partiküllerin yüzeylerinin pürüzlülüğünün artması veya partiküllerin içlerinin boşalmasından kaynaklanabilmektedir. Üretilen tozların SEM fotoğraflarından (Bkz Şekil 3.9a-m), bütün tozların küresel yapıları ve yüzeylerinin pürüzsüz olduğu görülmektedir. Bunun yanında üretilen tozların partikül boyutlarının kompozisyondaki SiO_2 miktarı ile arttığı görülmektedir (Bkz Şekil 3.13). Kompozisyondaki SiO_2 oranı ağırlıkça % 46,25 ile % 56,89 arasında olanların ortalama partikül boyutları arasında belirgin bir fark yoktur (ortalama partikül boyutları: 1130-1145 nm). Bu değerlerin dışında SiO_2 oranının artması ile birlikte tozların ortalama partikül boyutları da artmaktadır. Tamamen SiO_2 ’den oluşan tozun ortalama partikül boyutu 2262 nm’dir. Bu sonuç üretilen tozların yüzey alanlarının artma sebebi olarak tozların yüzey pürüzlülüğü veya partikül boyutundan kaynaklanabileceği görüşünü geçersiz yapmaktadır. Bunun yerine üretilen tozların içlerinin boşalması, bu tozların birim ağırlıkları için partikül sayısının artmasına neden olmaktadır. Dolayısı ile birim ağırlık için partikül sayısının artması

da yüzey alanının artması anlamına gelmektedir. Yüzey alanı artışı kompozisyondaki SiO_2 miktarının % 91,42'nin üzerine çıkması ile hızlanmıştır. Bu sonuç Şekil 3.9I ve Şekil 3.9m'den görüleceği gibi üretilen tozların içinin boş olması ve tozların kırılarak yüzey alanı artışını sağlamalarıdır.

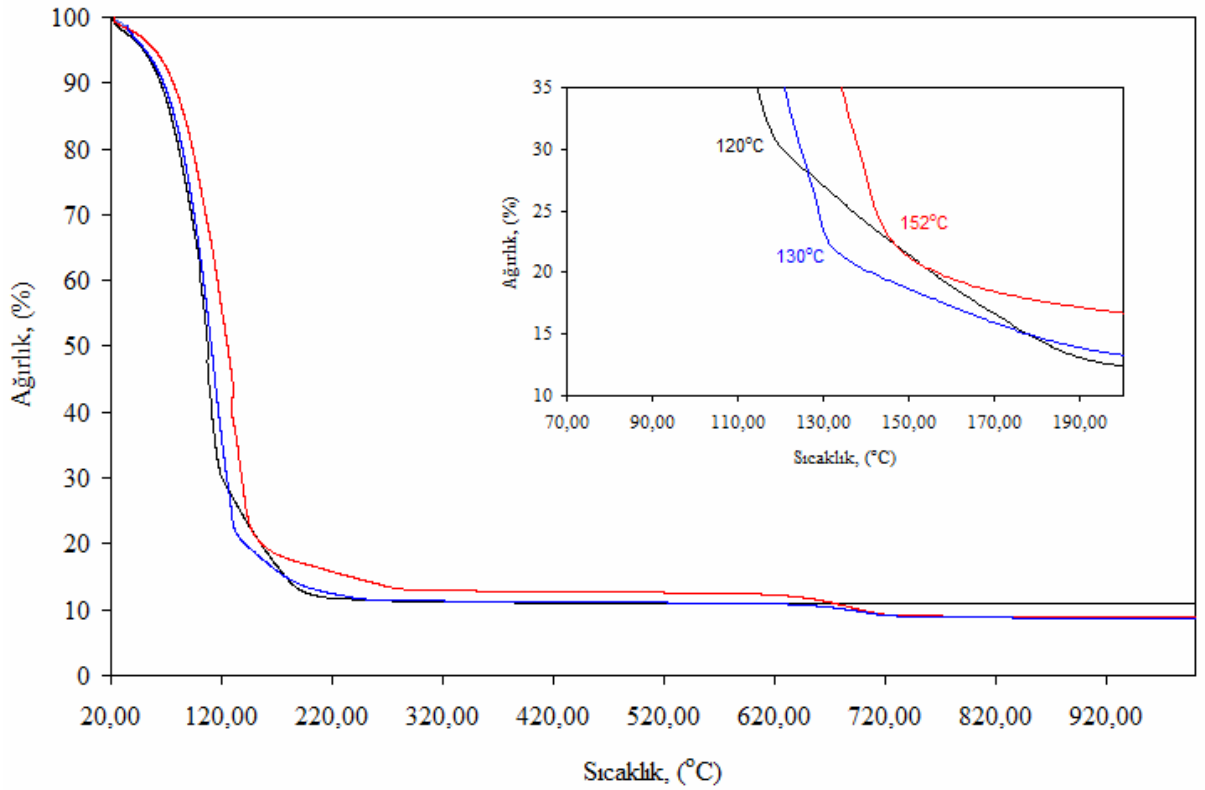


Şekil 3.12: Üretilen tozların özgül yüzey alanları ile silika miktarları arasındaki ilişki.



Şekil 3.13: Üretilen tozların ortalama partikül boyutu ile silika miktarları arasındaki ilişki.

Kompozisyondaki SiO_2 miktarının değişimi ile birlikte üretilen tozların içerinin dolu, boş veya boş ve kırık olmasının reaktör içerisindeki aerosol damlacığın kuruma hızı ile ilgili olduğu düşünölmektedir. Bu amaçla kompozisyondaki SiO_2 oranı ağırlıkça % 46,25 (içi dolu toz), % 63,77 (içi boş toz) ve % 91,42 (içi boş ve kırık toz) olan tozların üretildiği solüsyonun sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi DTA yardımı ile incelenmiştir. Bu solüsyonların sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi şekil 3.14'de verilmiştir. Grafik, suyun buharlaşması, TEOS'un bozunumu ve diğer tuzların bozunumu olmak üzere üç temel bölgeye ayrılabilir. Aerosol damlacığın etrafında kabuk oluşumu TEOS'un bozunumu sonucu gerçekleşmektedir. Dolayısı ile kabuk oluşumu bakımından TEOS'un bozunuma başladığı sıcaklık çok önemlidir. Bu sıcaklık kompozisyondaki SiO_2 miktarının artması ile birlikte azalmaktadır. Kompozisyondaki SiO_2 oranı ağırlıkça % 46,25 olduğunda 152°C , % 63,77 olduğunda 135° % 91,42 olduğunda da 120°C olmaktadır.



şekil 3.14: Kompozisyonundaki SiO_2 oranı ağırlıkça % 46,25 (kırmızı), % 63,77 (mavi) ve %91,42 (siyah) olan tozların üretildikleri solüsyonların sıcaklık altında ağırlık değişimleri.

Ultrasonik sprey piroliz sisteminde bir adet partikül bir adet aerosol damlacıktan üretilmektedir. Aerosol damlacık içerisinde su ve çözülmüş durumda bulunan başlangıç hammaddeleri bulunmaktadır. Aerosol damlacık ısı ile karşılaştığında içerisindeki su buharlaşmaya başlar. Suyun buharlaşması ile birlikte su içerisinde çözülmüş halde bulunan tuzların çözünme sınırları üzerine çıkılır ve bu tuzlar tekrar kristallenerek katı bir faz oluştururlar. Buharlaşmanın en hızlı olduğu yer damlacığın yüzeyidir. Eğer damlacığın yüzeyi ile iç kısımlarının buharlaşma hızı arasındaki fark az ise tuzun tekrar kristallenmesi damlacığın her tarafında eşit olarak meydana gelir. Bu şekilde içi dolu partikül elde edilir. Bu çalışmada bu durum TEOS'un bozunum başlama sıcaklığının 135°C'den daha fazla olduğunda gerçekleşmektedir. Dolayısı ile kompozisyondaki SiO₂ oranı ağırlıkça % 63,77'nin altında olduğunda üretilen partiküllerin içleri dolu olmaktadır.

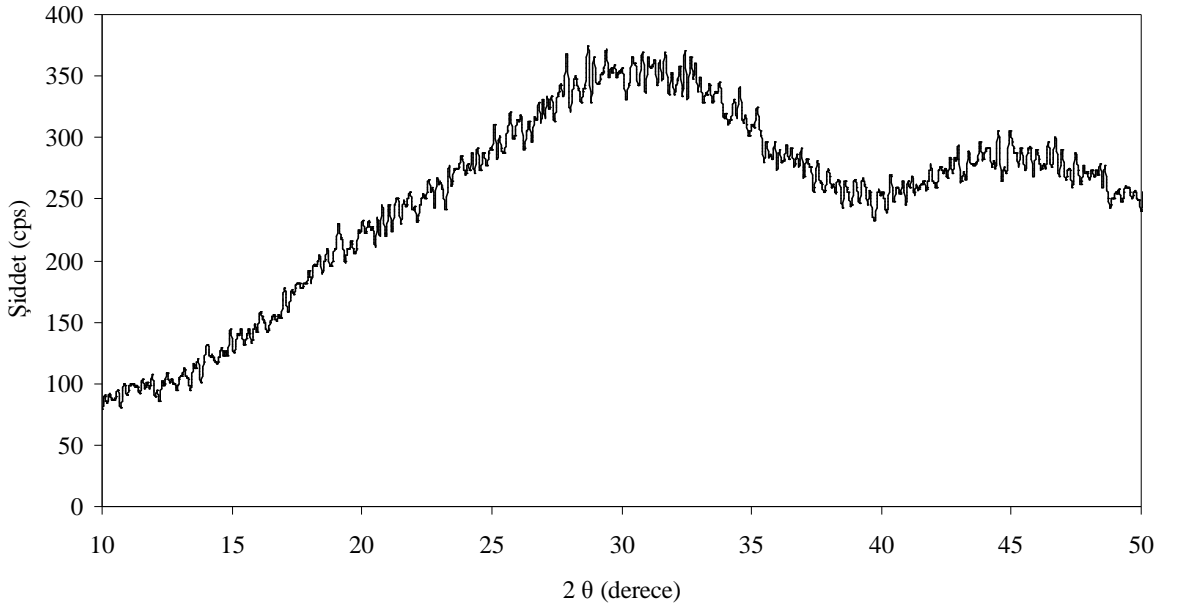
Eğer yüzey ile iç bölgeler arasında buharlaşma hızı arasındaki fark fazla ise damlacığın dış yüzeyinde tuz kristalleşmesi hemen başlar ve damlacığın dış yüzeyinde sert bir kabuk tabakası oluşur. Damlacığın dış kısmı katı bir hal almış olmasına rağmen iç kısımlarda ise hala su vardır ve bu su damlacık içerisinden çıkmak zorundadır. Çünkü sıcaklık suyun buharlaşma ısısının üzerindedir. Eğer damlacık etrafındaki kabuk tabakası su buharının dışarıya çıkmasına izin verirse, içerideki su buharı dışarıya çıkar. Bu esnada içerisindeki tuzları da kabuğun iç yüzeyine taşır ve bu tuzlar burada kristalleşirler. Dolayısı ile üretilen partikülün içi boş olur. İçleri boş olan partiküllerin yoğunlukları içleri dolu olanlara göre düşüktür. Aynı zamanda partikül boyutları da daha büyük olmaktadır. Kabuk oluşumu gerçekleştiği için aerosol damlacık küçülememekte ve daha büyük partiküller oluşmaktadır. Bu durum TEOS'un bozunuma başlama sıcaklığının 130°C olduğunda gerçekleşmektedir. Dolayısı ile kompozisyondaki SiO₂ miktarının ağırlıkça % 63,77 ile % 91,42 arasında olduğunda üretilen partiküllerin içleri boş olmaktadır.

Diğer bir durumda ise kabuk içerideki su buharının dışarı çıkmasına izin vermez ise su buharı kabuğu parçalayarak dışarıya çıkar. Bu durumda da elde edilen partiküller küresel olmalarının yanında parçalanırlar. Bu durum TEOS'un bozunuma başlama sıcaklığının 120°C ve daha düşük olduğunda gerçekleşmektedir ve kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 91,42 ve daha fazla olduğunda üretilen tozlar içleri boş ve kırık olmaktadır.

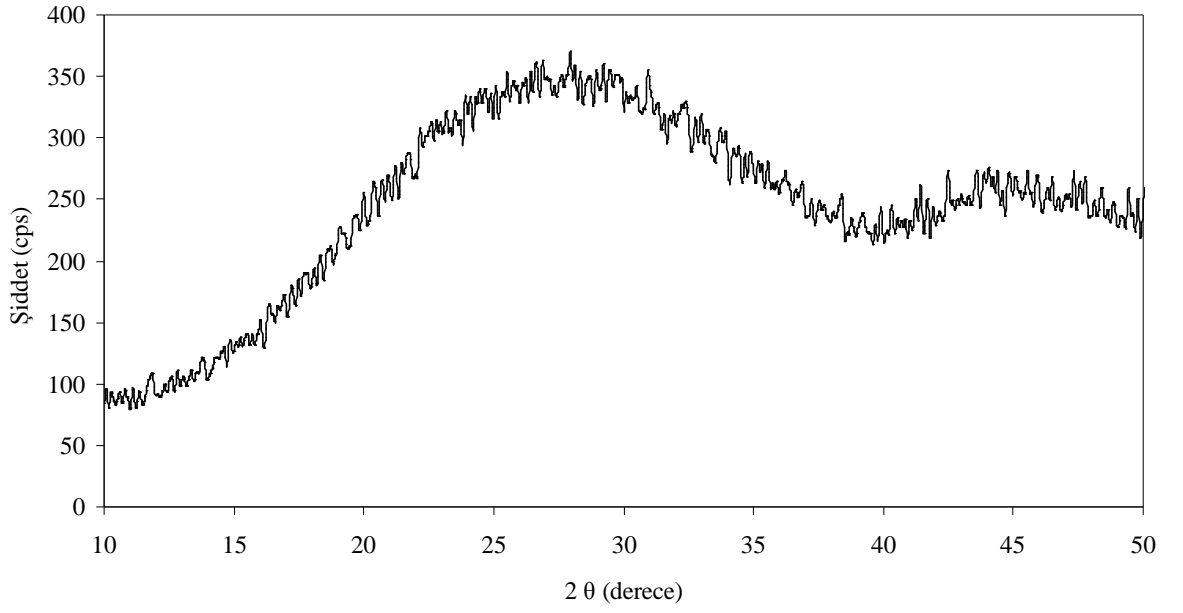
3.1.3.2. Tozların faz analizleri

Üretilen içi boş veya dolu küresel partiküllerin cam yapılı olmaları bu çalışmanın temel hedefini oluşturmaktadır. Bu amaçla üretilen tozların fazları XRD ve FTIR ile belirlenmiştir.

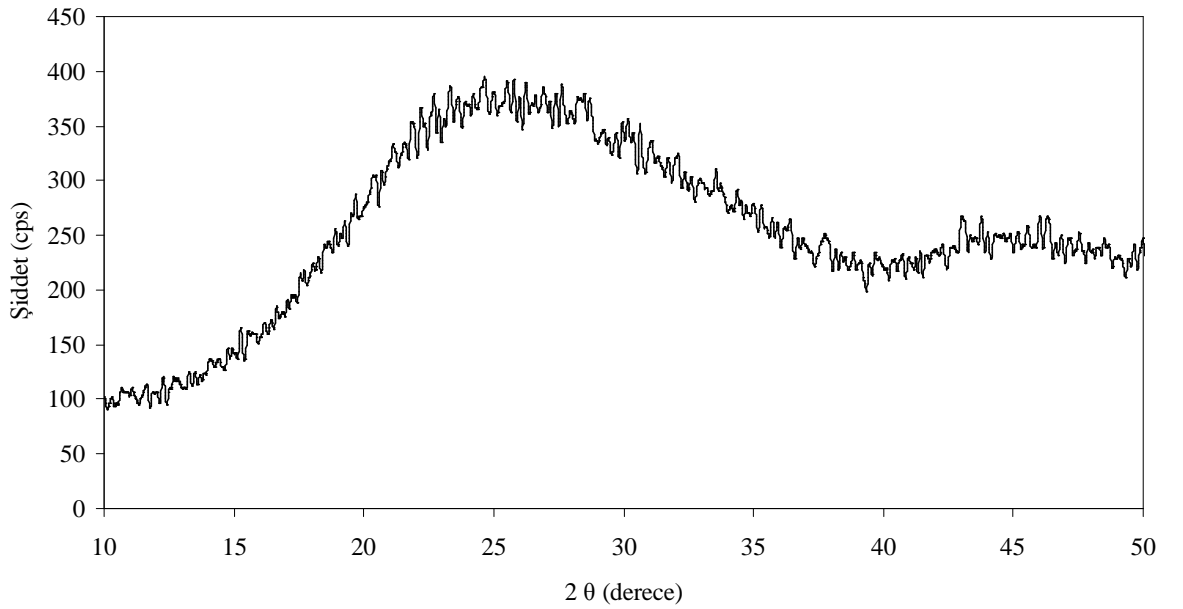
Bu tozların XRD analizleri Şekil 3.15a-h'de ve FTIR analizleri de Şekil 3.16'da verilmiştir. Şekil 3.15a-h'de görüldüğü gibi üretilen tozlar amorf yapıdır. Kompozisyondaki SiO₂ miktarı düşük olduğunda XRD grafiğinde iki farklı tepe vermektedir. Bu tepelerden ilkinin orta noktasının 30° civarında bulunduğu ve tepenin oldukça geniş olduğu görülmektedir. Bu tepenin yanında bulunan küçük tepenin orta noktası ise yaklaşık 45°'dedir. Kompozisyondaki SiO₂ miktarının % 63,77'nin üzerine çıkması ile birlikte orta noktası 30° civarında bulunan tepenin orta noktasının sola (düşük 2 teta değerlerine) doğru kaydığı ve genişliğinin de azaldığı görülmektedir. Bunun yanında küçük olan ikinci tepede SiO₂ artışı ile kaybolmaktadır. XRD grafiği karakteri literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında, kompozisyondaki SiO₂ oranı düşük olan tozlara ait grafik cam tozları [103], yüksek olan tozlara ait grafik ise cam olmayan amorf silika ile [104] benzerlik göstermektedir.



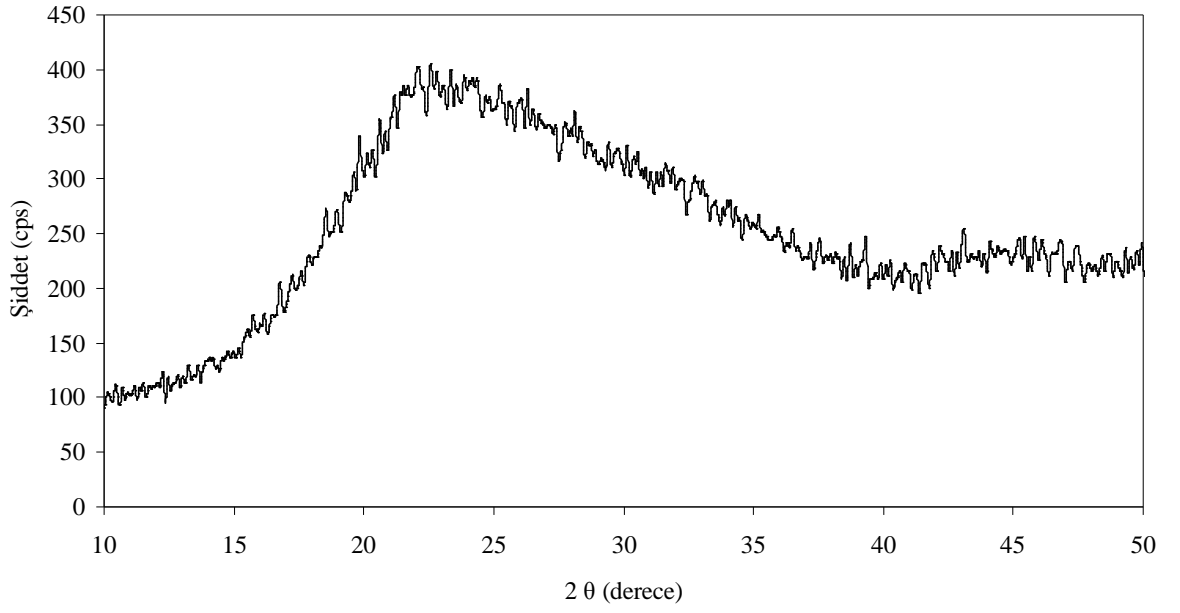
Şekil 3.15a: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 46,25 olan tozun XRD analizi.



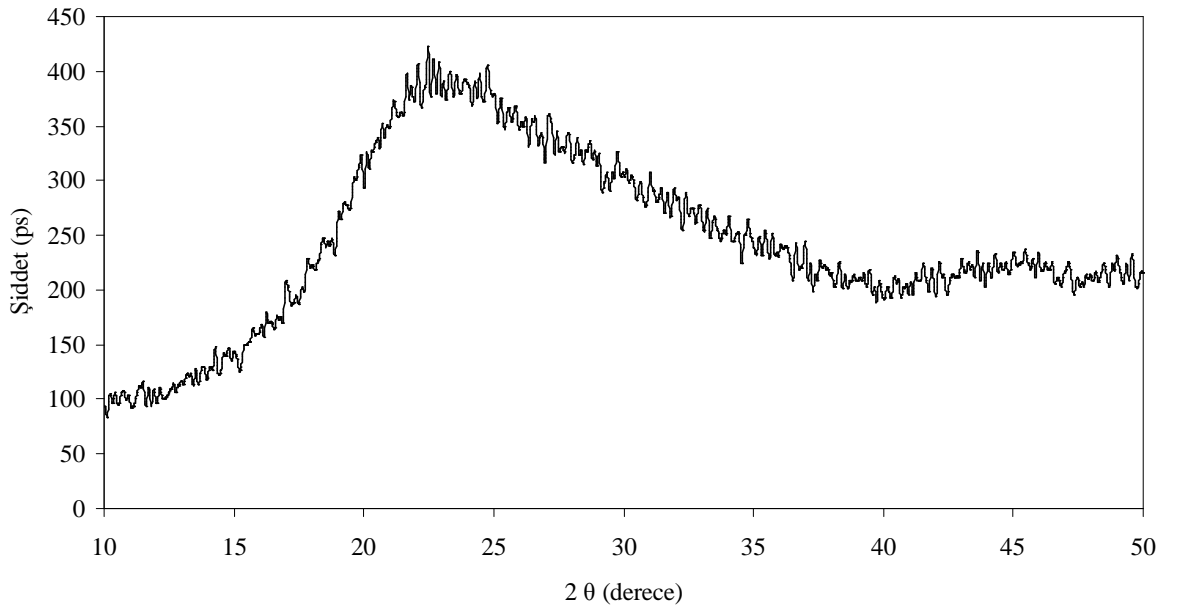
Şekil 3.15b: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 63,77 olan tozun XRD analizi.



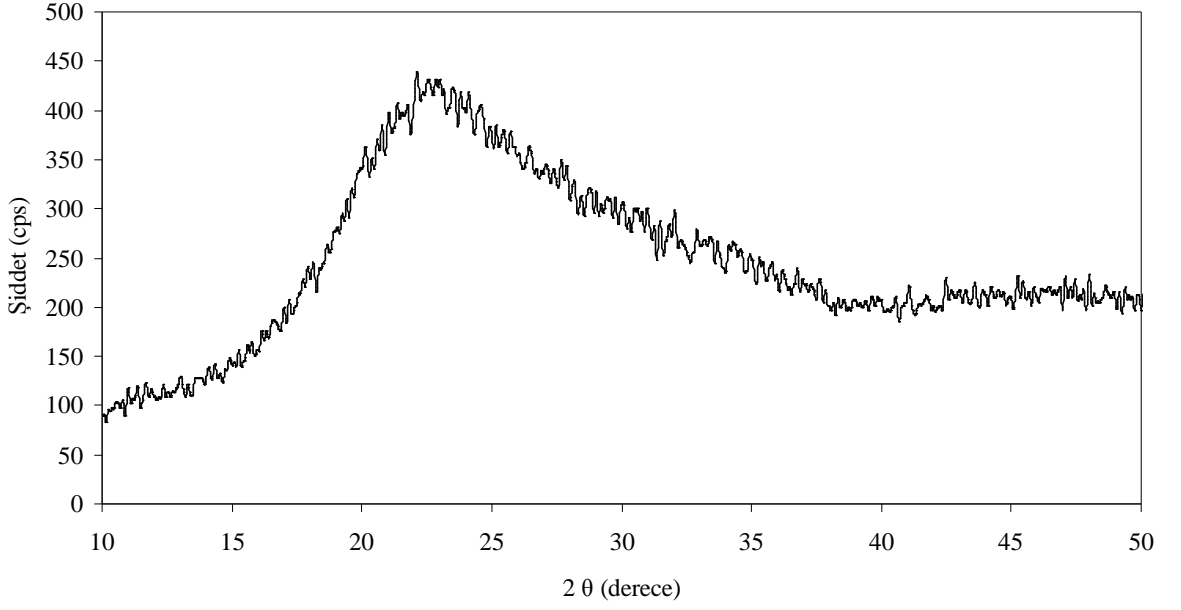
Şekil 3.15c: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 68,25 olan tozun XRD analizi.



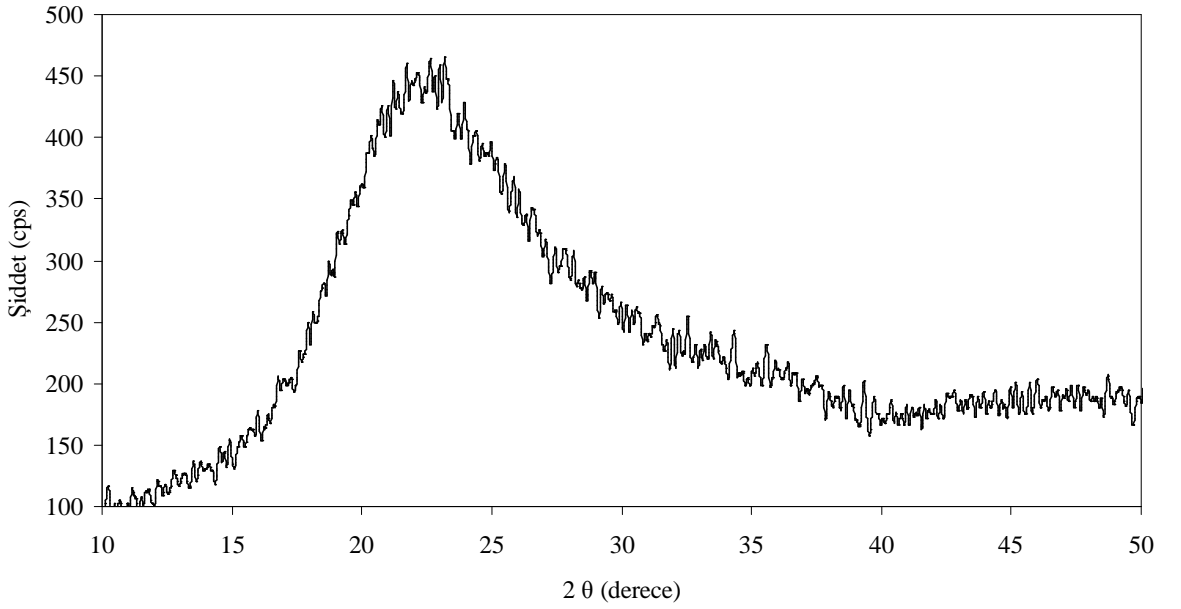
Şekil 3.15d: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 71,75 olan tozun XRD analizi.



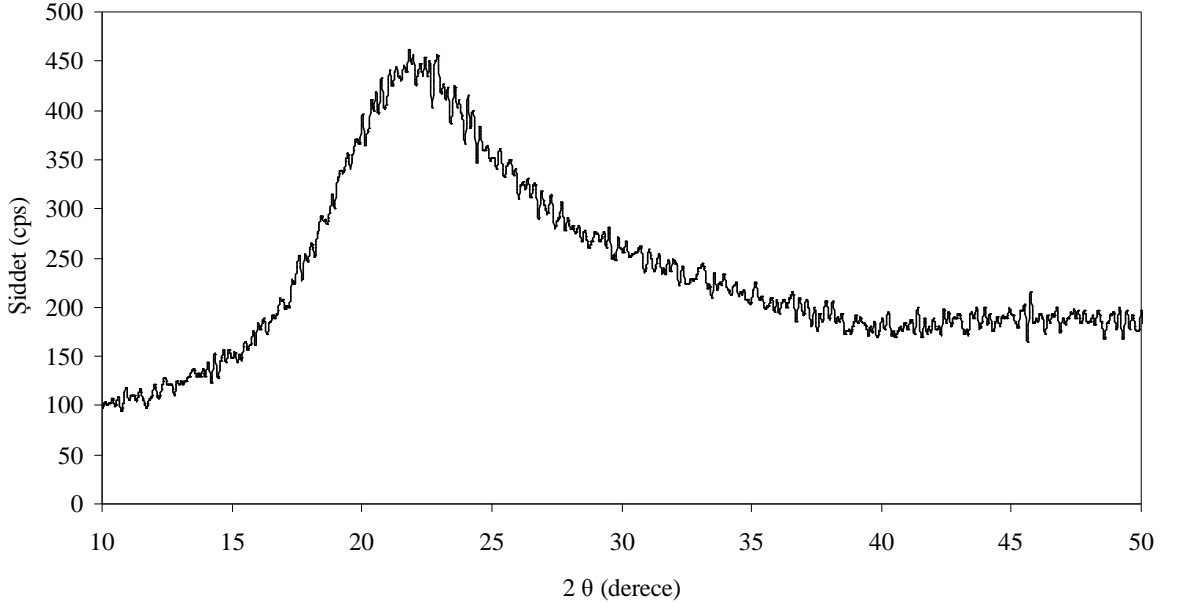
Şekil 3.15e: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 75,02 olan tozun XRD analizi.



Şekil 3.15f: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 78,05 olan tozun XRD analizi.



Şekil 3.15g: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 91,42 olan tozun XRD analizi.

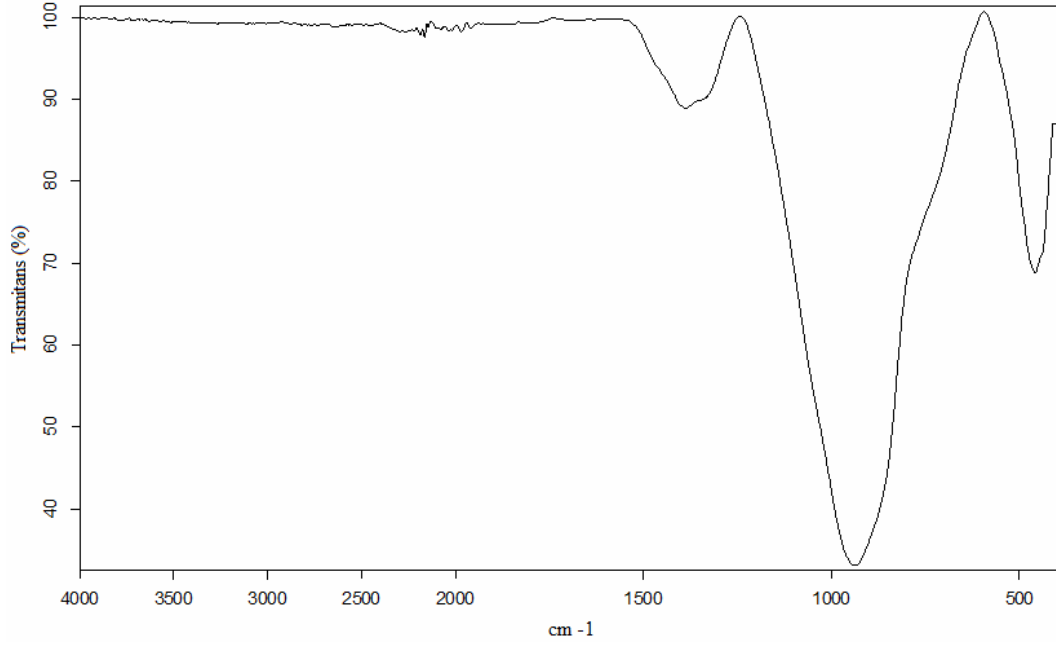


Şekil 3.15h: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 100 olan tozun XRD analizi.

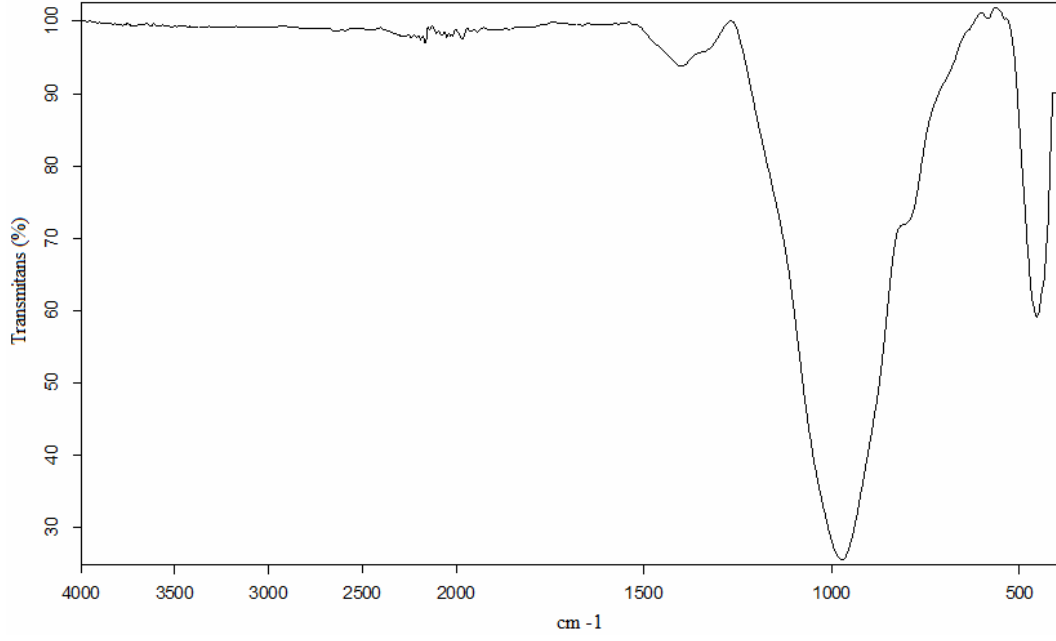
Üretilen tozlardan içeriği tamamen silika olan malzeme amorf yapılıdır. Bu sonuç şu şekilde değerlendirilmektedir; bilindiği üzere silikanın ergime derecesi yaklaşık 1713°C'dir ve 1200°C'de eriyerek cam yapı kazanması mümkün gözükmemektedir. Bunun yanında, SiO₂ miktarı en az (ağırlıkça % 46,25) olan kompozisyonun ötektik sıcaklığı 600°C'den düşüktür (Bkz Şekil 2.2). Dolayısıyla bu malzemenin 1200°C'de eriyerek cam haline dönüşmesi mümkündür. Her iki tozun XRD grafiklerinin amorf olmasının yanında şekil ve karakterlerinin farklı olmaları bu tozların faz yapılarının daha ayrıntılı değerlendirilmesinin gerektiğini ortaya koymaktadır.

Şekil 3.16a-g'de yukarıda bahsedilen tozların FTIR analizi sonuçları görülmektedir. Grafiklerde 470, 1000 ve 1400 cm⁻¹ civarında olmak üzere 3 temel pik bulunmaktadır. Bu piklerden 470 cm⁻¹ civarında olan pik Si-O-Si ve O-Si-O eğilme titreşimlerine aittir. Diğer piklerden başlangıç noktası ve bitiş noktaları sırası ile 600 cm⁻¹ ve 1200 cm⁻¹ civarında ve orta noktası 1000 cm⁻¹ civarında bulunan pik oldukça büyük bir pik olup, birden fazla titreşimin bu pikte çakıştığı düşünülmektedir. Bunlar SiO₄⁻ tetrahedrası köprü olmayan oksijen (NBO) gerilme titreşimi (1000 cm⁻¹), Si-O-B eğilme titreşimi (679 cm⁻¹), BO₄ tetrahedrasındaki B-O gerilme titreşimi (900 cm⁻¹) ve BO₃ üçgeninin köprü oksijenlerinin (BO) gerilme titreşimi (1040 cm⁻¹). Son pik ise, 1400 cm⁻¹ civarında bulunan olup, bu pik BO₃ üçgeni köprü olmayan oksijen (NBO) gerilme titreşimine aittir [105]. Kompozisyondaki SiO₂ oranının ağırlıkça

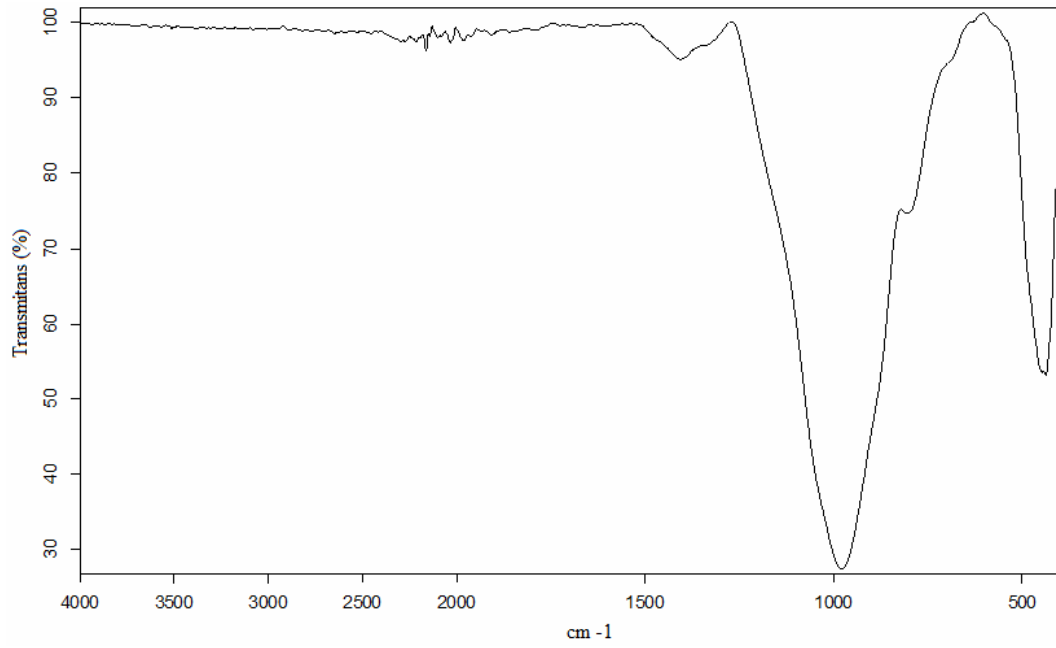
% 63,77'nin üzerinde olduğu tozlarda görülen 792 cm^{-1} civarındaki pik oldukça dikkat çekicidir. Bu pik SiO_2 miktarı ağırlıkça % 63,77'den az olan tozlarda yok iken, fazla olan tozlarda bulunmaktadır ve pikin şiddeti SiO_2 miktarının artması ile artmaktadır. Bu pik aynı zamanda klasik ergitme tekniği ile üretilen cam tozda da bulunmamaktadır (Şekil 3.17). Bu pik şekil 3.18'den de görüleceği gibi alfa kristobalit fazında vardır.



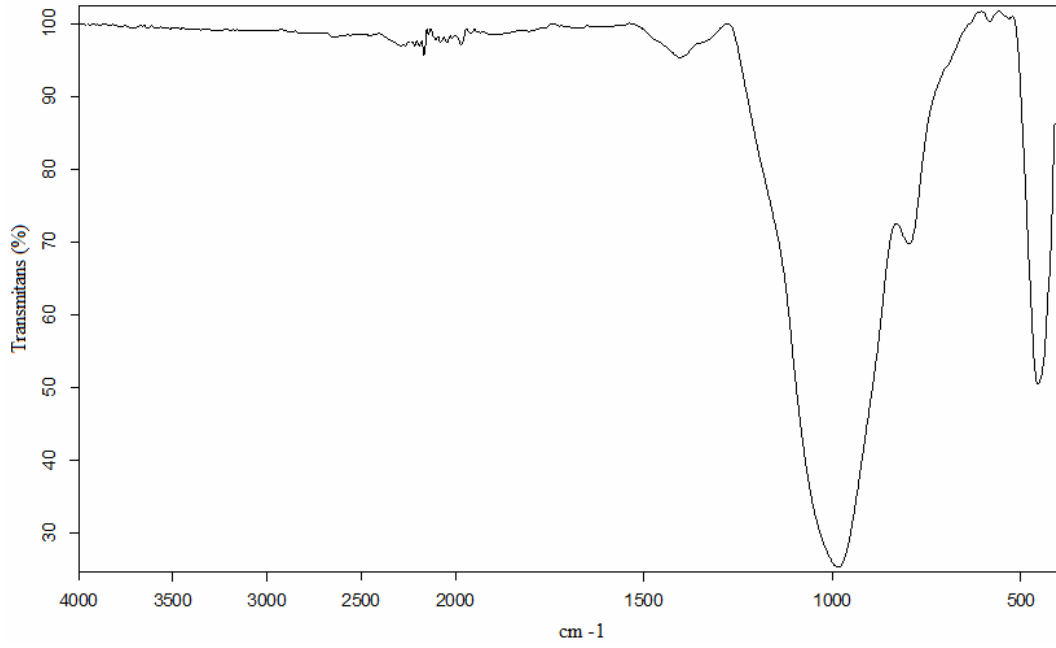
Şekil 3.16a: Kompozisyondaki SiO_2 miktarı ağırlıkça % 46,25 olan tozun FTIR analizi.



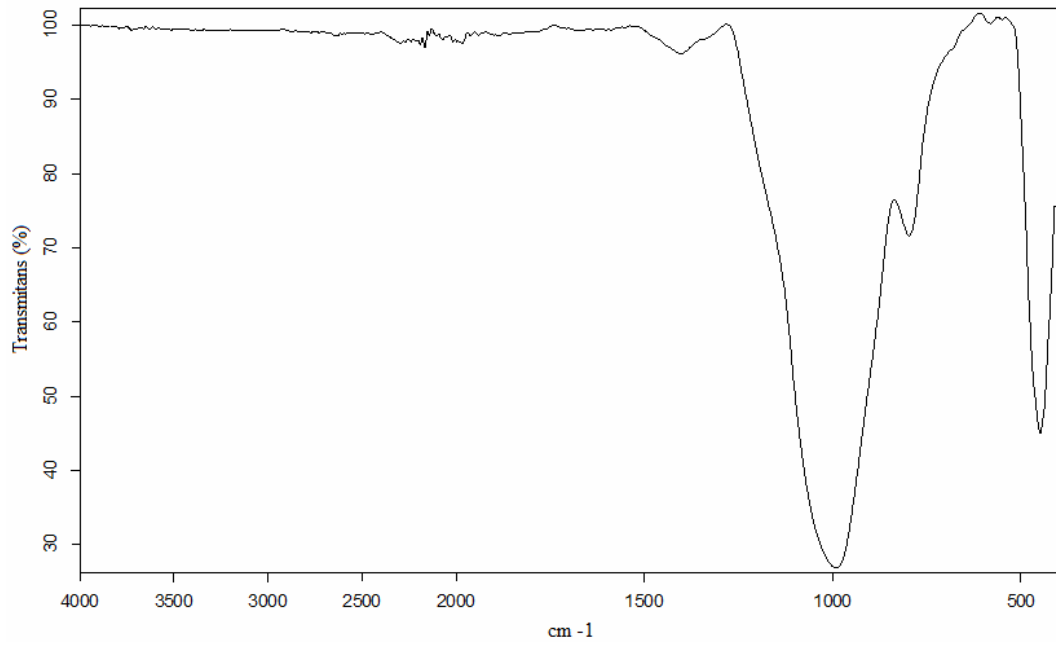
Şekil 3.16b: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 63,77 olan tozun FTIR analizi.



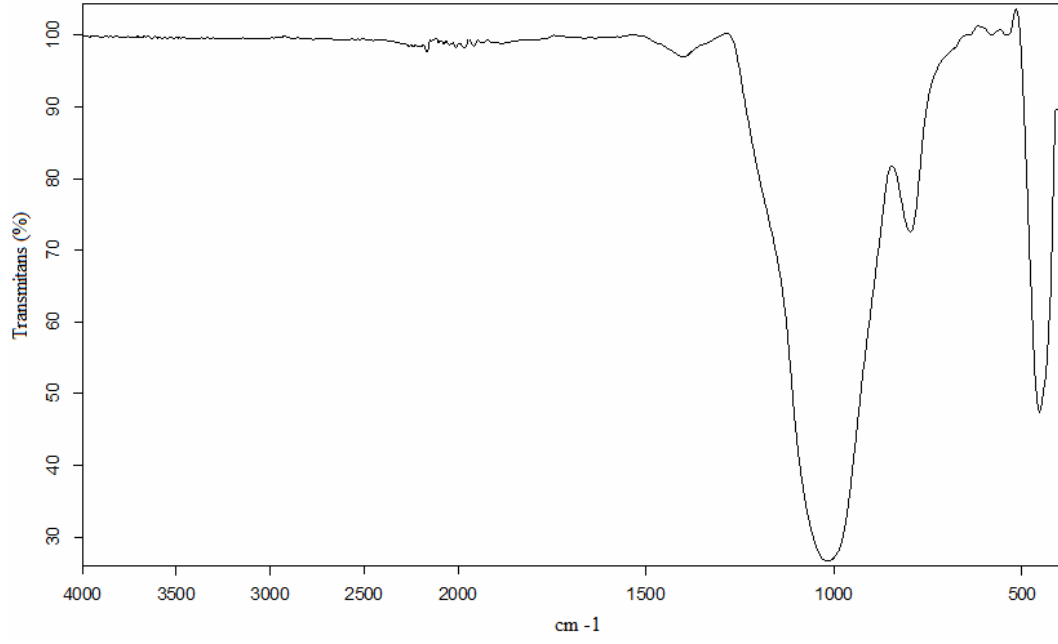
Şekil 3.16c: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 68,25 olan tozun FTIR analizi.



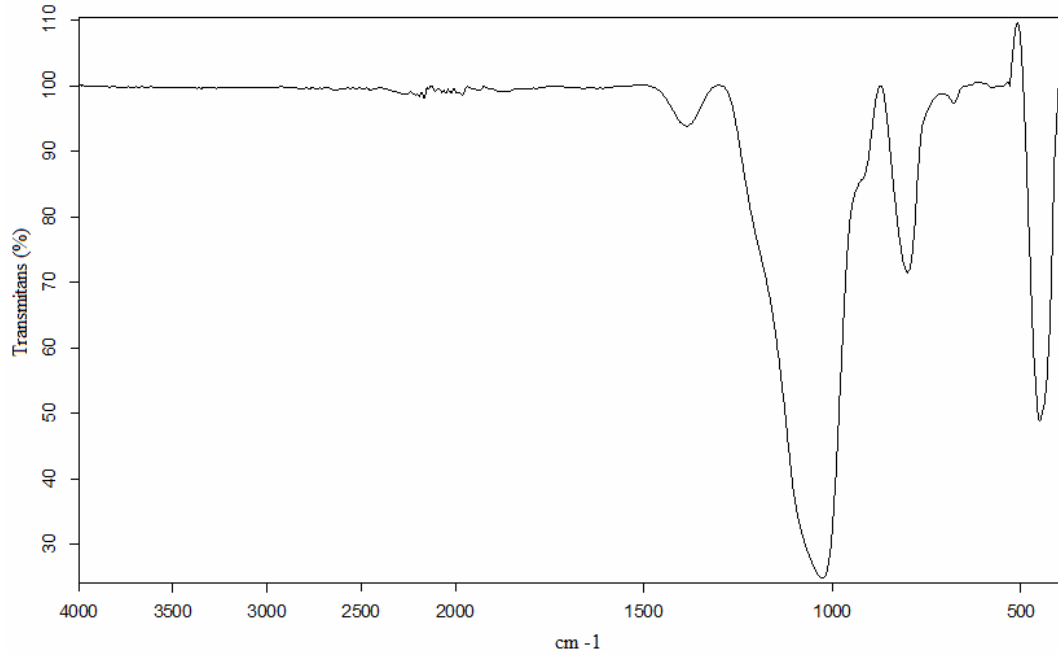
Şekil 3.16d: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 71,75 olan tozun FTIR analizi.



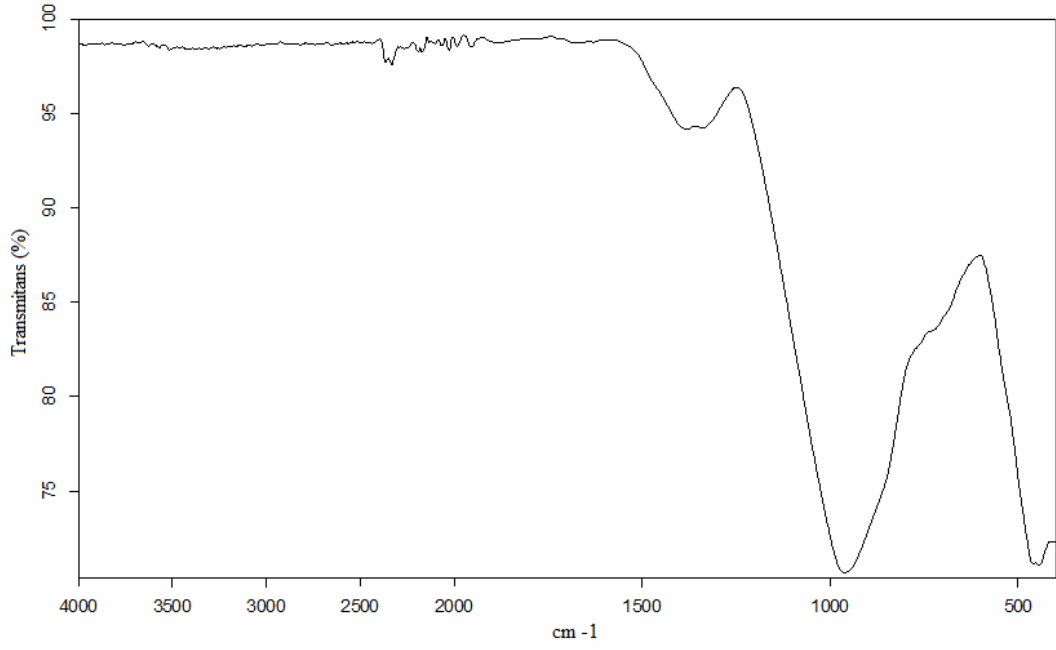
Şekil 3.16e: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 75,02 olan tozun FTIR analizi.



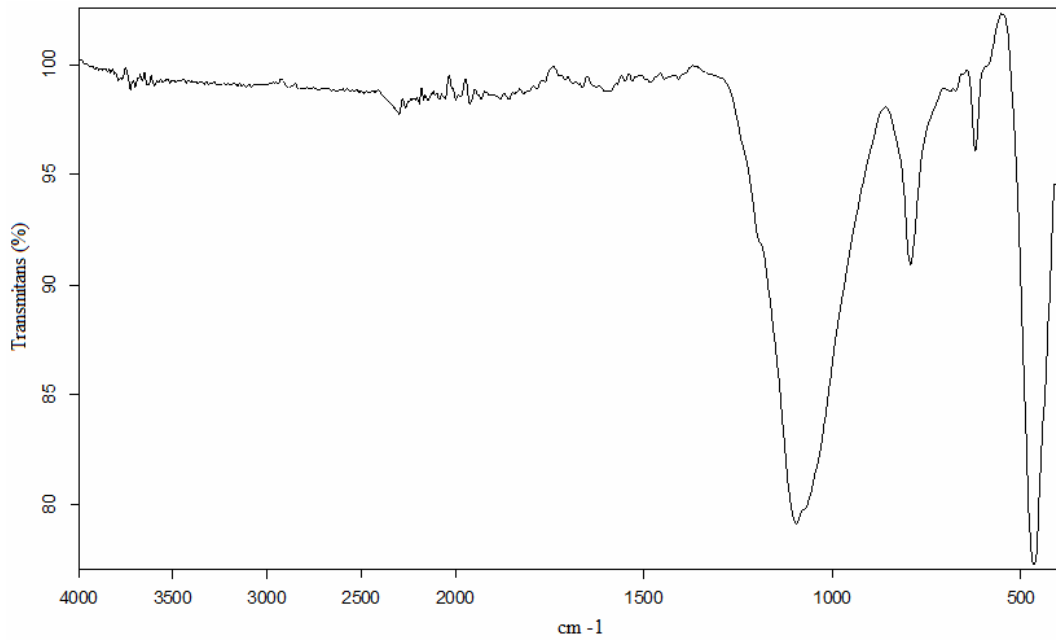
Şekil 3.16f: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 78,05 olan tozun FTIR analizi.



Şekil 3.16g: Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 100 olan tozun FTIR analizi.



Şekil 3.17: Klasik ergitme tekniği ile üretilen cam tozun (SiO₂ ağırlıkça % 46,25) FTIR analizi.

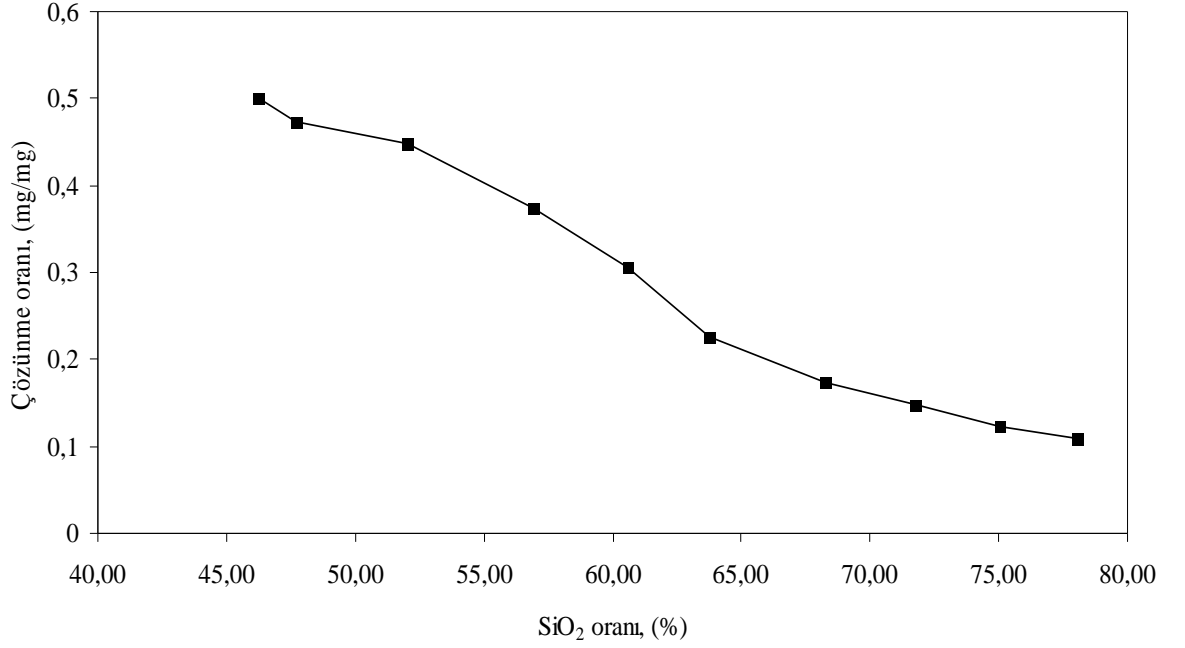


Şekil 3.18: Alfa-kristobalit tozun FTIR analizi (referans malzeme).

Yukarıda bahsedilen tozların XRD analizlerinde bu tozların tamamen amorf oldukları ve kristal faz içermedikleri görülmüştür (Bkz Şekil 3.15a-h). Buna karşılık, az miktardaki alfa kristobalit veya kristallenmesi tamamlanmayan kristobalit benzeri yapıların XRD analizi ile görülemediği buna karşılık FTIR analiz ile bu yapıların tespit edildiği konusunda literatürde bilgiler mevcuttur [106]. Yukarıdaki sonuçlar ışığında ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile 1200°C’de üretilen tozlardan, SiO₂ miktarı % 63,77 ve daha düşük olanların cam oldukları, daha fazla olanların ise cam fazın yanında alfa kristobalit veya kristobalit benzeri yapılar içerdikleri düşünülmektedir.

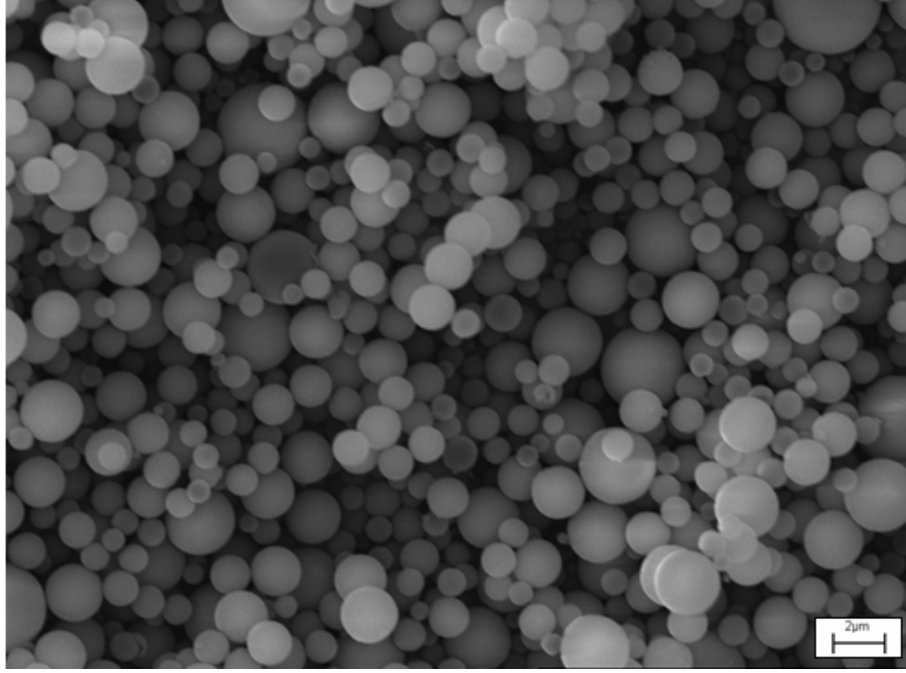
3.1.3.3. Tozların çözünürlükleri

Farklı SiO₂ miktarlarında üretilen tozların kimyasal kompozisyondaki SiO₂ miktarına göre çözünürlük oranları Şekil 3.19’da görülmektedir. Kompozisyondaki SiO₂ miktarı en düşük olduğunda (ağırlıkça % 46,25), üretilen tozların kimyasal dirençleri oldukça düşüktür. Bu tozların 300 saat sonunda çözünme oranı (çözünen katyon/toplam katyon) yaklaşık 0,5’dir. Bu oran, SiO₂ oranı % 63,77 olan kompozisyon için 0,226 ve %78,05 olan kompozisyon için ise 0.108’dir. Kompozisyondaki SiO₂ oranının kimyasal dayanım üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Kompozisyondaki SiO₂ oranının artması, diğer bileşenlerin (Na₂O ve B₂O₃) azalması anlamına gelmektedir. Kimyasal kompozisyondaki Na₂O ve B₂O₃ miktarının azalmasının üretilen tozların kimyasal dayanımı arttırdığı bilinmektedir.



Şekil 3.19: Üretilen tozların 300 saat süre ile sulu ortamda tutulması sonucu tozlarda meydana gelen çözünme.

Şekil 3.20’de sulu ortamda 300 saat çözünme testine tabi tutulmuş tozun (SiO₂ % 46.25) mikroskop görüntüsü verilmiştir. Burada çözünme işlemi sonrasında tozların yapısında bir değişiklik gözlenmemektedir, bunun anlamı kompozisyondaki Na₂O ve B₂O₃ bileşenlerinin seçimli olarak çözünmediği, çözünmenin partikülün tamamında hacimsel olarak gerçekleştiği şeklindedir. Bu durum, kullanılan oksitlerin mikroyapı içerisinde homojen olarak dağıldıklarını göstermektedir. Bu oksitlerin homojen dağılmadıkları durumlarda, çözünme bölgesel olduğu ve çözünme işlemi sonucunda tozlarda gözenekli yapının oluştuğu konusunda literatür de bilgiler bulunmaktadır [107-108].

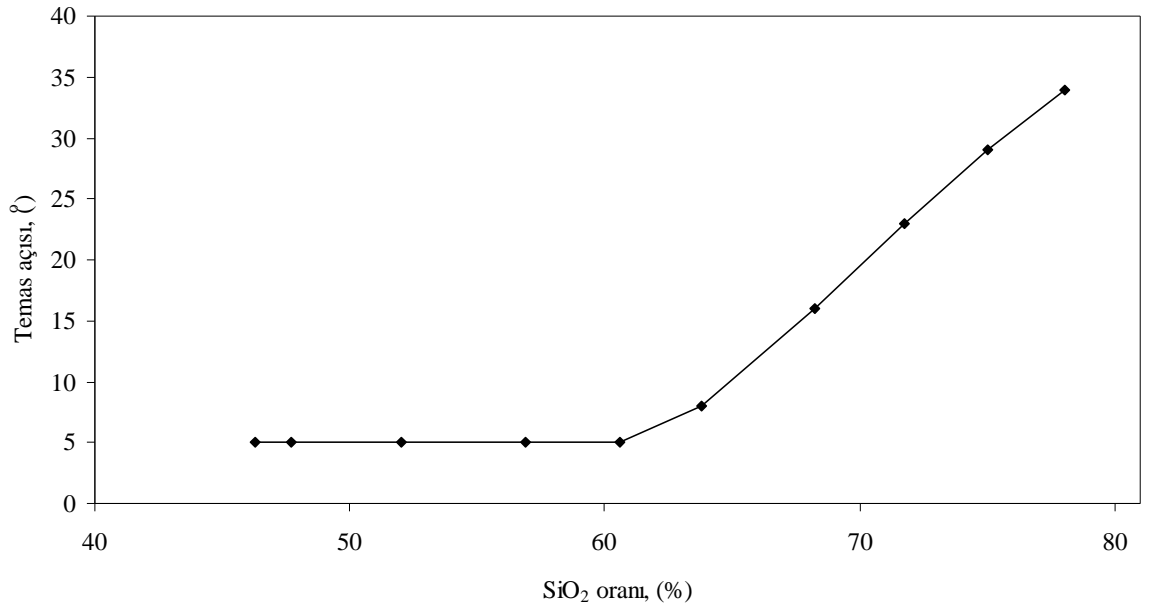


Şekil 3.20: Silika miktarı ağırlıkça % 46.25 olan tozların 300 saat süre ile sulu ortamda çalkalanması sonrasında bu tozların SEM görüntüsü.

3.1.3.4. Tozların hidrofilitikleri

Üretilen tozların su ile temas açısı ince tabaka ıslatma (Thin Layer Wicking-TLW) yöntemiyle araştırılmıştır. Bu yöntemde doğrudan öğütülmüş seramik tozları bir cam yüzeyde kurutulur ve bu malzemede suyun yükselmesi gözlenir. Bu işlemin yapılabilmesi için cam yüzeyde yayılan tozun suyunun uzaklaşması ile burada belirli bir tutunmayı sağlaması gerekmektedir. Bu tutunma ayrıca malzeme suya daldırıldığında da dağılmadan kalmalıdır. Bu çalışmada, cam yüzeye kaplanan küresel tozların su içerisine girdiklerinde dağılım, paketlenmesini değiştirmemesi için küresel tozlar kurutma sonrası bir ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Burada uygulanan ısı miktarı tozların yapısını bozmayacak, ancak cam yüzeyde tutunmalarını sağlayacak değerde seçilmiştir. Bu sıcaklığın belirlenmesine yönelik yapılan çalışmada seçilen toz silika miktarı ağırlıkça % 63.77 olan malzemedir. Böylece bulunan sıcaklık diğer tozların ısıtılmasında da başarı ile kullanılmıştır. Isıl mikroskop ile belirlenen sıcaklık değerinin 610°C olduğu görülmüş ve ön testler yapılarak bu sıcaklıkta ne kadar süre ile ısıtmanın yapılacağı belirlenmiştir. Bu sıcaklık değerinde 30 dakika ısıtılması tozları cam yüzeye tutunmasını sağlamaktadır.

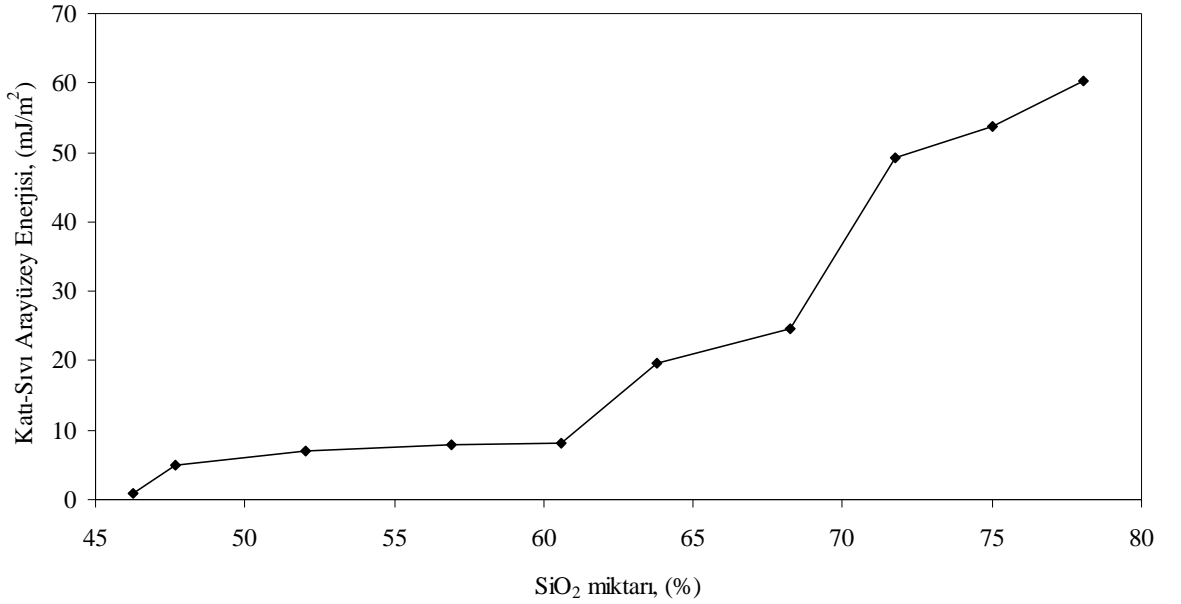
Üretilen tozların SiO_2 oranına göre Washburn eşitliği (Bkz Eşitlik 1.5) kullanılarak hesaplanan su ile temas açıları Şekil 3.21’de görülmektedir. Kompozisyondaki SiO_2 miktarı ağırlıkça % 46,25 - 60,57 arasında olan tozların temas açıları arasında belirgin bir fark yoktur ve bu açı $5-6^\circ$ civarında olmaktadır. Kompozisyondaki SiO_2 oranının ağırlıkça % 60,57’nin üzerine çıkması temas açısını arttırmaktadır. Bu oran % 63,77 olduğunda temas açısı 8° olmaktadır. Kompozisyondaki SiO_2 oranının daha da artırılması ile birlikte temas açısı hızla artmakta olup, SiO_2 oranının ağırlıkça % 68,25 olduğunda, temas açısı 16° ’ye ve % 78,05 olduğunda ise 34° ’ye çıkmaktadır. Bu sonuçlara göre üretilen tozlardan kimyasal kompozisyonundaki SiO_2 oranı ağırlıkça % 63,77 ve daha düşük olanlar tozlar süperhidrofilik olarak tanımlanabilmektedir.



Şekil 3.21: Üretilen tozların içerdikleri silika miktarına göre sahip oldukları su ile temas açıları.

Malzemelerin su ile temas açılarını etkileyen genelde iki temel parametre vardır. Bunlardan ilki katı-sıvı arayüzey enerjisi, diğeri ise su ile temas eden yüzeyin pürüzlülüğüdür. Yüzey pürüzlülüğünün artması temas açısının artmasına neden olmaktadır [22]. Yukarıda ki tozların kimyasal kompozisyonlarında bulunan SiO_2 miktarının üretilen tozların yüzey pürüzlülükleri üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı, üretilen tozların elektron mikroskop görüntülerinden anlaşılmaktadır; tozlar tam küresel şekilli ve yüzeyleri de pürüzsüzdür.

(Bkz Şekil 3.9). Bu durumda kompozisyondaki SiO_2 miktarının artması ile birlikte temas açısının artma sebebi yüzey pürüzlülüğü olmadığı anlaşılmaktadır. Bu durumda temas açısının artma sebebi, katı-sıvı ara yüzey enerjisinin kompozisyondaki SiO_2 miktarı ile değişimi olmalıdır. Bu düşüncenin deneysel bulgularla desteklenmesi amacı ile farklı SiO_2 oranlarına sahip tozlar için su ile oluşturdukları arayüzey enerjileri OCG eşitliğinden (Bkz Eşitlik 1.8) faydalanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 3.22’de verilmiştir. Buradan da görüleceği gibi arayüzey enerjileri kompozisyondaki SiO_2 oranı ağırlıkça % 63,77’nin üzerine çıktığında artmaktadır. Dolayısı ile arayüzey enerjisinin artması ile temas açısının artacağı Young eşitliğinden (Bkz Eşitlik 1.4) açıkça görülmektedir.



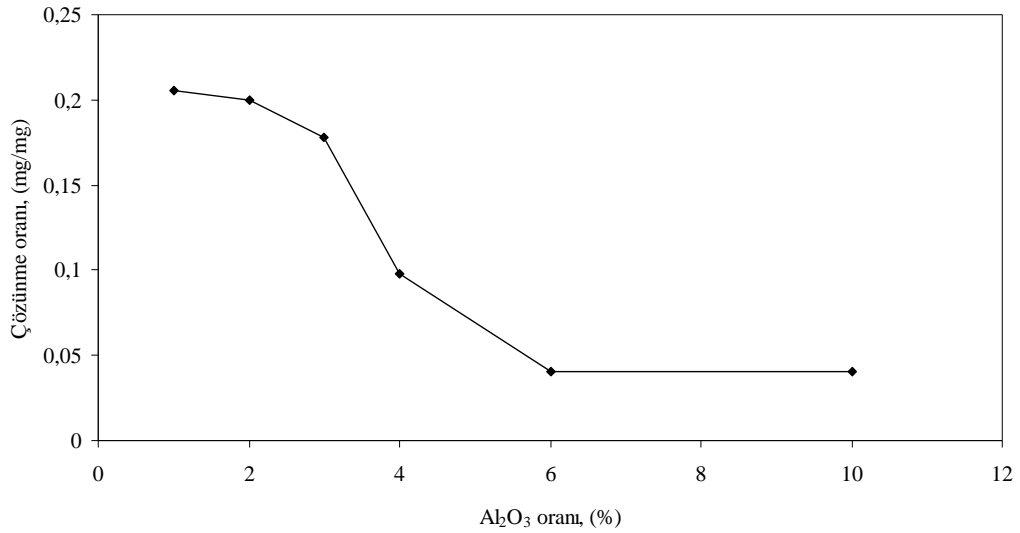
Şekil 3.22: Kompozisyondaki SiO_2 oranı ile katı-sıvı arayüzey enerjisi arasındaki ilişki

3.1.3.5. Tozların Al_2O_3 katkısı ile kimyasal dirençlerinin arttırılması

Literatür bilgilerinde camların kimyasal dayanımının arttırılmasında genellikle iki değerlikli oksitler (CaO , MgO ve BaO gibi) ile Alüminyum oksidin (Al_2O_3) yaygın olarak kullanıldığı yer almaktadır [107]. Ancak Al_2O_3 camların kimyasal dayanımlarının arttırılmasında daha başarılıdır [109]. Dolayısı ile malzemenin hem süperhidrofilik özellikte hem de daha yüksek kimyasal dirençte üretilebilmesi için, toz üretim reçetesine Al_2O_3 ilavesi

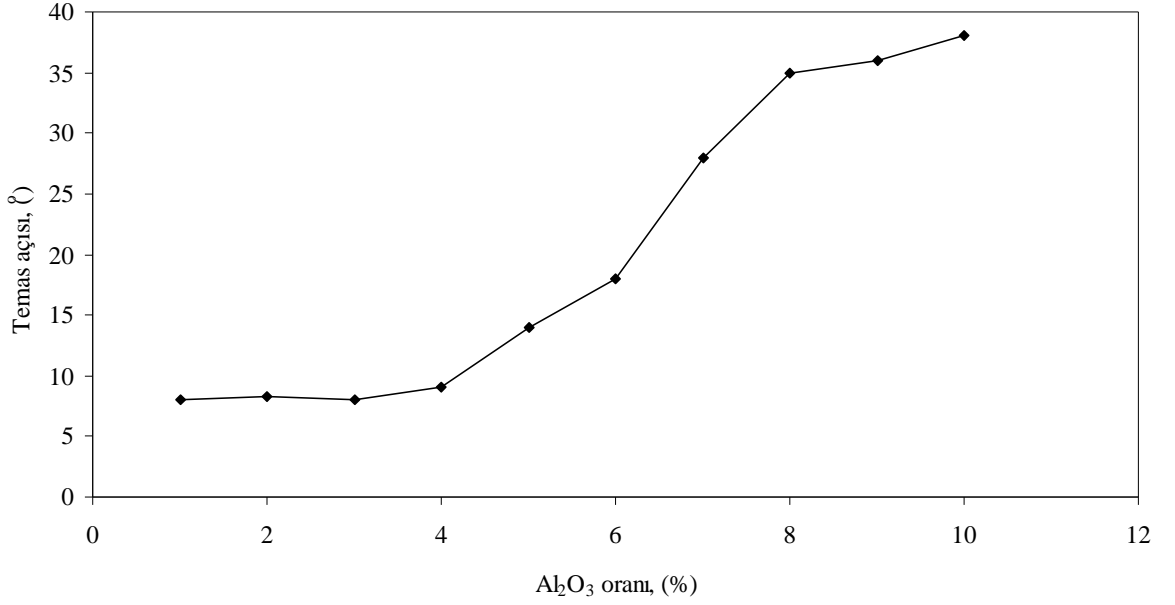
yapılmıştır. Ancak Al_2O_3 katkısının malzemenin hidrofilitik derecesi üzerinde etkisinin olacağı ve malzemenin su ile olan temas açısını düşüreceği tahmin edilmektedir. Bu kapsamda katılacak alümina miktarının belirlenmesi önem taşımaktadır.

Şekil 3.23’de ağırlıkça % 63,77 SiO_2 bulunduran kompozisyona farklı oranlarda (ağırlıkça % 1-10) Al_2O_3 katkıları ile üretilmiş tozların 300 saat sulu ortamda çalkalanması sonrasında tozlarda meydana gelen çözünme oranları görülmektedir. Kompozisyondaki Al_2O_3 oranının artması ile birlikte tozların kimyasal dayanımları da artmaktadır. Ancak bu oranın % 6’nın üzerine çıkmasının kimyasal dayanımı daha fazla arttırmadığı görülmüştür. Katkı oranı ağırlıkça % 4 olduğu kompozisyon ile elde edilen camların kimyasal dirençleri yaklaşık olarak 2.5 kat artmaktadır.



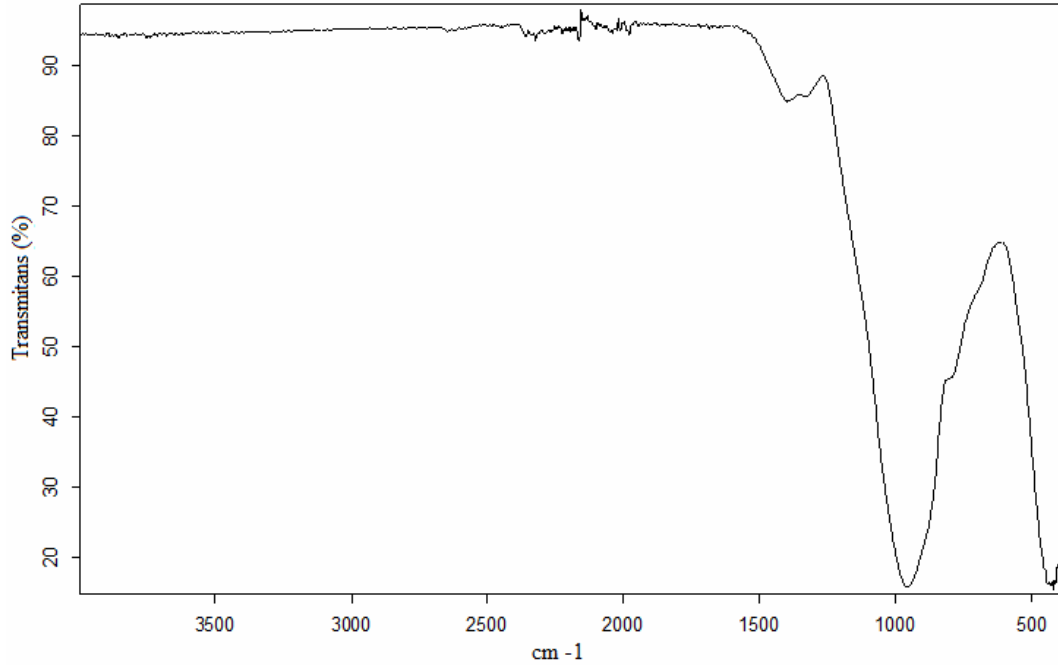
Şekil 3.23: SiO_2 oranı ağırlıkça % 63,77 olan kompozisyona farklı Al_2O_3 ilavesi ile elde edilmiş tozların 300 saat sulu ortamda çalkalanması sonrasında tozlarda ki çözünme oranı.

Şekil 3.24’de SiO_2 oranı ağırlıkça % 63,77 olan kompozisyona değişik oranlarda Al_2O_3 katkısı ile elde edilen tozların su ile yaptıkları temas açıları verilmiştir. Katkı oranının ağırlıkça % 4’ün üzerine çıkarılması ile birlikte, temas açısı 10 derecenin üzerine çıkmaktadır. Yukarıda elde edilen sonuçlar çerçevesinde malzemenin hem süperhidrofilik hem de yüksek kimyasal dayanımda üretilmesi için kompozisyondaki SiO_2 oranı % 63,77 ve Al_2O_3 oranının da % 4 olması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu kompozisyonda üretilen tozun çözünürlük oranı % 9 ve temas açısı da 8° dir.

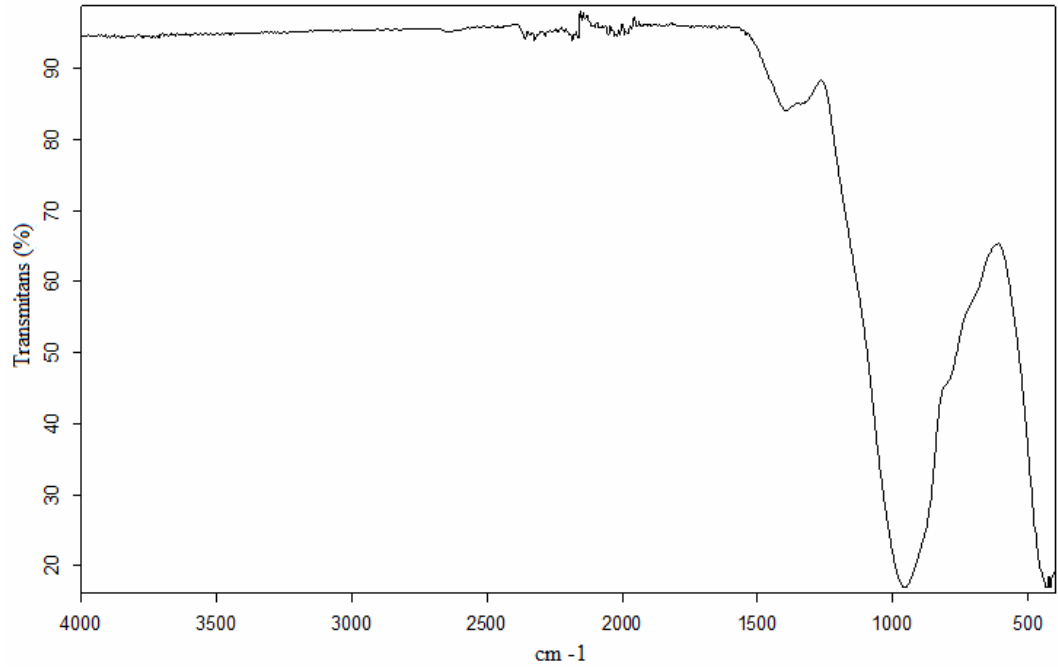


Şekil 3.24: SiO₂ oranı ağırlıkça % 63,77 olan kompozisyona farklı Al₂O₃ ilavesi ile elde edilmiş tozların su ile yaptıkları temas açıları.

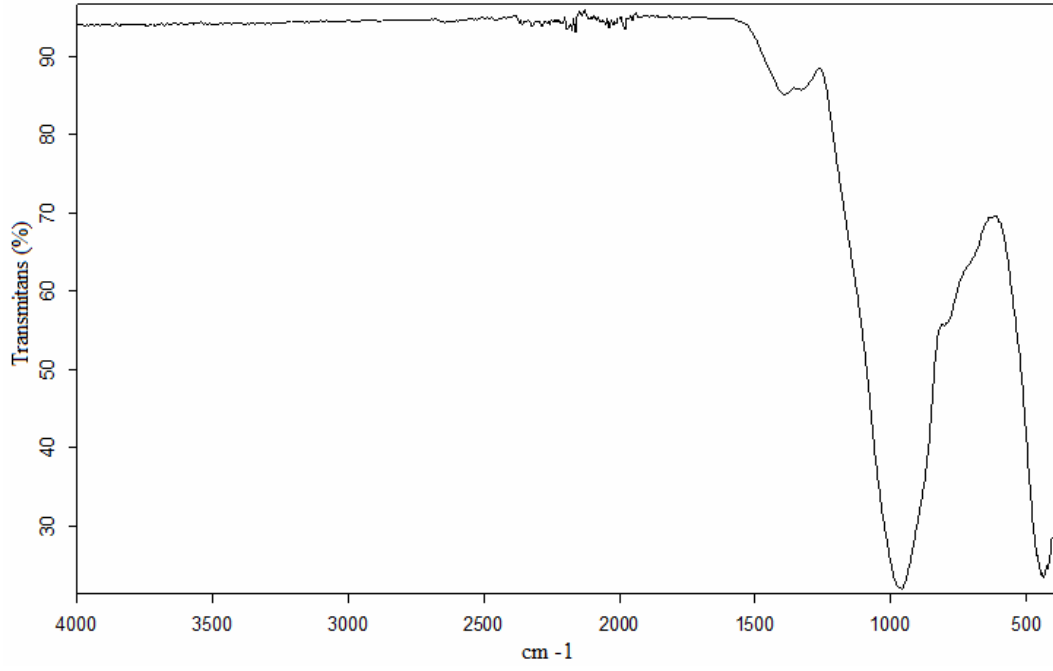
Kompozisyondaki Al₂O₃ miktarı ağırlıkça % 4'den daha fazla kullanıldığında temas açısının artma nedeninin cam faz içerisindeki kristallenmeler olabileceği düşünülmüştür. Buna benzer durum daha önce SiO₂ miktarı artışlarında tartışılmıştır. Bu amaçla kompozisyona farklı miktarlarda Al₂O₃ katılarak üretilen tozların FTIR ile faz analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.25a-f'de verilmiştir. Kompozisyondaki Al₂O₃ oranı ağırlıkça % 4'ün üzerine çıktığında 700 cm⁻¹'de bir pik ortaya çıkmaktadır. Bu pik Al₂O₃'nın Al-O titreşimine ait karakteristik pikedir [110]. Temas açısının artma sebebi, daha önce SiO₂ miktarının artışı ile temas açısının artma sebebi ile benzerdir. Ancak burada kristalleşme Al₂O₃ olarak meydana gelmektedir.



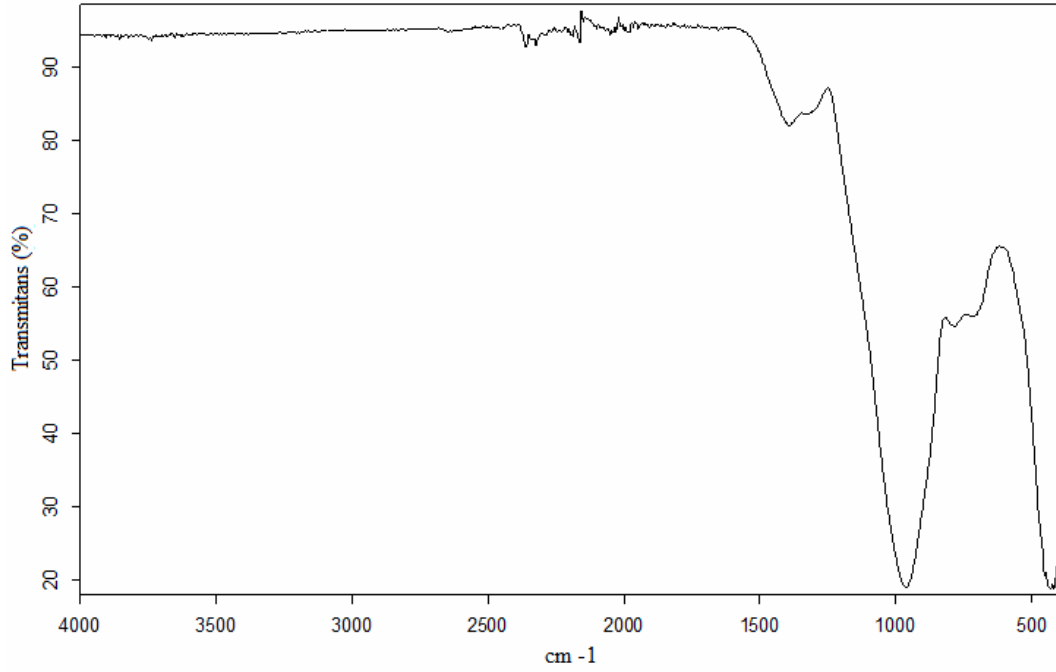
Şekil 3.25a: Kompozisyonundaki Al₂O₃ miktarı ağırlıkça % 1 olan tozuz FTIR analizi.



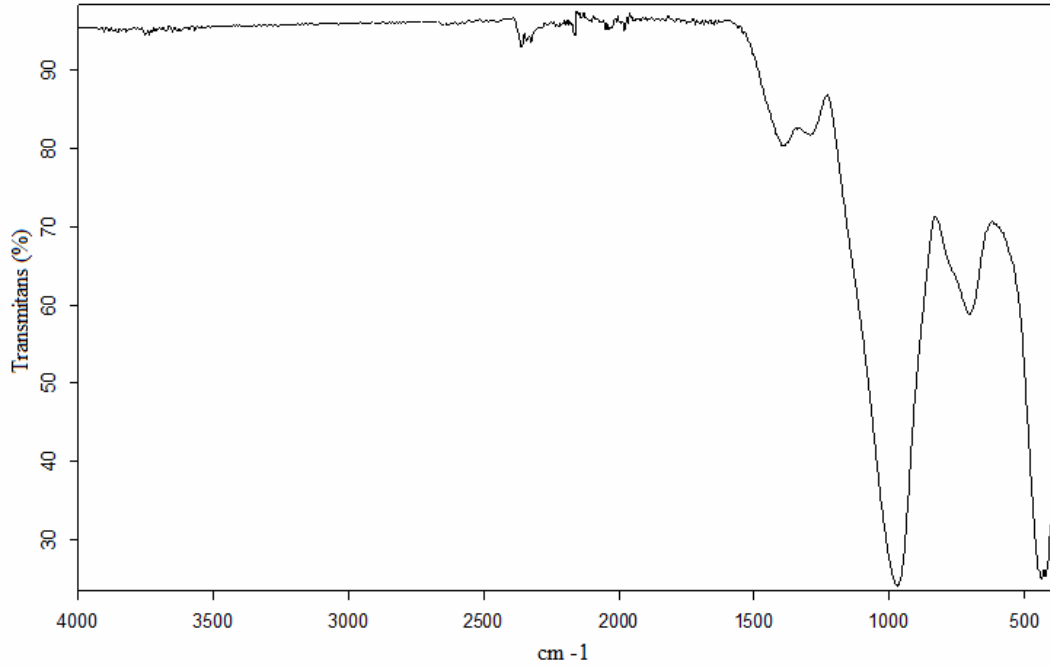
Şekil 3.25b: Kompozisyonundaki Al₂O₃ miktarı ağırlıkça % 2 olan tozuz FTIR analizi.



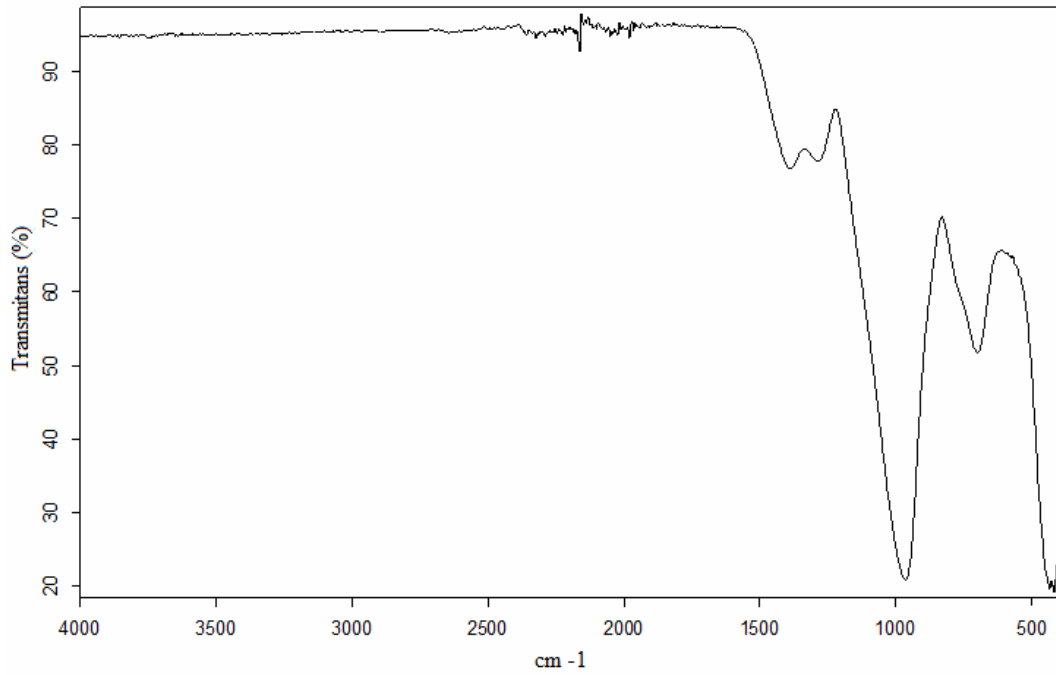
Şekil 3.25c: Kompozisyonundaki Al₂O₃ miktarı ağırlıkça % 3 olan tozuz FTIR analizi.



Şekil 3.25d: Kompozisyonundaki Al₂O₃ miktarı ağırlıkça % 4 olan tozuz FTIR analizi.



Şekil 3.25e: Kompozisyonundaki Al₂O₃ miktarı ağırlıkça % 6 olan tozuz FTIR analizi.



Şekil 3.25f: Kompozisyonundaki Al₂O₃ miktarı ağırlıkça % 10 olan tozuz FTIR analizi.

3.1.3.6. Sonuc

Bu bölümde ultrasonik spreylendirme yöntemiyle küresel şekilli sodyum borosilikat toz üretiminde kompozisyondaki SiO₂ miktarının üretilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri araştırılmış ve sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

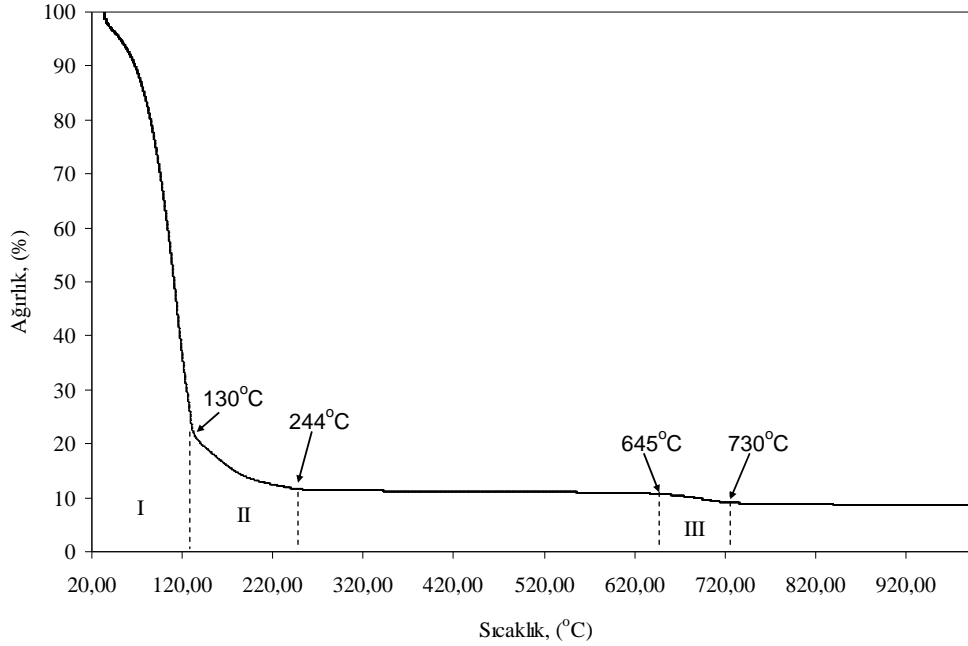
- (i) Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 56,89'dan fazla olduğunda üretilen tozların içleri boştur.
- (ii) Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça %91,42'den fazla olduğunda üretilen tozlar içleri boş ve partiküller kırılmıştır.
- (iii) Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 63,77'den az olduğunda üretilen tozlar cam yapıdadırlar.
- (iv) Kompozisyondaki SiO₂ miktarı ağırlıkça % 63,77'den fazla olduğunda cam yapı içerisinde alfa kristobalit benzeri yapılar vardır. Ancak bu yapılar ancak FTIR analiz ile belirlenebilmektedir. XRD analizinde yapı tamamen amorf gözükmemektedir.
- (v) Kompozisyondaki SiO₂ veya Al₂O₃ oranının artması, üretilen tozların kimyasal dayanımlarını arttırmaktadır.
- (vi) Kompozisyondaki SiO₂ oranı % 63,77 ve Al₂O₃ oranı da % 4'ün üzerinde kullanıldığında üretilen tozların temas açıları 10°'nin üzerine çıkmaktadır.
- (vii) Hem yüksek kimyasal dayanıma sahip hem de süperhidrofilik toz üretilmesi için kompozisyondaki SiO₂ oranı % 63,77'yi ve Al₂O₃ oranı da % 4'ü geçmemesi gerektiği belirlenmiştir.
- (viii) Kompozisyonunda % 63,77 SiO₂ ve % 4 oranında Al₂O₃ bulunan tozun temas açısı 8° ve çözünürlük oranı da 0,09'dur.
- (ix) Katkılar belirlenen bu oranların üzerinde kullanıldığında cam yapı içerisinde kristobalit ve Al₂O₃ fazlarında kristalleşmelere yol açmaktadır. Bu kristalleşme FTIR analizi ile karakterize edilebilmektedir, XRD analizi bu tanımlar için yeterli olmamaktadır.

3.1.4. Sodyum borosilikat cam tozların üretilmesinde reaktör sıcaklık gradyanının etkileri

Bu bölümde, yukarıdaki bölümlerde üretim şartları belirlenen süperhidrofilik, yüksek kimyasal dayanımlı ve küresel şekilli soyum borosilikat cam tozun (% 61.22 SiO₂, %17.23 Na₂O, % 17.54 B₂O₃ ve % 4 Al₂O₃) fazı, partikül şekli ve içinin doluluğu üzerine reaktör sıcaklık gradyanının etkisi araştırılmıştır.

3.1.4.1. Tozların şekilleri ve içlerinin doluluğu

Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile üretilen tozların özellikleri reaktör sıcaklığı ve sıcaklık gradyanı ile değişmektedir. Reaktör sıcaklığı daha çok üretilen tozların fazları üzerine etkili iken, sıcaklık gradyanı ise tozların şekilleri üzerine etkilidir. Aerosol damlacığın kuruma hızı fazla olduğunda aerosol damlacık etrafında bir kabuk tabakası oluşmakta ve bu şartlarda üretilen tozların içleri boş olmaktadır. Kabuk oluşum şartlarının belirlenebilmesi için aerosol damlacıkların üretildiği solüsyonun sıcaklık altında ağırlık değişimi DTA/TG yardımı ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.26: Tozun üretildiği solüsyonun sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi.

Grafikte ağırlık kaybının belirgin olduğu üç bölge bulunmaktadır. Bu bölgeler, (I) 20-130°C, (II) 130-244°C ve (III) 645-730°C arasında kalan bölgelerdir. İlk bölgenin sonunda (130°C) toplam ağırlık kaybı yaklaşık olarak % 75'dir. Bu oran, solüsyon içerisindeki toplam su oranı (ağırlıkça 74.59) ile eşit olarak kabul edilebilecek kadar yakındır. Dolayısı ile ilk bölgede solüsyon içerisinde bulunan suyun tamamı buharlaşmaktadır. Aynı zamanda ağırlık kaybının solüsyon içerisindeki su ile eşit olması bu bölge içerisinde ağırlık kaybına neden olabilecek diğer reaksiyonların (TEOS ve diğer tuzların bozunumu) gerçekleşmediğini göstermektedir.

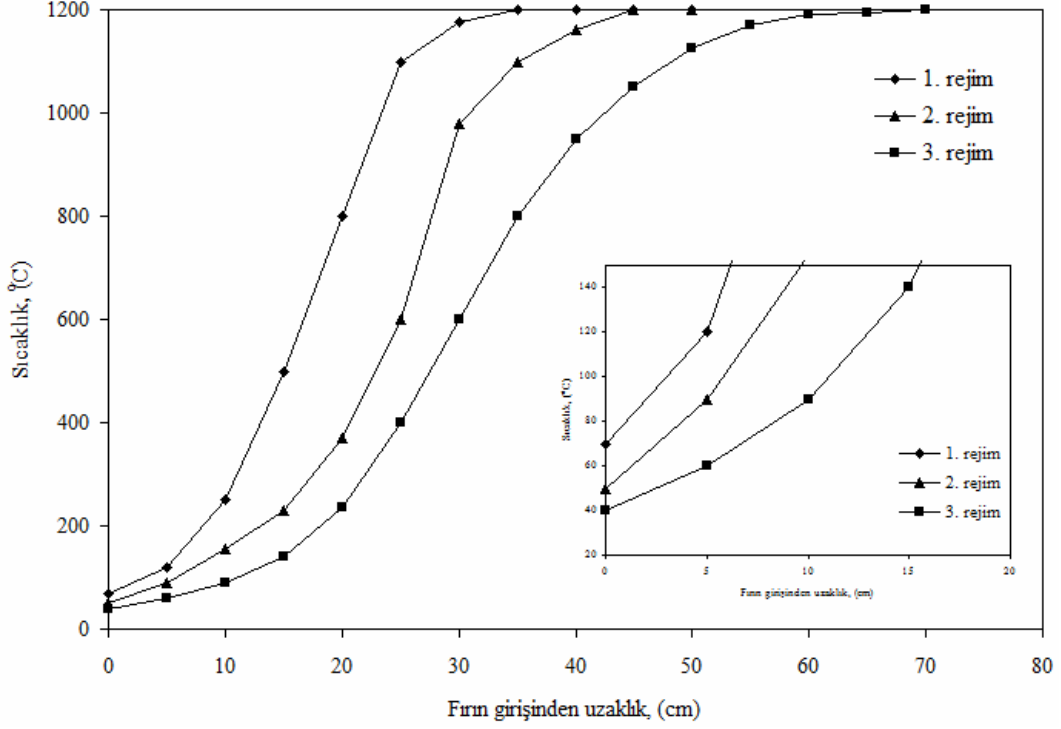
İkinci bölge aerosol damlacık içerisinde bulunan TEOS'un bozunum bölgesidir ve bu bölge sonunda (244°C) toplam ağırlık kaybı yaklaşık olarak % 87.83 olmuştur. Aerosol damlacık içerisinde bulunan suyun buharlaşması ve TEOS'un bozunumu ile meydana gelecek ağırlık kaybı teorik olarak % 87.78'dir. Dolayısı ile 244°C'de suyun buharlaşması ve TEOS'un bozunumu tamamlanmaktadır. TEOS'un bozunuma başladığı sıcaklık üretilen tozların fiziksel özellikleri özellikle içlerinin dolulukları bakımından önemlidir. Üretilen tozların içlerinin boş olması reaktör sıcaklığında ziyade kabuk oluşum sıcaklığına bağlıdır [53]. Dolayısı ile bu çalışma için aerosol damlacık etrafında kabuk oluşum şartları belirlenmelidir.

Kabuk oluşumu genellikle iki şekilde gerçekleşir: suyun buharlaşması ile tuzların tekrar kristallenmeleri veya TEOS'ta olduğu gibi sıvı fazların bozunumu ile katı fazların oluşması. Bu çalışmada, sıcaklık 130°C'dan daha düşük olduğunda suyun buharlaşması ile tuzlar tekrar kristallenseler dahi aerosol damlacık içerisindeki TEOS'un hala sıvı olarak bulunması sonucu aerosol damlacık etrafından kabuk oluşumu gerçekleşmez. Kabuk oluşumu TEOS'un bozunuma başlamasıyla başlayacaktır. Dolayısı ile bu çalışma için aerosol damlacık etrafında kabuk oluşum TEOS'un bozunuma başlaması (130°C) ile gerçekleşmektedir.

Solüsyon hazırlamada kullanılan diğer tuzların bozunumu tamamlamaları ise ancak üçüncü bölgenin sonunda (730°C) gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık tuzların bozunumu için literatürde belirtilen değerlerden yüksektir. Literatürde borik asitin bozunma sıcaklığı 185°C, soydum nitratın ise 308°C olarak verilmektedir [102]. Bu farkın sebebi Bölüm 3.1.1'de tartışılmıştır.

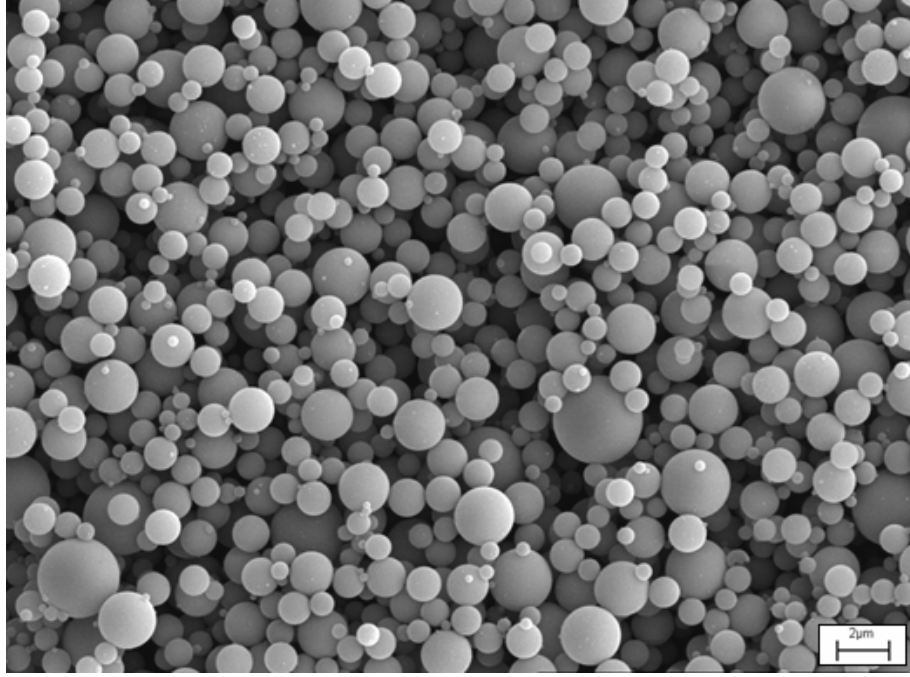
Şekil 3.27'de tozların üretildiği reaktör sıcaklık gradyanları görülmektedir. Her üç rejimde de aerosol damlacığın kabuk oluşum sıcaklığı olan 130°C'ye reaktörün farklı mesafelerinde ulaşılmaktadır. Aerosol damlacığın bu sıcaklığa ulaşabilmesi için alması gereken yol ilk rejim için 1 cm, ikinci rejim için 7 cm ve son rejim için de 15 cm'dir. Her üç rejim için

taşıyıcı gaz hızı (2lt/dak) değişmemektedir. Dolayısı ile üçüncü rejim uygulandığında aerosol damlacığının kuruma hızı en az olmaktadır.

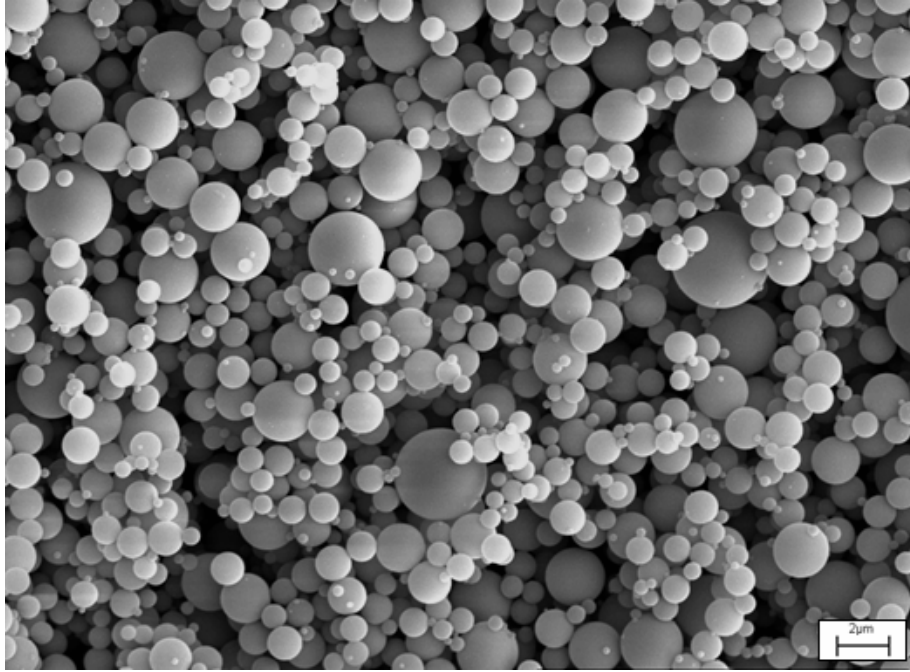


Şekil 3.27: Reaktör sıcaklık gradyanları.

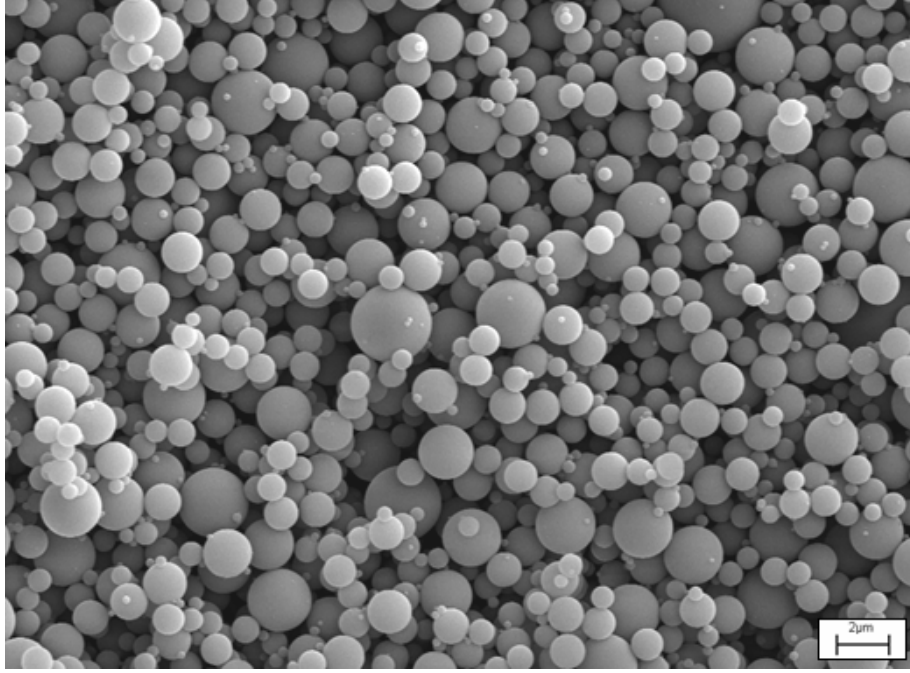
Şekil 3.28a-c'de üretilen tozların mikroyapıları görülmektedir. Üretilen tozların hepsi küreseldir ve yüzeyleri pürüzsüz görünmektedir. Ancak tozların ortalama partikül boyutları farklıdır. Tozların ortalama partikül boyutları ilk rejim ile üretildiğinde 1346 nm, ikinci rejim ile üretildiğinde 1302 nm ve son rejim ile üretildiğinde ise 1227 nm olmaktadır. Bunun yanında tozların yoğunlukları da değişmektedir. İlk rejim ile üretilen tozların yoğunluğu 2.05 gr/cm^3 iken, ikinci rejim ile üretilen tozun 2.23 gr/cm^3 ve son rejim ile üretilen tozunda 2.49 gr/cm^3 'dür. Yukarıdaki bilgiler ışığında ilk iki rejim ile üretilen tozun içinin boş olmasına rağmen üçüncü rejim ile üretilen tozun içinin dolu olduğu düşünülmektedir. İlk rejim ve üçüncü rejim ile üretilen tozların içlerinin dolu olup olmadıkları TEM yardımı ile incelenmiş ve sonuçlar şekil 3.26a-b'de verilmiştir. Bu şekillerden, ilk rejim ile üretilen tozun içinin boş olduğu ve duvar kalınlığının yaklaşık 200 nm (Şekil 3.29a), üçüncü rejim ile üretilen tozun (Şekil 3.29b) içi dolu olduğu görülmektedir.



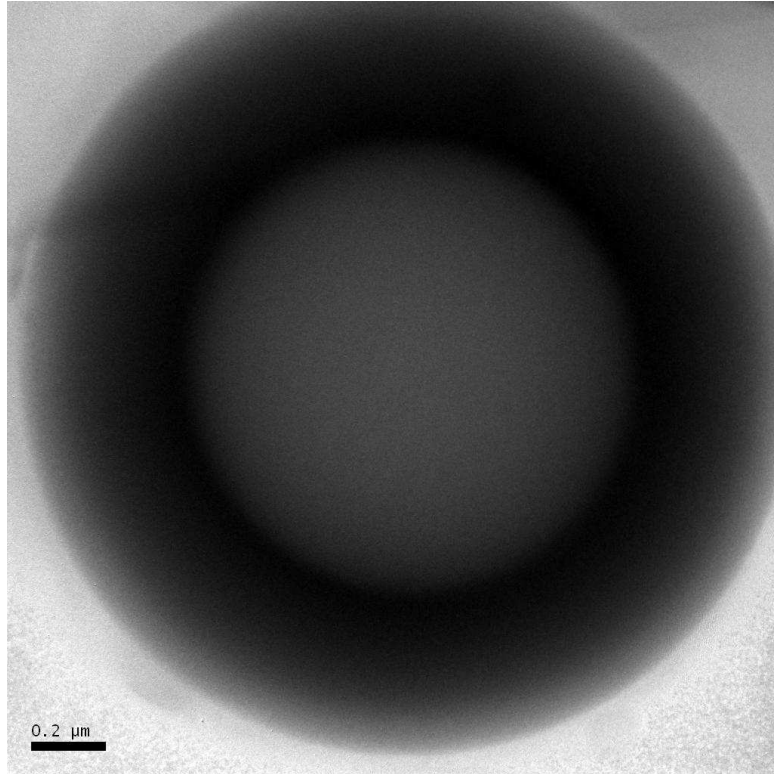
Şekil 3.28a: İlk reaktör gradyant şartlarında üretilen tozların mikroyapısı.



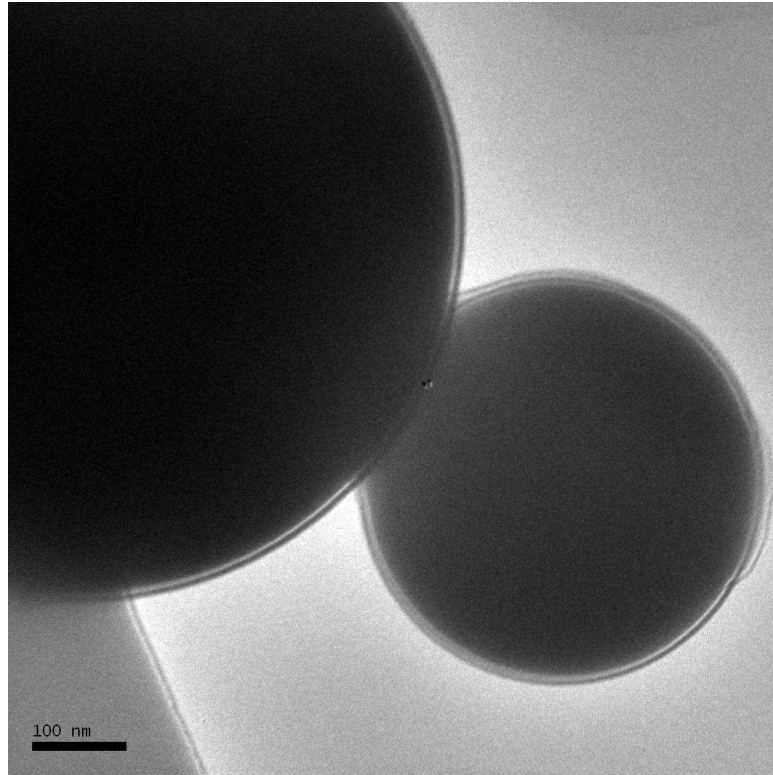
Şekil 3.28b: İkinci reaktör gradyant şartlarında üretilen tozların mikroyapısı.



Şekil 3.28c: Üçüncü reaktör gradyant şartlarında üretilen tozların mikroyapısı.



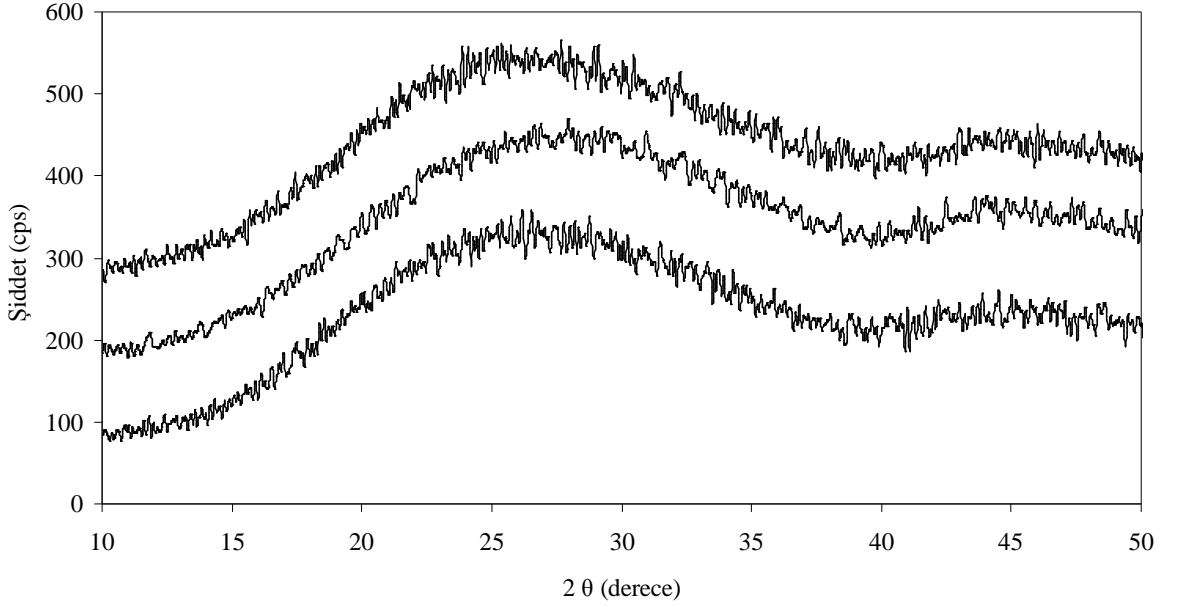
Şekil 3.29a: İlk reaktör sıcaklık gradyanti şartlarında üretilen partikül.



Şekil 3.29b: Üçüncü reaktör sıcaklık gradyanı şartlarında üretilen partikül.

3.1.4.2. Tozların faz analizleri

Şekil 3.30'da her üç reaktör rejimi ile üretilen tozların faz analizleri görülmektedir. Üretilen tozların hepsi cam yapılıdır. Tozların üretildiği sıcaklık gradyanı değişse de her üç reaktör sıcaklık gradyanı için maksimum reaktör sıcaklığı (1200°C) değişmemiştir. Ancak tozlar maksimum sıcaklığa reaktörün farklı bölgelerinde ulaşmaktadır. Fakat her üç rejimde de tozlar 1200°C sıcaklık altında en az 35 cm yol almaktadırlar. Cam yapının oluşması içinde bu sürenin yeterli olduğu faz analizlerinden görülmektedir.



Şekil 3.30: Farklı reaktör sıcaklık gradyanlarında üretilen tozların faz analizleri:
rejim 1 (alt), rejim 2 (orta) ve rejim 3 (üst).

3.1.4.3. Sonuç

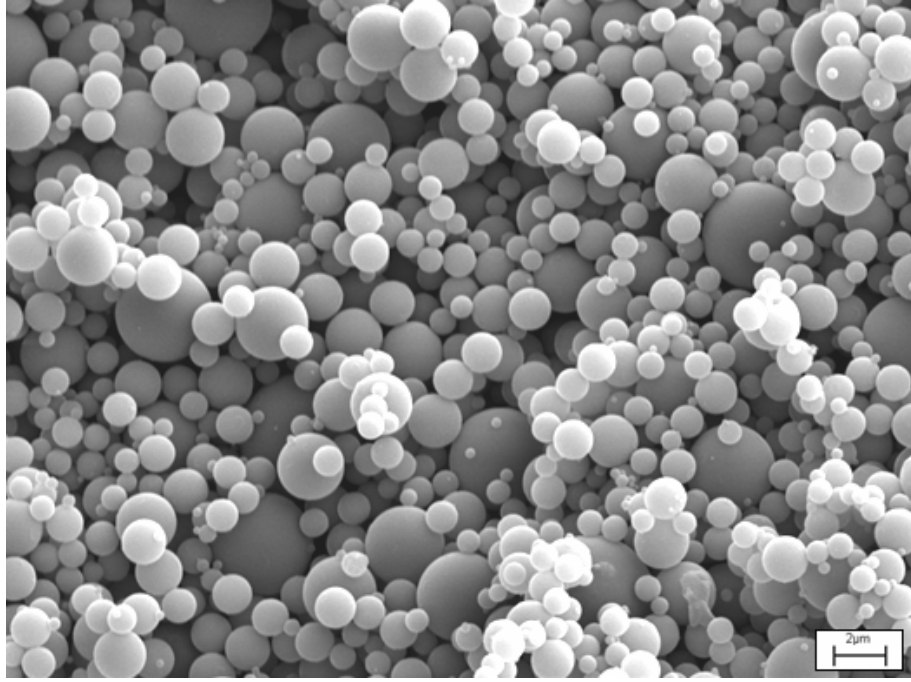
Bu bölümde yukarıdaki bölümlerde üretim şartları belirlenen süperhidrofilik yüksek kimyasal dayanımlı ve küresel şekilli soyum borosilikat cam toz (% 61.22 SiO₂, %17.23 Na₂O, % 17.54 B₂O₃ ve % 4 Al₂O₃) üç farklı reaktör sıcaklık gradyanında üretilmiştir. Üretilen cam tozların içlerinin boş olup olmamaları üretildiği aerosol damlacığın dış kısmında kabuk oluşumu tarafından kontrol edilmektedir. Sodyum borosilikat cam toz üretiminde kabuk oluşumu TEOS'un bozunumu tarafından kontrol edilmektedir. Bu çalışmada kabuk oluşum başlama sıcaklığı 130°C'dir. Aerosol damlacık reaktör içerisinde bu sıcaklık bölgesine erken gelirse kabuk oluşumu gerçekleşmekte ve üretilen tozun içi boş olmaktadır. Ancak bu sıcaklık bölgesine gelene kadar daha uzun süre yol alır ise aerosol damlacığın kuruma hızı azalmaktadır. Bu durumda üretilen tozun içi dolu olmaktadır.

3.1.5. Antimikrobiale özellikte sodyum borosilikat cam tozu üretimi ve karakterizasyonu

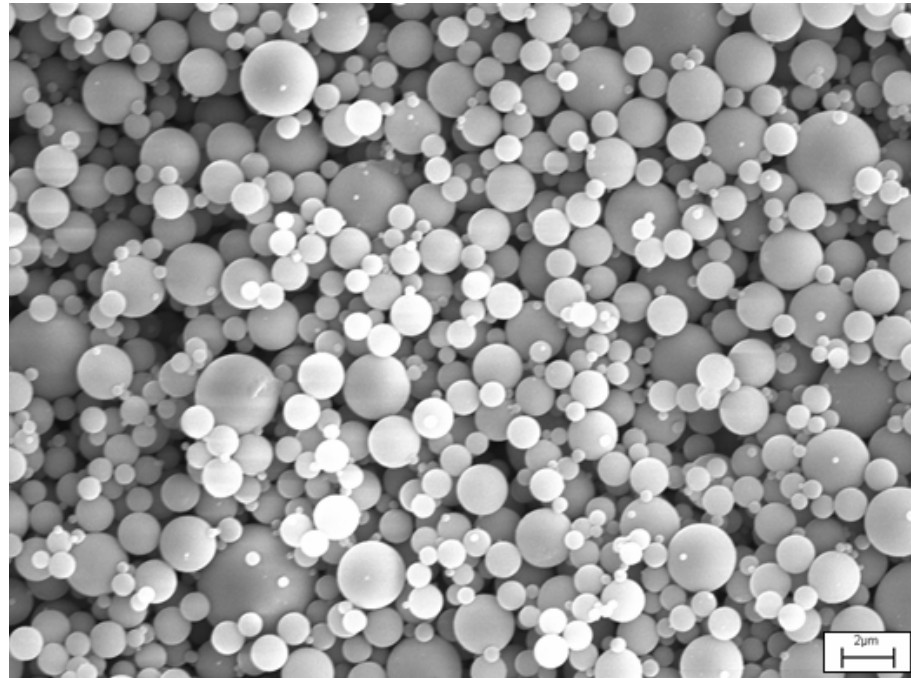
Bu bölümde, ultrasonik sprey piroliz tekniği ile antimikrobiale özellikte sodyum borosilikat cam tozlar üretilmiş ve bu tozların antimikrobiale özellikleri agar difüzyon ve agar kuyucuk yöntemi ile farklı mikroorganizmalar (*Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*) için araştırılmıştır. Toz kompozisyonu Bölüm 3.1.4'de üretim şartları belirlenen süperhidrofilik yüksek kimyasal dayanımlı, küresel şekilli ve içleri dolu sodyum borosilikat cam toz kompozisyonuna (% 61.22 SiO₂, %17.23 Na₂O, % 17.54 B₂O₃ ve % 4 Al₂O₃) farklı oranlarda (ağırlıkça %0.5-5) Ag₂O katkısı ile oluşturulmuştur. Bunun yanında reaktör sıcaklık gradyanı tozların içlerinin dolu olacak şekilde (Bkz Bölüm 3.1.4) uygulanmıştır. Dolayısı ile üretilen cam tozu antimikrobiale özelliğinin yanında süperhidrofilik, yüksek kimyasal dayanımlı ve içleri dolu olacaktır. Bu çalışma kapsamında antimikrobiale özellikte yüksek sodyum borosilikat cam üretiminin yanında bu tozun aynı zamanda küresel şekilli ve farklı boyutlarda üretilebilirliği araştırılmıştır.

3.1.5.1. Tozların şekilleri

Sodyum borosilikat cam tozlarının üretilebilirliği aynı zamanda Ag₂O katkılı olarak araştırılmış olup gümüş iyonu katkı miktarları ağırlıkça % 0.5 'den % 5'e kadar değişmektedir. Şekil 3.31a-b'de 2.5 M olarak hazırlanmış ancak farklı Ag₂O oranına sahip solüsyonlar (ağırlıkça % 0.5 ve % 5) kullanılarak üretilen tozların elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. Küresel şekilli olan bu tozların aynı zamanda partikül boyutları da araştırılmış olup her iki ürün için yakın değerlerde ve ortalama partikül boyutunun $1.220 \pm 0.01 \mu\text{m}$ olduğu görülmüştür. Buradan ki sonuçlar sodyum borosilikat toz üretiminde gümüş iyonu miktarının oluşan tozların partikül boyutunda etkili olmadığını göstermektedir. Gümüş iyonu miktarının tozların antimikrobiale özellikleri üzerinde etkisi olması beklenmekte olup bu konudaki çalışmanın daha sonraki bölümlerinde tartışılacaktır. Burada üretilen tozların mikroskopik incelemeleri yapıldığında tam küresel yapıda ve düzgün yüzeyli oldukları görülmektedir. Aynı zamanda tozlar bireysel olarak, topaklanmadan üretilebilmişlerdir. Üretilen tozların partikül boyut dağılımlarının da oldukça dar olduğu görülmektedir. Bu özellikleri ile tozların mühendislik malzemeleri üretiminde (ince film kaplama ve gözenekli membran filtreler gibi) potansiyel ürün oldukları düşünülmektedir.



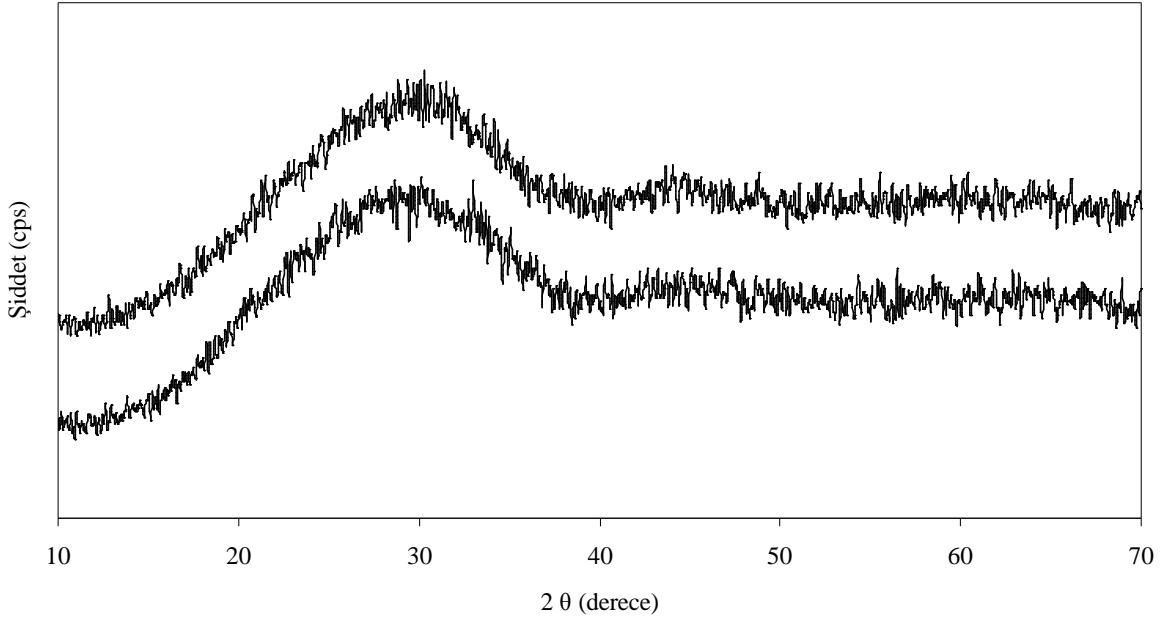
(a)



Şekil 3.31: Farklı miktarda gümüş iyonu katkı ile üretilen tozların elektron mikroskop görüntüleri: ağırlıkça %0.5 Ag_2O (a), ve ağırlıkça %5 Ag_2O (b).

3.1.5.2. Tozların faz analizleri

Yukarıda üretilen tozların XRD faz analizleri yapılmış olup her iki tozun amorf yapıda oldukları belirlenmiştir (Şekil 3.32). Buradaki amorf yapının XRD ile belirlenen diğer cam yapılar ile aynı özelliklerde olması, üretilen tozların cam yapıda olduğunu göstermektedir. Elde edilen XRD grafiğinde iki farklı tepe noktası bulunmaktadır. Bu tepelerden ilkinin orta noktasının 30° civarında olduğu ve tepenin oldukça geniş bir alanda oluştuğu görülmektedir. Diğer tepe daha küçük olup orta noktası yaklaşık 45° 'de bulunmaktadır. Bu tür XRD karakteristik yapı cam yapılarda görülmektedir [103]. Cam olmayan amorf tozlarda (amorf silika) ise, XRD karakteri farklı olmaktadır: bu tozların grafiklerinde tepe noktasının sola doğru (düşük 2 teta değerlerine) kaydığı ve genişliğinin de azaldığı ayrıca küçük olan ikinci tepede kaybolduğu görülmektedir [104]. Üretilen tozların XRD analizleri, bu tozların cam yapıları olduklarını ve aynı zamanda kompozisyondaki Ag_2O miktarının da tozların faz yapıları üzerine belirgin bir etkisinin bulunmadığını göstermektedir. Bilindiği gibi cam yapılar yüksek hidrofilik özelliktedirler ve burada üretilen küresel şekilli ve düzgün yüzeyli cam yapıların özellikle hidrofilik kaplama yüzeyleri oluşturma ve kapiler membran filtre üretimleri gibi alanlarda potansiyel ürün olma özelliği bulunmaktadır.



Şekil 3.32: Farklı miktarda gümüş iyonu katkılı üretilen tozların XRD faz analizi:
ağırlıkça %0.5 Ag_2O (alt) ve ağırlıkça %5 Ag_2O (üst).

3.1.5.3. Tozların antimikrobial özellikleri

Üretilen tozların antimikrobial özellikleri: (i) *B. cereus* ve *S. aureus* (gram pozitif bakteri), (ii) *E. coli* (gram negatif bakteri) ve (iii) *C. albicans* (maya) gibi üç farklı mikroorganizma grubu için araştırılmıştır. Tozların üretiminde kullanılan solüsyon 2.5 M olarak hazırlanmış olup kompozisyonundaki gümüş iyonu miktarı %0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4 ve 5 olarak uygulanmıştır. Üretilen cam tozların antimikrobial aktiviteleri iki farklı test yöntemiyle araştırılmış olup bunlar: (i) agar-disk difüzyon metodu ve (ii) modifiye agar-kuyucuk yöntemidir. Tozların bu test süreçlerinde dağılmadan bir arada bulunmaları gerekmektedir. Bunu sağlamak amacıyla tozlar cam yüzeyde ısıl işlem ile tutundurulmuştur. Burada uygulanan ısı miktarı tozların yapısını bozmayacak ancak cam yüzeyde tutunmalarını sağlayacak kadar seçilmiştir. Bu sıcaklığın belirlenmesine yönelik yapılan çalışmada seçilen toz gümüş katkısı ve üretilen tozların partikül boyutu dikkate alınarak yapılmış olup 2.5 M solüsyondan ağırlıkça %2.5 Ag₂O katkılı malzeme seçilmiştir. Böylece bulunan sıcaklık değeri diğer tozların ısıtılmasında da başarı ile kullanılmıştır. Isıl mikroskop ile belirlenen sıcaklık değerinin 610⁰C olduğu görülmüş ve ön testler yapılarak bu sıcaklıkta ne kadar süre ile ısıtmanın yapılacağı belirlenmiştir. Bu sıcaklık değerinde 30 dakika ısıtılması tozları cam yüzeye tutunmasını sağlamaktadır.

Agar-disk difüzyon metodu ile yapılan testlerde kompozisyonundaki gümüş miktarının etkili olduğu ve gümüş miktarının en az ağırlıkça % 2 oranında bulunması gerektiği görülmektedir (Bkz Çizelge 3.1). Gümüş miktarı ağırlıkça % 2.5 oranında katıldığında buradaki tüm mikroorganizmalarda antimikrobial etkinin olduğu ve gümüş miktarı artışı ile bu etkinin daha fazla olduğu yapılan testlerde antimikrobial aktivitenin artışından anlaşılmaktadır. Gümüş miktarı %2.5 ile %5 arasında değiştiğinde inhibisyon zon çapı 12 ila 16 mm arasında değişmektedir (Bkz Çizelge 3.1). Üretilen tozların ağırlıkça %2 oranında Ag₂O katkısı ile *B.cereus* türü mikroorganizma üzerinde antimikrobial etki göstermesi buradaki mikroorganizmanın özelliğine bağlı olduğu tahmin edilmektedir. Bilindiği gibi gümüş iyonları bakteri içerisinde yer alan fonksiyonel grupların içerdiği sülfür, azot veya oksijen ile kompleksler oluşturmaktadır. Bu durum hücre duvarında hatalara neden olur ve böylelikle plazma zarar görür. Aynı zamanda gümüş iyonları ile proteinler arasındaki kompleks oluşumu bakteri hücresinin metabolizmasını tahrip edebilmektedir. Her iki durum da bakteri hücrelerinin ölmesine neden olmaktadır. Gümüş iyonlarının antimikrobial aktiviteleri gümüş iyonlarının DNA helix'ine köprü kurmaları ve DNA guanin'nin azot atomları ile gümüş iyonlarının

tercihli olarak bağlanması sonucu gerçekleşmektedir. Böylece hücre yenilenmesi önlenmektedir [111-112].

Çizelge 3.1: Agar difüzyon metodu ile yapılan antimikrobial test sonuçları (cam bloklar 10x10mm)

Mikroorganizmalar	Ag ₂ O miktarı (ağırlık %)							
	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5
Gram pozitif bakteri								
<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	13.1±0.1	14.8±0.1	15.2±0.1	15.2±0.1
<i>B. cereus</i>	-	-	-	13.5±0.1	14.8±0.1	15.3±0.1	15.5±0.1	15.9±0.1
Gram negatif bakteri								
<i>E. coli</i>	-	-	-	-	12.2±0.1	12.4±0.1	12.6±0.1	12.8±0.1
Maya								
<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	14.9±0.1	15.3±0.1	15.8±0.1	16.4±0.1

Üretilen cam tozların antimikrobial aktiviteleri ayrıca agar-kuyucuk yöntemiyle araştırılmıştır (Bkz Çizelge 3.2). Agar-disk difüzyon metodu ile yapılan testler ile aynı kompozisyonların çalışıldığı bu yöntemde antimikrobial aktivite etkisinin daha yüksek olduğu görülmektedir. *E. coli* ve *C. albicans* Ag₂O konsantrasyonunun ağırlıkça % 0.5 gibi düşük değerlerde olması dahi mikroorganizmaların öldürülmesinde yeterli olmaktadır. Gram pozitif bakterilerde ise (*S.aureus* ve *B.cereus*) Ag₂O konsantrasyonunun en az %1.5 olması gerekmektedir. Her iki gurup mikroorganizmada antimikrobial bölgenin çapı 24 mm ila 32 mm arasında değişmektedir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2: Agar kuyucuk metodu ile elde edilen antimikrobia test sonuçları (kuyucuk \varnothing 22 mm).

Mikroorganizmalar	Ag ₂ O miktarı (ağırlık %)							
	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5
Gram pozitif bakteri								
<i>S. aureus</i>	-	-	24.1±0.2	24.9±0.1	25.2±0.3	30.5±0.1	30.9±0.1	31.2±0.2
<i>B. cereus</i>	-	-	24.1±0.1	24.3±0.2	24.1±0.1	24.4±0.3	24.8±0.1	25.1±0.4
Gram negatif bakteri								
<i>E. coli</i>	24.1±0.2	24.6±0.1	25.0±0.4	25.7±0.1	26.1±0.1	28.3±0.3	29.5±0.1	32.1±0.1
Maya								
<i>C. albicans</i>	24.1±0.4	24.7±0.1	25.6±0.1	26.8±0.2	31.2±0.1	31.4±0.1	31.6±0.5	32.3±0.1

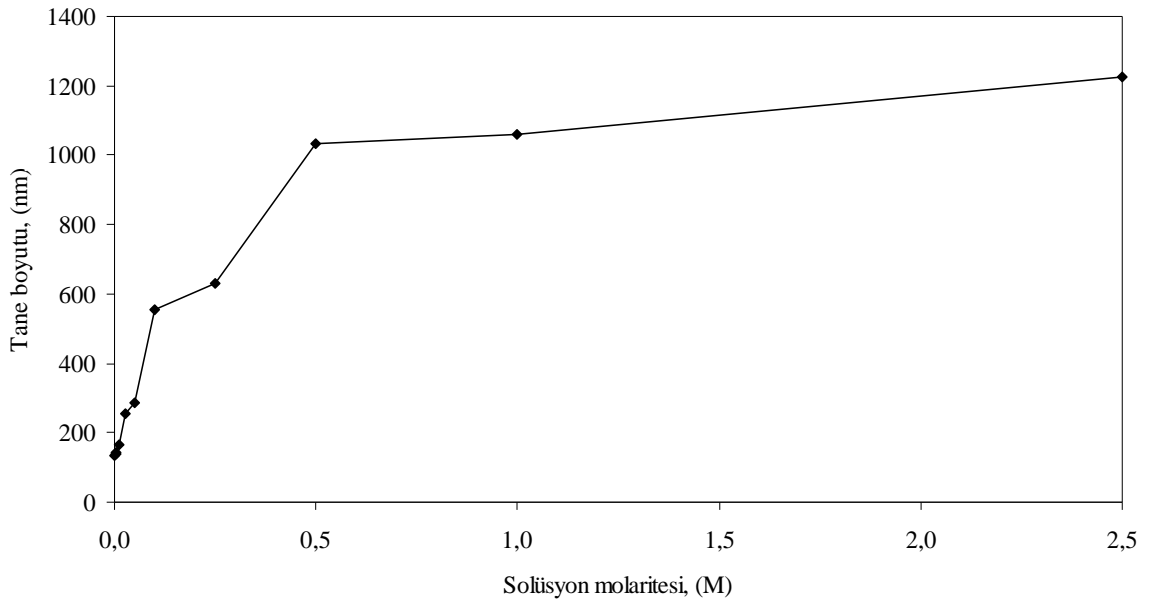
Yapılan araştırmalarda gram negatif bakterilerin genellikle gram pozitif olanlara göre daha dayanıklı oldukları belirtilmektedir [106]. Bunun sebebi hücre duvarlarında ayrıca bir dış zar bulundurmalarıdır. Bu zar dışarıdan gelen antimikrobia iyonlara (burada Ag) karşı bir bariyer oluşturmakta ve mikroorganizmayı korumaktadır. Dolayısıyla bu tür bakterilerin antimikrobia malzemelerde öldürülmesi zorlaşmaktadır. Ayrıca bu tür bakteriler özellikle *E. coli* hastalık oluşturmada etkili bir mikroorganizmadır. Burada açıklanan bilgilerin aksine üretilen cam tozlar gram negatif bakterilerin öldürülmesinde daha aktif gözükmektedirler: düşük Ag₂O katkılarında dahi malzeme antimikrobia etki göstermiş ve ayrıca oluşan antimikrobia bölge daha büyük olarak meydana gelmiştir (Bkz Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2). Burada elde edilen sonuçlar üretilen tozların hangi alanlarda daha etkili kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Şöyle ki agar kuyucuk sisteminde kullanılan su miktarı agar difüzyon yöntemine göre daha fazladır ve ayrıca agar kuyucuk sisteminde suyun hareketli olması için çalkalanma yapılmaktadır. Dolayısıyla agar kuyucuk sisteminde çözeltiliye geçen gümüş iyonları çevreye taşınmaktadır. Bu taşınma ile mikroorganizmalar ile daha fazla temas etmektedir. Bu temas aynı zamanda gümüş iyonunun pozitif ve mikroorganizma yüzey yükünün ise negatif olması sebebiyle daha etkili olmakta ve mikroorganizmalar ölmektedir. Damm ve diğeri [111] ve Parekh ve Chanda [113] yaptıkları çalışmalarda antimikrobia iyonların yükleri ile mikroorganizmaların yüzey yüklerinin birbirinden farklı olması durumunda daha yüksek antimikrobia etki sağlandığını açıklamaktadırlar. Bu sonuçlar kapsamında üretilen antimikrobia cam tozların özellikle su filtrasyonunda kullanılmak üzere membran filtreler

üretiminde potansiyel ürün olduğu ortaya çıkmaktadır. Özellikle belirli mevsimlerde görülen barsak rahatsızlıklarının sebebi büyük oranda içilen sular ve bu suların gıdaları yıkamada kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu tür zararlı mikroorganizmaların filtrasyonu yapılarak toplum sağlığının korunması sağlanabilir.

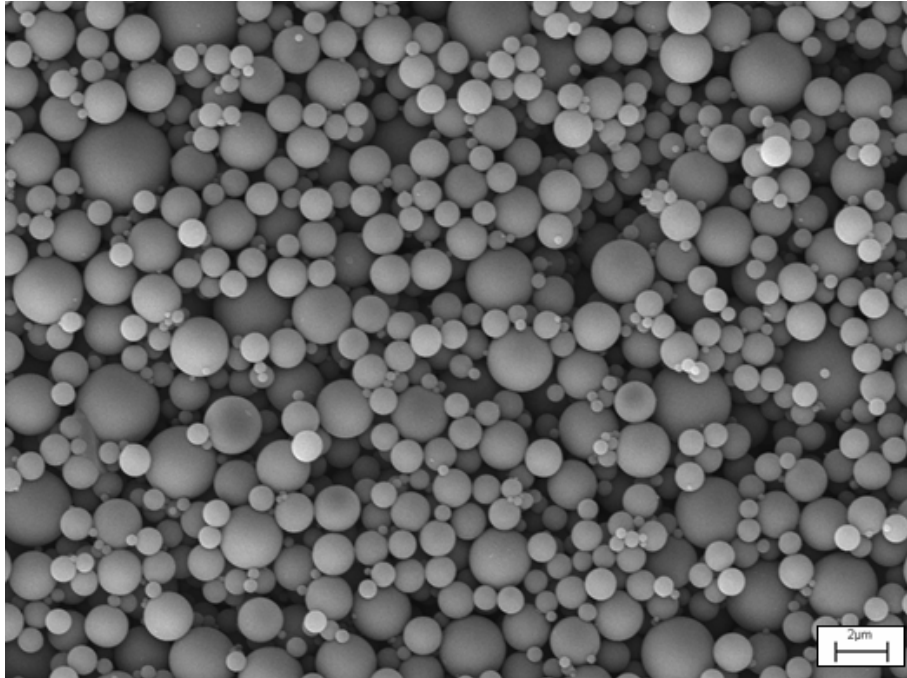
Üretilen cam tozların ticari değeri sorgulandığında ayrı bir dikkat çekici sonuç ortaya çıkmaktadır. Bilindiği gibi gram pozitif bir mikroorganizma türü olan *B. cereus* sporlu bir bakteridir ve kimyasal maddelere karşı yüksek direnci bulunmaktadır. Cam tozların bu bakterilere karşı gösterdiği yüksek antimikrobial etki bu tozların önemini ortaya koymaktadır.

3.4.4. Tozların farklı boyutlarda üretilmesi

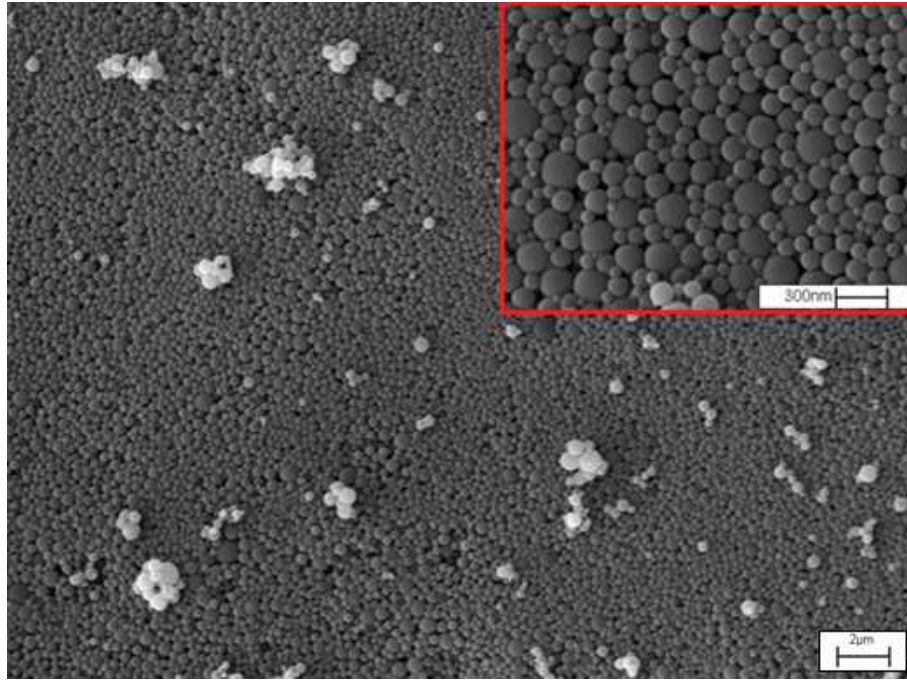
Sprey piroliz tekniğinde partikül boyutunun küçültülmesi hazırlanan solüsyonu molaritesini düşürmek ile mümkün olmaktadır [115]. Burada üretilen aerosol damlacık çapları benzer olmakla birlikte düşük molaritede hazırlanan solüsyon daha fazla su içermektedir. Suyun buharlaşmasıyla daha düşük boyutlarda toz üretilebilmektedir. Bu sistemde üretilen tozların partikül boyutu küçüldüğünde topaklanmaları gibi bir sorunla karşılaşma sorunu bulunmaktadır [115]. Bu çalışmada Ag_2O miktarı ağırlıkça % 2.5 olan solüsyon farklı molaritelerde hazırlanmış ve toz üretimi yapılmıştır. Burada seçilen Ag_2O miktarı yukarıda açıklanan mikroorganizmaların tamamında antimikrobial etkinin görüldüğü en az katkı miktarıdır. Şekil 3.33'de üretilen tozların ortalama partikül boyutları ile solüsyon molarite değerleri görülmektedir. Solüsyon molaritesi 2.5 - 0.001 M aralığında değiştiğinde üretilen tozların ortalama partikül boyutları 1.227 μm 'den 134 nm değerine inmektedir. Bu tozların elektron mikroskop görüntüleri de sırasıyla Şekil 3.34a ve Şekil 3.34b'de görülmektedir. Tozlar tam küresel şekilli, düzgün yüzeyli ve topaklanmadan üretilmiştir.



Şekil 3.33: Antimikrobiyal sodyum borosilikat cam tozu üretiminde solüsyon molaritesi ile üretilen tozların ortalama partikül boyutu ilişkisi (Ag_2O miktarı ağırlıkça %2.5).



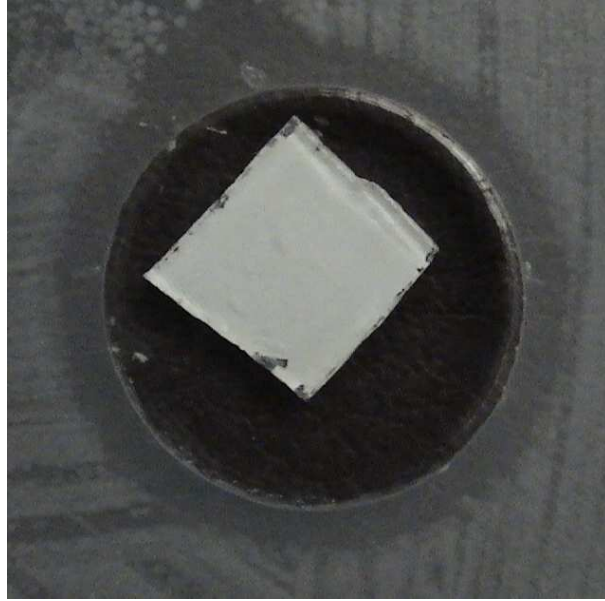
Şekil 3.34a: Antimikrobiyal sodyum borosilikat cam tozu SEM görüntüsü (2.5 M solüsyon ve ağırlıkça %2.5 Ag_2O).



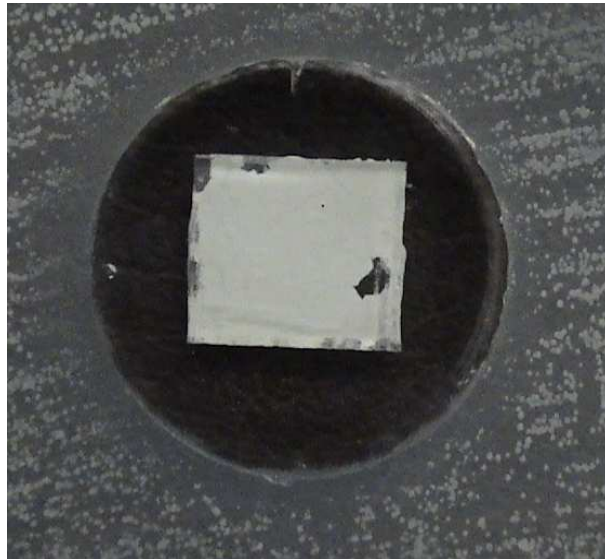
Şekil 3.34b: Antimikrobiale sodyum borasilikat cam tozu SEM görüntüsü (0.001 M solüsyon ve ağırlıkça %2.5 Ag₂O).

3.1.5.5. Partikül boyutunun antimikrobiale özelliklere etkisi

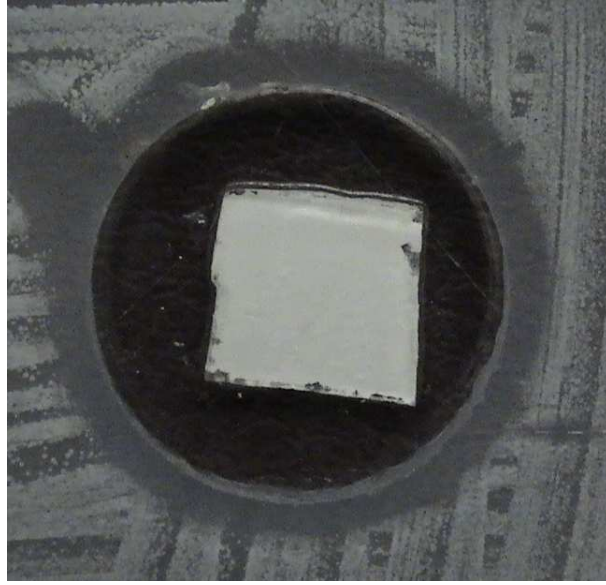
Ortalama partikül boyutu 134 nm olan tozun farklı mikroorganizmalara karşı antimikrobiale etkisi araştırılmış olup daha önce aynı şartlarda ancak iri boyutlu üretilen tozlardan çok daha yüksek etki sağladıkları belirlenmiştir. Üretilen bu nano boyutlu tozun inhibisyon zon çapı agar kuyucuk tekniği ile yapılan çalışmada *S. aureus* için 28.1 ± 0.1 (Bkz Şekil 3.35), *B. cereus* için 27.0 ± 0.1 (Bkz Şekil 3.36), *E. coli* için 28.1 ± 0.1 (Bkz Şekil 3.37) ve *C. albicans* için 33.6 ± 0.1 (Bkz Şekil 3.38) olarak belirlenmiştir. Buradaki sonuçlar Çizelge 3.2’de yer alan ve partikül boyutu 1.227 µm olan tozlara göre daha yüksek olmuştur.



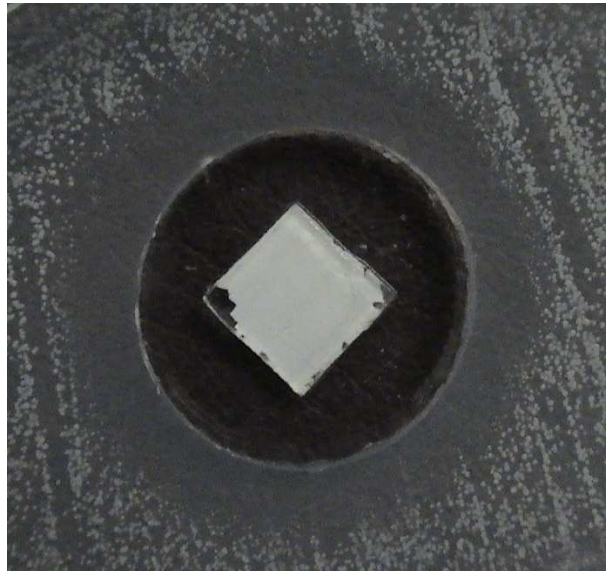
Şekil 3.35: Ortalama partikül boyutu 134 nm (en küçük) olan ve kompozisyonunda % 2.5 Ag_2O içeren tozun *S. aureus* mikroorganizmasına karşı agar kuyucuk tekniği ile belirlenen antibakteriyal etkisi (kuyucuk 22 mm).



Şekil 3.36: Ortalama partikül boyutu 134 nm (en küçük) olan ve kompozisyonunda % 2.5 Ag_2O içeren tozun *C. albicans* mayasına karşı agar kuyucuk tekniği ile belirlenen antifungal etkisi (kuyucuk 22 mm).



Şekil 3.37: Ortalama partikül boyutu 134 nm (en küçük) olan ve kompozisyonunda % 2.5 Ag_2O içeren tozun *E. coli* mikroorganizmasına karşı agar kuyucuk tekniği ile belirlenen antimikrobial etkisi (kuyucuk 22 mm).



Şekil 3.38: Ortalama partikül boyutu 134 nm (en küçük) olan ve kompozisyonunda % 2.5 Ag_2O içeren tozun *C. albicans* mikroorganizmasına karşı agar kuyucuk tekniği ile belirlenen antimikrobial etkisi (kuyucuk 22 mm).

Aynı tozun agar difüzyon tekniği ile yapılan testlerde antimikrobial etki gösterdiği inhibisyon on çapı *S. aureus* için 18.1 ± 0.1 , *B. cereus* için 20.2 ± 0.1 , *E. coli* için 15.4 ± 0.1 ve *C. albicans* için 20.6 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Buradaki sonuçlar Çizelge 3.1’de yer alan ve partikül boyutu $1.227 \mu\text{m}$ olan tozlara göre daha yüksek olmuştur.

3.1.5.6. **Sonuç**

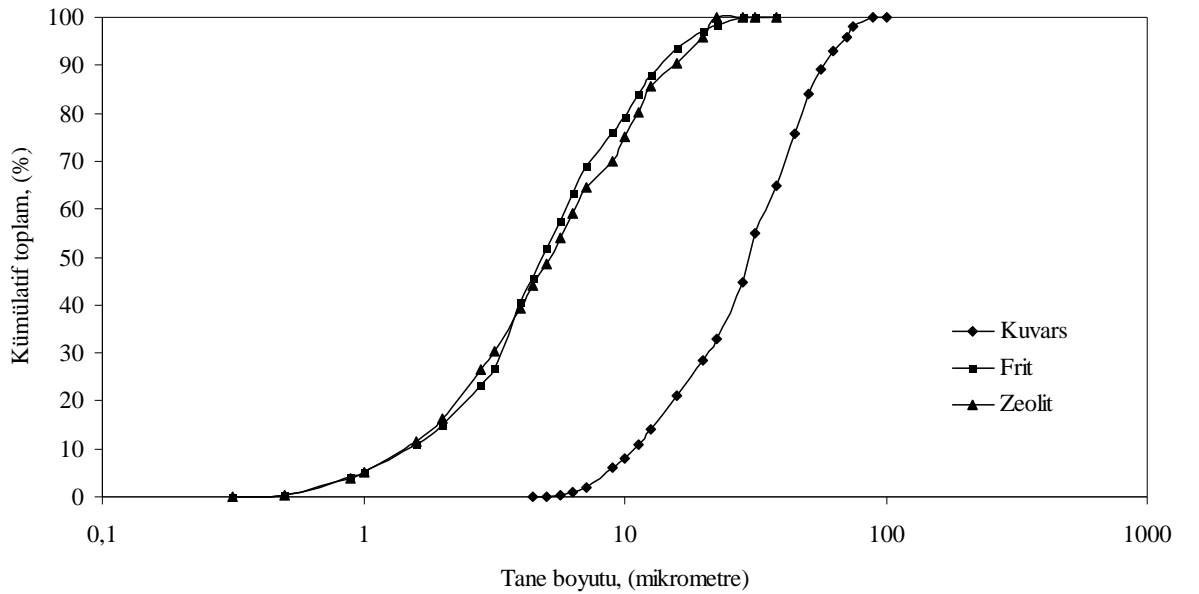
Bu bölümde ultrasonik sprey piroliz tekniği ile farklı partikül boyutlarında (ortalama partikül boyutları: 1227-134 nm), tamamen küresel şekilli ve yüzeyleri pürüzsüz sodyum borosilikat cam tozları antimikrobial özellikte başarı ile üretilmiştir. Tozların antimikrobial özellikleri agar difüzyon ve agar kuyucuk yöntemleriyle araştırılmış olup antimikrobial aktiviteleri incelenmiştir. Bu mikroorganizmalar: (i) *Bacillus cereus* ve *Staphylococcus aureus* (gram pozitif bakteri), (ii) *Escherichia coli* (gram negatif bakteri) ve (iii) *Candida albicans* (maya). Tozların antimikrobial etkileri toz üretimi için hazırlanan solüsyondaki Ag_2O miktarı ve tozların partikül boyutu ile değişmekte olup aynı tozların agar kuyucuk yönteminde daha etkili antimikrobial davranış gösterdikleri belirlenmiştir. Toz üretiminde gümüş miktarı ağırlıkça %2.5 olduğunda üretilen malzemelerin buradaki tüm mikroorganizmalarda etkili olduğu ve gümüş iyonu miktarı artışı ile antimikrobial etkinin arttığı görülmektedir. Üretilen tozların antimikrobial etkilerinin agar kuyucuk sisteminde elde edilen sonuçlarda agar difüzyon yöntemine göre daha fazla olduğu ve agar difüzyon yönteminde özellikle gram negatif bakterilerde düşük gümüş miktarlarında (ağırlıkça %0.5) üretilen tozlarında antimikrobial etki sağladıkları belirlenmiştir. Bu sonuç üretilen tozların potansiyel kullanım alanları hakkında bilgi sağlamaktadır. Bilindiği gibi agar kuyucuk sisteminde ortam daha fazla su içermektedir. Çözülerek suya geçen gümüş iyonları bakteriler ile daha fazla buluşmakta ve onların ölmelerine sebep olmaktadır. Ayrıca, ortamdaki bakterilerin yüzey yükleri negatif olduğunda gümüş iyonlarının pozitif yüklü olmaları sebebiyle antimikrobial etkinin artmasına sebep olmaktadır. Bu sonuçlar kapsamında üretilen tozların sulu sistemlerde özellikle su filtrasyonu için membran filtre üretiminde potansiyel malzeme oldukları söylenebilir. Tozların sporlu bakterilerde yüksek etki saplamaları bu alanda kullanılma potansiyellerini arttırmaktadır.

3.2. Membran Filtre Üretimi

Bu bölümde, iki ve üç tabakalı membran filtreler üretilmiştir. Membran filtrelerin kaplama (filtrasyon) tabakaları üretilen küresel şekilli, süperhidrofilik, yüksek kimyasal dayanımlı ve antimikrobial özellik gösteren sodyum borosilikat cam tozlar kullanılarak hazırlanmıştır. İki tabakalı membran filtre, altlık tabakası üzerine ortalama partikül boyutu 1.227 μm olan tozlar kaplanarak üç tabakalı membranlar ise iki tabakalı membranlar üzerine ortalama partikül boyutu 631 nm veya 287 nm olan tozlar kullanarak üretilmişlerdir.

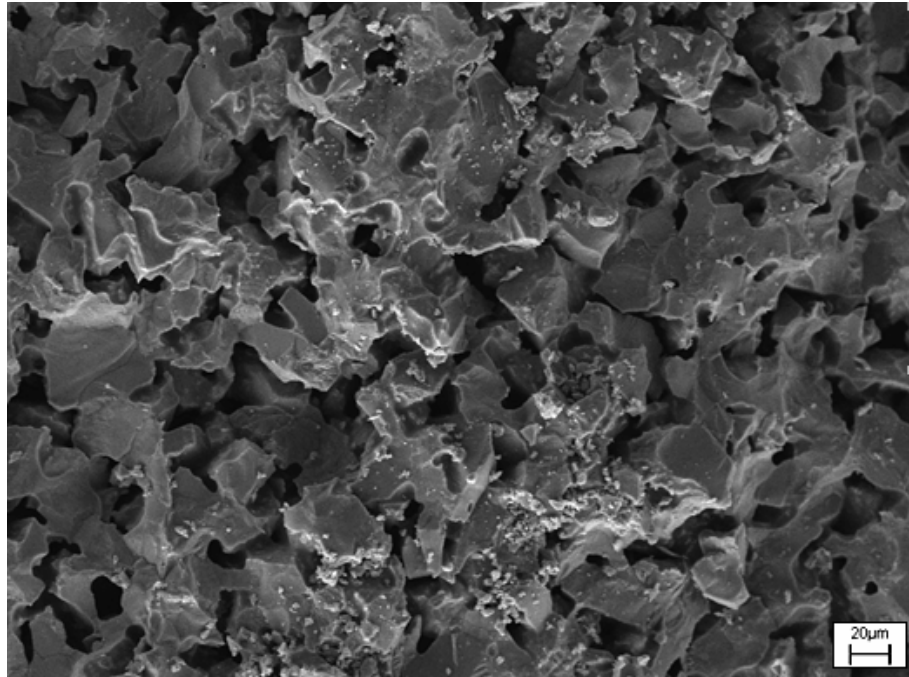
3.2.1. Altık üretimi

Şekil 3.39’da altık üretiminde kullanılan tozların partikül boyut dağılımları görülmektedir. Sedimentasyon işlemleri ile sınıflandırılan kuvars partiküllerinin boyut aralığı 8-100 mikron arasında değişmektedir. Zeolit (klinoptilolit) ve frit tozları daha ince boyutlarda olup 0.5-20 mikron arasında değişmektedir. Burada kullanılan frit ve zeolit’in daha ince boyutlarda hazırlanmasının nedeni; bu tozların sinterleme sürecinde eriyerek cam yapıyı oluşturmaları ve bu cam yapının mikroyapı içerisinde homojen dağılmalarını ve böylece oluşan altlık matrisinin cam gözenekli yapıda oluşmasını sağlamaktır. Bu tozlar kuvars partiküllerini kaplayarak hem mekanik mukavemeti yüksek bir malzeme üretilmesini sağlamakta, hem de üretilen malzemenin su filtrasyonunda düşük süzme direnci sağlayacak cam gözenekli bir yapının ortaya çıkmasını temin etmektedirler.

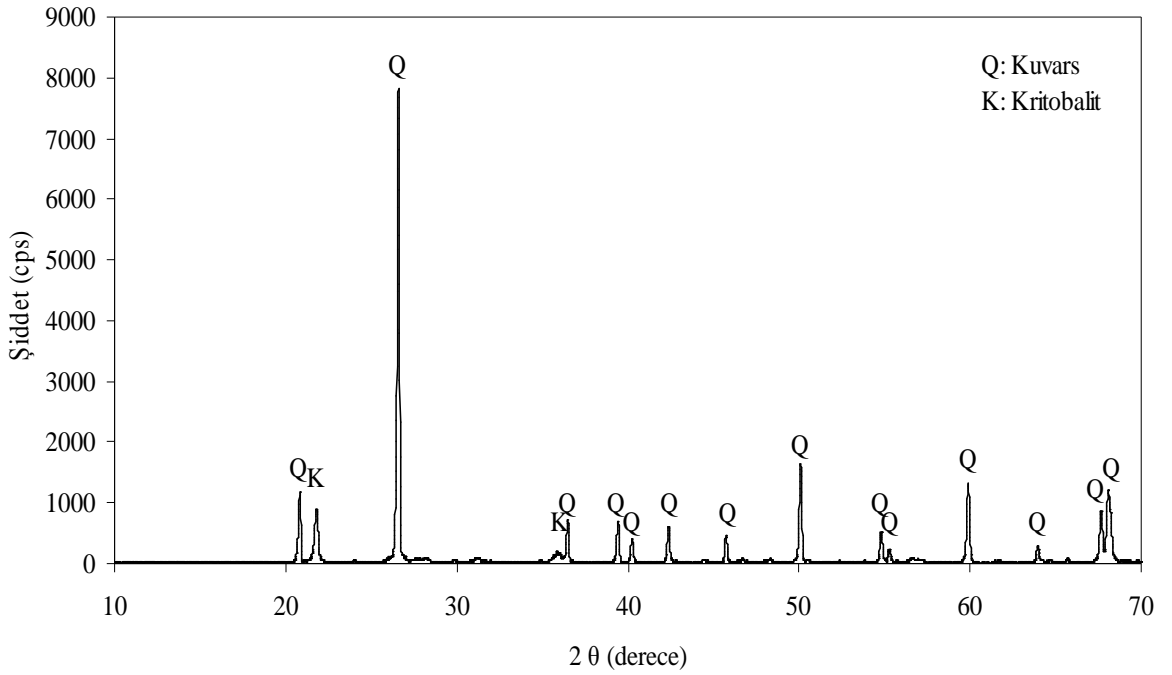


Şekil 3.39: Altık üretiminde kullanılan hammaddelerin partikül boyut dağılımları.

Şekil 3.40'da üretilen filtre altlığının kırık yüzeyden elektron mikroskop görüntüsü verilmiştir. İri kuvars partiküllerinin birbirine bağlanması ile gözenekli yapı oluşmaktadır. Burada ince boyutlardaki frit ve zeolit'in partikül olarak yapıda bulunmadığı, yapının başlıca kuvars partikülleri ile oluşturulduğu anlaşılmaktadır. Bu şekildeki bir sonuç frit ve zeolit'in sinterleme sürecinde eridiğini ve mikroyapı içerisinde dağıldığını ortaya koymaktadır. Üretilen malzemenin faz analizi Şekil 3.41'de görülmekte olup burada klinoptilolit fazının bulunmaması bu malzemenin frit ile birlikte eridiğini göstermektedir. Mikroyapı içerisinde gözenek dağılımı oldukça homojendir gözükmektedir. Ayrıca, cam yapıcı malzemelerin bölgesel vitrifikasyonu sonucu oluşabilecek gözeneksiz bölgelerde yoktur. Dolayısı ile cam yapının mikroyapı içerisinde tam olarak homojen bir şekilde dağıldığı söylenebilir.

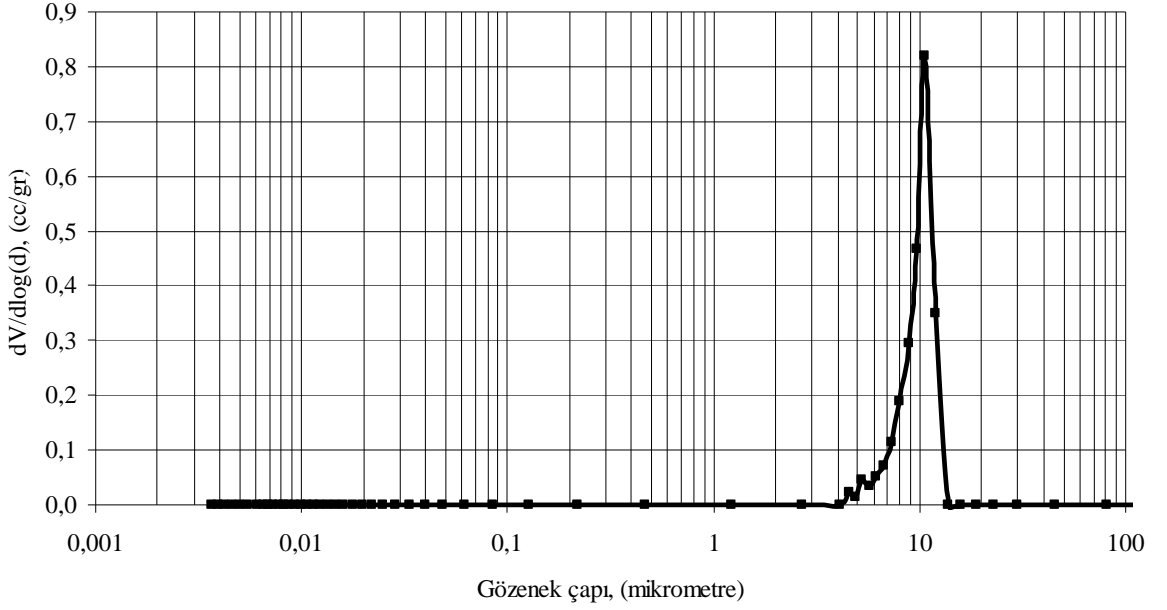


Şekil 3.40: Altlık tabakasının kırık yüzeyden SEM görüntüsü.



Şekil 3.41: Üretilen altlığın XRD analizi.

Üretilen malzemenin gözenekliliği Arşimet yöntemiyle belirlenmiş olup %38 olarak bulunmuştur. Altlığın gözenek boyutu ve dağılımı Hg porozimetre ile belirlenmiş olup ortalama gözenek boyutu $\sim 10 \mu\text{m}$ 'dir (Şekil 3.42). Altlık tabakasında bulunan en küçük gözenek boyutu $4 \mu\text{m}$ ve en büyük gözenek boyutu ise $14 \mu\text{m}$ olmuştur. Buradan görüldüğü gibi üretilen altlık homojen bir mikroyapıya sahiptir, gözenek boyutu dar bir aralıkta değişmektedir ve malzeme filtrasyon amaçlı kullanılmak üzere yeterli gözenekliliğe sahiptir.



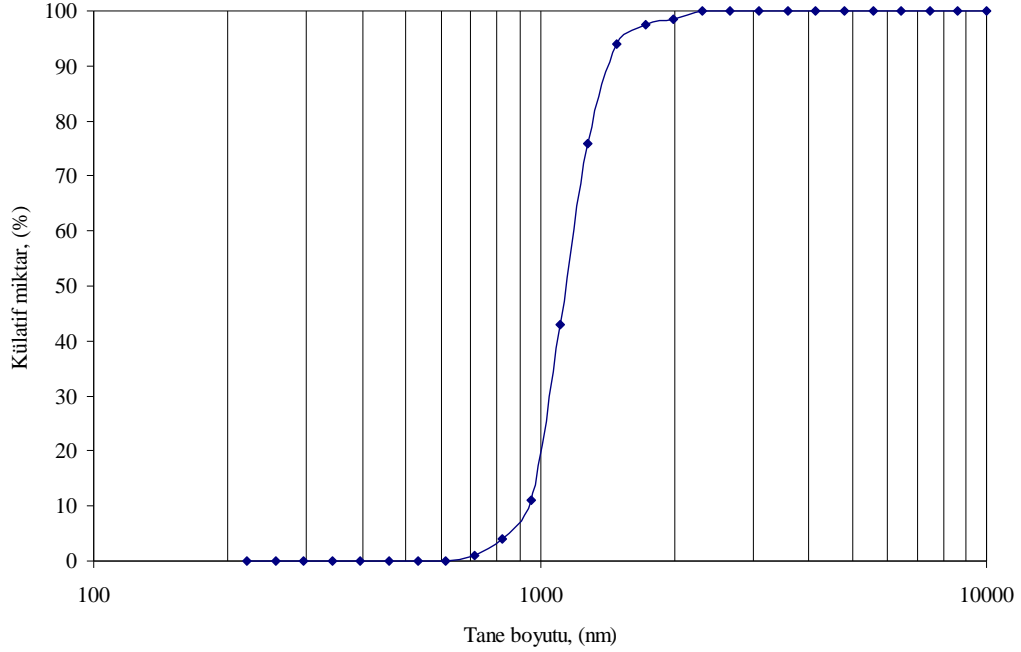
Şekil 3.42: Membran filtre altlığının gözenek boyut dağılımı.

3.2.2. İki tabakalı membran filtre üretimi ve mikroyapı analizi

Burada kullanılacak küresel tozlar cam yapıdadır. Daha önce açıklandığı gibi üretilen filtre altlığı da cam gözenekli yapıdadır. Bu şekilde cam yapıların kaplama yapılarak birlikte sinterlenmesi son derece güçtür; öncelikle tozların eriyerek geçirimsiz veya düşük geçirgenlikte bir malzemeye dönüşmesi riski bulunmaktadır. Diğer taraftan, malzemeler arasındaki termal genişleme farkı çatlamalara yol açabilecektir. Bu tür sistemlerde başarılı bir kaplama işlemi yapılması daha önce çalışılmış olup benzer filtre altlığına ince boyutlara öğütülmüş cam katkılı toz kaplanmıştır [10]. Burada çatlama olmadan kaplama yapılması altlık gözeneklerine bir miktar tozun dolması ve yüzeyde çok fazla olmayacak bir kaplama kalınlığı ile sağlanmıştır. Kaplama kalınlığı 144 μm gibi yüksek bir değere ulaştığında malzeme sinterleme işlemi sonrasında çatlamıştır.

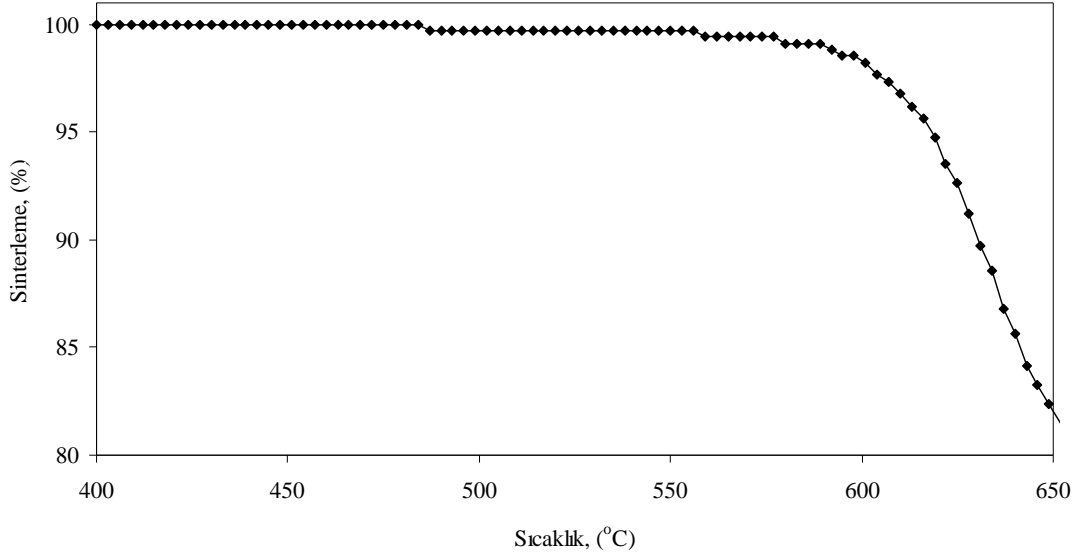
Üretilen filtre altlığı gözenek boyutu 4-12 μm arasındadır (Bkz Şekil 3.42). Bu altlığın kaplanması için seçilen küresel tozların partikül boyut dağılımı Şekil 3.43'de görüldüğü gibi 2 μm altındadır. Dolayısıyla kaplama öncelikle cam tozların altlık gözeneklerine dolması şeklinde olacağı açık olarak belirtilebilir. Belirgin bir kaplama tabakası ancak altlığın belirli oranda dolması sonrasında oluşabilecektir. Buradaki altlık gözeneklerine dolma kalınlığı

kaplama yapılan tozun reolojik özellikleri ile kaplama sürecinde uygulanan basınç değerine bağlıdır.



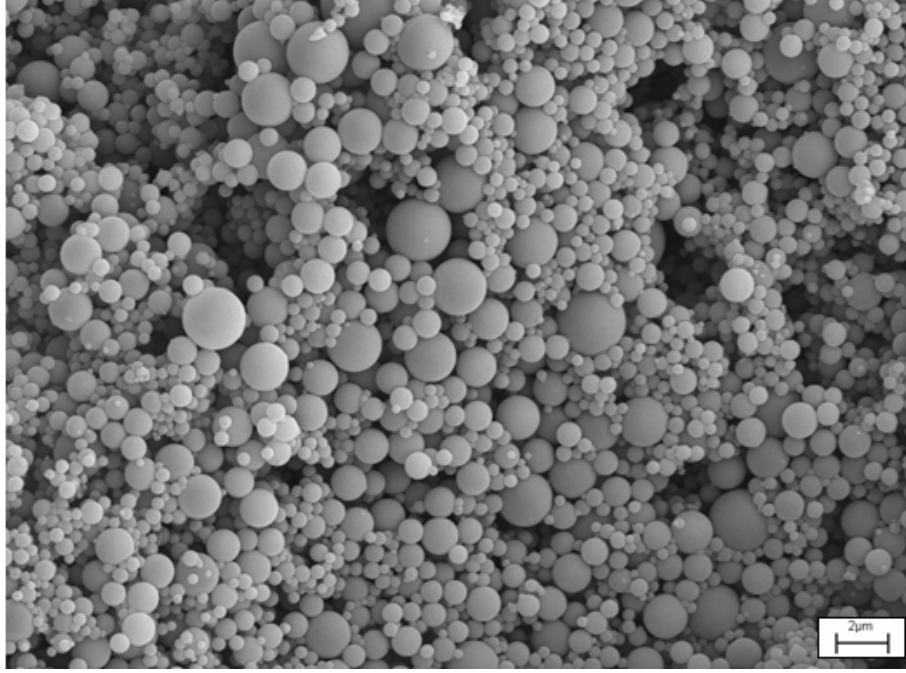
Şekil 3.43: Altlığın kaplanması için seçilen küresel tozların partikül boyut dağılımı.

Küresel cam tozların sinterlenme davranışları öncelikle araştırılmış olup açık gözenekli ve dolayısıyla yüksek geçirgenliği olan bir kaplama yapılabilmesi bu sinterleme sıcaklığının doğru belirlenmesine bağlıdır. Bu çalışmada kullanılan kaplama tozunun sinterleme şartlarının belirlenmesi amacı ile bu tozun sıcaklık artışına bağlı mikroyapı gelişimi ısıl mikroskop yardımı ile belirlenmiş ve sonuç Şekil 3.44'de verilmiştir. Sıcaklık 600°C'ye geldiğinde cam tozlarda hacim küçülmesi başlamaktadır. Dolayısı ile cam tozların temas noktaları arasında boyun oluşumunun bu sıcaklıkta başladığı söylenebilir. Ancak, ısıl mikroskop çalışması için numune hazırlama yöntemine bağlı olarak cam tozların paketlenmesi ile bu tozların filtrasyon tekniği ile bir altlık üzerine kaplanmaları sonucu elde edilen partikül paketlenmeleri birbirinden farklı olacaktır. Bunun yanında cam tozların sinterleme sıcaklığının oldukça dar olduğu da düşünüldüğünde, sinterleme sıcaklık ve süresinin 590-630°C arasında araştırılması gerekmektedir. Sinterleme süresi ise her sıcaklık için 10, 30 veya 60 dakika olarak uygulanmıştır.

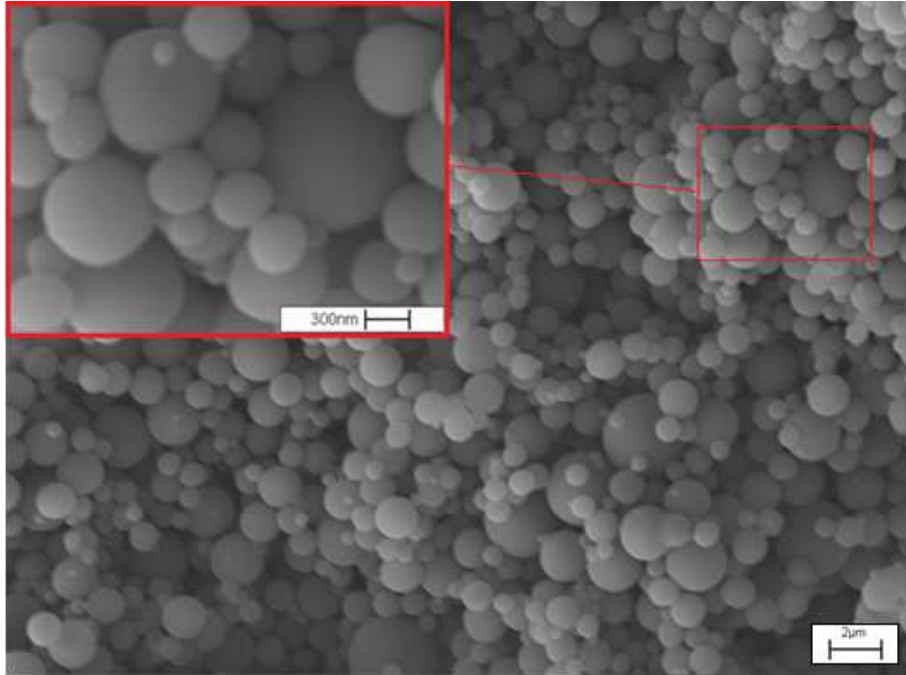


Şekil 3.44: küresel tozların ısıl mikroskop altında sinterlenme davranışları.

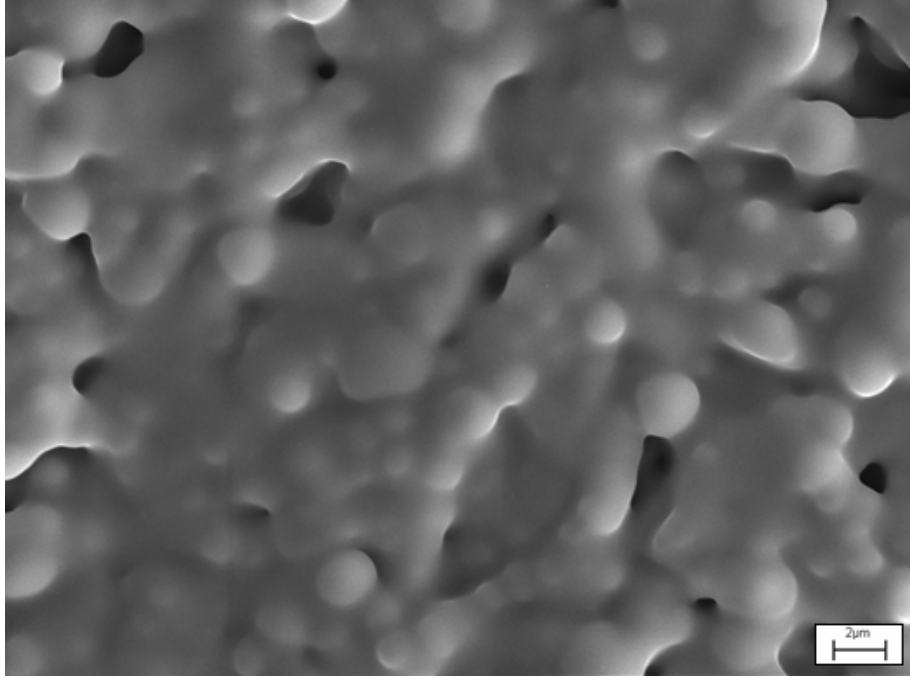
Şekil 3.45a-e de farklı sinterleme sıcaklığı ve süresi için mikroyapı gelişimi görülmekte olup sinterleme sıcaklığı 590°C ve süresi 60 dakika (a), sinterleme sıcaklığı 610°C ve süresi 30 dakika (b), sinterleme sıcaklığı 610°C ve süresi 60 dakika (c), sinterleme sıcaklığı 630°C ve süresi 10 dakika (d) ve sinterleme sıcaklığı 630°C ve süresi 30 dakika (e). Sinterleme sıcaklığı 590°C olduğunda, sinterleme süresi en fazla (60 dakika) dahi olsa (Şekil 3.45a) cam partiküller arasında yeteri kadar birleşme oluşmamaktadır. Tozlar 610°C'de 30 dakika süre ile sinterlendiklerinde cam partiküller arasında bir boyun oluşumundan söz edilebilir Bu numune daha detaylı incelendiğinde boyun oluşumu açıkça görülmektedir (Şekil 3.45b). Aynı sıcaklıkta sinterleme süresinin 60 dakikaya çıkarılması ile birlikte boyun kalınlığı artmış ve gözenekler kapanma eğilimi göstermiştir (Şekil 3.45c). <Sinterleme sıcaklığı artırıldığında (630°C) sinterleme süresi en az (10 dakika) uygulansa dahi partiküller arasındaki boyun oluşumu istenilenden daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 3.45d). Bu sıcaklıkta sinterleme süresinin 30 dakika olduğunda ise gözenekli bir yapıdan bahsetmek mümkün olmamaktadır (Şekil 3.45e). Bu analiz yapılacak kaplama tabakasının sinterleme sıcaklığının 610°C ve sinterleme süresinin de 30 dakika olarak uygulanmasının uygun olacağını, böylece yüksek gözenekli bir kaplama tabakasının oluşturulabileceğini ortaya koymaktadır. Sinterleme sıcaklığı veya süresi daha fazla olduğunda cam partiküller arasında oluşan gözenekler kapanma eğilimi göstermekte veya kapanmaktadır. Daha az olduğunda ise küresel cam partiküllerinin temas noktalarında yeterli birleşme meydana gelmemektedir.



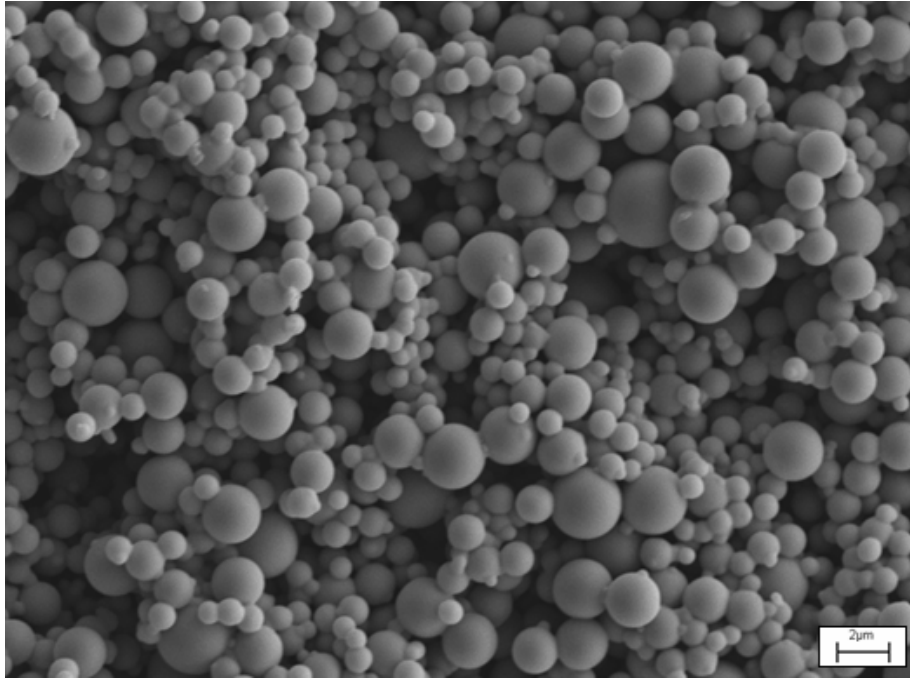
Şekil 3.45a: Sinterleme sıcaklığı 590°C ve sinterleme süresi 60 dakika.



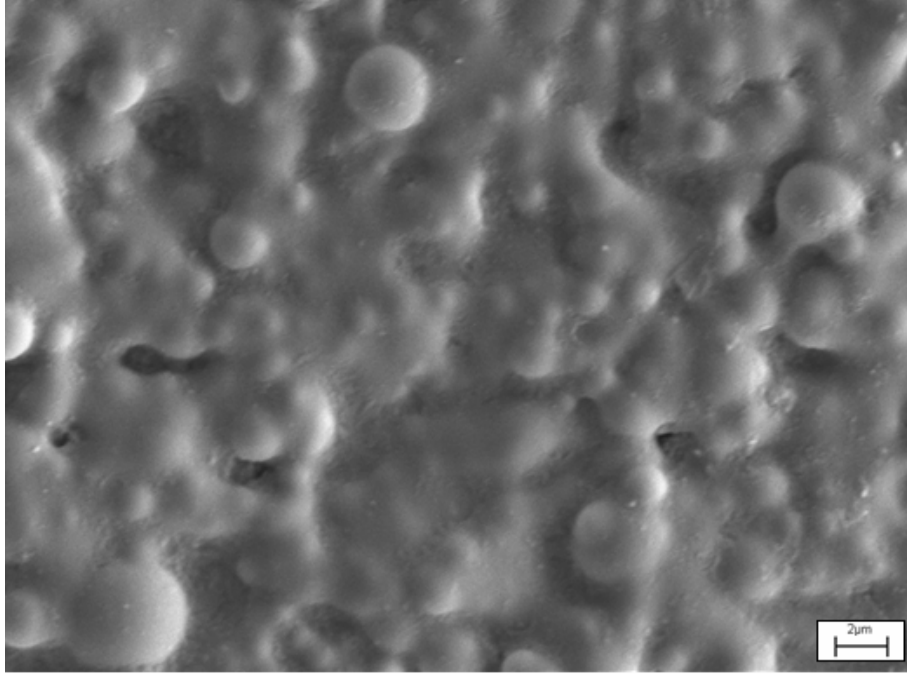
Şekil 3.45b: Sinterleme sıcaklığı 610°C ve sinterleme süresi 30 dakika.



Şekil 3.45c: Sinterleme sıcaklığı 610°C ve sinterleme süresi 60 dakika.



Şekil 3.45d: Sinterleme sıcaklığı 630°C ve sinterleme süresi 10 dakika.



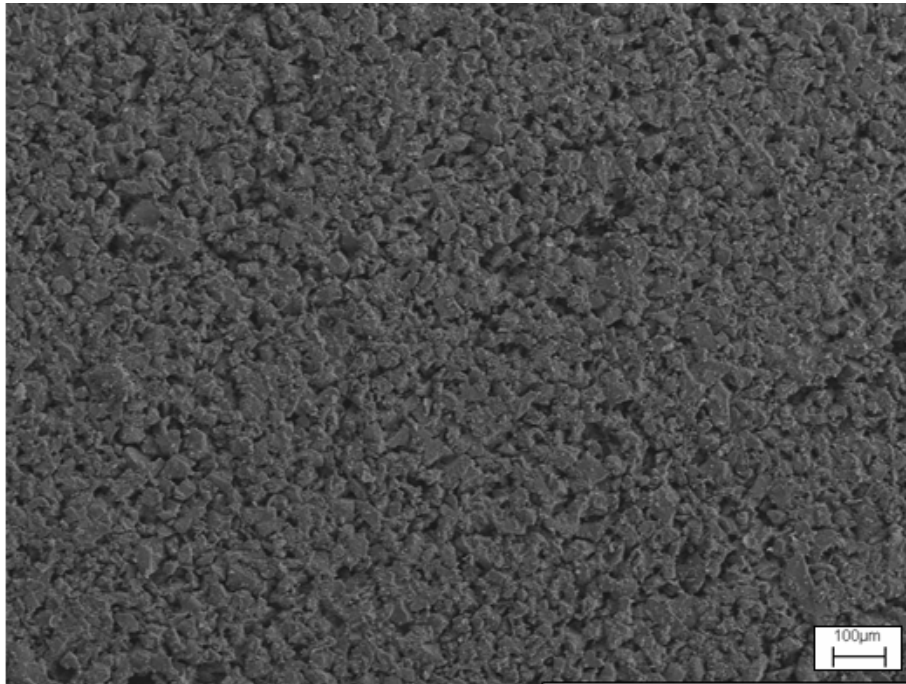
Şekil 3.45e: Sinterleme sıcaklığı 630°C ve sinterleme süresi 30 dakika.

Kaplama tabakası sinterleme sıcaklığının bulunmasından sonra yapılacak bir diğer işlem kaplama kalınlığının belirlenmesidir. Daha önce açıklandığı gibi, kaplama yapılacak küresel toz boyutu kaplama yapılacak altlık gözeneklerine girecek kadar küçüktür. Çalışmanın bu şekilde planlanması kaplama ile altlık arasındaki yapısal bütünlüğü sağlamaya yöneliktir, aksi halde kaplama yüzeyinde çatlamlar kaçınılmaz olacaktır. Filtrasyon yöntemiyle yapılan bu kaplama çalışmasında filtrasyon basıncı olabildiğince düşük seçilmiştir (0.5 bar), böylece tozların altlık gözeneklerine tamamen dolması da önlenmiştir.

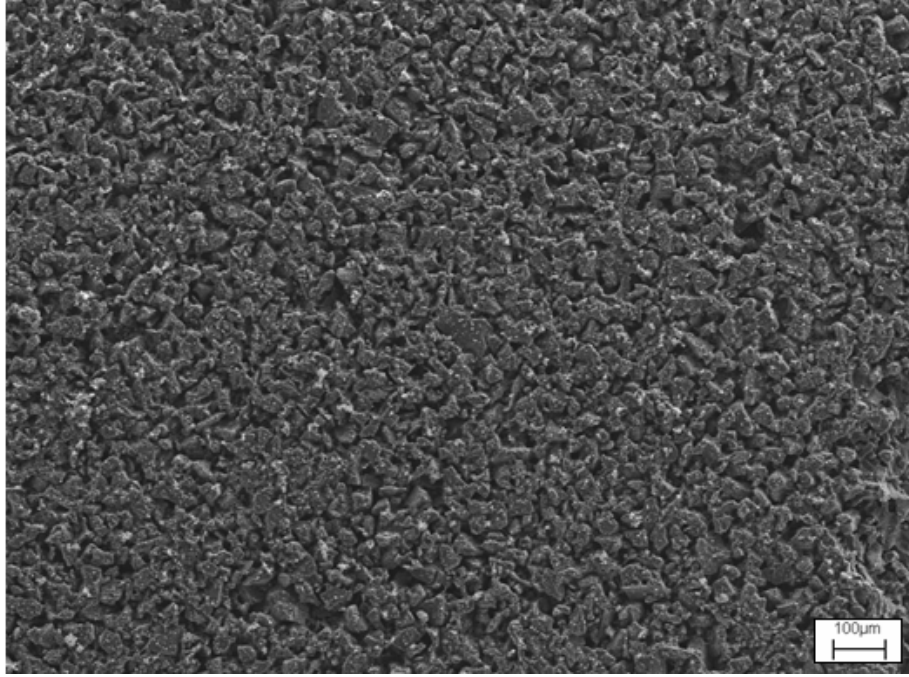
Kaplama yapılacak süspansiyonun sıvı miktarı sabit tutulmuş (250 gr) ancak su içersine farklı miktarlarda toz ilave edilmiştir. İlave edilen toz miktarı kaplama yapılacak altlık yüzeyi ile tanımlanmış olup sırasıyla 7,14, 28, 56, 112 ve 224 gr/m² olan kaplama süspansiyonu oluşturulmuştur.

Şekil 3.46'da henüz kaplama yapılmamış altlığın sinterleme işlemi sonrası (610°C ve 30 dakika) yüzeyin ve Şekil 3.47a-c de kaplama için kullanılan toz miktarları sırasıyla 7, 14 ve 28 g/m² olduğunda kaplama yapılan yüzeyin elektron mikroskop görüntüsü verilmiştir. Kullanılan toz miktarı 7 gr/m² olduğunda tozlar altlık tabakası gözeneklerinde neredeyse kaybolmuş görünümündedir (Bkz Şekil 3.46 ve Şekil 3.47a). Kaplama için kullanılan toz miktarı

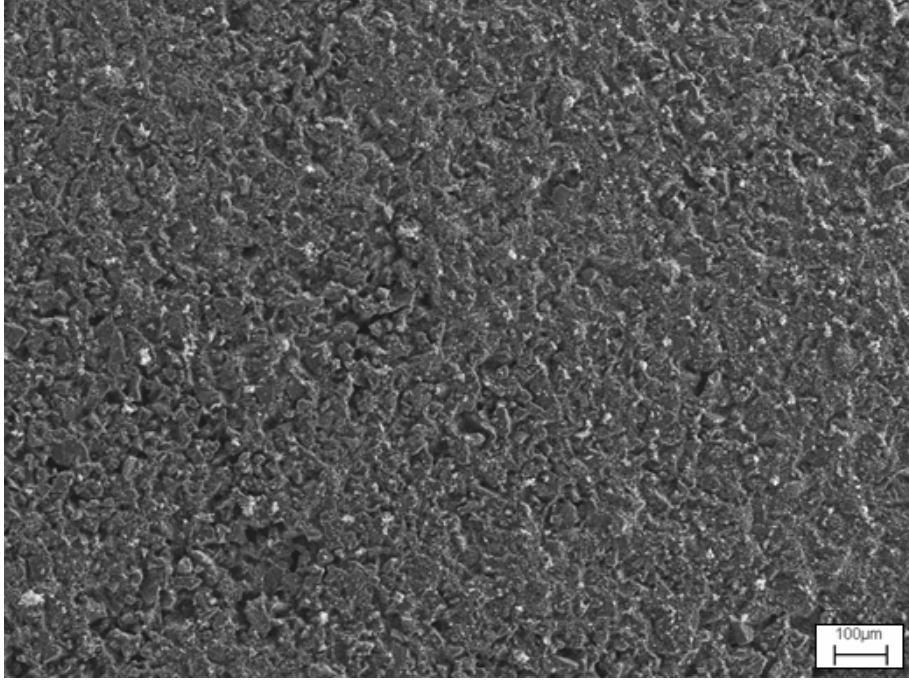
14 gr/m² olduğunda altlık tabakasını dolduran partiküller belirgin olmaya başlamıştır (Bkz Şekil 3.47b). Kaplama tabakası üretimi için 28 gr/m² toz kullanıldığında altlık tabakasının yüzeyinde meydana gelen mikroyapı değişimi açıkça görülmektedir. Bu filtrenin yüzeyi daha detaylı incelendiğinde (Şekil 3.47c) altlık tabakası yüzey gözeneklerinin kaplama için kullanılan küresel cam tozlar ile dolduğu görülmektedir. Ancak burada gözeneklerin dolmasından sonra tamamen küresel tozlardan oluşmuş bir kaplama tabakasının varlığından söz etmek de mümkün gözükmemektedir.



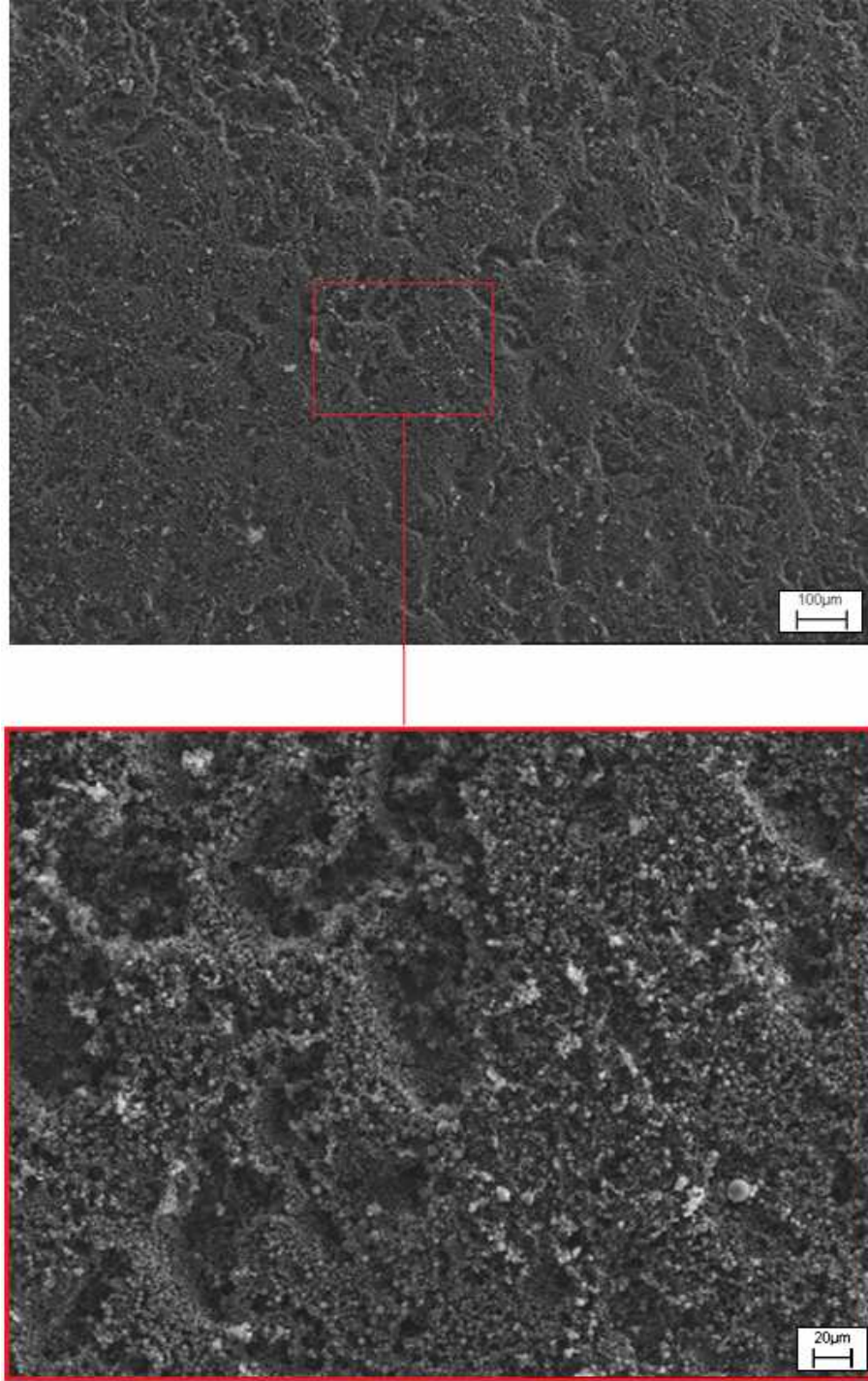
Şekil 3.46: Altlık tabakasının yüzeyden SEM görüntüsü.



Şekil 3.47a: Kaplama için 7 gr/m² cam toz kullanılan membranın yüzeyden görüntüsü.

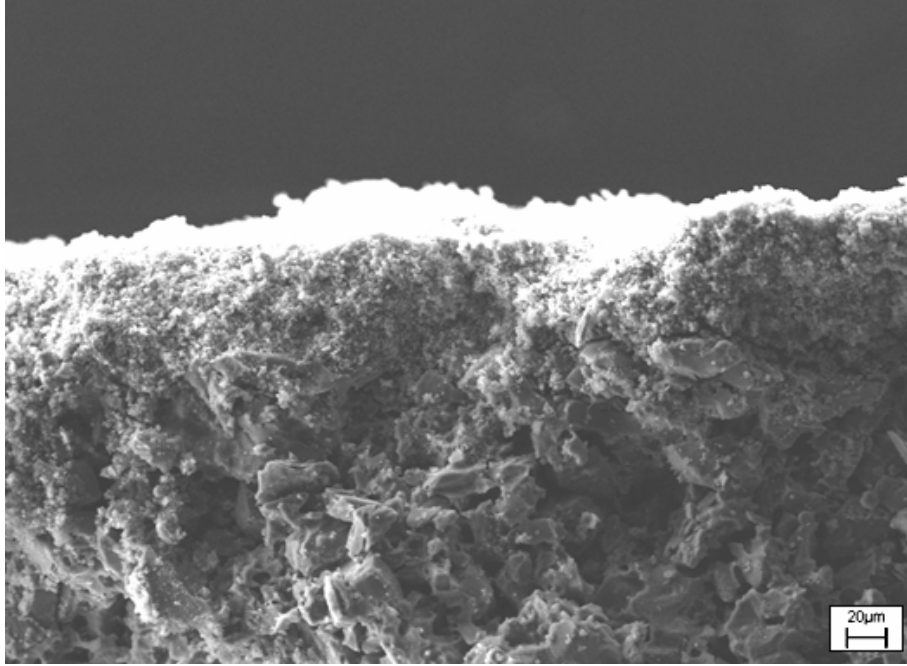


Şekil 3.47b: Kaplama için 14 gr/m² cam toz kullanılan membranın yüzeyden görüntüsü.

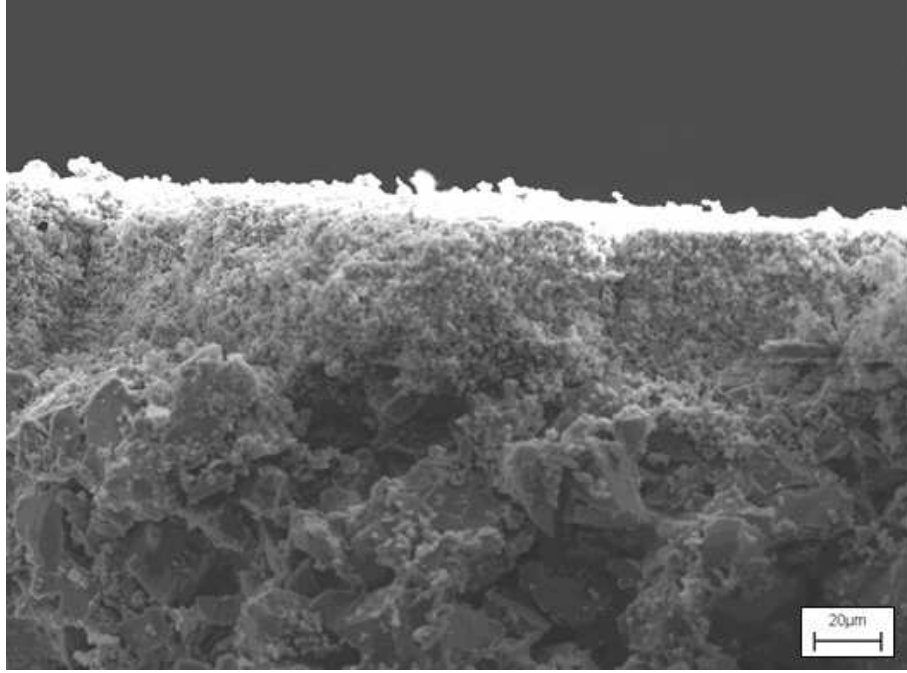


Şekil 3.47c: Kaplama için 28 gr/m² cam toz kullanılan membranın yüzeyden görüntüsü.

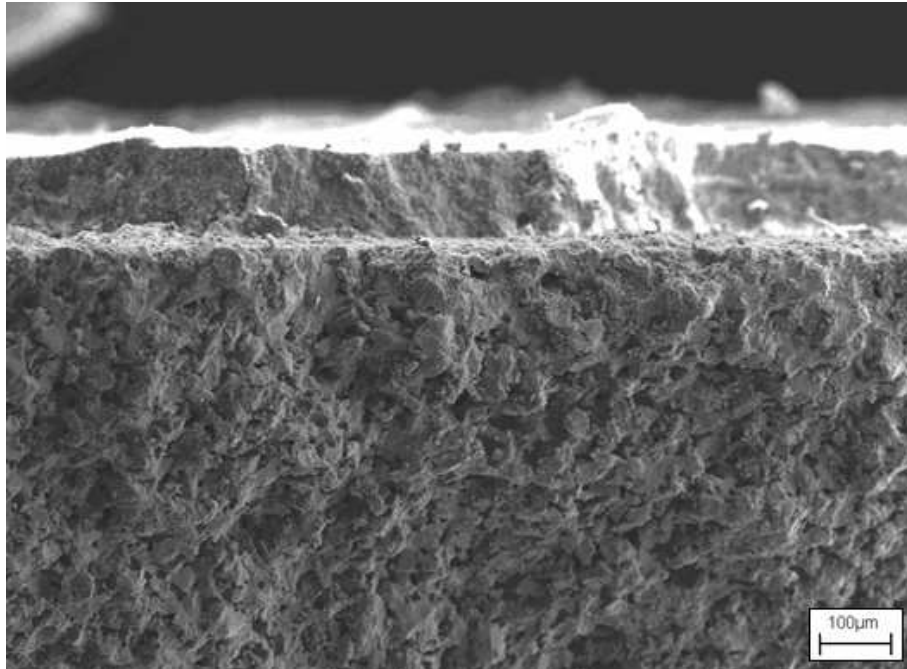
Şekil 3.48a-c de kaplama için sırasıyla 56, 112 ve 224 g/m² toz kullanıldığında kaplama tabakasının belirgin bir şekilde oluştuğu ve kalınlıklarının sırasıyla 20 µm, 35µm ve 100 µm olduğu görülmektedir. Kullanılan toz miktarı arttıkça kaplama kalınlığının artması beklenen bir sonuçtur. Burada hangi kalınlığa kadar kaplamanın çatlamadan kaldığı büyük önem taşımaktadır. Şekil 3.49a-b de sırasıyla 224 g/m² ve 112 g/m² toz kullanıldığında yüzey çatlağı araştırması yapılmış olup elektro mikroskop görüntüleri kaplama kalınlığı en fazla olan malzemede çatlamalar oluştuğu, bu kalınlığın 35 µm olduğunda ise malzemenin çatlamadan kaldığını göstermektedir. Dolayısıyla kaplama tozu miktarı 56 ve 112 g/m² olarak uygulandığında tamamen küresel tozlardan oluşan bir kaplama tabakasının çatlaksız olarak üretilmediği görülmüştür.



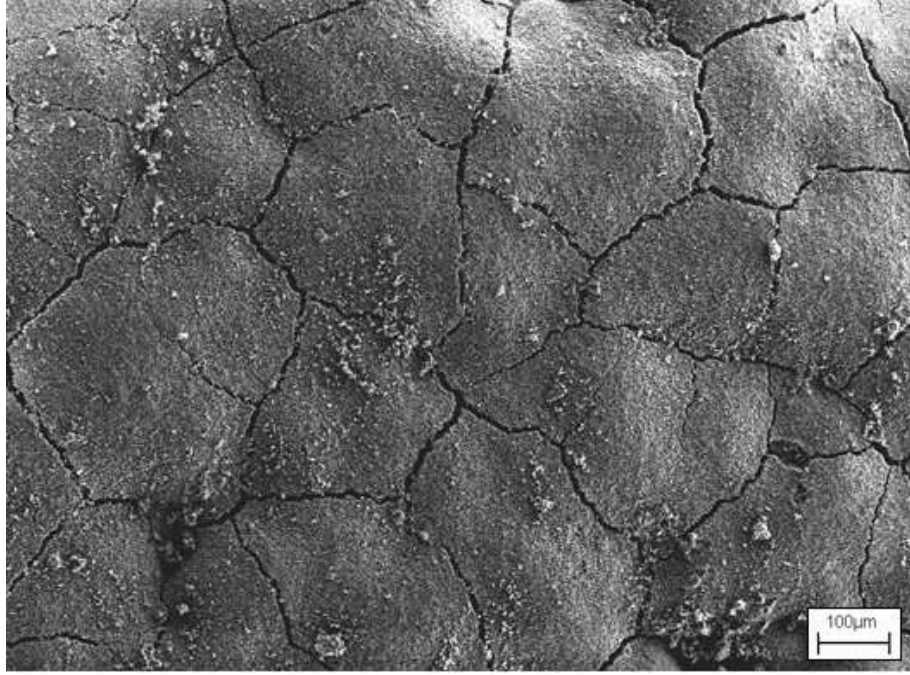
Şekil 3.48a: Kaplama için 56 gr/m² cam toz kullanıldığında membranın kırık yüzeyden görüntüsü (tamamen cam tozlardan oluşan kaplama tabakası kalınlığı: 20 µm).



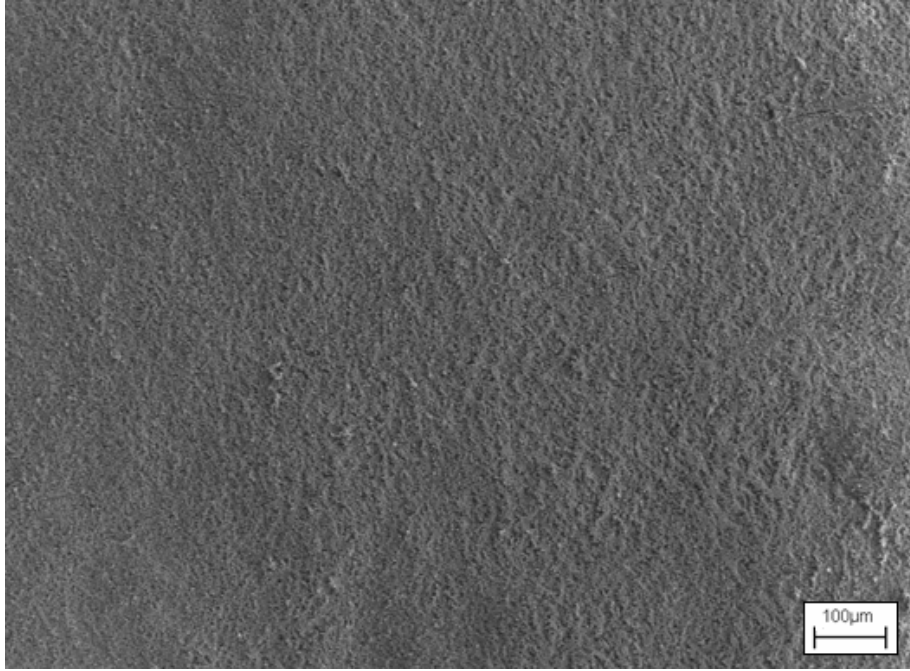
Şekil 3.48b: Kaplama için 112 gr/m^2 cam toz kullanıldığında membranın kırık yüzeyden görüntüsü (tamamen cam tozlardan oluşan kaplama tabakası kalınlığı: $35 \text{ }\mu\text{m}$).



Şekil 3.48c: Kaplama için 224 gr/m^2 cam toz kullanıldığında membranın kırık yüzeyden görüntüsü (tamamen cam tozlardan oluşan kaplama tabakası kalınlığı: $100 \text{ }\mu\text{m}$).

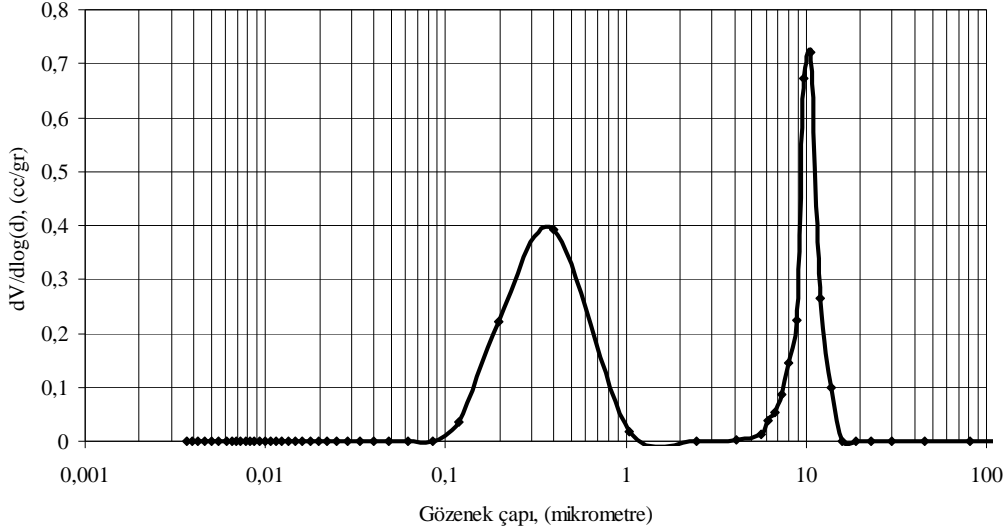


Şekil 3.49a: Kaplama için 224 gr/m² cam toz kullanılan membranın yüzeyden görüntüsü.



Şekil 3.49b: Kaplama için 112 gr/m² cam toz kullanılan membranın yüzeyden görüntüsü.

Şekil 3.50’de kaplama tabakası kalınlığı 35 µm olan membranın gözenek boyut dağılımı görülmektedir. Kaplama tabakasının ortalama gözenek boyutu 400 nanometredir. Bunun yanında gözenek boyut dağılımının da dar (0.1-1 µm) olması membranın yüksek seçiciliğinin bulunacağını göstermektedir.



Şekil 3.50: Kaplama tabakası için 112 gr/m² toz kullanarak elde edilen membranın gözenek boyut dağılımı.

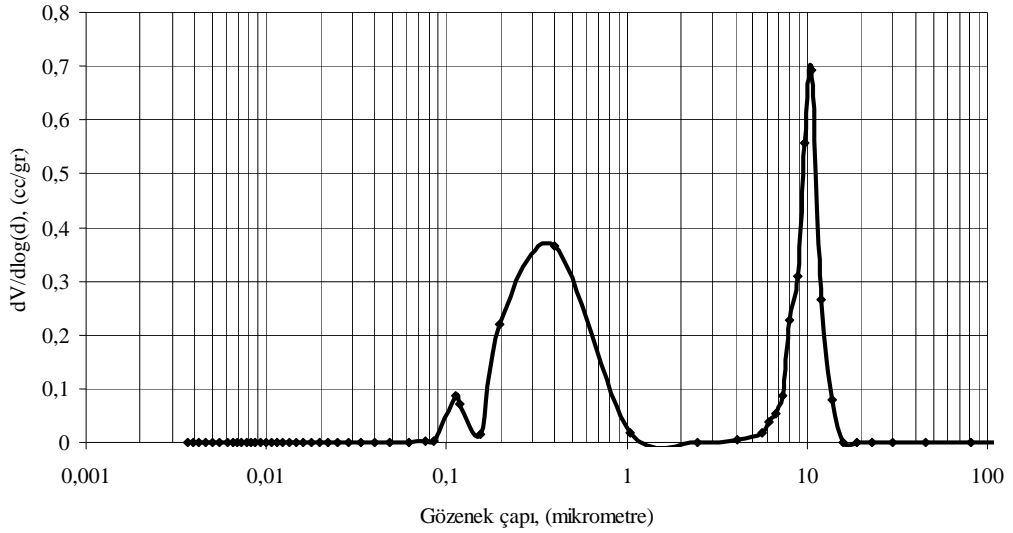
3.2.3. Üç tabakalı membran filtre üretimi ve mikroyapı analizi

Yukarıda ortalama partikül boyutu 1227 nm olan tozlar kullanılarak yapılan kaplama sonrasında ortaya çıkan malzeme bir membran filtredir. Süzme tabakası gözenek boyutu dağılımı 0.1-1 µm gibi oldukça dar aralıktadır. Bu çalışmada yukarıdaki membran filtrelerin yüzeyine daha düşük ortalama partikül boyutuna sahip küresel borosilikat cam tozu kaplanarak daha yüksek seçiciliği olan membran filtrelerin üretilebilirliği araştırılmıştır. Burada kullanılacak tozlar iki farklı boyutta olup her biri ayrı ayrı kaplanmış ve böylece iki farklı süzme tabakası özelliklerinde membran filtre üretilmiştir.

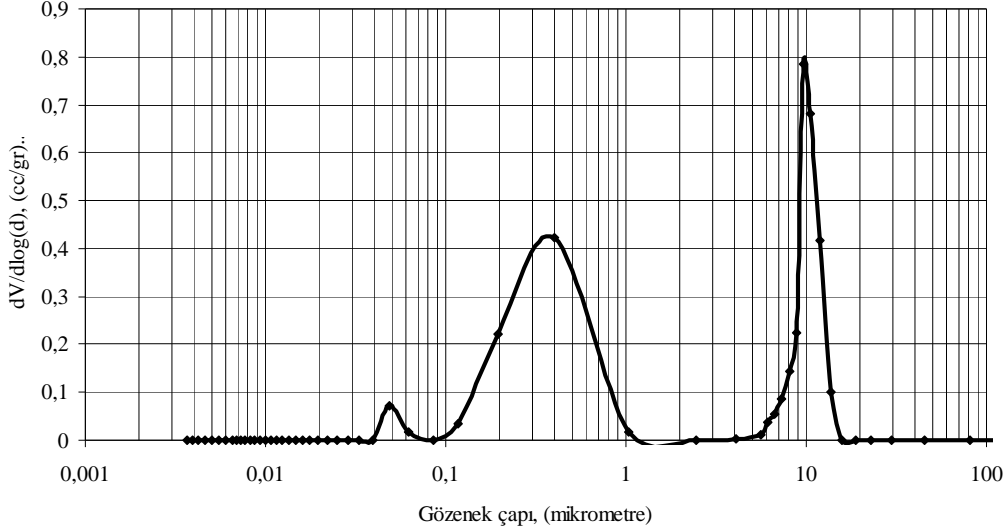
Bu filtrelerin üretimi için ortalama partikül boyutları 631 nm veya 287 nm olan tozlar kullanılmıştır. Kaplama sonrası uygulanacak sinterleme sıcaklığı daha önce belirlenen sıcaklık (610°C) ile aynı olup sinterleme süresi 30 dakika yerine 15 dakika olarak uygulanmıştır. Bunun

sebebi, partikül boyutunun daha düşük olması sebebiyle meydana gelebilecek ergimeleri önlemektir.

Şekil 3.51a-b'de bu membranların gözenek boyut dağılımlarının görülmektedir. Filtrasyon tabakası üretimi için 631 nm boyutunda cam tozlar kullanıldığında elde edilen membran filtrenin filtrasyon tabakasının ortalama gözenek boyutu 112 nm, buna karşılık 287 nm boyutunda cam toz kullanıldığında bu gözenekler 55 nm olmaktadır. Her iki membranında filtrasyon tabakalarının gözenek boyut dağılımları oldukça dardır. Dolayısı ile membranların seçicilikleri de son derece yüksek olacağı söylenebilir.



Şekil 3.51a: filtrasyon tabakası 631 nm cam toz kullanarak üretilen 3 tabakalı membranın gözenek boyut dağılımı.



Şekil 3.51b: filtrasyon tabakası 287 nm cam toz kullanarak üretilen 3 tabakalı membranın gözenek boyut dağılımı.

3.2.4. Sonuç

Bu çalışmada geleneksel yöntemler ile üretilmiş gözenek boyutu 4-14 µm aralığında değişen bir altlık yüzeyine ultrasonik sprey piroliz tekniği ile üretilmiş ve partikül boyut dağılımı 0,7-2 µm aralığında olan küresel cam tozlar (süperhidrofilik ve antimikrobial özellikte) filtrasyon tekniği (0,5 bar basınç) ile kaplanmıştır. Bu sistemde yapılan kaplama işleminde, kaplama malzemesi (küresel cam tozlar) altlık gözeneklerine dolmakta ve daha sonra küresel tozlardan oluşmuş kaplama tabakası elde edilmektedir. Tozların altlık gözeneklerini tamamen doldurduktan sonra yüzeyde 35 µm'ye kadar çatlaksız bir tabaka oluşturduğu belirlenmiştir. Bu şekliyle malzemenin filtrasyonda kullanılmak üzere potansiyel ürün olduğu tahmin edilmektedir. Yapılan kaplamanın gözenek boyut dağılımı 0,1-1 µm arasındadır. Bu yüzey üzerine ortalama gözenek boyutları 0,631 µm ve 0,287 µm olan iki ayrı cam yapılı küresel tozlardan kaplama yapılması ve ortalama gözenek çapları sırasıyla 0,112 µm ve 0,055 µm olan kaplamalar elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada altlık üzerinde çatlaksız kaplama yapılabilmesinde tozların belirli bir mesafede altlığa dolmasının etkili olduğu tahmin edilmektedir. İlk kaplamadan sonra daha düşük gözenek çapında yeni bir kaplamanın çatlaksız üretilmesi ise aynı kompozisyonda tozların daha düşük boyutlarda üretilmesiyle mümkün olduğu görülmüştür. Bu şekilde ortalama gözenek çapı 55 nm'ye kadar membran filtre üretimi sağlanmıştır.

3.3. Membran Filtrelerin Filtrasyon Performanslarının Araştırılması

Bu bölümde, partikül boyutu 1.227 μm arasında olan küresel cam tozların bir altlık yüzeyine farklı miktarlarda (7, 14, 28, 56 ve 112 g/m^2) kaplanmasıyla elde edilen membran filtrelerin süzme performansları ortalama partikül boyutları 10, 0.6 ve 0.2 μm olan üç ayrı toz için araştırılmıştır. İnce boyutlu partiküllerin süzülmesinde ayrıca daha düşük gözenekli membran filtre kullanılmış olup bu filtrenin üretilmesinde ortalama partikül boyutu 631 nm olan küresel tozlar kullanılmıştır. Ayrıca, ortalama gözenek boyutu 10 μm olan filtre ve 0.4 μm olan membran (filtrasyon tabaksı kalınlığı 20 μm) kullanılarak B. Cereus ve E. Coli bakterileri için filtrasyon performansları araştırılmıştır.

3.3.1. Katı partikül filtrasyonu

3.3.1.1. İki tabakalı membran filtre

Bu bölümde, partikül boyutu 1.227 μm arasında olan küresel cam tozların bir altlık yüzeyine farklı miktarlarda (7, 14, 28, 56 ve 112 g/m^2) kaplanmasıyla elde edilen membran filtrelerin süzme performansları ortalama partikül boyutları 10, 0.6 ve 0.2 μm olan üç ayrı toz için süzme ortamı direnci (R_m) ve özgül kek direnci ($\langle\alpha\rangle$), süzüntü kalitesi (bulanıklılık) ve geri yıkama yöntemiyle temizlenmesi bakımından araştırılmıştır.

3.3.1.1.1. Su geçirgenliği

Farklı miktarlarda kaplama tozu kullanılarak üretilen membran filtrelere su geçirgenliği testi 5 bar basınç altında yapılmıştır. Bu filtrelerin su geçişine karşı gösterdikleri direnç (R_{mc}) Eşitlik 1.17'ye göre hesaplanmış olup sonuçlar Çizelge 3.3'de verilmiştir. Kaplama yapıldıktan sonra filtrelerin dirençleri beklendiği gibi kaplama yapılmayan filtrelere göre daha yüksektir. Membran üretiminde kullanılan toz miktarına bağlı olarak kaplama kalınlığının artacağı ve üretilen membran filtrenin su geçişine karşı göstereceği direncin yükseleceği beklendiği gibi olmuştur.

Bu çalışmada aynı zamanda altlık üzerinde oluşmuş bir kaplama tabakasının meydana gelmediği türde kaplama yapma çalışmaları yapılmıştır. Diğer bir deyimle membran filtreler çok düşük miktarlarda kaplama tozu kullanılarak üretilmişler ve aynı zamanda bu tozlar altlık gözeneklerine dolmuştur. Bu çalışma kapsamında yapılan kaplamalarda kaplama için kullanılan toz miktarı 28 g/m^2 de dahil olmak üzere elektro mikroskop çalışmalarıyla dahi

belirlenmemektedir. Burada kullanılan tozların altlık gözeneklerine dolduğu daha önceki çalışmalarda ortaya konulmuştur (Bkz Bölüm 3.2.2). Özellikle kaplama yüzeyine yakın oluşan bu yapılanma burada farklı bir kaplama tabakası meydana getirmektedir. Kaplama tozu miktarına bağlı olarak membran filtrelerin su geçişine gösterdikleri direnç artmaktadır. Bu sonuç kaplama yüzeyine yakın oluşan bu yeni yapılanmanın da kullanılan toz miktarına bağlı olarak kalınlaştığını ve/veya daha yoğun bir yapı kazandığını göstermektedir. Kaplama tozu miktarı 56 g/m^2 olduğunda $20 \text{ }\mu\text{m}$ ve 112 g/m^2 olduğunda ise $35 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlıkta kaplama tabakalarının oluştuğu mikroskop çalışmaları ile görülmüş olup bu membran filtrelerin su geçişine karşı gösterdikleri dirençler kaplama yapılan katı miktarına bağlı olarak sırasıyla $4.43 \times 10^{-10} \text{ 1/m}$ ve $4.97 \times 10^{-10} \text{ 1/m}$ olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.3: Membran filtrelerin temiz su geçişine karşı gösterdikleri dirençler.

Membran filtre özelliği	Filtrelerin temiz su dirençleri $R_{mc} (10^{10}), \text{ 1/m}$
Kaplamasız*	1.8
Kaplamalı**	2.16
Kaplamalı***	3.22
Kaplamalı****	3.87
Kaplamalı*****	4.43
Kaplamalı*****	4.97

* ortalama gözenek çapı: $10 \text{ }\mu\text{m}$

** kaplanan toz miktarı: 7 g/m^2 (kaplama kalınlığı oluşmuyor)

*** kaplanan toz miktarı: 14 g/m^2 (kaplama kalınlığı oluşmuyor)

**** kaplanan toz miktarı: 28 g/m^2 (kaplama kalınlığı oluşmuyor)

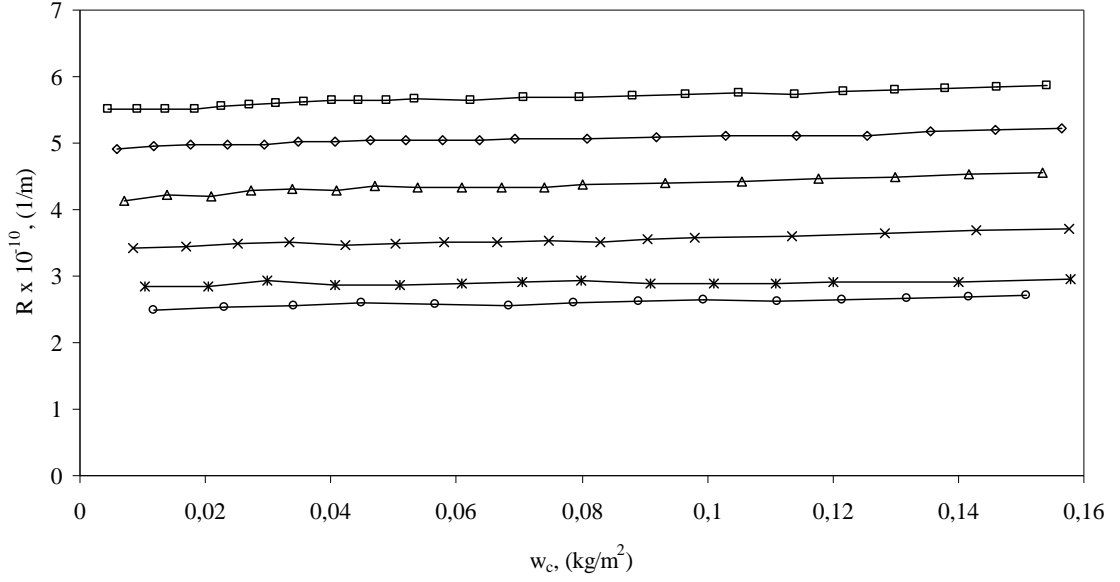
***** kaplanan toz miktarı: 56 g/m^2 (kaplama kalınlığı: $20 \text{ }\mu\text{m}$)

***** kaplanan toz miktarı: 112 g/m^2 (kaplama kalınlığı: $35 \text{ }\mu\text{m}$)

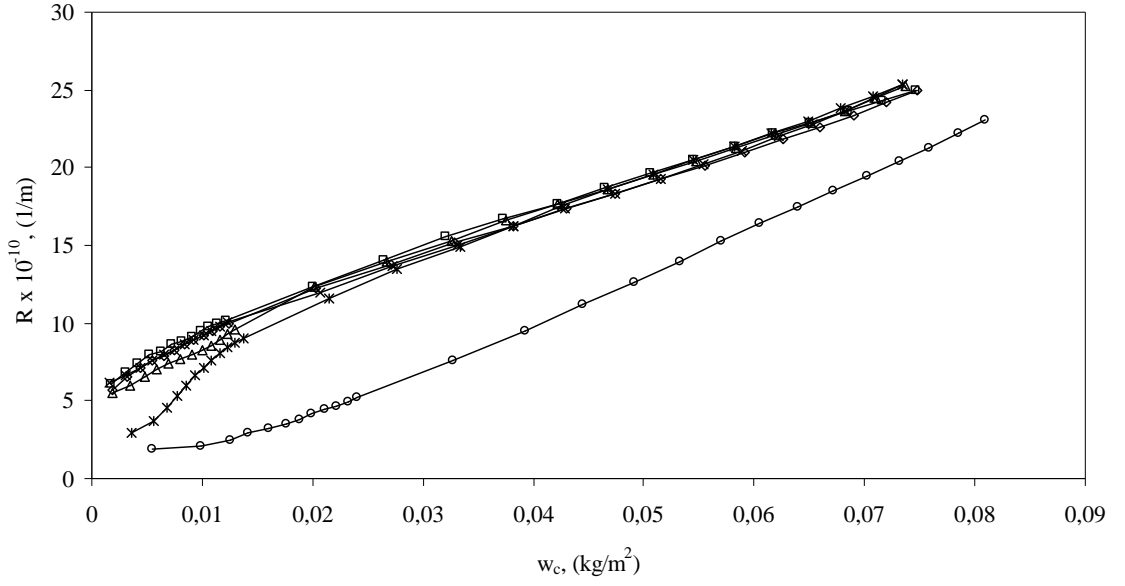
3.3.1.1.2. Süzme ortamı direnci (R_m) ve özgül kek direnci ($\langle\alpha\rangle$)

Membran filtreler üç farklı partikül boyutunda partiküllerin süzülmesinde test edilmiş olup bu partiküllerin ortalama partikül boyutları şu şekildedir: $10 \text{ }\mu\text{m}$, $0.6 \text{ }\mu\text{m}$ ve $0.2 \text{ }\mu\text{m}$. Bu tozlar kullanılarak hazırlanan süspansiyonların katı madde miktarları iri tozdan inceye olmak üzere sırasıyla 0.104 kg/m^3 , 0.036869 kg/m^3 ve 0.029444 kg/m^3 olup bu süspansiyonların tamamının bulanıklık değerleri 25 NTU dur. Bu süspansiyonlar yukarıda açıklanan ve farklı miktarlarda kaplama tozu kullanılarak üretilen membran filtreler kullanılarak 5 bar sabit basınç altında filtre edilmiş ve zamana karşı elde edilen su miktarları ölçülmüştür. Bu veriler Eşitlik 1.17'de yazılarak $P_H/\mu \langle\alpha\rangle$ ile w_c arasındaki ilişkiler grafik olarak çizilmiştir. Sonuçlar iri tozların (ortalama partikül boyutu $10 \text{ }\mu\text{m}$) filtrasyonu için Şekil 3.52'de, orta boyutlu tozların

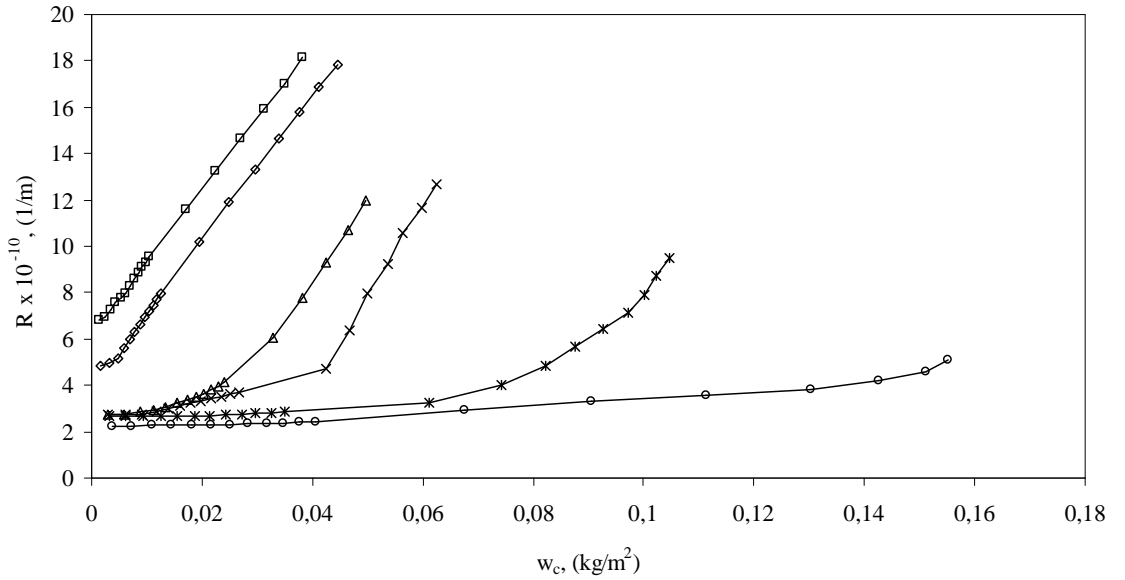
(ortalama partikül boyutu $0.6 \mu\text{m}$) filtrasyonu için Şekil 3.53'de ve ince boyutlu tozların (ortalama partikül boyutu $0.2 \mu\text{m}$) filtrasyonu için Şekil 3.54'de verilmiştir.



Şekil 3.52: Partikül ortalama partikül boyutu $10 \mu\text{m}$ olan süspansiyonun farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş membran filtreler kullanılarak süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi; kaplanan toz miktarları: kaplamasız (o), 7 gr/m^2 (*), 14 gr/m^2 (x), 28 gr/m^2 (Δ), 56 gr/m^2 (◊) ve 112 gr/m^2 (□).



Şekil 3.53: Partikül ortalama partikül boyutu $0.6 \mu\text{m}$ olan süspansiyonun farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş membran filtreler kullanılarak süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi; kaplanan toz miktarları: kaplamasız (o), 7 gr/m^2 (*), 14 gr/m^2 (x), 28 gr/m^2 (Δ), 56 gr/m^2 (\diamond) ve 112 gr/m^2 (\square).



Şekil 3.54: Partikül ortalama partikül boyutu $0.2 \mu\text{m}$ olan süspansiyonun farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş membran filtreler kullanılarak süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi; kaplanan toz miktarları: kaplamasız (o), 7 gr/m^2 (*), 14 gr/m^2 (x), 28 gr/m^2 (Δ), 56 gr/m^2 (\diamond) ve 112 gr/m^2 (\square).

Şekil 3.52'deki sonuçlar kaplama yapılan filtreler ile kaplama yapılmayan filtrenin iri boyutlu partiküllerin (ortalama partikül boyutu 10 µm) süzülmesinde elde edilen grafiklerin birbirine paralel doğrular şeklinde olduğunu göstermektedir. Bu grafiklerin düşey eksenini kestiği noktadan süzme ortamı dirençleri (R_m) bulunmuş ve eğim değerlerinden ortalama özgül kek dirençleri hesaplanmıştır, sonuçlar sırasıyla Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'de görülmektedir.

Çizelge 3.4: Membran filtrelerin farklı partikül boyutlarındaki süspansiyonların süzülmesi sürecinde gösterdikleri süzme ortamı dirençleri.

Membran filtre özelliği	Süzme ortamı direnci R_{mc} (10^{10}), 1/m		
	Tozların ortalama boyutu: 10 µm	Tozların ortalama boyutu: 0.6 µm	Tozların ortalama boyutu: 0.2 µm
Kaplamasız*	2.46	-	-
Kaplamalı**	2.37	5.86	-
Kaplamalı***	3.40	6.96	-
Kaplamalı****	4.20	6.30	-
Kaplamalı*****	4.86	7.03	4.05
Kaplamalı*****	5.46	7.28	6.30

* ortalama gözenek çapı: 10 µm

** kaplanan toz miktarı: 7 g/m² (kaplama kalınlığı oluşmuyor)

*** kaplanan toz miktarı: 14 g/m² (kaplama kalınlığı oluşmuyor)

**** kaplanan toz miktarı: 28 g/m² (kaplama kalınlığı oluşmuyor)

***** kaplanan toz miktarı: 56 g/m² (kaplama kalınlığı: 20 µm)

***** kaplanan toz miktarı: 112 g/m² (kaplama kalınlığı: 35 µm)

Çizelge 3.5: Membran filtrelerin farklı partikül boyutlarındaki süspansiyonların süzülmesi sürecinde gösterdikleri ortalama özgül kek dirençleri.

Membran filtre özelliği	Ortalama özgül kek direnci $\langle \alpha \rangle$ (10^{10}), 1/m		
	Tozların ortalama boyutu: 10 µm	Tozların ortalama boyutu: 0.6 µm	Tozların ortalama boyutu: 0.2 µm
Kaplamasız*	1,42	314,08	-
Kaplamalı**	0.96	262,82	329,77
Kaplamalı***	1,91	250,34	396,00
Kaplamalı****	2,94	257,39	363,40
Kaplamalı*****	2,16	239,49	310,08
Kaplamalı*****	2,90	232,44	308,72

* ortalama gözenek çapı: 10 µm

** kaplanan toz miktarı: 7 g/m² (kaplama kalınlığı oluşmuyor)

*** kaplanan toz miktarı: 14 g/m² (kaplama kalınlığı oluşmuyor)

**** kaplanan toz miktarı: 28 g/m² (kaplama kalınlığı oluşmuyor)

***** kaplanan toz miktarı: 56 g/m² (kaplama kalınlığı: 20 µm)

***** kaplanan toz miktarı: 112 g/m² (kaplama kalınlığı: 35 µm)

Çizelge 3.4'de görülen süzme ortamı dirençleri filtrelerin temiz su dirençleri (Bkz Çizelge 3.3) ile karşılaştırıldığında kaplamalı filtrelerde %5-10 oranında arttığı ancak bu artışın kaplamasız filtrede %37 oranına kadar çıktığı görülmektedir. Bu yüksek direnç artışının filtrenin süzülen partiküller ile tıkanıldığını göstermektedir. Süzülen partiküllerin partikül boyutu (ortalama 9.6 μm) ile süzme amaçlı kullanılan filtrenin gözenek boyut dağılımı (Bkz Şekil 3.42) karşılaştırıldığında bunun mümkün olduğu görülmektedir. Buna karşılık kaplama yapılan filtrelerde durum farklı olmaktadır. Kaplama sonrası filtrenin gözenek çaplarının filtre edilen tozlardan küçük olduğu görülmektedir (Bkz Şekil 3.49). Bu şekli ile süzülen partiküllerin filtre gözeneklerine girmeyeceği ve süzme sürecinde görülen filtre direncinde ki artışın filtre ile oluşan kek ara yüzey geçirgenliğinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Yukarıda açıklanan aynı süzme deneylerinde elde edilen ortalama özgül kek dirençleri beklendiği gibi birbirine yakın değerlerde olmuşlardır. Bilindiği gibi filtrenin tıkanması bazen özgül kek direncinin de artmasına sebep olabilmektedir [109]. Burada kaplama yapılmayan filtrede görülen süzme ortamı direnci artışı özgül kek direncini etkilememiştir. Bunun sebebinin buradaki süzme ortamdaki tıkanmanın çok ciddi boyutlarda meydana gelmediği şeklinde yorumlanmaktadır. Bu tıkanmanın ciddi boyutlarda meydana geldiği ortalama partikül boyutu 0.6 μm olan partiküllerin süzülmesinde görülmektedir.

Şekil 3.53 ve Çizelge 3.4 ile Çizelge 3.5'de görülen sonuçlar membran filtrelerin ortalama partikül boyutu 0.6 μm olan partiküllerin süzülmesinde beklendiği gibi hem süzme ortamı dirençleri ve hem de özgül kek dirençleri iri tozların filtrasyonu ile karşılaştırıldığında yüksek değerler göstermektedir. Burada kaplama yapılmayan filtre kullanıldığında durum çok farklı olmuştur; Şekil 3.53'de görülen grafik, bu sistem için süzme ortamı direncinin bulunamayacağını göstermektedir (düşey eksen negatif kesişim vermektedir). Bu tür sonuçlar süzme ortamının büyük oranda tıkanıldığı çalışmalarda görülmektedir [93]. Çizelge 3.5'de kaplama yapılmayan filtre ile partiküllerin süzülmesinde hesaplanan özgül kek direnci görülmektedir. Kaplama yapılan membran filtrelere göre oldukça yüksek özgül kek direnci bulunmuş olması bu değerlerin gerçek kek direnci olmadığını süzme ortamı gözeneklerin tıkanması sebebiyle bu değerlerin olması gerekenin üzerinde meydana geldiği şeklinde yorumlanmaktadır.

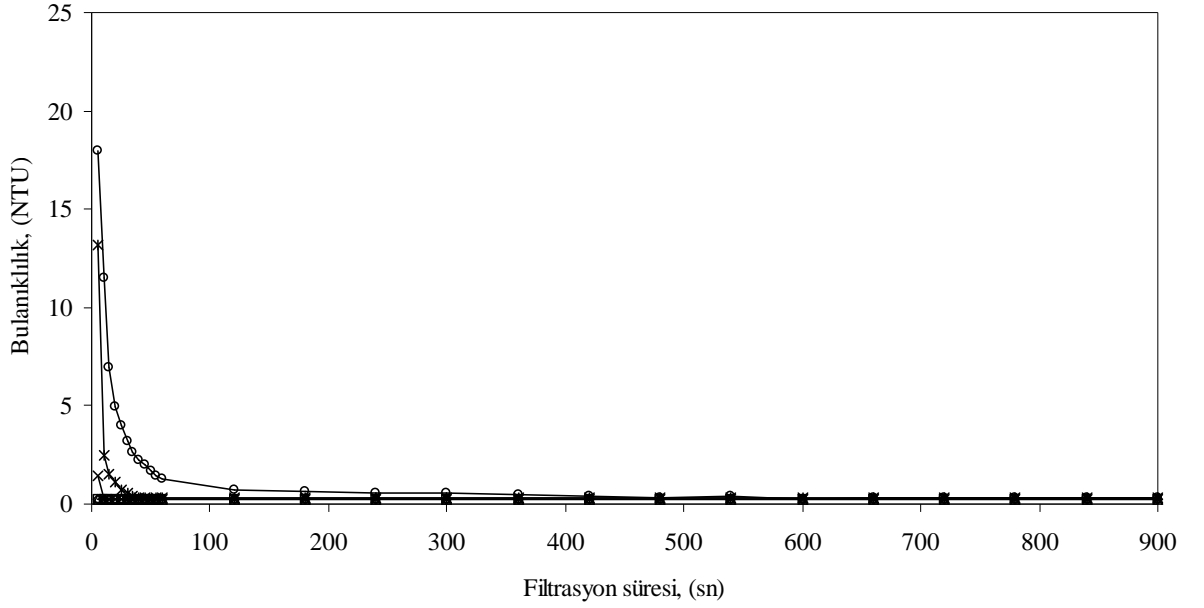
Aynı filtrelerin ortalama partikül boyutu 0.2 μm olan partiküllerin süzülmesinde kullanılması durumunda hem kaplamasız ve hem de bazı kaplamalı filtrelerin ciddi boyutlarda tıkanıldığı görülmektedir. Burada kaplamalı filtrelerin kaplama kalınlığı önem taşımakta olup altlık üzerinde belirgin kaplama kalınlığı oluşturan filtrelerin dışındaki membran filtreler ciddi

şekilde tıkanmaktadır. Bu filtrelerde süzme ortamı direnci bulunması mümkün olmamıştır (düşey eksen negatif kesişim vermektedir; Bkz Şekil 3.54). Kaplama kalınlığı bulunan membranlar ile yapılan süzme deneylerinde elde edilen süzme ortamı dirençleri orta boyutlu partiküllerin (ortalama partikül boyutu 0.6 μm) süzülmesinde bulunan süzme ortamı dirençlerinden çok farklı olmamışlardır. Bu membran filtrelerin ince boyutlu partiküllerin (ortalama partikül boyutu 0.2 μm) süzülmesinde de tıkanmadan kaldıklarını göstermektedir. Çizelge 3.5’de membran filtrelerin ince boyutlu partiküllerin süzülmesinde elde edilen özgül kek dirençleri görülmekte olup kaplama yapıldığında tıkanan filtrelerin tıkanmayan membran filtrelere göre daha yüksek özgül kek direnci verdikleri görülmektedir.

3.3.1.1.3. Süzüntü kalitesi

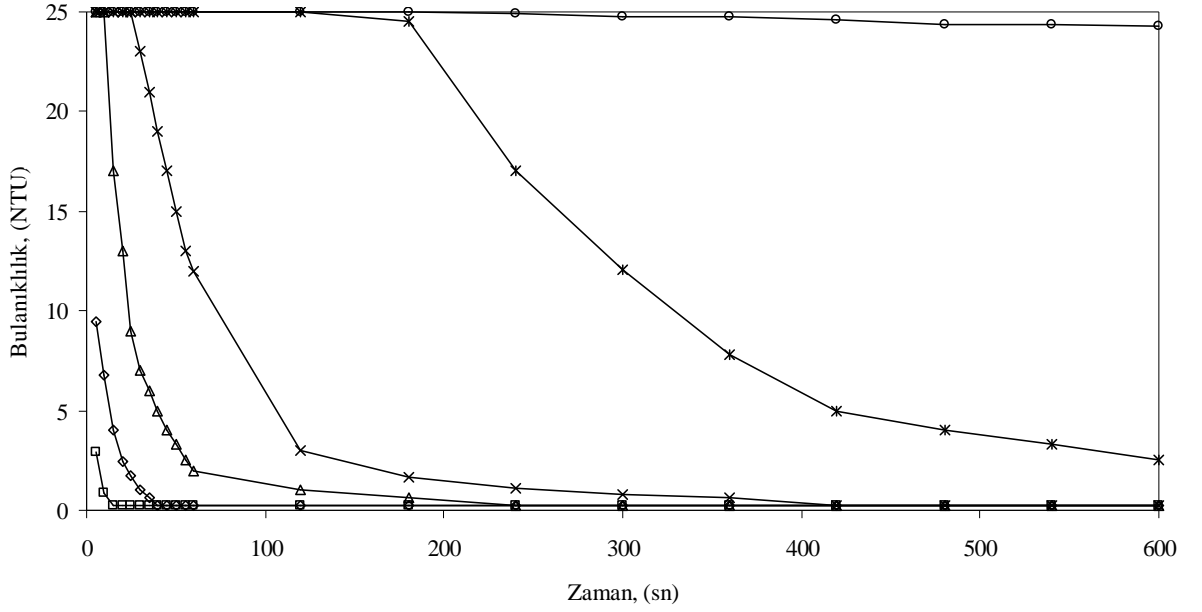
Membran filtrelerin sağladığı süzüntü kalitesi, süzüntü bulanıklık değerlerinin turbidimetre ile belirlenmesiyle araştırılmıştır. Burada süzüntü bulanıklığını belirleyen iki parametre bulunmaktadır: (i) kullanılan membran filtrenin süzme yapan tabakasının gözenek çapı, ve (ii) filtre edilen partiküllerin çapı. Burada kullanılan filtrelerin hiçbiri iri boyutlu olan partiküllerin (ortalama partikül boyutu 10 μm) süzülmesinde bulanıklık değeri göstermemiştir. Kaplama yapılmayan filtre de dâhil olmak üzere süzüntü bulanıklık değeri süspansiyon oluşturmak için kullanılan temiz suyun bulanıklık değeri ile aynıdır.

Süspansiyonu oluşturan partiküllerin ortalama partikül boyutları 0.6 μm olduğunda, kaplama yapılmayan filtre ile kaplama için kullanılan toz miktarı en az değerde olan filtre (kaplama tozu miktarı 7 g/m^2) hariç diğerleri iri partiküllerin süzülmesinde elde edilen temizlikte süzüntü sağlamaktadırlar (Bkz Şekil 3.55). İri gözenekli bu iki filtre belirli bir süre süzme yaptıktan sonra (~ 500 saniye gibi) ancak temiz süzüntü sağlayabilmektedirler. Bu sonuçlar filtreler tıkanıp tıkanmadığı şeklinde yorumlanmaktadır. Bu filtrelerin tıkanıp tıkanmadığı daha önceki bölümde süzme ortamı ve özgül kek direnci belirleme çalışmasında da ortaya konulmuştur. Şekil 3.53’den görüldüğü gibi kaplama tozu miktarı en düşük olarak üretilen membran filtre filtrasyonun başlangıç aşamalarında düşük süzme direnci, ilerleyen süreçte yüksek süzme direnci vermektedir. Bu sürecin filtrenin tıkanıp tıkanmadığı süreç olarak yorumlanması mümkün gözükmemektedir ve ölçülen bulanıklık değerleri bu tahmini desteklemektedir.



Şekil 3.55: Partikül ortalama partikül boyutu $0.6 \mu\text{m}$ olan süspansiyonun farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş membran filtreler kullanılarak süzülmesinde süzüntü bulanıklık değerinin süzme işlemi süresince değişimi; kaplanan toz miktarları: kaplamasız (o), 7 gr/m^2 (*), 14 gr/m^2 (x), 28 gr/m^2 (Δ), 56 gr/m^2 (\diamond) ve 112 gr/m^2 (\square).

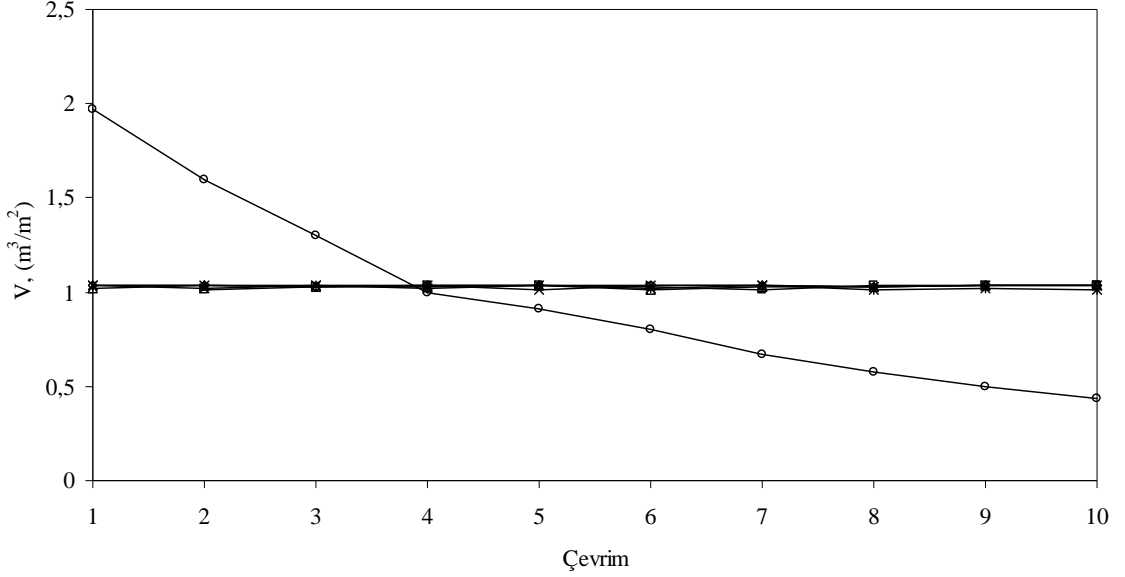
Aynı filtrelerin daha düşük boyutlu partiküllerin süzülmesinde (ortalama partikül boyutu $0.2 \mu\text{m}$) kullanılması durumunda süzüntülerin bulanıklık değerleri yüksek olmaktadır (Bkz Şekil 3.56). Bu süreçte membran filtrelerin kaplama yapılmış olması ve bu kaplama için kullanılan toz miktarı büyük önem taşımaktadır. Kaplama için kullanılan toz miktarı artışına bağlı olarak süzülen suyun temizliği yükselmektedir. Membran filtrenin kaplama yapılması ile belirli kalınlıkta bir süzme tabakası oluşturan filtreler (kaplama tozu miktarları 56 ve 112 g/m^2) kısa sürede temiz su sağlamaya başlamaktadırlar. Bu sonuçlar daha önceki bulguları desteklemekte olup membran filtrelerin tıkanma yapıp yapmadıkları ve bu tıkanma süreci hakkında bilgileri süzüntülerin bulanıklık değerlerini ölçmek suretiyle ortaya koymanın mümkün olduğu görülmektedir.



Şekil 3.56: Partikül ortalama partikül boyutu 0.2 µm olan süspansiyonun farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş membran filtreler kullanılarak süzülmesinde süzüntü bulanıklık değerinin süzme işlemi süresince değişimi; kaplanan toz miktarları: kaplamasız (o), 7 gr/m² (*), 14 gr/m² (x), 28 gr/m² (Δ), 56 gr/m² (◇) ve 112 gr/m² (□).

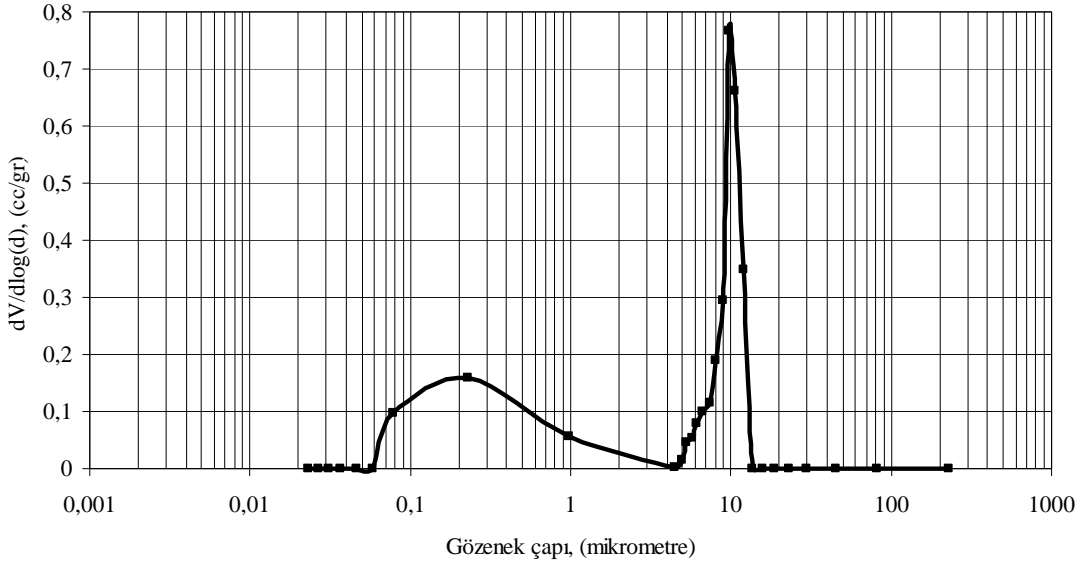
3.3.1.1.4. Geri yıkama yöntemiyle temizlenebilme özellikleri

İri boyutlu partiküllerin (ortalama partikül boyutu 10 µm) süzülmesinde partiküllerin kaplama yapılan filtrelerin gözeneklerini girmediği daha önceki çalışmalar ile belirlenmiştir ve dolayısıyla bu filtrelerin geri yıkama testleri yapılmamıştır. Ortalama partikül boyutu 0.6 µm olan partiküllerin süzülmesinde kaplama yapılmayan filtre ile düşük miktarda kaplama tozu ile üretilen filtrenin (7 g/m²) başlangıç aşamasında bulanık süzüntü sağladıkları belirlenmişti (Bkz Şekil 3.55). Dolayısıyla bu filtrelerin geri yıkama ile temizlenip temizlenmediklerinin araştırılması önem taşımaktadır. Şekil 3.57'de her 5 dakikalık süzme işlemi sonrasında 1 bar basınç ile geri yıkama yapılan çalışmada süzme işlemlerinde elde edilen süzüntü miktarları görülmektedir. Kaplama yapılmayan filtre geri yıkama ile temizlenemediği ve her defasında daha düşük süzüntü sağladığı görülmektedir. Diğer filtreler geri yıkama işlemi ile temizlenmekte ve her defasında aynı miktar süzüntü sağlamaktadırlar. Burada ilginç olan az miktarda kaplama tozu kullanılarak üretilen filtrenin de geri yıkama ile temizlenebiliyor olmasıdır.



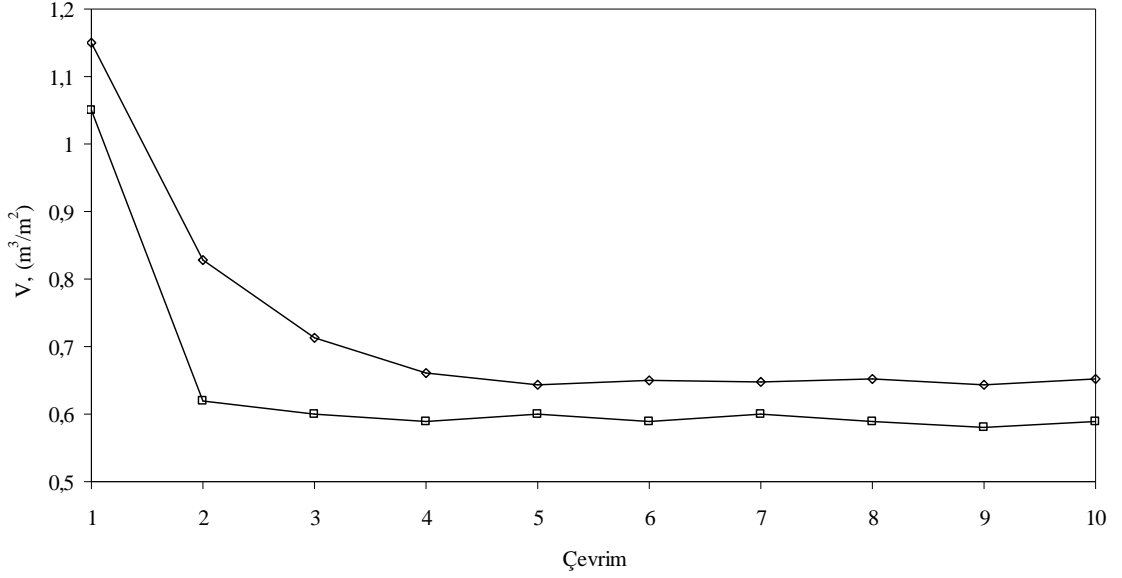
Şekil 3.57: Membran filtrelerin 0,6 μm boyutlu tozların filtrasyonunda her 5 dakika süzme işlemi sonunda 1 bar basınç ile geri yıkamaları işlemlerinde sağladıkları süzüntü miktarları: kaplamasız (o), 7 gr/m^2 (*), 14 gr/m^2 (x), 28 gr/m^2 (Δ), 56 gr/m^2 (\diamond) ve 112 gr/m^2 (\square).

Filtrelerin geri yıkama yapılmasına rağmen süzüntü miktarlarının azalması filtre gözeneklerinin tıkanmış şeklinde yorumlanmaktadır. Bu tıkanmanın filtrenin yüzey kısmında olduğu tahmin edilmektedir. Filtrenin tıkanması ile gözenek boyutu ve dağılımında değişme beklenmektedir. Bu çalışma kapsamında geri yıkama ile temizlenemeyen kaplamasız filtrenin gözenek boyutu ve dağılımı filtrasyon testi öncesi ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle test işlemi öncesi filtrenin gözenek boyutu Hg-porozimetresi ile araştırılmış ve sonuçlar Şekil 3.58’de verilmiştir. Daha sonra geri yıkama testi sonrası filtrenin yüzey tabakası kesilerek çıkartılmış ve gözenek boyutu ve dağılımı belirlenmiştir (Bkz Şekil 3.58). Bu sonuç filtrasyon işlemi öncesi belirlenen gözenek boyutu ile karşılaştırıldığında 0.06 ila 4 μm arasında gözenekleri olan yeni bir tabakanın oluştuğu görülmektedir. Bu tabaka ortalama gözenek çapı 0.2 μm olan yeni bir oluşumdur ve filtrasyon işlemine devam edildikçe buradaki gözenek boyutlarının daha da küçüleceği veya bu tabakanın kalınlığının artacağı tahmin edilmektedir.



Şekil 3.58: Kaplamasız filtrenin 0.6 μm boyutundaki partiküllerin süzülmesi işlemi sonrasında geri yıkama işlemi sonrasında yüzey tabakasından alınan 0.5 mm kalınlıktaki malzemenin Hg porozimetre ile belirlenen gözenek boyut dağılımı.

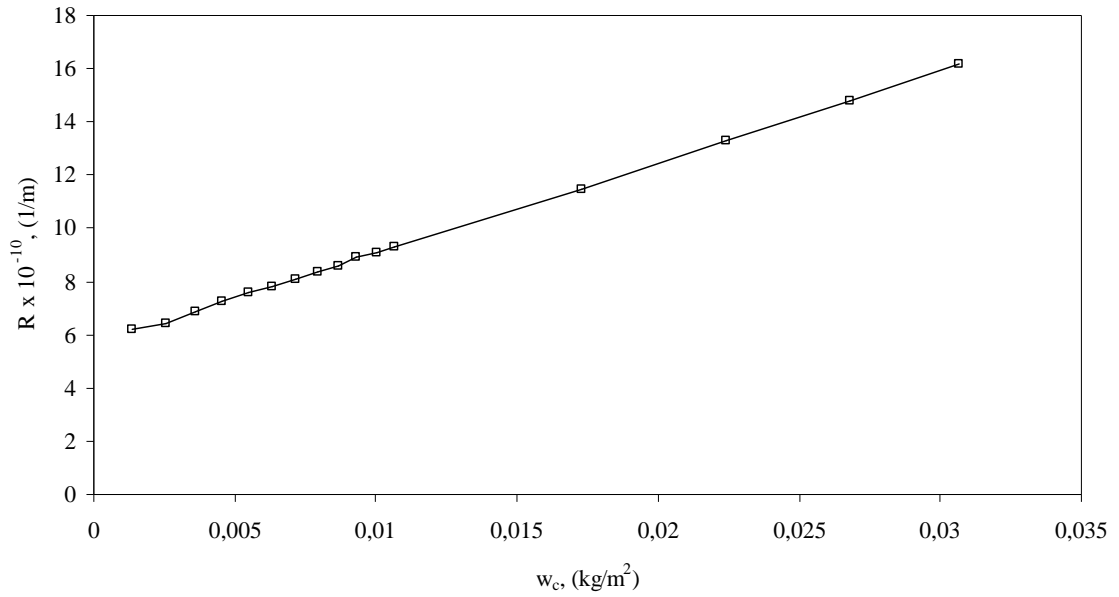
Geri yıkama testi en küçük boyutlu malzemenin (ortalama partikül boyutu 0.2 μm) süzülmesinde yalnızca belirli bir kaplama tabakası olan membran filtreler için araştırılmış olup test sonuçları Şekil 3.59'da verilmiştir. Bu filtrelerde de tıkanma ile süzme kapasitesinde düşme olmakta ancak bu başlangıç aşamasında oluşmakta ve kalıcı bir tıkanma sonrasında filtre sabit değerlerde süzüntü sağlamaya devam etmektedir. Burada kaplama tabakası daha kalın olan filtrenin daha düşük süzme kapasitesi sağladığı ancak kalıcı tıkanmaya daha erken süreçlerde ulaştığı görülmektedir.



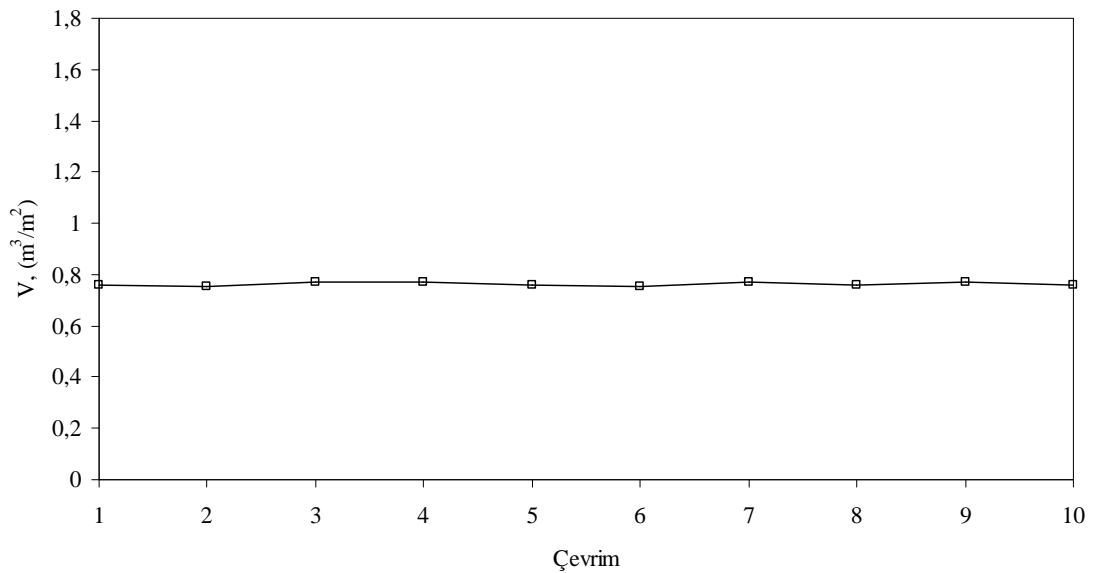
Şekil 3.59: Kaplama kalınlığı 20 ve 35 μm olan membran filtrelerin 0.2 μm boyutlu partikülleri süzmesi işlemlerinde sağladıkları süzüntü miktarları: 56 gr/m^2 (◇) ve 112 gr/m^2 (□).

3.3.1.2. Üç tabakalı membran filtre

Daha önce filtrasyon testleri yapılan 20 μm kaplama tabakası kalınlığı olan filtrenin yüzeyinde bir ikinci kaplama tabakası oluşturulmuştur. Bu amaçla ortalama partikül boyutu 631 nm olan küresel tozlar kullanılmış ve filtrasyon tekniği ile bir tabaka oluşturulmuştur. Bu tabakanın gözenek boyut dağılımı Şekil 3.51a'da görülmektedir. Hem ince ve hem de oldukça küçük gözenekleri olan (aynı zamanda homojen boyutlu) bu kaplama ile en ince partiküller (ortalama gözenek çapı 0.2 μm) süzülme performansı araştırılmıştır. Buradan elde edilen $P_H/\mu <q>$ ile w_c arasındaki ilişki Şekil 3.60'da görülmektedir. Buradaki sonuçlar ince film kaplama yapılmadan önce elde edilen sonuçlardan farklı değildir (Bkz Şekil 3.54 ve Şekil 3.60). Ancak bu filtrenin geri yıkama testlerinde yüksek performans sağladığı görülmektedir (Bkz Şekil 3.61). Filtre hem daha yüksek ve hem de her defasında aynı miktarda süzüntü sağlamaktadır. Endüstriyel uygulamalar için bu filtrenin potansiyel ürün olduğu görülmektedir.



Şekil 3.60: Partikül ortalama partikül boyutu 0.2 µm olan süspansiyonun üç tabakalı olarak üretilen membran filtre kullanılarak süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi.



Şekil 3.61: Partikül ortalama partikül boyutu 0.2 µm olan süspansiyonun üç tabakalı olarak üretilen membran filtre kullanılarak süzmesi işlemlerinde 5 dakika aralıklarla 1 bar basınç altında geri yıkama sonrasında sağladığı süzüntü miktarları

Burada yapılan çalışmada süzme ortamı kalınlığı ve gözenek çapı ile süzülen partiküllerin boyutu değiştirilmiş olup seçilen partikül boyutu ve membran gözenek çapları filtrasyon sürecinde farklı ortamların oluşumuna imkan sağlamaktadırlar: (i) tıkanmayan süzme ortamı, (ii) düşük oranda tıkanan süzme ortamı, (iii) tıkanmanın ciddi boyutlarda gerçekleştiği süzme ortamı. Bunun yanı sıra oluşan filtre kekleri küresel tozlardan meydana gelmekte ve gözenek çapları membran filtre gözenek çapları ile mukayese edilebilir olmaktadır.

Bu çalışmada filtrasyon işlemlerinde oluşan filtre keklerinin gözenek çapları filtrasyon performansının belirlemede büyük öneme sahip oldukları ortaya çıkmış olup bu kapsamda öncelikli olarak kullanılan üç farklı küresel tozların (ortalama partikül boyutları 10, 0.6 ve 0.2 μm) filtrasyon sürecinde meydana getirecekleri muhtemel paketlenme ve buna bağlı oluşacak gözenek çapları hesaplanmıştır. Tozlar filtrasyon işlemi sürecinde 5 farklı şekilde paketlenmektedir [114], bunlar kübik, ortorombik, tetragonal, piramidal ve tetrahedral yapılarıdır. Bu paketlenmelerin içerisinde en gevşek yapılanma kübik ve en sıkı paketlenme hegzagonal yapılarda oluşmaktadır [114]. Dolayısı ile küresel tozların muhtemel paketlenmelerinde ortaya çıkacak en büyük gözenek çapı kübik yapılarda en düşük gözenek çapı ise hegzagonal paketlenmelerde olacaktır. Bu kapsamdan üç farklı boyuttaki tozların oluşturacakları gözenek boyutları ayrı ayrı hesaplanmıştır (bakını Çizelge 3.6). Burada oluşan kekin gözenek çapları kübik paketlenmede küresel partiküllerin ortalama çapının 0,51 katı hegzagonal paketlenme sonucu oluşan gözeneklerin çapı ise tozların çapının 0,22 katı olmaktadır [114].

Çizelge 3.6: Filtrasyon esnasında oluşan kek tabakasının filtre edilen partiküllerin boyutuna göre muhtemel ortalama gözenek boyutu.

Filtre edilen küresel partiküllerin ortalama çapı (μm)	Oluşan filtre kekinin ortalama gözenek çapı (μm)	
	Kübik paketlenme	Hegzagonal paketlenme
10	5.4	2.2
0.6	0.306	0.132
0.2	0.102	0.044

Bu çalışma kapsamında kullanılan membran filtrelerin ortalama gözenek çapı, altlık üzerinde belirgin bir kaplamanın olduğu membran filtreler için ölçüm yapılmış olup, ortalama

0,4 μm 'dir. Bu sonuç Çizelge 3.6'de görülen ortalama gözenek çapları ile mukayese edildiğinde ortalama partikül boyutu 10 mm olan tozların filtrasyonunda oluşacak filtre kekleri gözenek çapları he iki durumda da (kübik veya hegzagonal) süzme ortamı gözenek çapından yüksektir. Dolayısı ile bu tür filtrasyonda süzme işleminin en geçirimsiz bölümü diğer bir ifadeyle su geçişine ne fazla direnç gösteren bölümü süzme ortamıdır. Dolayısı ile bu sistemde toplam filtrasyon direnci süzme ortamı direnci tarafından belirlenmektedir (Bkz Şekil 3.52). Süzme ortamı temiz su geçişine en fazla direnç gösteren filtre en fazla filtrasyon direnci göstermektedir.

Filtre edilen partiküllerin ortalama boyutu 0,6 μm olduğunda durum yukarıdakinden farklı olmaktadır. Burada oluşacak filtre kekinin gözenek çapı süzme ortamı gözenek çapından küçüktür. Aynı zamanda keki oluşturan partiküller de süzme ortamı gözeneklerine giremeyecek boyutlardadırlar. Bu sonuç kapsamında filtre keki filtrasyonda süzme performansını belirleyici olacağı açık olarak gözükmektedir. Şekil 3.53'de görüldüğü gibi kaplama yapılan membran filtreler filtrasyon dirençleri arasında belirgin bir fark yoktur. Filtrelerin süzme dirençlerinin başlangıç temiz su ile sağladıkları süzme dirençlerinden daha yüksek olması ise filtre keki ile süzme ortamı arasında oluşan arayüzey geçirgenliğine bağlı olmakta küçük çapta süzme ortamı direnci farklılıkları ise bu arayüzey oluşumdaki farklılık sebebi ile meydana gelmektedir.

Şekil 3.54'da görülen filtrasyon direnci artışları süzme işlemi ortalama partikül boyut 0,2 μm olan tozlar ile yapıldığında elde edilmiş olup burada mekanizma çok daha farklı olmaktadır. Burada oluşacak filtre kekinin gözenek çapı süzme ortamı gözenek çapından küçüktür. Aynı zamanda keki oluşturan partiküller de süzme ortamı gözeneklerine girebilecek boyutlardadırlar. Özellikle kaplama kalınlığı düşük olarak üretilen membran filtrelerde filtre süzülen partikülleri gözeneklerinde tutamayacak durumda olmaktadır. Ancak belirli bir tıkanmadan sonra süzme sağlayabilmektedir. Kaplama kalınlığı yüksek olan membranlarda ise membran gözeneklerinin tıkanması filtrasyonun başlangıç aşamasında büyük oranda tamamlanabilmektedir. Buradan da görüldüğü gibi bu sistemde kaplama kalınlığı büyük önem taşımaktadır.

Kaplama kalınlığı 20 mm olan membran filtrenin yüzeyine ikinci bir kaplama yapılarak bu membran filtrenin süzme yapan tabakasının gözenek çapı ortalama 0,112 mm yapılmıştır. Bu durumda membran filtre gözenek çapı Çizelge 3.6'da görülen toz paketlenmesine bağlı filtre keki gözenek çapları ile mukayese edildiğinde, süzme ortamı gözenek çapı filtre kek gözenek çapından daha büyük olmakla birlikte keki oluşturan partiküller süzme ortamı gözeneklerine giremeyecek durumdadır. Dolayısı ile filtrasyon işleminde süzme ortamı tıkanmamakta ve aynı

zamanda filtrasyon performansını belirlemektedir. Diğer bir ifadeyle bu kaplama tabakasının sahip olduğu direnç büyük oranda filtrasyon performansını belirlemektedir.

3.3.1.3. Sonuç

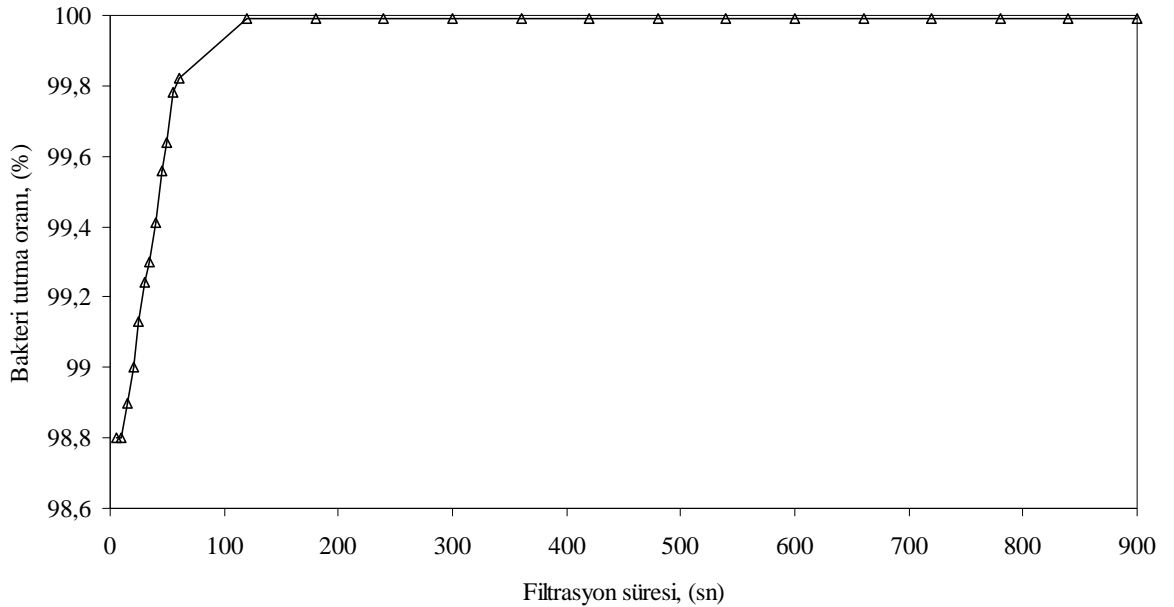
Bu çalışmada üretilen membran filtrelerde kaplama tabakası küresel tozlardan öncelikle altlık gözeneklerinde daha sonra altlık yüzeyinde 20 ve 35 μm kalınlıklara ulaşacak şekilde üretilmiştir. Altlık üzerinde oluşan kaplamaların ortalama gözenek çapı 0,4 μm 'dir. Bu kaplamaların üzerinde daha ince boyutlarda toz kullanılarak ortalama gözenek çapı 0,112 μm olan kaplama yapılmıştır. Filtrelerin süzme performansları küresel şekilli ve üç farklı boyutta (ortalama partikül boyutu 10, 0.6 ve 0.2 μm) partiküller ile araştırılmıştır. Sabit filtrasyon basıncı altında sürekli ve periyodik yani yıkamalı filtrasyon deneyleri yapılmış olup filtrasyon basıncı 5 bar, geri yıkama ise 1 bar olarak uygulanmıştır. Bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- (i) iri boyutta (10 μm) tozların filtrasyonunda membran filtreler tıkanmadan süzme sağlamakta ve membran filtrelerin kaplama kalınlığına bağlı su geçirgenliği dirençleri filtrasyon direncinde belirleyici olmaktadır.
- (ii) Orta boyutlu (0.6 μm) tozların süzülmesinde oluşan filtre kekinin gözenek çapı filtrelerin gözenek çapından daha düşük olmaktadır. Ancak sistemde en geçirimsiz bölgenin kek-süzme ortamı arayüzeyi oluşmakta ve filtrasyon performansı bu bölge tarafından belirlenmektedir.
- (iii) Membran filtrelerin en düşük boyutlu (0.2 μm) tozların süzülmesinde gösterdikleri davranış tıkanan süzme ortamı şeklinde olup burada tıkanmanın boyutu ve filtrenin sağladığı süzütünün berraklığı, kaplama tabakası kalınlığı tarafından kontrol edilmektedir. Bu sistemde kaplama kalınlığı filtrasyon performansını belirlemektedir.
- (iv) İnce tozların tıkanmadan süzülmesine yönelik ikinci bir kaplama oluşturulmuş olup bu tabakanın ortalama gözenek boyutu 0.112 μm 'dir. Bu sistemde filtrasyon performansı kek-süzme ortamı geçirgenliği ile belirlenmekte olup filtre aynı zamanda yüksek temizlikte süzüntü sağlamaktadır.
- (v) Filtrasyon sürecinde tıkanan membran filtrelerin geri yıkama ile tam olarak geri kazanılmadığı ve sürekli süzme performansı kaybettikleri belirlenmiştir.

Tıkanmayan filtrelerde ise geri yıkama ile tam temizlenme sağlanmakta ve hem yüksek süzme kapasitesi ve hem de yüksek temizlikte süzüntü sağlanmaktadır.

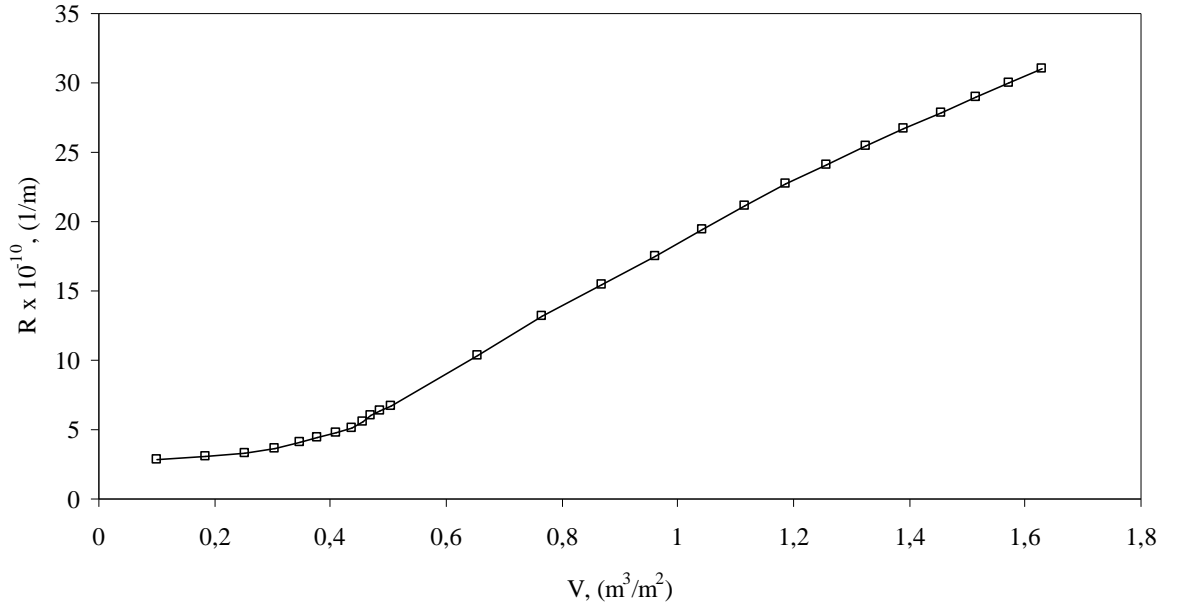
3.3.2. Bakteri filtrasyonu

İnce gözenek çaplı membran filtreler (ortalama gözenek çapı: 0.4 μm) kullanılarak yapılan bakteri filtrasyonunda süzme işleminin başlangıcından itibaren "*B. Cereus*" türü bakteri %99.99 ve "*E. Coli*" türü bakteri % 99.97 oranında tutulmaktadır. İri gözenekli filtre "*E. Coli*" filtrasyonunda başarısız olmaktadır. Bakterilerin boyutları membran gözenek boyutu ile karşılaştırıldığında küçük olması sebebiyle bu filtreden kolayca geçebilmişler ve filtre gözeneklerinde kalma oranları da oldukça düşük olmuştur. Burada süzme süresi 900 saniye olarak uygulanmış ve bu sürenin sonlarında bakteri tutma oranı ancak % 11,78'i bulabilmiştir. Bakteri türü daha iri boyutlu olduğunda (*B. Cereus*) filtrasyonun başlangıç aşamasında bakteri tutma oranı %98.8 ve iki dakika filtrasyon işlemi sonunda %99.99 olmaktadır. Daha sonraki süreçte bu ayırma performansı korunmaktadır (Bkz Şekil 3.62).

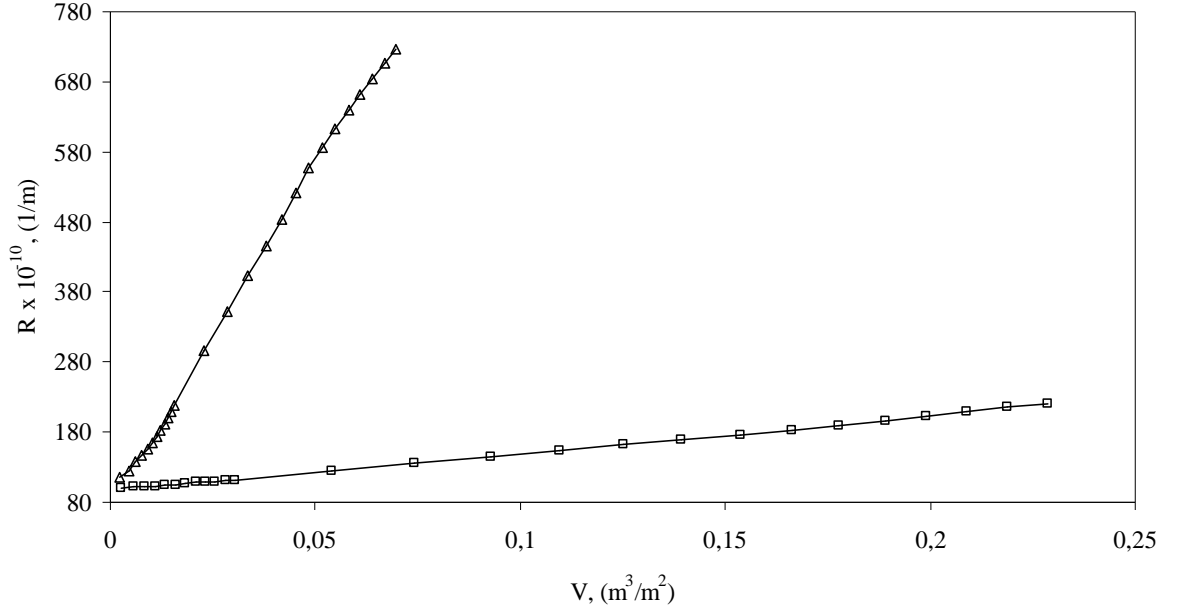


Şekil 3.62: Ortalama gözenek çapı 10 μm olan filtre ile *B. cereus* türü bakterilerin süzülmesinde filtrenin bakteri tutma performansı.

Bakteri içeren süspansiyonlar ortalama gözenek çapı 0.4 ve 10 μm olan filtre ve membran kullanılarak 5 bar sabit basınç altında filtre edilmiş ve zamana karşı elde edilen su miktarları ölçülmüştür. Bu veriler kullanılarak $P_H/\mu <q>$ ile v arasındaki ilişkiler grafik olarak çizilmiştir. Sonuçlar ortalama gözenek boyutu 10 μm olan filtre ile iri boyutlu bakteri (*B. cereus*) filtrasyonu için Şekil 3.63'de, ortalama gözenek boyutu 0.4 μm olan membran ile hem iri boyutlu bakteri (*B. cereus*) hem de ince boyutlu bakteri (*E. coli*) için Şekil 3.64'de verilmiştir.



Şekil 3.63: Ortalama gözenek boyutu 10 μm olan filtre ile iri boyutlu bakteri (*B. cereus*) süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi.



Şekil 3.64: Ortalama gözenek boyutu 0.4 μm olan membran ile iri boyutlu (*B. cereus*) ve ince boyutlu (*E. coli*) bakterilerin süzülmesinde toplam filtrasyon direncinin toplanan süzüntü miktarı ile değişimi: *B. cereus* (□) ile *E. coli* (Δ).

Yukarıdaki grafikler düşey ekseni kestiği noktadan süzme ortamı direncini (R_m) ve eğim değerleri de ortalama özgül kek direncini vermektedir. *B. cereus* bakterisinin filtrasyonu için iri gözenekli filtre kullanıldığında süzme ortamı direncinin hesaplanamamaktadır. Bunun sebebi grafikteki doğrunun düşey eksende negatif kesişim vermesidir. Bu tür sonuçlar süzme ortamının büyük oranda tıkanmış çalışmalarda görülmektedir [93]. Bu filtrenin *B. cereus* bakterisini tutma oranı grafiği de aynı zamanda filtrenin tıkanarak süzme yaptığını da göstermektedir. Burada filtrasyon işleminin başlangıcında bakteri tutma oranı düşük iken filtrasyon işleminin devamında bakteri tutma oranı artmaktadır (Bkz Şekil 3.62).

Ortalama gözenek çapı 0.4 μm olan membran ile iri boyutlu (*B. cereus*) ve ince boyutlu (*E. coli*) bakterilerin süzülmesinde süzme ortamı dirençleri *B. cereus* için $99,2 \times 10^{10}$ ve *E. coli* için de $116,73 \times 10^{10}$ 1/m olarak bulunmuştur. Bu değerler membran filtrenin temiz su direncinin ($4,43 \times 10^{10}$) yaklaşık olarak *B. cereus* için 22 katı, *E. coli* için ise 26 katıdır. Buradaki aşırı direnç artışı membran filtrenin süzülen bakteriler ile tıkanmış olduğunu göstermektedir. Süzülen bakterilerin ortalama partikül boyutları dikkate alındığında (*B. cereus*-10 μm ve *E. coli*-1 μm) süzme ortamı direncini bu kadar yüksek oranda arttırmaları son derece ilginç bulunmuştur. Aynı membran benzer boyutlarda katı partiküllerin süzülmesinde kullanılmış ve

süzücü ortam direnci 10 µm çapındaki partiküller için % 9.7 ve 0.6 µm çapındaki partiküller için ise % 58.7 olmuştur (Bkz Bölüm 3.3.1). Bu durum bakteri filtrasyonunun ne kadar zor bir süreç olduğunu göstermektedir. Esnek yapıları ile bakteriler membran gözeneklerini tıkamada son derece başarılı olmaktadır. Bu bakteriler filtrasyon esnasında uygulanan basınç sebebiyle filtre gözeneklerinde sıkışarak veya kendi aralarında yapışkan bir yapı oluşturarak membran filtrenin gözeneklerini yüksek oranda tıkadığı öngörülmektedir.

Büyük gözenekli bakterinin (*B. cereus*) süzülmesinde ortalama gözenek çapı 10 µm olan filtre kullanıldığında, bakteri tutma oranı filtrasyon başladıktan 2 dakika sonra membran kullanılarak elde edilen değere (% 99.99) ulaşmaktadır. Filtre için filtrasyonun ilk iki dakikalık süzüntü miktarı hesaba katılmaz ise, 13 dakika sonunda toplanan su miktarı 0,976 m³/m² olmaktadır. Bu miktar membran için (15 dakika sonunda) ise 0,228 m³/m² olmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda bakterilerin filtrasyonunda büyük gözenekli süzücü ortam kullanarak, bu süzücü ortamın bakteriler tarafından tıkatılması yöntemi ile süzme yapma işlemi toplam süzüntü miktarı bakımından daha avantajlı görülmektedir.

3.3.2.1. Sonuç

Bu çalışmada, ortalama gözenek çapları 0.4 µm ve 10 µm olan iki farklı membran kullanılmış ve bu filtreler ile iki farklı bakteri türü süzülmüştür. Burada seçilen bakteriler "*B. cereus*" ve "*E. coli*" olup bu bakterilerden *B. cereus* sularda bulunabilen en büyük boyutlu ve *E. coli*'de en küçük boyutlu bakteri türleridir. Bakterilerin filtrasyonunda iri gözenekli filtre kullanıldığında bakteri tutma oranı *B. cereus* bakterisi için filtrasyon başlangıcında % 98,8 olup bu oran 2 dakikalık filtrasyon işlemi sonunda % 99,9'a ulaşırken *E. coli* bakterisi bu filtre ile tutulamamaktadır. İri boyutlu filtre kullanılarak *E. coli* bakterisinin süzülememesi, bu bakterinin ortalama uzunluğunun filtrenin ortalama gözenek boyutundan yaklaşık olarak 10 kat, çapının ise yaklaşık olarak 100 kat daha küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki bakterinin filtrasyonunda ince gözenekli membran kullanıldığında ise bakteri tutma oranı filtrasyon başlangıcından itibaren *B. cereus* bakterisi için %99.99 ve *E. coli* bakterisi için ise %99.97 olmaktadır. Büyük boyutlu bakterinin (*B. cereus*) süzülmesinde, aynı bakteri tutma oranı için toplanan su miktarı bakımından filtre kullanıldığında, membran kullanımına göre yaklaşık 4.28 kat daha fazla süzüntü sağlamaktadır. Ancak bu tür bir kıyaslama küçük boyutlu bakterinin filtre ile süzülememesi sonucu söz konusu değildir. Bu sonuçlar doğrultusunda, ortalama gözenek çapı 0.4 µm olan membranın hem küçük hem de büyük boyutlu bakterilerin filtrasyonunda başarı ile kullanılacaklarını göstermektedir.

4. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, ultrasonik sprey piroliz tekniği ile küresel şekilli, süperhidrofilik ve antimikrobial özellikte cam tozlar farklı partikül boyutlarında üretilmiş, bu tozlar kullanılarak membran filtreler hazırlanmış, filtrasyon testleri yapılmış, bu yeni ürünlerin süzme işlemlerindeki üstünlükleri ortaya konulmuştur.

4.1. Ultrasonik Sprey Piroliz Sistemi ile Küresel Şekilli, Süperhidrofilik ve Antimikrobial Özellikte Toz Üretimi

- Bu çalışma kapsamında cam toz üretimi $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ üçlü faz sisteminde araştırılmış olup, kompozisyonlar sistemin ötektik noktasından SiO_2 köşesine çizilen düz bir çizgi üzerinden 15 farklı nokta seçilmiştir. Reaktör sıcaklığı 1200°C olarak uygulandığında cam yapının elde edilebilmesi için kompozisyondaki SiO_2 miktarının en fazla ağırlıkça % 63,77 olması gerektiği ortaya çıkmıştır. Elde edilen camların kimyasal dayanımlarının artırılması için kullanılacak Al_2O_3 miktarının en fazla ağırlıkça % 4 olması gerekliliği ve kullanılan mikroorganizmalara karşı (*Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Candida albicans*) antimikrobial etkinin sağlanabilmesi için Ag_2O miktarının ağırlıkça % 2,5 olmasının yeterli olduğu belirlenmiştir.
- Üretilen tozların içlerinin dolu veya boş olması kompozisyondaki SiO_2 miktarı bağlı olduğu belirlenmiştir. SiO_2 miktarı ağırlıkça % 56,89'dan fazla olduğunda üretilen tozların içleri boş ve %91,42'den fazla olduğunda üretilen tozlar içleri boş olmakla birlikte partiküller parçalanmıştır.
- Üretilen tozların hem süperhidrofilik yapıda hem de yüksek kimyasal dayanımlı olabilmeleri kompozisyondaki SiO_2 ve Al_2O_3 miktarına bağlıdır. Bu oksitlerin oranlarının artması kimyasal dayanımı artırırken, SiO_2 miktarının ağırlıkça % 63,77 veya Al_2O_3 miktarının da ağırlıkça % 4'den daha fazla kullanılması durumunda süperhidrofilik tozlar elde etme imkanının olmadığı görülmüştür.
- Üretilen tozların partikül boyutları solüsyon molaritesi tarafından kontrol edilmektedir. Solüsyon molaritesinin 2,5'den 0,001 düşürülmesi ile birlikte elde edilen tozların çapları 1227 nm 'den 134 nm 'ye azalmaktadır.

- Kompozisyonundaki Ag_2O miktarı ağırlıkça %2.5 olan cam tozların gram pozitif bakteri (*Bacillus cereus* ve *Staphylococcus aureus*), gram negatif bakteri (*Escherichia coli*) ve maya (*Candida albicans*) türleri üzerinde etkili oldukları görülmüş olup, kompozisyonundaki Ag_2O miktarı artışı ile antimikrobial etkinin arttığı belirlenmiştir.

4.2. Membran Üretimi

- Bu çalışma kapsamında üretilen küresel tozlar, cam gözenekli olarak hazırlanmış bir altlık üzerine kaplanmıştır. Çatlaksız kaplama oluşturmada, kaplama için kullanılan tozların altlık gözeneklerine belirli bir mesafeye kadar dolması ve daha sonra belirli bir kalınlıkta kaplama elde edilmesinin avantajlı olduğu görülmüştür.
- Altlık gözeneklerine küresel partiküllerin dolması şeklinde üretilen membranların seçiciliklerinin altlık üzerine belirli bir kalınlıkta kaplama oluşturularak üretilen membranlara göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Kaplama kalınlığının $35 \mu m$ 'den fazla olması durumunda kaplamada çatlamlar görülmektedir.

4.3. Filtrasyon Testleri

- Üretilen membranlar farklı gözenek çaplarında ve kalınlıklarda hazırlanmış olup, membran filtrelerin süzme performansları farklı partikül boyutları (10, 0,6 ve 0,2 μm) ve mikroorganizmalar (*Bacillus cereus* ve *Escherichia coli*) için araştırılmıştır. Üretilen membranların gözenek boyut dağılımları dar ve süperhidrofilik yüzey özelliği sağlamaları sebebi ile geri yıkama ile temizlenebilir özellikte olup, sadece 1 barlık bir geri yıkama basıncı filtrelerin temizlenmesi için yeterli olmaktadır. Bu şekilde üretilen membran filtrelerin ortalama gözenek çapları $400 \mu m$ 'ye kadar üretilmiş olup, partikül filtrasyonu ve bakteri filtrasyonlarında tıkanmadan süzme yapabilmektedir. Membranlar kullanılarak iki farklı sistemde süzme işlemi gerçekleştirmek mümkündür: tıkanarak süzme (partiküller membran gözeneklerine girerler) ve yüzeyde süzme (partiküller membran yüzeyinde tutulurlar). Gözeneklere çok yüksek oranda partikül dolduğunda bu yeni membranların da geri yıkama ile temizlenmeleri güçleşmektedir.
- Bu çalışmada üretilen membranlar, sularda bulunabilecek en büyük ve en küçük boyutlu bakterilerden olan *Bacillus cereus* ve *Escherichia coli* bakterilerinde etkili bir ayırım sağlamaktadır. Her iki bakteri içinde bakteri tutma oranı filtrasyon başlangıcından itibaren en az % 99,97 olmaktadır.

4.4. Üretilen Membran Filtrelerin Üstünlükleri

- Bu çalışma kapsamında membran filtre üretiminde, partikül boyut dağılımı dar ve küresel şekilli tozların kullanılmış olması, gözenekliliği yüksek, homojen gözenek yapılı gözenek boyut dağılımı dar olan membran filtre üretme imkanı sağlamıştır. Bu tür filtrelerin, filtrasyon esnasında yüksek performans sağlamalarının yanına, süzme işlemlerine tıkansalar dahi basit geri yıkama işlemleri ile tamamen geri temizlenebilmeleri mümkündür. Dolayısıyla, üretilen membran filtreler uzun süreli endüstriyel uygulamalar için potansiyel ürünlerdir.
- Üretilen membran filtreler süperhidrofilik yüzey özelliği göstermektedir. Dolayısıyla, bu filtreler filtrasyon esnasında kapiler basınç sağlamakta olup, süzme işleminde doğal bir pompa gibi davranmakta ve daha fazla süzüntü sağlamaktadırlar. Aynı zamanda bu filtrelerin gözenek duvarlarının pürüzsüz olması da, filtrasyon esnasında süzüntü ile gözenek duvarları arasındaki sürtünmeden kaynaklanacak debi kayıplarını en aza indirmektedir. Filtrenin süperhidrofilik özellikte ve gözenek duvarlarının pürüzsüz olması aynı zamanda yüzeyin kirlenmesini de büyük oranda azaltarak filtrenin geri yıkama ile kolayca temizlenmesini sağlamaktadır.
- Burada üretilen membran filtrelerin hem antimikrobial özellikte hem de nano gözenekli olarak üretilmiş olması, bu membranların bakteri içeren suların filtrasyonunda da emniyetli olarak kullanılmasını sağlayacaktır.
- Membran filtrelerin yaygın kullanımlarını engelleyen etkenlerden biri membran filtrelerin üretim maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Kaplama tabakasının oluşturulması da üretim maliyetinin büyük bölümünü oluşturmaktadır. Burada membran filtre üretiminde kullanılan partiküllerin küresel şekilli, tane boyut dağılımının dar ve cam yapılı olmaları, kaplama tabakasının maliyeti düşük olan bir teknik (filtrasyon) ile yapılmasının yanında, malzemenin düşük sıcaklıklarda (610°C) sinterlenebilmesi imkanı da sağlamıştır. Dolayısı ile bu çalışmada üretilen membranların düşük maliyetli olmaları, onların daha yaygın kullanım imkanı bulmalarını kolaylaştıracaktır.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, farklı partikül boyutlarında ve dar partikül boyut dağılımına sahip, küresel şekilli, süperhidrofilik ve antimikrobial özellikte cam tozlar üretilmiş, bu cam tozlar kullanılarak farklı kaplama kalınlıklarında ve farklı gözenek boyutlarında membranlar hazırlanmış ve bu membranların filtrasyon testleri hem katı partiküller hem de bakteriler için yapılmıştır. Sonuçlar üretilen membranların mikron ve mikronaltı boyutlarda katı partiküllerin süzülmesinde yüksek süzme kapasitesi sağladıklarını göstermiştir. Süzme işlemi sırasında katı partiküllerin filtre gözeneklerinde veya yüzeyinde birikmesi sonucu tıkanan membranlar, basit geri yıkama teknikleri ile tamamen temizlenebilmektedir. Aynı zamanda bu membranlar, *B. cereus* veya *E. coli* bakterilerini içeren suların süzülmesinde araştırılmış ve buradaki her iki bakterinin de son derece yüksek bir oranda (> % 99,97) tutulabildikleri görülmüştür.

Yapılan filtrasyon çalışmalarında kullanılan su nötr pH değerindedir. Dolayısı ile membranlar pH değeri 7 civarında olan suların süzülmesinde potansiyel üründürler. Ancak endüstriyel uygulamalarda asidik veya bazik sulara da rastlamak mümkündür. Bu kapsamda üretilen membranların, farklı pH değerlerine sahip suların süzülmesinde gösterecekleri performansların belirlenmesi önem taşıyabilir. Burada membranların hazırlanmasında kullanılan cam tozların pH'ya bağlı çözünürlükleri araştırılmalıdır. Bu çalışma kapsamında cam tozların kimyasal dayanımları kompozisyondaki SiO_2 ve Al_2O_3 miktarlarının artırılması yoluyla geliştirilmiştir. Ancak bu kompozisyonda SiO_2 miktarının ağırlıkça % 63,77 ve Al_2O_3 oranının da % 4'ün üzerinde kullanılması durumunda tamamen cam yapı ve bunun bağlı olarak da süperhidrofilik tozlar elde edilememiştir. Daha yüksek oranlarda SiO_2 ve Al_2O_3 içeren tozlar yüksek reaktör sıcaklıklarında cam yapılı olarak üretilme imkanları mümkün olabilir. Bu konuda bir çalışma yapılması önerilebilir. Ancak, bu kapsamda yapılacak çalışmada yeni bir reaktör tasarımı yapılması zorunlu olacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Kimura Yukishige., Okada Tomohisa and Kajitani Hitoshi., 2001, Method for preventing clogging of membrane filter and device for the same, patent number: JP2001120964.
- [2] Nakamura Yoshio and Imaizumi Yukifumi., 1999, Production of ceramic filter, Patent number: JP11188217.
- [3] Isomura Manabu and Hishika Tatsuya., 2008, Ceramic porous membrane and ceramic filter, patent number:US20080093291.
- [4] Ichikawa Akimasa and Tomita Toshihiro, 2008, Ceramic filter, patent number: US2008105613.
- [5] Mark C. Porter, 1990, Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Publications., Westwood, New Jersey.
- [6] Tim Van Gestel., Carlo Vandecasteele., Anita Buekenhoudt., Chris Dotremont., Jan Luyten., Roger Leysen., Bart Van der Bruggen and Guido Maes., 2002, Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability, Journal of Membrane Science, 207, 73-89.
- [7] Shi-Hee-Lee., Koo-Chun. Chung., Min-Chul. Shin., Jong-In. Dong., Hee-Soo. Lee and Keun Ho. Auh., 2002, Preparation of ceramic membrane and application to the crossflow microfiltration of soluble waste oil, Materials Letters, 52, 266-271.
- [8] T. Moritz., G. Tomandl and H. Richter., 1997, Thin ceramic membranes for micro, ultra and nanofiltration, Ceramics International, 1, 87-90.
- [9] Pertti Rantala., Filtration: 1. Ceramec Sets New Standarts., World Mining Equipment., 19-22
- [10] M. Mänttari., M. Nyström and B. Ekberg., 1996, Influence of flocculants on the filtration of copper concentrates with a ceramic capillary filters, Minerals Engineering, 9, 419-428.
- [11] P. Rantala., 1994, Capillary Filtration Technology-Non-Polluting to Nature, Filtration & Separation, 31, 135-136.
- [12] M. Mänttari., and M. Nyström., 1996, Influence of flocculants on the performance of a ceramic capillary filter, Filtration & Separation, January, 75-80.
- [13] Osman Şan and Cem Özgür., 2004, Dewatering testing of a ceramic capillary filter produced from a high silica-containing glaze., *Key Engineering Materials*., Volume 264 until 268, 2223-2227.
- [14] Christopher D. Jones., Maria Fidalgo., Mark R. Wiesner and Andrew R. Baron., 2001, Alumina ultrafiltration membranes derived from carboxylate-alumoxane nanoparticles, Journal of Membrane Science, 193,175-184.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [15] Osman Şan and Cem Özgür., 2007, Fabrication of glassy ceramic membrane filters for filtration of spring water with clogging phenomena, *J. Membrane Sci*, 305, 1-2, 169-175.
- [16] Shannoon Ciston., Richard M. Lueptow and Kimberly A. Gray., 2008, Bacteria attachment on reactive ceramic ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 320, 101-107.
- [17] Tuominen, O., Stroup, C. –H. Ho and Cook J.W., Copolymer coating for a hydrophobic membrane, Patent Number: WO 03/049775, Publishing date: 19 June 2003.
- [18] Anonymous., 2006, Larox to supply ceramic filters to three operations, *Mining Engineering*, 58, 3, p.36.
- [19] Olaf Binkle., Gerhart Braun., Kay Gabriel., and Ralph Nonninger., 2005, Small-scale sewage plant tests ceramic flat membranes, *Water & Wastewater International*, 20, 7, 42-43.
- [20] Yuzuru Sakamoto., Kensuke Nagata., Katsunori Yogo., and Koichi Yamada., 2007, Preparation and CO₂ separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 101, 303-311.
- [21] D. Jones., Maria Fidalgo., Mark R. Wiesner., and Andrew R. Baron., 2001, Alumina ultrafiltration membranes derived from carboxylate-alumoxane nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, 193, 175-184.
- [22] Cem Özgür., Osman Şan and Cengiz Karagüzel., 2007, Preparation of high performance capillary ceramic filter using frit glass powders., *Proceedings of the 10th International Conference of the European Ceramic Society*, June 17 - 21, Berlin.
- [23] Osman Şan and Çetin Hoşten., 2002, Filtration testing of a ceramic capillary filter produced from a high-silica glaze., *Minerals Engineering*, 15, 553-556.
- [24] O. Şan., 2003, Microstructural characterization of capillary filter produced from a high silica-containing glaze, *Materials Letters*, 57, 2189-2192.
- [25] O. Şan., and S. Yener., 2005, Capillary Filters Produced from a Quartz-Natural Zeolite-Lead Borosilicate Frit, *Industrial Ceramic*, Vol. 25, No. 3, 183-186.
- [26] O. Şan., C. Özgür and C. Karagüzel., 2008, Preparation and characterization of a highly hydrophilic glassy pore wall membrane filter, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 9, No. 3, 296-301.
- [27] C. Özgür and O. Şan., 2008, Slip cast forming of multilayer ceramic filter by fine particles migration, *Ceramics International*, 34, 1935–1939.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [28] Cengiz Karagüzel., 2005, Na-K Feldspat Minerallerinin Flotasyon Yöntemi ile Ayrımında Hidrofobiteyi Etkileyen Parametreler, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29] N. Eustathopoulos., M.G. Nicholas., and B. Drevet., 1999, Wettability at high temperatures. Oxford, UK: Pergamon.
- [30] Youngjae Chun., Daniel S. Levi., K.P. Mohanchandra and Gregory P. Carman., 2009, Superhydrophilic surface treatment for thin film NiTi vascular applications., *Materials Science and Engineering C*, doi:10.1016/j.msec.2009.07.004
- [31] Y.Y. Liu., L.Q. Qian., C. Guo., X. Jia., J.W.Wang and W.H. Tang., 2009, Natural superhydrophilic TiO₂/SiO₂ composite thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering., *Journal of Alloys and Compounds*, 479, 532–535.
- [32] Cem ÖZGÜR., 2004, Kapiler Seramik Filtre Üretim Yöntemlerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [33] Shunsuke Nishimoto., Atsushi Kubo., Kenji Nohara., Xintong Zhang., Noriaki Taneichi., Toshiki Okui., Zhaoyue Liu., Kazuya Nakata., Hideki Sakai., Taketoshi Murakami., Masahiko Abe., Takashi Komine and Akira Fujishima., 2009, TiO₂-based superhydrophobic–superhydrophilic patterns: fabrication via an ink-jet technique and application in offset printing, *Applied Surface Science*, 255, 6221–6225.
- [34] Costanzo, P.M., Wu, W., Giese, R.F and Van Oss, C.J., 1995, Comparison between direct contact angle measurements and thin layer wicking on synthetic monosized cuboid hematite particles, *Langmuir*, 11, 1827-1830.
- [35] Norris, D.A., Puri, N., Labib, M.E., Sinko, P.J., 1999, ‘Determining the absolute surface hydrophobicity of microparticulates using thin layer wicking’, *Journal of Controlled Release*, 59, p.173-185
- [36] İ. Yıldırım., 2001, Surface free energy characterization of powders, Doctor of Philosophy In Mining and Minerals Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia, USA
- [37] R. Asmatülü., 2002, Enhancement of the dewettability characteristics of fine silica particles, *Turkish J. Eng. Env. Sci*, 26, 513-519.
- [38] G. Bayramoğlu., M. Yılmaz., and M.Y. Arıca., 2004, Evaluation of lysozyme adsorptive behaviour of pHEMA-based affinity membranes related to surface energy and its components to be used in chromatographic field, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 243, 11-21.
- [39] Van Oss, C.J., 1994, ‘Interface Forces in Aqueous Media’, Marcel Dekker Publications, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [40] M. J. Wentzell., 1984, Methods for producing very fine particle size metal powders, patent number: US4435342.
- [41] G. S. Lundgren Bengt., 1978, Metal powder suited for powder metallurgical purposes, and a process for manufacturing the metal powder, patent number: US4069045.
- [42] Ray Ranjan., 1980, Method for making metallic glass powder, patent number: US4221587.
- [43] Takahara Hiroaki and Komaa Kazuaki., 1990, Medeling of glass material and device therefor, patent number:H2014839.
- [44] Konde Takahisa and Shimizu Yoshiyuki., 1998, Production of optical element blank and method for forming glass lens by using the blank, patent number:H10-291824
- [45] Hiraka Masahiro., Furukawa Shigeo and Fujita Mitsuhiro., 2007, Process for producing spherical glass, patent number:US7240518.
- [46] Walter A. Johnson., Nelson E. Kopatz and Lori S. Pruyne., 1990, Process for producing spherical glass particles, patent number: US4961770.
- [47] Messing. G. L., Zhang. S.-C., and Jayanthi. G. V., 1993, Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2707-2726.
- [48] Swihart. M.T., 2003, "Vapour phase eynthesis of nanoparticles" *Curr. Opin. Coll. Interface Sci*, 8, 127-133.
- [49] Mirosław M. Bucko and Jan Oblakowski., 2007, Preperation of BaZrO₃ nanopowders by spray pyrolysis method., *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3625-3628.
- [50] Sung Woo Oh., Hyun Joo Bang., Young Chan Bae and Yang-Kook Sun., 2007, Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (CO₃O₄, CuO and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis., *Journal of Power Sources*, 173,502-509.
- [51] Bonex Wakufwa Mwakikunga., Elias Sideras-Haddad and Malik Maaza., 2007, First synthesis of vanadium dioxide by ultrasonic nebula-spray pyrolysis., *Optical Materials*, 29, 481-487.
- [52] Ivana Lj. Validzic., Vukoman Jokanovic., Dragan P. Ukokovic and Jovan M. Nedeljkovic., 2008, Influence of the Solvent on the Structural and Morphological Properties of AgI Particles Prepared using Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Materials Chemistry and Phisics*, 107, 28-32.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [53] C. Y. Chen., T. K. Tseng ., S. C. Tsai., C. K. Lin and H. M. Lin., 2008, Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis., *Ceramics International*, 34, 409-416.
- [54] I. Lj. Validzic., V. Jokanovic., D. P. Uskokovic and J. M. Nedeljkovic., 2007, Formation of silver iodide particles from thermodynamically stable clusters using ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 927-929.
- [55] Jung Hyeun Kim., Valeri I. Babushok., Thomas A. Germer., George W. Mulholland and Sheryl H. Ehrman., 2003, Co-solvent assisted spray pyrolysis for the generation of metal particles, *Journal of Materials Research*, 18, 7, 1614-1622.
- [56] J.-K. Yang., J.-H. Yu., J. Kim and Y.-H. Choa., 2007, Preperation of superparamagnetic nanocomposite particles for hyperthermia therapy applications, *Materials Science and Engineering A*, 449-451, 477-479.
- [57] E.J.Kim., Y.C. Kang., H.D. Park and S. K. Ryu., 2003, UV and VUV Characteristics of (YGd)₂O₃:Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis from polymeric precursors., *Materials Research Bulletin*, 38, 515-524.
- [58] Y. C. Kang and S. B. Park., 2000, Zn₂SiO₄:Mn phosphor particles prepared by spray pyrolysis using a fitler expansion aerosol generator., *Materials Research Bulletin*, 35, 1143-1151.
- [59] Y. C. Kang., H. S. Roh., H. D. Park and S. B. Park., 2003, Optimization of VUV characteristic and morphology of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphor particles in spray pyrolysis., *Ceramics International*, 29, 41-47.
- [60] Y.C. Kang., S. B. Park., I. W. Lenggoro and K. Okuyama., 1998, Preperation of non-aggregation YAG-Ce phosphor particles by spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 29, 911-912.
- [61] D. Y. Lee., Y. C. Kang., H. D. Park and S. K. Ryu., 2003, VUV Characteristics of BaAl₁₂O₁₉:Mn²⁺ phosphor particles prepared from aluminum polycation solutions by spray pyrolysis, *Journal of Allys and Compounds*, 353, 252-256.
- [62] H. J. Lee., S. K. Hong., D. S. Jung and Y. C. Kang., 2005, Y₃Al₅O₁₂:Tb phosphor particles prepared by spray pyrolysis from spray solution with polymeric precursors and ammonium floride flux., *Materials Letters*, 59, 2383-2387.
- [63] S. H. Ju., D. Y. Kim and Y. C. Kang., 2007, The characteristics of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ particles prepared from precursors particles with spherical shape obtained by spray pyrolysis., *Ceramics International*, 33, 1093-1098.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [64] Tsung-Hsien Teng., Mu-Rong Yang., She-hung Wu and Yi-Ping Chiang., 2007, Elektrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ /carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis., *Solid State Communications*, 142, 389-392.
- [65] S.-H. Park., S.-W. Oh., S.-T. Myung., Y. C. Kang and Y.-K. Sun., 2005, Effect of synthesis condition on $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/4}\text{O}_4$ cathode material for prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, *Solid State Ionics*, 176, 481-486
- [66] S. H. Ju., H. C. Jang and Y. C. Kang., 2007, Al-doped Ni-rich cathode powders from precursor powders with fine size and spherical shape, *Electrochimica Acta*, 52, 7286-7292.
- [67] Seo Hee Ju., Do Youp Kim., Eun Byul Jo and Yun Chan Kang., 2008, The characteristics of $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ cathode powder formed from the fine-sized $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ precursor powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 450, 457-462.
- [68] D. Jugovic., N. Cvjeticanin., V. Kusigerski., M. Mitric., M. Miljkovic., D. Makovec., D. Uskokovic., 2007, Structural and magnetic characterization of $\text{LiMn}_{1.825}\text{Cr}_{0.175}\text{O}_4$ spinel obtained by ultrasonic spray pyrolysis., *Materials Research Bulletin*, 42, 515-522.
- [69] G.-H. An., H.-J. Wang., B.-H. Kim., Y.-G. Jeong and Y.-H. Choa., 2007, Fabrication and characterization of a hydroxyapatite nanopowder by ultrasonic spray pyrolysis with salt assisted decomposition, *Materials Science and Engineering A*, 449-451, 821-824.
- [70] G. Ye and T. Troczynski., 2008, Hydroxyapatite coatings by pulsed ultrasonic spray pyrolysis, *Ceramics International*, 34, 511-516.
- [71] Ashvani Kumar., Preetam Singh and Davinder Kuar., 2006, Low cost synthesis of high- t_c superconducting films on metallic substrates via ultrasonic spray pyrolysis, *Cryogenics*, 46, 749-758.
- [72] D. Jugovic., N. Cvjeticanin., V. Kusigerski., M. Mitric., M. Miljkovic., D. Makovec and D. Uskokovic., 2007, Structural and magnetic characterization of $\text{LiMn}_{1.825}\text{Cr}_{0.175}\text{O}_4$ spinel obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Research Bulletin*, 42, 515-522.
- [73] Y. C. Kang and S. B. Park., 1999, Preparation of zinc oxide-dispersed silver particles by spray pyrolysis of colloidal solution, *Materials Letters*, 40, 129-133.
- [74] Hee Sang Kang., Jong Rak Sohn., Yun Chan Kang., Kyeong Youl Jung and Seung Bin Park., 2005, The characteristics of nano-sized Gd-doped CeO_2 particles prepared by spray pyrolysis, *Journal of Alloy and Compounds*, 398, 240-244.
- [75] O. Milosevic., B. Jordovic., D. Uskokovic., 1994, Preparation of fine spherical ZnO powders by an ultrasonic spray pyrolysis method *Materials Letters*, 19, 165-170.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [76] H. Y. Koo., S. K. Hong., S. H. Ju., I. S. Seo and Y. C. Kang., 2006, PbO-B₂O₃-SiO₂ glass powders with spherical shape prepared by spray pyrolysis, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3270-3274.
- [77] V. Jokanović., A.M. Spasić and D. Uskoković., 2004, Designing of nanostructured hollow TiO₂ spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 342-352
- [78] Izumi Taniguchi., 2005, Powder properties of partially substituted LiM_xMn_{2-x}O₄ (M = Al, Cr, Fe and Co) synthesized by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 172-179.
- [79] Kiyoshi Itatani., Tomohiro Umeda., Yoshiro Musha., and Ian J. Davies ., 2006, Microstructures of calcium-phosphate agglomerates prepared by spray pyrolysis and freeze drying techniques, *Phosphorous Research Bulletin*, 20, 47-60.
- [80] C.R. Michel., E.R. López and H.R. Zea., 2006, Synthesis of GdCo_{1-x}Cu_xO_{3-δ} (x=0,0.15,0.30) perovskites by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Research Bulletin*, 41, 209-216.
- [81] www.sonozap.com
- [82] Manuel Gaudon., Elisabeth Djurado and Norbert H. Menzler., 2004, Morphology and sintering behavior of yttria stabilised zirconia (8-YSZ) powders synthesised by spray pyrolysis, *Ceramics International*, 30, 2295-2303.
- [83] H. S. Kang., T. C. Kang., H. D. Park and Y. G. Shul., 2003, Morphology of particles prepared by spray pyrolysis from organic precursor solution, *Materials Letters*, 57, 1288-1294.
- [84] S.Y. Cho., I. T. Kim., D. Y. Kim., S. J. Park., B. K. Kim and J. H. Lee., 1997, Effects of H₂O₂ on the morphology of ZrO₂ powder prepared by ultrasonic spray pyrolysis., *Materials Letters*, 32, 271-273.
- [85] B. F. Ruth., G. H. Montillon and R. E. Montonna., 1933, Studies in filtration-I. critical analysis of filtration theory, *Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 76-82.
- [86] B. F. Ruth., G. H. Montillon and R. E. Montonna., 1933, Studies in filtration-II. fundamental axiom of constant-pressure filtration, *Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 153-161.
- [87] B. F. Ruth., 1935, Studies in filtration-III. derivation of general filtration equation, *Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 708-723.
- [88] Hande YÜKSELER., 2007, Biolojik ve Kimyasal Slug Filtrasyonu., Doktora Tezi., ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [89] Meltem ÜNLÜ., 2008, İndigo Boyama Atıksularının Membran Filtrasyonu ile Arıtımı., Yüksek Lisans Tezi., ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [90] Osman Şan., 1991, Analysis of the constant pressure filtration and electrofiltration behavior of kaolin slurries, Doktora Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [91] M. Willis and İ. Tosun., 1980, A rigorous cake filtration theory, Chem. Eng. Sci., 35, 2427-2438.
- [92] G. W. Morey., 1951, The Ternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, J. of Soc. Glass. Technol, 35, 270-283.
- [93] H. J. Jeon., S. C. Yi., and S. G. Oh., 2003, Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method. Biometarials 24, 4921-4928.
- [94] F. C. Odds., R. C. Bernaerts., 1994, Candida, a new differential isolation medium for presumptive identification of clinically important Candida species. J. Clin. Microbiol, 32, 1923-1929.
- [95] National Committee for Clinical Laboratory Standarts,(1990a): Performance standards for antimicrobial disk susceptibility Test-fourth Edition. Approved Standart NCCLS Document M2-A4, Vol ;10. No:7. Villanova P. A. 9-15.
- [96] National Committee for Clinical Laboratory Standart (1999b). Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically.Second Edition. Approved Standart NCCLS Document M7-A2Vol 10, No;8, Villanova. P. A, 12-15.
- [97] K. Guven., S. İlhan., M. B. Mutlu and F. Colak., 2008, Diversity, characterization and antimicrobial activities of bacillus cereus strains isolated from soil. Fresenius Environmental Bulletin, 17, 303-310.
- [98] O. Şan and C. Özgür., 2002, The effect of fine particle migration during ceramic particle compaction by pressure casting” 3th International Powder Metallurgy Conference, Ankara/Turkey.
- [99] W. Stober., A. Fink and E. Bohn., 1968, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, J. Colloid Interface Sci, 26, 62–69.
- [100] D. L. Gren., J. S. Lin., Yui-Fai Lam., M. Z.-C. Hu., Dale W. Schaefer and M.T. Haris., 2003, Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles, Journal of Colloid and Interface Science, 266, 346–358.
- [101] Merck Safety Data Sheet, cataloge no: 106535.
- [102] Merck Safety Data Sheet, cataloge no: 100162.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [103] H.Y. Koo., S.K. Hong., S.H. Ju., I.S. Seo and Y.C. Kang., 2006, PbO–B₂O₃–SiO₂ glass powders with spherical shape prepared by spray pyrolysis, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3270–3274.
- [104] Dong Chen, Linlin Li, Jianshu Liu, Shuo Qi., Fangqiong Tang, Xiangling Ren, Wei Wu, Jun Ren, Lin Zhang, Synthesis and Self-assembly of monodisperse silver-nanocrystal-doped silica particles., *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 (2007) 351-355.
- [105] M.S. Gaafar and S.Y. Marzouk., 2007, Mechanical and structural studies on sodium borosilicate glasses doped with Er₂O₃ using ultrasonic velocity and FTIR spectroscopy, *Physica B*, 388, 294–302.
- [106] Osman Şan and Cem Özgür., 2009, Investigation of a high stable β -cristobalite ceramic powder from CaO–Al₂O₃–SiO₂ system, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2945-2949.
- [107] M. Arbab., V.K. Marghussian., H. Sarpoolaky and M. Kord., 2007, The effect of RO oxides on microstructure and chemical durability of borosilicate glasses opacified by P₂O₅, *Ceramics International*, 33, 943–950.
- [108] O. Pinet., A. Grandjean., P. Frugier., H. Rabiller and S. Poissonnet., 2006, Leaching behavior of a polyphase glass–ceramic containment matrix, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3095–3102.
- [109] M. Bengisu., R.K. Brow., E. Yilmaz., A. Mogus-Milankovic and S.T. Reis., 2006, luminoborate and aluminoborosilicate glasses with high chemical durability and the effect of P₂O₅ additions on the properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3668–3676.
- [110] Masayuki Okuno., Nikolay Zotov., Martin Schmucker and Hartmut Schneider., 2005, Structure of SiO₂–Al₂O₃ glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 1032–1038.
- [111] C. Damm., H. Münstedt and A. Rösch., 2008, The antimicrobial Efficacy of Polyamide 6/silver-nano and Microcompositesi, *Materials Chemistry and Physics*, 108, 61-66.
- [112] J. Y. Kimm., C. Lee., M. Cho and J. Yoon., 2008, Enhanced inactivation of E. coli MS-S phage by silver ions combined with UV-A and visible light irradiation, *Water Research*, 42, 356-362.
- [113] J. Parekh and S. Chanda., 2007, In vitro Antibacterial Activity of the Crude MEthanol Extract of Woodfordia Fruticosa Kurtz. Flower (Lythraceae), *Brazilian Journal of Microbiology*, 38, 204-207.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [114] James S. Reed., Principles of Ceramics Processing., Second edition., John Wiley & Sons Inc., 1995. pp 218
- [115] Hye Young Koo., Seung Kwon Hong., Il Soon Suh and Yun Chan Kang., 2007, The characteristics of the size-controlled Pb-based glass powders with spherical shape., Materials Letters, 61, 3669–3672.