

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERS OSMOZ MEMBRANLARI İÇİN DESTEK TABAKASI ÜRETİMİNİN
PİLOT ÖLÇEKLİ SİSTEMDE OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çisil ERİŞ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

HAZİRAN 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERS OSMOZ MEMBRANLARI İÇİN DESTEK TABAKASI ÜRETİMİNİN
PİLOT ÖLÇEKLİ SİSTEMDE OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çisil ERİŞ
(501151710)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Derya Yüksel İMER

HAZİRAN 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501151710 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Çisil ERİŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "TERS OSMOZ MEMBRANLARI İÇİN DESTEK TABAKASI ÜRETİMİNİN PİLOT ÖLÇEKLİ SİSTEMDE OPTİMİZASYONU" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Derya Yüksel İMER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bülent KESKİNLER
Gebze Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi :



Aileme,

ÖNSÖZ

Öncelikle proje ve tez aşamam süresince çalışma disiplini ve sevgisi sayesinde çalışmalarımı kolaylıkla yürütmeme olanak sağlayan danışmanım Doç. Dr. Derya Yüksel İMER'e ve deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmemde gerekli çalışma ortamını bulmamı sağlayan hocam Prof. Dr. İsmail Koyuncu'ya teşekkürlerimi sunuyorum.

Beni bugünlere getiren, hayatımın her anındaki en büyük destekçilerim olan annem Zeynep Eriş ve babam Ünver Eriş'e sonsuz minnettarım. Hayatımda çok özel bir yere sahip olan Yaşar Kayhan' a yanımda olduğu için teşekkür ediyorum. Ayrıca tüm duyguları beraber yaşadığımız ve üniversite hayatımın en güzel şekilde geçmesine sebep olan arkadaşlarımdan başta Neşe Çifçi olmak üzere, Nilüfer Tirol, Ecem Öner ve Tuğba Sapmaz 'a şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmam süresince bana yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Ayşegül Derya Altınay başta olmak üzere, proje arkadaşlarımdan Farzin Saffarimiandoab'a, bilgi ve tecrubesinden faydalandığım Ar. Gör. Serkan Güçlü'ye, tüm Mem-TEK ailesine ve öğrenim hayatım boyunca birçok şey öğrendiğim teknik üniversiteye teşekkürü borç bilirim.

Son olarak, TÜBİTAK 113Y356 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilen tez çalışmamda maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Haziran 2017

Çisil ERİŞ
(Çevre Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Anlamı ve Önemi	1
1.2 Amaç ve Kapsam	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Genel Bilgiler	3
2.2 Membran Türleri	4
2.3 Membran Üretimi	8
2.3.1 Sinterleme (Sintering)	10
2.3.2 Germe (Stretching).....	12
2.3.3 Boşluk oluşturma (Track-etching)	12
2.3.4 Kalıp fitreleme (Template Leaching).....	14
2.3.5 Elektrospinnig	15
2.3.6 Faz inversiyonu (Phase Inversion).....	16
2.4 Membran Prosesler	18
2.4.1 Mikrofiltrasyon	19
2.4.2 Ultrafiltrasyon	20
2.4.3 Nanofiltrasyon.....	21
2.4.4 Ters Osmoz	23
2.5 Ters Osmoz Membranlarının Özellikleri	24
2.5.1 Destek Tabakanın üretimi	26
2.5.2 İnce Film Kaplama.....	32
3. MATERYAL VE METOT	35
3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	35
3.2 Membran çözeltilerinin hazırlanması.....	36
3.3 Destek tabakası dökümü.....	36
3.4 İnce Film Kaplama Yöntemi	37
3.5 Karakterizasyon Yöntemleri	39
3.5.1 Filtrasyon sistemi	40
3.5.2 Temas açısı analizi	42
3.5.3 Optik Profilometre Ölçümü	42
3.5.4 SEM analizleri.....	44

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	47
4.1 Membran Kalınlıkları	47
4.2 Filtrasyon Deneyi Sonuçları	48
4.2.1 Destek tabakaların filtrasyon sonuçları	49
4.2.2 Ters osmoz membranların filtrasyon sonuçları	50
4.3 Temas açısı analizi sonuçları	52
4.4 Optik Profilometre Ölçümü Sonuçları	53
4.5 Sem analizleri	60
4.5.1 Destek tabakalarının SEM analizi sonuçları	60
4.5.2 Ters osmoz membranların SEM analizi sonuçları	63
4.6 Por çapı sonuçları	68
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	77



KISALTMALAR

DMF	: Dimethylformamide
İFK	: İnce film kaplama
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
PAN	: Poliakrilonitril
PE	: Polietilen
PEG	: Polyethyleneglycol
PEI	: Polyetherimide
PP	: Polipropilen
PTFE	: Polytetrafloretilen
PVA	: Polivinilalkol
PVP	: Polivinilprolidon
SEM	: Scanning electron microscope
TDS	: Total dissolved solid
TFC	: Thin film compozit
TO	: Ters osmoz
UF	: Ultrafiltrasyon

SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
\AA	: Angstorm
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Al₂O₃	: Alüminyum oksit
B₂O₃	: Bor oksit
cm	: Santimetre
Cu	: Bakır
Da	: Dalton
m	: (n-1). kademe t=15 dk TMP değeri (mbar)
meV	: Million electron volts
mm	: Milimetre
Na₂O	: Sodyum oksit
Ni	: Nikel
Pd	: Paladyum
SiC	: Silisyum Karbür
SiO₂	: Silisyum Oksit
t	: Zaman (dk)
Zr	: Zirkonyum
ZrO₂	: Zirkonyum oksit
μm	: Mikrometre

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Membran malzemeleri ve yapıları.....	6
Çizelge 2.2 : Membran Hazırlama Teknikleri (Li, K.).....	9
Çizelge 2.3 : Mikrofiltrasyon (MF) membranların karakteristik özellikleri (Pinnekamp ve diğ., 2003).....	19
Çizelge 2.4 : Ultrafiltrasyon (UF) membranların karakteristik özellikleri (Pinnekamp ve diğ., 2003).....	21
Çizelge 2.5 : Nanofiltrasyon (NF) membranları karakteristik özellikleri (Pinnekamp ve diğ., 2003).....	23
Çizelge 3.1 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.....	40



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Membran ayırma prosesi (URL 1).	4
Şekil 2.1 : Membran ayırma prosesi (URL 1).	11
Şekil 2.2 : Germe işlemiyle üretilen PTFE porlu membranların yapısını gösteren SEM görüntüsü: a) Tekeksenli germe membran b) (a) görüntüsünde görülen ilk germe işleminden sonra hazırlanan çift eksenli membran (Hashaikah, 2013).	12
Şekil 2.3 : Track-etching yöntemiyle membran üretim prosesinin şematik gösterimi (Mulder, 1996).	13
Şekil 2.4 : İnce polimerik filmlerde oluşan farklı poröz yapılar örnekler: (A) polikarbonat, (B) polipropilen, (C) polietilen tereftalat, (D) polietilen tereftalat (Apel, 2001)	14
Şekil 2.5 : Kalıp filtreleme (template leaching) yöntemiyle eriyik ekstrüder sistem kullanılarak polipropilen membran yapımı akım şeması	14
Şekil 2.6 : Polimer Solüsyonuyla uygulanan elektrsospinning prosesinin şematik gösterimi (Hashaikah, R.,2013).	15
Şekil 2.7 : Basınç sürücülü membran prosesler (Baker, 2004).	19
Şekil 2.8 : Mikrofiltrasyon (Eren, 2006).	20
Şekil 2.9 : Ultrafiltrasyon (Eren, 2006).	20
Şekil 2.10 : Nanofiltrasyon (Eren, 2006).	22
Şekil 2.11 : Ters osmoz (Eren, 2006)	23
Şekil 2.12 : Tipik bir ince film kompozit (İFK) membranın en kesiti (url-A1)	26
Şekil 2.13 : Evre dönüşümü teorik gösterimi.	27
Şekil 2.14 : Loeb- Sourirajan su çöktiml evre dönüşümü membranları proses şeması (Baker R., 2004).	29
Şekil 2.15 : Aromatik polyamid Loeb-Sourirajan(Nomex, Du Pont) membranlarının % 22'lik ve % 18'lik dimetilacetamid içerisindeki Nomex'in elektron tarama mikroskopundaki görüntüsü (Baker R., 2004).	29
Şekil 2.16:Loeb-Sourirajan membran döküm makinesiyle ters osmoz veya ultrafiltrasyon membranlarının hazırlanmasının şematik gösterimi (Baker R., 2004).	30
Şekil 2.17 : Ağırlıkça % 15 selüloz asetat'tan üretilmiş membranların gözeneklerinin değişik solvenlerdeki durumu (Baker R., 2004).	31
Şekil 2.18 : Tipik bir ince film kompozit (İFK) membranın en kesiti (url-A1)	33
Şekil 2.19 : Arayüz polimerizasyon proses şeması (Baker R., 2004).	34
Şekil 3.1 : Membran çözeltilerinin hazırlanması	36
Şekil 3.2 : Pilot ölçekli membran dökme işleminin aşamaları	37
Şekil 3.3 : Dik akışlı sistem	40
Şekil 3.4 : Çapraz akışlı sistem ve modül resimleri.....	Error! Bookmark not defined.
Şekil 3.5 : Membran yerleştirme hücresi ve muhafaza aparatları.....	Error! Bookmark not defined.
Şekil 3.6 : Temas Açısı Ölçüm Cihazı.....	42
Şekil 3.7 : Optik profilometre cihazı	44

Şekil 3.8 : Ölçümlerde kullanılan Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri.....	45
Şekil 4.1 : 15 °C’de dökülen destek tabaka kalınlıkları.....	47
Şekil 4.2 : 25 °C’de dökülen destek tabakalarının kalınlıkları	48
Şekil 4.3 : 15 °C’de dökülen destek tabakalarının geçirgenlik değerleri.....	49
Şekil 4.4 : 25 °C’de dökülen destek tabakalarının geçirgenlik değerleri.....	50
Şekil 4.5 : 15 °C’de dökülen destek tabakalarının temas açıları	52
Şekil 4.6 : 25 °C’de dökülen destek tabakalarının temas açıları	53
Şekil 4.7 : 15 °C’de ve 4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü .	54
Şekil 4.8 : 15 °C’de ve 5 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü .	54
Şekil 4.9 : 15 °C’de ve 6 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü .	55
Şekil 4.10 : 15 °C’de ve 7 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü	55
Şekil 4.11:15 °C’de ve 7,4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü	55
Şekil 4.12 : 15 °C’de dökülen destek tabakalarının pürüzlülük değerleri	56
Şekil 4.13 : 25 °C’de ve 4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü	57
Şekil 4.14 : 25 °C’de ve 5 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü	57
Şekil 4.15 : 25 °C’de ve 6 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü	58
Şekil 4.16 : 25 °C’de ve 7 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü	58
Şekil 4.17:25°C’de ve 7,4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü	59
Şekil 4.18 : 25 °C’de dökülen destek tabakalarının pürüzlülük değerleri	59
Şekil 4.19 : 15 °C’de ve 4 m/dk hızla dökülen membranın SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.20 : 15 °C’de ve 5 m/dk hızla dökülen membranın SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.21 : 15 °C’de ve 6 m/dk hızla dökülen membranın SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.22 : 15 °C’de ve 7 m/dk hızla dökülen membranın SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.23 : 15 °C’de ve 7,4 m/dk hızla dökülen membranın SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.24 : 25 °C’de ve 4 m/dk hızla dökülen membranın SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.25 : 25 °C’de ve 5 m/dk hızla dökülen membranın SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.26 : 25 °C’de ve 6 m/dk hızla dökülen membranın SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.27 : 25 °C’de ve 7 m/dk hızla dökülen membranın SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.28 : 25 °C’de ve 7,4 m/dk hızla dökülen membranın SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.29 : 15 °C’de dökülen membranların ortalama por çapları	68
Şekil 4.30 : 25 °C’de dökülen membranların ortalama por çapları	69

TERS OSMOZ MEMBRANLARI İÇİN DESTEK TABAKASI ÜRETİMİNİN PİLOT ÖLÇEKLİ SİSTEMDE OPTİMİZASYONU

ÖZET

Su, doğanın ve içerisinde barındırdığı bütün varlıkların canlılığını sürdürebilmesi için gerekli olan en önemli maddedir. Yeryüzünün 2/3'ü sularla kaplı olmasına rağmen bu kaynakların %97,5'ini tuzlu sular, %2,5'ini ise tatlı sular oluşturmaktadır. İçilebilir su kaynakları; düzensiz kentleşme, aşırı nüfus artışı ve artan sanayileşme gibi nedenlere bağlı olarak giderek azalmaktadır. Ülkeler, yılda kişi başına düşen su miktarı bakımından su fakiri, su azlığı çeken ve su zengini ülkeler olarak üç grupta sınıflandırılır. Su stresi çeken bir ülke olarak tanımlanan ülkemizde kişi başına düşen su miktarı 1520 m³'tür. 15 yıl içinde kişi başına düşen su miktarının 1100 m³'e düşeceği ve su fakiri kategorisinde yer alan ülkelerden olacağımız öngörülmektedir. Bu veriler göz önüne alındığında ve mevcut su kaynaklarındaki azalma düşünüldüğünde son zamanlarda deniz suyunun arıtılarak içme ve kullanma suyunda kullanılması kaçınılmaz bir gerçek haline gelmiştir.

Küresel su kaynaklarına katkıda bulunabilmek amacıyla günümüzde deniz suyunun desalinasyon ile arıtımı göze çarpmaktadır. Su kaynaklarındaki bu istatistiksel veriler göz önüne alındığında her geçen gün artan su ihtiyacı desalinasyon tesislerine yönelimi zorunlu hale getirmiştir.

Desalinasyon tesislerinde en çok kullanılan membran prosesi ters osmozdur. Ters osmoz prosesinde, dinamik basınç tuz çözeltisinin osmotik basıncının üzerine çıkmak için uygulanmaktadır. Bu da, membranın tuz çözeltisi içeren tarafından temiz su içeren tarafına suyun geçmesini sağlamaktadır. Tuzlar ters osmoz membranı ile tutulmakta ve ayırım gerçekleştirilmektedir.

Ters osmoz membranları üç kısımdan oluşmaktadır. Bunun ilki polyester tabakadır. İkinci kısım polyester tabakasının üzerine gelen destek tabakadır ve üçüncü kısım da destek tabakanın üzerine gelen aktif tabakadır. Ters osmoz prosesinde ayırım her ne kadar aktif tabakada gerçekleşse bile destek tabakasının performans üzerine önemli etkileri vardır. Destek tabakasının kimyası, içeriği, por çapı büyüklüğü, por çaplarının dağılımı, kesit morfolojisi performansı doğrudan etkilemektedir.

Bu çalışmanın amacı çözelti konsantrasyonunu, su ve ortam sıcaklığını sabit tutarak pilot ölçekli flat sheet cihazını beş farklı çekme hızına ayarlayarak çekme hızının por çapına olan etkisi ve destek tabakasının optimizasyonunu araştırmaktır.

Çalışmada düz plaka ters osmoz membranlar üretilmiş olup, destek tabaka üretimi pilot ölçekli flat sheet cihazında yapılmıştır ve ters osmoz membran elde etmek için üzerine ince film kaplanma yöntemiyle tfc yapılmıştır.

Çalışma; 15°C ve 25°C olmak üzere iki ayrı flat sheet cihazının su banyo sıcaklığı ayarlanmıştır. Membran dökümü süresince ortam 25°C sabit oda sıcaklığında tutulmuştur. Bu iki sıcaklıkta da cihazın çekme hızı beş farklı hıza ayarlanmıştır. Bu hızlar; 4m/dk, 5m/dk, 6m/dk, 7m/dk ve 7,4m/dk'dır. Böylece 5 adet 15°C'de ve 5 adet 25°C'de olmak üzere toplam 10 adet destek tabakası dökülmüştür. Destek tabakası çözeltisinde polimer olarak polisülfon, polivinilprolidon (PVP) ve organik çözücü olarak da dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Daha sonra bu destek tabakalarına temas açısı, permeabilite, optik profilometre ve SEM analizleri yapılarak por çaplarının dağılımı karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında üretilen destek tabakalarına ince film kaplanarak ters osmoz membranları elde edilmiştir. İnce film kompozit kaplama (TFC) ile destek tabakanın üzerine aktif tabaka kaplanmıştır.

Çalışmanın sonucunda, elde edilen ters osmoz membranların tuz tutunumuna, akısına ve SEM görüntülerine bakılarak destek tabakasının ters osmoz membranlarının performansına olan etkisi araştırılmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışma için sıcaklık artışı ve çekme hızı artışının genellikle destek tabakasının yapısını hedeflenen parametrelerin aksi yönünde değiştirdiği için en uygun destek tabakasının 15 °C'de ve 4 m/dk çekme hızında üretilebileceğini göstermektedir.

TERS OSMOZ MEMBRANLARI İÇİN DESTEK TABAKASI ÜRETİMİNİN PİLOT ÖLÇEKLİ SİSTEMDE OPTİMİZASYONU

SUMMARY

Water is the most important substance necessary for the survival of nature and of all the beings that it contains. Although 2/3 of the earth is covered with waters, 97.5 % of these resources are saline and brackish water and 2.5 % is fresh water. This limited freshwater resources shrinks by irregular urbanization, excessive population growth and increasing industrialization. Countries are classified in three groups as water-poor, water-deprived and water-rich countries in terms of the amount of water per capita per year. In Turkey which is defined as a country suffering from water stress, the amount of water is 1520 m³ per capita. It is predicted that in 15 years the amount of water per capita will fall down to 1100 m³ and we will be considered water-poor country. In order to cope this problem and tackle the freshwater shortage at the future, seawater as an alternative water resource has been considered to produce potable water. So the seawater desalination has become popular and increase day by day over the world as an efficient way to produce water from global water resources. Membrane process is the most way to practice the desalination. In the reverse osmosis process, dynamic pressure is exerted on the osmotic pressure of the salt solution. This ensures that the membrane is permeated by the salt solution containing water to the side containing clean water. Salts are trapped with reverse osmosis membrane and differentiation is carried out. Reverse osmosis membranes are composed of three parts including polyester layer as nonwoven and support layer overlying the polyester layer and the third part is the active layer overlying the support layer. Even though the separation happens on the active layer but the support layer has major effect on the membranes' performance. The chemistry, pore size, pore size distribution, cross-sectional morphology directly affect the performance of membrane. The aim of this study is to investigate the effect of the rolling speed of the membrane by machine on the pore diameter and the optimization of the support layer by setting the rolling speed and evaporation time while fixing the solution concentration, water under ambient

temperature. In the study, flat sheet reverse osmosis membranes were fabricated. Support layer production was done on pilot scale flat sheet device and thin film composite (TFC) membrane was made by thin film coating method on the support layer.

For phase inversion process water bath temperature was set at 15 °C and 25 °C and the evaporation was occurred under constant room temperature of 25 °C. The rolling speed of the membrane which directly affect the evaporation time was tried at five different speeds, 4 m / min, 5 m / min, 6 m / min, 7 m / min and 7.4 m / min. Thus a total of 10 support layers were casted, 5 membrane at 15 °C and 5 membrane at 25 °C. Polysulfones (PSf), polyvinylprolidone (PVP) and dimethylformamide (DMF) were used as the polymer in the support layer solution. Afterwards, contact angles, permeability, optical profilometry and SEM analysis were performed on these support layers to characterize the porosity distribution. In the second phase of the work, fabricated support layers were coated with polyamide (PA) thin film to obtain reverse osmosis membranes. As a result of the study, rejection, flux and SEM images of the obtained reverse osmosis membranes were investigated. As a result, for this study, it is shown that the most suitable support layer can be produced at a draw speed of 4 m / min and water with temperature of 15 °C as the increase in temperature and the increase in the draw rate usually change the structure of the support layer in a opposite direction to the target parameters.



1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlamı ve Önemi

Günümüzde hızlı nüfus artışı ve sanayileşmenin sonucu olarak su tüketimi ve atıksu üretiminde ciddi bir artış görülmektedir. Konvansiyonel atıksu arıtım yöntemleri birçok parametre açısından yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple ileri arıtım teknolojilerinin maliyetleri düşürülerek kullanımlarının yaygınlaştırılması hedeflenmektedir. İleri arıtım teknolojilerinden biri olan membran teknolojisi, su ve atıksu arıtımı, deniz suyundan içme suyu eldesi (desalinasyon), endüstriyel suların arıtımı ve geri kazanılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

Membran, ayırma ve saflaştırma işlemleri için kullanılan seçici geçirgen yapıda bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Membran filtrasyonu ile, membranın por çapından daha büyük çaptaki tüm maddeler membran yüzeyinde tutulurken por çapından daha küçük maddeler porlardan geçer. Membranın porlarından geçemeyen akımda kalan kısım konsantre akım, porlardan geçebilen akım ise süzüntü akımı olarak adlandırılır. Ayrıca bu ayırım mekanizmasının gerçekleşebilmesi için itici bir güce ihtiyaç vardır. Bu itici güç sürücü kuvvet olarak adlandırılır. Basınç, elektriksel potansiyel, sıcaklık veya kimyasal potansiyel farkının biri veya kombinasyonları kullanılarak itici güç oluşturulur ve ayırım gerçekleşir.

Mevcut su kaynaklarında azalma ile birlikte son zamanlarda, deniz suyunun arıtılarak içme ve kullanma suyu temin edilmesi gündeme gelmeye başlamıştır ve bu amaçla desalinasyon tesisleri kurulmaktadır. Desalinasyon tesislerinde en çok kullanılan membran prosesi ters osmozdur. Ters osmoz membranların en önemli bileşeni olan destek tabakasının optimizasyonu, üretilecek ters osmoz membranın performansı açısından son derece önem sarf etmektedir. Son yıllarda deniz suyu arıtımında kullanılacak olan ters osmoz membranların en iyi performansı göstermesi için yapılan çalışmalar hız kazanmıştır.

1.2 Amaç ve Kapsam

Yapılan çalışmanın amacı, ters osmoz membranların en önemli bişeni olan destek tabakasının üretiminde çekme hızının por çapına olan etkisinin incelenmesidir. Bu kapsamda, pilot ölçekli düz tabaka membran döküm cihazında iki farklı su banyo sıcaklığı kullanılarak ve beş farklı çekme hızı uygulanarak, çekme hızlarının por çapına olan etkisi üretilen ters osmoz membranların performansları açısından incelenmiştir.

Tezin birinci bölümünde çalışmanın anlam ve önemi vurgulanmış, amaç ve kapsamı verilmiştir.

İkinci bölümde membran türleri, membran üretimi, membran prosesler ve ters osmoz membranların özelliklikleri hakkında literatür araştırması ortaya konmuştur.

Üçüncü bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler, membran çözeltilerinin hazırlanışı, destek tabakasının dökümü, ince film kaplama yöntemi ve membranlara yapılan karakterizasyon yöntemleri hakkında bilgiler yer almaktadır.

Dördüncü bölümde, çalışmada yapılan analizlerin sonuçları verilmiştir.

Beşinci bölümde ise yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçların değerlendirilmesi yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Genel Bilgiler

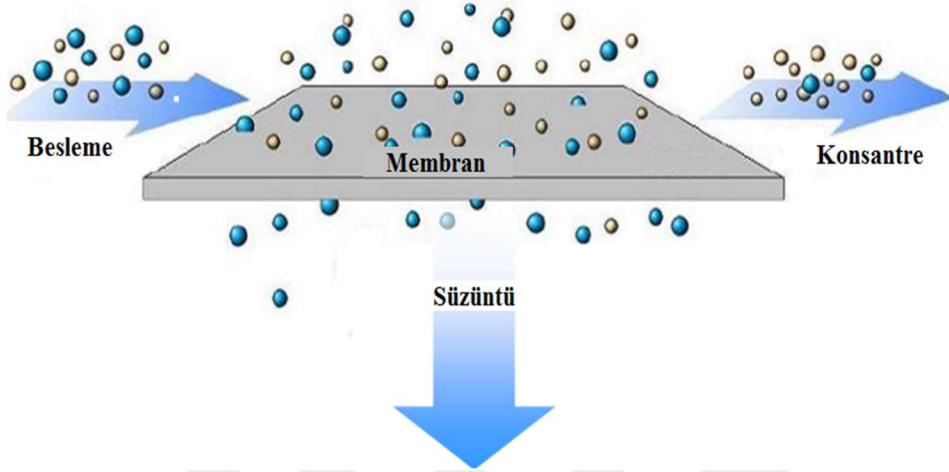
Su kıtlığı, artan nüfus, endüstrileşmenin devam etmesi, tarım aktivitelerinin büyümesi, su arz ve talebi arasındaki farkın artması, doğal su kaynaklarının uygunsuz kullanımı sonucu küresel bir risk haline gelmiştir. Son istatistiklere göre dünya nüfusunun yaklaşık %15'inin içme suyuna ulaşımının olmadığı ve %36'sının yılda en az 1 ay süreyle su kıtlığı yaşadığı belirtilmektedir (Qasima ve diğ. 2015). İstatistiksel ön görümler ve tahminler, dünya nüfusunun üçte ikisinin 2025 yılından itibaren su sıkıntısı çekebileceğini göstermektedir.

Su kıtlığı düşünüldüğünde su kaynaklarının verimli kullanılması ve kullanılmış suların doğaya deşarj edilmeden önce uygun proseslerde standartlara uygun hale getirilmesinde membran filtrelerin kullanılması son yıllarda yaygınlaşmıştır. İleri arıtım teknolojisi olan membran teknolojisinin temeli 18. yüzyıla dayanmaktadır. 1748 yılında Abbe Nollet osmoz keşfetmiş ve tanımlamıştır. Daha sonraki yılları difüzyon, diyaliz, osmotik basınç gibi kavramların tanımlanması takip etmiş ve 1980'li yıllardan sonra membranlar arıtma tesislerinde kullanılmaya başlamıştır.

Membran iki faz arasındaki seçici geçirgen tabakadır. Membran kalın ya da ince, homojen ya da heterojen olabilmektedir. Ayrıca malzemesine göre doğal ya da sentetik olabilmektedir. Genel anlamda membran iki faz arasındaki yığın hareketine karşı bariyer görevi gören bir ya da daha fazla türün belirli geçişlerine izin veren fazdır. Membran sayesinde bir fazda istenilmeyen maddeler tutularak filtrasyon işlemi gerçekleştirilir.

Membran filtrasyonunun kullanımına bakıldığında genelde sıvı ve gazlardan mikron boyutundaki partiküllerin filtrasyonu için, sıvılardan kolloidal ya da daha büyük boyuttaki maddelerin ayırımı ve iyonik yapıdaki maddelerin ayırımı için kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca membran filtrasyonlar konsantre çözelti elde etmek için de kullanılmaktadır (Kaleli, 2006).

Membran filtrasyonunu kısaca özetlemek gerekirse; membrandan geçirilen bir fazdaki maddelerin por çapı membranın por çapından büyükse bu maddeler membran tarafından tutulur ve konsantre olarak adlandırılır. Membrandan geçebilen kısım ise süzüntüdür. Bir membrandan geçirilen besleme çözeltisi Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 : Membran ayırma prosesi (url-1).

2.2 Membran Türleri

Membranlar morfolojilerine, malzemelerine, modüllere ve sürücü kuvvetlerine göre 4 ana başlıkta incelenebilir. Morfolojilerine göre membranlar simetrik, asimetric ve kompozit olabilir. Membran üretiminde kullanılan malzemeler organik (polimerik) ve inorganik olabilir. Üretilmiş membranların çalıştırılabilmesi için modüllerin hazırlanması önemlidir. Bu bağlamda membranlar içi boşluklu (hollow fiber), spiral sargılı, tübüler, plak çerçeve şeklinde sınıflandırılabilir.

Membranlar yapılarına göre, doğal veya sentetik, organik veya inorganik, boşluklu veya boşluksuz, simetrik veya asimetric membranlar olarak gruplandırılabilirler (Mulder, 1991). Kullanılan membran tipine göre, membran proseslerin gösterecekleri performanslar da önemli ölçüde değişmektedir. Simetrik membranların (boşluklu veya boşluksuz) kalınlıkları 10-200 µm arasında değişmektedir. Asimetric membranlar, üniform olmayan bir yapıya sahip olup, bu membranların geliştirilmesiyle, su ve atıksu arıtımında membranların kullanımı yaygınlaşmıştır. Bir asimetric membranın kalınlığı yaklaşık olarak 10 - 200 µm arasında olup, 50 - 150 µm arasında boşluklu bir alt tabaka

(porozlu destek tabakası) ve 0.1 - 0.5 µm kalınlığında oldukça yoğun bir üst katmandan (kabuk tabaka) oluşur. Asıl ayırma işlemi üst tabakada meydana gelir.

Boşluklu (porozlu) membranlar da, boşluklardan meydana gelir; mikrofiltrasyon için kullanılan membranların boşluk çapları, 0.1-10 µm ve ultrafiltrasyon için 2-10 µm dir. Konsantrasyon polarizasyonu, bu membranların en önemli problemidir. Membranların tıkanmaya karşı direnci ve tıkanmadan sonra kolay temizlenebilme özelliği, membran seçiminde önemli bir faktördür. Boşluksuz membranlar ise, ters osmoz ve nanofiltrasyonda kullanılırlar. Bunlar kompozit veya asimetrik membranlar olup, bu filtrasyonda, çözülmüş iyonik maddeler tutulur.

Membranlar ayrıca yapılarına göre, organik veya inorganik olarak sınıflandırılabilirler. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir. İnorganik membranlar, kimyasal ve termal olarak organik membranlara göre daha iyi dayanıklılık gösterirler. Ana yapı maddelerine göre inorganik membranlar başlıca: Seramik membranlar, cam membranlar ve metalik membranlar olarak gruplandırılırlar. Çizelge 2.1'de membranların malzeme tip ve yapıları verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Membran malzemeleri ve yapıları.

Malzeme tipi	yapıları
Geliştirilmiş doğal ürünler	Selüloz asetat (Selüloz 2-asetat, selüloz 2.5-asetat, selüloz 3-asetat), Selüloz asetobutirat, selüloz rejenerat, Selüloz nitrat.
Sentetik ürünler	Poliamid (Aromatik poliamid, kopoliamid, poliamid hidrazide), polibenzimidazole, polisulphone, vinil polimers, polifuran, polikarbonat, polietilen, polipropilen, PVA, PAN, polieter sulphone, poliolefin, polihydantion, silikon, naylon
Karışık ürünler	Polielekrod kompleks, boşluklu cam, ZrO ₂ -poliakrilik asit, ZrO ₂ -karbon, Al ₂ O ₃ , SiC, metaller(kurşun, gümüş, paslanmaz çelik, alimünyum), seramik

Membran malzeme tipinin seçiminde göz önüne alınan parametreler:

1- Sıcaklığa dayanıklılık: Sıcaklık plastik malzemenin performansını etkileyen başlıca faktördür. Özellikle yüksek sıcaklıklı endüstriyel ayırma proseslerinde, kullanılacak malzemeye dikkat edilmelidir. 0°C'den 82 °C' a kadar olan sıcaklıklarda membran teknolojisi kullanılabilir. Ters osmoz sistemi, ultrafiltrasyon'a göre daha hassastır. En çok kullanılan membran türü olan ve maliyeti diğerlerine göre daha düşük olan selüloz asetat membranlarının 35-40 °C ye kadar dayanıklılığı vardır. Diğer bir membran türü olan seramik membranlara uygulanan sıcaklık, 800°C ye kadar çıkabilmektedir (Scott, 1995; Osmonics, 1986).

2- Kimyasal Uygunluk: Membran polimerleri kimyasal olarak çözeltiye uygun ve dayanıklı olmalıdır. Çözelti içindeki kimyasal maddelere göre, membranda performans düşüklüğü meydana gelebilir. Selüloz asetat membranları özellikle klor karşı dayanıksızdırlar. Bu sebepten bu tip membranların besleme suyunda klor olmamalıdır. Ayrıca suyun pH'ı belli aralıklarda olmalıdır (Scott, 1995).

3- Basınca Dayanıklılık: Her bir membran türü için ayrı basınçlar uygulanmaktadır. En düşük basınç mikrofiltrasyonda (< 2 bar) tatbik edilmektedir. Ultrafiltrasyonda (1-8 bar), nanofiltrasyonda (10-30 bar) ve en yüksek olarak ters osmozda (10 -100 bar) basınç uygulanmaktadır. Normalden yüksek basınç uygulamaları, membranların yapılarını bozmaktadır (Mulder, 1991).

4- pH'a Dayanıklılık: Asitlik ve bazikliğin bir belirtisi olan pH, membranın ömrü açısından önemlidir. Genelde kullanılan pH aralığı 2-8 dir. Selüloz asetat membranları pH'ya çok hassastırlar. Yüksek pH'larda membran kullanımı sınırlıdır (Scott, 1995; Mulder, 1991).

5- Mekanik Kararlılık: Mekanik kararlılık, diğer özelliklere göre daha az önem taşır. Yüksek basınçların kullanıldığı membranların mekanik dayanıklılığı da yüksek olması gerekir. Genel olarak membranlar yüksek geçirgenlik, iyi seçicilik, kararlı işletme özelliğine sahip olmak ve düşük maliyet gerektirmelidir (Mulder, 1991).

Membran üretiminde konvansiyonel malzemeler olarak genelde polimerik, seramik ve kompozit malzemeler kullanılır, bunun dışında yenilikçi malzemeler olarak son zamanlarda nanoyapıya sahip, reaktif ya da biyo-benzetimli malzemeler kullanılmaktadır (Pendergast ve Hoek, 2011).

Üretimde polimerik malzemeler daha yaygın kullanılır. Bunun sebebi kolay gözenek oluşturmaya yatkın olması, ucuz ve birçok uygulamaya uyarlanabilir malzemeler oluşundan kaynaklanmaktadır. Membranlarda sıklıkla kullanılan polimerik malzemeler selüloz asetat, polietersülfon, polisülfon, polivinilden pirolidon, poliakrilonitrildir (Chou ve diğ., 2005; Han ve diğ., 2010; Loh ve diğ., 2011).

Seramik membranlar daha küçük gözenek çapı dağılımına sahip olmalarından; yüksek gözenekliliklerinden; ayırma etkinliğinden; mekanik ve kimyasal dayanıklılıklarından dolayı polimerik membranlara göre daha iyidir. Seramik membranlarda sıklıkla kullanılan malzemeler ise zirkonyum, silika, alumina vb. gibi malzemelerdir (Pendergast ve Hoek, 2011). Uzun kullanım süreleri vardır fakat pahalıdırlar, bu yüzden de çok tercih edilmezler.

Kompozit membranlar olarak ince film kaplama membranlar gösterilebilir. İnce film kaplama membranlarda sıklıkla kullanılan ince film kısmı poliüre, poliamid gibi malzemeler oluştururken; destek tabakasını ise polisülfon; polietersülfon; poliakrilonitril gibi malzemeler oluşturmaktadır (Pendergast ve Hoek, 2011).

Yenilikçi membran malzemeleri göz önüne alındığında literatürde yapılan çalışmalar içerisinde zeolitli, katalitik, nanokompozit, biyo-benzetimli membranlar bulunmaktadır. Zeolitli membranlarda zeolit, hidrotermal, katma katman kristilasyon gibi yöntemlerle üretilir. Katalitik membranlarda sıklıkla kullanılan malzemeler ise titanyum dioksit, çinko oksit, demir oksittir. Nanokompozit membranlarda ise gümüş, silika, alüminyum, magnezyum ve titanyum bazlı nanoparçacıklar ile karbon nanotüp ve grafen gibi nanomalzemeler kullanılmaktadır (Pendergast ve Hoek, 2011; Ng ve diğ., 2010; Goh ve diğ.,2013; Mishra ve Ramaprabhu, 2011; Buonomenna, (2013). Bu membranlar düşük maliyetli, kolay üretilebilir ve yüksek mekanik dayanıklılığa sahip olmalarından dolayı avantajlıdır.

Biyo-benzetimli membranlar ise oldukça yüksek kullanım potansiyeline ve özelliklere sahiptir. Fakat büyük ölçekte üretilmeleri henüz mümkün değildir. Aquaporin bazlı membranlar, dikey yerleştirilmiş karbon nanotüp membranlar, blok kopolimerler kullanılıp üretilmiş membranlar bu grup içerisine girmektedir (Pendergast ve Hoek, 2011).

2.3 Membran Üretimi

Membranlar seramik ya da polimerik malzemelerden üretilirler. Seramik materyaller polimerik malzemelere göre kimyasal ve mekanik dayanıklılık açısından daha avantajlıdır fakat polimerik malzemelerin kolay üretilebilirlik ve maddi açıdan daha makul olması sebebiyle polimerik membranlar daha fazla tercih edilmektedir. Bu polimerik malzemelerin birçoğu organik malzemelerdir (Khulbe ve diğ, 2008).

Polimerik membranların üretiminde değişik yöntemler uygulanmaktadır ve bu yöntemlerin hangisinin kullanılacağı polimerin cinsine ve üretim sonunda hedeflenen morfolojiye göre belirlenmektedir (Howell ve diğ, 1993). Çizelge 2.2'de membran hazırlama teknikleri gösterilmiştir (Li, K.,2001).

Çizelge 2.2 : Membran Hazırlama Teknikleri (Li, K.,2001).

Membran Hazırlama Prosesi	Hazırlanan Membranların Cinsi
Faz inversiyonu (Phase Inversion)	Gaz, ters ozmos, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve diyaliz membranları
Faz Ayrımı/Ayrıştırma (Phase Separation/Leaching)	Na ₂ O-B ₂ O ₃ -zengin faz SiO ₂ -zengin faz (cam ve seramikler)
Sol/Gel Teknikleri	Metal alkoksitleri hidrolize olmuş, polimerize olmuş (alümina, titanya, zirkonya)
Sinterleme (Sintering)	0,1-20 mikron por büyüklüğü (fibröz hasırlar, PTFE, PE, PP vb)
Kontrollü Germe (Controlled Stretching)	0,1-5 mikron por büyüklüğü (Goretex ve Celgard)
Ekstrüzyon/Aktivasyon (Extrusion/Activation)	Silikon kauçuk, Nafion
Kontrollü Piroliz (Controlled Pyrolysis)	Temel organik membranlar, silika ve karbon moleküler elek membranlar hazırlamak için pirolizlenir.
Boşluk oluşturma (Track Etching)	Önce radyoaktiviteye sonra aside maruz bırakılır. (0,5-1 nm, Nucleopore)
İnce-Film Kaplama (Thin-Film Deposition)	Püskürtme kaplama, buhar depozisyonu (geçiş metal alaşımları örneğin; Al/Ag, Cu/Zr, Ni/Pd)
Anodik Oksidasyon/Aşındırma (Anodic Oxidation/Etching)	Bir yüzünden oksidasyon; kuvvetli metal asidiyle aşındırma
Kaplama (Coating)	Kompozit membranlar
Electrospinning	Nanofiber membranlar

Bu teknikler arasında en çok kullanılanlar; sinterleme, germe, boşluk oluşturma, kalıp fitreleme, elektrospinning ve faz inversiyonudur.

2.3.1 Sinterleme (Sintering)

Sinterleme yöntemi hem organik hem de inorganik materyallerden porlu membran üretimini sağlayan oldukça basit bir yöntemdir. Belli bir boyuttaki partiküllerden oluşmuş tozun sıkıştırılması ve yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi hedeflenir. Gereken sıcaklık kullanılan malzemeye göre değişkenlik gösterir ve sinterleme sırasında birbirine temas eden parçacıklar arasındaki ara yüzler kaybolur.

Sinterleme işleminin uygulanabildiği malzemeler :

polimer tozları : polietilen, politetrafloroetilen, polipropilen

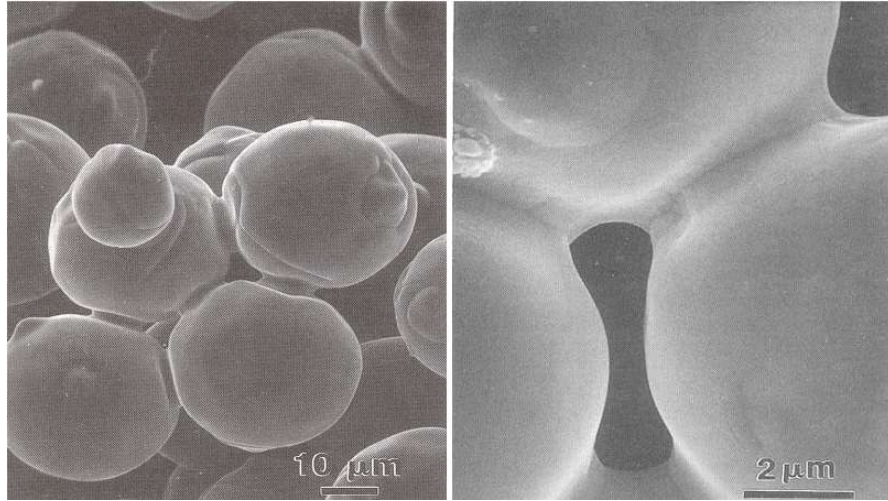
metaller : paslanmaz çelik, tungsten

seramikler : alüminyum oksit, zirkonyum oksit

grafit : karbon

cam : silikat

Sinterleme yönteminde malzemeler erime sıcaklığının altında pişirilir ve malzemenin yoğunlaşması, toz parçacıkların birleşmesi ve kaynaşması, gözeneklerin kapanması ve malzemelerin büzülerek çekilmesi bu süreçte olur. Bu mekanizma malzemenin taşınımına dayanır ve atomların yayılması ile vizkoz akışı kapsar. İşlemin yüksek sıcaklıklarda yapılması malzemenin taşınımını kolaylaştırır. Sinterlemeyi sağlayan asıl itici güç Gibbs serbest enerjisinde oluşan azalmadır. Sinterleme işleminde toz halindeki malzemeler erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa belirli sürede maruz bırakıldığında tozların birbirine değdikleri noktalardan başlayarak kaynaşma oluşur. Şekil 2.1’de sinterleme esnasındaki kenetlenme gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Sinterleme esnasındaki kenetleme.

Tozların ergime sıcaklığının yarısından daha yüksek bir sıcaklıkta yapılan sinterleme işleminde 1 mm'den küçük ve küre şeklinde tozlar kullanılmaktadır. Tozlar küçük ve birbirlerine yakın olduğu zaman sinterleme normale göre daha düşük sıcaklıklarda olabilmektedir ve bu katı-katı bağıyla oluşan sinterlemeye “katı hal sinterlenmesi” denilmektedir. Ekonomik açıdan sinterleme sıcaklığını düşürmek tozlara çeşitli katkıları yapılmaktadır ve bu nedenle yapıya sinterlenmek istenen tozdan daha düşük sıcaklıkta bir katı alınır. Böylelikle eriyen ikinci fazın yardımıyla tozlar daha düşük sıcaklıkta sinterlenir. Bu tür sinterleme işlemine “sıvı faz sinterlenmesi” denir. Bu sinterleme yöntemlerinin dışında basınç uygulanarak yapılan sinterleme yöntemleri de vardır (Soyhan 2007).

Sinterleme işlemi sonucunda oluşan membranın por büyüklüğü sinterlenen tozun parçacık büyüklük dağılımına bağlı olup parçacık büyüklüğü ne kadar küçükse por büyüklük dağılımı o kadar küçük olur. Böylece 0,1 – 10 µm civarında por büyüklükleri oluşur ve oluşacak en küçük por büyüklüğü sınırı minimum parçacık büyüklüğüne bağlıdır.

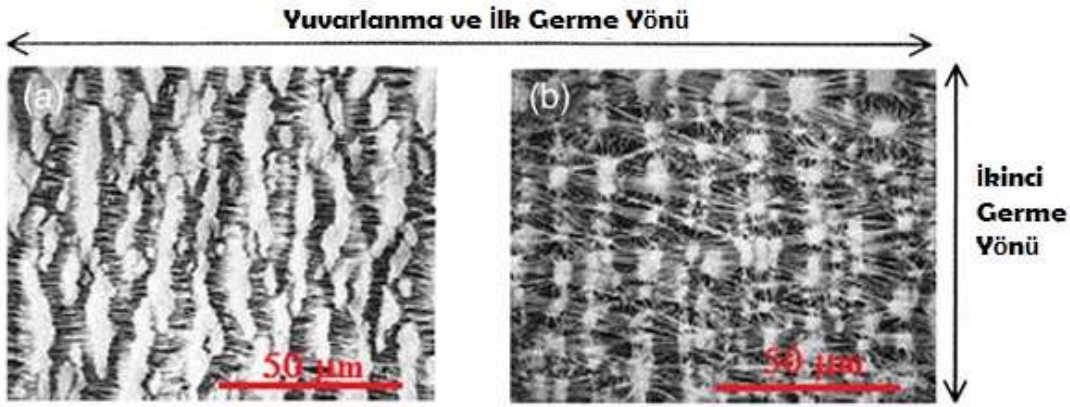
Sinterleme işlemi politetrafloroetilenden membranlar için de uygun bir yöntemdir ve kimyasal ve termal açıdan oldukça dayanıklı membranlar üretilebilir.

Sinterleme işlemiyle sadece mikrofiltrasyon membranları üretilebilmektedir ve polimerik membranların porozitesi genelde düşüktür. Normal şartlarda %10 ile %20 aralığında ya da biraz daha yüksek olduğu söylenebilir (Mulder, 1996).

2.3.2 Germe (Stretching)

Germe tekniği ile polimerik membran üretimi 1970'li yıllara dayanmaktadır ve bu yıllarda Celgrad isimli şirket enerji depolama cihazları için kullanılacak olan polietilen ve polipropilen bazlı membranları üretmiştir. Genellikle mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon için kullanılan mikroporöz membranlar germe tekniği kullanılarak üretilirler.

Bu yöntem solvent kullanılmadan uygulanan bir yöntemdir ve polimer erime sıcaklığının üstüne kadar ısıtıldıktan sonra ince şeritler gibi şekil alana kadar preslenir ve ardından gözenekli hale getirilmek için gerilir. Germe tekniği yüksek kristal yapıdaki polimerler için uygulanan bir teknik olup, bu kristal yapılar polimerdeki dayanıklılığı artırır ve amorf kısımlar ise porları oluşturur. Germe işlemi iki kademe gerçekleşir; ilk kademe soğuk germedir ve ikinci kademe sıcak germedir. İlk kademe olan soğuk germede filmde mikropor yapıların çekirdekleri oluşur ve ikinci kademe membranın por yapısı oluşur. Germe yönteminde kullanılan materyalin ergime noktası ve gerilme direnci gibi fiziksel özellikleri nihai por yapısının oluşumunda etkilidir (Hashaikeh, 2013). Şekil 2.2'de soğuk germeyi takiben sıcak germe gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Germe işlemiyle üretilen PTFE porlu membranların yapısını gösteren SEM görüntüsü: a) Tekeksenli germe membran b) (a) görüntüsünde görülen ilk germe işleminden sonra hazırlanan çift eksenli membran (Hashaikeh, 2013).

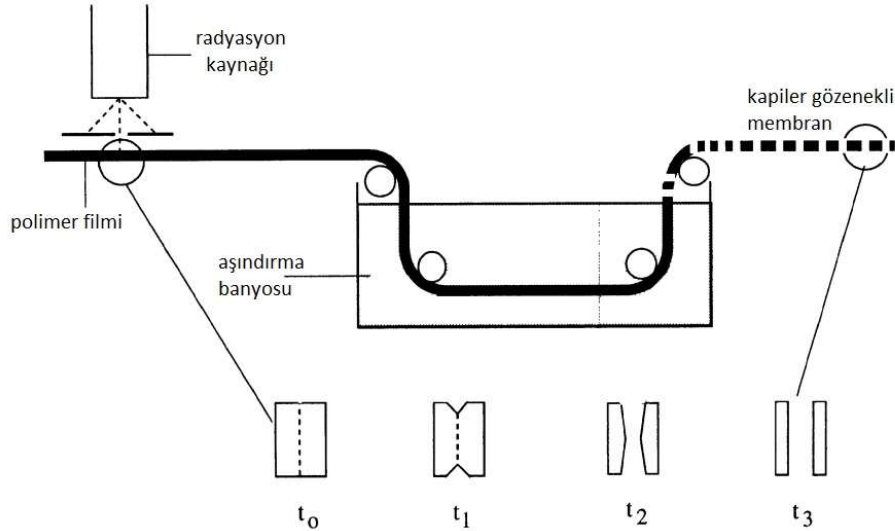
2.3.3 Boşluk oluşturma (Track-etching)

Boşluk oluşturma membranları ilk kez General Electric Corporation Scenectady Laboratuvarı'nda geliştirilmiştir (Fleischer ve diğ., 1972). Şekil 2.3'te gösterildiği gibi iki adımlı hazırlama prosesinden oluşur; öncelikle ince polimer bir film bir nükleer

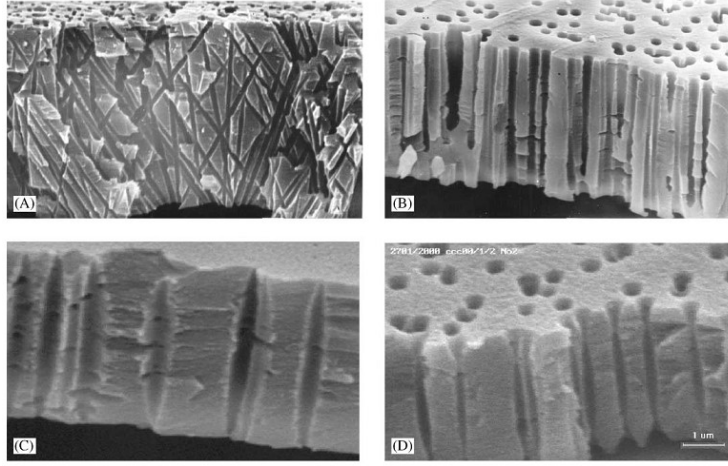
reaktör veya radyasyon kaynağından sağlanan fizyon parçacıklarıyla ışınlanır. Bu büyük ve etkili parçacıklar filmin içinden geçerken polimer zincirlerini kırar ve arkalarında hassaslaştırılmış, zarar gördürülmüş polimer moleküllerinden oluşan bir yol bırakırlar. Bu yollar kimyasal ataklardan çok kolay etkilenirler ve film polimeri aşındıran bir solüsyondan geçirildiğinde nükleer olarak hassaslaştırılmış yolları aşındırır ve delikler oluşur (Şekil 2.4).

Membrandaki delik sayısını rasyasyona maruz kalma süresi belirlerken, delik çapını ise aşındırma süresi belirler (Porter, 1974). Delikler membranı dik açılarla kesen üniform silindirlere benzerdir. Temel membran materyali olarak polikarbonat veya polyster filmler, aşındırıcı olarak ise sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmaktadır. Başka materyallerde kullanılmaktadır; örneğin aşındırılmış mika araştırma çalışmalarında kullanılmaktadır (Gingrich, 1988).

Materyal seçimi uygulanan parçacıkların radyasyon enerjisine göre ve film kalınlığına göre yapılır. Bu enerji yaklaşık 1 MeV civarındadır ve bu enerji düzeyindeki parçacıkların nüfuz kalınlığı en fazla 20 µm civarındadır. Parçacıkların enerjisi yükseldikçe film kalınlığı da artar ve böylece inorganik materyaller de (mika) kullanılabilir. Porozite esasen radyasyon süresiyle belirlenirken, por çapı aşındırma süresine bağlıdır (Mulder, 1996). Şekil 2.3'te bu süreç gösterilmiştir.



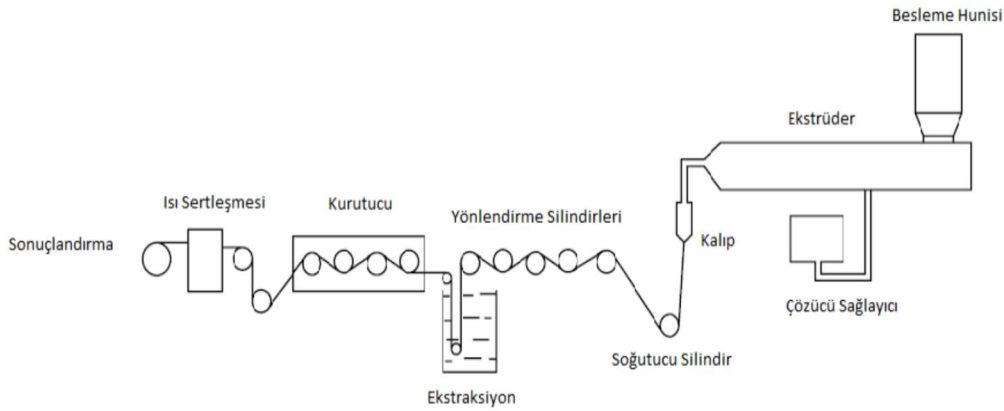
Şekil 2.3 : Track-etching yöntemiyle membran üretim prosesinin şematik gösterimi (Mulder, 1996).



Şekil 2.4 : İnce polimerik filmlerde oluşan farklı poröz yapıları örnekler: (A) polikarbonat, (B) polipropilen, (C) polietilen tereftalat, (D) polietilen tereftalat (Apel, 2001).

2.3.4 Kalıp fitreleme (Template Leaching)

Kalıp fitreleme yöntemi organik çözücülerde çözünmeyen polimerlerden poröz membran hazırlamak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde membran için kullanılacak malzeme ve bu malzemede ayrışabilir bir maddenin homojen karışımı hazırlanır. Buradaki ayrışabilir maddeler genellikle düşük molekül ağırlıklı maddeler olur ve çözülebilir. Ayrıca PVA (polivinil alkol) ya da PEG (polietilen glikol) gibi makromoleküler malzemeler de olabilir. Çözeltinin hazırlanmasından sonra ayrışabilir bileşen uygun bir kimyasal madde ile uzaklaştırılır ve uygun koşullar altında poröz bir yapı oluşmuş olur (Sanguanruksa ve diğ., 2004). Bu yöntemin akım şeması Şekil 2.5'te gösterilmiştir.

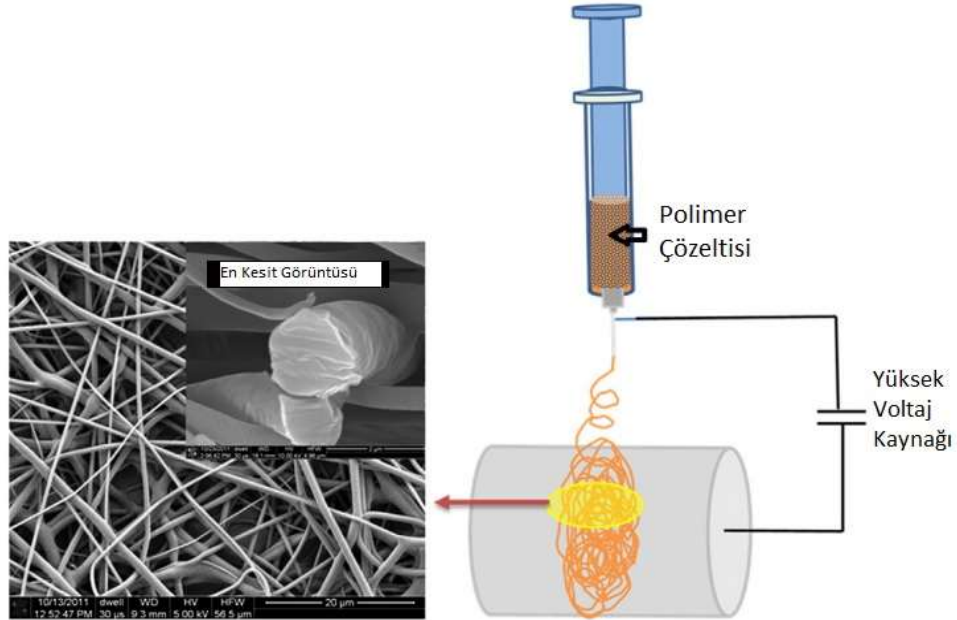


Şekil 2.5 : Kalıp fitreleme (template leaching) yöntemiyle eriyik ekstrüder sistem kullanılarak polipropilen membran yapımı akım şeması.

2.3.5 Elektropsinnig

Elektropsinnig mikronano boyutlarda liflerin elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Kurulumu ucuz ve basit olan bu yöntemde kolay ve hızlı çok değişik polimerler çekilebilir ve ticari üretime uygun hale getirilebilir. Elektropsinnig işleminde bir pipet ya da şırınga içine konulan polimer çözeltisi elektrik ile yüklenir ve iki elektrot arasında kv seviyesinde yüksek voltaj oluşur. Bu oluşan yüksek voltaj sayesinde bir çekim alanı oluşturulmuş olur. Çekim alanı oluşturulmadan önce pipet ya da şırınga ucundaki damla formunda olan polimer çözeltisi, çekim alanı oluşturulduktan sonra elektrik yüklerinin etkisiyle koni formuna dönüşür ve elektrik kuvveti polimer çözeltisinin yüzey gerilimi ve viskozitesinden üstün duruma geldiğinde ince bir polimer çözeltisi yüzeyden fışkırır. Bu durum Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Fışkıran çözelti önce hızlanır sonra viskozite direnci sebebiyle yavaşlar hatta sıfır olabilir. Tam bu anda stabil olmayan bir davranış gösterir ve sonrasında fışkıran polimer çözeltisi uzar ve çözücü uçar; liflerin çapı küçülür, küçülen çap nedeniyle yüklenme artar ve daha ufak çaplar oluşur (İkiz, Y., 2009).

Elektropsinnig yönteminde çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi, iletkenliği, voltaj değeri, besleme miktarı, pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe ve atmosfer şartları elde edilecek nanolifler üzerinde etkili etkenlerdir.



Şekil 2.6 : Polimer Solüsyonuyla uygulanan elektrsopping proselinin şematik gösterimi (Hashaikes, R., 2013).

2.3.6 Faz inversiyonu (Phase Inversion)

Faz inversiyonu yönteminde bir polimer kontrollü şartlar altında sıvı formundan katı formuna döndürülür. Katılaştırma prosesinin başlangıcında bir sıvı iki farklı sıvıya ayrılır, daha yoğun polimer konsantrasyonuna sahip faz katılır. Burada değişik teknikler uygulanır, bunlar solvent buharlaştırma, kontrollü buharlaştırma ile çökeltme, buhar fazından çökeltme ve dalma (immersion) çökeltmesi olarak verilmektedir. Faz ayırma membranlarının büyük çoğunluğu “dalma çökeltmesi” yolu ile üretilmektedir.

Solvent Buharlaştırma Yolu İle Çökeltme: Faz ayırma membranlarının üretiminde kullanılan en basit yöntemdir. Bu yöntemde bir polimer bir solvent içinde çözülür. Daha sonra polimer çözeltisi cam plaka veya başka bir kalıp üzerine boşaltılır. Bu kalıp malzemeleri bazen non-woven polyester malzemeler gibi poroz olabilecekleri gibi, metal, cam veya polymethacrylate gibi polimer veya teflon gibi non poroz malzemelerden yapılabilir. Solvent bu kap içinde buharlaşmaya terk edilirken, kapta yoğun homojen yapıya sahip bir membran elde edilmiş olur.

Buhar Fazında Çökeltme: Bu metod 1918 yıllarında Zsigmondy tarafından kullanıldı. Burada polimer ve bir solventten oluşan döküm filmi solvente doymuş çözünmeyen bir maddenin bulunduğu ortam içine yerleştirilir. Buhar fazındaki yüksek konsantrasyonlu solvent, filminden solventin buharlaşmasını önler. Bu sırada ad non solvent dökme filmin içine nüfuz ederek membranının teşekkülünü sağlar. Üst tabakası olmayan bir membran oluşmuş olur.

Kontrollü Buharlaştırma İle Çökeltme: Burada polimer, bir solvent ile bir non-solvent içinde çözülür. Solvent, non-solvent 'e nazaran daha çabuk buharlaşabildiği için buharlaşma sonucunda non-solvent ve polimerden oluşan kompozit bir membran ortaya çıkar.

Termal Çökeltme: Karışık veya sadece bir solventin içindeki polimer çözeltisi soğumaya terk edilir. Bu sırada faz ayrımı meydana gelir. Bu şekilde zar membranı elde edilir. Bu metod ile mikrofiltrasyon membranları elde edilir.

Daldırma Çöktürmesi: Ticari olarak üretilen membranların büyük çoğunluğu bu yöntem'e göre hazırlanır. Burada bir polimer çözeltisi (veya polimer + solvent) uygun

bir kalıbın üzerine dökülür ve daha sonra non-solvent ihtiva eden bir koagülasyon banyosu içine daldırılır. Solvent ve non-solventin değişimi sırasında çökme meydana gelir. Bu gün en çok kullanılan membranlar, daldırma çöktürmesi ile elde edilmiş membranlardır. Faz ayırma da çok çeşitli polimerler kullanılır. Burada en önemli husus polimerin bir solventte veya solvent karışımında çözülebilir olmasıdır. Aşağıda daldırma çökmesinin uygulandığı tekniklerin prensipleri verilmektedir, bu işlemler polimerden polimere ayrıcalık göstermektedir:

Tabaka (Flat) Membranlar : Bu membranlar ya tabaka halinde ya da spiral sarılmış halde kullanılırlar. Polimer çözeltisi doğrudan doğruya polyester (non-woven) bir örtü üzerine dökülür. Bu yöntemle 50-500 µm arasında kalınlık elde edilir. bu yayılan film daha sonra non-solvent ihtiva eden bir banyoya daldırılır.

Banyoda polimer çökmesi meydana gelir. Burada solvent /non-solvent çiftinin seçimi çok önemlidir. Membranın hazırlanmasında etkili olan diğer faktörler; polimerin konsantrasyonu, havalandırma süresi, rutubet, sıcaklık, koagülasyon banyosu katkı malzemeleridir. 1000 cm² 'den küçük düz tabaka şekilli membranlar elle veya yarı otomatik olarak üretilirler. Bu membranlar non-woven malzeme yerine cam veya metal bir elemanın üzerine dökülebilirler.

2. Tüp Membranlar: Bu membranların yapıları aynı fakat geometrik şekilleri farklıdır. Çaplarına göre gruplandırılır: (i) İçi boş fiber membranlar $\phi < 0,5$ mm, (ii) Kapiler membranlar $0,5 < \phi < 5$ mm ve (iii) Tüp membranlar $\phi > 5$ mm. İçi boş ve kapiler membranlar üç farklı metoda göre hazırlanabilir. Bunlar: (i) Islak sarma, (2) Rutubetli sarma ve (3) Kuru sarmadır.

Polimer çözeltisinin hareket eden dokunmamış kağıt bir kumaş üzerine dökümü yapılır. Daha sonra dökümü yapılmış film su banyosuna batırılmak sureti ile çöktürmeye tabi tutulur. Su, dökülen filmin üst yüzeyini hızlıca çöktürerek gözeneksiz, yoğun ve seçici yüzeyi oluşturur. Bu yüzey, suyun aşağıda kalan polimer tabakasına geçmesini yavaşlatır ve daha yavaş çökmeye sebep olup daha gözenekli bir yapı oluşmasını sağlar. Polimere, döküm çözeltisine ve diğer parametrelere bağlı olarak yoğun gözeneksiz yüzeyin kalınlığı 0,1-1µm arası değişir. Döküm makinasının hızı selüloz asetat gibi çabuk çökelen çözeltiler için 1-2 m/dk. gibi, polisulfon gibi hızlı çökelenlerde ise 10m/dk. civarlarında değişmektedir. Bir bıçak ve kanal dokunmamış bir kumaşın üzerine çözeltiyi kaplamaktadır. Kaplanan çözelti sonrasında su-dolu jel

tankına girmektedir ve döküm çözeltili çökmektedir. Membran oluştuktan sonra, kalıntı solventlerin giderimi için germe silindiri sarılmadan önce yıkanır (Baker, 2004).

2.4 Membran Prosesler

Her tür besleme ve çıkış parametresini karşılayabilecek tek bir membran proses olmadığı için istenilen parametrelere uygun membran prosesi seçilir. Prosesler genelde uygulanan sürücü kuvvete göre değişir. Membranlardaki sürücü kuvvetler dörde ayrılır. Bunlar;

Basınç sürücülü,

Konsantrasyon sürücülü,

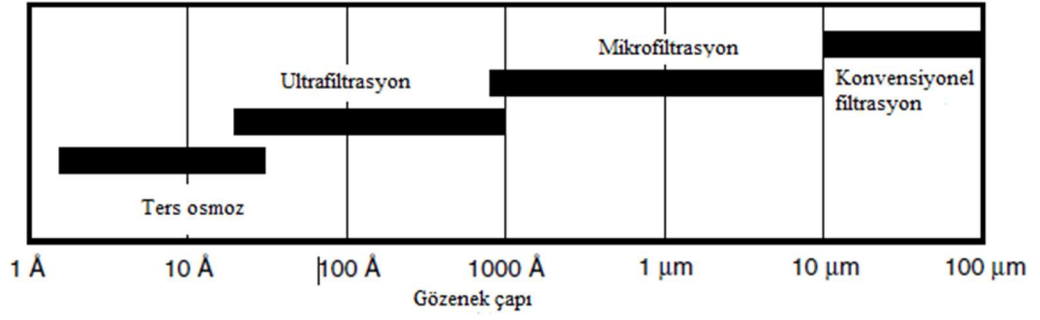
Sıcaklık sürücülü,

Elektrik potansiyel sürücülü

Konsantrasyon farkını sürücü kuvvet olarak kullanan membranlarla uygulanan prosesler diyaliz, membran ekstraksiyonu, ileri osmozdur. Sıcaklık farkına göre ayırma işlemini gerçekleştiren membranlar sıcaklık sürücülü membran proseslere girer. Sıcaklık farkına göre ayırma işlemi yapan prosesler membran distilasyonudur. Elektrik potansiyelini sürücü kuvvet olarak kullanan membran prosesler ise; elektrodializ, elektroforez, membran elektrozudur.

Basınç sürücülü membranlarda membranların bir yüzeyine sürücü kuvvet olarak basınç verilir böylece besleme suyu süzüntü ve konsantrasyon şeklinde ayrılabilir. Süzüntü suyu genelde saf su olur, konsantrasyon suyu ise herhangi bir metot uygulayarak uzaklaştırılması gereken konsantrasyon olur. Basıncın sürücü kuvvet olarak uygulandığı prosesler ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmozdur (Bruggen ve diğ., 2003).

Su arıtımı için geliştirilmiş basınç sürücü kuvvetini kullanan dört ana proses vardır. Her bir proses arasındaki fark gözenek çaplarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.7'de basınç sürücülü membran prosesleri görülmektedir.



Şekil 2.7 : Basınç sürücülü membran prosesler (Baker, 2004).

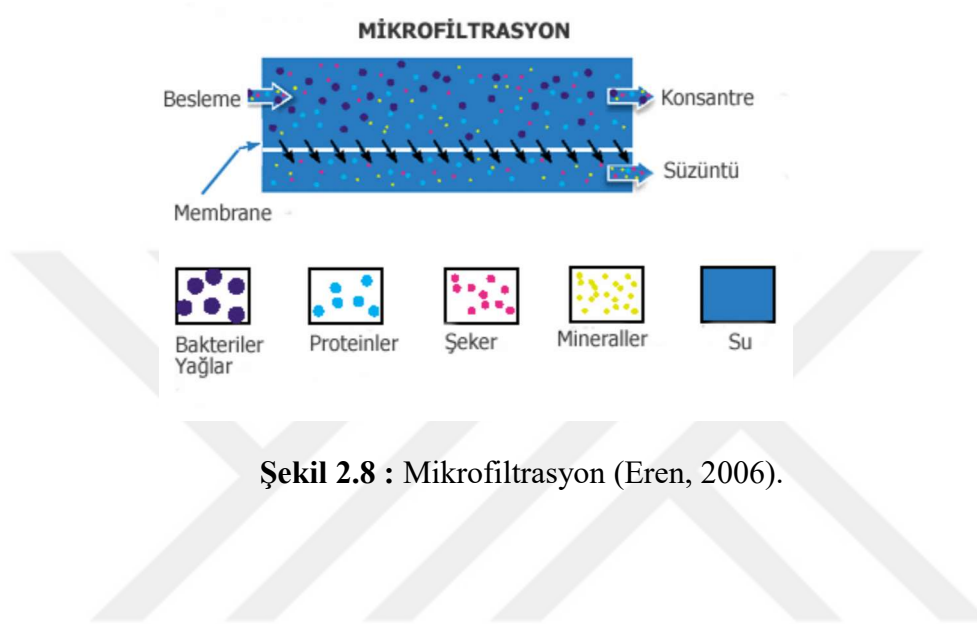
2.4.1 Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon membranlarının gözenek çapı 0.05 µm -10 µm arasındadır. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi bu membranlarda kolloidal maddeler ve bakterilere kadar olan parçacıklar tutulur. Eğer partikül çapları membranın gözenek çapından daha büyükse partiküller membrandan geçemez, eğer membrane çapıyla aynı boyutta partikül olursa, bu parçacıklar da membrane gözenekleri tarafından absorplanır. Mikrofiltrasyon membranlarının genel özellikleri çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Mikrofiltrasyon (MF) membranların karakteristik özellikleri (Pinnekamp ve diğ., 2003).

Mikrofiltrasyon (MF)	
İşletme Türü	Yatay akış ve ölü-uç filtrasyon
İşletme Basıncı	0,1-3 bar (trans membran basıncı)
Ayırma Mekanizması	Eleme kontrollü kaplama yüzeyi
Molekül ayırma boyutu	0,1 µm ‘den büyük katılar
Membran tipleri	Çoğunlukla simetrik polimer ve seramik membranlar
Modül tipleri	Spiral Sargı, içi boşluklu fiber ve tüp modüller, plaka modüller

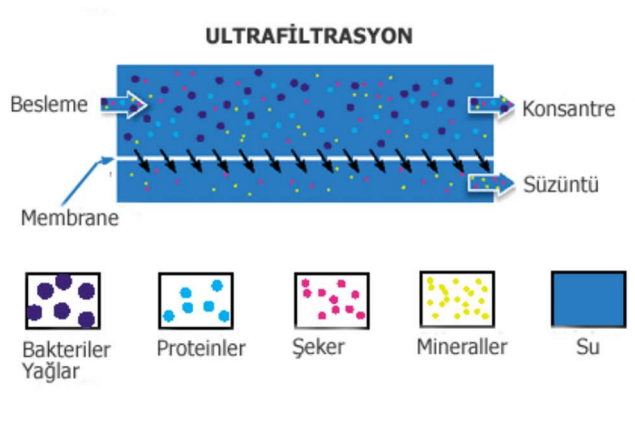
Mikrofiltrasyon membranların konvansiyonel içme suyu arıtımına göre avantajı vardır; mikroorganizmaları sistemden uzaklaştırmak için kullanılan dezenfektanlar mikrofiltrasyon sistemi kullanıldığında kullanılmaz ve oluşabilecek dezenfektan yan ürün oluşma olasılığını ortadan kaldırır (Türken, 2013).Şekil 2.8’de mikrofiltrasyon gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Mikrofiltrasyon (Eren, 2006).

2.4.2 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon membranları makro molekülleri ve virüsleri sudan büyük oranda temizler. (Şekil 2.9). Bu membranların gözenek çapı 10-1000Å aralığındadır. UF membranları 1000 dalton ile 500000 dalton arasında moleküler ağırlığa sahip parçacıkları tutabilirler (Türken, 2013).



Şekil 2.9 : Ultrafiltrasyon (Eren, 2006).

UF membranları genel olarak ters osmoz membranlarının ömürlerini uzaklamak amacıyla ters osmoz prosesinde önce konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmayı önlemek için çn arıtımda kullanılır (Eren, 2006). Ultrafiltrasyon membranlarının genel özellikleri çizelge 2.4'te verilmiştir.

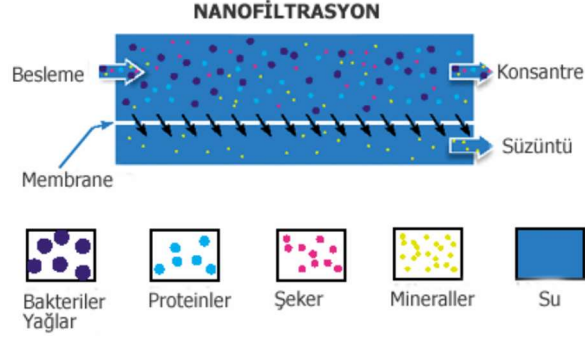
Çizelge 2.4 : Ultrafiltrasyon (UF) membranların karakteristik özellikleri (Pinnekamp ve diğ., 2003).

Ultrafiltrasyon (UF)	
İşletme Türü	Yatay akış ve ölü-uç filtrasyon
İşletme Basıncı	0,5-10 bar (trans membran basıncı)
Ayırma Mekanizması	Eleme kontrollü kaplama yüzeyi
Molekül ayırma boyutu	Kolloidler: 20.000-200.000 Da Katılar : >0,5 µm
Membran tipleri	Asimetrik polimer kompozit veya seramik membranlar
Modül tipleri	Spiral Sargı, içi boşluklu fiber ve tüp modüller, plaka modüller

2.4.3 Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon membranların (NF) birçok alanda kullanımları mevcuttur (Koyuncu ve diğ., 2010). Nanofiltrasyon membranlarının en önemli uygulamaları içme suyu arıtımı ve atıksu arıtımında suyun yeniden kullanımınıdır (Debik ve diğ. , 2010). Nanofiltrasyon membranları yer altı suyu, yüzey suyu ve atıksu arıtımında kullanıldığı gibi deniz suyundan ters osmoz için bir ön arıtma olarak kullanılabilir (Çakmaccı ve diğ., 2009).

Nanofiltrasyon membranları sudaki bulanıklık, mikroorganizmalar, sertlik ve çözünmük tuzları ayırır (Şekil 2.10). Ters osmoz membranlara göre daha düşük işletme basıncında çalışırlar (Hilal ve diğ., 2004).



Şekil 2.10 : Nanofiltrasyon (Eren, 2006).

Nanofiltrasyon membranları ters osmoz membranları ile ultrafiltrasyon membranları arasında yer alır. Bu membranlar sodyum klorürü tutma kapasitesine sahiptir ve çok çeşitli tuzları moleküler ağırlıklarına göre tutabilir. Örneğin $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2 >$ gibi değişik tuzlarda nanofiltrasyon membranlarda farklı tutunma oranları bilinmektedir (Baker, 2004).

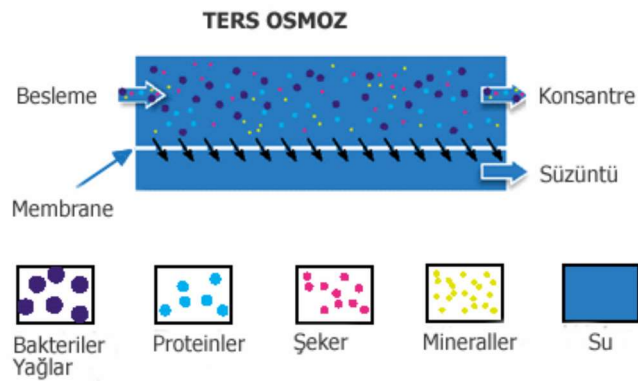
Nanofiltrasyon membranlarının genel özellikleri çizelge 2.5'te verilmektedir.

Çizelge 2.5 : Nanofiltrasyon (NF) membranları karakteristik özellikleri (Pinnekamp ve diğ., 2003).

Nanofiltrasyon (UF)	
İşletme Türü	Yatay akış filtrasyon
İşletme Basıncı	2-40 bar (trans membran basıncı)
Ayırma Mekanizması	Çözünme/difüzyon/şarj(iyon seçiciliği)
Molekül ayırma boyutu	Çözünmüş maddeler: 200-20.000 Da Katılar : >0.001 µm
Membran tipleri	Asimetrik polimer veya kompozit membranlar
Modül tipleri	Spiral sargı, tüp modüller,plaka modüller

2.4.4 Ters Osmoz

Ters osmoz prosesi osmoz prosesinin aksine suyun membrandan zorlanmasıyla yüksek basınçlar altında geçirilir ve sudaki çözünmüş tuzların büyük kısmı ve diğer parçacıklar sudan uzaklaştırılarak saf su elde edilir (Şekil 2.11). Bu membranların gözenek çapı 1 nm civarında olup suyun geri kazanımında, su arıtımında ve özellikle desalinasyon sistemlerinde oldukça etkilidir (Baker, 2004).



Şekil 2.11 : Ters osmoz (Eren, 2006).

2.5 Ters Osmoz Membranlarının Özellikleri

Ters osmoz, basınç sürücülü bir proses olup, yarı geçirgen bir membranın besleme çözeltisindeki çözünmüş maddeleri tutarak suyun geçmesine izin verdiği bir teknolojidir. Ters osmoz prosesi uzun yıllardır bilinmesine rağmen, ters osmoz kullanarak uygulanabilir bir artırım yapılabilmesi nispeten yeni bir teknolojidir. Ters osmoz teknolojisindeki gelişmeler, genel olarak ters osmoz membranlarının gelişimine dayanmaktadır. Bunun nedeni, membranın proseste anahtar rol oynaması ve ters osmoz prosesinin teknolojik ve ekonomik verimliliğini belirlemesidir. Loeb ve Sourirajan 1960'ların başında, nispeten yüksek su akısı ve ayırma faktörüne sahip asimetrik selüloz asetat membran üretim tekniğini geliştirdiklerinden beri, özellikle sonrasında arayüzey polimerizasyonu kullanılarak ince film kompozit (İFK) aromatik poliamid membranın üretimi ile, ters osmoz prosesi mümkün ve pratik hale gelmiştir. Özellikle, son yıllarda enerji geri kazanım sistemlerinin araştırılması ve kullanımı ile, örneğin Pelton çarkı, turboşarj, basınç değiştirici ve Grundfos Pelton çarkı, enerji kullanımı ve maliyetleri oldukça düşmüş ve ters osmoz teknolojisini daha rekabetçi hale getirmiştir (Kang ve Cao, 2011).

Ters osmoz, konsantre çözeltiye çözeltinin osmotik basıncından daha yüksek bir basınç uygulanmasıyla ortaya çıkan kütle transfer olayıdır. Böylece su, konsantre çözeltiden ayrılıp saf su tarafına akar ve aralarında konsantrasyon farkı bulunan iki faz meydana gelmiş olur. Eğer uygulanan basınç osmotik basınçtan düşük olursa su, seyreltik taraftan derişik tarafa doğru akar. TO membranları sudaki bütün çözünmüş organik ve inorganik maddeleri ayrabilmektedir. Ters osmoz olayının teorisi, solvent ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözündüğü ve difüze olduğu çözünme-difüzyon modeline dayandırılmaktadır. TO membranlar, 20–100 bar aralığında değişen yüksek basınçlarda işletilmelerine rağmen son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı TO membranlar da kullanılmaya başlanmıştır. Bu sayede uygulanan basınç, besleme suyunun özelliklerine bağlı olarak 7 bar'a kadar düşürülebilmektedir (Koyuncu, 2001).

Ters osmoz sistemlerle katyon ve anyon gibi iyonik yapı ve boyutları 0.0001-0.001 µm olan suda çözünür halde bulunan maddeleri gidermek mümkündür. Düz plaka membran sistemleri yüksek, hollow fiber membran sistemleri düşük hızlarda çalışırlar.

Membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyonunu minimize etmek için türbülans akım gereklidir. Ters osmoz filtrasyon kapasitesi, membran özelliğine, besleme suyu sıcaklığına, işletme basıncına, bertaraf edilecek çözünmüş maddeye ve sistemin konfigürasyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Ters osmoz sistemler sulardaki tüm maddeleri gidermez. Karbon dioksit gibi gazlar yanında etanol gibi sıvılar ters osmoz membranlardan tutunmadan geçer. Ters osmoz sistemlerde bazı organik maddeleri (trihalometanları, pestisitleri ve diğer VOC'ları) etkili olarak bertaraf etmek mümkün değildir. Çok kirli ama az atık su üreten tesislerden çıkan atık suları arıtmak içinde ters osmoz metodu dünyada geniş olarak uygulanmaktadır. Ancak membran yüzeyinde tıkanma ve kirlenmeye yol açması sanayide kullanımını kısıtlayan en önemli faktördür (Dizge, 2011).

Ters osmoz sistemleri;

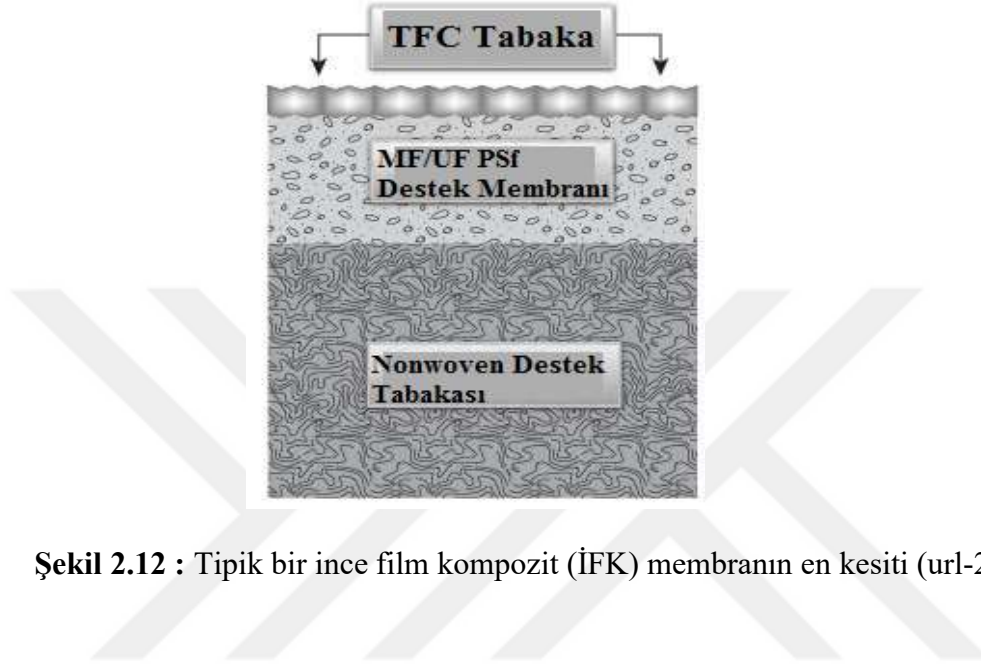
- Çok tuzlu deniz suyunu veya hafif tuzlu suyu içme suyuna dönüştürmek,
- Endüstriyel işletmelerde çözünmüş tuzları geri kazanmak,
- Sanayide ve içme suyunda istenen kalitede su elde etmek,
- Buhar kazanlarında kazan taşı oluşumunu önlemek,
- Sulardaki sertliği gidermek,
- Çok kirli atık suları arıtmak,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

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

Ters osmoz sistemlerle mikrobiyal canlıları gidermek mümkün olmasına rağmen sadece mikrobiyal olarak emniyetli suların beslenmesi tavsiye edilir. Bununla beraber, bazı ters osmoz sistemler, yüzeysel sularda bulunan ve su ile taşınan protozoan cysts (cryptosporidium ve giardia) bertaraf etmek için kullanılır. Ters osmoz sistemleri son zamanlarda özellikle çok kirli atık suların arıtılmasında da ciddi olarak uygulanmaya başlanılmıştır. Zeytin karasuyu, peynir altı atık suyu, katı atık sızıntı suyu, kaplama

sanayi atık suyu, tekstil sanayi atık suları, sit üretim tesisleri, gıda sanayi atık sularının arıtılmasında ters osmoz sistemi kullanılmaya başlanmıştır.

Ters osmoz membran nonvoven denilen polyester tabakanın üzerine destek tabakası kaplanması ve ardından bunun üzerine de TFC tabaka kaplanmasıyla oluşan bir yapıdır. Şekil 2.12’de ters osmoz membranın yapısı gösterilmiştir.

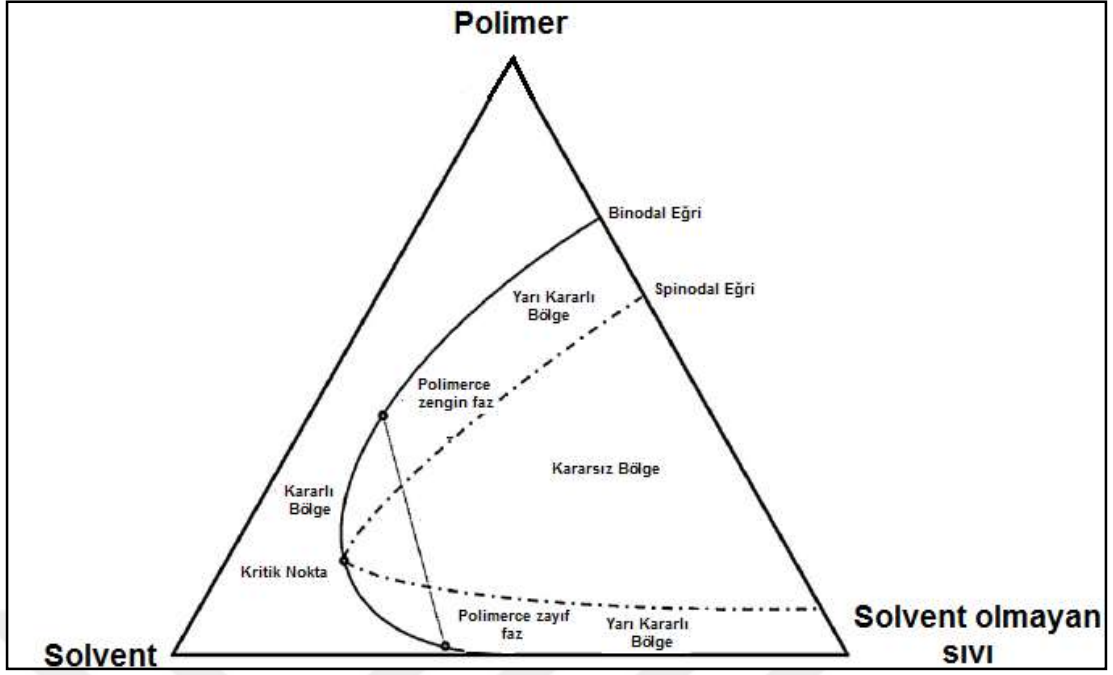


Şekil 2.12 : Tipik bir ince film kompozit (İFK) membranın en kesiti (url-2).

2.5.1 Destek Tabakanın üretimi

Ters osmoz membranlarının en önemli bileşeni olan destek tabakanın üretimi ve optimizasyonu ters osmoz membran için çok önemlidir. Bu tabaka ne kadar ideal olursa üzerine kaplanacak olan ince film de o kadar işlevsel olacaktır. Ters osmoz membranlarda destek tabakasında aranan özellikler; yüksek negatif yüzey, düşük temas açısı; hidrofilik olması yüksektir.

Evre dönüşümü hem yoğun hemde gözenekli ticari polimerik membranların yanı sıra desalinasyon membranların destek tabakalarının üretilmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir (Mulder, 2003). Genelde üçlü sistemlerde evre dönüşümünü gösteren şematik grafik Şekil 2.13’te verilmiştir.



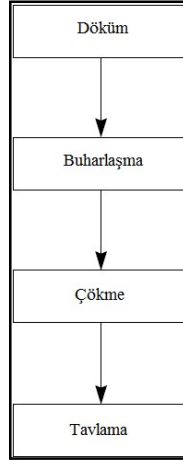
Şekil 2.13 : Evre dönüşümü teorik gösterimi.

Diyagramda iki ana bölge bulunmaktadır. Bunlardan birisi denge faz sınırı dışında kalan homojen faz bölgesi veya tek faz bölgesidir. Diğeri ise denge faz sınırı içinde kalan iki faz bölgesidir. Denge faz sınırı ve yarı istikrarlı faz sınırı arasında kalan bölge ise yarı kararlı bölgedir. Daldırma ile çökeltme metodu ile membran oluşum prosesinde tipik olarak iki mekanizmanın var olduğu kabul edilmektedir. Bu mekanizmalardan birisi membran çözeltisinin koagülasyon banyosu içerisine girdikten hemen sonra membranın oluşturulduğu anlık sıvı-sıvı karışımıdır (hat 2). Diğeri mekanizma ise ertelenmiş karışımıdır. Bu mekanizmayı diğerinden ayıran özellik çözelti koagülasyon banyosu içerisine daldırıldığında membran oluşum mekanizmasının devreye girmesi yani çökelmenin başlaması için zamana ihtiyaç duyulmasıdır (hat 1). Çözelti koagülasyon banyosuna daldırıldıktan sonra devam eden zaman ile kompozisyon yolu hat 3’de gösterildiği gibi değişecektir. Hızlı karışım şartları altında membranların çok ince üst tabakalı ve bir çok boşluğa sahip alt tabakalı olarak oluşması beklenir. Ertelenmiş karışım ile elde edilen membranlar çok yoğun ve kalın üst tabaka açık veya kapalı hücre yapısına sahiptirler (Khayet, 2011; Huang, 2001). Polimer çözeltisi içerisine ikincil polimer olarak eklenen PVP gözenek oluşturmak amacı ile kullanılır. PVP polimer çözeltisi içerisine eklendiğinde membranların yapısı önemli ölçüde değişmektedir. PVP çökeltme prosesi esnasında kolaylıkla suya geçmektedir. Aynı zamanda çökeltme prosesi esnasında polimerce zengin ve fakir olmak üzere iki faz

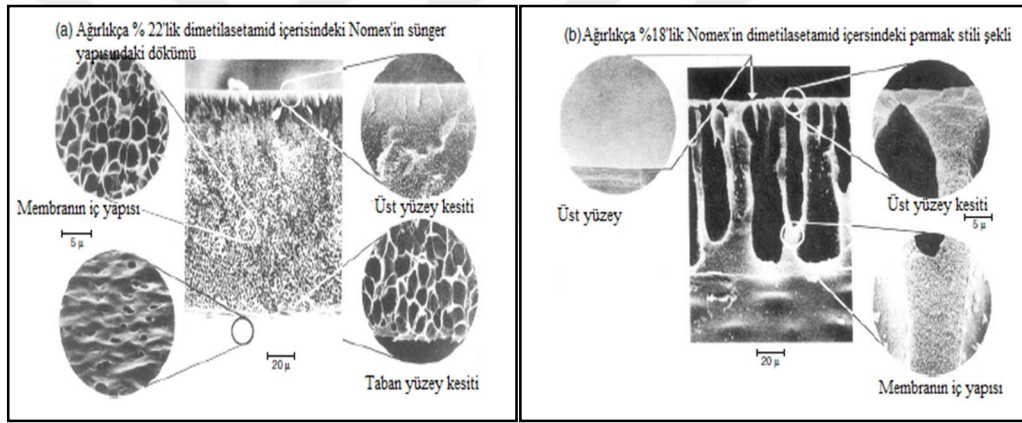
oluşur. Polimerce fakir faz çekirdek şeklinde membran matriksi içerisinde meydana gelir. Oluşan çekirdeklere PVP difüze olmaya çalışır. Çökeltme prosesi tamamlandıktan sonra polimerce zengin fazdan fakir faza PVP'nin hareketi gözeneklerin birbirleriyle bağlantılı olmasını sağlamaktadır. Bu durum membranların geçirgenlik olarak performansını artırmaktadır. PVP ve PEI (polieterimid) içeren mikrofiltrasyon membranlarında gözeneklerin yüksek oranda birbirleri ile birleşik olması durumu için bir açıklama getirmiştir. PVP polimer çözeltisi içerisinde ki bütün bileşenler (polimer, solvent ve su) içerisinde yüksek oranda çözünürlüğe sahiptir. Literatür bilgisine göre evre dönüşümü boyunca PVP polimerce az faza doğru difüze olmaktadır. Ancak makromolekülleri büyük olduğu için difüzyon oldukça yavaş olduğundan PVP tamamı ile polimerce az faza ulaşamamakta ve polimerce zengin fazın katılması esnasında polimer içerisinde tutulmaktadır. Bu durum gözenek ve polimer arasında yani gözenek duvarlarında PVP'den meydana gelen bir ortam yaratmaktadır. Oluşan bu tabaka kurutma ve üretim sonrası işlemler ile kolaylıkla uzaklaştırılabilir ve porlar yüksek oranda birbirleri ile bağlantılı olur (Wienk, 1993).

-Su ile polimer çöktürme

Oluşturulan polimer filminin bir su banyosuna daldırılmasıyla çöktürme olayı gerçekleştirilir. Orjinal Loeb-Sourirajan prosesinde, su ile çözünebilir bir çözelti içinde çözdürülmüş, %20-25 civarında selüloz-asetat içeren bir çözelti cam bir plaka üzerine ince bir film halinde dökülür. Film 10 ila 100 saniye arası çözücünün bir kısmının buharlaşması için beklemeye bırakılır. Daha sonra film bir su banyosuna daldırılır, çöktürülür ve membran formu oluşturulur. Membran genellikle sıcak su banyosu ile sertleştirilerek bir iyileştirilmeye tabi tutulur. Proses adımları Şekil 2.14'te gösterilmektedir. Döküm çözeltisindeki ufak değişimler membran özelliklerinde büyük değişikliklere yol açabilmektedirler. Farklı döküm çözeltileri kullanılarak oluşturulmuş membranlara ait SEM görüntüleri Şekil 2.15'te verilmiştir (Baker R., 2004).



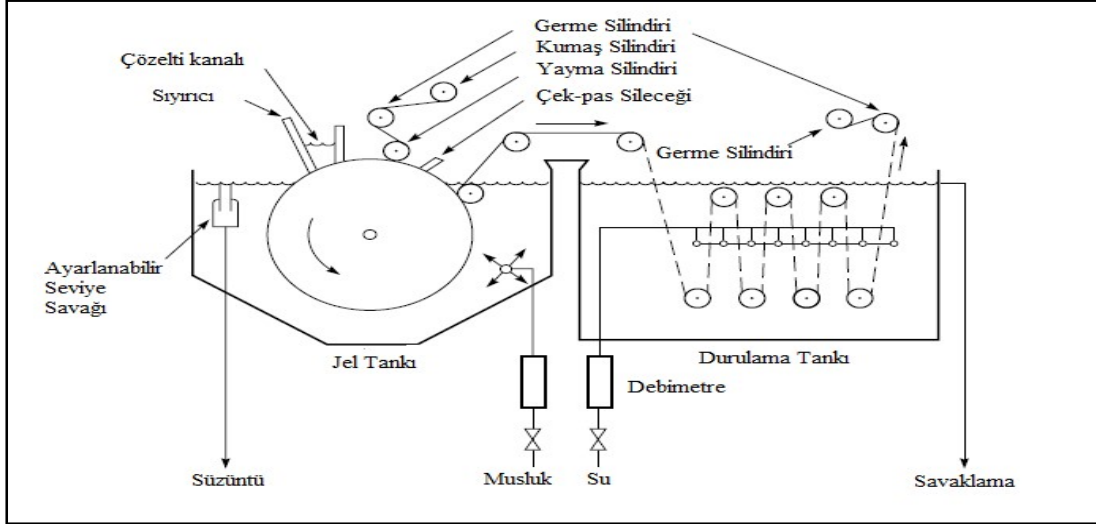
Şekil 2.14 : Loeb- Sourirajan su çöktimli evre dönüşümü membranları proses şeması (Baker R., 2004).



Şekil 2.15 : Aromatik polyamid Loeb-Sourirajan(Nomex, Du Pont) membranlarının % 22'lik ve % 18'lik dimetilacetamid içerisindeki Nomex'in elektron tarama mikroskobundaki görüntüsü (Baker R., 2004).

Ticari üretim için 5000 m'ye kadar uzunluğu ve 1 ila 2 m'ye yakın genişliği olan daha büyük döküm makineleri kullanılmaktadır. Küçük bir döküm makinesinin diyagramı Şekil 2.16'da gösterilmektedir (Baker R., 2004). Polimer çözeltisinin hareket eden dokunmamış kağıt bir kumaş üzerine dökümü yapılır. Daha sonra dökümü yapılmış film su banyosuna batırılmak sureti ile çöktürmeye tabi tutulur. Su, dökülen filmin üst yüzeyini hızlıca çöktürerek gözeneksiz , yoğun ve seçici yüzeyi oluşturur. Bu yüzey, suyun aşağıda kalan polimer tabakasına geçmesini yavaşlatır ve daha yavaş çökelmeye sebep olup daha gözenekli bir yapı oluşmasını sağlar. Polimere, döküm çözeltisine ve

diğer parametrelere bağlı olarak yoğun gozeneksiz yuzyeyin kalınlığı 0,1-1 µm arası değişir. Döküm makinasının hızı selüloz asetat gibi çabuk çökelen çözeltiler için 1-2 m/dk gibi , polysulfone gibi hızlı çökelenlerde ise 10m/dk civarlarında değişmektedir (Baker R., 2004).



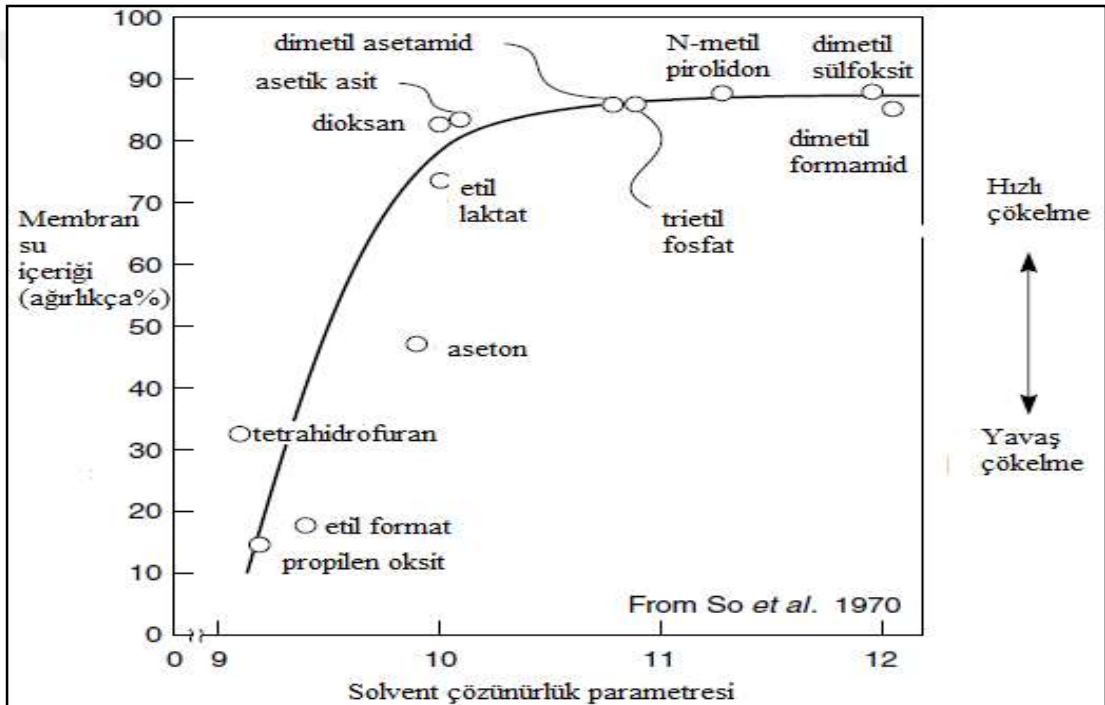
şekil 2.16 : Loeb-Sourirajan membran döküm makinesiyle ters osmoz veya ultrafiltrasyon membranlarının hazırlanmasının şematik gösterimi (Baker R., 2004).

- Polimer seçimi

İdeal polimer; dayanıklı, amorf (kristal yapısı olmayan), kırılğan olmayan, termoplastik yapıda ve camsı geçiş sıcaklığı kullanım sıcaklığından 50°C yukarıda olmalıdır (Baker R., 2004). Polimerler yüksek moleküler ağırlığa sahip olmalıdır. Enjeksiyon kalıplama için kullanılan ticari polimerlerin moleköl ağırlıkları 30000-40000 Dalton arasında değişmektedir. Yüksek moleköl ağırlığı çözelti çöktürme ile membran üretiminde genellikle tercih sebebidir (Baker R., 2004). Ayrıca polimer suda çözünemeyen uygun bir çözücüde çözülmelidir. Bu özelliklere uyan polimerler arasında selülozasetat, polisülfon, poly(vinilidin florid), polieterimid ve aromatik poliamidler vardır (Baker R., 2004).

- Çözücü tercihi

Genelde en iyi çözücüler dimetil formamid, N-methyl piperidon ve dimetil asetamid gibi aprotik çözücülerdir. Tetrahidrofuran, aseton, dioksan ve etil format gibi düşük çözünürlüklü çözücüler pek tercih edilmez. Membran döküm çözeltisinin derişimini arttırmak poroziteyi ve membranın akısını azaltacaktır. UF membranları için tipik derişimler ağırlıkça %15-20 arasında değişmektedir. TO ve gaz ayırma membranları için ise ağırlıkça %25 civarlarındadır. 60-80°C çalışma sıcaklığında, spinning yöntemi ile hollow fiber membranları üretmek için kullanılan çözeltilerde %35 polimer mevcuttur. Ağırlıkça %15 selüloz asetat'tan üretilmiş membranların gözeneklerinin değişik çözücülerdeki durumu Şekil 2.17'de verilmiştir (Baker R., 2004).



Şekil 2.17 : Ağırlıkça % 15 selüloz asetat'tan üretilmiş membranların gözeneklerinin değişik solventlerdeki durumu (Baker R., 2004).

- Çökeltme ortamı

Su hemen hemen her zaman döküm solüsyonunun çöktürülmesi için bir ortamdır. Metanol, isopropanol gibi organik bazlı çözücü çöktürme ortamları döküm çözeltisini her zaman suya göre daha yavaş çöktürür ve bu durum su ile çöktürülen membranlara göre daha yoğun ve boşluksuz, daha az anizotropik ve daha düşük akılı membranlar

oluşmasına sebep olur. Çöktürme işlemi için kullanılacak suyun sıcaklığı önemlidir. Endüstriyel üretimlerde bu sıcaklık devamlı kontrol altındadır. Genellikle düşük sıcaklıklı çöktürme daha düşük akılı daha çok tutucu özelliklere sahip membranlar üretilmesine sebep olmaktadır. Bu sebeple soğutulmuş su selülöz asetat ters ozmos membranlarının yapımında sıklıkla kullanılmaktadır (Baker R., 2004).

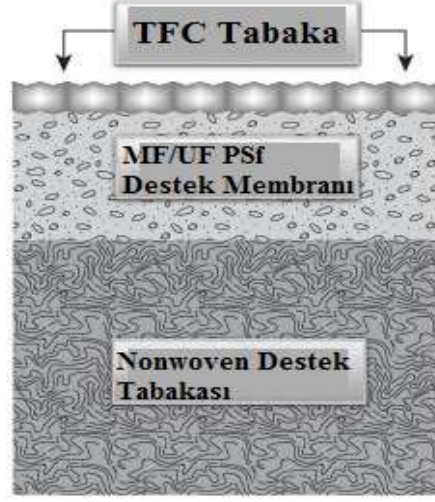
- Döküm çözeltisinin tamamlayıcıları

Membran özellikleri, döküm çözeltisine ufak miktarlarda tamamlayıcı bileşen eklenmesiyle istenen ve uygun bir hale getirilir. Ticari amaçlı hazırlanan döküm çözeltileri çok kompleks bir bileşime sahip olabilir. Tamamlayıcı bileşikler çözeltinin %5-20 arasında olan bir kısmını oluşturmasına rağmen membran performansını önemli bir biçimde etkilemektedir (Baker R., 2004). Aseton, tetrahidrofur ve dioksan gibi düşük çözünürlüklü çözücülerin ilavesi daha yoğun ve su geçirmez bir membran yapısına sebep olmaktadır. Ayrıca polimer derişimini arttırmakta daha yoğun bir membran oluşumuna sebep olacaktır. Çinko klorür ve lityum klorür gibi tuzların ilavesi ile gözenek aralığı daha açık membranlar ortaya çıkmıştır. Poli(vinil piroidon) ve poli(eter glikol) gibi tamamlayıcı polimerlerin kullanılması membranları daha gözenekli yapar. Bu suda çözünen polimerlerin ve tuzların bir kısmı çökelme ve yıkama esnasında giderilmesine karşın tutulan miktarı membranı daha hidrofilik yapmaktadır. Çöktürmenin hızı önemlidir. Yavaş çöktürme daha yoğun ve daha izotropik membranlar oluşmasına sebep olur. Hızlı çöktürme gözenekli ve anisotropik membranların üretilmesine sebep olur (Baker R., 2004).

2.5.2 İnce Film Kaplama

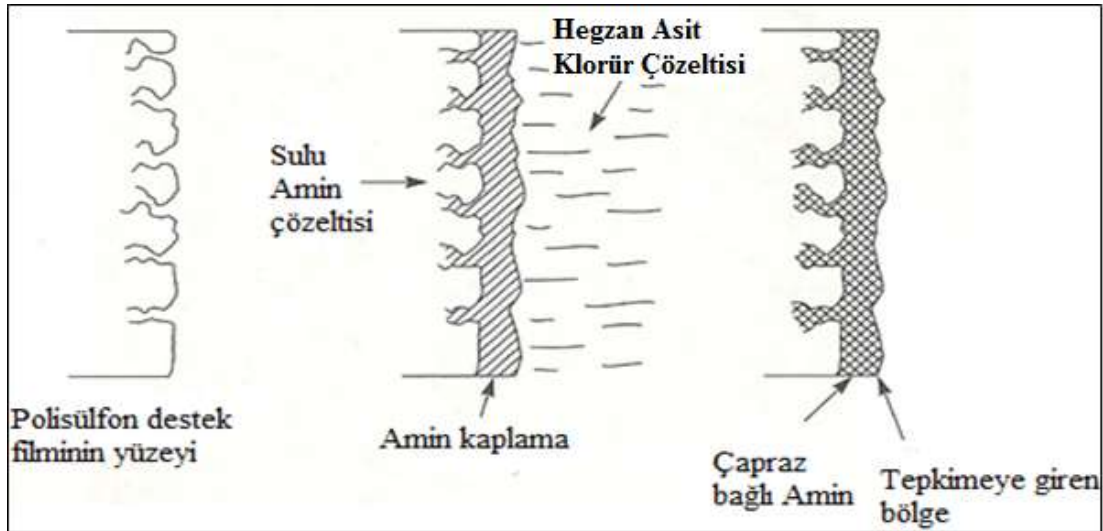
Bu teknikle üretilen TO (ters osmoz) membranları Loeb-Souirajan tekniğiyle üretilen membranlara göre daha fazla tuz tutunumuna ve su akısına sahiptir. Ticari olarak satılan TO membranlarının büyük kısmı bu teknikle üretilmektedir. İnce film kaplama yöntemiyle üretilmiş olan bir membranın kesit görüntüsü Şekil 2.18'de verilmiştir. Bu kesit görüntüsünden anlaşılacağı üzere en altta polyester nonwoven bir destek tabakası bulunmaktadır. Bu destek tabakasının üzerinde mikroporlu destek membranı bulunmaktadır. İnce kompozit film kaplama ile bu destek membranı üzerinde poliamid film oluşturulmaktadır. Polyester nonwoven tabakanın kalınlığı 80-100 µm, mikroporlu destek membranının kalınlığı 40-80 µm ve poliamid aktif tabakanın

kalınlıkları 0.2-0.7 µm arası kalınlıklarda görülebilmektedir. Tuz ayırımının görüldüğü asıl tabaka yüzeydeki poliamid tabakadır, bu sebeple aktif tabaka olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.18 : Tipik bir ince film kompozit (İFK) membranının en kesiti (url-2).

Bu metodun şematik gösterimi Şekil 2.19’da verilmiştir. Önce MF veya UF düzeyinde mikrogözenekli bir membran alınarak sulu amin çözeltisi içerisine daldırılır. Destek membranının yüzeyi ve porları amin çözeltisine doyduktan sonra çıkarılarak bu membran daha sonra asit klorür içerisine daldırılır. Asit klorür çözeltisi genelde su ile karışmayan hegzan gibi bir çözücü ile hazırlanır. Amin ve asit klorür bu birbirleri ile karışmayan iki çözeltilerin ara yüzeyinde tepkimeye girer ve yoğun çapraz bağlı oldukça ince bir poliamid film tabakası oluştururlar (Baker R., 2004). Aminler organik çözücüler içerisinde iyi bir şekilde çözülürken asit klorürler su içerisinde iyi bir şekilde çözülmezler. Asit klorürlerin sudaki çözünürlüğünün daha az olması nedeniyle polimerizasyon ağırlıklı olarak organik fazda gerçekleşir.



Şekil 2.19 : Arayüz polimerizasyon proses şeması (Baker R., 2004).

Membran performansı temel olarak film şekli (gözenek boyutu, kalınlığı, pürüzlülüğü ve hidrofilitesi) ve kimyasal özellikleri (çapraz bağlanması, fonksiyonel grupları ve bağları) ile belirlenir. Farklı monomerlerin etkisini anlamak için membran şeklini ve ayırma performansı uygun hale getirilmelidir. Sıklıkla kullanılan reaktif monomerlerden alifatik/aromatik diaminler: piperazin (PIP), m-fenilen diamin (MPD) ve p-fenilendiamin (PPD) ve asit klorit monomerleri de: trimesil klorit (TMC), isophthaloyl klorit (IPC) ve 5-isocyanatoisophthaloyl klorit (ICIC)'tir. Bu materyaller içinde desalinasyon prosesi için en iyi sonucu veren MPD/TMC ile yapılan ince film kaplama membranlarıdır ki bu da genelde ters osmoz membranı üretimi için kullanılır.

3. MATERYAL VE METOT

Tez kapsamında ters osmoz membranların en önemli bileşeni olan destek tabaka çeşitli çekme hızlarında ve değişik sıcaklıklarda üretilerek por çapı ve akı arasındaki optimizasyon sağlanmaya çalışılmıştır.

3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Destek tabakası dökümü için hazırlanan membran çözeltisinde; Solvay-Udel P3500 LCD MB marka Polisülfon (PSf) polimeri, Sigma-Aldrich marka Polivinilpirolidon (PVP10) gözenek oluşturucu ve çözücü olarak Akkim marka N,N-Dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır.

Destek tabasından sonra tfc yapmak için sulu faz çözeltisinde; TEA, MPD, CSA(Camphorsulfonic Acid) ve SDS (Sodyum Dodesil Sülfat); organik faz çözeltisinde ise TMC (Trimezochloride) ve Hegzan kullanılmıştır.

3.2 Membran çözeltilerinin hazırlanması

Polimer çözeltilerini hazırlamak için 200 ml'lik çözelti şişeleri kullanılmıştır. Bu şişeler polimer çözeltisi hazırlanmadan önce distile su ile yıkandıktan ve etüvde kurutulduktan sonra hem karıştırıcı olarak kullanılacak balık hem de şişelerin kendisi kullanılacak çözücü ile iyice yıkanmıştır. Çözücü olarak N,N-Dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Aynı zamanda polivinilpirolidon (PVP) (10.000 Da ve 40.000 Da) gözenek oluşturuca ajan olarak kullanılmıştır. Saf polimer çözeltisi, şişe içinde çözücü 200 rpm'de karıştırırken polimerin yavaş yavaş eklenmesiyle hazırlanmıştır. PVP ile hazırlanan çözeltilerde, ilk olarak çözücü içerisine PVP yavaş yavaş eklenerek karıştırılmıştır. İyice dağıldığı gözlemlendiğinde ise polimer yavaş yavaş eklenmiştir. Hazırlanan polimer çözeltilerinin homojen şekilde dağılması için 1 gün boyunca 600 C'de ve 200 rpm'de karıştırılmıştır. Şekil 3.1'de çözeltinin hazırlanışı gösterilmiştir.

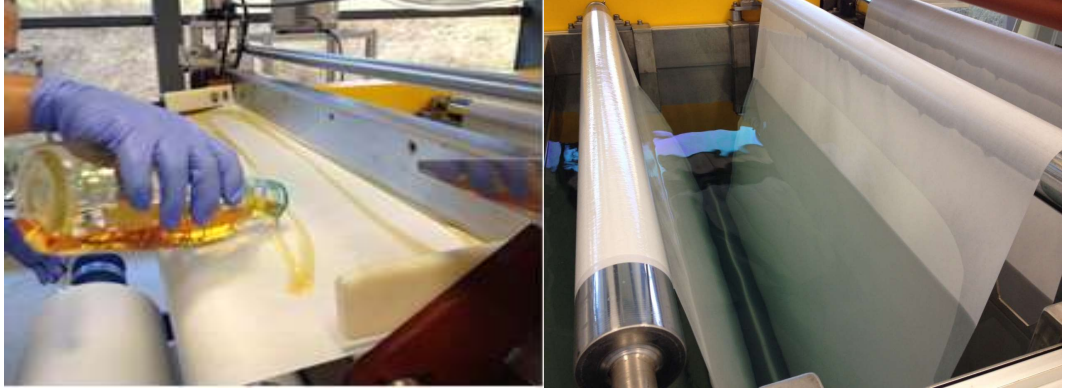


Şekil 3.1 : Membran çözeltilerinin hazırlanması.

3.3 Destek tabakası dökümü

TO destek tabakası dökümünde evre dönüşümü yöntemi kullanılmıştır. Membran dökülmeden önce polimer çözeltileri olası baloncukların giderilmesi için ultrasonik banyoda yarım saat bekletilmişlerdir. Çözeltiler oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuş ve membran dökme işlemi 15⁰C ve 25⁰C olmak üzere iki ayrı su sıcaklığında farklı döküm hızlarında gerçekleştirilmiştir. 4 m/dk, 5 m/dk, 6 m/dk, 7

m/dk ve 7,4 m/dk olmak üzere beş değişik çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Membranların pilot ölçekli sistemde dökme işlemleri şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Pilot ölçekli membran dökme işleminin aşamaları.

3.4 İnce Film Kaplama Yöntemi

Arayüzey polimerizasyonu yönteminde bir diğer bilinen adıyla ince film kompozit kaplama yönteminde önce MF veya UF düzeyinde mikrogözenekli bir membran alınarak sulu amin çözeltisi içerisine daldırılır. Destek membranının yüzeyi ve porları amin çözeltisine doyduktan sonra çıkarılarak bu membran daha sonra asit klorür içerisine daldırılır. Asit klorür çözeltisi genelde su ile karışmayan hegzan gibi bir çözücü ile hazırlanır. Amin ve asit klorür bu birbirleri ile karışmayan iki çözeltilerin ara yüzeyinde tepkimeye girer ve yoğun çapraz bağlı oldukça ince bir poliamid film tabakası oluştururlar. Bu yöntem kullanılarak TO membranları üretilmiştir.

Arayüzey polimerizasyonunda ve ince film kompozit kaplamada kullanılan çözeltiler içerikleri çizelge 2.11 ve çizelge 2.12’de gösterilmiştir.

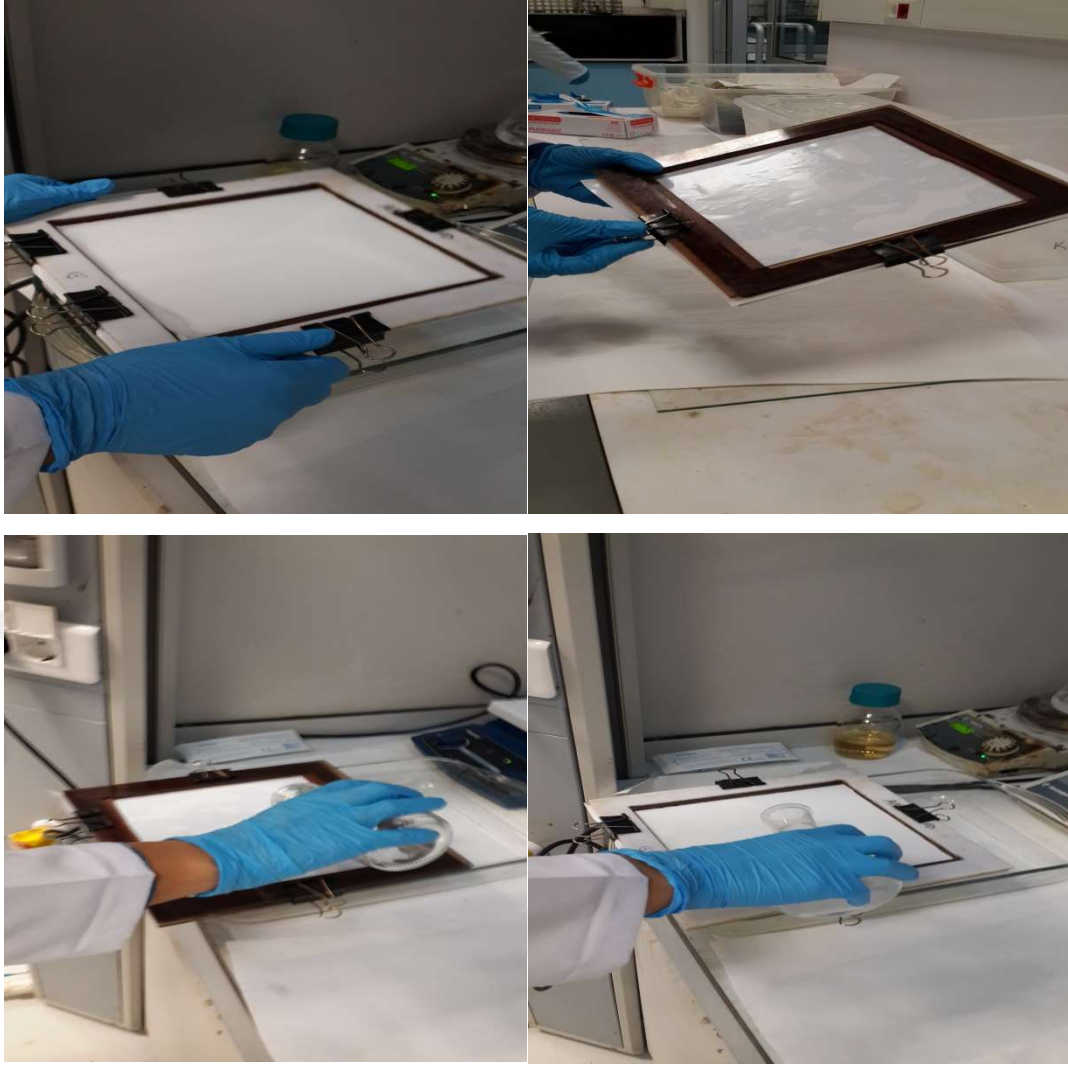
Tablo 2.11 Arayüzey polimerizasyonunda kullanılan sulu faz çözeltisinin içeriği

Çözelti Hacmi	TEA	MPD	CSA(Camphorsulfonic Acid)	SDS (Sodyum Dodesil Sülfat)	Distile Su
200 ml	5.5 ml	4 g	8g (pH=7)	0.2	192 ml

Tablo 2.12 İnce film kompozit kaplamada kullanılan organik faz çözeltisinin içeriği

Çözelti Hacmi	TMC (Trimezochloride)	Hegzan	TMC/Hegzan
200 ml	0.135 ml	200 ml	0.1 v/v

Arayüzey polimerizasyonu ile TO membranı oluştururken MPD kurutma süresi 5 dk, TMC reaksiyon süresi 2 dk, etüv sıcaklığı 70°C ve etüvde durma süresi 10 dk olarak ayarlanmıştır. Şekil 3.3'te ince film kaplama yönteminin yapılışı gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : İnce film kaplama yöntemi

3.5 Karakterizasyon Yöntemleri

Üretimi tamamlanan tüm membranlar 1 hafta boyunca +4°C’de soğuk odada bekletildikten sonra karakterizasyon deneylerine başlanmıştır. Karakterizasyon deneylerinden önce membranların kalınlıkları mikrometre yardımı ile hassas bir şekilde ölçülmüştür. yapılan karakterizasyon analizleri aşağıdaki gibidir:

Farklı basınçlar altında destek tabakasının saf su akılarına ve ters osmoz membranlarının tuz tutunumuna bakılmıştır.

Destek tabakalarının temas açlarına bakılmıştır.

Destek tabakalarının yüzey pürüzlülüğü incelenmiştir.

Destek tabakanın ve ters osmoz membranın yüzeyden ve kesitten SEM görüntüleri alınmıştır. Sem görüntülerinden destek tabakaların ortalama por çapları hesaplanmıştır.

Karakterizasyon analizlerinin ayrıntıları aşağıda anlatılmıştır.

3.5.1 Filtrasyon sistemi

Dökülen destek tabakasının permabilite (geçirgenlik) deneylerinde Sterlitech marka basınç sürücülü, çapraz akış hızı yaratmak için karıştırmalı filtrasyon hücresi kullanılmıştır (Şekil 3.4). Kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen özellikleri çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.

Membran çapı	49 mm
Aktif membran alanı	14.6 cm ²
Hacim	300 ml
Maksimum basınç	69 bar
Maksimum sıcaklık	121°C



Şekil 3.4 : Dik akışlı sistem

Geçirgenlik deneyi öncesinde reaksiyona girmemiş polimer ve solvent kalıntılarının giderilmesi için membranlardan 1 saat süreyle belirli bir basınç altında distile su filtre edilmiştir. Bu deney literatürde sıkıştırma olarak isimlendirilmektedir Sıkıştırma

deneyinin ardından filtrasyon hücresine tekrar distile su doldurulur ve üç farklı basınç altında aşağıdaki formüle göre distile su akıları hesaplanır. Daha sonra Excel programında hesaplanan distile su akıları ile basınç arasında grafik çizilir. Grafikteki noktalar arasında lineer bir doğru çizilir ve $y=mx$ şeklinde doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi geçirgenlik değerini vermektedir. Denklem 3.1’de bu denklem verilmiştir.

$$J = \frac{V}{A.T} \quad (3.1)$$

J: Akı (L/m^2sa)

A: Membranın efektif alanı (m^2)

T: Zaman aralığı (sa)

V: Süzüntü hacmi (L)

İnce film kaplandıktan sonra oluşan TO membranların filtrasyon performansları yine bu sistemde incelenmiştir.

İlk olarak sistemde saf su filtrasyonu yapılmış ve farklı basınçlarda akı değerleri hesaplanmıştır. Saf su filtrasyonu sonrasında aynı sistemde 32000 ppm NaCl çözeltisi ve deniz suyu filtrasyonları yapılmıştır. Deneyler sonrasında giriş ve çıkışta ölçülen TDS değerlerinden tuz giderim verimleri hesaplanmıştır. Denklem 3.2’de göüldüğü üzere giriş ve çıkış konsantrasyonları hesaplanmıştır.

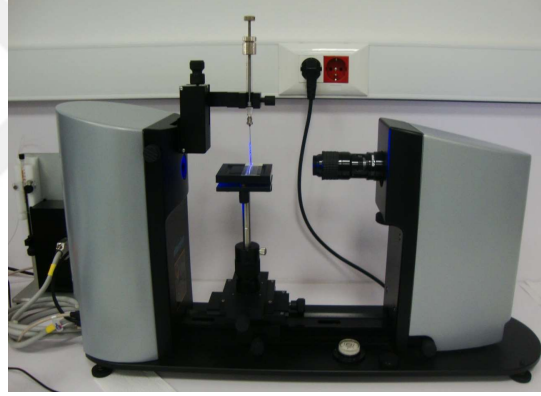
$$\% C = \frac{C_g - C_ç}{C_g} \times 100 \quad (3.2)$$

% C = Yüzde olarak tuz giderim verimi

C_g = Giriş TDS konsantrasyonu, ppm, $C_ç$ = Çıkış TDS konsantrasyonu, ppm

3.5.2 Temas açısı analizi

Polar gruba sahip olan moleküller su ile hidrojen bağı oluşturarak suyun içerisinde çözünürler. Bu tür moleküllere **hidrofilik** (suyu seven) denir. Apolar moleküller su içerisinde çözünmezler ve **hidrofobik** (sudan kaçan) olarak isimlendirilirler. Bu tür moleküller su ile hidrojen bağı oluşturamayacakları için diğer hidrofobik moleküllerle interaksiyon (etkileşime) girerler. Dökümü yapılan membranların hidrofilik (su sever) ve hidrofobik (sudan kaçan) özelliklerinin belirlenmesi amacıyla KSV Attension marka Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda kullanılan yöntem membran yüzeyine ultra saf su damlatılması yöntemidir. Temas açısı ölçümleri ıslak membran yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Cihaz her bir membran numune için en az 10 ölçüm yapmaktadır. Ölçüm sonucunda cihazdan ortalama standart sapma ve damlatılan numune değerleri alınabilmektedir. Ölçümlerde kullanılan cihaz ve ölçüme numune hazırlama aşamaları Şekil 3.5’da verilmiştir.



Şekil 3.5 : Temas Açısı Ölçüm Cihazı.

3.5.3 Optik Profilometre Ölçümü

Optik profilometreler yüzey ışınlarının gönderilmesi ve yüzeyde gezdirilen başka bir elemanın üzerine tutularak yansıyan ışınlardaki değişim ile yüzey profili elde edilir. Optik Profilometre cihazı numunelerin yüzey morfolojisini tanımada ve bu yapılarla ait kalınlıkları tespit etmekte kullanılan çok fonksiyonel bir cihazdır. Özellikle son yıllarda gelişen ince film oluşturma, organik elektronik uygulamaları, polimer kaplama ve daha buna benzer nice yapılara ait yüzey görüntülerini yüksek hız ve hassasiyette ortaya koyar. Bu fonksiyonu itibariyle atomik kuvvet mikroskobuna çok benzemektedir. Ancak, bu benzerliğinin yanında tek fonksiyonu yüzey pürüzlülüğü

ölçmek olduğundan AFM cihazına kıyasla daha büyük alanların yüzey pürüzlülüğünü öğrenebilme gibi avantajlara sahiptir. Yüzey yapısı görmek istenen tüm numuneler için bu cihaz kullanılabilir. Optik profilometre olarak Zygo Newview 7100 marka cihaz ve 50x lens kullanılmıştır. Ölçüm yapılan numunelerde kullanılan metot aşağıda özetlenmiştir:

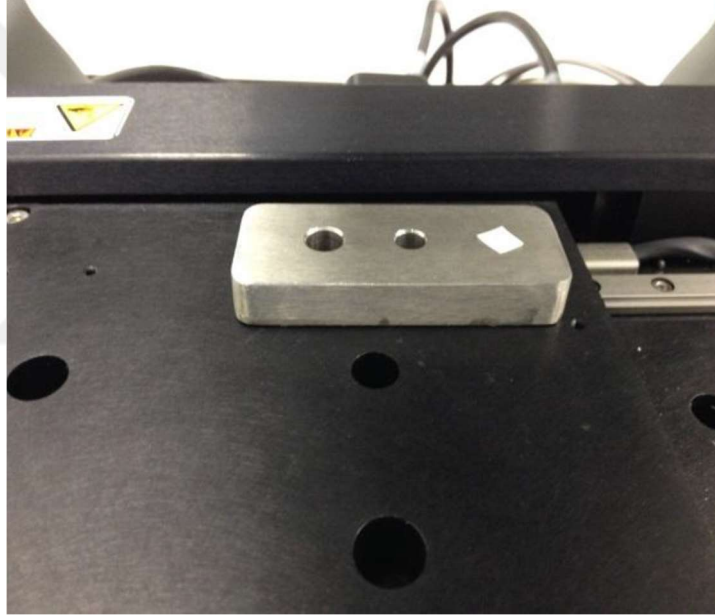
Numunelerin öncelikle üç farklı konsantrasyonda (%30,70,100) etanol çözeltisinde ıslatılıp oda sıcaklığında kurutulması,

Kurutulan numunelerden 1cmx1cm ebatlarında ölçüm örneği alınması,

Her numune için farklı 3 bölgeden ölçüm yapılması,

Ölçülen numunelerdeki ebat 0.180mmx0.174mm'dir.

Optik profilometre cihazı ve numune hazırlanması aşaması Şekil 3.6'de gösterilmektedir.

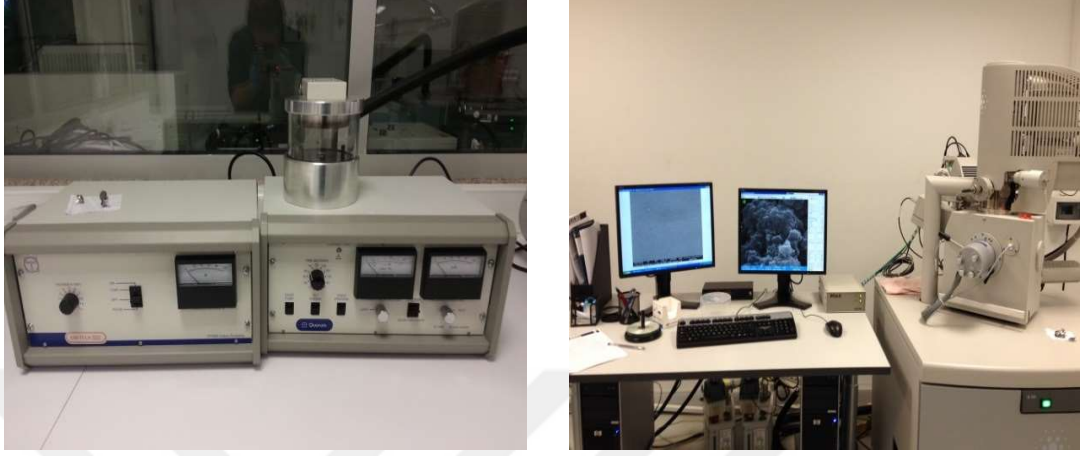


Şekil 3.6 : Optik profilometre cihazı.

3.5.4 SEM analizleri

Membranların yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Membran numuneleri ölçüm öncesinde saf su içerisinde muhafaza edilmektedir. Ancak, SEM cihazındaki numunelerin ölçümleri kuru ve ortam neminin çok az olduğu şartlarda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle membran numuneleri saf su içerisinde çıkarılıp önce % 30, devamında % 60 ve %

100 etanol/su karşımı içeren çözeltide yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ardından, numuneler cihaza özel numune hücrelerine yerleştirilerek yüzeyler Au-Pt ile belirli voltaj ve sürede kaplanmıştır. **Error! Reference source not found.** 3.7’de Au-Pt kaplama cihazı ve SEM cihazı gösterilmiştir.



şekil 3.7 : Ölçümlerde kullanılan Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri.

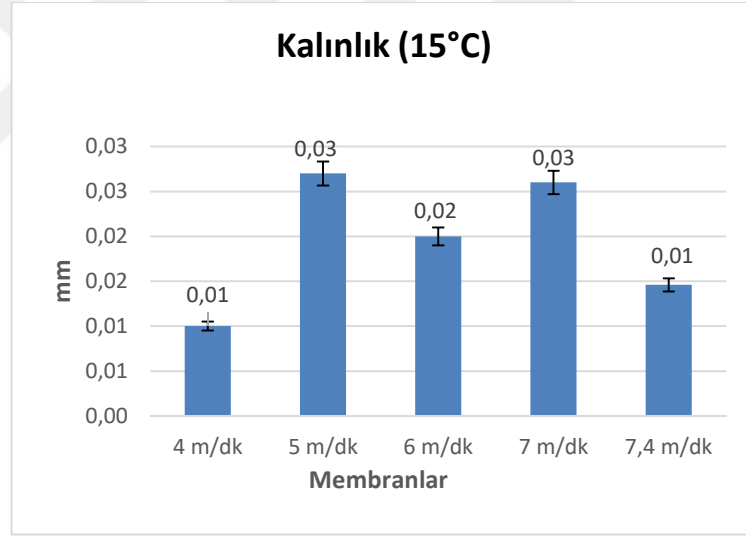


4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Tez kapsamında destek tabakası oluşturmak için hazırlanan çözeltilerin dökümü 15 °C ve 25 °C olmak üzere iki ayrı su sıcaklığında ve 4 m/dk, 5 m/dk, 6 m/dk, 7 m/dk ve 7,4 m/dk olmak üzere beş değişik çekme hızında gerçekleştirilmiştir.

4.1 Membran Kalınlıkları

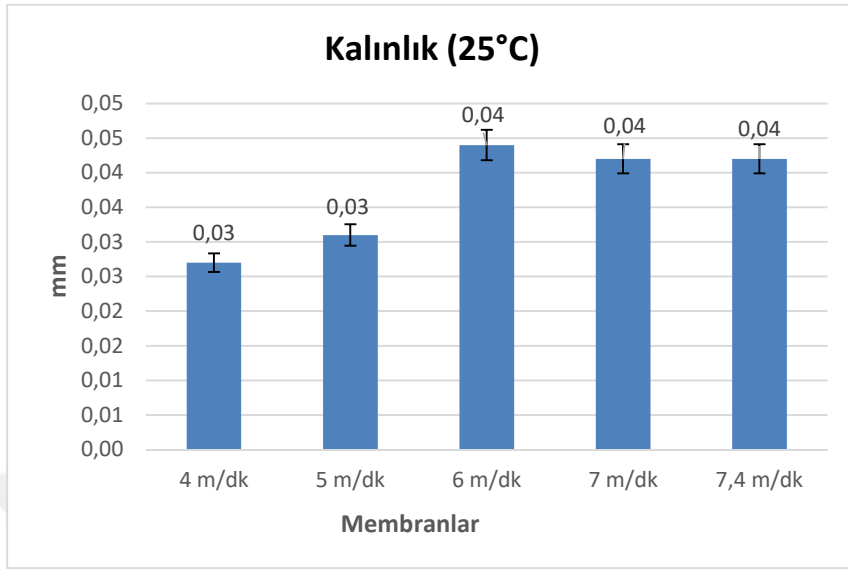
Dökülen destek tabakalar beş farklı bölgeden kalınlık ölçer ile ölçülüp ortalaması alınmıştır. 15 °C de dökülen membranların kalınlıkları şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : 15 °C’de dökülen destek tabaka kalınlıkları

Grafikten görüldüğü gibi 15°C’de dökülen membranlardan 5 m/dk ve 7 m/dk çekme hızında en yüksek kalınlık değerine ulaşılmıştır. 4 m/dk ve 7,4 m/dk çekme hızlarında ise en küçük kalınlık değerine ulaşılmıştır.

25 °C de dökülen membranların kalınlıkları şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 : 25 °C’de dökülen destek tabaka kalınlıkları.

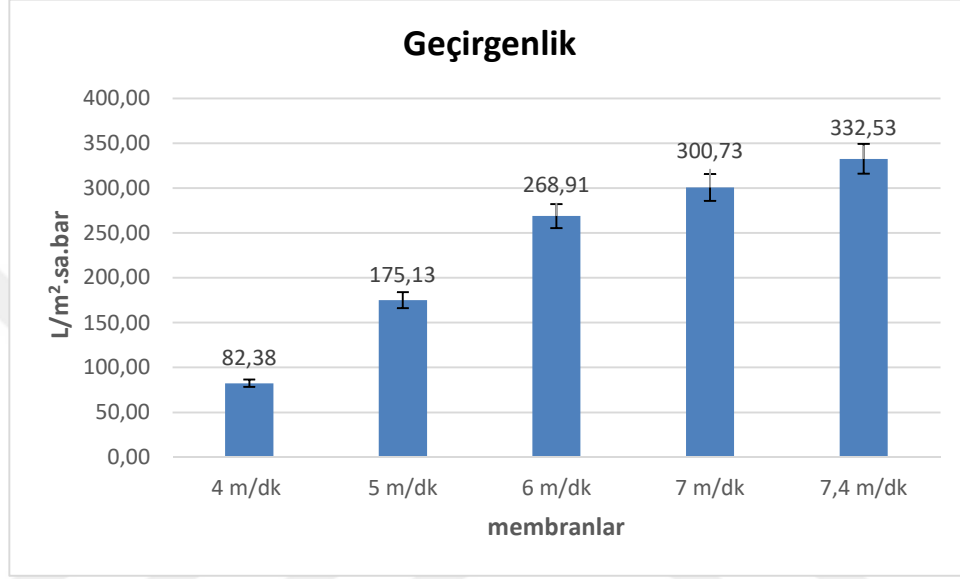
Grafikten görüldüğü gibi 25°C’de dökülen membranlardan 4 m/dk ve 5 m/dk çekme hızında en düşük kalınlık değerine ulaşılmıştır. Geriye kalan 6 m/dk, 7 m/dk ve 7,4 m/dk çekme hızlarında ise en yüksek kalınlık değerine ulaşılmıştır. Hız ile kalınlık arasında bir bağ kurulamamıştır bunun sebebi destek tabaka membran çözeltilerinin dökümü esnasında ayarlanan bıçak kalınlığının değişkenlik gösterebilmesidir.

4.2 Filtrasyon Deneyi Sonuçları

Filtrasyon deneyleri dik akışlı filtrasyon sisteminde yapılmıştır. Destek tabakalarına dik akışlı permeabilite deneyi yapılmıştır ve bu membranlara ince film kapladıktan sonra oluşan ters osmoz membranlarda ise tuz tutunumu performansı ölçülmüştür.

4.2.1 Destek tabakaların filtrasyon sonuçları

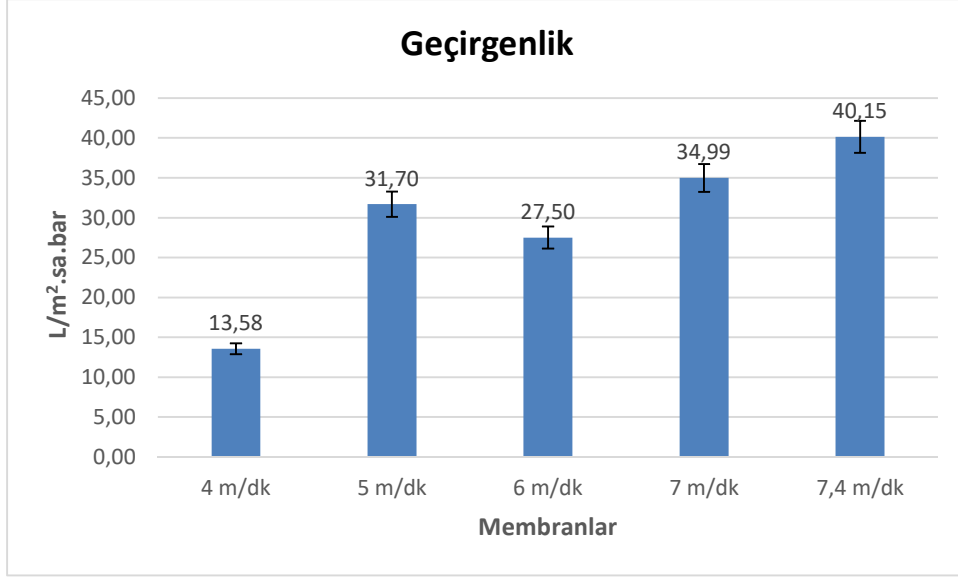
Dökülen destek tabakalarına ayrı ayrı farklı basınçlarda (1 bar, 1,5 bar ve 2 bar) saf su ile permeabilite deneyleri yapılmıştır. 15 °C su sıcaklığında pilot ölçekte dökülen destek tabakalarının Sterlitech cihazı ile yapılan permeabilite deneyi sonucunda elde edilen geçirgenlik değerleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : 15 °C’de dökülen destek tabakalarının geçirgenlik değerleri.

Grafikten görüldüğü üzere 4 m/dk çekme hızında en düşük geçirgenlik değeri 82,38 L/m².sa.bar ve en yüksek geçirgenlik değeri 332,53 L/m².sa.bar olarak ölçülmüştür. Çekme hızı arttıkça destek tabakalarının su geçirgenlik değerleri de artmıştır. Su geçirgenlik değerleri hesaplanırken 1, 1,5 ve 2 barda alınan ölçümler akı biriminden L/m².sa.bar birimine dönüştürülerek hesap yapılmıştır.

25 °C su sıcaklığında pilot ölçekte dökülen destek tabakalarının Sterlitech cihazı ile yapılan permeabilite deneyi sonucunda elde edilen geçirgenlik değerleri ise Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

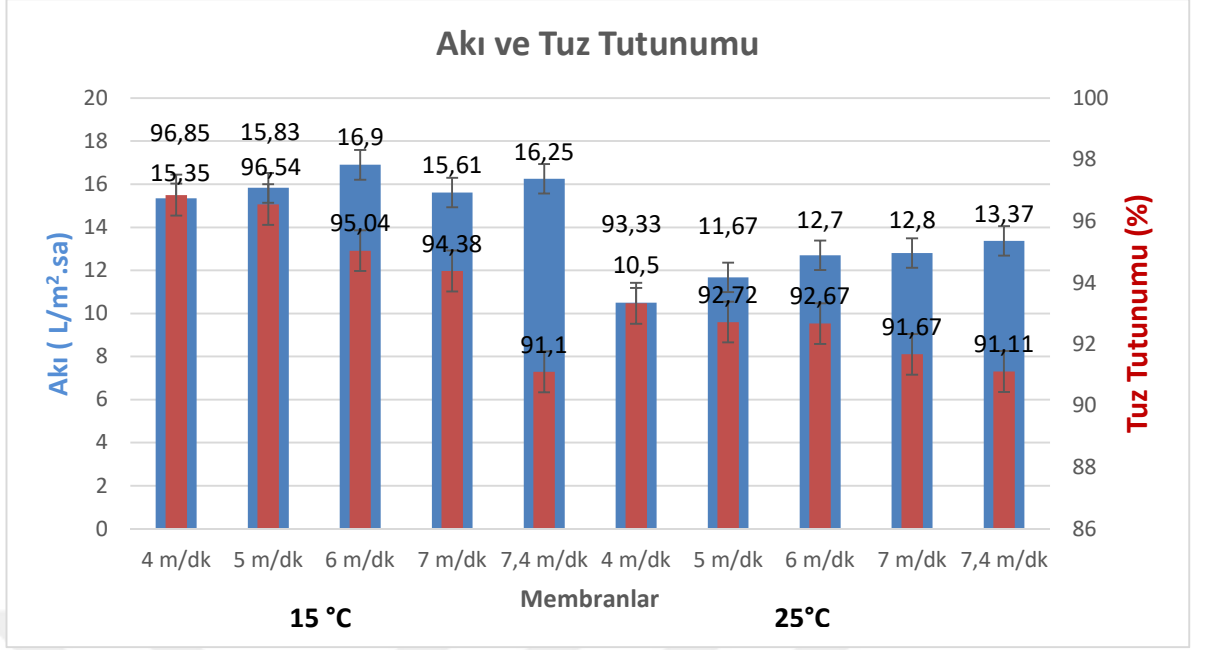


Şekil 4.4 : 25 °C’de dökülen destek tabakalarının geçirgenlik değerleri.

Grafikten görüldüğü gibi 25 °C’de dökülen destek tabakalarda çekme hızı arttıkça membranların su geçirgenlik değerlerinde artış görülmüştür. Yalnızca 5 m/dk çekme hızında ani bir yükselme görülse de genel olarak membranların geçirgenliği hız arttıkça artmıştır.

4.2.2 Ters osmoz membranların filtrasyon sonuçları

İnce fim kaplama yöntemi sonunda oluşan ters osmoz membranların performansını ölçmek için tuz tutunumlarına bakılmıştır. Aşağıdaki Şekil 4.5’te membranların flux ve rejectionları gösterilmektedir.



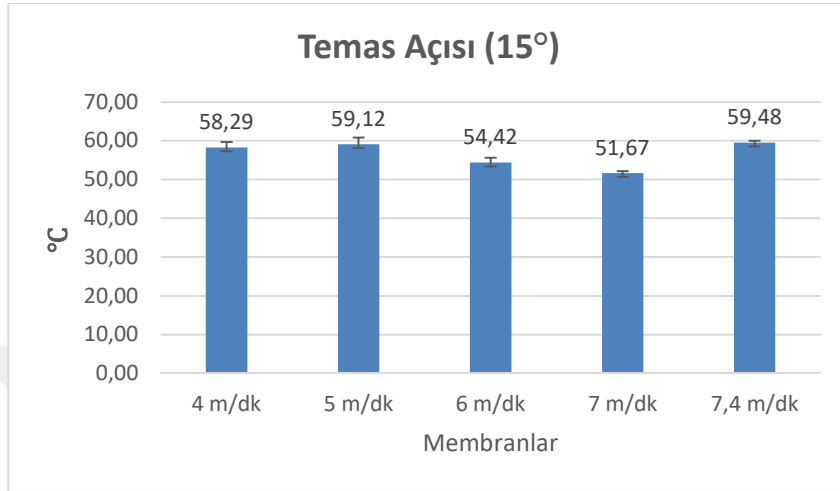
Şekil 4.5 : Ters osmoz membranların filtrasyon sonuçları

Ters osmoz membranların akı ve tuz tutunumu ölçüm sonuçları yukarıdaki grafikte görülmektedir. 15 °C’de üretilen ters osmoz membranlara bakıldığında çekme hızı arttıkça akı değeri artarken membranların tuz tutunumu azalmıştır. 15 °C’deki membranlarda en yüksek tuz tutunumu 4 m/dk çekme hızında görülmüştür. Membranların akı değerlerine bakıldığında 6 m/dk’daki membranda en yüksek ölçüm alınmış olsa da hız arttıkça akının arttığı kabul edilebilir değerlerdedir.

25 °C’de üretilen ters osmoz membranlara bakıldığında gerek akı gerekse tuz tutunumu değerleri 15 °C’deki membranlara göre daha az değerlerdedir. Sıcaklık artışı ters osmoz membranların akı ve tuz tutunumu performanslarını olumsuz etkilediği görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak destek tabakalarının por çaplarının artmasına ilaveten, tfc kaplama sırasındaki porlara dolan sulu faz çözeltisi ve organik faz çözeltisi arasında oluşan ara yüzey polimerizasyonu büyük makroboşluklara neden olmuştur. İki sıcaklık değerinde üretilen membranlara bakıldığında en iyi performansın 15 °C ve 4 m/dk çekme hızındaki membranda olduğu görülmektedir.

4.3 Temas açısı analizi sonuçları

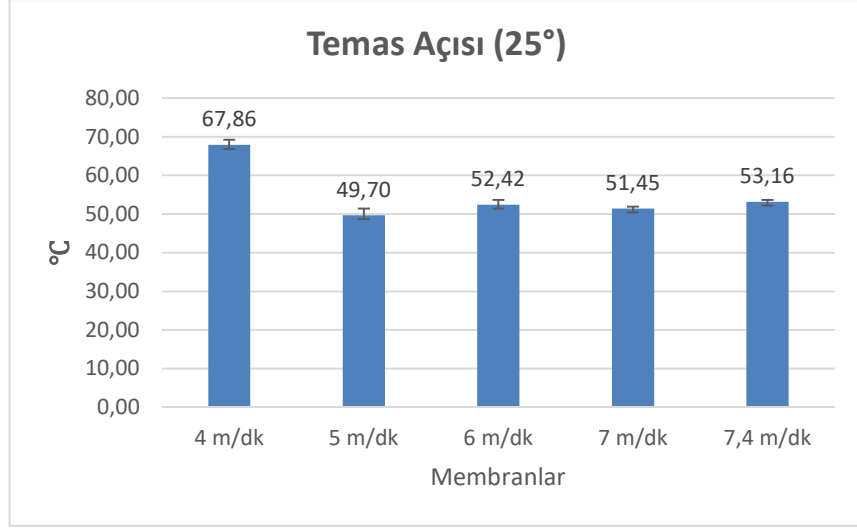
15 °C su sıcaklığında pilot ölçekte dökülen destek tabakalarının temas açısı ölçüm cihazı ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen temas açısı ve standart sapma değerleri Şekil 4.6' da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : 15 °C’de dökülen destek tabakalarının temas açıları.

Grafiğe bakıldığında 15 °C’de dökülen destek tabakalarının temas açıları birbirine yakın çıkmıştır ve ani yükseliş ve sapmalar gözlemlenmemiştir.

25 °C su sıcaklığında pilot ölçekte dökülen destek tabakalarının temas açısı ölçüm cihazı ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen temas açısı ve standart sapma değerleri Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



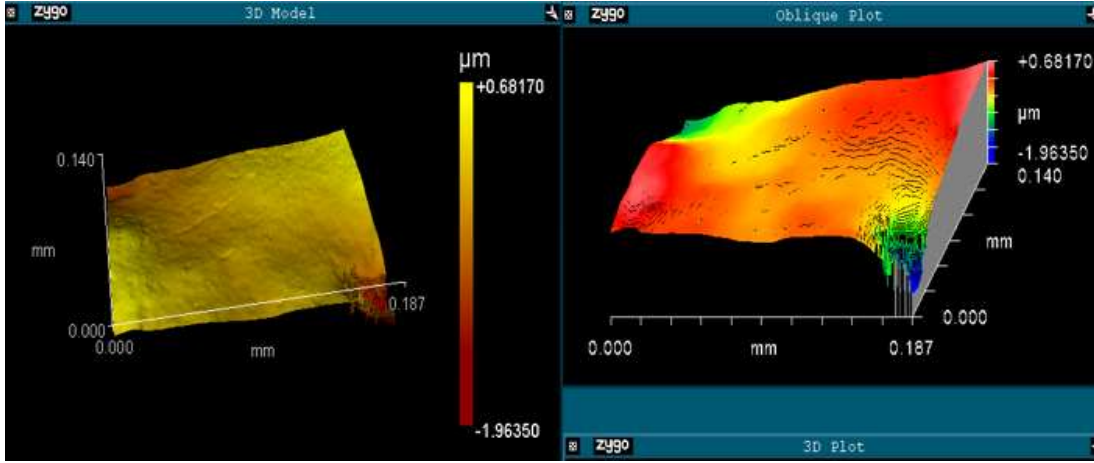
Şekil 4.7 : 25 °C’de dökülen destek tabakalarının temas açıları.

25 °C’de dökülen destek tabakalarının temas açıları ölçümlerinden görüldüğü üzere 4 m/dk çekme hızındaki membranda en yüksek temas açısı gözlenirse de yine membranlar arasındaki temas açılarının birbirinden çok farklı olmadığı görülmektedir.

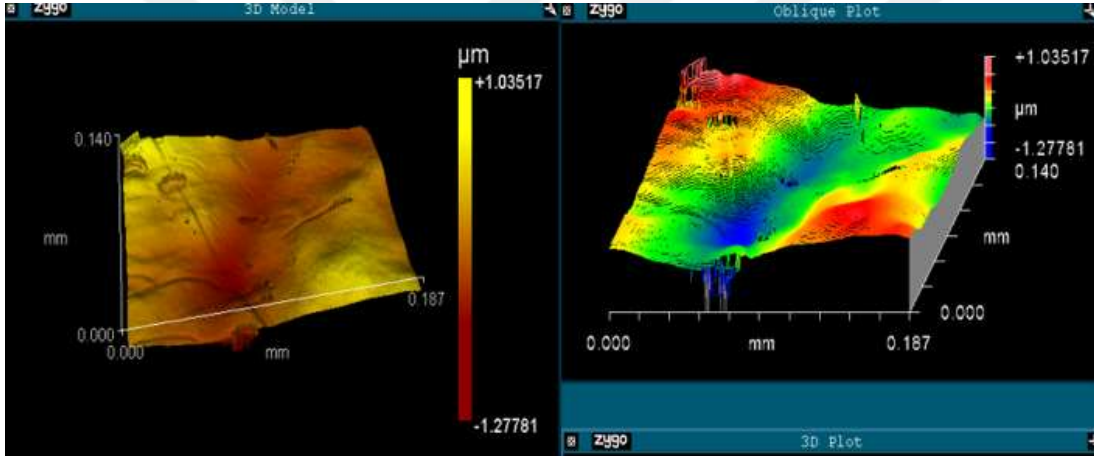
Membranlardaki temas açısı yani membranların hidrofilik ya da hidrofobik olması hız ve sıcaklıktan daha çok membran malzemesiyle ilgili olduğundan ve tüm bu dökülen membranlarda aynı çözelti konsantrasyonları kullanıldığından bu değerler birbirine yakındır.

4.4 Optik Profilometre Ölçümü Sonuçları

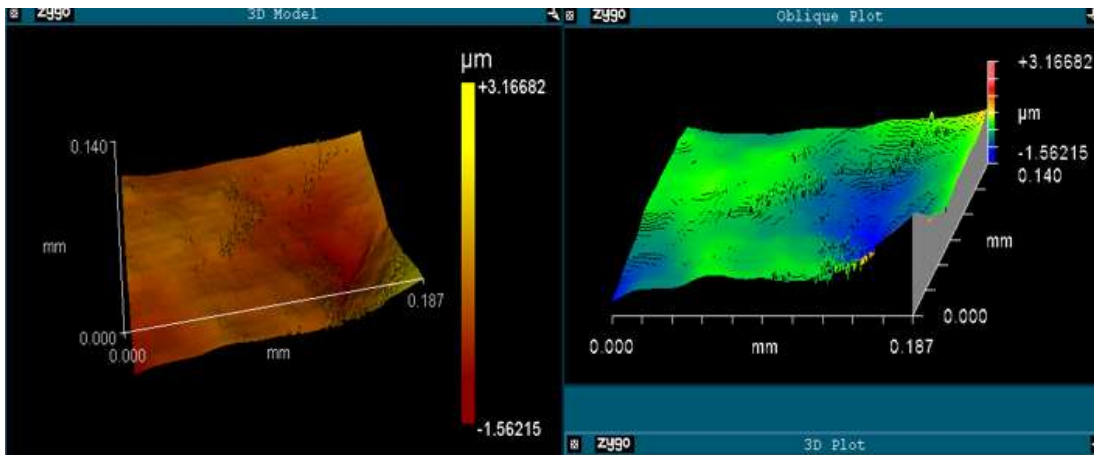
15 °C su sıcaklığında pilot ölçekte dökülen destek tabakalarının Optik Profilometre ölçüm cihazı ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen görüntüler sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’ de, ölçüm sonuçları ise şekil 4.13’te gösterilmiştir.



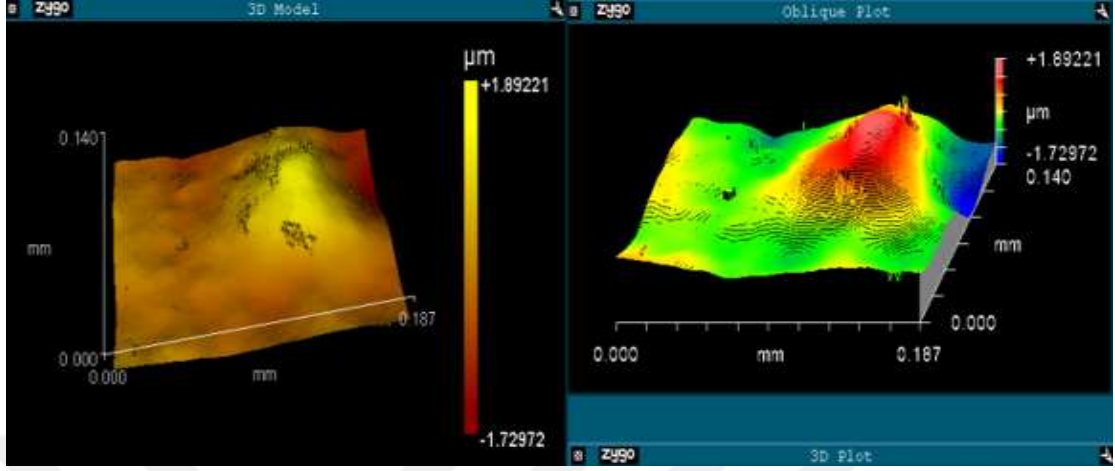
Şekil 4.8 : 15 °C’de ve 4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü.



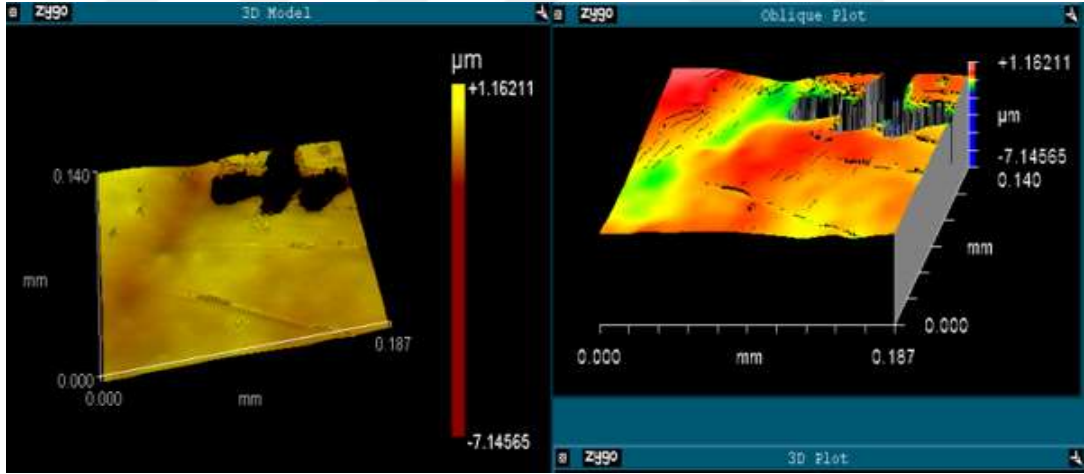
Şekil 4.9 : 15 °C’de ve 5 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü.



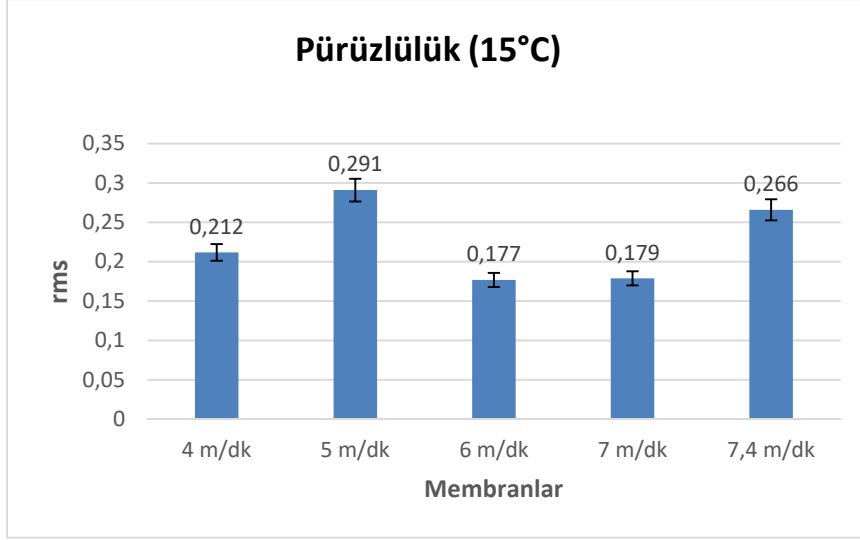
Şekil 4.10 : 15 °C’de ve 6 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü.



Şekil 4.11 : 15 °C’de ve 7 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü.



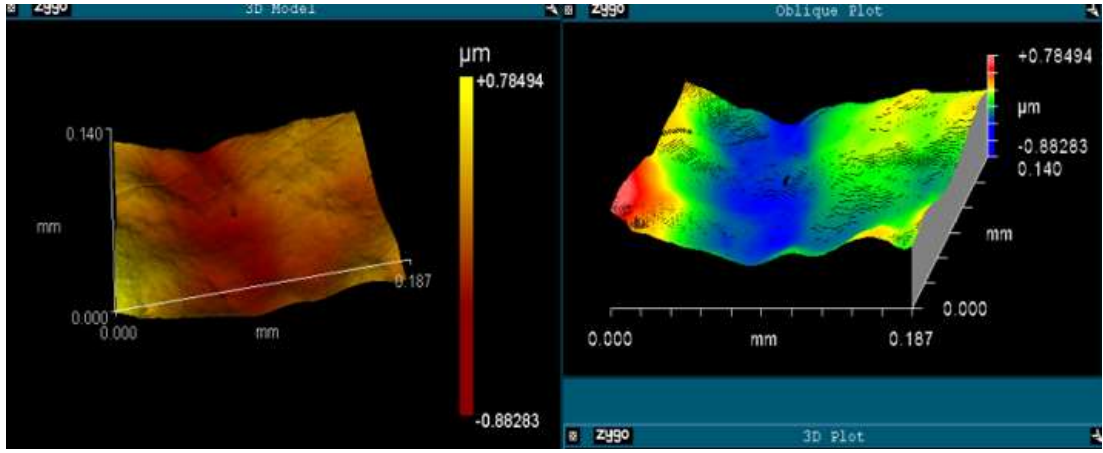
Şekil 4.12 : 15 °C’de ve 7,4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü.



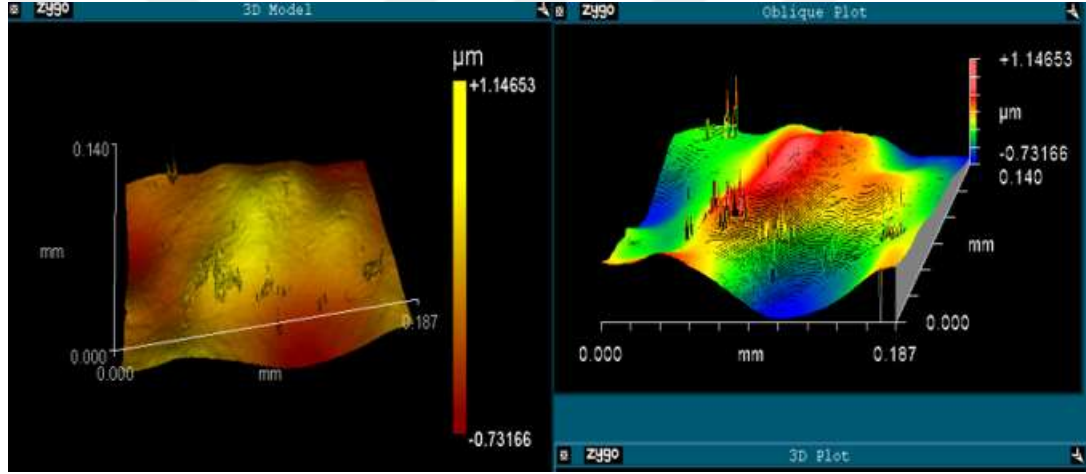
Şekil 4.13 : 15 °C’de dökülen destek tabakalarının pürüzlülük değerleri.

15 °C’de dökülen destek tabakalarının yüzey profillerine bakıldığında 6 m/dk çekme hızında yüzeyde en düşük pürüzlülük görülürken 5 m/dk çekme hızında ise bu değer en yüksek seviyededir. Membran yüzeyindeki pürüzlülük membran çözeltisi hazırlanırken kullanılan malzemelere ve ortam koşullarına bağlı olduğu için ve bu çalışmada gerek ortam koşulları gerekse çözelti konsantrasyonları aynı olduğu için pürüzlülük değerlerinde aşırı sapmalar görülmemiştir.

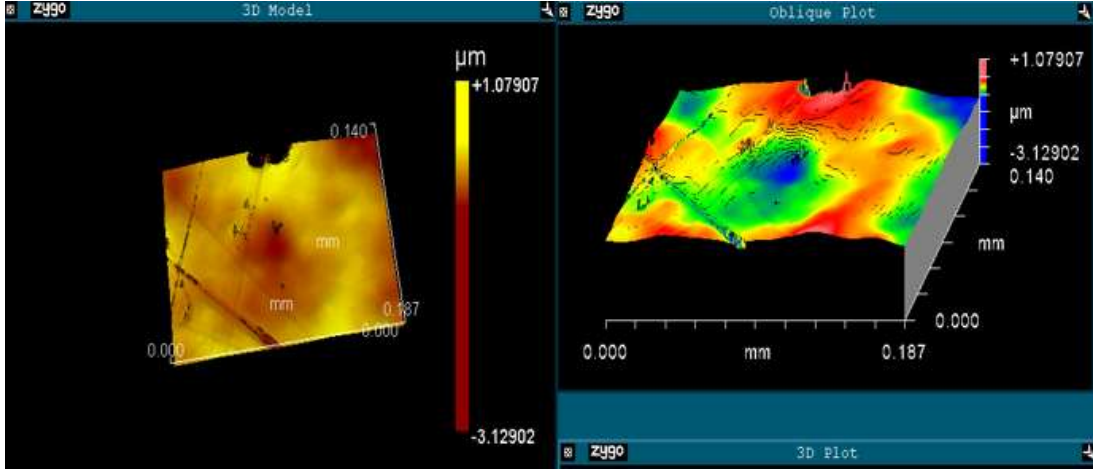
25 °C su sıcaklığında pilot ölçekte dökülen destek tabakalarının Optik Profilometre ölçüm cihazı ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen görüntüler sırasıyla Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’ de, ölçüm sonuçları ise şekil 4.19’da gösterilmiştir.



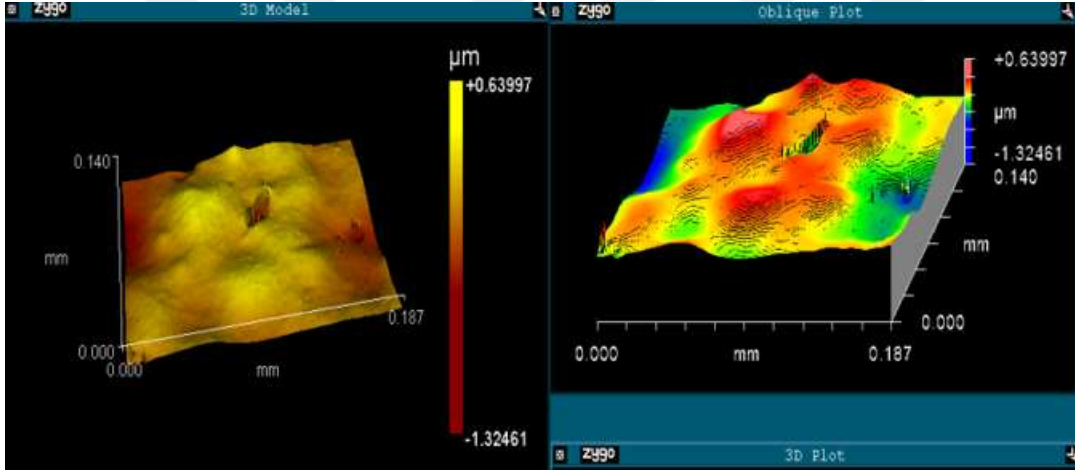
Şekil 4.14 : 25 °C’de ve 4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü.



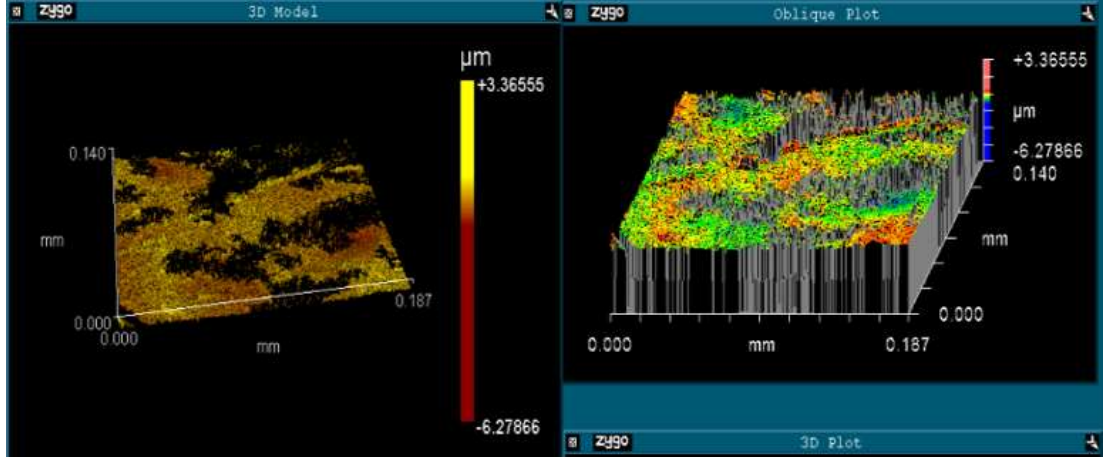
Şekil 4.15 : 25 °C’de ve 5 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü.



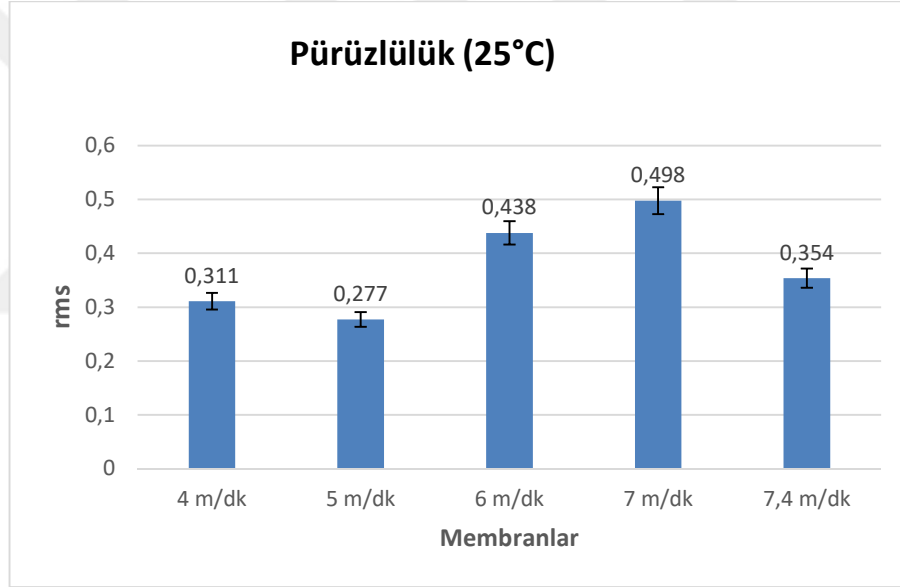
Şekil 4.16 : 25 °C’de ve 6 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü.



Şekil 4.17 : 25 °C’de ve 7 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü.



Şekil 4.18 : 25 °C’de ve 7,4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın yüzey pürüzlülüğü.



Şekil 4.19 : 25 °C’de dökülen destek tabakalarının pürüzlülük değerleri.

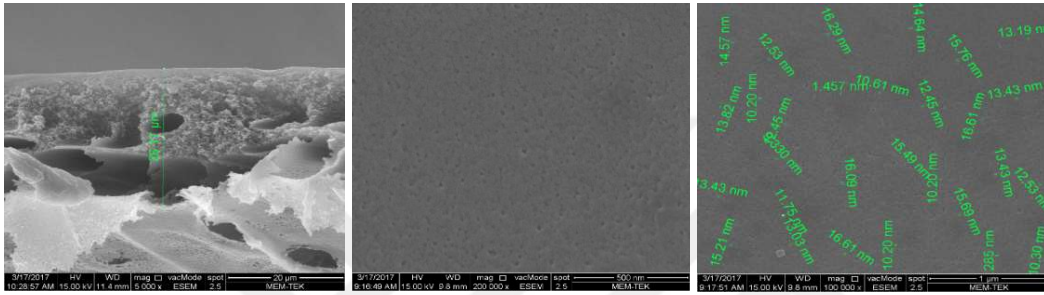
25 °C’de dökülen destek tabakalarının pürüzlülük değerlerine bakıldığında 6 m/dk ve 7 m/dk çekme hızında membran yüzeylerinde pürüzlülük diğer çekme hızlarına göre daha fazladır; bunun sebebi membran dökerken oluşabilen yüzey hataları olabilir. Sıcaklığın 25 °C’de olması 15 °C dökülen destek tabakalarına göre daha yüksek pürüzlülük sonuçları getirmiştir.

4.5 SEM analizleri

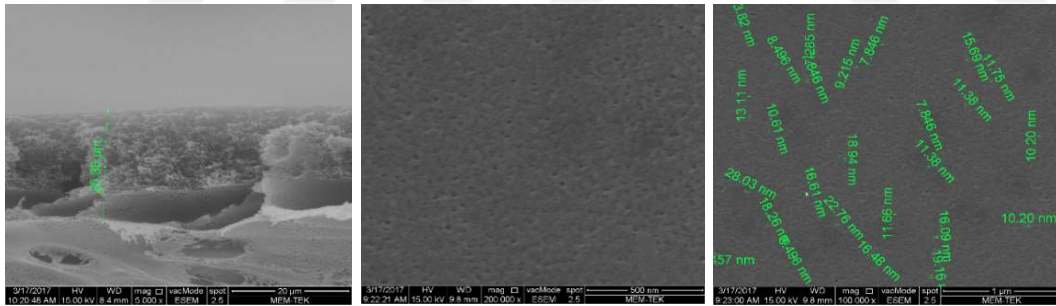
SEM analizleri hem yüzeyden hem de kesitten olmak üzere destek tabakalarına ve ters osmoz membranlara ayrı ayrı bakılmıştır.

4.5.1 Destek tabakalarının SEM analizi sonuçları

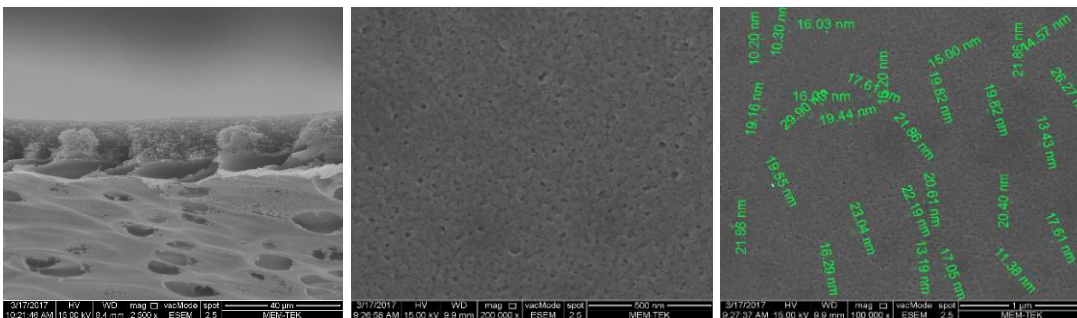
15 °C’de dökülen destek tabakalarının yüzey ve kesit SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’te gösterilmiştir.



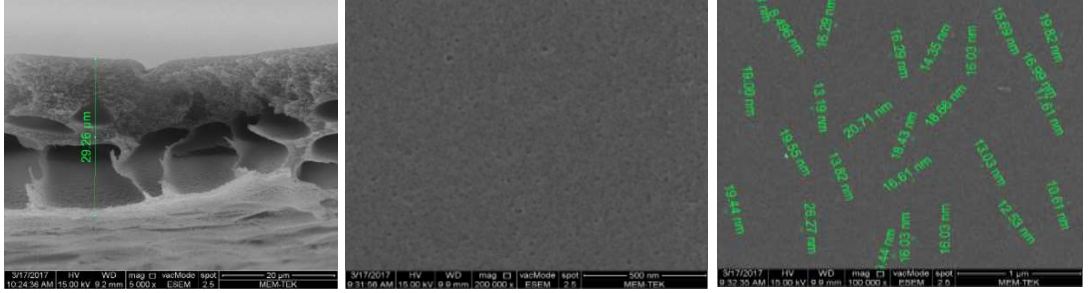
Şekil 4.20 : 15 °C’de ve 4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın SEM görüntüleri.



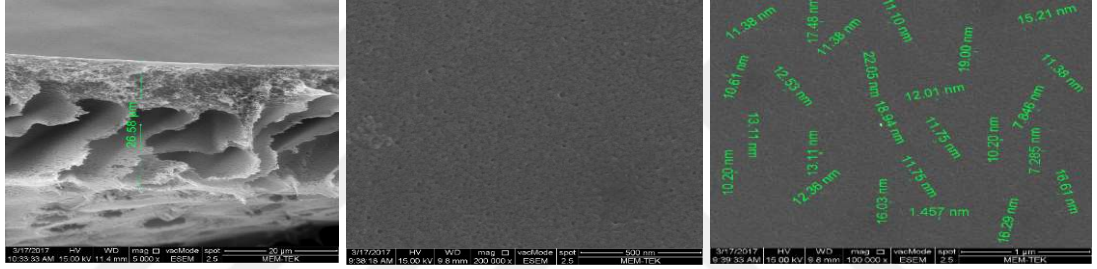
Şekil 4.21 : 15 °C’de ve 5 m/dk hızla dökülen destek tabakanın SEM görüntüleri.



Şekil 4.22 : 15 °C’de ve 6 m/dk hızla dökülen destek tabakanın SEM görüntüleri.



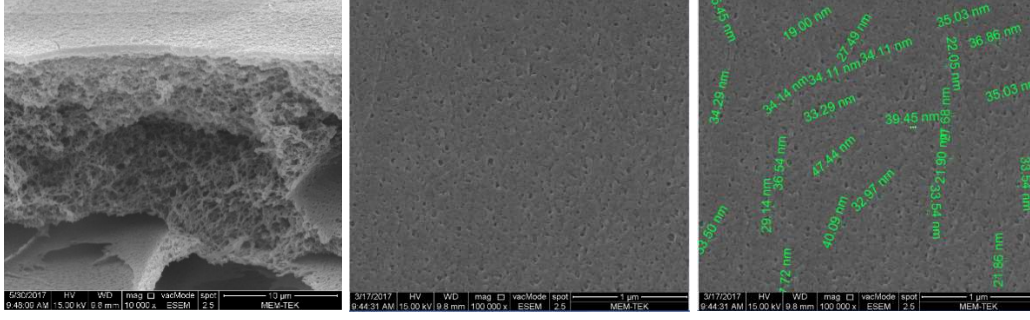
Şekil 4.23 : 15 °C’de ve 7 m/dk hızla dökülen destek tabakanın SEM görüntüleri.



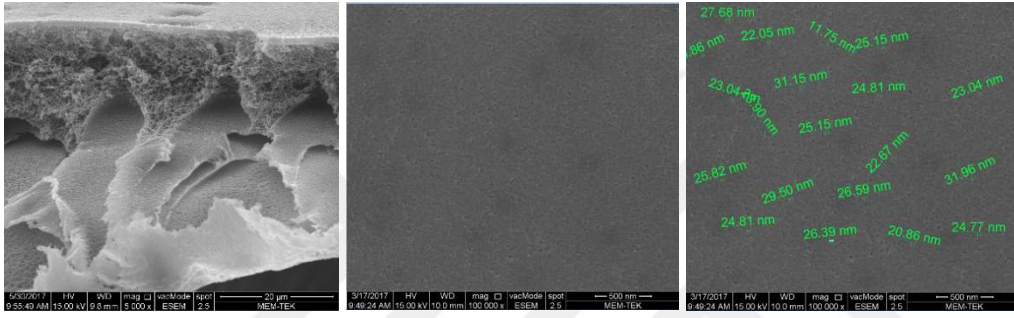
Şekil 4.24 : 15 °C’de ve 7,4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın SEM görüntüleri.

15 °C’de dökülen destek tabakalarının yüzey ve kesit SEM görüntülerine bakıldığında çekme hızı arttıkça artan por çapları ve makroboşluklar görülmektedir. Çekme hızı arttıkça buharlaşma süresi azalacağından membran çözeltisi içerisinde bulunan solvent ve koagülasyon banyosunda su değişimi ani olacağından membran destek tabakasında daha parmaklı boşlukların oluşmasına sebep olmuştur.

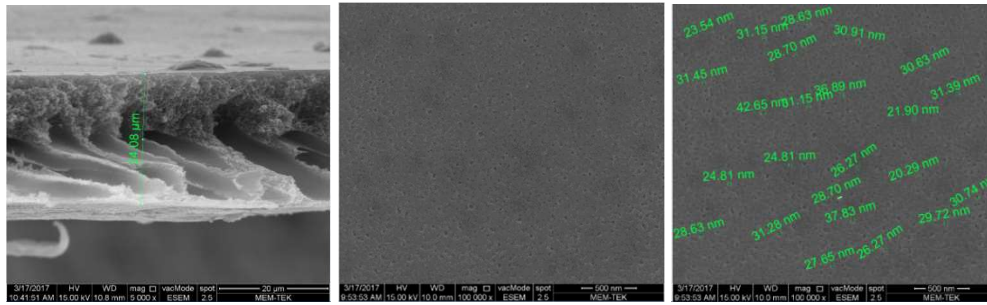
25 °C’de dökülen destek tabakalarının yüzey ve kesit SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da gösterilmiştir.



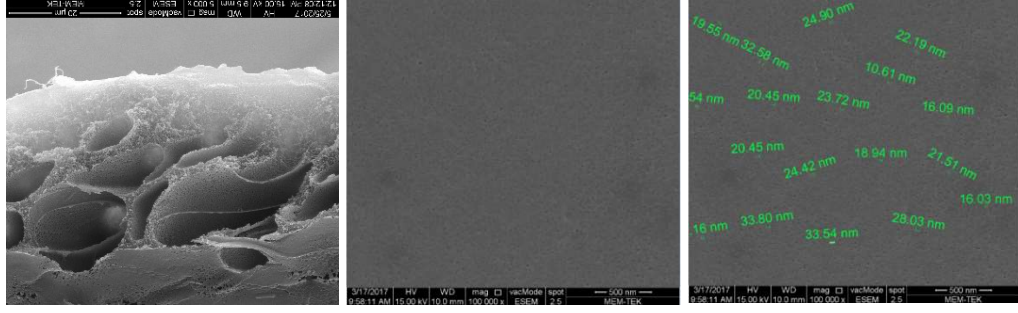
Şekil 4.25 : 25 °C'de ve 4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın SEM görüntüleri.



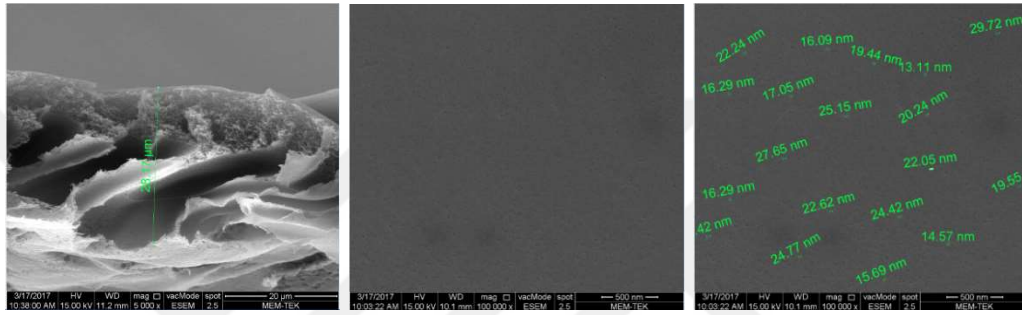
Şekil 4.26 : 25 °C'de ve 5 m/dk hızla dökülen destek tabakanın SEM görüntüleri.



Şekil 4.27 : 25 °C'de ve 6 m/dk hızla dökülen destek tabakanın SEM görüntüleri.



Şekil 4.28 : 25 °C’de ve 7 m/dk hızla dökülen destek tabakanın SEM görüntüleri.

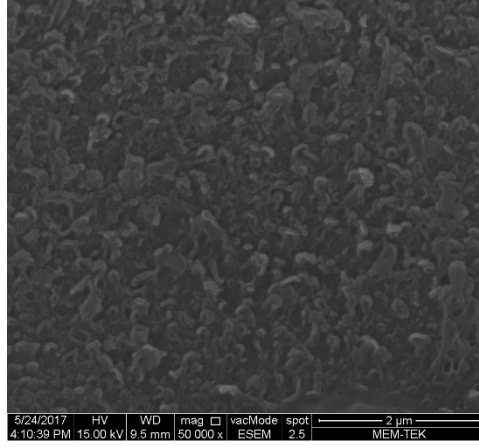


Şekil 4.29 : 25 °C’de ve 7,4 m/dk hızla dökülen destek tabakanın SEM görüntüleri.

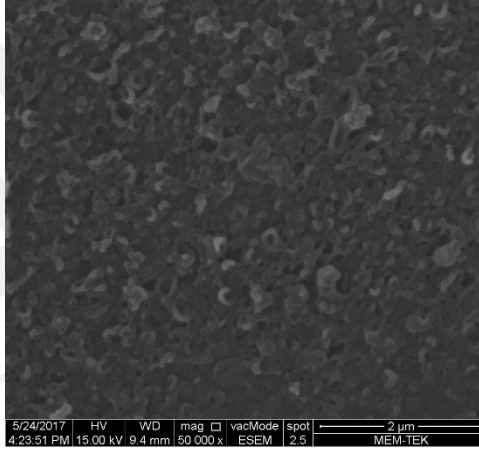
25 °C’de dökülen destek tabakalarının yüzey ve kesit SEM görüntülerine bakıldığında 15 °C’de dökülen destek tabakalarına göre daha büyük boşluklar ve parmaklı yapılar gözlenmektedir. Bunun sebebi suyun sıcaklığı arttıkça artan kinetik enerjinin etkisiyle solvent ve nonsolvent arasında hızlı etkileşim sonucu solventin aniden yüzeye çıkması sonucu büyük boşlukların oluşmasıdır.

4.5.2 Ters osmoz membranların SEM analizi sonuçları

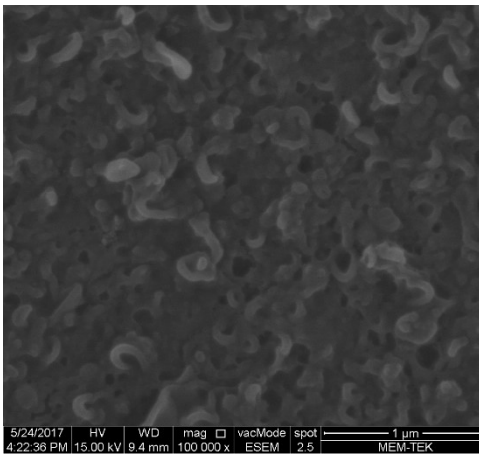
15 °C’de üretilen ters osmoz membranların yüzey SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’te gösterilmiştir.



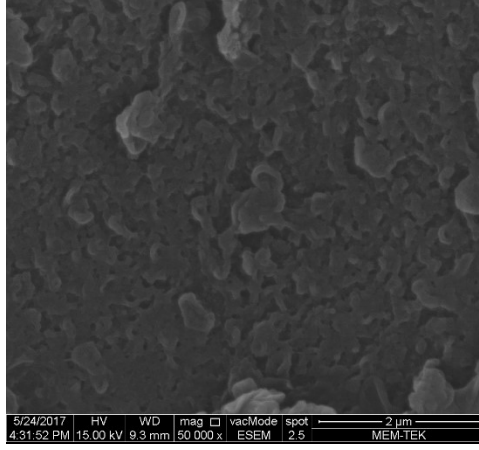
Şekil 4.30 : 15 °C’de ve 4 m/dk hızla dökülen ters osmoz membranının SEM görüntüsü



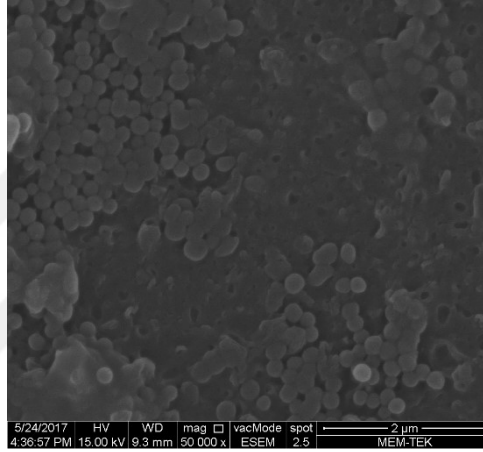
Şekil 4.31 : 15°C’de ve 5 m/dk hızla dökülen ters osmoz membranının SEM görüntüsü



Şekil 4.32 : 15°C’de ve 6 m/dk hızla dökülen ters osmoz membranının SEM görüntüsü



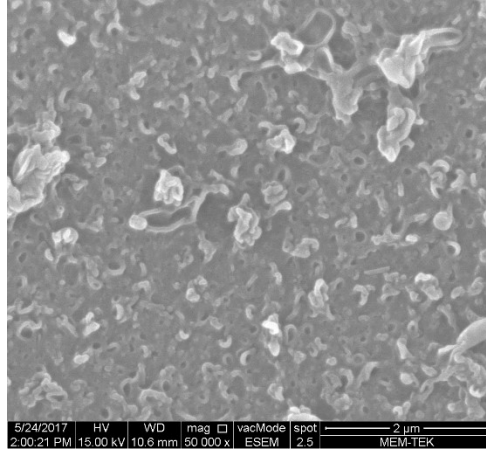
Şekil 4.33 : 15°C’de ve 7 m/dk hızla dökülen ters osmoz membranının SEM görüntüsü



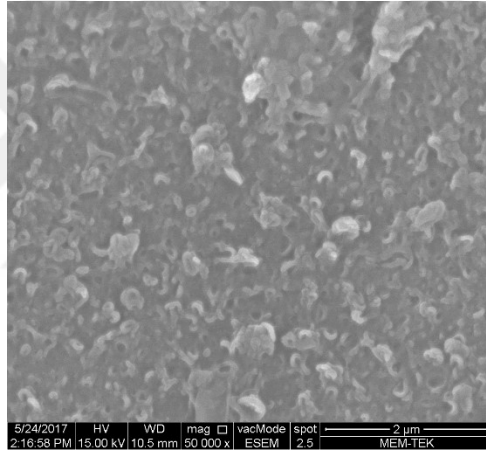
Şekil 4.34 : 15°C’de ve 7,4 m/dk hızla dökülen ters osmoz membranının SEM görüntüsü

Destek tabakalarının üzerine tfc kaplama yapıldıktan sonra elde edilen ters osmoz membranların yüzey SEM görüntülerine bakılmıştır. Şekillerden görüldüğü üzere çekme hızı arttıkça membran yüzeyindeki kulakçıklı yapılar daha da artmıştır. Bunun sebebi destek tabakasında çekme hızı arttıkça por çapının artması sonucu; tfc kaplamada sulu faz ve organik faz arasında oluşan ara yüzey polimerizasyonu esnasında porların büyüklüğüne göre porlara dolan çözeltinin etkileşimi sonucu küçük porlarda küçük büyük porlarda daha büyük kulakçıklı yapıların oluşmasıdır.

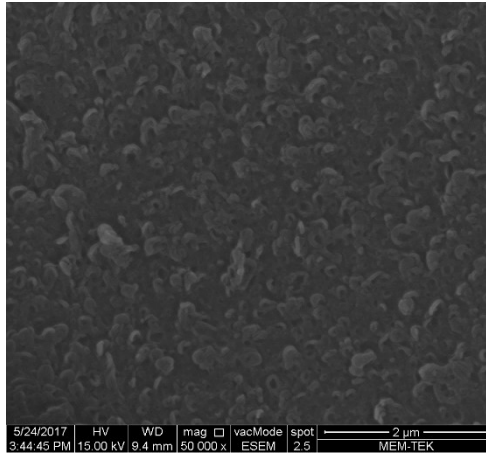
25 °C’de üretilen ters osmoz membranların yüzey SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.35, Şekil 4.36, Şekil 4.37 ve Şekil 4.39’da gösterilmiştir.



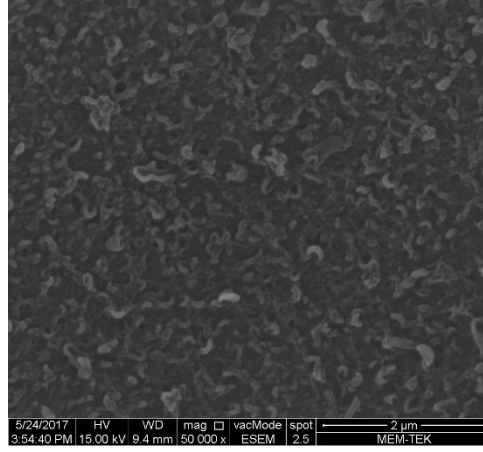
Şekil 4.35 : 25°C’de ve 4 m/dk hızla dökülen ters osmoz membranının SEM görüntüsü



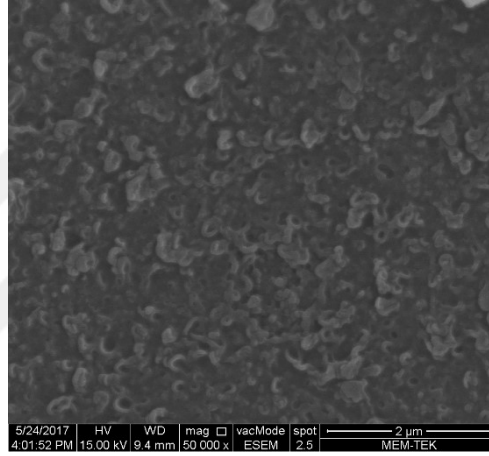
Şekil 4.36 : 25°C’de ve 5 m/dk hızla dökülen ters osmoz membranının SEM görüntüsü



Şekil 4.37 : 25°C’de ve 6 m/dk hızla dökülen ters osmoz membranının SEM görüntüsü



Şekil 4.38 : 25°C’de ve 7 m/dk hızla dökülen ters osmoz membranının SEM görüntüsü

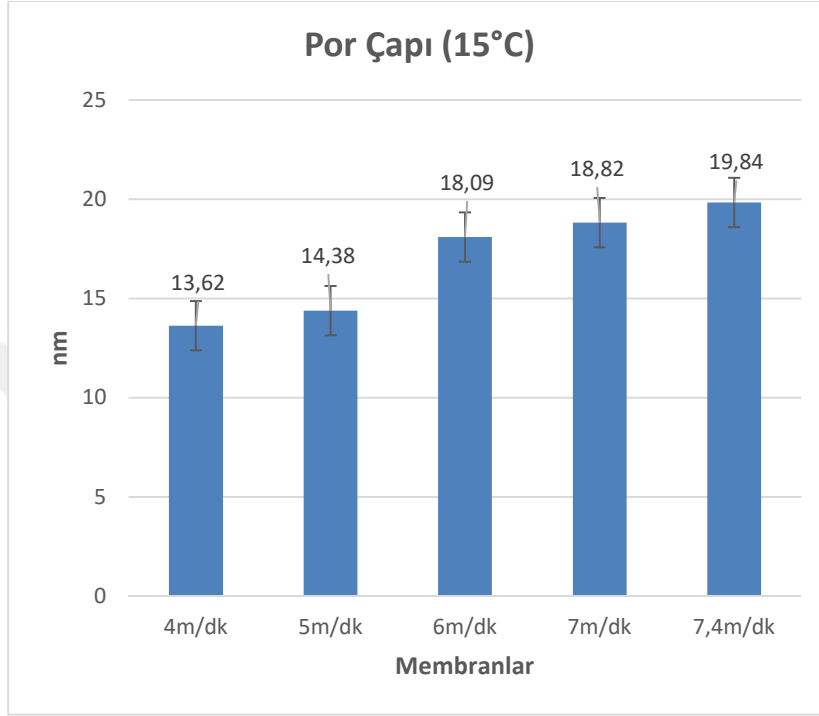


Şekil 4.39 : 25°C’de ve 7,4 m/dk hızla dökülen ters osmoz membranının SEM görüntüsü

25°C’de üretilen ters osmoz membranların yüzey SEM görüntülerine bakıldığında 15°C’ye göre daha büyük makroboşluklar gözlenmektedir. Destek tabakasının üzerine aktif tabaka kaplama esnasında oluşan bu büyük boşluklar daha büyük porların üzerine geldiğinden bu sıcaklıkta diğerine göre büyük olmuştur. Ters osmoz membranların oluşmasında destek tabakası yüzeyinin özelliklerinin etkili olduğu burada da görülmektedir.

4.6 Por çapı sonuçları

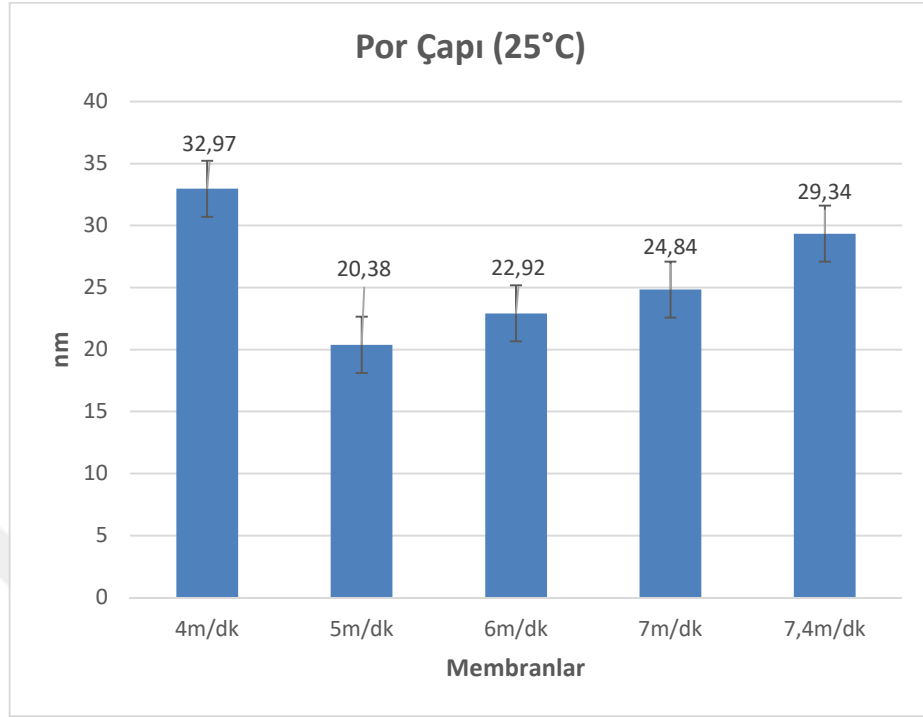
SEM analizlerinden elde edilen yüzey kesit görüntülerinden destek tabakaların farklı yerlerinden ölçüm yapılarak ortalama por çapı hesaplanmıştır. 15 °C’de dökülen membranların ortalama por çapları Şekil 4.40’da gösterilmiştir.



Şekil 4.40 : 15 °C’de dökülen membranların ortalama por çapları.

Membranların por çapları SEM görüntülerinden elde edilen por çapları ölçülerek ortalama por çapları oluşturulmuştur. Grafikten görüldüğü gibi çekme hızı arttıkça por çapı artmıştır. Bunun sebebi az buharlaşma sonucu yüzeyde görülen solvent ve su değişiminin fazla olmasıdır.

25 °C’de dökülen membranların ortalama por çapları Şekil 4.41’de gösterilmiştir.



Şekil 4.41 : 25 °C’de dökülen membranların ortalama por çapları.

Grafikten görüldüğü gibi 25 °C’de dökülen membranlarında da 15 °C’de dökülen destek membranlarında olduğu gibi çekme hızı arttıkça por çapı artmıştır. 4 m/dk çekme hızında küçük bir yükselme görülse de genel olarak çekme hızının artması por çapını arttırmıştır.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

15°C’de dökülen membranlar ve 25°C’de dökülen membranlar kıyaslandığında koagülasyon banyo sıcaklığı arttıkça membran yapısı daha porozlu olmuştur. Bunun sebebi hızlı difüzyon hızı (demixing hızı) por yapısını etkilemiştir. 15°C’de dökülen membranlarda koagülasyon sıcaklığı düştüğünden difüzyon hızı düşmüştür; membran kalınlığı azalmıştır ve daha az finger-like yapılar görülmeye başlanmıştır.

Membranların daha porozlu yapıda olması pürüzlü yüzeyi ve dolayısıyla temas açısını azaltmıştır.

15°C’de dökülen destek tabakalarla 25°C’de dökülen destek tabakalar kalınlık açısından karşılaştırıldığında 15°C’de destek tabakaların daha kalın olduğu görülmektedir. 15°C’de dökülen destek tabakalar incelendiğinde çekme hızı ile kalınlık genel olarak artmış, fakat 25°C’de dökülen destek tabakalarda çekme hızı ile kalınlık arasında düzenli bir bağ kuralamadığı görülmektedir. Destek tabakası kalınlığı membran dökerken ayarlanan bıçak kalınlığıyla bağlantılı olduğundan sıcaklıkla ve çekme hızıyla doğrudan bağlantı kurmak doğru olmayacaktır.

Destek tabakaların geçirgenlik değerlerine bakıldığında 15°C’deki membranların çekme hızı arttıkça geçirgenlik değerlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Öte yandan 25°C’de de çekme hızı arttıkça geçirgenlik değerlerinin arttığı görülmektedir. İki ayrı su sıcaklığındaki destek tabakalar kendi arasında karşılaştırıldığında 15°C su sıcaklığındaki destek tabakaların geçirgenlik değerleri diğerine göre daha fazla olduğu görülmektedir. 15°C’de yüzeydeki porların daha büyük olması su geçirgenliğinin de daha fazla olmasına sebep olabilmektedir.

Destek tabakalarının SEM görüntülerine bakıldığında çekme hızı arttıkça parmaksı yapıların arttığı görülmektedir. Çekme hızı arttıkça artan demixing ile polimer çıkışı hızlı olmuş bu da parmaksı yapının artmasına neden olmuştur. Aynı yorumu sıcaklık artışı için de yapmak doğru olacaktır; sıcaklık artışı suyun kinetik enerjisini dolayısıyla demixing’i artıran bir faktördür.

Destek tabakasının üzerine ince film kaplama yapıldıktan sonra ters osmoz membranların flux değerlerine bakıldığında dökülen membranların çekme hızı arttıkça flux değerlerinin arttığı görülmektedir. TFC kaplama sırasında ara yüzey polimerizasyonunda büyük mikroboşlukların olduğu yerde defectler olmuş olabilir ve bu da akı değerlerini artırmış olabilmektedir. Öte yandan rejection değerlerine bakıldığında 4 m/dk'dan 5 m/dk'ya geçildiğinde küçük bir artış görülse de bir bütün olarak çekme hızı arttıkça rejection değerlerinin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık değerleri kıyaslandığında 15°C'de olan membranlar 25°C'ye göre daha iyi tuz tutunumuna sahiptir dolayısıyla çekme hızı arttığında akı değerleri artsa da tuz tutunumu ters osmoz membranları için çok önemli bir faktör olduğundan, 15°C'de ve 4 m/dk da dökülen membranların tercih edilmesi daha sağlıklı olacaktır. Bu çalışma ortam sıcaklığı ve polimer konsantrasyonu sabit tutularak gerçekleştirilmiştir; başka çalışmalarda bu parametrelerin de etkisi gözetilerek farklı denemeler yapılabilir. Bu çalışma 5 farklı hız ve 2 farklı sıcaklık kullanılarak gerçekleştirilmiştir; bu parametrelerin sayısı artırılarak da çalışma yürütülebilir.

KAYNAKLAR

- Baker, R. W.** (2004). Membrane Technology and Applications, 2nd Edition.
- Çakmakci, M., Baspınar, A., B. Balaban, U., Koyuncu, I. ve Kinaci, C.** (2009). Comparison Of Nanofiltration And Adsorption Techniques To Remove Arsenic From Drinking Water, *Desalination and Water Treatment*, 9, 149-154.
- Debik, E., Kaykioglu, G., Coban, A. ve Koyuncu, I.** (2010). Reuse Of Anaerobically And Aerobically Pre-Treated Textile Wastewater By Uf And Nf Membranes, *Desalination*, Vol. 256, No. 1-3, s. 174-180.
- Dizge, N.** (2011). *Mikrofiltrasyon Membranlarının Kirlenme Özelliklerinin Membran Tipine ve Gözenek Boyutuna Bağlı Olarak Klasik Aktif Çamur Sisteminde İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Eren, B.** (2006). *Boyalı tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımında kullanılan nanofiltrasyon membran proses veriminin yapay sinir ağları (YSA) ile analizi* (yüksek lisans tezi). Sakarya Üniversitesi, Türkiye.
- Fleischer, R.L., Alter, H.W., Furman, S.C., Price, P.B. and Walker, R.M.** (1975). Particle Track Etching, *Science* 172, 225.
- Gingrich, J.E.** (1988). The Nuclepore Story, *The 1988 Sixth Annual Membrane Technology/Planning Conference*, Cambridge, MA.
- Guo, W., Ngo, H.H. and Li, J.** (2012). “A mini-review on membrane fouling”, *Bioresource Technology*, 122, 27-34.
- Guo, W.S., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Van Nguyen, T.B. and Ben Aim, R.** (2006). Influence of bioreaction on a long-term operation of a submerged membrane adsorption hybrid system. *Desalination*, 191(1–3), 92–99.
- Hashaikeh, R., Lalia, B.S., Kochkodan, V. and Hilal, N.** (2013). A Review On Membrane Fabrication: Structure, Properties And Performance Relationship. *Desalination* 326, 77-95.
- Hilal, N., Al-Zoubi H., Darwish, N.A., Mohammad, A.W. and Abu Arabi, M.** (2004). A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy, *Desalination*, 170, 281-308.
- Hilal, N., Khayet, M. And Wright, J.** (2012). Membrane Modification: Technology and Applications.
- Howell, J.A., Sanchez, V. and Field, R.W.** (1993). Membranes In Biprocessing: Theory and Applications. *Springer Science Business Media*, B.V.

- İkiz, Y.** (2009). Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanolif Morfolojisine Etkileri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* Cilt 15, Sayı 3, Sayfa 363-369.
- Kang, G. and Cao, Y.** (2012). Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review, *Water Research*, 46, 584-600.
- Khulbe, K.C., Feng, C.Y. and Matsuura, T.** (2008). Synthetic Polymeric Membranes, Characterization By Atomic Force Microscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Koyuncu, İ.** (2001). *Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi*, Doktora Tezi.
- Koyuncu, İ. and Çakmakci, M.** (2010). "Nanofiltration For Water And Wastewater Treatment", Horizon Press, *Nanotechnology In Water Treatment Applications*.
- Koyuncu, İ., Şengür, R., Türken, T., Güçlü, S. and Paşaoğlu, M.E.** (2015). Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Li, K.** (2001). Membrane Science and Membrane Separation Processes. South Kensington, (Lecture Notes). Imperial College London.
- Mulder, J.** (1996). Basic Principles of Membrane Technology.
- Mulder, M.** (1991). *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Mulder, M.** (1996). *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 13-17, pp. 231.
- Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P. and Hilal, N.** (2010). Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review, *Desalination*, doi: 10.1016/j.desal.2010.11.033.
- Pinnekamp, J and Friedrich, H.** (2003). Membrane technology for wastewater treatment, Aachen university.
- Porter, M.C.** (1974). A Novel Membrane Filter for the Laboratory, Am. Lab. November.
- Qasima, M., Darwisha, N.A., Sarp, S. and Hilal, N.** (2015). Water desalination by forward (direct) osmosis phenomenon: A comprehensive review, *Desalination*, 374, 47-69.
- Sanguanruksa, J., Rujiravanit, R., Supaphol, P. and Seiichi, T.** (2004). Porous Polyethylene Membranes By Template-Leaching Technique: Preparation and Characterization. *Polymer Testing*, 23, 91-99.
- Scott, K.** (1999). Membrane Materials, Preparation and Characterisation, Handbook of Industrial Membranes, Elsevier Science & Technology Books, UK, pp 201.
- Soyhan, H.** (2007). *Seramiklerin Sinterleme Prosesi Süresince Şekil Değişikliklerinin İncelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

Türken, T. (2013). *Gümüş Nanopartiküller İle Kompozit İnce Boşluklu Fiber (Hollow Fiber) Membran Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması* (yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Wienk, I.M. and Boom, R.M. and Beerlage, M.A.M. and Bulte, A.M.W. and Smolders, M. And Strathmann, H. (1996). Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. *Journal of Membrane Science*, 113 (2). pp. 361-371. ISSN 0376-7388.

Url-1:<<http://www.beilsteinjournals.org/bjoc/single/articleFullText.htm?publicI>>, erişim tarihi: 16.02.2017

Url-2:<<http://www.lgwatersolutions.com/images/traditional-tfc-membrane.jpg/>>, erişim tarihi: 17.02.2017





ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Çisil ERİŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 07.02.1991 İzmit / KOCAELİ
E-posta : erisc@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi

DENEYİM:

İTÜ Prof. Dr. Dinçer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi'nde TÜBİTAK 113Y341 Kodlu “Yeni Nesil İleri Osmoz (İO) ve Düşük Basıncılı Ters Osmoz (TO) Desalinasyon Membranlarının Üretilmesi, Modül Haline Getirilmesi ve İçme Suyu Eldesinde Kullanılması” adlı projede araştırmacı olarak görev aldım. (2yıl)