



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMERLERLE YÜZEYİ MODİFİYE EDİLMİŞ
MEMBRANLARIN AKI ve TUZ GİDERİM DAVRANIŞLARI

Merve ARSLAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Ağustos, 2018

İSTANBUL

Bu çalışma, 9.08.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı , Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Atif KOCA
Marmara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Işıl ACAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca çalışmalarına değer katan, bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, beni her daim destekleyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteği ve tecrübesi ile yanımda olan Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI'ya, değerli hocam Prof. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e, birlikte kısa süreli de olsa çalışmaya fırsat bulduğum ve çalışmaktan mutluluk duyduğum değerli arkadaşım Eda Hazal BARAN'a, destek ve yardımlarını esirgemeyen, fikir ve önerileriyle bu süreçte yanımda olan Araş. Gör. Dr. Merve OKUTAN DENİZ'e ve Araş. Gör. Göknur DÖNMEZ'e, geç tanıştığımızı düşündüğüm çok değer verdiğim arkadaşlarım M.Begüm ALANALP'e, Merve DOĞU'ya ve Yeşim CENGİZ'e, her ihtiyaç duyduğumda yanımda olan arkadaşlarım Büşra KAYA ve Derya BOZ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım ve yazım aşamalarımda bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren, her zaman desteğini hissettiğim değerli arkadaşım Ayça ERGÜN'e bu süreçte yanımda olduğu için çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde emekleri çok büyük olan ve her kararımda beni destekleyen canım annem, babam, canımdan çok sevdiğim kardeşime, desteği ve sevgisi ile her daim yanımda olan biricik eşim Adem Cihan ARSLAN'a teşekkür ederim.

Ağustos 2018

Merve ARSLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

| | |
|---|----------|
| ÖNSÖZ | iv |
| İÇİNDEKİLER..... | v |
| ŞEKİL LİSTESİ | viii |
| TABLO LİSTESİ..... | xii |
| SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ | xiii |
| ÖZET | xiv |
| SUMMARY | xvi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL KISIMLAR..... | 4 |
| 2.1. SU..... | 4 |
| 2.2. MEMBRAN | 4 |
| 2.3. MEMBRAN BİLİM VE TEKNOLOJİSİNİN KISA TARİHİ | 6 |
| 2.4. MEMBRAN BİLİM VE TEKNOLOJİSİNİN ÖNEMİ..... | 7 |
| 2.5. MEMBRAN ÇEŞİTLERİ | 7 |
| 2.5.1. İzotropik Membranlar..... | 8 |
| 2.5.1.1. Mikrogözenekli Membranlar | 8 |
| 2.5.1.2. Gözeneksiz, Yoğun Membranlar | 9 |
| 2.5.1.3. Elektrik Yüklü Membranlar | 9 |
| 2.5.2. Anizotropik Membranlar | 9 |
| 2.5.3. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar | 9 |
| 2.5.4. İnce Film Kompozit Membranlar ve Üretim Teknikleri | 10 |
| 2.5.4.1. Ara Yüzey Polimerizasyonu | 11 |
| 2.5.4.2. Daldırarak Kaplama..... | 12 |
| 2.5.4.3. Çok Tabakalı Polielektrolit Adsorpsiyonu..... | 13 |
| 2.5.4.4. Kimyasal Çapraz Bağlama | 14 |
| 2.5.4.5. Plazma Polimerizasyonu | 14 |
| 2.6. MEMBRAN AYIRIM SÜREÇLERİNDEKİ SÜRÜKLEYİCİ KUVVETLER..... | 14 |
| 2.6.1. Konsantrasyon Farklılıklarının Kullanıldığı Membran Süreçleri..... | 15 |
| 2.6.1.1. Pervaporasyon (PV) | 15 |
| 2.6.1.2. Difüzyon Diyalizi (DD)..... | 16 |

| | |
|---|-----------|
| 2.6.1.3. Gaz Ayrımı | 16 |
| 2.6.2. Elektriksel Potansiyel Farklılıklarının Kullanıldığı Membran Süreçleri..... | 18 |
| 2.6.2.1. Elektrodializ (ED)..... | 18 |
| 2.6.2.2. Donnan Diyaliz..... | 19 |
| 2.6.3. Basınç Farklılıklarının Kullanıldığı Membran Süreçleri..... | 20 |
| 2.6.3.1. Mikrofiltrasyon (MF)..... | 21 |
| 2.6.3.2. Ultrafiltrasyon (UF) | 21 |
| 2.6.3.3. Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Osmoz (TO) | 22 |
| 2.7.1. Ters Osmoz Membranları..... | 25 |
| 2.7.2. Ters Osmoz Membranların Modifikasyonu | 26 |
| 2.7.2.1. İnorganik Nanomadde Ekleme | 27 |
| 2.7.2.2. Yüzey Kaplama | 28 |
| 2.8. TABAKALI KAPLAMA (LBL) | 29 |
| 2.9. KLOR DAYANIMI | 31 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM..... | 34 |
| 3.1. KİMYASAL MALZEMELER | 34 |
| 3.2. KULLANILAN KİMYASALLAR HAKKINDA BİLGİ | 35 |
| 3.2.1. Poli(alilamin hidroklorür) (PAH)..... | 35 |
| 3.2.2. Kitosan (CHI) | 35 |
| 3.2.3. Polivinil alkol (PVA)..... | 35 |
| 3.2.4. Gluteraldehit (GA)..... | 36 |
| 3.2.5. Poli(akrilik asit) (PAA) | 36 |
| 3.2.6. Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) | 37 |
| 3.3. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI..... | 37 |
| 3.4. PVA ESASLI MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI..... | 38 |
| 3.5. LBL ÇOK TABAKALI MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI..... | 39 |
| 3.5.1. Daldırma yöntemiyle ters osmoz membranların hazırlanması..... | 39 |
| 3.5.2. Sprey yöntemiyle ters osmoz membranların hazırlanması..... | 40 |
| 3.6. KLOR DAYANIMI DENEMELERİ..... | 40 |
| 3.7. TERS OSMOZ CİHAZI | 41 |
| 3.7.1. Akı Performansı..... | 42 |
| 3.7.2. HPLC Performansı ile İyon Uzaklaştırımı | 42 |
| 3.7.3. Sentetik Deniz Suyundan Ca ⁺² ve Mg ⁺² Uzaklaştırımı | 44 |
| 3.7.3.1. Toplam Sertlik (Ca ⁺² + Mg ⁺²) Tayini..... | 44 |

| | |
|---|------------|
| 3.7.3.2. <i>Kalsiyum ve Magnezyum Miktarlarının Tayini</i> | 44 |
| 3.7.4. Osmotik Basınç | 45 |
| 3.8. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ÇALIŞMALARI | 45 |
| 3.9. YÜZEY TEMAS AÇISI ANALİZLERİ | 46 |
| 3.10. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) | 47 |
| 4. BULGULAR | 48 |
| 4.1. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ | 48 |
| 4.1.1. PVA Esaslı Kompozit Membranlar | 48 |
| 4.1.2. LbL Çok Tabakalı Kompozit Membranlar | 51 |
| 4.2. SEM ANALİZLERİ | 57 |
| 4.2.1. PVA Esaslı Kompozit Membranlar | 58 |
| 4.2.2. LbL Çok Tabakalı Kompozit Membranlar | 61 |
| 4.3. TGA ANALİZLERİ | 63 |
| 4.3.1. PVA Esaslı Kompozit Membranlar | 65 |
| 4.3.2. LbL Çok Tabakalı Kompozit Membranlar | 66 |
| 4.4. TERS OSMOZ PERFORMANSLARI | 70 |
| 4.4.1. PVA Esaslı Kompozit Membranların Akı ve Tuz Giderimi | 70 |
| 4.4.2. LbL Çok Tabakalı Kompozit Membranların Akı ve Tuz Giderimi | 79 |
| 4.5. KLOR DAYANIM PERFORMANSI | 88 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ | 90 |
| KAYNAKLAR | 97 |
| ÖZGEÇMİŞ | 101 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | Sayfa No |
|---|----------|
| Şekil 1.1: LbL metoduyla çok tabaka oluşumu..... | 2 |
| Şekil 2.1: Membran ayırımına ve sürücü kuvvetlere ait şematik gösterim..... | 6 |
| Şekil 2.2: Membran morfolojisine göre membran türlerinin şematik gösterimi..... | 8 |
| Şekil 2.3: İnce film kompozit (TFC) membranın kesit görüntüsü..... | 11 |
| Şekil 2.4: Kompozit membranın ara yüzey polimerizasyonu yoluyla hazırlanmasına ait şematik çizim..... | 12 |
| Şekil 2.5: Daldırarak kaplamanın şematik gösterimi..... | 13 |
| Şekil 2.6: Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi..... | 15 |
| Şekil 2.7: Gözenekli membranlarda gaz ayırma mekanizmasının şematik gösterimi..... | 17 |
| Şekil 2.8: Yoğun membranlarda gaz ayırma mekanizmasının şematik gösterimi..... | 18 |
| Şekil 2.9: Elektrodializ prosesinin şematik gösterimi..... | 19 |
| Şekil 2.10: Basınç derecelenmesinin kullanıldığı membran süreçleriyle ilgili şematik gösterim..... | 20 |
| Şekil 2.11: Osmoz prensibinin şematik gösterimi..... | 23 |
| Şekil 2.12: Ters osmozun şematik gösterimi..... | 23 |
| Şekil 2.13: Selüloz asetat asimetric membranın SEM görüntüsü..... | 26 |
| Şekil 2.14: Doğrusal poliamid membranın kimyasal yapısı..... | 26 |
| Şekil 2.15: Daldırarak kaplama tekniğinin temel aşamaları..... | 29 |
| Şekil 2.16: Çok tabakalı ince bir filmin oluşturulmasının şematik gösterimi..... | 30 |
| Şekil 3.1: PAH kimyasal yapısı..... | 35 |
| Şekil 3.2: Kitosan kimyasal yapısı..... | 35 |
| Şekil 3.3: PVA kimyasal yapısı..... | 36 |
| Şekil 3.4: Gluteraldehit kimyasal yapısı..... | 36 |
| Şekil 3.5: PAA kimyasal yapısı..... | 36 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.6: PSS kimyasal yapısı..... | 37 |
| Şekil 3.7: Kullanılan (a) ultra saf su cihazı ve (b) ultrasonik su banyosu..... | 38 |
| Şekil 3.8: Daldırarak kaplama cihazı. | 40 |
| Şekil 3.9: Ters osmoz cihazı. | 41 |
| Şekil 3.10: Ters osmoz cihazı şematik gösterimi..... | 41 |
| Şekil 3.11: HPLC cihazı ve bölümleri. | 43 |
| Şekil 3.12: Klor iyonuna ait kalibrasyon eğrisi..... | 43 |
| Şekil 3.13: (a) SEM cihazına ait Au kaplama ünitesi (b) SEM cihazı..... | 46 |
| Şekil 3.14: Yüzey temas açısı sistemi. | 46 |
| Şekil 3.15: Termogravimetrik analiz cihazı. | 47 |
| Şekil 4.1: NF-90 desteğin temas açısı görüntüsü. | 49 |
| Şekil 4.2: NF-90 destek üzerine geliştirilen PVA3 filmine ait temas açısı görüntüsü..... | 49 |
| Şekil 4.3: NF-90 destek üzerine geliştirilen PVA4 filmine ait temas açısı görüntüsü..... | 50 |
| Şekil 4.4: NF-90 destek üzerine geliştirilen PVA5 filmine ait temas açısı görüntüsü..... | 51 |
| Şekil 4.5: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/PAA-CNT) ₃₀ filmine ait temas açısı görüntüsü. | 52 |
| Şekil 4.6: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/PAA-CNT) ₆₀ filmine ait temas açısı görüntüsü. | 53 |
| Şekil 4.7: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/PAA-CNT) ₉₀ filmine ait temas açısı görüntüsü. | 53 |
| Şekil 4.8: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH75-CHI25/PAA-CNT) ₃₀ filmine ait temas açısı görüntüsü. | 54 |
| Şekil 4.9: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH25-CHI75/PAA-CNT) ₃₀ filmine ait temas açısı görüntüsü. | 55 |
| Şekil 4.10: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/PSS-CNT) ₃₀ filmine ait temas açısı görüntüsü. | 57 |
| Şekil 4.11: NF-90 ürününe ait (a) 2000x yüzey, (b) 10000x yüzey, (c) 1000x kesit görüntüleri. | 58 |
| Şekil 4.12: %1 PVA %2 GA (Asetonda çözülmüş) içeren kompozit membranın (a) 2000x yüzey (b) 10000x yüzey görüntüleri..... | 59 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.13: PVA3 kodlu membrana ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri. | 60 |
| Şekil 4.14: PVA4 kodlu membrana ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri. | 60 |
| Şekil 4.15: PVA5 kodlu membrana ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri. | 60 |
| Şekil 4.16: NF-90 kodlu ürünün üzerine kaplanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT) ₃₀ filmine ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri..... | 62 |
| Şekil 4.17: NF-90 kodlu ürünün üzerine kaplanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT) ₆₀ filmine ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri..... | 62 |
| Şekil 4.18: NF-90 kodlu ürünün üzerine kaplanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT) ₉₀ filmine ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri..... | 62 |
| Şekil 4.19: Kimyasal işlem görmemiş karbon nanotüpe ait ısıl bozunma eğrisi. | 64 |
| Şekil 4.20: Kimyasal işlem görmüş karbon nanotüpe ait ısıl bozunma eğrisi. | 64 |
| Şekil 4.21: NF-90 destek üzerine geliştirilen PVA3 filmine ait ısıl bozunma eğrisi..... | 65 |
| Şekil 4.22: NF-90 destek üzerine geliştirilen PVA4 filmine ait ısıl bozunma eğrisi..... | 66 |
| Şekil 4.23: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/ PAA-CNT) ₃₀ filmine ait ısıl bozunma eğrisi..... | 67 |
| Şekil 4.24: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/ PAA-CNT) ₆₀ filmine ait ısıl bozunma eğrisi..... | 68 |
| Şekil 4.25: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/PAA-CNT) ₉₀ filmine ait ısıl bozunma eğrisi..... | 68 |
| Şekil 4.26: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH75-CHI25/PAA-CNT) ₃₀ filmine ait ısıl bozunma eğrisi..... | 69 |
| Şekil 4.27: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH25-CHI75/PAA-CNT) ₃₀ filmine ait ısıl bozunma eğrisi..... | 70 |
| Şekil 4.28: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA3 kompozit membranın akı ve Cl ⁻ iyonu uzaklaştırımı. | 72 |
| Şekil 4.29: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA4 kompozit membranın akı ve Cl ⁻ iyonu uzaklaştırımı. | 73 |
| Şekil 4.30: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA5 kompozit membranın akı ve Cl ⁻ iyonu uzaklaştırımı. | 74 |
| Şekil 4.31: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA esaslı membranların karşılaştırmalı akı değerleri..... | 77 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.32: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA esaslı membranların karşılaştırmalı klor uzaklaştırımı değerleri..... | 77 |
| Şekil 4.33: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA5 kompozit membranın Ca^{+2} ve Mg^{+2} uzaklaştırımı değerleri. | 78 |
| Şekil 4.34: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT) ₃₀ kompozit membranın akı ve Cl^- iyonu uzaklaştırımı..... | 81 |
| Şekil 4.35: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT) ₆₀ kompozit membranın akı ve Cl^- iyonu uzaklaştırımı..... | 81 |
| Şekil 4.36: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT) ₉₀ kompozit membranın akı ve Cl^- iyonu uzaklaştırımı..... | 82 |
| Şekil 4.37: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH75-CHI25/PAA-CNT) ₃₀ kompozit membranın akı ve Cl^- iyonu uzaklaştırımı..... | 83 |
| Şekil 4.38: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH25-CHI75/PAA-CNT) ₃₀ kompozit membranın akı ve Cl^- iyonu uzaklaştırımı..... | 84 |
| Şekil 4.39: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH50-CHI50/PSS-CNT) ₃₀ kompozit membranın akı ve Cl^- iyonu uzaklaştırımı..... | 85 |
| Şekil 4.40: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH-CHI/PAA-CNT) ₃₀ kompozit membranların harman oranlarının basınca bağlı olarak akı değişimine etkisi. | 86 |
| Şekil 4.41: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH-CHI/PAA-CNT) ₃₀ kompozit membranların harman oranlarının basınca bağlı olarak klor uzaklaştırımına etkisi. | 86 |
| Şekil 4.42: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH-CHI/PAA-CNT) _n (n= 30,60,90) kompozit membranların tabaka sayısı değişiminin akı üzerindeki etkisi..... | 87 |
| Şekil 4.43: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH-CHI/PAA-CNT) _n (n= 30,60,90) kompozit membranların tabaka sayısı değişiminin klor uzaklaştırımına etkisi. | 87 |
| Şekil 4.44: Sodyum hipoklorit sonrası kompozit membranların akı performansı. | 89 |
| Şekil 4.45: Sodyum hipoklorit sonrası kompozit membranların klor uzaklaştırımı performansı..... | 89 |
| Şekil 5.1: En iyi performansa sahip olan kompozit membranların akı değerleri..... | 90 |
| Şekil 5.2: En iyi performansa sahip olan kompozit membranların klor uzaklaştırımı değerleri..... | 90 |

TABLO LİSTESİ

| | Sayfa No |
|--|-----------------|
| Tablo 3.1: Kimyasal Malzemeler. | 34 |
| Tablo 3.2: PVA esaslı kompozit membranların bileşimi..... | 38 |
| Tablo 4.1: PVA Esaslı Kompozit Membranların Akı ve Tuz Giderim Değerleri..... | 71 |



SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ

| Simgeler | Açıklama |
|------------------------------|---------------------------|
| J | : Akı |
| V | : Permeat Hacmi |
| A | : Membran Alanı |
| Δt | : Süre |
| θ | : Temas Açısı |
| m | : Molalite Konsantrasyonu |
| π | : Osmotik Basınç |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|--------------------|--|
| CHI | : Kitosan |
| CNT | : Karbon Nanotüp |
| GA | : Gluteraldehit |
| HPLC | : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi |
| LbL | : Tabakalı Kaplama (Layer by Layer) |
| LMH | : L/m ² .h |
| PAA | : Poli(Akrilik Asit) |
| PAH | : Poli(Alilamin Hidroklorür) |
| PSS | : Poli(4-stiren sülfonik asit) Sodyum Tuzu |
| PVA | : Polivinil Alkol |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SDS | : Sentetik Deniz Suyu |
| TGA | : Termogravimetrik Analiz |
| TO | : Ters Osmoz |

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMERLERLE YÜZEYİ MODİFİYE EDİLMİŞ MEMBRANLARIN AKI VE TUZ GİDERİM DAVRANIŞLARI

Merve ARSLAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Nüfus oranının artması, yaşam standartlarının yükselmesi, endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin yaygınlaşması gibi nedenlerle daha fazla temiz suya ihtiyaç duyulmaktadır. Nehirlerden ve yeraltı sularından temin edilen temiz su kaynakları sınırlı olmakla birlikte hızla tükenmektedir. Bu nedenle, son dönemlerde membran arıtım yöntemlerine büyük ilgi gösterilmektedir. Günümüzde mevcut yöntemler arasında Ters Osmoz (TO), elde ettiği arıtım performansı açısından en ekonomik tuzdan arındırma işlemi olarak kabul edilmektedir. Ancak Ters Osmoz kapsamında kullanılan membranların akı ve tuz giderim davranışlarının geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu tez kapsamında, ticari membranların (NF-90) yüzeyi polimerler ile modifiye edilerek TO arıtma performanslarının geliştirilmesi hedeflenmektedir. bu kapsamda, iki farklı yaklaşımla ticari desteğin yüzeyi modifiye edilmiştir. Birinci yaklaşımda, polivinil alkol (PVA) esaslı çapraz bağlanmış kompozit membranlar hazırlanmıştır. Çapraz bağlanma ile membranın mekanik dayanımının arttırılması, şişmesinin azaltılması, membranın seçiciliğinin geliştirilmesi ve çapraz bağlayıcı miktarına bağlı olarak yüksek akı sağlanması hedeflenmektedir. Diğer yaklaşımda ise , pratik bir membran hazırlama yöntemi olan Layer by Layer (LbL-Çok Tabakalı Kaplama) ile polielektrolit filmler NF-90 ticari ürünün yüzeyine kaplanmıştır. Bu kapsamda, pozitif yüklü polielektrolitler olarak farklı oranlarda poli(alilamin hidroklorür) (PAH) ve kitosan (CHI) harman kaplama çözeltileri kullanılmıştır. Negatif yüklü polielektrolit çözeltileri olarak, akıyı iyileştirmek üzere kullanılan karbon nanotüp (CNT)

içeren poli(akrilik asit) (PAA) veya polistiren sülfonik asit (PSS) kullanılmıştır. Her iki yöntem sonucu elde edilen kompozit yapıları membranların TO prosesinde akı ve iyon uzaklaştırımı performansları belirlenmiş olup, ısı dayanımı ve morfolojisi ise sırasıyla TGA (Termogravimetrik Analiz), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve Yüzey Temas Açısı analizleriyle incelenmiştir.

Sonuç olarak, PVA esaslı çapraz bağlanmış kompozit membranların artan çapraz bağlayıcı miktarlarıyla akı değerlerinin orijinal ticari ürünlere göre düştüğü, buna karşın monovalent Cl⁻ ve divalent Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının uzaklaştırımları artarak %90 seviyelerine çıktığı tespit edilmiştir. Tez kapsamında LbL yöntemi ile hazırlanan kompozit membranlardan (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀ membranının en üstün arıtma performansını (akı ve iyon uzaklaştırımı) gösterdiği tespit edilmiştir. Bahsedilen membranın akı değerinin 14,5 L/m².h (LMH)'a ve Cl⁻ iyonu uzaklaştırımının %92,6 değerine ulaştığı belirlenmiştir. Tez kapsamında uygulanan her iki yaklaşımla da ticari destek yüzeyinin modifiye edilmesiyle hazırlanan kompozit membranların, ters osmoz uygulaması için hedeflenen 10 LMH akı değerine ve %90 üzerinde mono/divalent iyon uzaklaştırımına ulaştıkları ve alternatif membran yapıları olarak değerlendirilebilecekleri sonucuna varılmıştır.

Ağustos 2018, 118. sayfa.

Anahtar kelimeler: LbL, Membran, Ters Osmoz (TO), Yüzey Modifikasyonu

SUMMARY

M.Sc. THESIS

FLUX AND SALT REMOVAL BEHAVIOURS OF THE SURFACE MODIFIED MEMBRANES BY POLYMERS

Merve ARSLAN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

More clean water is needed for reasons such as increasing population ratio, rising living standards and widespread industrial and agricultural activities. The clean water resources from rivers and spring waters are limited and are rapidly depleting. For all these reasons, there has been great interest in membrane filtration methods in recent periods. Among the methods available today, Reverse Osmosis (RO) is regarded as the most economical desalination process considering its purification performance. However, flux and salt removal behaviors of the membranes used in Reverse Osmosis are required to be improved.

In this thesis, it is aimed to improve RO purification performance by modifying the surface of commercial membranes (NF-90) with polymers. In this respect, the surface of NF-90 was modified with two different approaches. In the first approach, polyvinyl alcohol (PVA) based cross-linked composite membranes were prepared. Cross-linking is aimed to increase the mechanical strength of the membrane, to reduce swelling, to improve membrane selectivity and to provide high flux depending on the cross-linker amount. In another approach, polyelectrolyte films were coated on the surface of the commercial product NF-90 by Layer by Layer (LbL-Multilayer Coating) which is a practical membrane preparation method. Poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and chitosan (CHI) blend coating solutions were used as positively charged polyelectrolytes at different ratios. Poly(acrylic acid) (PAA) or polystyrene sulphonic acid (PSS) containing carbon nanotube (CNT), which is used to improve the flow, was used as

negatively charged polyelectrolyte solutions. Flux and ion removal performances of the composite membranes obtained by both methods and were determined in RO process. Thermal resistance and morphology were investigated by TGA (Thermogravimetric Analysis), SEM (Scanning Electron Microscopy) and Surface Contact Angle analyses, respectively.

As a result, it has been found that the flux values of PVA based crosslinked composite membranes were lowered compared to the original commercial products with the increment in the of cross-linker amount, whereas the removal of monovalent Cl^- and divalent Ca^{+2} and Mg^{+2} ion removals increased up to 90% levels. Within the scope of the thesis, (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀ membrane prepared by the LbL method showed the highest purification performance (flux and ion removal) among the composite membranes. It was determined that the flux value of this membrane reached 14.5 L/m².h (LMH) and 92.6% of the Cl^- ion removal. In both approaches, the composite membranes prepared by modifying the commercial support surface reached 10 LMH flux value for reverse osmosis application and reached mono/divalent ion removal of over 90%, and they were evaluated as alternative membrane structures.

August 2018, 118 pages.

Keywords: LbL, Membrane, Reverse Osmosis (RO), Surface Modification

1. GİRİŞ

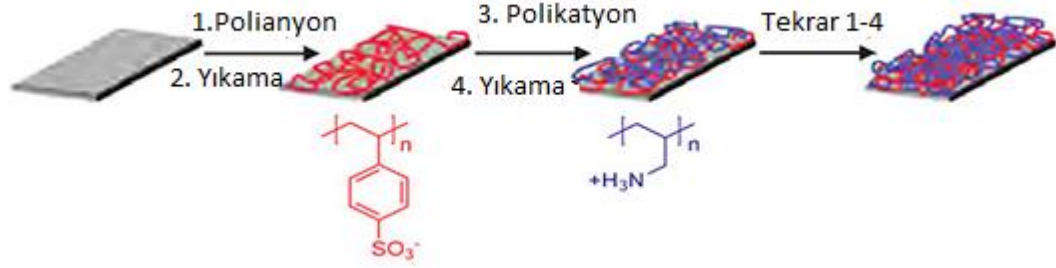
Yeryüzünde bulunan suların yaklaşık olarak %97'si deniz suyu, %2'si ise buzullarda yer almaktadır. Günümüzde taze su, dünyada mevcut olan toplam suyun %0,5'inden daha azını oluşturmaktadır [1]. 1950'lerin başında Hassler, McCutcheon ve arkadaşlarının California Üniversitesi'nde suyu tuzdan arındırma teorileri üzerine; deniz suyu, tuzlu su ve atık su gibi alternatif kaynaklardan içme suyu üretmek için membranları kullanmaya çalışmışlardır. Su ihtiyacının aşılması ve alternatif su kaynaklarının arındırılması için (temiz içme suyu eldesi için) membran esaslı yöntemler araştırılmaya devam edilmektedir [2].

Membran malzemeleri, kimyasal yapısı ve üretim sürecine göre büyük farklılıklar gösterse de, membran üretiminde ana hedefler her zaman benzer olmaktadır. İdeal bir membranın yüksek akı, yüksek iyon uzaklaştırımı ve yeterli mekanik dayanım özelliklerini taşıması gerekmektedir. Sıralanan bu özelliklerden ilk ikisi çoğunlukla birbirine tezat davranış göstermektedir. Yüksek oranda iyon uzaklaştırımı ancak küçük gözeneklere sahip bir membran kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir [3]. Farklı sürükleyici kuvvetlerin (konsantrasyon farklılıkları, basınç farklılığı ve elektrik potansiyelindeki farklılıklar) etkisi ile mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (TO), elektrodializ (ED), gaz ayırma (GA) ve pervaporasyon (PV) gibi membran prosesleri gerçekleştirilmektedir.

Son dönemlerde su arıtımında yaygın olarak kullanılan proseslerden biri ters osmoz prosesidir. TO prosesinde kullanılan membranlar, selüloz asetat (CA) ve aromatik poliamid gibi polimerik malzemelerden olup destek malzemesi polisülfon veya çeşitli poliamid türlerinden hazırlanmaktadır [4]. TO prosesinde kullanılmak için ince film kompozit (TFC) membranlar kirlenmeye dayanıklı, geniş bir pH çalışma aralığı ve oksidantlara karşı kararlı olmasından dolayı tercih edilmektedir [5].

Membran bilimi ve teknolojisi için membranların yüzey modifikasyonu önemli bir konu haline gelmiştir. Membran yüzey modifikasyonunun asıl amacı; pürüzlülük, yüzey enerjisi, yüzey yükü, hidrofilitiklik, biyouyumluluk ve işlevsellik gibi yüzeyin özelliklerini değiştirerek membranların performansını iyileştirmektir. Yüzeyi modifiye edilmiş membranlar, membran teknolojisinin daha da geliştirilmesi için önemli bir yaklaşım olmuştur [6]. Bu kapsamda pek çok polimer, yüzey modifikasyonu için kullanılmaktadır. Diğer bir yaklaşım da yüzey

modifikasyonu için kullanılan bir yöntem olan Layer by Layer (tabakalı kaplama-LbL) ile yüzey hidrofilik ve biyouyumlu hale gelmektedir. Bu yöntemde, bir destek üzerinde bir polikasyon ve bir polianyon elektrostatik etkileşim sonucu dönüşümlü olarak biriktirilmektedir. LbL'nin avantajlarından biri de yüksek su akışı sağlamak için film kalınlığının nanometre ölçeğinde kontrol edilebilmesidir [7]. Şekil 1.1'de LbL metoduyla çok tabaka oluşumu için örnek bir resim gösterilmektedir [8].



Şekil 1.1: LbL metoduyla çok tabaka oluşumu.

Tez kapsamında; yukarıda bahsedilen temiz su ihtiyacını sağlayabilecek membran isterlerinin sağlanabilmesi amacı ile NF-90 ticari membranın yüzeyi iki farklı yaklaşımla modifiye edilerek hazırlanan kompozit yapıli membranların ısıli, morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve ters osmoz (TO) koşullarında arıtım performansı incelenmiştir.

Birinci yaklaşımda; ticari ürün yüzeyinin suda çözünebilen polivinil alkol (PVA) ile kaplanmasını takiben gluteraldehit (GA) çapraz bağlayıcısı ile yüzeyde oluşan aktif tabakanın çapraz bağlanması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda polimer çözeltisinin konsantrasyonunu ve kullanılan çapraz bağlayıcı reaktifin polimere molar oranı değiştirilerek TO koşulları altında arıtım performansı üzerine etkileri irdelenmiştir.

İkinci yaklaşımda; Layer-by-Layer (LbL) tekniği ile çok tabakalı kompozit membranlar grubumuzda ilk defa spreyleme yöntemi ile ticari NF-90 üzerinde hazırlanmıştır. Hazırlanan LbL çok tabakalı kompozit membranların yüzey özellikleri ve ısıli dayanımları sırasıyla temas açısı analizi, SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) ve TGA (Termogravimetrik Analiz) ile incelenmiştir.

Bu amaçla,

- PVA esaslı GA ile çapraz bağlanmış kompozit membranlar hazırlanmıştır.
- Hazırlanan PVA esaslı kompozit yapıları membranların karakterizasyonlarının ve TO arıtım performanslarının belirlenmesinin yanı sıra PVA5 kodlu ürünün sentetik deniz suyundan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarını uzaklaştırma performansı incelenmiştir.
- Katyonik polielektrolit olarak PAH, CHI; anyonik polielektrolit olarak karbon nanotüp (CNT) içeren PAA ve PSS kullanılmış ve 30,60 ve 90 çift tabakalı LbL kompozit membranlar hazırlanmıştır.
- Hazırlanan tüm kompozit membranların akı ve klor iyon uzaklaştırmaları 1000 ppm NaCl çözeltisinden TO sisteminde test edilmiştir.
- Hazırlanan PVA esaslı ve CNT içeren LbL çok tabakalı kompozit membranların klor dayanımlarına ait öncü denemeler gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmalarında, PVA esaslı kompozit membranların akı değerlerinin 10 LMH'ın altında kaldığı fakat PVA3 ve PVA4 kodlu ürünlerin iyon uzaklaştırma değerlerinin 40 bar basınç altında %100 olduğu tespit edilmiştir. PVA5 kodlu ürünün ise aynı koşullar altında akı değeri 7,6 LMH; Ca^{+2} ve Mg^{+2} uzaklaştırmaları %90'nın üzerinde ve Cl^- geri çevriminin ise yaklaşık %89 olduğu belirlenmiştir. NF-90 ticari destek üzerinde LbL tekniği ile hazırlanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT) 30,60 ve 90 çift tabakalı LbL kompozit membranların, Cl^- iyonu uzaklaştırımının %92,6 değerine ulaştığı ve en yüksek akı değerinin 14,5 L/m²h (LMH) olduğu tespit edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. SU

Dünyadaki birçok ülke, doğal temiz su sıkıntısı çekmektedir. Nüfus oranlarının artması ve yaşam standartlarının yükselmesinin bir sonucu olarak, endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin yaygınlaşmasıyla birlikte, daha fazla miktarda temiz suya ihtiyaç duyulmaktadır. Nehirlerden ve yeraltı sularından temin edilen temiz su kaynakları şu anda sınırlı bulunsa da bu kaynaklar birçok yerde endişe verici bir oranda giderek tükenmektedir.

Okyanuslar dünyanın büyük su deposunu temsil etmektedirler. Yeryüzü suyunun yaklaşık %97'si deniz suyu, %2'si ise buzullarda bulunmaktadır. Mevcut taze su, dünyanın toplam suyunun %0,5'inden daha azını oluşturmaktadır. Bol miktarda tatlı su rezervi yeryüzü altında bulunmasına karşın bunların çoğu erişilebilir için çok derinde yer almaktadır. Ek olarak, deniz suyu, insan tüketimi, endüstriyel ve tarımsal kullanımlar için yüksek miktardaki tuz içeriği nedeniyle uygun değildir. Bu sebeple, tuzun deniz suyundan uzaklaştırılması gerekmektedir. Desalinasyon (tuzsuzlaştırma) işlemi ile deniz suyu önemli bir temiz su kaynağı haline gelmiştir [1].

2.2. MEMBRAN

"Membran" kelimesinin birçok tanımı bulunmaktadır. Son 20 yılda ilgili teknik literatürden seçilen üç tanım şu şekildedir. Avrupa Membran Topluluğu "İki fazı birbirinden ayıran ve fazlar arasındaki maddenin taşınmasına aktif veya pasif bir bariyer görevi yapan ara bir fazdır." şeklinde tanımlarken, Twente Üniversitesi'nden Prof. Heine Strathmann "İki homojen fazı ayıran ve farklı kimyasal bileşenlerin taşınmasını çok özel bir biçimde etkileyen bir ara fazdır." şeklinde, Prof. George Solt, Cranfield ise "Bir maddenin diğerlerinden daha kolay geçebildiği, böylece bir ayırma sürecinin temelini oluşturduğu bir malzemedir." şeklinde tanımlamaktadır.

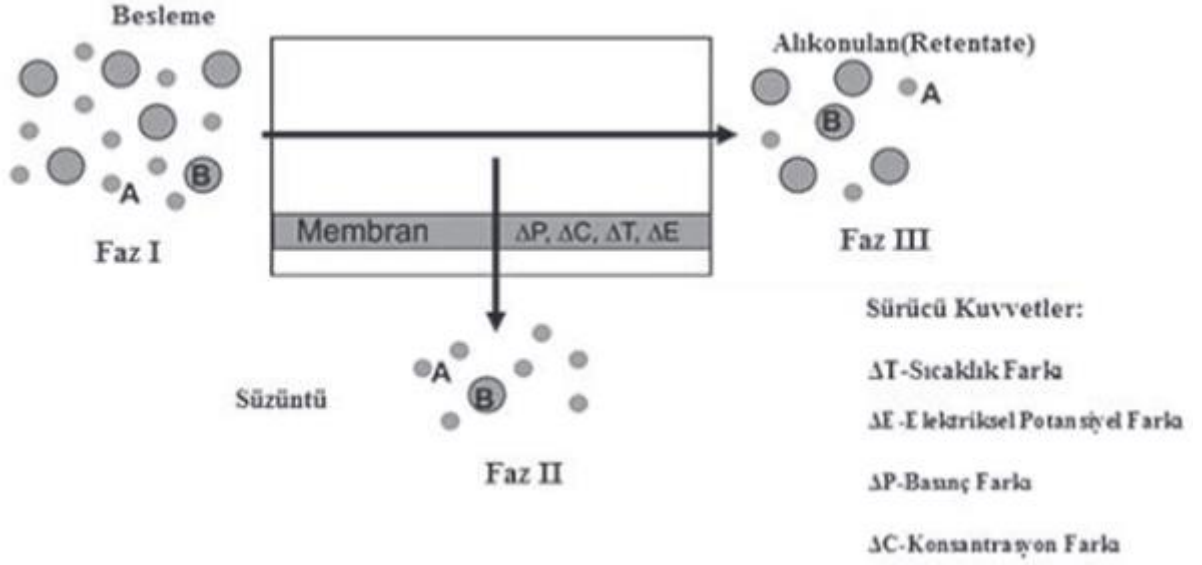
Membran malzemeleri, kimyasal yapısı ve üretim sürecine göre büyük farklılıklar gösterse de, membran üretiminde ana hedefler her zaman benzer olmaktadır. İdeal bir membranın aşağıdaki hedef özellikleri taşıması beklenmektedir.

- Yüksek akı değeri,
- Yüksek seçicilik,
- Yeterli mekanik dayanım.

Hedef özellikler arasındaki ilk iki kriter birbirine zıt davranış göstermektedir. Yüksek oranda seçicilik normalde ancak küçük gözeneklere sahip bir membran kullanılarak ve böylece doğal olarak yüksek hidrolik direnç (diğer bir ifadeyle düşük geçirgenlik) durumunda elde edilebilmektedir. Ayrıca geçirgenlik, gözenek yoğunluğunun artmasıyla da artmaktadır. Herhangi bir membran malzemesi için optimum bir fiziksel yapı aşağıdaki gibi olmalıdır [3] :

- Membran malzemesinin ince aktif bir tabakaya sahip olması ve
- Yüksek gözenekliliğe ve dar bir gözenek boyutu aralığı olması.

Membranla ayırım süreçlerinde membrandan ayrılan bir süzüntü (permeat) ve süzülme-yen kısım (retentate) bulunmaktadır. Bu ayırma işlemi çeşitli sürücü kuvvetler tarafından yapılmaktadır. Şekil 2.1’de bir membran yapısındaki ayırım ve önemli olan sürücü kuvvetler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Membran ayırımına ve sürücü kuvvetlere ait şematik gösterim.

2.3. MEMBRAN BİLİM VE TEKNOLOJİSİNİN KISA TARİHİ

Membran bilimi; kimya, biyoloji, fizik ve mühendislik de dahil olmak üzere birçok alandan yararlanmaktadır. 1748'te Nollet'in "osmoz" terimini türetmesine neden olan diyafram yoluyla su geçirme çalışmaları membran yaklaşımının başlangıcına bir örnek olarak gösterilmektedir [9]. 1900'lerin başına kadar yapılan çalışmalar, ideal sıvı ve gaz sistemlerinde bariyer ve ara yüz sistemleri ile temel olayların aydınlatılmasını kapsamaktadır.

Membranlar, taşınım proseslerini (difüzyon, osmoz, diyaliz vb.) çalışmak için model sistemler olarak kullanılmış, sonrasında ise çalışmalar membran taşınımını ve gelişmekte olan membran teknolojisini anlamaya odaklanmıştır [10-12].

Membran teknolojisi son yüzyılda oldukça gelişme göstermiş olup kolloidon (nitroselüloz) ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranları 1900'lerin başında laboratuvar amaçlı ayırım çalışmaları için ticari olarak üretilmiştir. 1940'larda daha önce temel araştırmalarda kullanılan ticari iyon değişim membranların geliştirilmesi önem kazanmış, bunu takiben 1952'de ilk başarılı elektrodializ tesisi açılmıştır [13]. Bu süre zarfında, selüloz asetat membranlar ortaya çıkmış, 1959'da selüloz asetat filmlerinin su desalinasyonu (tuzsuzlaştırma) yapabileceği gösterilmiştir. 1963'te, Loeb ve Sourirajan bugüne kadar yaygın olarak kullanılan faz ayırma tekniği ile anizotropik ters osmoz selüloz asetat membranlarını geliştirerek su desalinasyonunda kullanılabileceğini ispatlamışlardır. Bu gelişmeden yaklaşık olarak on yıl sonra, Cadotte, ara

yüzey (ince film) kompozit membranları geliştirmiştir. 1979 yılına gelindiğinde, ilk ters osmoz deniz suyu desalinasyon tesisi açılmıştır. Takiben 1982’de ilk pervaporasyon tesisi tasarlanarak uygulamaya başlanmıştır [14]. Bu gelişmeler hem bilimsel hem de teknolojik olarak modern membran bilim ve teknolojisinin temellerini oluşturmaktadır.

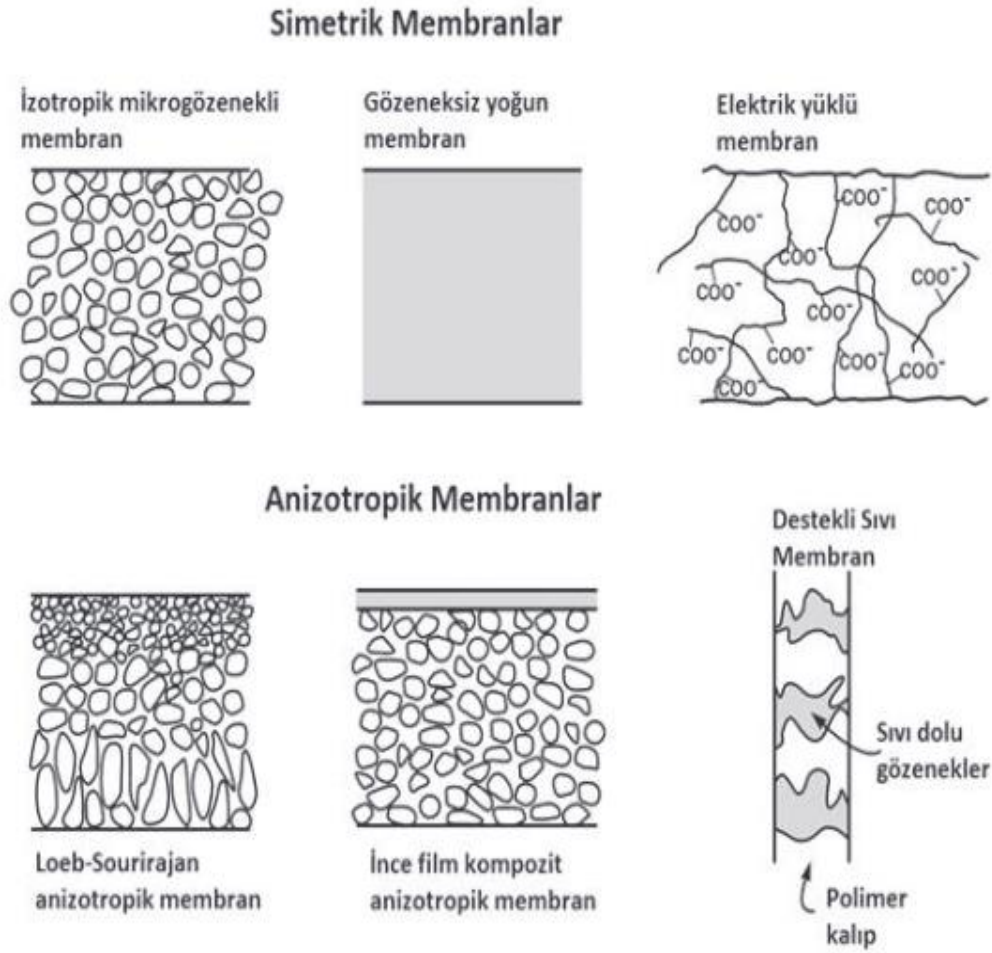
2.4. MEMBRAN BİLİM VE TEKNOLOJİSİNİN ÖNEMİ

Polimer bilimindeki hızlı gelişmelerin ardından, II. Dünya Savaşı sırasında Avrupa’da içme suyu kaynaklarının kirlenmesine ve temiz su talebinin artışına bağlı olarak membran bilim ve teknolojisinin gelişimi hız kazanmıştır. Kaliforniya gibi kurak bölgelerde hızlı nüfus artışı da Amerika’da “tuzlu su dönüşümü” çalışmalarına ağırlık verilmesine sebep olmuştur. 1950’lerin başlarında Hassler, McCutcheon ve diğerlerinin UCLA’da (California Üniversitesi, Los Angeles) sentetik membranlarla suyu tuzdan arındırabilme teorileri üzerine, araştırmacılar alternatif kaynaklardan içme suyu üretmek için membranları kullanmaya çalışmışlardır. Günümüzde, su darboğazının aşılması ve temiz içme suyu eldesi için deniz suyu, tuzlu su ve atık su gibi alternatif su kaynaklarının arındırılması için membran temelli yöntemler araştırılmaya devam edilmektedir [2].

Günümüzde membran teknolojisi ağırlıklı olarak, ön arıtmada (mikrofiltrasyon), çözülmüş metallerin ve organik moleküllerin sudan uzaklaştırılması için (nanofiltrasyon) ve deniz suyunu tuzdan arıtmada (ters osmoz) yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran teknolojileri en çok tıp alanında ve su arıtımında uygulanırken, farklı uygulama alanları için membran geliştirilmeye devam etmektedir [2].

2.5. MEMBRAN ÇEŞİTLERİ

Membranlar genellikle kullanılan malzemelerin niteliğine, membran morfolojisine, hazırlama yöntemine, ayırma rejimine ve süreçlerine göre sınıflandırılmaktadırlar [15]. Şekil 2.2’de membran türlerinin şematik olarak gösterimi yer almaktadır [13].



Şekil 2.2: Membran morfolojisine göre membran türlerinin şematik gösterimi.

2.5.1. İzotropik Membranlar

Şekil 2.2’de gösterildiği üzere izotropik membranlar üç kısma ayrılmaktadır. Bunlar;

2.5.1.1. Mikrogözenekli Membranlar

Mikrogözenekli bir membran, yapı ve işlev açısından konvansiyonel bir filtreye çok benzemektedir. Bu membranlar katı ve rastgele dağıtılmış oldukça boşluklu, birbirine bağlı gözeneklere sahiptirler. Fakat, bu gözenekler konvansiyonel bir filtredekinden farklı olup çapı yaklaşık 0,01 ila 10 μm arasındadır. Çözeltilerin mikro gözenekli membranlarla ayrılması temel olarak moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonu olarak değerlendirilmektedir [13].

2.5.1.2. Gözeneksiz, Yoğun Membranlar

Gözeneksiz, yoğun membranlar; basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel gradyanının (derecelenmesinin) itici kuvveti altında ayrılacak türlerin difüzyon yoluyla taşınması için yoğun bir filmden oluşmaktadır. Bu tür membranlar ayrılacak türlerin, membranın malzemesindeki çözünürlükleri önemli ölçüde farklıysa, benzer boyuttaki türlerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Bu kapsamda gaz ayırımı, pervaporasyon ve ters osmoz ayırım süreçleri için yoğun membranlar kullanılmaktadırlar [13].

2.5.1.3. Elektrik Yüklü Membranlar

Elektrik yüklü membranlar yoğun ve mikrogözenekli yapıda olabilirler. Ancak bu membran tipleri genellikle gözenek duvarları sabit pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşıyan, çok ince mikrogözenekli yapıdadır. Bu membranlarla ayırım, çözeltilerdeki iyonların yükü ve konsantrasyonundan etkilenmektedirler. Örneğin, yüksek iyonik kuvvetin söz konusu olduğu çözeltilerde tek değerlikli iyonlar iki değerlikli iyonlardan daha zayıf biçimde tutulmaktadır. Elektrodializde elektrolit çözeltilerinin ayırım süreci için elektrik yüklü membranlar kullanılmaktadır [13].

2.5.2. Anizotropik Membranlar

Anizotropik membranlar çok daha kalın, gözenekli bir destek tabakası üzerinde son derece ince bir aktif katmana sahiptirler. Aktif tabaka ve destek tek bir işlemle veya birbirlerinden ayrı olarak oluşturulabilmektedir. Kompozit membranlarda ise tabakalar genellikle farklı polimerlerden hazırlanmakta olup membranın ayırım performansı ve akı miktarı aktif tabaka tarafından belirlenmektedir. Anizotropik membranlar için destek tabakası, mekanik bütünlük sağlanması fonksiyonunu yerine getirmektedir. Anizotropik membranlar tarafından sağlanan yüksek akıya bağlı olarak birçok ticari uygulamada bu membranlar kullanılmaktadır [13].

2.5.3. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar

Mikro gözenekli membranların özel bir sınıfı olan seramik membranlar, üstün çözücü direnci ve yüksek ısı kararlılık gerektiren ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Hidrojenin gaz karışımlarından ayrılması için yoğun metal membranlar,

özellikle de paladyum membranlar kullanılmakta olup taşıyıcı-kolaylaştırılmış nakliye işlemleri için destekli sıvı membranlar geliştirilmektedir [13].

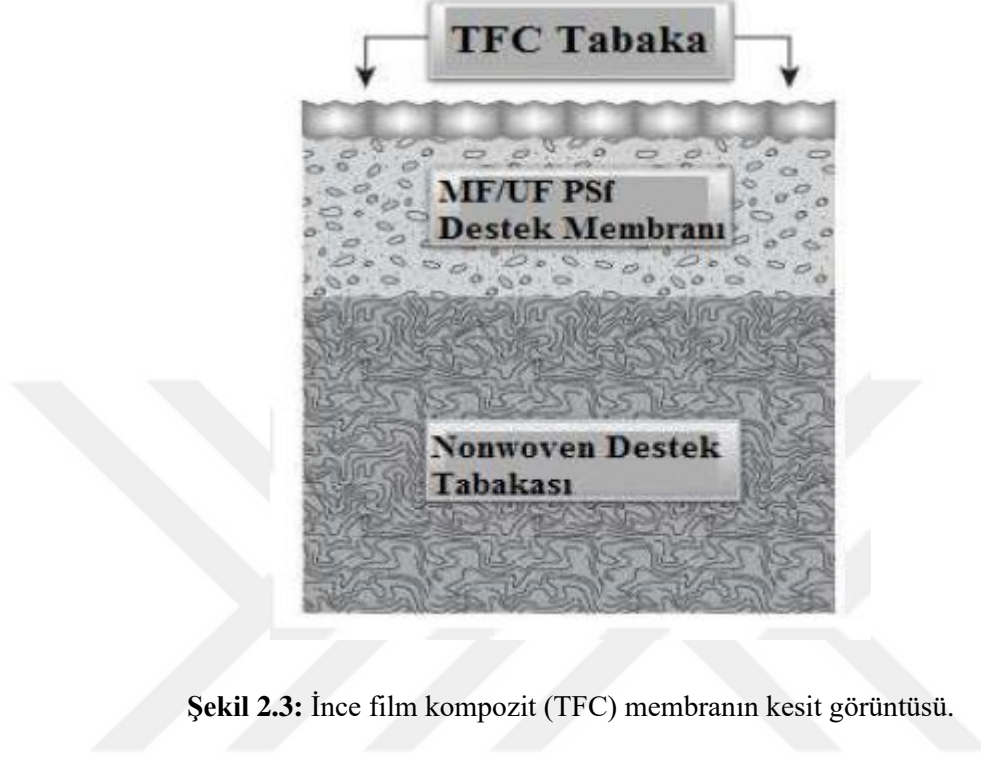
2.5.4. İnce Film Kompozit Membranlar ve Üretim Teknikleri

Son on yılda, tuzsuzlaştırma (desalinasyon) tekniği temiz su eldesi için önemli bir alternatif kaynak haline gelmiştir. Yıllar boyunca nüfustaki artışa bağlı olarak, günlük ihtiyaçlar için talep edilen taze ve temiz su talebi de artış göstermiştir. Bu nedenle, birçok ülke, artan su talebini karşılamak için sınırlı temiz su kaynaklarına ek olarak deniz suyundan temiz su eldesi için tuzdan arındırma işlemini gerçekleştirmeye başlamıştır. Mevcut tuzdan arındırma tekniklerinden ters osmoz (TO), dünya çapında yaygın olarak kullanılan en etkin yöntem olup yüksek arıtma performanslı TO membranının sentezi hem geçmişte hem de günümüzde desalinasyon alanındaki öncelikli araştırma konularından birisi olmuştur.

Mevcut membranlar arasında ince film kompozit (TFC) membranlar tuzsuzlaştırma için en uygun sınıflardan biri olarak kabul edilmektedir. Bu membranlar tipik asimetric membranlara göre daha düşük enerji tüketimiyle hem seçiciliğe hem de akıya neden olmaktadır [16]. Genel olarak gözenekli bir destek üzerinde oluşturulan çok ince bir poliamid (PA) aktif katmanın özelliği TFC membranının niteliğini oluşturmaktadır. İnce film kompozit membranın kesit görüntüsü Şekil 2.3'te gösterilmektedir [18]. Buna göre TFC aktif tabaka kalınlığı $<0,2 \mu\text{m}$ ve içsel boşluk boyutu $<0,5 \text{ nm}$ 'dir. 1963 yılında Loeb ve Sourirajan, ilk asimetric membranı selüloz asetat kullanarak geliştirmişler ve beslemedeki sodyum klorürün (NaCl) %98'ini uzaklaştırabilmişlerdir. Bununla birlikte, selüloz asetat membranın pH hassasiyetinin artması ve sıcaklık dayanım toleransının düşük olması gibi kendi sınırlamaları bulunmaktadır [16]. Fakat TFC membranlarının yukarıda belirtilen birkaç önemli avantajı, onları diğer membran türlerine göre ticari pazarda çok daha rekabetçi tutmaktadır. TFC membranın her tabakasının (üst seçici tabaka ve gözenekli alt tabaka), mükemmel mekanik mukavemet ve sıkıştırma direnci sunarken, hedeflenen seçicilik ve geçirgenliği elde etmek üzere bağımsız olarak kontrol ve optimize edilebileceği belirtilmektedir.

Ticari olarak erişilebilir ince film kompozit yapıları membranların üretiminde kullanılan ara yüzey polimerizasyonu tekniği haricinde, bir destek membranının üzerine ultra ince bir bariyer aktif tabaka uygulamak için daldırarak kaplama, plazma polimerizasyonu, kimyasal çapraz

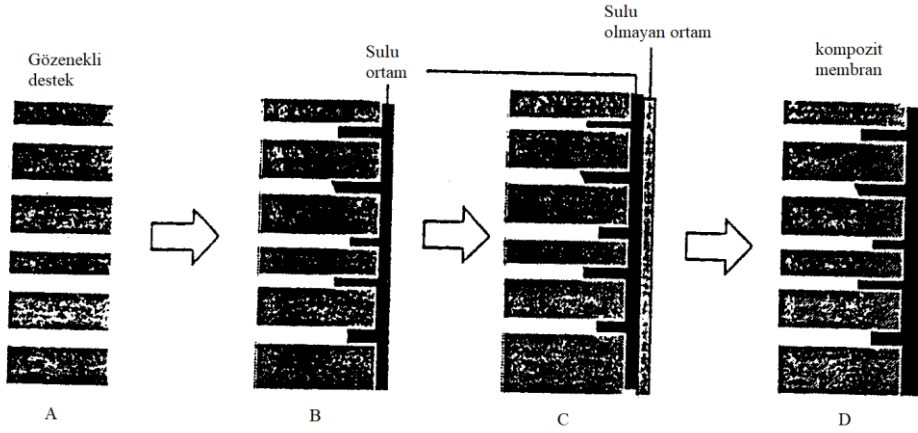
bağlama ve çok tabakalı polielektrolit adsorpsiyonu gibi kaplama teknikleri de kullanılmaktadır [17].



Şekil 2.3: İnce film kompozit (TFC) membranın kesit görüntüsü.

2.5.4.1. Ara Yüzey Polimerizasyonu

Biribiri ile faz oluşturan iki çözücünün ara yüzünde iki çok reaktif monomer (veya bir ön polimer) arasında bir polimerizasyon reaksiyonu olarak tanımlanabilen ara yüzey polimerizasyonu ile hazırlanan kompozit membrana ait şematik gösterim Şekil 2.4'te sunulmaktadır.



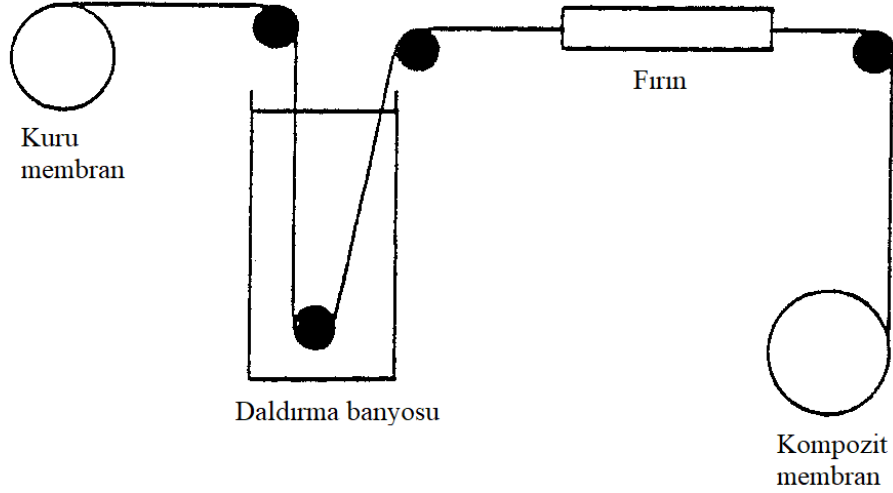
Şekil 2.4: Kompozit membranın ara yüzey polimerizasyonu yoluyla hazırlanmasına ait şematik çizim.

Genellikle bir ultrafiltrasyon veya mikrofiltrasyon membranı (Şekil 2.4-A) olan destek tabakası, reaktif bir monomer (sıklıkla amin-tipi) veya bir ön polimer içeren sulu bir çözeltiye (Şekil 2.4-B) daldırılmaktadır. Film (veya fiber) daha sonra başka bir reaktif monomerin, (çoğunlukla bir asit klorürün) çözündüğü suda karışmayan bir çözücü (Şekil 2.4-C) içeren ikinci bir banyoya daldırılmaktadır. Bu iki reaktif monomer (amin ve asit klorid gibi), birbirleriyle reaksiyona girerek poliamid (PA) yapısını oluşturmaktadır (Şekil 2.4-D). Isıl işlem genellikle ara yüzey reaksiyonunu tamamlamak ve suda çözünen monomer veya ön polimerin çapraz bağlanması için uygulanmaktadır. Ara yüzey polimerizasyonunun avantajı, reaksiyonun önceden oluşturulmuş tabaka boyunca sınırlı miktarda reaktantın geçmesiyle kendiliğinden inhibe olması ve böylece 50 nm aralığında son derece ince bir kalınlık filmi elde edilmesidir [19].

2.5.4.2. Daldırarak Kaplama

Daldırarak kaplama tekniği ince fakat yoğun bir üst tabaka hazırlamak için kullanılan basit ve kullanışlı bir tekniktir. Bu yöntemle elde edilen membranlar ters osmoz, gaz ayrımı ve pervaporasyon için kullanılmaktadırlar. Bu kaplama tekniğinin prensibi Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Bu durumda çoğunlukla ultrafiltrasyonda kullanılan bir asimetric membran destek tabakası olarak kullanılarak; polimer, ön polimer veya monomer içeren kaplama çözeltisine daldırılmaktadır. Asimetric membran kaplama çözeltisi içeren banyodan çıkarıldığında ince bir tabaka membran destek üzerine yapışmaktadır. Bu film daha sonra çözücünün buharlaşması ve olası çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmesi için bir

fırında işleme tabi tutulmaktadır. Çapraz bağlama reaksiyonu ince tabakanın gözenekli alt destek tabakasına tutunmasını sağlamaktadır. Çapraz bağlama sıklıkla gereklidir; Kaplanmış tabakanın mekanik veya kimyasal kararlılığa sahip olması gerektiğinde. Çapraz bağlanma durumunda ayırma performansı yeterince yüksek değildir [19].



Şekil 2.5: Daldırarak kaplamanın şematik gösterimi.

2.5.4.3. Çok Tabakalı Polielektrolit Adsorpsiyonu

Katyonik ve anyonik polielektrolitlerin sıralı elektrostatik adsorpsiyonu prensibine göre gerçekleştirilen tabaka-tabaka (layer-by-layer) tekniği, kalınlığı nanometre aralığında olan polimer filmlerin hazırlanması için kolay, çevreye duyarlı bir yöntemdir. Çok tabakalı polielektrolit adsorpsiyonu, gözenekli destek membranların bir ultra ince ayırma tabakasıyla kaplanması için de kullanılabilir. LbL tipi membranlar, pervaporasyon koşulları altında alkol/su karışımlarının ayrılması ve farklı değerliklerde inorganik kation ve anyonların ayrılması için uygun yeni bir tür kompozit membran sınıfı olarak dikkat çekmektedir [20].

LbL yapılı membran, pozitif ve negatif yüklü polielektrolit tabakalarını, ardışık olarak içermekte olup yüklü tabakalar, aynı yüklü iyonları geri çevirirken zıt yüklü iyonları çekerek, güçlü bir şekilde etkileşmektedirler. Seçici iyon taşınması, ayırıcı membranın multi-bipolar yapısından kaynaklanmaktadır. Etkileşimlerin gücü, difüze olan iyonların ve membranı oluşturan polielektrolitlerin yük yoğunluğu ile doğrudan orantılı olmaktadır. Donnan diyaliz

etkisi olarak bilinen bu durum, iki ve çok değerlikli iyonların geçirgenliğinin, tek değerlikli iyonlara göre çok daha düşük olmasına ve oldukça seçici bir taşınım gözlenmektedir [20].

2.5.4.4. Kimyasal Çapraz Bağlama

Bazı membran malzemeleri oldukça reaktif olan karakteristik fonksiyonel gruplara sahiptir. Söz konusu bu fonksiyonel grupları birbirine bağlamak için uygun bir çapraz bağlama ajanı kullanılarak kovalent bağlar oluşmaktadır. Membran üretim süreçlerinde kimyasal çapraz bağlamanın kullanılması bu bakımdan önem taşımaktadır. Kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonu, membranın mekanik mukavemetinin artırılmasını ve membranın şişmesini azaltmaktadır. Kimyasal çapraz bağlamanın bir diğer amacı da spesifik çözünen maddelerin yarı geçirgenliğini arttırmak ve uygulamalara bağlı olarak yüksek geçirgenliği korumaktır. Bu yöntemi kullanarak, yüzey ve membran gözenek boyutu değiştirilebilir. Örneğin; çapraz bağlanma reaksiyonu ile UF'den NF tipi membranlara özellikler değiştirilebilmekte ve gözenek boyutu dağılımı eşit olarak ayarlanabilmektedir [21]. Ayrıca, çapraz bağlayıcı olarak bir elektrolit bileşiği kullanıldığında, oluşan çapraz bağlanmış kompleksler yükleri taşıyabilmektedirler. Çapraz bağlanma derecesi ve yük yoğunluğu; tepkime süresi ve sıcaklık, çapraz bağlayıcı ortam/çözücü, moleküler yapı ve çapraz bağlayıcının konsantrasyonu gibi birkaç parametreden etkilenmektedir [21].

2.5.4.5. Plazma Polimerizasyonu

Destek tabakasının üzerine çok ince yoğun bir tabaka uygulamak için kullanılan bir başka yöntem, plazma polimerizasyonu tekniğidir.

Kalınlığın kontrol edilmesi için reaktör içindeki monomer konsantrasyonunun (kısmi basınç) dikkatle izlenmesi koşuluyla, 50 nm aralığında çok ince bir kalınlık tabakası elde edilebilmektedir. Tabakanın kalınlığının kontrolünde önemli olan diğer faktörler ise polimerizasyon süresi, vakum basıncı, gaz akışı, gaz basıncı ve frekansdır [19].

2.6. MEMBRAN AYIRIM SÜREÇLERİNDEKİ SÜRÜKLEYİCİ KUVVETLER

Membran temelli ayırım proseslerinde; ayırım süreçlerinde farklı sürükleyici kuvvetlerin etkisi bulunmaktadır. Bu sürükleyici kuvvetler çoğunlukla konsantrasyon farklılıkları, basınç farklılıkları ve elektrik potansiyelindeki farklılıklardır.

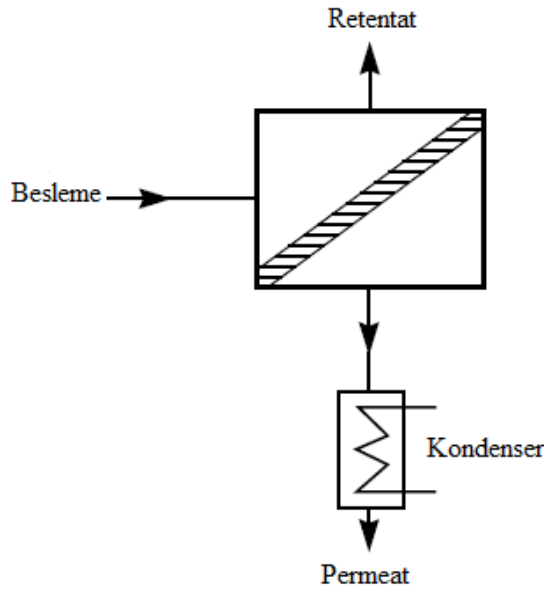
2.6.1. Konsantrasyon Farklılıklarının Kullanıldığı Membran Süreçleri

Konsantrasyon farklılıklarına bağlı bu tip ayırma için en sık kullanılan membranlar, homojen polimer membranlar veya sıvı membranlardır. Bazı durumlarda çok küçük gözenek boyutlarına sahip mikro gözenekli membranlar da kullanılmaktadır [22]. Konsantrasyon farklılıklarının kullanıldığı membran süreçleri aşağıdaki şekildedir.

2.6.1.1. Pervaporasyon (PV)

Pervaporasyon, kaynama noktaları birbirine oldukça yakın veya birbirleriyle azeotrop oluşturan bileşenlerin bir sıvı karışımdan ayrılması için yoğun polimerik membranların kullanıldığı tekniktir [23]. Pervaporasyon amacı ile kullanılan membranlar, hem dayanıklı hem de kimyasal olarak dirençlidirler [24]. Pervaporasyon taşınımı genellikle üç aşamalı bir işlem olarak tanımlanmaktadır. Bu aşamalar çözelti-difüzyon-buharlaştırma şeklindedir [25].

Pervaporasyon, düşük besleme basınçlarında ve ortam sıcaklığında ayırma için ilave kimyasallara gerek duyulmadan gerçekleştirilmektedir. Kompaktlık, esneklik, sadelik ve çok yönlülük pervaporasyon sürecinin bazı diğer güçlü noktalarındandır. Pervaporasyon (PV) için en yaygın kullanım alanı organik çözücülerden suyu veya metanolü ayırmak için kullanıldığı bir prosestir. Bu prosesin şematik gösterimi Şekil 2.6'da gösterilmektedir [24,25].



Şekil 2.6: Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi.

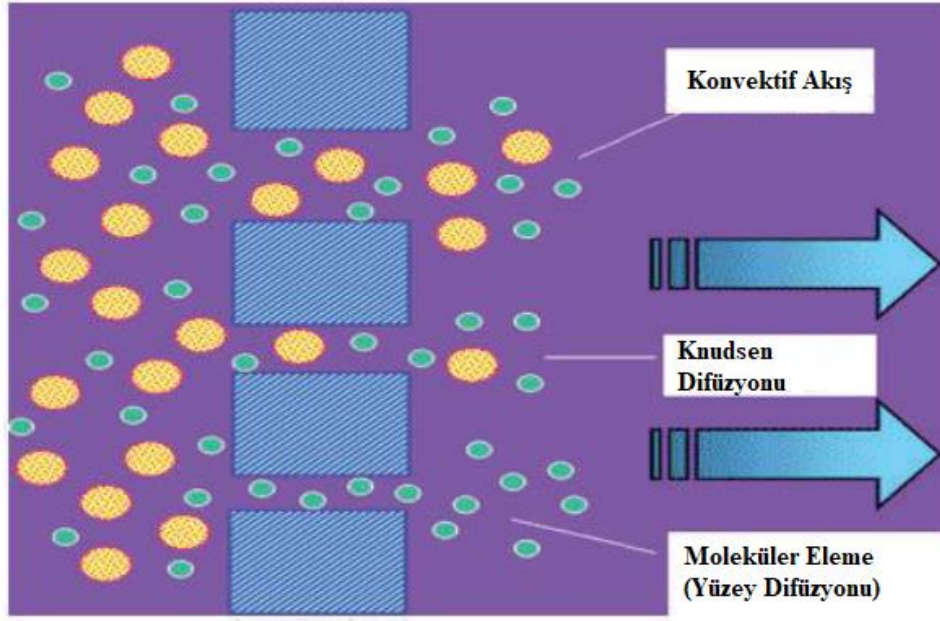
2.6.1.2. Difüzyon Diyalizi (DD)

Difüzyon Diyalizi (DD), seçici iyonların taşınmasının konsantrasyon farkıyla bir iyon değişim membranı üzerinde gerçekleştirildiği bir ayırma sürecidir. Asit geri kazanımı için difüzyon diyalizörü, asitlerin metal tuzlarına nüfuz etmesine izin veren ancak anyon değişimli membranlarla dönüşümlü olarak düzenlenen contalardan yapılan çok sayıda bölmeden oluşmaktadır [26]. Günümüzde difüzyon diyalizi teknolojisi, çelik üretimi, metal rafine etme, elektrokaplama, kation değişimli reçine yenilenmesi, demir dışı metal eritme, alüminyum aşındırma ve tungsten cevheri eritme ve çelik üretiminden çıkan atıklardan asit ve alkalilerin geri kazanılması gibi birçok başarılı uygulamada kullanılmaktadır [2]. DD'in birçok avantajı vardır. Bunlar;

1. Ürünlerin verimliliği ve kalitesinde iyileşme;
2. Düşük enerji tüketimi;
3. Düşük kurulum ve işletme maliyeti ve
4. Çevre kirliliğine neden olmaması şeklindedir.

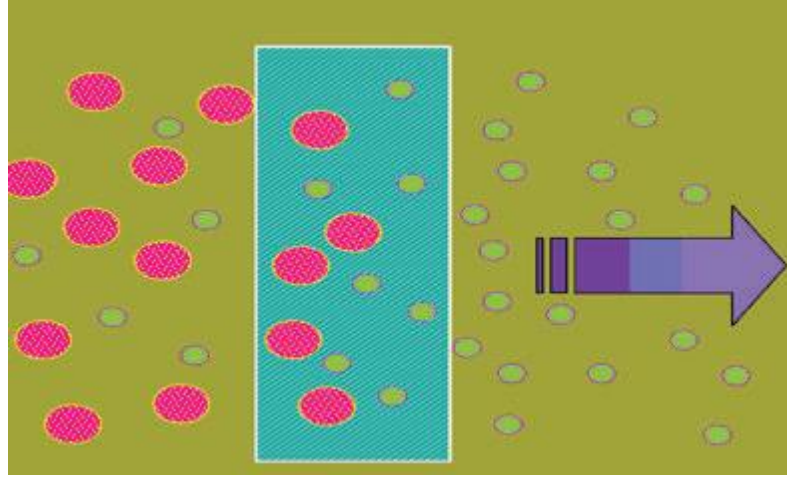
2.6.1.3. Gaz Ayrımı

Hem gözenekli hem de yoğun membranlar seçici gaz ayırma bariyeri olarak kullanılabilirler. Gözenekli membranlarda gözenekler nispeten geniş ise (0,1 ila 10 μm arasında) gazlar konvektif akışla membranın içine nüfuz etmekte ve herhangi bir seçici ayırım meydana gelmemektedir. Membranlardaki gözenekler 0,1 μm 'den küçükse, gözenek çapı gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu ile aynı boyutta veya daha küçüktür [13]. Gözenekli membranlarda gaz ayırımının şematik gösterimi Şekil 2.7'de gösterilmektedir [24].



Şekil 2.7: Gözenekli membranlarda gaz ayırma mekanizmasının şematik gösterimi.

Yoğun membranlarla gaz ayırma mekanizması ile gözenekli membranların kullanıldığı süreçten farklılık göstermektedir. Gazların yoğun bir polimerik membrandan taşınması genellikle bir çözünme-difüzyon mekanizması ile tanımlanmaktadır. Piyasada mevcut polimerik membranlar, çözünme-difüzyon mekanizmasına göre çalışmaktadırlar. Gazların seçici ayırımında kullanılan yoğun membranların önemli özelliği, farklı türlerin geçirgenliğini gazların hareket seçimliliğine bağlı olarak kontrol etme kabiliyetidir. Çözünme-difüzyon mekanizmasında, permeatlar membran malzemesinde çözünmekte ve daha sonra membrandan bir konsantrasyon derecelenmesi sonrasında dağılmaktadırlar. Membranlardan difüze olan malzeme miktarındaki farklılıklar nedeniyle besleme türüne bağlı olarak farklı permeatlar arasında bir ayrılma sağlanmaktadır [27]. Yoğun membranlardaki gaz süzöntü mekanizması çözelti difüzyonu olarak bilinmektedir. Şekil 2.8’de bu mekanizma gösterilmektedir [24].

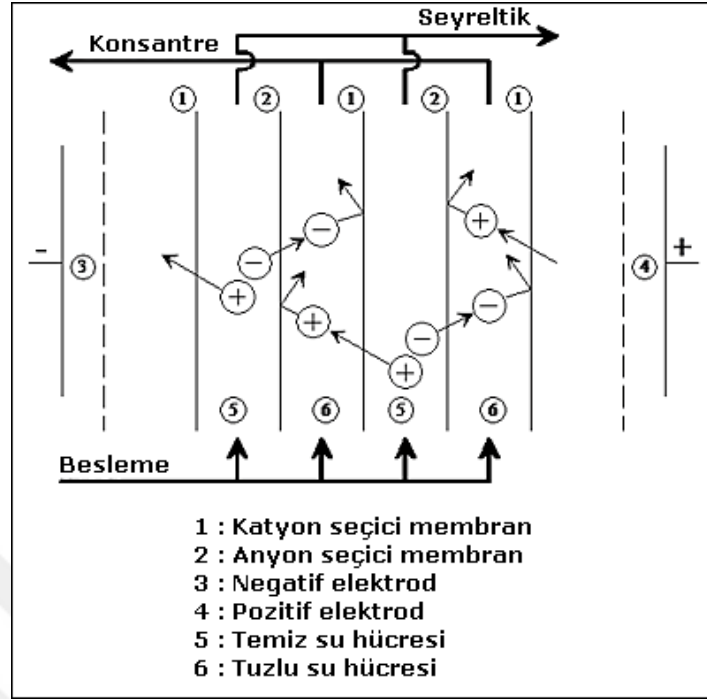


Şekil 2.8: Yoğun membranlarda gaz ayırma mekanizmasının şematik gösterimi.

2.6.2. Elektriksel Potansiyel Farklılıklarının Kullanıldığı Membran Süreçleri

2.6.2.1. Elektrodializ (ED)

Elektrik potansiyeli farkı uygulanmasına dayanan en yaygın kullanılan yöntem elektrodializdir (ED). Şekil 2.9’da elektrodializ prosesi gösterilmektedir. Sistem, bir anot ve katot arasında dönüşümlü olarak düzenlenmiş bir dizi anyonik ve katyonik değişim membranından oluşmaktadır [22]. İlk ticari ED sistemi 1950 yılında Ionics Inc. firması tarafından geliştirilmiştir. Elektrodializ prosesi ile günümüzde uygulamalar yapılsa da ters osmoz prosesi ortaya çıkana kadar, desalinasyon ve endüstriyel proseslerin atık sularının arıtılması için de kullanılmaktaydı [24]. Elektrodializ hem nötr hem de yüklü membranlarla kullanılabilir. ED membranlı ayırma sürecinin geleneksel diyaliz ile farkı, konsantrasyon derecelenmesinden daha büyük bir kuvvet kullandığından, daha büyük akı değerlerine ulaşılmaktadır. Negatif ve pozitif yüklü membranlar kullanılırken, membranın yüklenmesi ile aynı yüke sahip türlerin tutulması nedeniyle de bir seçicilik elde edilmektedir [22].



Şekil 2.9: Elektrodiyaliz prosesinin şematik gösterimi.

Elektrodiyaliz prosesi başlıca;

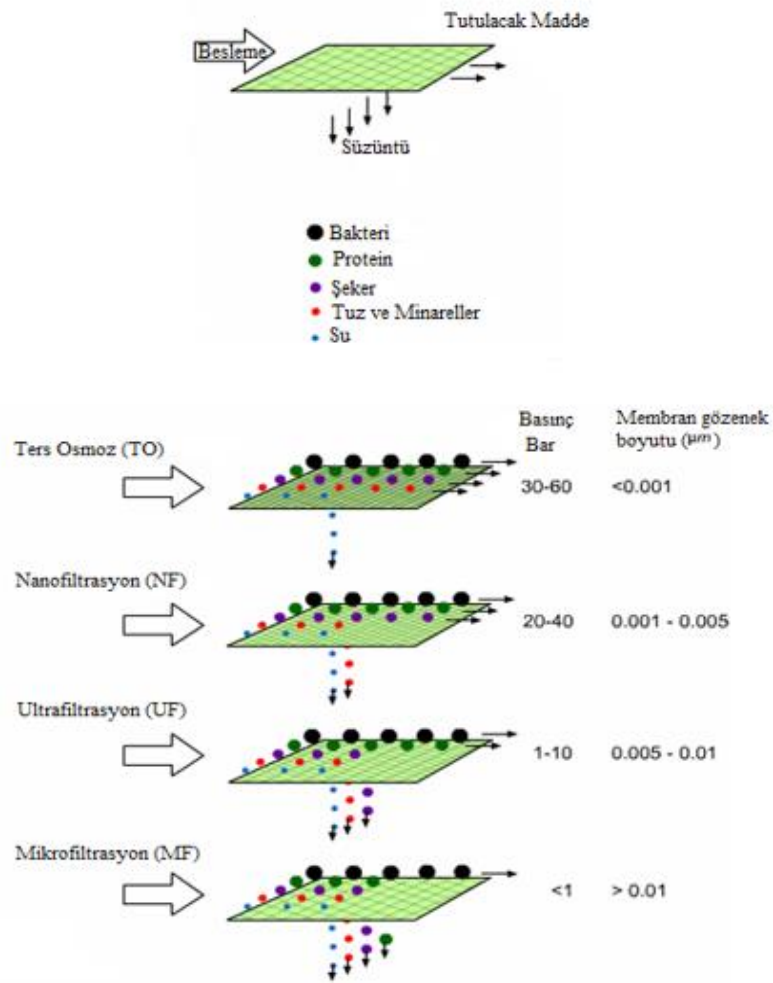
- Klor-alkali tesislerinde,
- Metallerin geri kazanılmasında,
- Tuzlu ve acı sulardan içme suyu elde edilmesinde ve
- Meyve sularında sertlik gideriminde kullanılmaktadır.

2.6.2.2. *Donnan Diyaliz*

Donnan diyalizi olarak bilinen elektrodiyalizle ilgili özel bir diyaliz türü bulunmaktadır. Bu proste yüklü membranlar kullanılmakta, ancak harici bir potansiyel farkı uygulanmamaktadır. Membranla ayrılmış olan iki çözeltiden biri, diğerlerinden daha düşük bir konsantrasyona sahiptir ve bu durum türlerden birinin difüzyonuna sebep olmaktadır. Bu şekilde, iyonların en düşük konsantrasyon bölgesinden en yüksek konsantrasyona geçişi ile bir kimyasal potansiyel farkı üretilmektedir [22].

2.6.3. Basınç Farklılıklarının Kullanıldığı Membran Süreçleri

Basınca dayalı membran süreçleri genel olarak dört kategoriye ayrılabilir. Bunlar; mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO). Dört proste de yarı geçirgen bir membran yüzeyine farklı bileşenlerden oluşan bir sıvı çözelti/karışım getirilmekte; basınç derecelenmesine bağlı olarak bazı bileşenler membran boyunca difüze olurken diğer bileşenler membran tarafından tutulmaktadır [28]. Dolayısıyla, bir membran prosesinde membrandan geçen kısım süzöntü veya permeat olarak membrandan geçemeyen yani geri çevrilen kısım ise retantate olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.10'da basınç derecelenmesi prensibine göre uygulanan membran süreçlerine ait şematik gösterim yer almaktadır [28].



Şekil 2.10: Basınç derecelenmesinin kullanıldığı membran süreçleriyle ilgili şematik gösterim.

2.6.3.1. Mikrofiltrasyon (MF)

MF için kullanılan membranlar genellikle 10-0,05 µm aralığında gözenek boyutlu simetrik yapıya sahiptirler. Membran kalınlığı 10 µm'den başlayıp 150 µm'den fazla olabirse de genelde 50-100 µm aralığı tercih edilmektedir. Membran süreçleri bakımından en basiti olarak nitelenen MF, membranları ile gerçekleştirilmekte ve parçacıklar yalnızca membran gözenek boyutlarına göre ayrılmaktadırlar.

Mikrofiltrasyon prosesi başlıca;

- Su ve atık suların arıtılmasında,
- Nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlar öncesinde ön arıtma prosesi olarak,
- Suda bulunan bakteri ve kum gibi maddelerin giderilmesinde,
- Metal son işlemleri atık su arıtımında ve
- Boya fabrikalarındaki atık su arıtımında kullanılmaktadır [24].

2.6.3.2. Ultrafiltrasyon (UF)

UF membranları, 1 ila 100 nm arasında bir gözenek boyutuna sahip olup askıda duran katıların, kolloidlerin, bakterilerin ve virüslerin ayrılması için kullanılmaktadır [29]. Ticari olarak kullanılan ultrafiltrasyon membranlarının çoğu polimerik veya inorganik (seramik) malzemelerden hazırlanmaktadır. MF ve UF arasındaki önemli bir fark, UF membranlarının çoğunlukla asimetric olmasıdır. UF'de hidrodinamik direnç esas olarak toplam membran kalınlığının (genellikle 1 mm'den az) besleme çözeltisi ile kaplı küçük bir kısmı içinden belirlenirken, MF'de membran kalınlığının hemen hemen tamamı hidrodinamik dirence katkıda bulunmaktadır [29]. UF'de genellikle kullanılan hidrostatik basınçlar 2-10 bar aralığındadır [28]. Ultrafiltrasyon;

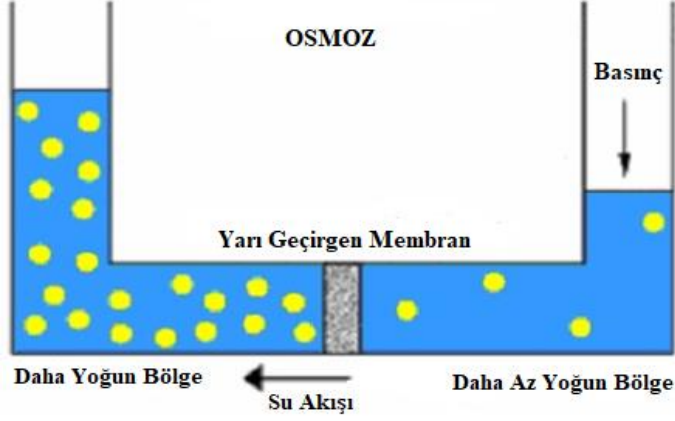
- Evsel ve endüstriyel atık suların sterilizasyonu, temizlenmesi ve arıtımında,
- Mikroorganizmaların bertaraf edilmesinde,
- Virüslerin uzaklaştırılmasında,

- İlaç ve gıda sektöründe,
- Kağıt ve boya sektöründe ve
- TO prosesi öncesi ön arıtma prosesi olarak kullanılmaktadır [24].

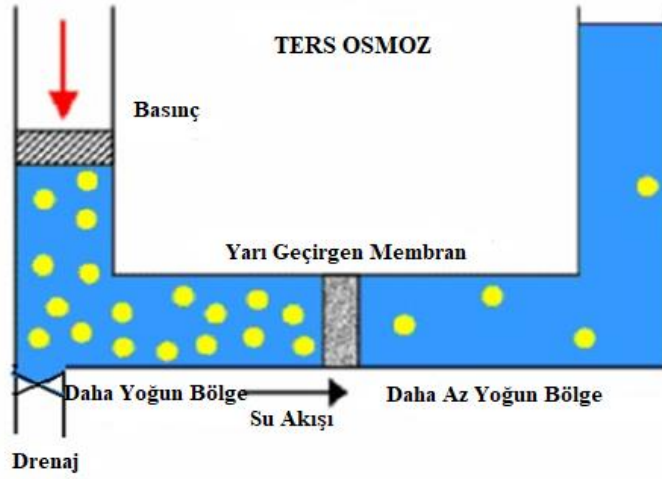
2.6.3.3. Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Osmoz (TO)

NF ve TO prosesleri çoğu deniz suyu arıtımı (toplam çözünmüş katılar (TDS) yaklaşık olarak 35 000 ppm) ve tuzlu su (TDS aralığı 1000-5000 ppm) dahil olmak üzere, içme suyu üretmek için suyun susuzlaştırılmasında kullanılmaktadırlar. Bir başka önemli uygulama da yarı iletken endüstrisi vb. endüstriyel uygulamalar için ultra saf su üretilmesidir. Her iki proses de aynı prensibe dayanmaktadır. Buna göre; bir membranın moleküler yapısı boyunca bir çözücü zorlayarak, kirleri ve tuzları yakalamaktır. Doğada, yarı geçirgen bir membran farklı konsantrasyonlardaki iki bölmeyi birbirinden ayırdığında, su doğal osmoz olgusuna göre düşük konsantrasyon bölgesinden yüksek konsantrasyonlu bölmeye akma eğilimindedir. Böylece, bölmeler arasındaki denge elde edilinceye kadar membran boyunca difüzyon olayı gerçekleşmektedir. Ters osmoz ise, suyun yüksek konsantrasyon bölgesinden düşük konsantrasyonlu bölgesine difüzyonudur. Bunu elde etmek için, konsantre çözeltiye osmotik basınçtan daha yüksek bir dış basınç uygulanmaktadır. Uygulanan dış basınç yüksekliği membranın ayırma performansını (akı ve tuz uzaklaştırımını) doğrudan etkilemektedir [30].

Ters osmoz ve osmoz doğrudan ilişkili proseslerdir. Basit bir ifadeyle, seçici bir membranın saf sudan bir tuz çözeltisini ayırması durumunda, membranın saf su tarafındaki sudan daha az konsantre olan tarafa membrandan su geçecektir. Bu prosese osmoz denmektedir ve Şekil 2.11'de gösterilmektedir. Hidrostatik basınç gerektiren su difüzyonunun durması osmotik basınç olarak adlandırılmaktadır. Membranın tuz bakımında konsantre tarafına osmotik basınçtan daha büyük basınçlar uygulanırsa, suyun akışı tersine çevrilmekte ve su, tuz çözeltisinden membranın saf su tarafına geçmektedir. Ters Osmoz olarak adlandırılan bu süreç Şekil 2.12'de gösterilmektedir [30].



Şekil 2.11: Osmoz prensibinin şematik gösterimi.



Şekil 2.12: Ters osmozun şematik gösterimi.

Bir ayırma süreci olan nanofiltrasyon (NF) son dönemlerde kullanılmaktadır. NF esas olarak farklı sıvı ve iyonları ayırma amaçlı membranları kullanan bir arıtma sürecidir. Nanofiltrasyon uygulamasında kullanılan membranların gözenekleri ideal olarak $0,002 \mu\text{m}$ ve çalışma basınç aralığı da 7-14 bar olmalıdır. Yüksek ve orta derecede inorganik uzaklaştırma gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Gözeneksiz yapıya ve bir çözelti-difüzyon transfer mekanizmasına sahip olan TO membranlarından farklı olarak NF membranları, hem eleme hem de difüzyon transfer mekanizmalarıyla gözenekli ve gözeneksiz membranların arayüzünde çalışmaktadır. NF membranları, tek değerlikli tuzlar için yüksek bir geçirgenliğe

sahip olmakla birlikte çok değerlikli (multivalent) tuzları neredeyse tamamen ortadan kaldırılabılır ve nispeten küçük organik bileşikleri temizleyebilmektedirler [15].

MF ve UF ham suyun arıtılması/kısmi dezenfeksiyon için kullanılırken, TO ve NF çevre mikro kirlenmelerini, organik maddeleri ve çözünmüş tuzları uzaklaştırmak için kullanılmaktadırlar [28].

Nanofiltrasyon;

- Kısmi tuzdan arındırma,
- Tekstil sektöründe renk ve TOK gideriminde,
- Organik maddelerin konsantre edilmesinde,
- Süt sektöründe atıksuların arıtılmasında,
- Kan ve su arıtımlarında ve
- Pestisit gideriminde kullanılmaktadır.

Ters osmoz;

- Deniz suyunun arıtılmasında ve tuzunun uzaklaştırılmasında,
- İçme ve kullanma suyunun arıtılmasında,
- Tekstil sektöründe renk gideriminde,
- Kağıt ve tekstil sektöründe renk gideriminde,
- Sızıntı suyu arıtımında,
- Toksik maddelerin, istenmeyen bileşenlerin ve mikroorganizmaların uzaklaştırılmasında,
- Madencilikte ve
- Bira ve şaraptan alkol seyreltilmesi veya giderilmesinde kullanılmaktadır [24].

2.7.1. Ters Osmoz Membranları

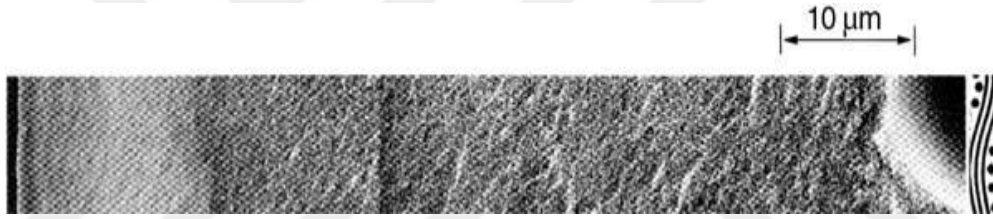
Ters osmoz yönteminin arıtma etkinliği kullanılan yarı geçirgen membranın özelliklerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Yarı geçirgen membranların gerektirdiği özellikler temel olarak yüksek geçirgenlik (akı) ve düşük molekül ağırlıklı çözünenler (tuzlar) için geri çevrim oranının yüksek olmasıdır. Buna ek olarak, TO'da kullanılacak yarı geçirgen membranın yüksek basınçlardan kaynaklanan sıkışmaya karşı yüksek direnç göstermesi, kimyasal ve biyolojik saldırılara karşı geniş pH aralığında kullanılabilirlik, hidrolize, kloro direnç vs. ve yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olması gerekmektedir.

Loeb ve Sourirajan tarafından keşfedilen pratik kullanım için olan ilk membran asimetrik selüloz asetat (CA) membranıdır. Selüloz asetat asimetrik membranın SEM görüntüsü Şekil 2.13'te gösterilmektedir [33]. CA membran daha kalın, daha gözenekli bir tabaka (sünger tabaka) tarafından desteklenen çok ince bir aktif üst tabakasından oluşmaktadır. Söz konusu bu membranların asimetrik yapısı, iyi bir tuzdan arındırmayı yüksek akı ile birleştirmeyi mümkün kılmaktadır. Aktif üst tabakası yoğun ve tuz geri çevriminden sorumlu olmakla birlikte kabul edilebilir bir su geçirgenliği elde edebilmek için de son derece ince olması tercih edilmektedir. Destek tabaka gerekli mekanik dayanımı sağlamaktadır. CA membranlarının üretim işlemi aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır:

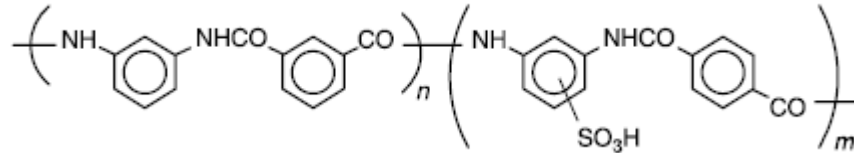
- 1) Döküm çözeltisinin hazırlanması: polimer (selüloz asetat), çözücü ve şişme maddesi,
- 2) Destek üzerine dökme,
- 3) Kısmi buharlaşma,
- 4) Çözücü olmayan koagülasyon ve
- 5) Sıcak suda yıkama ve büzülme.

Döküm çözeltisinin uygun bileşimi seçilerek, bu homojen sistem, 3 ve 4 adımları ile iki ayrı faza dönüştürülebilmektedir. Bu kapsamda, çözücü bakımından zengin bir faz, polimer açısından zengin bir fazda dağıtılır; birinci faz membranın yapısındaki gözeneklerden, ikinci faz ise membranı oluşturan polimerik matris yapıdan sorumlu olmaktadır. Bu işleme "faz-inversiyon prosesi" denmekte ve bu şekilde üretilen membranlar "integral asimetrik membranlar" olarak adlandırılmaktadır [31]. CA esaslı membranlar zayıf sıkıştırma direnci,

kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı düşük direnç (selüloz asetatın hidrolizi) dezavantajına sahiptirler. Bu kusurların üstesinden gelme girişiminde ilk olarak döküm değişkenleri değiştirilmiş ve selüloz asetat yerine başka polimerler getirilmiştir. Günümüzde ise ticari olarak kullanılmakta olan TO membranları aktif tabaka olarak poliamid (PA) içermektedir. PA esaslı membranlar geniş bir pH çalışma aralığına sahip olup selüloz asetat membranlarına göre kısmen akı değerleri daha düşük olsa bile daha fazla tuz uzaklaştırımı yapabilmektedir [31]. Poliamid membranın kimyasal yapısı Şekil 2.14’te gösterilmektedir [33]. Fakat poliamid bazlı TO membranlarında düşük akı, biyolojik kirlilik ve klorin gibi oksidantlara karşı zayıf kimyasal direnç gibi sınırlamalara dikkat çekilmektedir. Bu sebeple, ilgili problemleri çözmek için, TO membranlarının yüzeyinin yüksek kimyasal dirence sahip kimyasallarla kaplanması veya poliamidin değişik fonksiyonel gruplarla modifiye edilmesi gibi çeşitli stratejiler önerilmektedir [32].



Şekil 2.13: Selüloz asetat asimetrik membranın SEM görüntüsü.



Şekil 2.14: Doğrusal poliamid membranın kimyasal yapısı.

2.7.2. Ters Osmoz Membranların Modifikasyonu

Membranların yüzey modifikasyonu, membran bilimi ve teknolojisinde önemli bir konu haline gelmiştir. Yüzey modifikasyonunun ana amacı, pürüzlülük, yüzey enerjisi, yüzey yükü, hidrofilitiklik, biyouyumluluk ve işlevsellik gibi yüzeyin geniş bir özellik yelpazesini değiştirmek amacıyla membranların performansını geliştirmektir. Modifiye edilmiş membranlar, membran teknolojisinin daha da geliştirilmesi için fırsat sunmuştur [6].

2.7.2.1. İnorganik Nanomadde Ekleme

Ters osmoz membranların modifikasyonunda inorganik maddeler kullanılabilir. Gümüş nanoparçacıklar bakteriler, virüsler ve mantarlar gibi biyolojik kirleticilerin dezenfekte edilmesinde etkili olmaktadır.

Kompozit membranlar yapmak için çeşitli nanomalzemeler kullanılabilir. Bu, tuz tutma kabiliyetini, arazi alanını ve desalinasyon enerjisini arttırmakta ve maliyeti azaltmaktadır. Örneğin; zeolit nanopartiküller, ince film TO membranını oluşturmak için polimer matrisi ile karıştırılmaktadır. Su taşınımını ve tuz tutma kabiliyetini %99,7 oranında arttırmaktadır [34]. Ayrıca silika nanopartikülleri desalinasyon için TO polimer matrislerine katılabilir. Polimerik ağları, gözenek çaplarını ve taşıma özelliklerini geliştirmektedir. Karbon nanotüpler ve grafen, olağanüstü adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle adsorpsiyon esaslı tuzdan arındırma için kullanılmaktadırlar [34].

Son yıllarda karbon nanotüp (CNT)'ler üstün dayanıklılığı ve ayırma özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir. Bu kapsamda karbon nanotüplerin kullanıma girmesi, tuzdan arındırma teknolojisi için önemli bir adım olmuştur. Karbon nanotüplerin taşıma özellikleri ile ilgili yapılan önceki araştırmalar, nanotüplerin son derece pürüzsüz oyuk yapısının, kanallardaki sıvı ve gaz moleküllerinin hızlı taşınmasını kolaylaştırabildiğini ve dolayısıyla yüksek akışlı membran ayırma performansı sunabileceğini göstermiştir [35]. CNT'lerin küçük ve hassas çap büyüklüğünün, kanal girişlerinde mevcut olan enerji bariyerinden dolayı çoğu iyonu reddettiği de kanıtlanmıştır. Bu nedenle sadece su moleküllerinin nanotüp boşluklarından geçmesine izin verilmektedir. Bazı simülasyon çalışmalarından elde edilen bulgular, suyun CNT'lerin dar hidrofobik iç kanallarına girebildiğini göstermiş ve tuzdan arındırma uygulamaları için pürüzsüz gözenekler oluşturmak üzere CNT'lerin membran içine girmesini sağlamıştır. CNT'lerin yapısı, iç nanotüp yüzeyinin özelliklerini değiştirmeden veya yok etmeden seçici taşımayı kolaylaştırmak amacıyla gözenek girişinin spesifik modifikasyonuna izin verebilmektedir [35].

2010 yılında Pendergast ve arkadaşları; poliamid ince film içeren kompozit ters osmoz (TO) membranları, saf polisülfon ve nanokompozit-polisülfon destek membranları üzerinde ara yüzey polimerizasyonu ile oluşturmuşlardır [36]. Bu çalışmada nanokompozit destek membranlarını, amorf gözeneksiz silika ve kristalli mikro gözenekli zeolit nanopartiküllerden

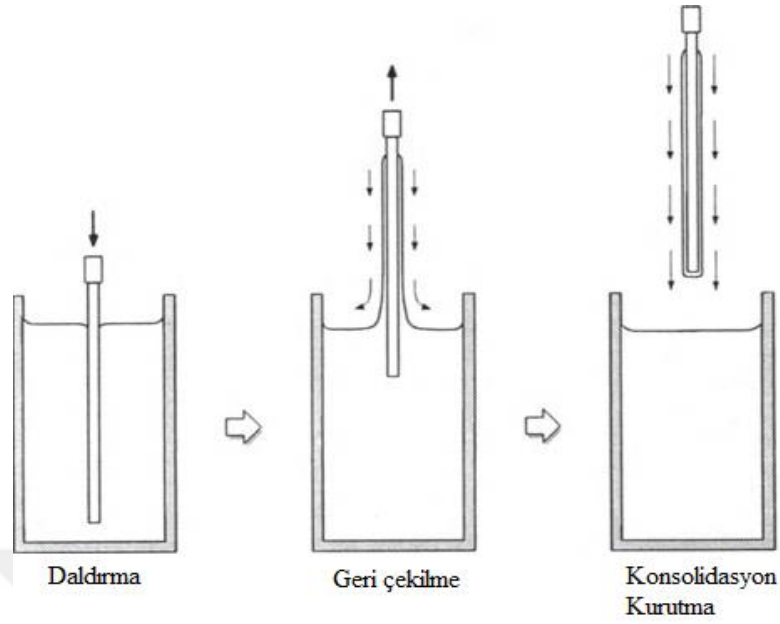
oluşturmuşlardır. Nanokompozit polisülfon destekli TO membranlarının genel olarak daha yüksek geçirgenliğe sahip olduğunu ve saf polisülfon destekli membranlara kıyasla daha az akı düşüşü tespit etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada tuz geri çevriminin akı azaldıkça arttığını da belirtmişlerdir [36].

2013 yılında Zhao ve arkadaşları, çok duvarlı nanotüp (MWNT)'ler içeren poliamid ters osmoz membranları, metafenilen diamin ve trimesoilkloridin ara yüzey polimerizasyonu ile hazırlamışlardır [37]. Bu çalışmada MWNT'ler, dağılmalarını ve kimyasal aktivitelerini arttırmak için diizobutiril peroksit ile modifiye edilmeden önce karışık asitlerle önceden işlemişlerdir. Hazırlanan nanokompozit membranlar, 100–300 nm'lik bir cilt tabakasına sahip olmuşlardır. Nanokompozit membranın yüzeyinin çıplak poliamid membrandan daha negatif yüklü olduğunu göstermişlerdir. Membrandaki karbonanotüp yükündeki artışla, membran morfolojisinin belirgin bir şekilde değiştiği ve çözünen uzaklaştırımından ödün vermeden akı özelliğini önemli ölçüde geliştirebileceği raporlanmıştır [37].

2.7.2.2. Yüzey Kaplama

Daldırarak kaplama (dip coating), endüstriyel ve özellikle laboratuvar uygulamaları için yaygın şekilde kullanılan özellikle basit işleme, düşük maliyet ve yüksek kaplama kalitesi nedeniyle tercih edilen bir tekniktir. Daldırarak kaplama, bir sıvı kaplama ortamından bir substratın geri çekilmesiyle ıslak bir sıvı filmin yüzeyde birikmesi şeklinde açıklanmaktadır. Film oluşum süreci Şekil 2.15'te gösterildiği gibi bazı teknik aşamaları göstermektedir [38].

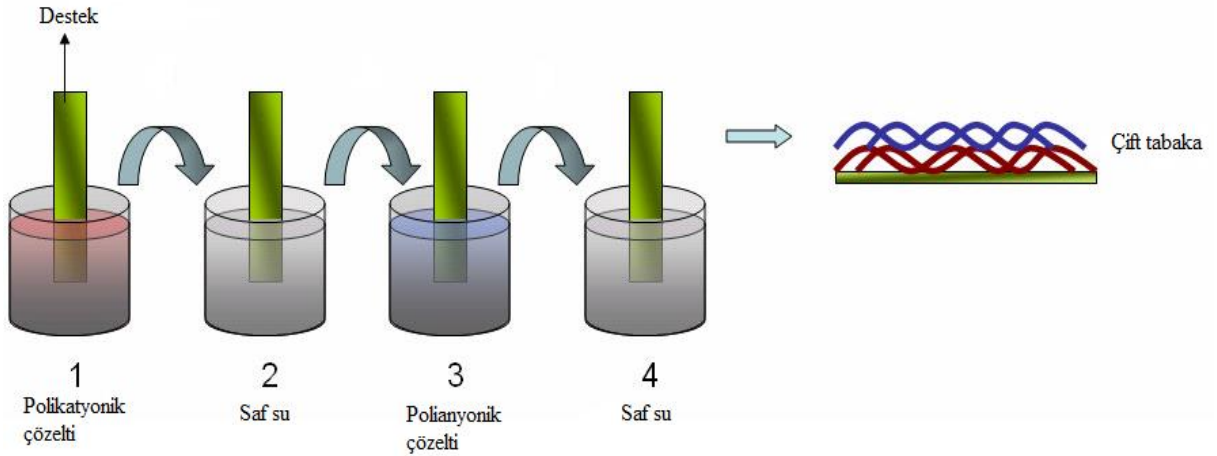
Membran için daldırarak kaplama yöntemi kullanılacak ise polimer veya organik maddeler kullanılarak membran yüzeyi kaplanmalıdır. Bu kullanılan malzemeler destek tabakasına kolaylıkla bağlanabilmeli ve hidrofilik karakterde olmalıdır. Hazırlanan kaplama tabakaları membran performansını olumlu yönde etkilemekte ve çoğunlukla arıtma performansının kontrolünü sağlamaktadır. Kaplama çözeltisinin viskozite ve sıcaklığına bağlı olarak kaplama tabakasının kalınlığı değişmektedir. Aynı zamanda düşük konsantrasyona sahip çözeltinin viskozitesi de düşük ise kaplama çözeltisi alt tabakadaki gözeneklere kolayca difüze edebilmektedir [5].



Şekil 2.15: Daldırarak kaplama tekniğinin temel aşamaları.

2.8. TABAKALI KAPLAMA (LBL)

Tabakalı kaplama (LbL), kompozit membranların ultra ince tabakasını hazırlamak için kullanılan pratik ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntemde, bir destek üzerinde bir polikasyon ve bir polianyon elektrostatik etkileşim sonucu dönüşümlü olarak biriktirilmektedir. LbL'nin avantajlarından biri de yüksek su akışı sağlamak için film kalınlığının nanometre ölçeğinde kontrol edilebilmesidir. Ayrıca, film özellikleri çeşitli türlerde polielektrolit ve biriktirme koşulları ile optimize edilebilmektedir. Filmin yüzey yükü, hazırlanan çok tabakalı filmin pozitif veya negatif yüklü polielektrolit ile sonlandırılmasına göre pozitif veya negatif olabilmektedir [7]. Ek olarak bazı çalışmalar, biyo-uyumlu ve hidrofilik olan polielektrolit çok tabakalı membranların hazırlandığını bildirmektedir [7]. Bu nedenle, LbL yönteminin TO membranlarının membran kirlenmesini önemli ölçüde engellemesi beklenmektedir [7]. LbL tekniğini gösteren şematik diyagram, Şekil 2.16'da gösterilmektedir [39].



Şekil 2.16: Çok tabakalı ince bir filmin oluşturulmasının şematik gösterimi.

Tabakalı kaplama, desteği kationik ve anyonik çözeltilere daldırmak suretiyle gerçekleştirilebilmektedir. Her katmanın birikmesinden sonra, destek yıkama çözeltisine daldırılmakta ve bir azot/hava akışı altında kurutulmaktadır. Filmin pürüzlülüğü, kalınlığı ve gözenekliliği pH, iyonik kuvvet ve polielektrolit konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin ayarlanmasıyla moleküler seviyede kontrol edilebilmektedir [39]. LbL yönteminin sahip olduğu bu avantajlardan ötürü bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

2003 yılında Jin ve arkadaşları nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarının iyon uzaklaştırım performanslarını incelemişlerdir. Poliakrilonitril/Polietilen tereftalat (PAN/PET) destek üzerine 60 çift tabaka polivinil amin/polivinil sülfat (PVA/PVS) kaplamışlardır. 40 bar basınç altında NaCl ve Na₂SO₄ uzaklaştırım değerlerini sırasıyla %93,5 ve %98,5 olarak bulmuşlardır [40].

2011 yılında Hoffmann ve arkadaşları destekler üzerine farklı oranlarda polialilamin hidrokloridi (PAH), polistiren sülfonatu (PSS) ve poliakrilik asiti (PAA) LbL yöntemi ile adsorplayarak polielektrolit membranlar oluşturmuşlar ve bu filmlerin iyon ayırımı ile uzaklaştırımını incelemişlerdir. PSS içeriği arttıkça ekspanansiyel olarak kalınlığın azaldığını ve düşük pH değerinde (PAA'nın tamamen protonize olmasına bağlı olarak) film kalınlığının arttığını gözlemlemişlerdir. Bu nedenle, PSS miktarı azalınca geçirgenlik oranının (akı) arttığı, PAA miktarı arttığında ise düştüğünü belirtmişlerdir. 1:1 oranında PSS ve PAA içeren bir daldırma çözeltisinden hazırlanan harman membranın, ters osmoz koşulları altında 40 bar basınç altında NaCl ve Na₂SO₄ uzaklaştırımını sırasıyla %85 ve %97 olarak bulmuşlardır [41].

2.9. KLOR DAYANIMI

Klora dirençli bir membran, besleme suyunda klor varlığına bakılmaksızın orijinal ayırma performansını korumaktadır [42]. Ayrıca pek çok bakterinin yok edilmesi için sıklıkla kullanılan klorlu bileşiklere dayanım, arıtma sürecinde kullanılacak membranlar için oldukça önemlidir. Bazı araştırmacılar klorinasyon bozunmasına bağlı morfolojik ve yapısal değişiklikleri elektron mikroskobu ve kimyasal analiz için elektron spektroskopisini (ESCA) kullanarak gözlemlemişlerdir. Bunun sonucu olarak degradasyon reaksiyonu ilerledikçe membran kalınlığının azaldığını, gevşekliği ve sabit yük yoğunluğunun arttığını tespit etmişlerdir [31].

2009 yılında Antony ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ticari bir poliamid membran üzerindeki hipoklorit saldırısının mekanistik yönünü, aktif (sürekli karıştırılarak uygulanan basınç) ve pasif (basınçsız ve karıştırılmadan) koşullarda meydana gelen oksidatif bozunmayı ele almışlardır. Membran bozunmasının derecesini, ters osmoz besleme suyu için geçirgenlik ve tuz uzaklaştırımından hesaplanan membran performansındaki düşüş açısından belirlemişlerdir. Aktif maruz kalma için hem geçirgenlik hem de tuz uzaklaştırımının önemli ölçüde değiştiğini (arttığını), pasif maruz kalma için ise sadece geçirgenliğin değiştiğini (arttığını) gözlemlemişlerdir. Özellikle uygulanan basıncın, poliamid yüzeyinin klor saldırısı üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Fujiwara testi, genellikle poliamid membranların halojenlerle bozulmasını kontrol etmek için membran otopsislerinde gerçekleştirilen bir gösterge testi olup bu çalışmada Fujiwara testi uygulanmıştır. Membran, tuz reddetme değerlerinden ve FTIR spektrumlarından açık olarak gözükmediği bildirilmesine karşın, Fujiwara analizinin, özellikle pasif koşullar altında, düşük konsantrasyonlarda klor degradasyonunu teşhis edemediğini belirtmişlerdir [43].

2012 yılında Gu ve arkadaşları, basınçlı ve basınçsız ortamda klorlama yaparak poliamid membran üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Basınçsız ortamda membrana klorlama işlemi uygulandığında; poliamid zincirlerinin sıkışması ve şişmesi nedeniyle yüksek pH'ta bir akı artışı, düşük pH'ta ise bir akı düşüşü olduğunu raporlamışlardır. Basınçlı modda yapılan klorinasyonun ise hem asidik hem de alkali koşullarda su akışını azalttığını belirtmişlerdir. Düşük pH'ta baskın bir tür olan HOCl'nin geçirgenliğinin pH'tan bağımsız, fakat yüksek pH'ta baskın olan OCl'nin geçirgenliğinin nötr pH'ta maksimuma çıktığını tespit etmişlerdir [44].

Tez Konusunun Önemi ve Literatüre Katkısı

Gerçekleştirilen tezin önemi, günümüzde dünyanın artan nüfusu ve gün geçtikçe sınırlı hale dönüşen temiz su kaynakları nedeni ile alternatif yaklaşımlarla suların arıtımına olan ihtiyacıdır. Bu kapsamda su arıtımı sistemlerinde ön plana çıkan membran teknolojileri beraberinde yenilikçi ve özgün membran tasarımlarını gerekli hale getirmektedir. Bu amaca yönelik olarak özellikle 2000’li yıllardan sonra membran tasarımı ve modifikasyonu konularında çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda polimer esaslı membranlar önceliği almış olup poliamid (PA), polietersülfon (PES) ve polisülfon benzeri polimerler sıklıkla araştırılmıştır. Bu membranların birçoğunun ticari hale dönüşmesi ile birlikte çeşitli modifikasyon yöntemleriyle ilgili membranların mevcut özelliklerinin geliştirilmesini kaçınılmaz kılmıştır. Ticari membranların yüzey modifikasyonu için literatürde farklı yöntemler önerilmiş ve bu yöntemlerin çoğunda yine polimer esaslı malzemelerle yüzey modifiye edici olarak kullanılmıştır. Örneğin; ticari NF membranın yüzeyi iyon bombardımanı ile uyarılarak negatif yüklendirilmiş ve bu negatif yüklendirmeye bağlı olarak kirlenme önleyici özelliğin geliştirildiği rapor edilmiştir [45]. Yine ticari membranların yüzey modifikasyonu için sıklıkla kullanılan LbL yöntemiyle akı özelliklerinin ve iyon uzaklaştırımının geliştirildiğine ait raporlar bulunmaktadır. Bunlardan birinde Sanyal ve ark. 2015 yılında yaptıkları yayınlarında ticari NF-90 membranın yüzeyini PAH ve PAA ile sıralı olarak kaplamış takiben GA ile çapraz bağlamış ve ClO_4^- iyonlarının uzaklaştırımı incelenmiştir [46]. LbL yöntemiyle ticari membran yüzeyinin modifikasyonuna yönelik diğer bir çalışmada destek tabakası olarak PES kullanılarak polielektrolit çözeltilerinin spreyleme ile yüzeye kaplanması sağlanmıştır. Bu çalışmada akı özelliğini arttırmak üzere MWCNT katkısı da kullanılarak akının artırılması beklenilmiştir [47]. Bu ticari ürünlerin bu yaklaşımlarla modifikasyonun yanı sıra doğrudan polimerlerle de aktif tabakalar modifiye edilmiştir. Bu kapsamda 2012 yılında Silva ve ark. TO uygulamasında kullanılan poliamid aktif tabakaya sahip ticari membranı PVA ve GA ile modifikasyonunu gerçekleştirerek ilgili ticari membranın klor dayanımının artırılmasına çalışmışlardır [48].

Tez kapsamında yukarıda ifade edilen çalışmalardan farklı olarak , birinci yaklaşımda PVA-GA molar oranları değiştirilerek farklı çözücüler varlığında NF-90 ticari ürünün yüzey modifikasyonu ve oluşan nihai kompozit membranın TO performansına etkileri incelenmiştir. İkinci yaklaşımda ise literatürde 2014 yılında raporlanan çalışmaya benzer şekilde MWCNT içeren LbL çok tabakalı membranlar spreyleme yöntemi ile hazırlansa da kullanılan

polielektrolitler harman yapıda tercih edilmiş ve farklı tabaka sayılarına sahip kompozit yapıli membranlar NF-90 üzerinde geliştirilmiştir. Gerek harman film yapısının gerekse MWCNT ilavesinin oluşan çok tabakalı kompozit membranın TO ayırma performansına etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, nanofiltrasyon uygulaması için kullanılan ticari bir membranın söz konusu yüzey modifikasyonları ile daha üstün bir arıtma sistemi olan TO uygulamasında kullanılabilir hale getirilmesi hedeflenmiştir.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Tez kapsamında kullanılan kimyasal malzemelerin özellik ve tedarik edildiği yerler Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

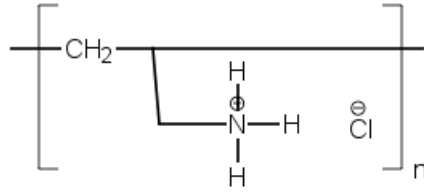
Tablo 3.1: Kimyasal Malzemeler.

| | |
|---|----------------|
| Poli(alilamin hidroklorür)(PAH) (Mw:15.000 g/mol) | Sigma-Aldrich |
| Kitosan (CHI) (Mw: 190.000 g/mol) | Sigma-Aldrich |
| Polivinil alkol (PVA) (Mw: 31.000-50.000 g/mol) | Sigma-Aldrich |
| Gluteraldehit (GA) (Mw: 100.12 g/mol) (25%) | Sigma-Aldrich |
| Poli(akrilik asit) (PAA) (Mw:450.000 g/mol) | Polysciences |
| Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) (Mw: 70.000 g/mol) | Sigma-Aldrich |
| Sodyum Klorür (NaCl) | Sigma-Aldrich |
| Hidroklorik asit (HCl) (37%) | Riedel-de-Haen |
| Potasyum Hidroksit (KOH) | Sigma-Aldrich |
| EDTA | Sigma-Aldrich |
| Ftalik Asit | Sigma-Aldrich |
| Nitrik Asit (HNO ₃) (%65) | Sigma-Aldrich |
| Lityum Hidroksit (LiOH) | Sigma-Aldrich |
| Metanol | Sigma-Aldrich |
| Azot gazı (99.9%) | Linde |
| Ultra saf su | Millipore |
| NF-90 | Dow |
| Karbon nanotüp (CNT) | Nanografi |

3.2. KULLANILAN KİMYASALLAR HAKKINDA BİLGİ

3.2.1. Poli(alilamin hidroklorür) (PAH)

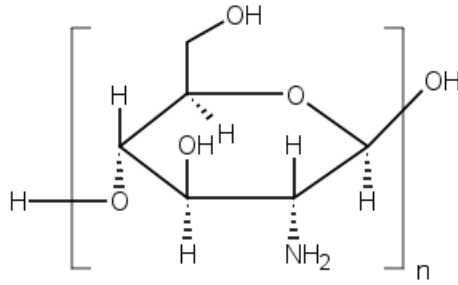
Alilaminin polimerizasyonu ile hazırlanmakta olup hidrofilik olan zayıf bir polielektrolittir. Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 15.000 g/mol dür. Şekil 3.1’de PAH’ın kimyasal gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1: PAH kimyasal yapısı.

3.2.2. Kitosan (CHI)

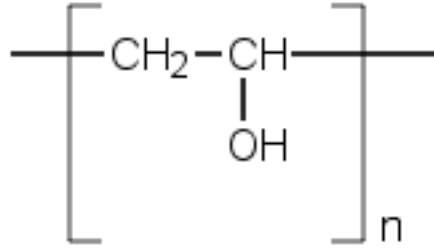
Biyoyumlu ve toksik olmayan zayıf bir katyonik polielektrolittir. Doğal bir polisakkarittir. Molekül ağırlığı yaklaşık 190.000 g/mol’dür. Şekil 3.2’de Kitosanın kimyasal gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.2: Kitosan kimyasal yapısı.

3.2.3. Polivinil alkol (PVA)

PVA, suda çözünebilir sentetik bir polimerdir. Beyaz renktedir ve kokusuzdur. Molekül ağırlığı yaklaşık 31.000-50.000 g/mol’dür. Şekil 3.3’de PVA’nın kimyasal gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.3: PVA kimyasal yapısı.

3.2.4. Gluteraldehit (GA)

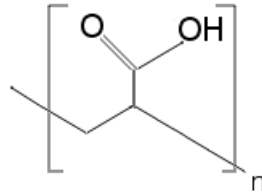
GA, oda sıcaklığında keskin, kokulu, renksiz ve yağlı bir sıvıdır. Molekül ağırlığı yaklaşık 100.12 g/mol'dür. Şekil 3.4'de GA'nın kimyasal gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.4: Gluteraldehit kimyasal yapısı.

3.2.5. Poli(akrilik asit) (PAA)

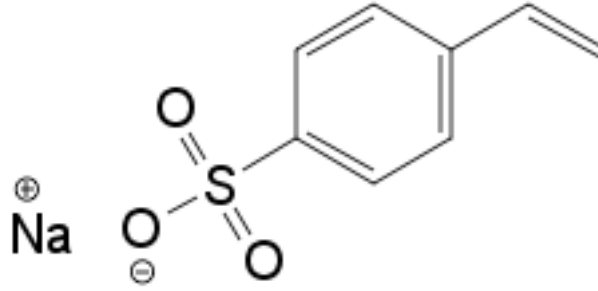
PAA, molekül ağırlığı yaklaşık olarak 450.000 g/mol'dür. Sentetik ve zayıf bir polielektrolittir. Şekil 3.5'te PAA'nın kimyasal gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5: PAA kimyasal yapısı.

3.2.6. Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS)

PSS, molekül ağırlığı yaklaşık 70.000 g/mol'dür. Lineer zincir yapısına sahip olanlar suda çözünmektedir ancak çapraz bağlı yapıda olanlar suda çözünmemektedirler. Kuvvetli ve hidrofilik yapıda bir polielektrolittir. Şekil 3.6'da PSS'nin kimyasal gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6: PSS kimyasal yapısı.

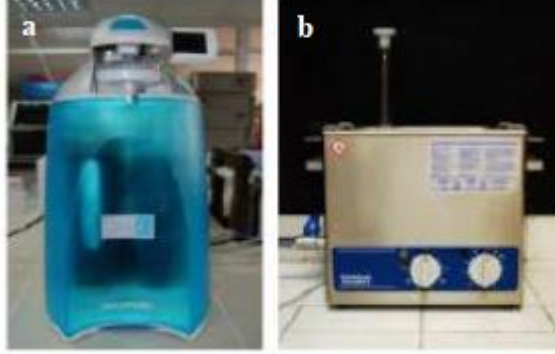
3.3. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Çözeltilerin tümü literatürdeki çalışmalar doğrultusunda ultra saf su (18,2 MΩ) ile hazırlanmışlardır. Ultra saf su cihazı Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Tabakalı kaplama için kullanılan polielektrolitlerden PSS, PAA ve PAH çözeltileri 0,01 M olarak hazırlanmış olup pH değerleri sırasıyla 7,7 ve 1,8 olarak seyreltik HCl ve KOH çözeltileri ile ayarlanmışlardır. Bu pH değerleri, polielektrolit çiftlerinin iyonizasyon derecelerine uygun olarak tercih edilmiştir. CHI'nın pH değerinde bir değişiklik yapılmayarak (pH:3,4) %1'lik asetik asit çözünmesi içerisinde 0,01 M'lık çözeltisi hazırlanmıştır. Bu polielektrolit çözeltiler oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, çözeltilerin ultra saf su içerisinde çözünmesini kolaylaştırmak için ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Ultrasonik su banyosu Şekil 3.7 b'de gösterilmiştir.

PVA çözeltisi ise 80-90°C civarında üç boyunlu balonda ultra saf su içerisinde hazırlanmıştır. Ağırlıkça %1'lik PVA çözeltisi hazırlanmış olup gerektiğinde seyreltilerek kullanılmıştır. Gluteraldehit ise PVA içerisine mol oranı 1:0,1 ya da 1:0,01 olacak şekilde eklenmiştir. Birkaç damla HCl çözeltisi PVA-GA çözeltisi içerisine eklenip bir süre karıştırılmıştır.

LbL grubundaki çalışmalarda MWCNT'leri kullanmak için MWCNT'lerin yüzeyi karboksile edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak MWCNT'ler 1 M H₂SO₄ ve 1 M HNO₃ (hacmen 3:1 oranında)

karışımı içinde dağıtıldıktan sonra geri akışla 6 saat boyunca 70°C'ye ısıtılmıştır. MWCNT'ler daha sonra vakumla süzölmüş, ardından deiyonize su ile yıkanmıştır.



Şekil 3.7: Kullanılan (a) ultra saf su cihazı ve (b) ultrasonik su banyosu.

3.4. PVA ESASLI MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

Tablo 3.2’de PVA esaslı kompozit membranlara ait bilgiler yer almaktadır.

Tablo 3.2: PVA esaslı kompozit membranların bileşimi.

| Kodu | Destek | Çözücü | PVA % | GA (%) veya molar oranı (PVA/GA) | Kompozit membranların görünüşü |
|------|--------|--------|-------|----------------------------------|--------------------------------|
| PVA1 | NF-90 | Su | 1 | 1 | Değişiklik yok |
| PVA2 | NF-90 | Etanol | 1 | 1 | Değişiklik yok |
| PVA3 | NF-90 | Su | 1 | 1:0,1 | Değişiklik yok |
| PVA4 | NF-90 | Su | 1 | 1:0.01 | Değişiklik yok |
| PVA5 | NF-90 | Su | 0,5 | 1:0,01 | Değişiklik yok |
| Yok | NF-90 | Aseton | 1 | 2 | NF-90 aktif yüzeyi ayrıldı |

PVA1 kodlu kompozit membranın hazırlanması

PVA1 kodlu ürün ağırlıkça %1’lik sudaki PVA çözeltisi ile ağırlıkça %1’lik GA çözeltisinden hazırlanmıştır. Bu kapsamda ticari NF-90 destek, öncelikle PVA çözeltisi içerisine 10 dk süreyle daldırılmıştır. Takiben, membran 50°C’de kurutulduktan sonra GA çözeltisi içerisinde 1 saat boyunca daldırılarak bekletilmiştir. Tekrar kurutma işlemi yapıldıktan sonra destile su içerisinde 1 saat bekletilmiştir.

PVA2 kodlu kompozit membranın hazırlanması

Ağırlıkça %1'lik PVA çözeltisi (su ile) ve ağırlıkça %1'lik GA (etanol ile) çözeltisi hazırlanmıştır. NF-90 destek, öncelikle PVA çözeltisi içerisinde 10 dk süreyle daldırılmıştır. Membran 50°C'de kurutulduktan sonra GA çözeltisi içerisinde 1 saat boyunca daldırılarak bekletilmiştir. Tekrar kurutma işlemi yapıldıktan sonra destile su içerisinde 1 saat bekletilmiştir.

PVA3 kodlu kompozit membranın hazırlanması

Ağırlıkça %1'lik PVA çözeltisi içerisinde (1'e 0,1 oranında) GA eklenmiştir. NF-90 ticari destek yatay olarak petri kabına konulmuş ve hazırlanan PVA-GA çözeltisi dökülerek membranın tüm yüzeyini kaplaması sağlanmıştır. Bu şekilde membran 1 saat boyunca PVA-GA çözeltisinde bekletilmiş ve sonrasında 50°C'de fırında kurutulmuştur. Ardından destile su içerisinde 1 saat bekletilmiştir.

PVA4 kodlu kompozit membranın hazırlanması

Ağırlıkça %1'lik PVA çözeltisi içerisinde (1'e 0,01 oranında) GA eklenmiştir. NF-90 ticari destek yatay olarak petri kabına konulmuş ve hazırlanan PVA-GA çözeltisi dökülerek membranın tüm yüzeyini kaplaması sağlanmıştır. Bu şekilde membran 1 saat boyunca PVA-GA çözeltisinde bekletilmiş ve sonrasında 50°C'de fırında kurutulmuştur. Ardından destile su içerisinde 1 saat bekletilmiştir.

PVA5 kodlu kompozit membranın hazırlanması

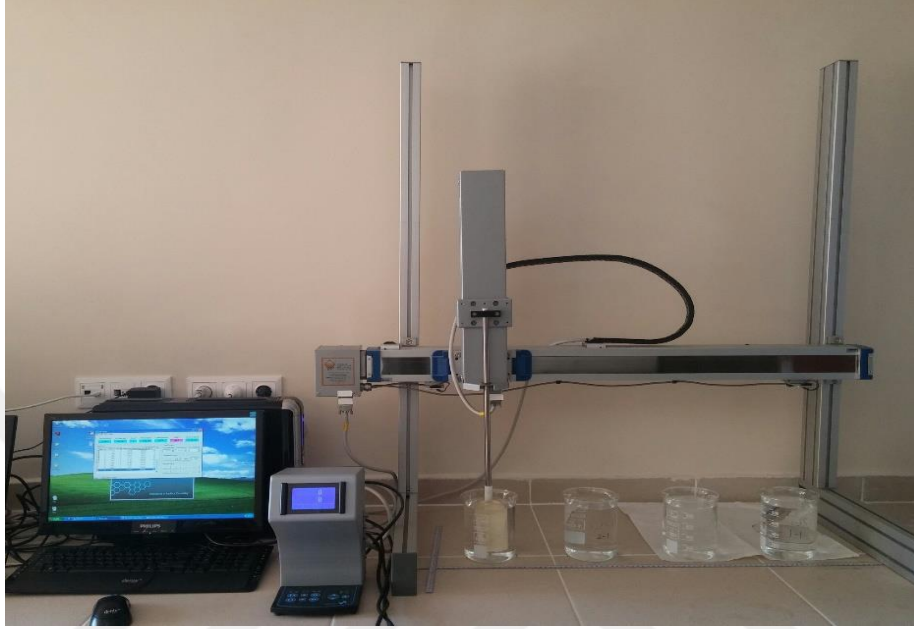
Ağırlıkça %0,5'lik PVA çözeltisi içerisinde (1'e 0,01 oranında) GA eklenmiştir. NF-90 ticari destek yatay olarak petri kabına konulmuş ve hazırlanan PVA-GA çözeltisi dökülerek membranın tüm yüzeyini kaplaması sağlanmıştır. Bu şekilde membran 1 saat boyunca PVA-GA çözeltisinde bekletilmiş ve sonrasında 50°C'de fırında kurutulmuştur. Ardından destile su içerisinde 1 saat bekletilmiştir.

3.5. LBL ÇOK TABAKALI MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

3.5.1. Daldırma yöntemiyle ters osmoz membranların hazırlanması

Şekil 3.8'de gösterilen KSV Dip-Coater cihazı kullanılarak NF-90 ticari destek üzerine LbL yöntemi ile polielektrolit kaplanması gerçekleştirilmiştir. Destek 10 dakika süresince

polikasyon çözeltisine ve ardından 5 dakika boyunca ultra saf suya daldırılmıştır. Daha sonrasında aynı işlem polianyon çözeltisi için tekrarlanmıştır. Böylece bir çift tabaka elde edilmiştir. Desteklerin çözeltilere daldırılma ve çıkartılma hızları 200 mm/dk'dır.



Şekil 3.8: Daldırarak kaplama cihazı.

3.5.2. Sprey yöntemiyle ters osmoz membranların hazırlanması

Öncelikle PAA ve PSS çözeltilerinin pH değerleri 7'ye ayarlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiler içerisine çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) eklenerek ultrasonik banyoda 4 saat boyunca bekletilmişlerdir. Böylece anyonik polielektrolit çözeltisi içerisinde MWCNT'lerin homojen olarak dağılımı sağlanmıştır. NF-90 destek üzerine ilk olarak farklı oranlarda hazırlanmış PAH-CHI polikasyon harman çözeltisi spreyle uygulanmış ardından 50 °C'lik fırında kurutulup PAA-CNT ya da PSS-CNT çözeltisi spreyle uygulanıp kurutularak bir çift tabaka elde edilmiştir. Sonuç olarak; 30,60 ve 90 çift tabakaya sahip kompozit yapılı membranlar oluşturulmuştur.

3.6. KLOR DAYANIMI DENEMELERİ

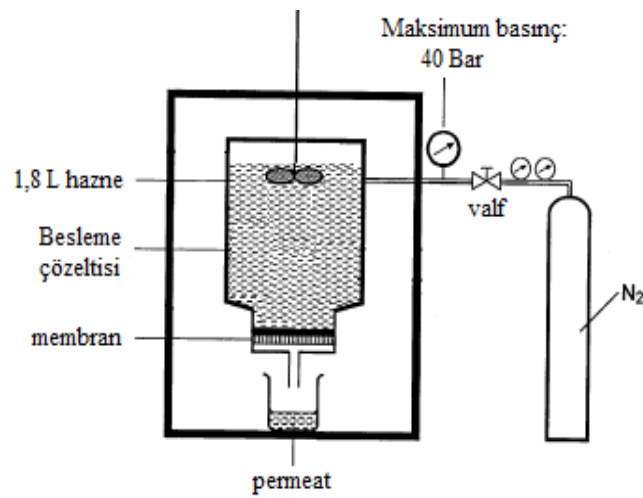
Ters osmoz denemesi yapılan kompozit membranlar ultra saf su ile yıkandıktan sonra kurutularak pH değeri 4 olan ve %5 sodyum hipoklorit (NaOCl) içeren çözelti içerisine konarak 1 saat süreyle bekletilmişlerdir. Ardından ultra saf suyla yıkanıp kurutulduktan sonra TO denemeleri yapılmıştır.

3.7. TERS OSMOZ CİHAZI

Hazırlanan membranların su arıtım çalışmaları ev yapımı paslanmaz çelikten yapılan ters osmoz cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz Şekil 3.9’da gösterilmektedir. Dead-end prensibine göre çalışan ve hacmi 1,8 L olan bir sistemdir. Dairesel olan hücrede gerçek aktif alan 95 cm^2 ’dir. Basınç azot gazı ile ayarlanmaktadır. Sistem üzerinde manyetik karıştırıcı yardımıyla konsantrasyon polarizasyonuna engel olunmuştur. TO sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Ters osmoz cihazı.



Şekil 3.10: Ters osmoz cihazı şematik gösterimi.

3.7.1. Akı Performansı

Hazırlanan tüm membranların akı tayini yapılırken 1000 ppm NaCl tuz çözeltisi kullanılmıştır ve denemeler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Membran boyunca 10-40 bar arası basınç değerlerinde difüzenen permeat miktarı aşağıdaki (3.1) formülüne göre hesaplanmıştır.

$$J \text{ (L/ m}^2 \cdot \text{h)} = V/A \cdot \Delta t \quad (3.1)$$

J: Akı değeri (L/m².h)

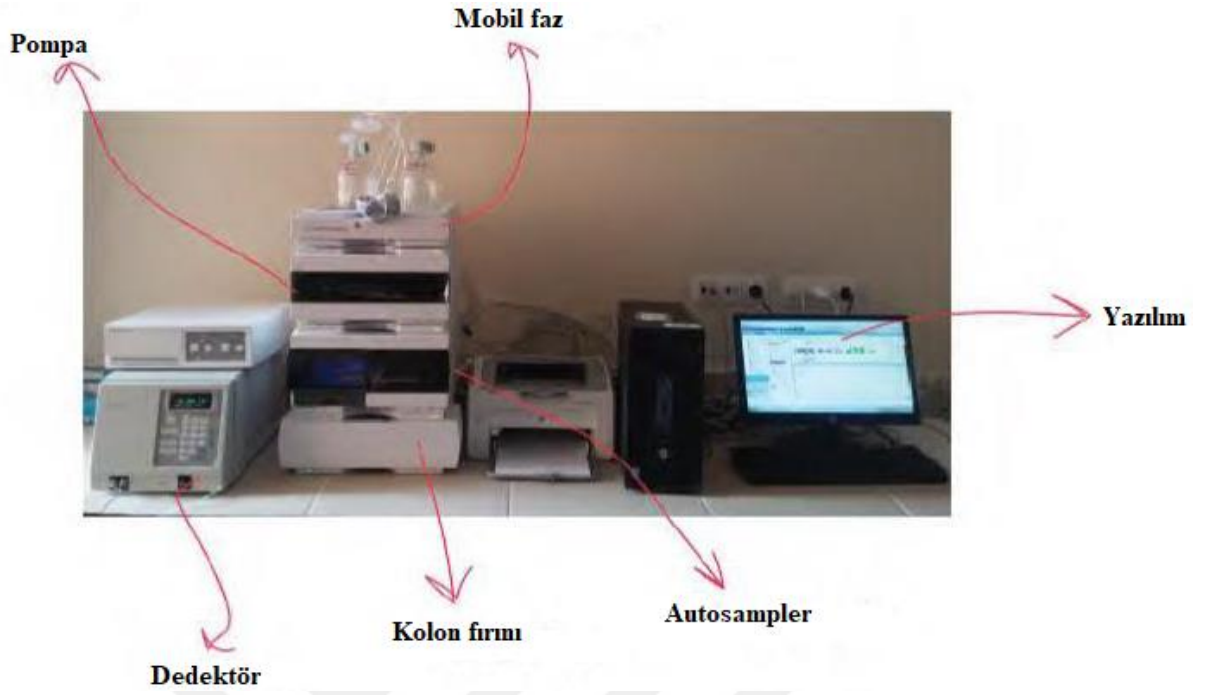
A: Membran alanı (m²)

V: Permeat hacmi (ml)

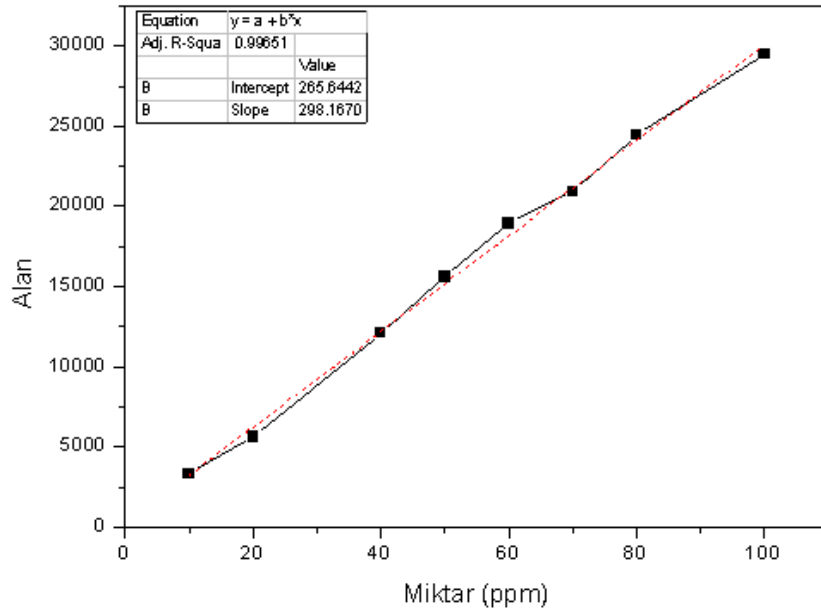
Δt : Süre (h)

3.7.2. HPLC Performansı ile İyon Uzaklaştırımı

Şekil 3.11’de gösterilen Likrom marka iletkenlik dedektörüne sahip Agilent 1260 HPLC sistemi ile tez çalışması kapsamında hazırlanan membranların iyon uzaklaştırımının ve permeattaki iyonların miktarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Katyon tayininde sürükleyici faz olarak EDTA ve nitrik asit içeren çözelti, anyon tayininde ise pH değeri 4,2 olan ftalik asit çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda, sodyum ve klor iyonlarının miktarlarının belirlenmesi için konsantrasyonları bilinen sodyum ve klor çözeltileri kullanılmış olup, ppm miktarlarına bağlı olan alan değerleri ile kalibrasyon eğrileri belirlenerek denklemler elde edilmiştir. Bu denklemler sayesinde permeattaki iyonların miktarları cihazdan okunan alan değerleri ile hesaplanmıştır. Şekil 3.12’de klor iyonları için elde edilen kalibrasyon eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 3.11: HPLC cihazı ve bölümleri.



Şekil 3.12: Klor iyonuna ait kalibrasyon eğrisi.

3.7.3. Sentetik Deniz Suyundan Ca^{+2} ve Mg^{+2} Uzaklaştırımı

Tez kapsamında Cl^- iyonunun HPLC sistemi ile analiz edilmesinin yanı sıra PVA esaslı bazı kompozit membranlar için Ca^{+2} ve Mg^{+2} uzaklaştırmaları da belirlenmiştir. Bu kapsamda Ca^{+2} ve Mg^{+2} uzaklaştırımı için sentetik deniz suyu çözeltisi kullanılmıştır. Sentetik deniz suyu çözeltisi daha önce rapor edilen kimyasallar kullanılarak oluşturulmuştur [5]. Bu kapsamda, 28g NaCl, 7g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 5g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 1,6g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,2g $NaHCO_3$ ve 985 mL MilliQ Su kullanılmıştır.

3.7.3.1. Toplam Sertlik ($Ca^{+2} + Mg^{+2}$) Tayini

Ters osmoz sonucu elde edilen permeattan 10 mL'lik örnek pipetle erlene alınıp üzerine 90 mL destile su ilave edilerek 100 ml'ye tamamlanmıştır. Seyreltik NH_3 çözeltisi ile su örneğinin pH değeri 10'a ayarlanmıştır. Ardından eriocrom black T indikatörü içeren buffer tampon tablet ilave edilmiş olup çalkalayarak çözdürülmüştür. Renk pembe-kırmızı'dan yeşile dönüncüye kadar 0,01 M EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir.

$$1 \text{ mL } 0,01 \text{ M EDTA} = 1 \text{ mg } CaCO_3$$

$$1 \text{ Fransız sertlik derecesi} = 10 \text{ mg } CaCO_3 / L$$

Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak toplam sertlik değeri Fransız sertlik derecesi cinsinden hesaplanmıştır.

3.7.3.2. Kalsiyum ve Magnezyum Miktarlarının Tayini

10 mL'lik su örneği pipetle erlene alınıp %5'lik NaOH çözeltisi kullanılarak pH kağıdı yardımıyla suyun pH değeri 12'ye ayarlanmıştır. Ardından "Müreksit + Naftol Grün B" karışık indikatörü ilave edilmiştir. 0,01 M EDTA çözeltisi ile renk pembeden mora dönüşüncüye kadar titrasyon yapılmıştır.

$$1 \text{ mL } 0,01 \text{ M EDTA} = 1 \text{ mg } CaCO_3$$

eşitliği kullanılarak kalsiyum miktarı mg/L cinsinden hesaplanmıştır.

$$\text{Magnezyum Miktarı (mek/L)} = \text{Toplam sertlik (mek/L)} - \text{Kalsiyum miktarı (mek/L)}$$

Magnezyum Miktarı (mg/L) = Magnezyum Miktarı (mek/L) x Magnezyumun Ekvivalen tartısı eşitlikleri kullanılarak magnezyum miktarı mg/L cinsinden hesaplanmıştır.

3.7.4.Osmotik Basınç

Osmotik basınç, Dow/Filmtec tarafından kullanılmakta olan aşağıdaki referans formül ile hesaplanmıştır.

$$\pi = 1,12 \cdot (273 + T) \cdot \sum m_j \quad (3.2)$$

$\sum m_j$: Çözeltideki tüm bileşenlerin molalite konsantrasyonunun toplamı

Molalite (m)= Çözünenin molü/çözücünün ağırlığı (kg)

Formül ile elde edilen osmotik basınç, psi cinsindedir (inç kare başına pound). Psi cinsinden olan basınç bar olarak dönüştürülmüş (1 psi = 6.8948*10⁻² bar) ve Şekil 4.34-4.39 arasında bulunan akı ve klor uzaklaştırımı grafikleri basınç farkına karşılık çizilmiştir.

3.8. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ÇALIŞMALARI

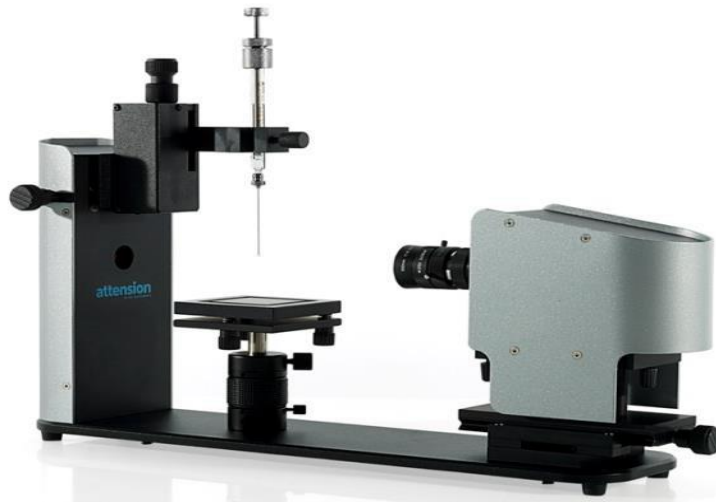
NF-90 destek üzerine hazırlanan aktif tabakaların yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. Örneklerin üzeri altın ile kaplanıp cihaza yerleştirilmiş ve sonrasında vakum ortamında yüzey ve kesit görüntüleri farklı büyütme oranlarında fotoğraflanmıştır. Çalışmada kullanılan taramalı elektron mikroskobu Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13: (a) SEM cihazına ait Au kaplama ünitesi (b) SEM cihazı.

3.9. YÜZEY TEMAS AÇISI ANALİZLERİ

Yüzey temas açısı analizleri Şekil 3.14'te görülen KSV Attension THETA marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerle ticari NF-90 destek üzerine hazırlanan aktif tabakaların hidrofilitesi incelenmiştir. Bu ölçümlerde 5 μ L hacmindeki damla yüzeyin birkaç farklı noktasına damlatılmış ve bu damlaların 10 adet fotoğrafı çekilmiştir. Takiben bu görüntülerden ortalama değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.14: Yüzey temas açısı sistemi.

3.10. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

Termogravimetrik analizler Şekil 3.15'te görülen SII Exstar6000 marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan kompozit membranların artan sıcaklıkla kütesinde meydana gelen ağırlık değişimleri incelenmiştir. Bu analizlerde 5-10 mg arasındaki örnek, özel alüminyum veya seramik kroze ile cihazın fırın bölümüne yerleştirilmiş ve 10°C/dk ısıtma hızı ile 550 °C'ye kadar ısıtılarak azot ortamında analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.15: Termogravimetrik analiz cihazı.

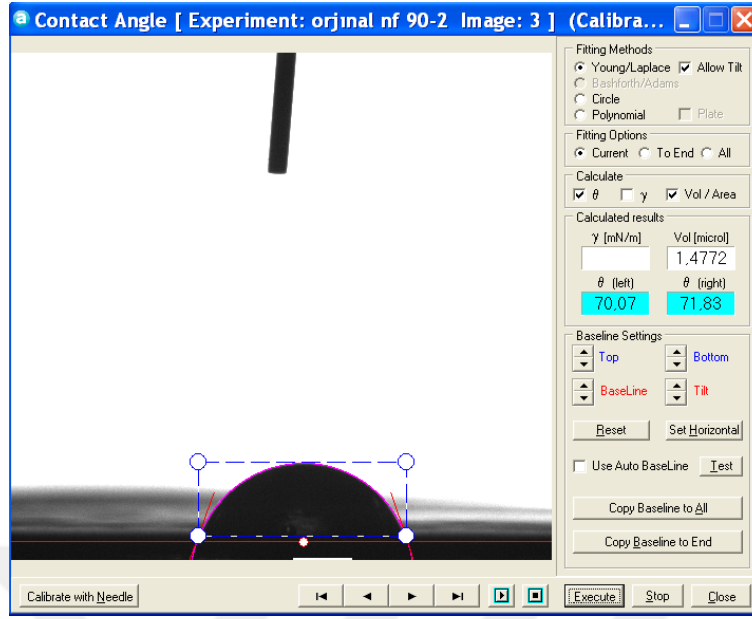
4. BULGULAR

4.1.TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ

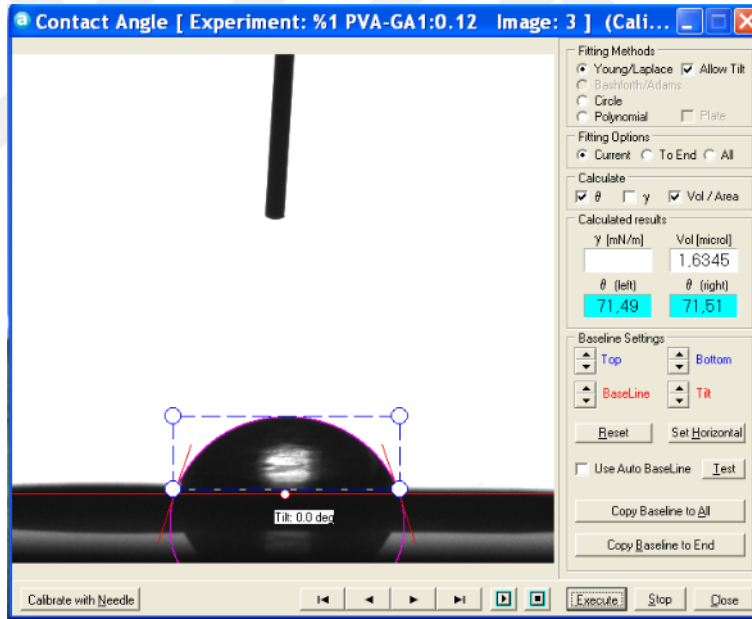
4.1.1. PVA Esaslı Kompozit Membranlar

Tez kapsamında hazırlanan kompozit membranları genel olarak iki kısma ayırabiliriz. Bunlardan birinci kısım NF-90 ticari ürünü üzerinde PVA esaslı kompozit membranları, ikinci kısım ise yine NF-90 ticari ürün üzerinde Layer by Layer (Tabakalı Kaplama) tekniğiyle farklı polielektrolitlerle çok tabakalı kompozit membranlardır. Şekil 4.2-4.10 arası bu her iki gruba dair kompozit yapılı membranlarının temas açısı değerleri sunulmaktadır.

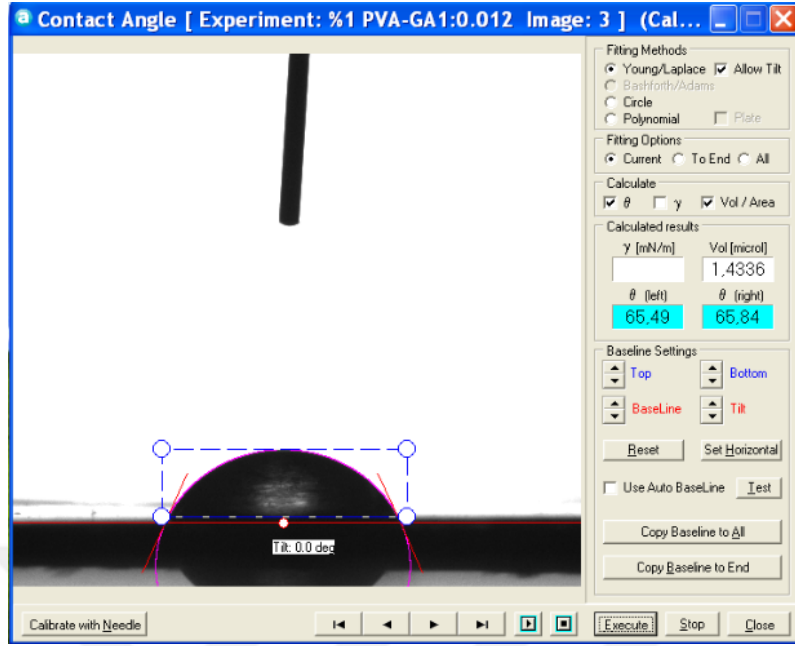
Şekil 4.1’de ticari olarak bulunan NF-90 membran desteğinin temas açısı fotoğrafı görülmektedir. Buna göre ticari NF-90’nın ortalama temas açısı (θ_{ort}) $70,9^\circ$ olup, bu değer ticari ürünün yüzeyinin hidrofilik (su seven) yapıda olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2’de PVA3 kodlu ürünün temas açısı değeri gösterilmiş olup ortalama temas açısı değeri (θ_{ort}) $71,5^\circ$ dir. Bu değer ticari NF-90 membranın temas açısı değeri ile hemen hemen aynı olup yüzeyin hidrofilitesi üzerinde %1’lik PVA ve GA modifikasyonunun yüzeyin hidrofilitte özelliğini hemen hemen değiştirmedeği sonucuna ulaşılmıştır. Yüzey temas açısını etkileyen diğer bir önemli parametre yüzey morfolojisi olup çapraz bağlanma oranına da bağlı olarak yüzey temas açısının değişebileceği öngörülmüş ve su arıtımı uygulamasında kullanılacak olan membran yüzeyinin görece daha hidrofilik yapıda olması beklendiğinden PVA4 ve PVA5 numaralı kompozit membranlar hazırlanmıştır. Bu kapsamda hazırlanan PVA4 kodlu kompozit membranın ortalama temas açısı değeri $65,7^\circ$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuç orijinal ticari NF-90 ve PVA3’ün ortalama temas açısı değerleriyle karşılaştırıldığında yüzeyin daha hidrofilik hale geldiği ve suyun membran üzerinde daha kolay yayılabildiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.1: NF-90 desteğin temas açısı görüntüsü.

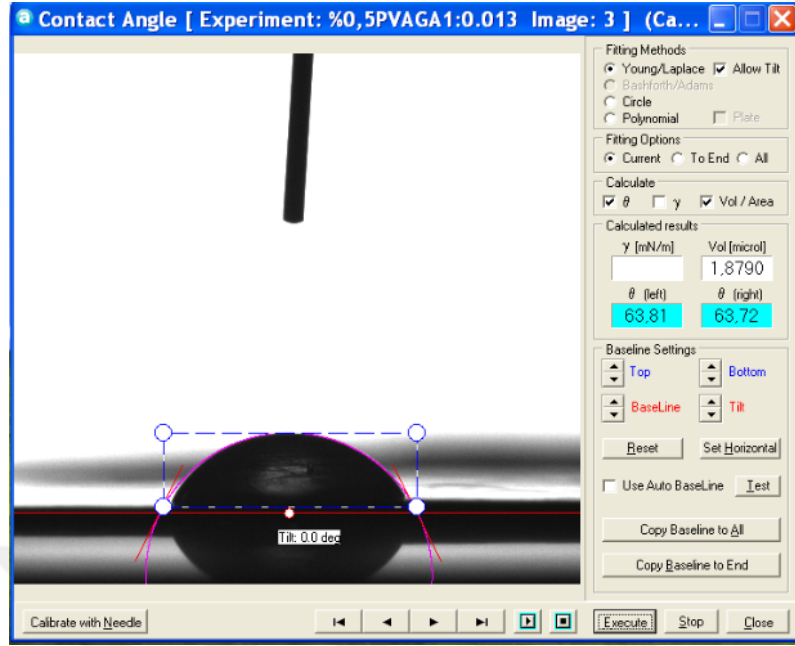


Şekil 4.2: NF-90 destek üzerine geliştirilen PVA3 filmine ait temas açısı görüntüsü.



Şekil 4.3: NF-90 destek üzerine geliştirilen PVA4 filmine ait temas açısı görüntüsü.

Bir diğer çalışmada NF-90 ticari membran üzerine kaplanacak PVA'nın ve buna bağlı olarak çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan GA'nın miktarları düşürülerek PVA5 kodlu ürün hazırlanmış ve PVA5'e ait ortalama temas açısı değeri Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Buna göre ortalama temas açısı değerinin PVA esaslı ürünler arasında en düşük seviyeye indiği diğer bir ifadeyle yüzey hidrofilitésinin artmış olabileceği şeklinde değerlendirileceğinden $63,8^\circ$ olarak tayin edilmiştir. Bu durumun yüzeyin modifikasyonunda kullanılan PVA'nın su seven karakterinin yanı sıra daha düşük miktarda polimer ile yüzey modifikasyonuna bağlı olarak meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir.

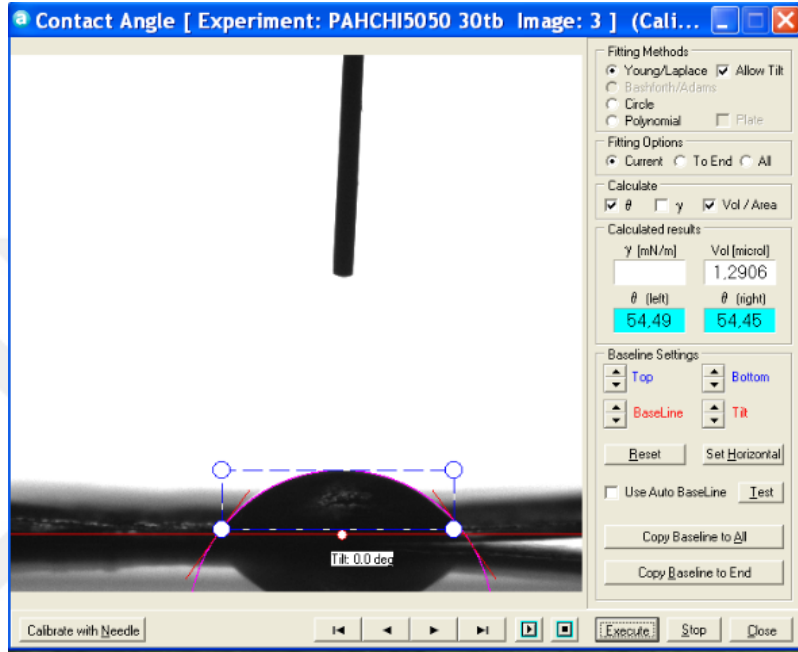


Şekil 4.4: NF-90 destek üzerine geliştirilen PVA5 filmine ait temas açısı görüntüsü.

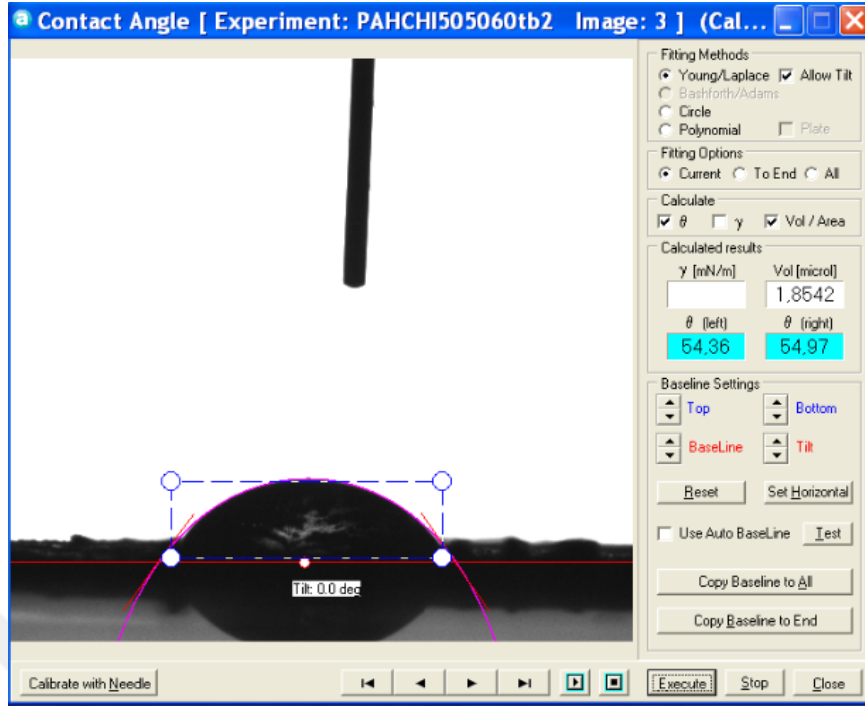
4.1.2. LbL Çok Tabakalı Kompozit Membranlar

Tez kapsamında gerçekleştirilen ikinci sınıf çalışmalarda NF-90 destek üzerine LbL çok tabakalı kompozit membranlar hazırlanarak bu membranların yüzey özelliklerinin karakterizasyonu için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. LbL çok tabakalı kompozit membranlara ait temas açısı resimleri Şekil 4.5-4.10 arasında gösterilmiştir. Katyonik polielektrolit çifti olarak PAH-CHI'nın anyonik polielektrolit olarak da PAA'dan hazırlanan 30 60 ve 90 çift tabakalara sahip (PAH50-CHI50/PAA-CNT) kompozit membranların ortalama temas açısı değerleri sırası ile $54,4^\circ$, $54,7^\circ$ ve $27,3^\circ$ olarak belirlenmiştir. İlgili fotoğraflar Şekil 4.5-4.7 arasında gösterilmiştir. Besleme kompozisyonunda hacimce %50 oranında PAH %50 oranında CHI kullanılarak hazırlanan tabaka sayısının artışına bağlı olarak 60 tabakaya kadar değişimin olmadığı ve $54-55^\circ$ civarında ortalama temas açısı değerinin tespit edildiği ancak artan tabaka sayısına bağlı olarak temas açısı değerinin belirgin oranda düştüğü tespit edilmiştir. Bunun LbL ile yüzey modifikasyonunun yüzeydeki hidrofilite (su severlik) oranını dolayısı ile ortalama temas açısı değerini düşürmesi beklenmekte ve literatürle [49,50] uyumlu olmakla birlikte 90 çift tabakalı kompozit membranın ortalama temas açısı değerinin bu denli düşmesinin ana nedeninin kimyasal yapı farkından ziyade son aktif tabaka yüzeyinin morfolojisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle membrandaki aktif tabaka içersindeki gözenekli nanopartiküllerin akı artırıcı etkisine bağlı olarak kullanılan karbon

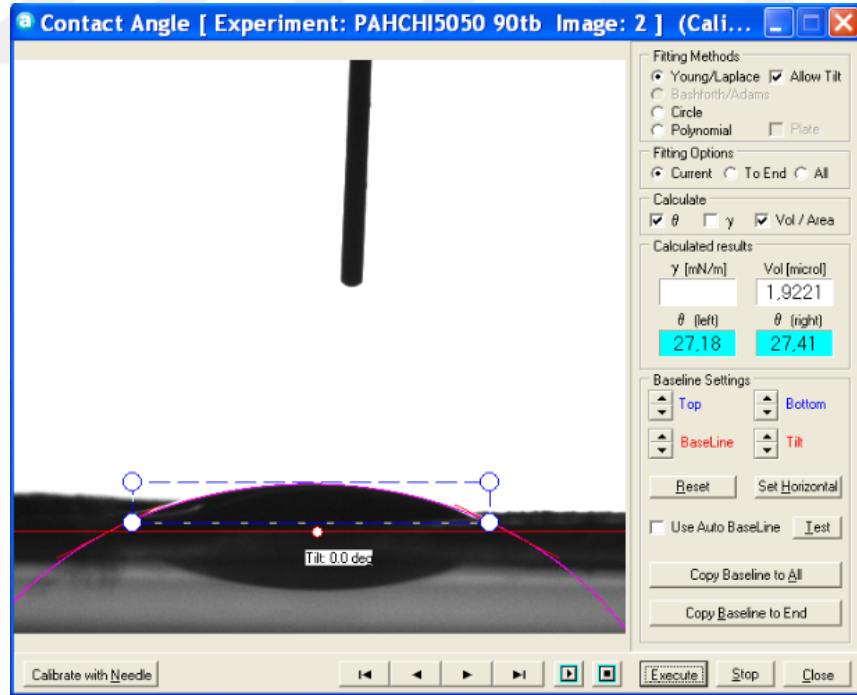
nanotüpün yüzeydeki dağılımının temas açısı değerini etkilediği değerlendirilmiştir. Ancak her koşulda çok tabakalı (PAH50-CHI50/PAA-CNT)_{30,60,90} kompozit membranlarının ortalama temas açısı değerlerinin ticari NF-90 membran desteğine göre daha düşük olduğu dolayısıyla hidrofilitesinin arttığı ve membran uygulamalar için kabul edilebilecek özellikte olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.5: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀ filmine ait temas açısı görüntüsü.

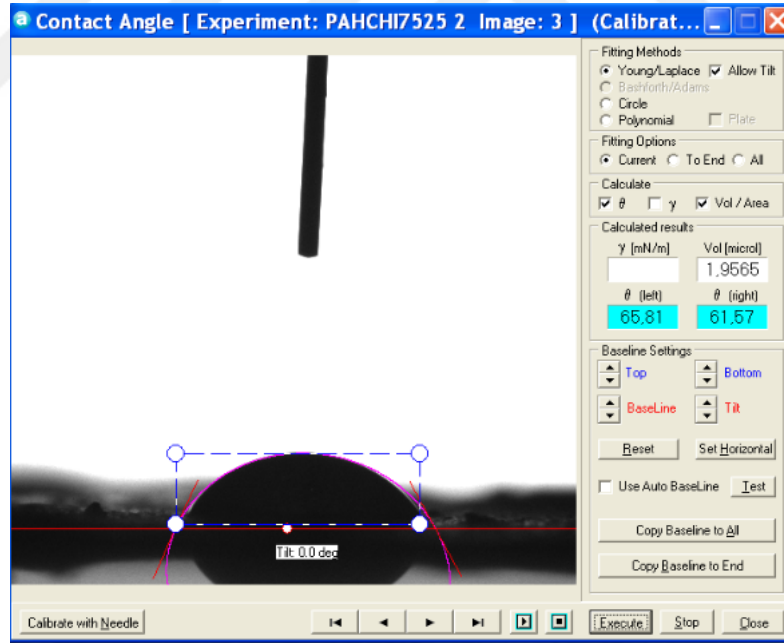


Şekil 4.6: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₆₀ filmine ait temas açısı görüntüsü.

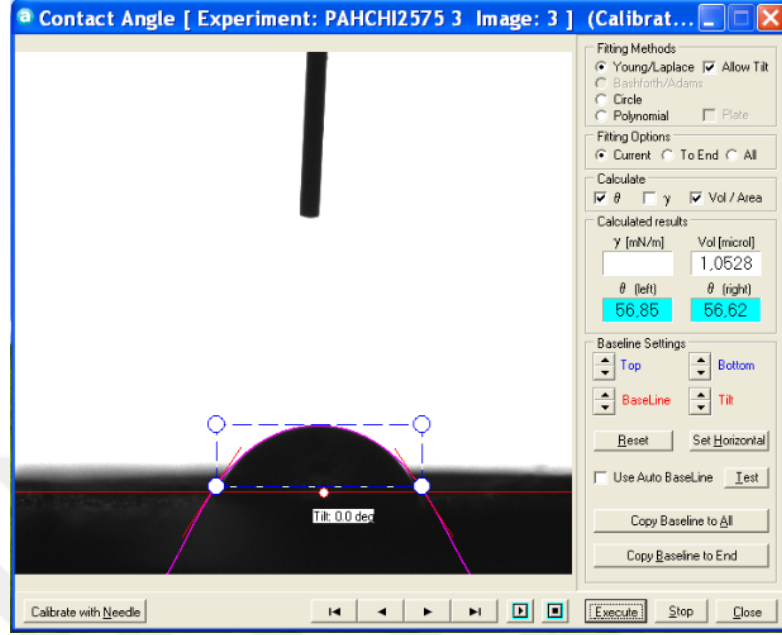


Şekil 4.7: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₉₀ filmine ait temas açısı görüntüsü.

Tez kapsamında ayrıca çok tabakalı kompozit membranların aktif tabakasının hacimce 75'e 25 PAH-CHI ve 25'e 75 PAH-CHI'den hazırlanan ürünlerin temas açısı ölçümleri gerçekleştirilerek Şekil 4.8'de ve Şekil 4.9'da sunulmuştur. Her ikisi de 30 çift tabaka olan filmler arasında katyonik polielektrolit besleme karışımından daha fazla PAH içeren (PAH75-CHI25/PAA-CNT)₃₀ filminin ortalama temas açısı değeri 63,7° iken besleme karışımında daha düşük oranda PAH içeren (PAH25-CHI75/PAA-CNT)₃₀ kompozit membranının ise ortalama temas açısı değeri 56,7° olarak saptanmıştır. Kimyasal yapısı birbirine benzer olan sadece besleme kompozisyonundaki oranlarına bağlı olarak yüzey kompozisyonu ve morfolojisi birbirinden farklı olabilen [47,48] bu iki kompozit membranın ortalama temas açılarındaki farklılığın bahsedilen durumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin; LbL besleme kompozisyonunda daha yüksek miktarda kitosan bulunması, kitosanın düşük yük yoğunluğuna sahip olması ve pH'a bağlı iyonizasyon nedeniyle daha yumağimsi bir yapı meydana getirmesi ile açıklanabilmektedir. Bu görece daha boşluklu yapının da temas açısı değerini daha da düşürdüğü sonucuna ulaşılmıştır.

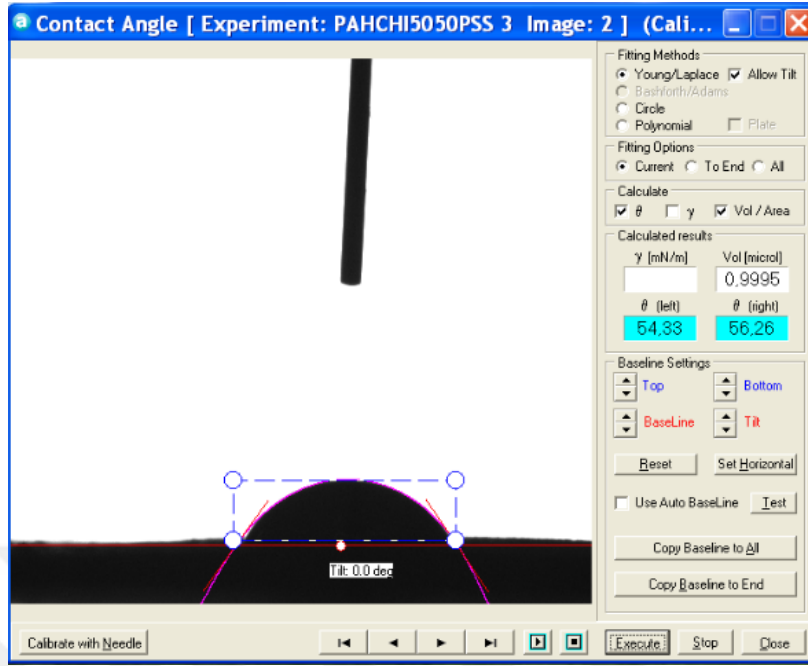


Şekil 4.8: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH75-CHI25/PAA-CNT)₃₀ filmine ait temas açısı görüntüsü.



Şekil 4.9: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH25-CHI75/PAA-CNT)₃₀ filmine ait temas açısı görüntüsü.

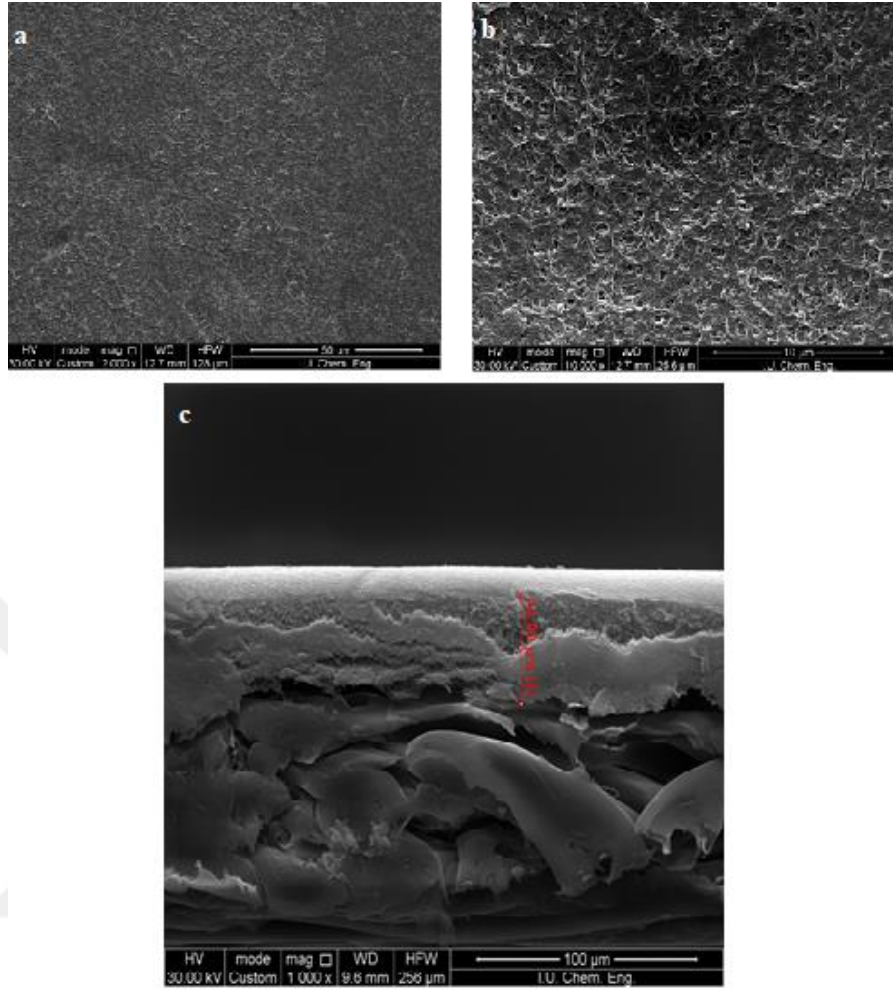
LbL yapılı filmlerde katyonik polielektrolitlerin değiştirilmesi yanı sıra anyonik yapılı polielektrolitlerin de değiştirilmesine yönelik olarak PAA yerine PSS kullanılmıştır. Hazırlanan (PAH50-CHI50/PSS-CNT)₃₀ kompozit membranının ortalama temas açısı değeri 55,3° olarak tespit edilmiştir. Söz konusu bu kompozit membran Şekil 4.5'te gösterilen ve anyonik poliektrolit olarak PAA kullanılan 30 çift tabakalı kompozit membranla karşılaştırıldığında temas açısı değerinin hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir. Diğer bir ifade ile PAA'ya göre görece hidrofilik yapısı bulunan aromatik grup bulundurmasına bağlı olarak daha hidrofobik yapıdaki PSS'in kullanılmasının temas açısı değerini değiştirmediği gözlenmiştir. Sonuç olarak LbL yöntemiyle hazırlanan çok tabakalı kompozit membranların temas açısı değerlerinin bir membran prosesi uygulaması için membranda aranan hidrofilite karakterine uygun olduğu ve kullanılan polielektrolit tipi ve harman kompozisyonundan bağımsız olarak yüzey hidrofilitesi sağlandığı tespit edilmiştir. Ayrıca buradaki diğer önmeli husus da membranda akı performansını geliştirmekte amacı ile kullanılan yüzeyi modifiye edilmiş karboksile nanotüplerin kompozit membranın aktif tabakasinda yer almasına bağlı olarak temas açısı değerlerinin daha da düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.10: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/PSS-CNT)₃₀ filmine ait temas açısı görüntüsü.

4.2. SEM ANALİZLERİ

Hazırlanan kompozit yapıli membranların bir kısmının yüzey karakterizasyonu amacı ile yüzeyden farklı boyutlarda fotoğrafları alınmıştır. Ticari membran desteği olarak kullanılan NF-90'nın 2000 ve 10000 büyütme yüzeyden fotoğrafları Şekil 4.11 a ve Şekil 4.11 b'de sunulmuş ayrıca 1000 büyütme kesitten görüntüsü de Şekil 4.11 c'de gösterilmiştir. Şekil 4.11 a ve b'de görüleceği üzere kompozit membranın yüzeyinin homojen olmakla birlikte bazı girinti çıkıntılar ile boşlukların yer aldığı görülmektedir. Ticari NF-90 membran destek ürününün kesit görüntüsünde iki ayrı faz görülmekte olup bunlardan birincisi daha gözenekli elyaf yapısındaki düşük maliyetli alt desteği, aktif tabaka veya cilt tabakası (skin layer) olarak adlandırılan kısım ise ikinci tabakayı oluşturmaktadır. NF-90 türü ticari ürünler bilindiği üzere ekonomik bir destek tabakası üzerine arayüzey bir polimerizasyon tekniği üzerine poliamid ince film den oluşmaktadır. Bu tür membranların aktif tabakanın karakteristikleri ayırma performansını belirlemektedir. Şekil 4.11'te gösterilen SEM fotoları NF-90 ürünün beklendiği üzere gözenekli bir alt destek ve yoğun aktif tabakadan doğmaktadır.

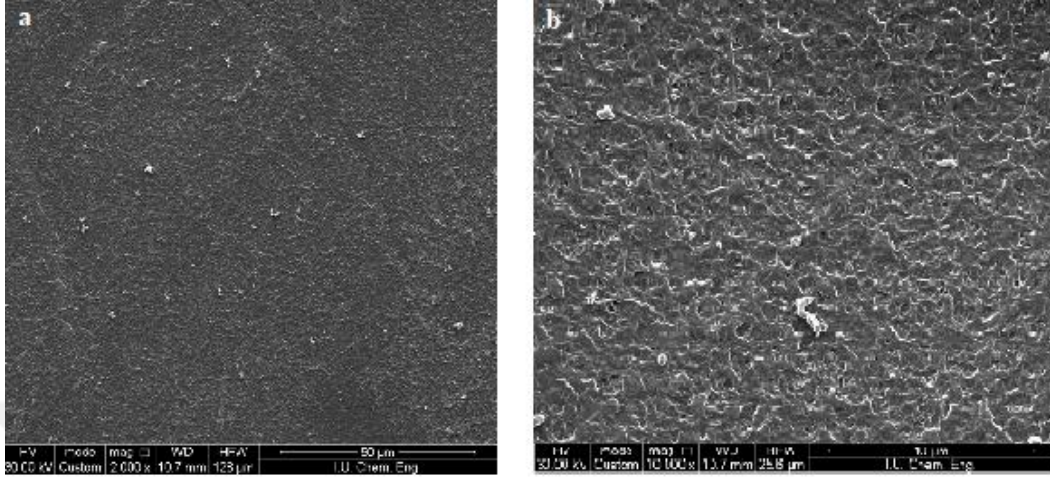


Şekil 4.11: NF-90 ürününe ait (a) 2000x yüzey, (b) 10000x yüzey, (c) 1000x kesit görüntüleri.

4.2.1. PVA Esashlı Kompozit Membranlar

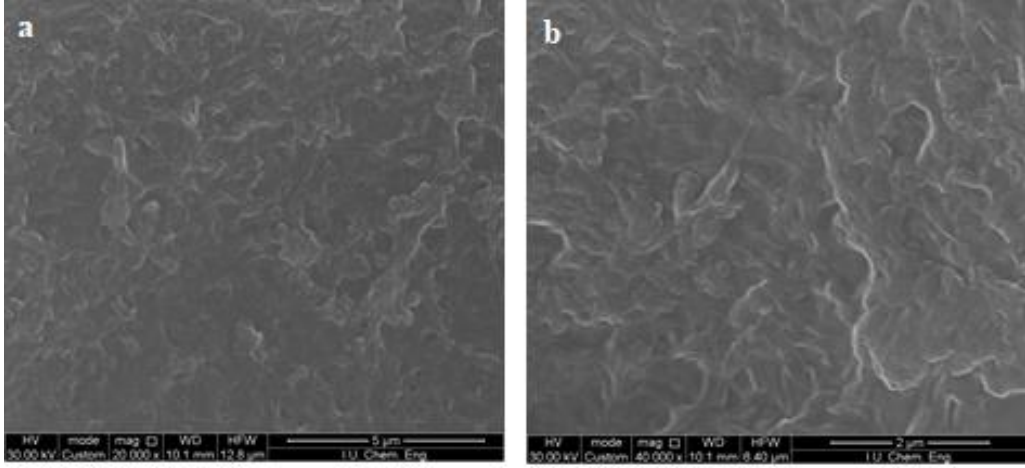
Tez çalışmasında NF-90 kodlu ticari ürünün yüzey modifikasyonu amacıyla PVA ve çapraz bağlayıcı olarak GA ile yüzey modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda 3.4 bölümünde belirtildiği üzere 10 dk süreyle PVA’da ve ardından 1 saat boyunca asetondeki GA çözeltisinde çapraz bağlanma reaksiyonu tamamlanmıştır. Kurutulduktan sonra bu kompozit membrana ait 20000 ve 40000 büyütmedeki yüzeylerin fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.12 a ve b’de verilmiştir. SEM fotoğraflarında görüleceği üzere düşük büyütme oranlarında yüzeyin homojen ve yoğun gözükmesine karşit büyütme oranının artması ile birlikte yüzeydeki girinti çıkıntı ve gözenekliliğin bulunduğu daha gözlenebilir hale gelmiştir. Özellikle bu kompozit membranda yüzeyde gözeneklilik bulunmasının başlıca nedeninin suya göre yüksek buharlaşma basıncına sahip olan asetonun sudan çıkan ve PVA ile kaplanmış örnekteki su ile

yer değiştirmesi ve bu faz değişimine bağlı olarak kurutma esnasında asetonun yüzeyden tamamen uzaklaşmasıyla gözenekli bir yapı oluştuğu değerlendirilmiştir.

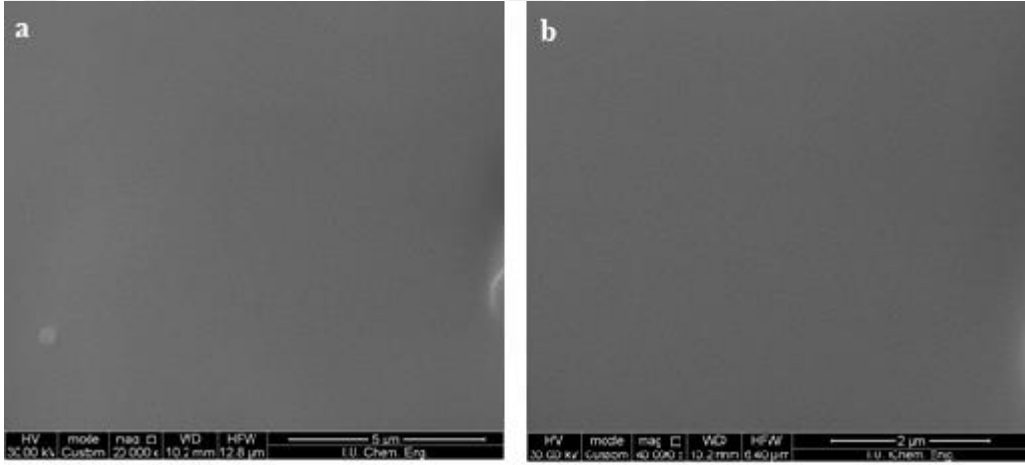


şekil 4.12: %1 PVA %2 GA (Asetonda çözülmüş) içeren kompozit membranın (a) 2000x yüzey (b) 10000x yüzey görüntüleri.

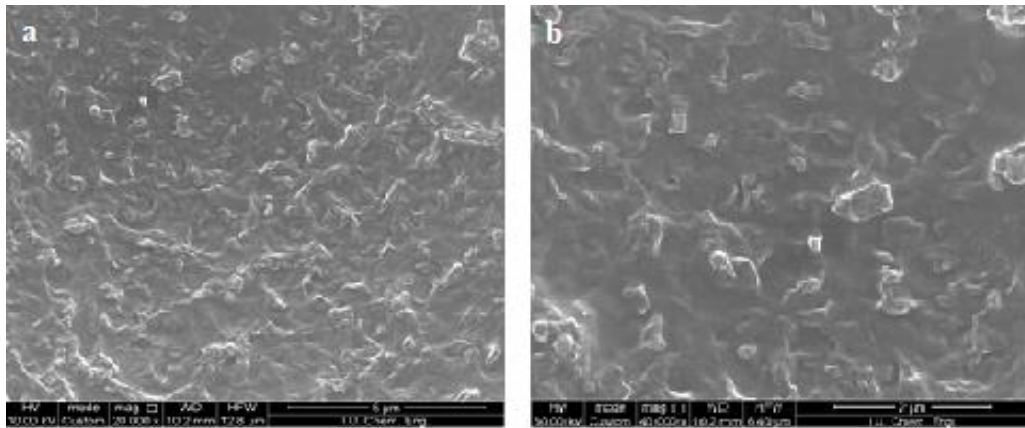
PVA çözeltilisinin farklı çözücülerde hazırlanması ve ticari NF-90 yüzeyinin çözücü içeren bu polimer çözeltileri ile kaplanması ticari ürün yüzeyinden ayrışmaların meydana gelmesine neden olmuştur. Bu sebeple PVA3-5 ürünlerinin hazırlanması sırasında çözücü olarak su kullanılmış ve hazırlanan kompozit yapılı membranlara ait yüzey resimleri şekil 4.13-4.15 'te sunulmuştur. şekillerden görüleceği üzere PVA4 kodlu ürün dışında hazırlanan tüm membranların 20000 ve 40000 büyütmedeki resimlerinde yüzeyde NF-90 ticari ürününden farklı olarak küçük çukur ve gözeneklerin ortadan kalktığı bunun yerine daha makro yapıda oluşumlara sahip olduğu gözlenmiştir. Bu tür yapısal oluşumların polimerik kaplamalı yüzeylerde gözlenmesi beklenen bir durum olup PVA4 kodlu ürünün diğer PVA esaslı ürünlerden farklı olarak yüzeyinin son derece homojen ve yoğun gözükmesi dikkat çekmektedir.



Şekil 4.13: PVA3 kodlu membrana ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri.



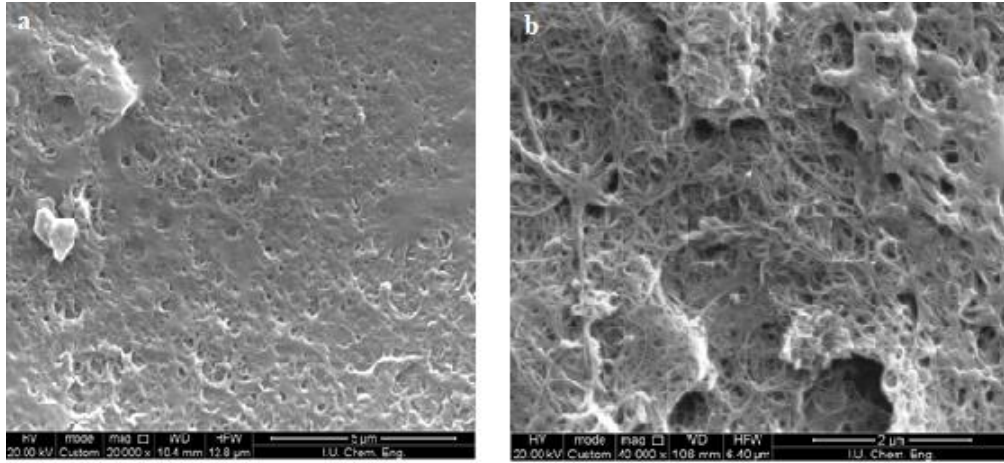
Şekil 4.14: PVA4 kodlu membrana ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri.



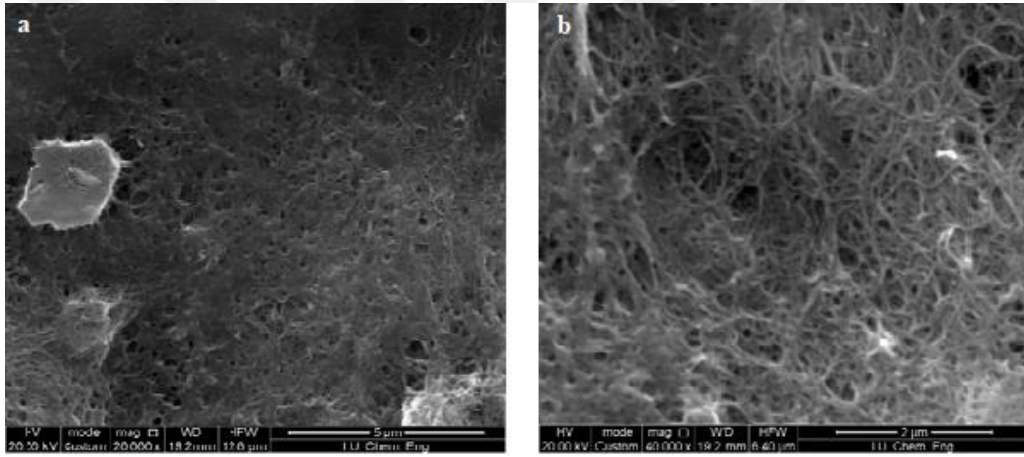
Şekil 4.15: PVA5 kodlu membrana ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri.

4.2.2. LbL Çok Tabakalı Kompozit Membranlar

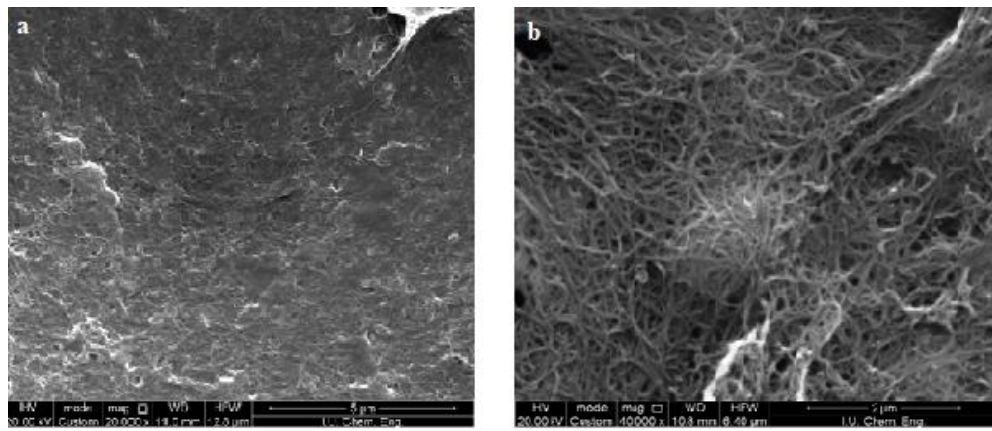
Tez kapsamında LbL yaklaşımıyla hazırlanan diğer örneklerden (PAH50-CHI50/PAA-CNT) kompozit membranların 30,60,90 çift tabakalarda 20000 ve 40000 büyütme yüzey görüntüleri alınarak Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de sunulmuştur. Buna göre besleme kompozisyonuna hacimce %50-50 oranında PAH-CHI çözeltisinden hazırlanan kompozit membranların yüzey fotoğraflarının birbirlerine oldukça benzediği ve özellikle 60 çift tabaka sonrasında 40000 büyütme fotoğraflarda ağ yapısının net olarak görüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.17 b ve Şekil 4.18 b). Bu gözenekli ağ yapısının LbL tekniğinin temelini oluşturan polielektrolitlerin etkileşimi sonucu meydana gelen çözünmez karakterdeki polielektrolit kompleks yapılar olduğu düşünülmektedir. Söz konusu bu oluşumlar grubumuzda daha önce gerçekleştirilen sonuçlarla örtüşmektedir [5,53]. Diğer taraftan tez kapsamında farklı kompozisyonlardaki beslemelerle hazırlanan kompozit membranların yüzey analizlerinin benzer sonuçlar vermesi literatür ve daha önceki tecrübelerimizden dolayı beklendiğinden ilave SEM analizi gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 4.16: NF-90 kodlu ürünün üzerine kaplanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀ filmine ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri.



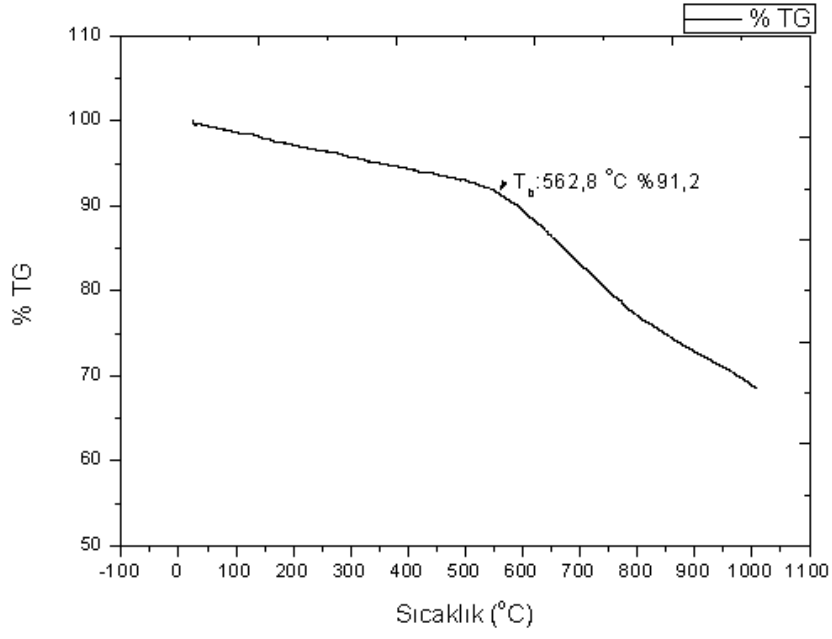
Şekil 4.17: NF-90 kodlu ürünün üzerine kaplanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₆₀ filmine ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri.



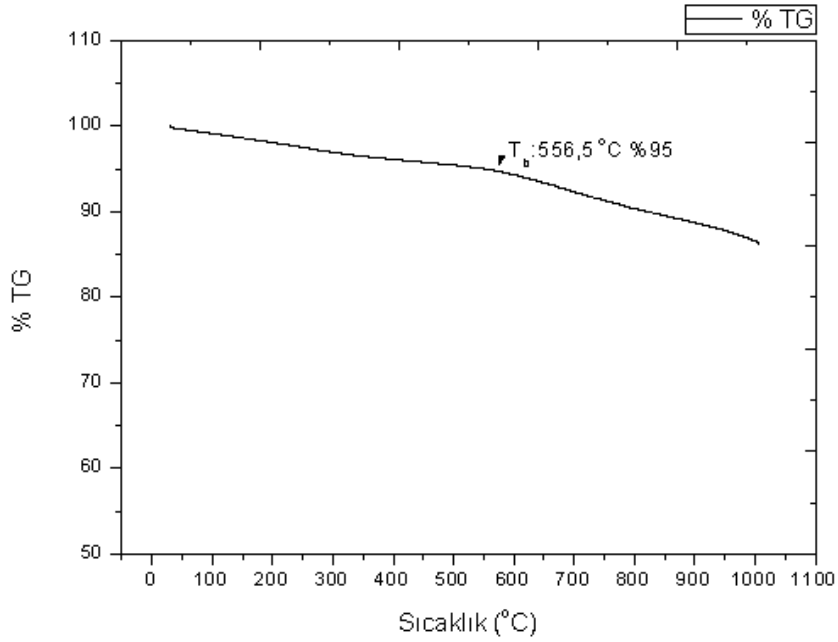
Şekil 4.18: NF-90 kodlu ürünün üzerine kaplanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₉₀ filmine ait (a) 20000x yüzey, (b) 40000x yüzey görüntüleri.

4.3. TGA ANALİZLERİ

Tez kapsamında hazırlanan kompozit membranların ısıl dayanımları incelenerek aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Bununla birlikte LbL yaklaşımında kullanılan CNT'nin kimyasal olarak işlem görmüş ve görmemiş hali gösterilmiştir. Şekil 4.19'da ticari olarak temin edilen Nanografi firmasının çok duvarlı karbon nanotüpüne ait ısıl dayanımı gösterilmiştir. Buna göre yaklaşık 550°C'ye kadar toplam kütlenin %91'i korunmuş ve %9'a tekabül eden ve sentez sırasında MWCNT yapısı içerisinde kalmış olabileceği değerlendirilen türlerin ayrılması olarak değerlendirilmiştir. Yaklaşık 563°C birinci ısıl degradasyon başlamış olup 1000°C'de yaklaşık %30'un üzerinde kütle kaybı meydana gelmiştir. Analiz cihazının ölçüm aralığının 1000°C ile sınırlı olması nedeniyle daha yüksek sıcaklıklara devam edilememiştir. Ticari olarak temin edilen MWCNT'nin LbL işlemlerinde anyonik polielektrolit çözeltisi içerisinde dağıtılmasından önce çeşitli asitlerle 3.3. bölümünde ifade edildiği şekilde ön işleme tabi tutulmuştur. Bu ön işlem sonucunda elde edilen MWCNT'nin ısıl bozunma karakteristiği Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Asitle işlem görmüş CNT'nin ısıl bozunma davranışı asitli işlem görmeden önceki orijinal MWCNT örneğine benzer şekilde tek kademedeki gerçekleşmiş gözükmektedir. Bu kapsamda yaklaşık 550°C'ye kadar çok az ağırlık kaybı gözlenmiş (%5) bu sıcaklıkta 1000°C'ye kadarki kısımda %8'lik ağırlık kaybı daha meydana gelmiştir. Asitle işlem sonrası MWCNT örneği 1000°C'de işlem sonrasında yaklaşık %87'sini muhafaza edebildiği gözlenmiştir.



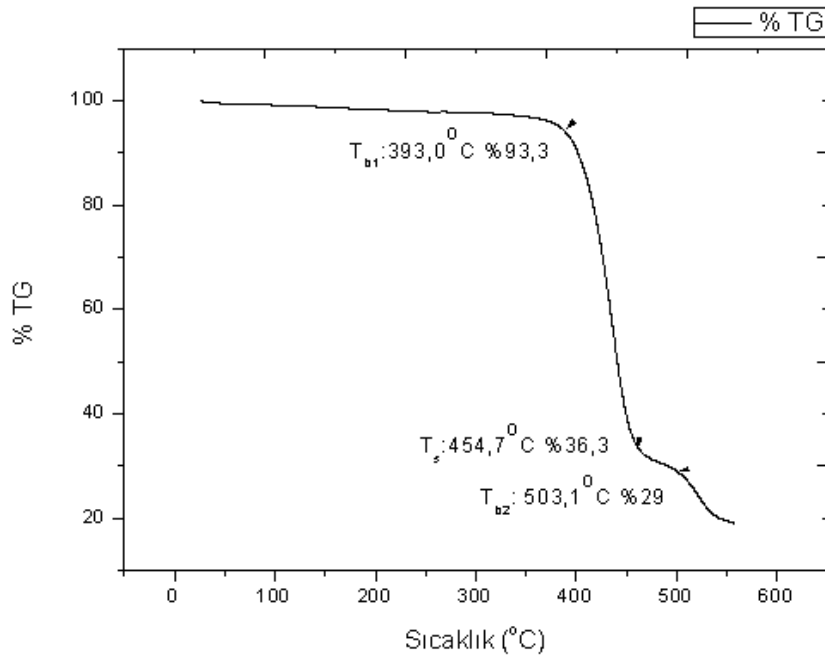
Şekil 4.19: Kimyasal işlem görmemiş karbon nanotüpe ait ısıl bozunma eğrisi.



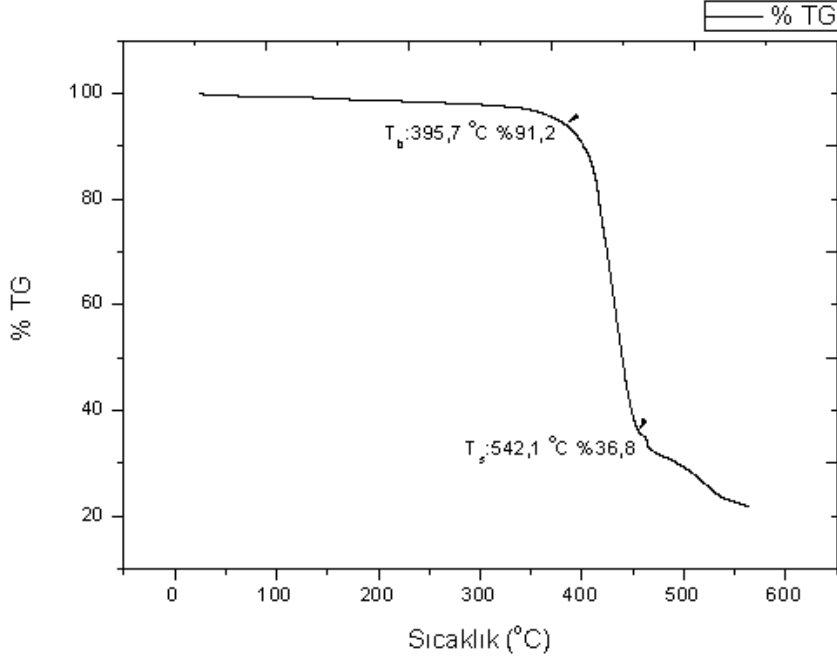
Şekil 4.20: Kimyasal işlem görmüş karbon nanotüpe ait ısıl bozunma eğrisi.

4.3.1. PVA Esaslı Kompozit Membranlar

PVA esaslı GA ile çapraz bağlanmış kompozit membranların ısıl bozunma davranışları incelenerek elde edilen grafikler Şekil 4.21 ve 4.22’de gösterilmiştir. Bilindiği üzere polimerik malzemelerin çoğu organik yapılı genellikle 250-450°C aralığında bozulma meydana gelmektedir. PVA’nın kaplandığı zeminde gözenekli bir NF tabakası üzerine sentetik PA tabakası olduğu düşünüldüğünden ısıl davranışını organik polimerlerin bozunma karakteristiğine uygun şekilde 350°C’den sonra başladığı şekillerden gözükmektedir. Detaylandırarak olursak film oluşturan PVA polimerine göre çapraz bağlayıcı oranının 1/10 değerinden 1/100 oranına düşürülmesi diğer bir ifadeyle çapraz bağlayıcı miktarının düşürülmesinin etkisinin incelendiği PVA3 ve PVA4 kodlu kompozit membranların ısıl davranışlarının neredeyse biribiri ile aynı olduğu görülmektedir. Her iki PVA esaslı filmde de iki basamaklı ısıl bozunma davranışları gözlenmiş PVA3 için birinci ve ikinci bozunma sıcaklıkları 393°C ve 454,7°C iken PVA4 için bu değerler sırasıyla 395,7°C ve 452,1°C olarak değerlendirilmiştir. PVA3 için 550°C’de bakiye miktarı %18,9 iken PVA4 kodlu üründe bu değer %22,1 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.21: NF-90 destek üzerine geliştirilen PVA3 filmine ait ısıl bozunma eğrisi.

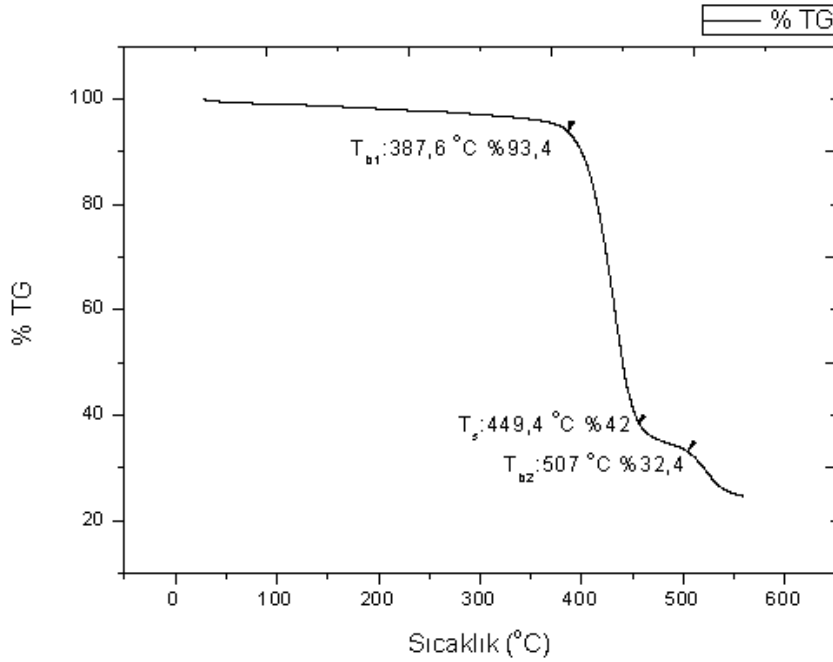


Şekil 4.22: NF-90 destek üzerine geliştirilen PVA4 filmine ait ısıl bozunma eğrisi.

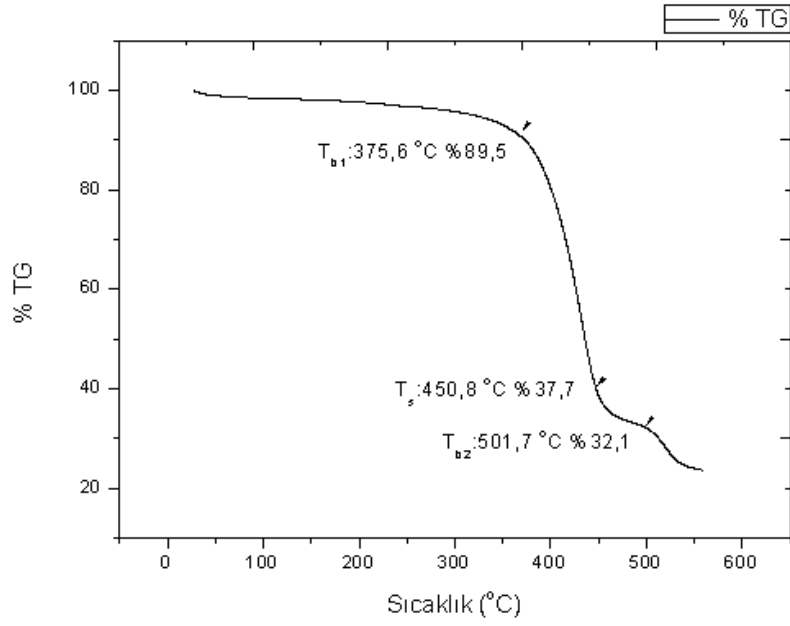
4.3.2. LbL Çok Tabakalı Kompozit Membranlar

Bir diğer yaklaşım olan LbL yaklaşımıyla hazırlanan kompozit membranların ısıl bozunma davranışları incelenerek Şekil 4.23-4.25 arasında gösterilmiştir. Bu amaçla (PAH50-CHI50/PAA-CNT)_n kompozit membranını 30,60,90 çift tabakalarla hazırlanmış ve ısıl bozunma eğrileri incelenmiştir. İlgili şekillerden görüleceği üzere tabaka sayısından bağımsız olmak şartıyla tüm LbL çok tabakalı kompozit membranların iki kademeli ısıl bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir. Bu kompozit membranların birinci basamak bozunma sıcaklıkları 30 tabaka için 387,6°C, 60 tabaka için 375,6°C ve 90 çift tabaka için 385,6°C olarak şekillerden hesaplanmıştır. İlk bozunma kademesine kadar gözlenen yaklaşık %7-10 arasındaki kütle kaybının LbL yöntemiyle aktif tabakanın oluşturulması sırasında polielektrolitlerin çözücüsü olarak kullanılan suyun yapıdan tam olarak kurutma esnasında uzaklaşmamış olması veya analiz öncesinde hidrofilik özellik gösterdiği bilinen bu membranların absorpladığı nemden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. İkinci kademe bozunma sıcaklıkları ise yine tabaka sayısından bağımsız olarak yaklaşık 457°C civarından başlamıştır. Analizlerin sonlandığı 550°C sıcaklıkta bakiye olarak (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀, (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₆₀, (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₉₀ ürünün kompozit membranlar için sırasıyla %24,4, %23,3 ve

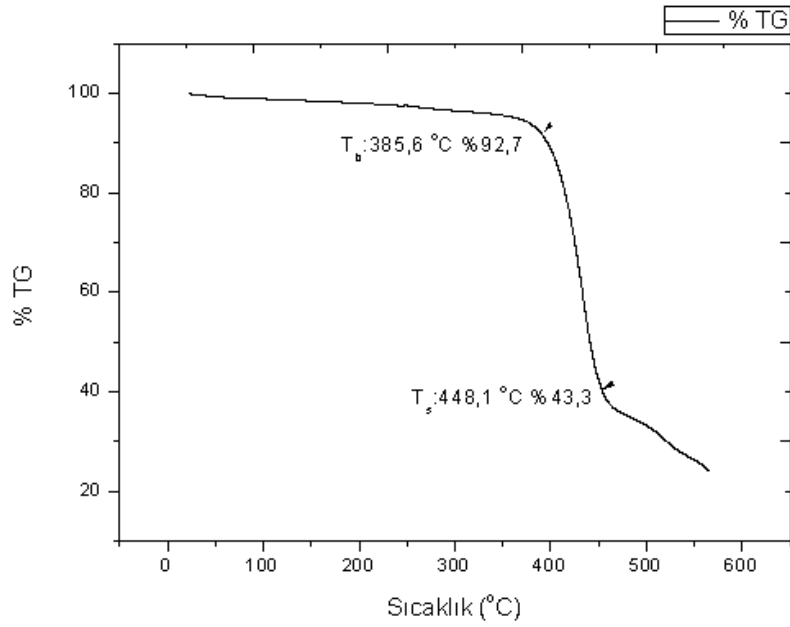
%24,4 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar ticari NF-90 ürünü ısıl davranış özellikleriyle karşılaştırılacak olursa hemen hemen aynı olduğu iki bozunma kademesi üzerinde bozunmaya uğradığı hem birinci hem de ikinci bozunma sıcaklığının LbL ile yüzey modifikasyonu sonucunda olumsuz yönde etkilenmediği tespit edilmiştir. Kaldı ki LbL yüzey modifikasyonunun membranın üst tabakasında oldukça ince nanometre kalınlığında olduğu dikkate alınırsa herhangi bir ısıl davranış anlamında belirgin olumlu ya da olumsuz bir etki yapması beklenmez. Bu sebeple tüm ürünler ticari NF-90'nın ısıl bozunma karakteristiklerine oldukça yakın davranışlar göstermektedir.



Şekil 4.23: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/ PAA-CNT)₃₀ filmine ait ısıl bozunma eğrisi.

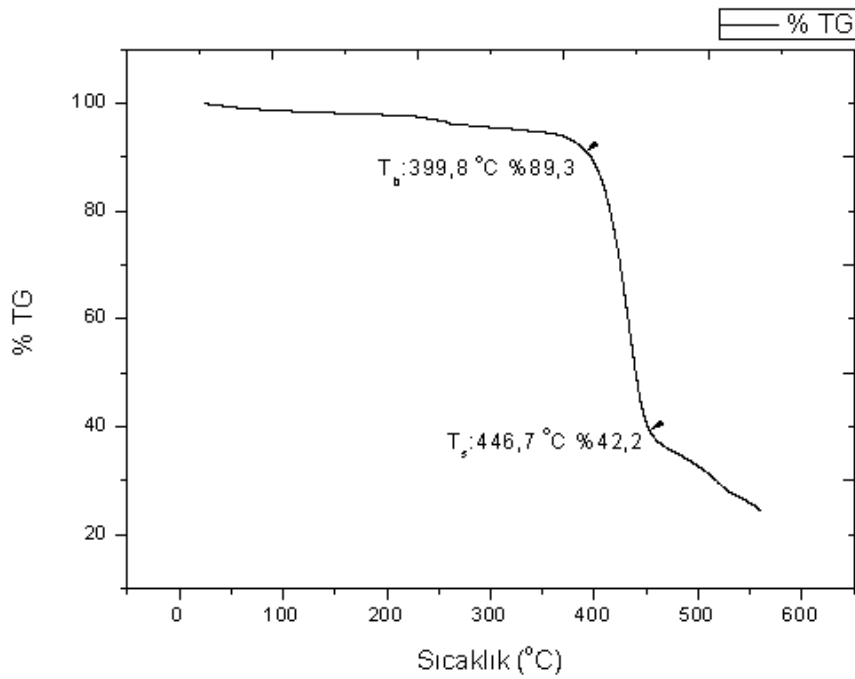


Şekil 4.24: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/ PAA-CNT)₆₀ filmine ait ısıl bozunma eğrisi.

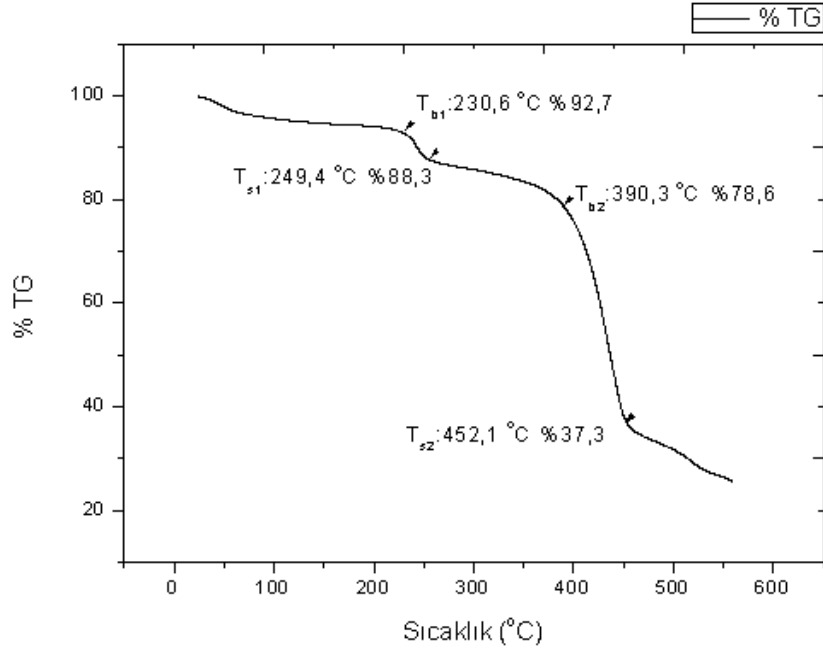


Şekil 4.25: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₉₀ filmine ait ısıl bozunma eğrisi.

Bir diğerk çalışmada katyonik polielektrolitin (PAH-CHI) besleme oranları 75/25 ve 25/75 olan çözeltilerde 30 çift tabakalı hazırlanan LbL kompozit membranların ısıld davranışları incelenmiş ve Şekil 4.26-4.27'de sunulmuştur. Bu örnekler için de biraz önce ifade edildiği üzere ticari NF-90 membranın ısıld davranış karakteristiği geçerli olup iki kademeli bozunma gözlenmiştir. İki örnek için de birinci kademe yaklaşık 400°C'de, ikinci kademe bozunma da yaklaşık 450°C'de başlamıştır. Bu örnekler için 550°C'deki bakiye oranları ise diğerk LbL yapıld kompozit membranlara benzer şekilde %24,4 ve %25,4 şeklinde belirlenmiştir.



Şekil 4.26: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH75-CHI25/PAA-CNT)₃₀ filmine ait ısıld bozunma eğrisi.



Şekil 4.27: NF-90 destek üzerine geliştirilen (PAH25-CHI75/PAA-CNT)₃₀ filmine ait ısıl bozunma eğrisi.

4.4. TERS OSMOZ PERFORMANSLARI

Tezin ana konusunu oluşturan yüzeyi polimerle modifiye edilmiş kompozit yapıli membranların membran süreçlerinde uygulanabilirliklerinin incelenmesi amacı ile akı ve tuz giderim davranışları incelenmiştir. Bu kapsamda, takip edilen iki farklı yaklaşımla i) PVA esaslı kompozit membranların ii) LbL çok tabakalı kompozit membranların ters osmoz düzeneğinde 10-40 bar basınç altında akı değerleri ve 1000ppm NaCl çözeltisinde Cl⁻ uzaklaştırmalarıyla sentetik deniz suyunda Ca⁺² ve Mg⁺² iyon giderimleri incelenmiştir.

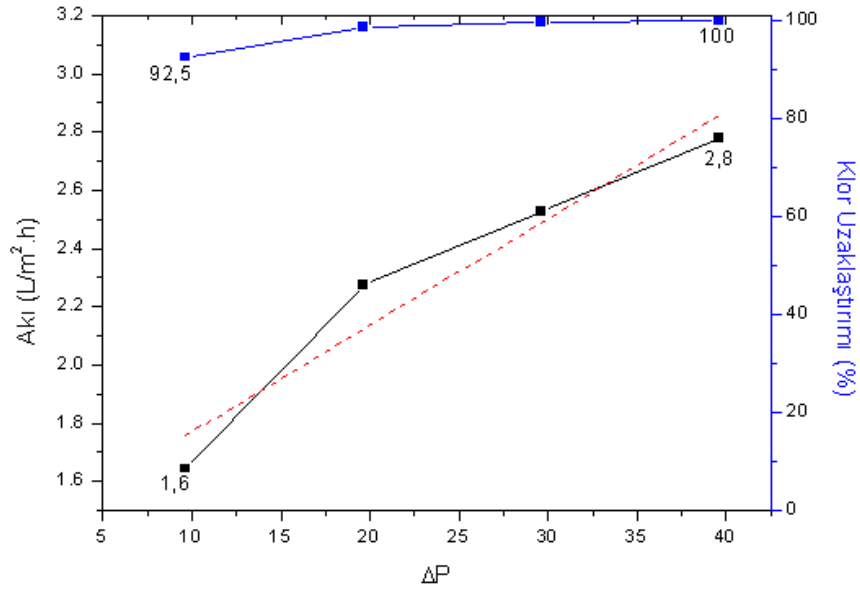
4.4.1. PVA Esaslı Kompozit Membranların Akı ve Tuz Giderimi

PVA esaslı kompozit membranların tamamına ait akı ve tuz uzaklaştırım değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: PVA Esaslı Kompozit Membranların Akı ve Tuz Giderim Değerleri.

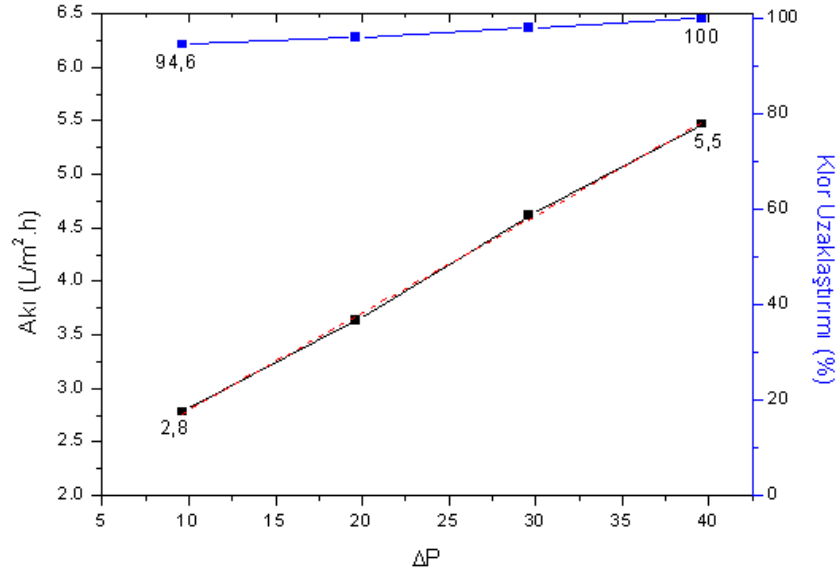
| | 10 BAR | | 20 BAR | | 30 BAR | | 40 BAR | |
|------|------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|
| | Akı (L/m ² .h) | % Cl ⁻ | Akı (L/m ² .h) | % Cl ⁻ | Akı (L/m ² .h) | % Cl ⁻ | Akı (L/m ² .h) | % Cl ⁻ |
| PVA1 | 2.3 | 45.5 | 2.3 | 52.8 | 2.5 | 54.5 | 2.5 | 64.8 |
| PVA2 | 7 | 30 | 7.6 | 45.5 | 7 | 30.2 | 7 | 14.2 |
| PVA3 | 1.6 | 92.5 | 2.3 | 98.6 | 2.5 | 99.7 | 2.8 | 100 |
| PVA4 | 2.8 | 94.6 | 3.6 | 100 | 4.6 | 100 | 5.5 | 100 |
| PVA5 | 3.4 | 76.9 | 4.9 | 77.1 | 7 | 91.7 | 7.6 | 88.7 |

PVA3 kodlu PVA esaslı kompozit membranın akı ve Cl⁻ uzaklaştırımı grafiği Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Buna göre akı değerleri artan basınç farkına bağlı olarak belirgin oranda artmakta ve 10 bar basınç altında 1,6 LMH olan akı değeri 40 barda 2,8 LMH değerine yükselmiştir. Teorik olarak literatürden bilindiği üzere TO sistemlerinde basıncın artmasıyla birlikte akı değerinin lineer olarak artması beklenmektedir. Ancak PVA3 kodlu ürünün analizinde ufak deneysel sapmalarla birlikte artan basınca bağlı olarak akı değerinin arttığı net bir şekilde görülmektedir. PVA3 kodlu ürünün klor uzaklaştırmaları oldukça yüksek olup 10 barda 1000 ppmlik NaCl çözeltisinden klor giderimi yaklaşık %92,5 oranında iken 40 bar basınç sonucunda ortamdaki tüm klor iyonlarının uzaklaştırılabildiği tespit edilmiştir. Akının membran süreçlerinde kullanılabilir membranlara ait hedefin gerisinde kalmasına rağmen özellikle monovalent bir iyon olan Cl⁻'un 40 bar basınç altında tamamen uzaklaştırılması oldukça ümit verici olarak değerlendirilmiştir.



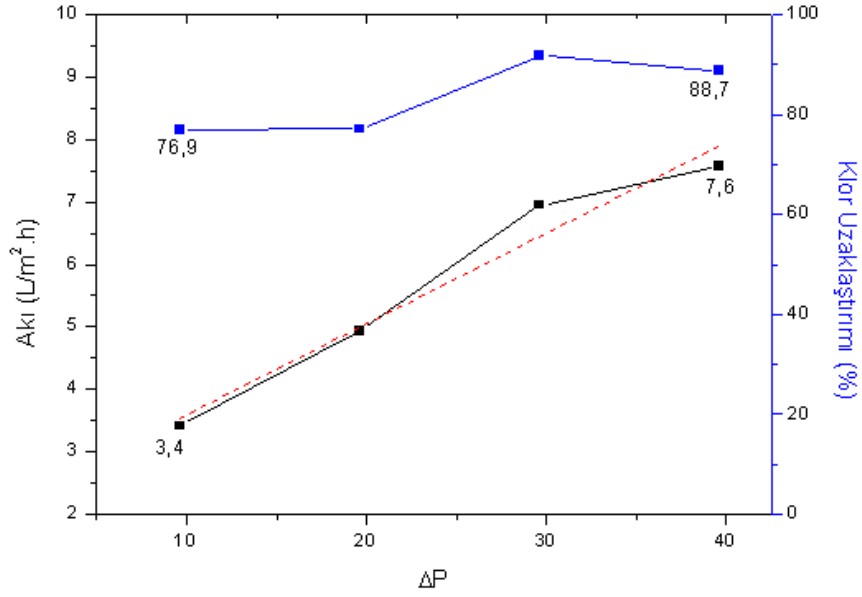
Şekil 4.28: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA3 kompozit membranın akı ve Cl⁻ iyonu uzaklaştırımı.

PVA esaslı kompozit membranlar için diğer bir örnek olan çapraz bağlayıcı ajan GA'nın molar oranının PVA'ya göre %1 oranında kullanıldığı PVA4 kodlu membranın basınç değişimine bağlı olarak akı ve klor uzaklaştırımı (%) grafikleri Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Buna göre GA çapraz bağlayıcı miktarının aktif tabakayı oluşturan PVA'ya molar oranının düşmesi akıyı PVA3 ürününe göre belirgin oranda arttırdığı ve 10 bar basınç altında 2,8 LMH, 40 barda 5,5 LMH değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Grafikten görüleceği üzere basınç farkına bağlı olarak akı değerinin literatürde belirtildiği üzere lineer olarak arttığı gözlenmektedir. PVA4 için klor iyonu uzaklaştırım değerleri de 10 barda %94,6 ve 40 barda %100 olarak hesaplanmıştır (20 ve 30 bardaki akı ve klor uzaklaştırımı değerleri Tablo 4.1'de verilmektedir).



Şekil 4.29: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA4 kompozit membranın akı ve Cl- iyonu uzaklaştırımı.

Diğer bir çalışmada NF-90 ticari membran üzerinde oluşturulacak PVA esaslı aktif tabakanın daha düşük konsantrasyondaki (ağırlıkça %0,5) çözeltilerden hazırlanması ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan GA'nın PVA'ya %1 molar oranında alınmasıyla hazırlanan PVA5 kodlu membranın basınçla bağlı akı ve klor uzaklaştırım değerleri Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Bu kompozit membrana ait akı davranışı basınç değişimi ile birlikte lineer olarak arttığı ve sırası ile 10 bar-40 bar basınç altında akı değerlerinin 3,4 LMH ve 7,6 LMH olduğu bulunmuştur. Bu PVA5 kompozit membranın klor iyonu uzaklaştırım değerleri ise aynı basınçlar altında sırasıyla %76,9 ve %88,7 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.30: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA5 kompozit membranın akı ve Cl⁻ iyonu uzaklaştırımı.

PVA esaslı kompozit membranların akı ve klor iyonu uzaklaştırım değerleri karşılaştırılacak olursa %1'lik PVA çözeltisinde aktif tabakanın hazırlandığı ve GA molar oranını 1/10 olacak şekilde kullanıldığı PVA3 kodlu kompozit membranların akı değerlerinin diğer PVA esaslı membranlarda belirgin oranda düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun başlıca nedeninin çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan GA miktarının görece diğer PVA esaslı ürünlerde kullanılan miktarından daha yüksek olmasına bağlı olarak çapraz bağlama yoğunluğunun daha yüksek olması ve bunun sonucu olarak akı değerinin düşmesine neden olabileceği değerlendirilmiştir. Nitekim PVA4 kodlu kompozit membrandan çapraz bağlayıcının aktif tabakayı oluşturan PVA'ya göre molar oranının 10 kat düşürülmesiyle akı değerlerinde belirgin artışların meydana geldiği görülmüştür. Örneğin; görece daha yüksek GA kullanıldığında hazırlanan PVA3 kodlu kompozit membranın 40 bar basınç altındaki değeri 2,8 LMH iken çapraz bağlayıcı oranının 1/10'dan 1/100'e düşürülmesi ile akı değerinin 5,5 LMH'a yükseldiği saptanmıştır. Bununla birlikte NF-90 ticari ürün üzerinde aktif tabakayı oluşturan PVA'nın %1 yerine %0,5'lik PVA çözeltisinden hazırlanması durumunda akı değerinin daha da arttığı gözlenmiş olup (40 bar basınç altında 7,6 LMH) bu durumun en uygun açıklamasının ticari membran destek üzerinde meydana gelen kaplamanın kalınlığı ile ilgili olabileceği değerlendirilmiştir. Diğer bir ifadeyle ticari membran destek üzerinde daha düşük konsantrasyondaki polimer çözeltisinden daha ince aktif tabaka hazırlanmasına neden olması

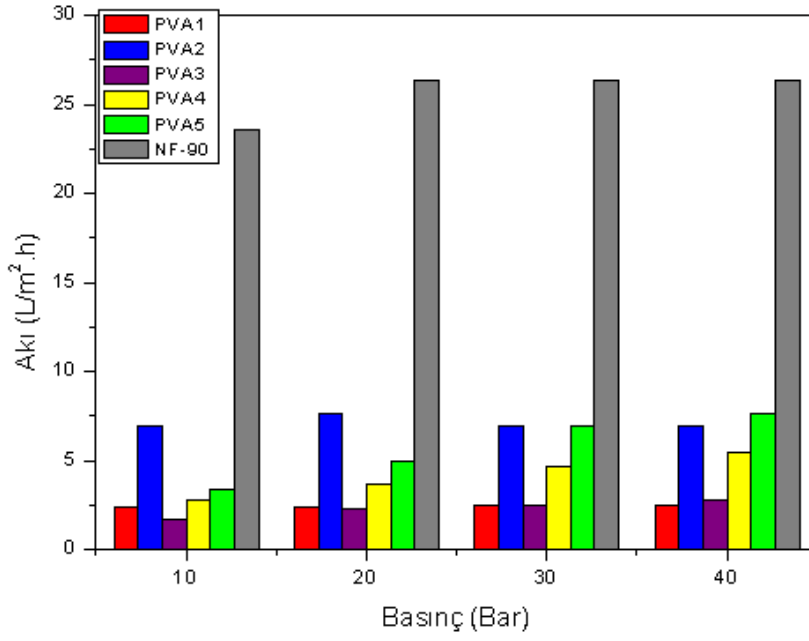
beklenmektedir. Bu öngörü de elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir. Tüm bu sonuçlar Şekil 4.31'de verilen ticari NF-90 membranın akı değeri ile karşılaştırılırsa yukarıda ifade edildiği şekilde hazırlanan PVA esaslı kompozit yapılı membranların akı değerinin ticari üründen daha düşük olduğu ancak söz konusu bu akı değerlerinin TO uygulamaları için kabul edilebilir olduğu ve TO arıtım performansları arasında akı kadar iyon uzaklaştırımının da önemli olduğu göz önünde bulundurulacak olursa elde edilen bu akı sonuçlarını diğer özellikleri ile değerlendirmek daha yerinde olacaktır.

Membran performansında akının yanı sıra son derece önemli olan iyon uzaklaştırımının incelenmesi amacı ile klor uzaklaştırımları incelenmiş ve özellikle PVA3 ve PVA4 kodlu ürünlerin iyon uzaklaştırım değerlerinin 40 bar basınç altında %100 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç aslında beklenen bir sonuç olup membran ayırma süreçlerinde kullanılan tüm membranları akı ile iyon/tuz uzaklaştırım performansı arasındaki teztan kaynaklanmaktadır. Örneğin; çoğu zaman akının yüksek olduğu membranlarda tuz uzaklaştırım değeri düşmekte buna karşın akının düşük olduğu yerde de tuz uzaklaştırım değerleri artmaktadır. Fiziksel olarak oldukça anlaşılabilir diğer durum olan akının düşüşü membranın bariyer özelliği dolayısıyla meydana gelmektedir. Dolayısıyla ortamdaki diğer türlerin geçişine izin vermediğinde akı değeri düşse bile tuz iyon uzaklaştırım değeri artmaktadır. PVA ile yüzeyi modifiye edilen kompozit membranlarda da benzer etki gözlenmiş olup görece daha konsantre polimer çözeltisinden oluşan aktif tabakanın bariyer özellik göstermesine bağlı olarak akı değeri düşse dahi klor iyonu uzaklaştırım değerleri yaklaşık %100 değerine ulaşabilmektedir. Aktif tabakası %0,5'lik PVA çözeltisinden hazırlanan kompozit membranlar ise yukarıda ifade edildiği şekilde görece daha ince bir tabaka haline getirmesine bağlı olarak klor uzaklaştırım değeri belirgin oranda düşmüş ve 40 bar basınç altında %88,7 oranında klor uzaklaştırımı sağlanabilmiştir. Elde edilen bu sonuçta yukarıda ifade edildiği gibi PVA5 numaralı örnek için 40 bar basınç altında akı değeri her ne kadar hedeflenen 10 LMH civarına yaklaşırsa dair klor uzaklaştırımının kabul edilebilir olsa da düşüş gösterdiği tespit edilmiştir.

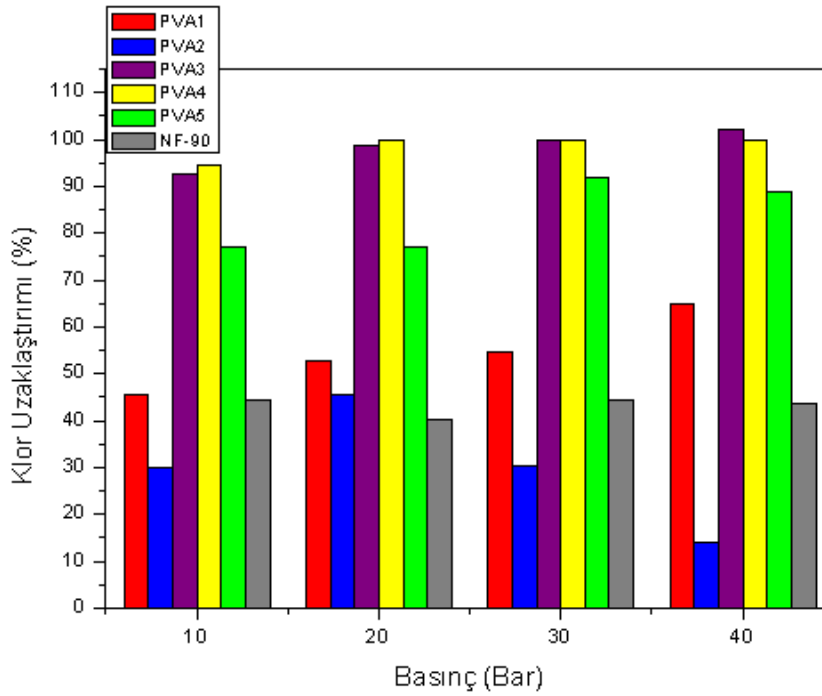
Tez kapsamında PVA esaslı hazırlanan kompozit yapılı membranların klor iyonu uzaklaştırım değerlerinin uygulanan her basınç altında özellikle PVA3 ve PVA4 kodlu ürünler için ticari NF-90'nın yaklaşık iki katına geliştiği, PVA5 kodlu üründe ise iyon uzaklaştırımının yaklaşık 1,5 katına yükseldiği saptanmıştır. Yukarıda ifade edildiği üzere PVA esaslı kompozit membranların NF-90'a ticari ürüne göre akı değerleri düşse dahi iyon uzaklaştırımları

gelişmiştir. Bu sebeple özellikle TO uygulaması için geliştirmeyi planladığımız PVA esaslı kompozit membranların ilgili arıtım süreci için kabul edilebilir hedefleri sağlayabildiği sonucuna ulaşılmıştır. PVA esaslı kompozit membranların özelinde, TO arıtma performanslarına göre GA miktarını film oluşturan PVA'ya göre molar oranının 1/100 oranında tercih edilmesi ve PVA çözeltisi konsantrasyonunun da ağırlıkça %0,5-1 arasında değerlendirilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.



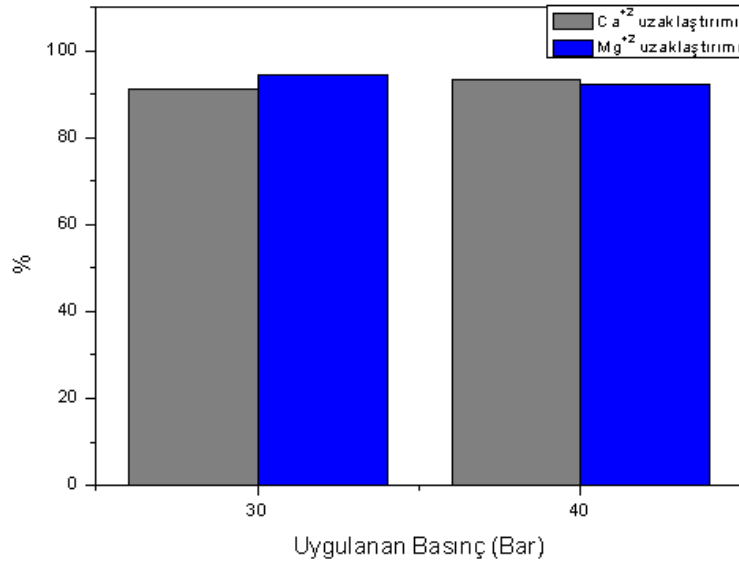


Şekil 4.31: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA esaslı membranların karşılaştırmalı akı değerleri.



Şekil 4.32: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA esaslı membranların karşılaştırmalı klor uzaklaştırımı değerleri.

Bu tercih doğrultusunda hazırlanan PVA5 kodlu kompozit membranın SDS'den Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının gideriminde kullanılabilirliğini anlamak amacıyla öncü bir çalışma yapılmıştır. Bu kapsamda hazırlanan kompozit membranın 30 bar ve 40 bar basınç altında Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyon uzaklaştırmaları belirlendiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.33'te basınca bağlı olarak Ca^{+2} ve Mg^{+2} uzaklaştırmaları gösterilmiştir. Buna göre 30 bar ve 40 bar basınç altında Ca^{+2} uzaklaştırmaları sırasıyla %91,2 ve %93,1 olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde SDS'den Mg^{+2} iyonu uzaklaştırmaları da 30 barda %94,5 ve 40 barda %92,2 olarak belirlenmiştir. Mg^{+2} iyonunun uzaklaştırmada basıncın artmasına karşın tuz uzaklaştırmalarının çok düşük oranda azaldığı görülmüş olup bu durum pek çok kaynaktaki konsantrasyon polarizasyonuna etkisi olarak değerlendirilmektedir. Genellikle konsantrasyon polarizasyonuna etki eden unsur karıştırma etkinliğinin düşük olması ve buna bağlı olarak tuz/iyon türlerinin membran yüzeyinde konsantrasyon derecelenmesi yapmasıyla açıklanmaktadır. Sonuç olarak, PVA5 kodlu kompozit membranın monovalent Cl^- iyonunun uzaklaştırmalarının yanı sıra divalent Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının uzaklaştırmalarının da %90'nın üzerinde olduğu hesaplanmıştır.



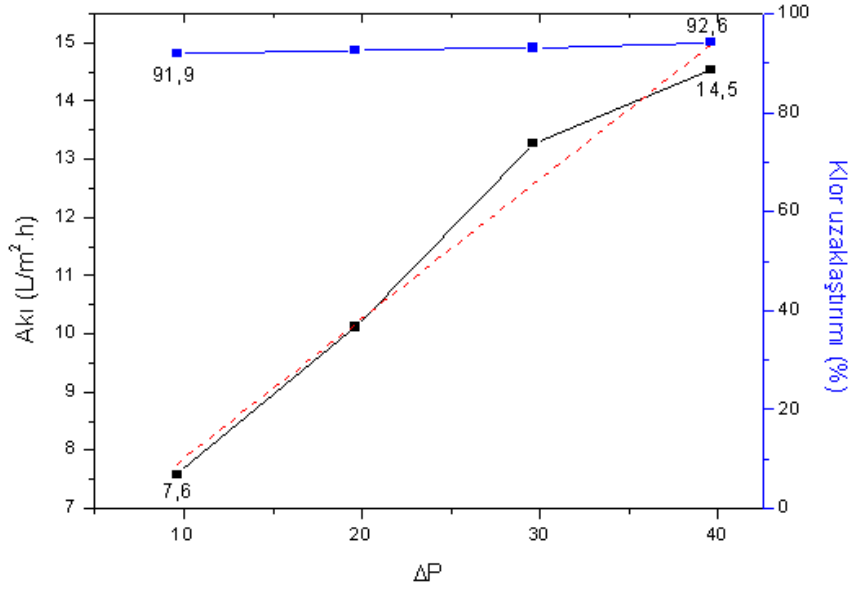
Şekil 4.33: NF-90 destek üzerinde hazırlanan PVA5 kompozit membranın Ca^{+2} ve Mg^{+2} uzaklaştırmaları değerleri.

4.4.2. LbL Çok Tabakalı Kompozit Membranların Akı ve Tuz Giderimi

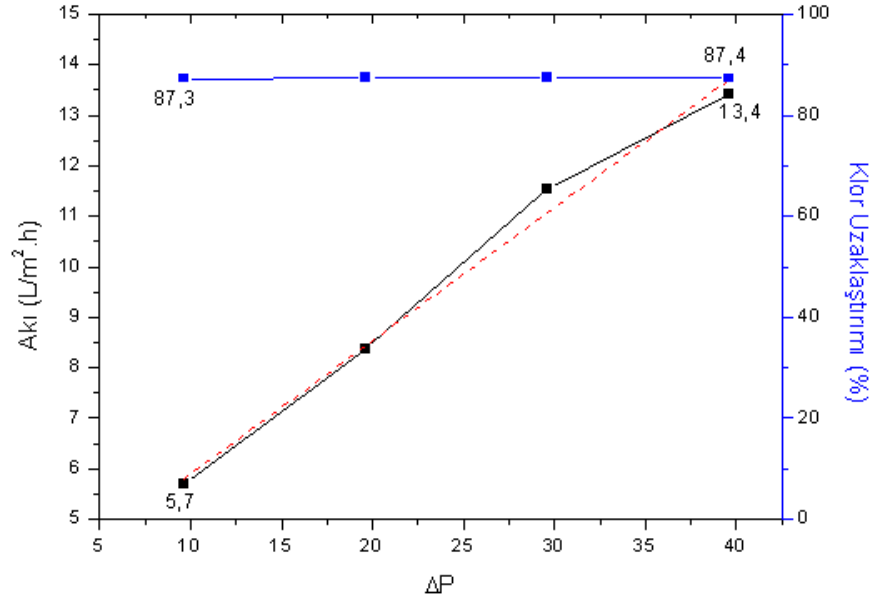
Grubumuzda daha önce yapılan tez çalışmaları ve yayınlar dikkate alınarak ticari NF-90 kompozit membranının yüzeyi polimerlerle modifiye edilmeye karar verilmiş ve bu şekilde membranların arıtma performansının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda tez çalışmamızda farklı olarak PVA esaslı kompozit yapılı membranlar ve LbL tekniğiyle çok tabakalı kompozit membranların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Polielektrolitlerin pozitif ve negatif yükleri arasındaki elektrostatik etkileşimin sürükleyici güç olduğu LbL tekniğiyle çok tabakalı kompozit membranlarda harman yapılı polielektrolitler kullanılmıştır. Daha önceki literatür çalışmaları esas alındığında LbL tekniğiyle yüzey özelliklerinin kontrolüne bağlı olarak membran ayırma performansı ve seçicilik değerlerinin geliştiği ancak akı değerlerinin ticari bir membran için hedef olarak kullanılan 10 LMH seviyesinin altında kaldığı bilinmektedir. Tez çalışmasında kompozit yapılı membran tasarımı yapılırken bu problemin çözümüne yönelik olarak LbL tekniğiyle harman yapılı kompozit membranların hazırlanmasının yanı sıra akı artırma özelliği bilinen karbon nanotüp ilavesi de tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. LbL kompozit yapılı membranların belirlenmesinde ilk aşama olarak Ergün O'nun [5] tezinde yer alan sonuçlardan yola çıkarak görece yüksek akı ve %90'nın üzerinde klor iyonu uzaklaştırımının rapor edildiği (PAH-CHI/PAA) yapılı membranlar tercih edilmiş ve tez kapsamında yukarıda ifade edildiği üzere akıyı artırmak üzere diğer çalışmalardan farklı olarak CNT ilaveli (PAH-CHI/PAA-CNT) kompozit ürünler hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen denemelerde öncelikle katyonik polielektrolit çifti olarak seçilen PAH ve CHI'nın besleme kompozisyonunda hacimce yüzdeleri 50-50 olacak şekilde 30,60,90 çift tabakalı ürünler hazırlanmış ve bu ürünlere ait akı ve klor uzaklaştırım grafikleri Şekil 4.34-4.36 arasında gösterilmiştir. Şekil 4.34'ten görüleceği üzere 30 çift tabaka kaplı (PAH50-CHI50/PAA-CNT) kompozit membranının basınca bağlı olarak akı değerinin lineer olarak arttığı ve 10 barda 7,6 LMH olan akı değerinin 40 bar basınç altında yaklaşık %92 oranında artarak 14,5 LMH değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Daha önce elde edilen çalışmalarla karşılaştırıldığında akı için bulunan bu değer oldukça ümit verici bir sonuç olup CNT ilavesinin akının geliştirilmesi üzerinde olumlu sonuca etkisi olmuştur. Tabaka sayısının aynı kompozit yapılı membranın 60'a artırılması ile hazırlanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₆₀ ürününün akı değeri TO sisteminde basıncın 10 bardan 40 bara yükseltilmesiyle 5,7 LMH'tan 13,4 LMH'a yükselmiştir. Bu gelişme yaklaşık %136'ya denk gelmekte olup oldukça dikkat çekici olarak değerlendirilmiştir. Benzer şekilde tabaka sayısının daha da artırılması (PAH50-

CHI50/PAA-CNT)₉₀ kompozit membranın aynı basınçlar altında akıda %140 oranında artış göstermesine ve 5,3 LMH'tan 12 LMH değerine yükselmesine neden olmuştur. Yukarıdaki paragrafta anlatılan (PAH50-CHI50/PAA-CNT)_n (n=30,60,90) kompozit membranlarının klor iyonu uzaklaştırmaları incelendiğinde, (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀ 10 barda %91,9 40 barda ise %92,6 klor uzaklaştırmayı göstermiştir. Tabaka sayısının artışına bağlı olarak klor iyonu uzaklaştırım değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Örneğin; (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₆₀ ve (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₉₀ kompozit membranlarının 10 bar basınç altında klor uzaklaştırmayı değerleri yaklaşık %87,3 ile %84,6 olarak hesaplanmıştır. 60 ve 90 çift tabakalı bu kompozit membranlar için uygulanan basınca bağlı olarak klor uzaklaştırmayı değerleri hemen hemen aynı değerleri göstermiş neredeyse sabit kalmıştır (Şekil 4.35-4.36) .

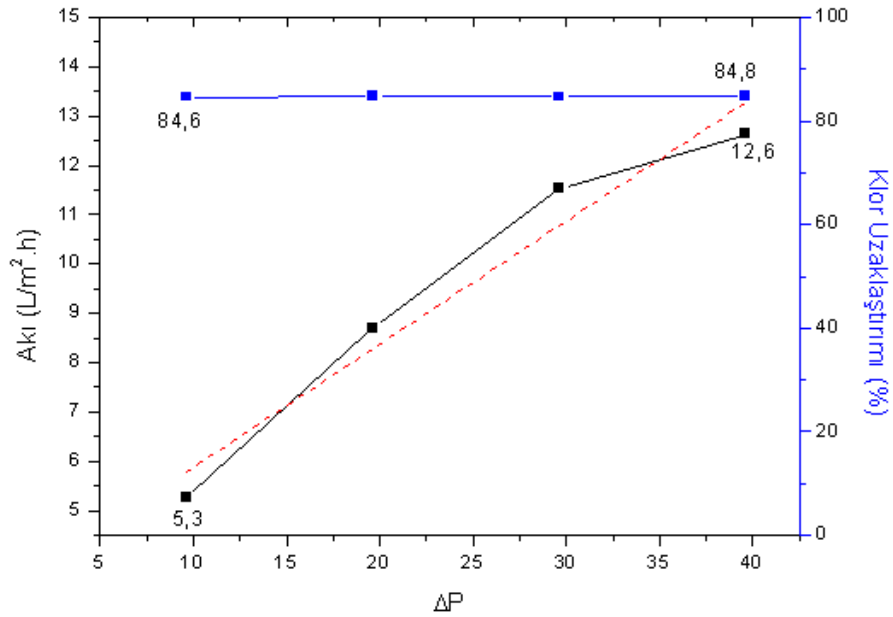
LbL yapıları (PAH50-CHI50/PAA-CNT)_n n=30,60,90 tabaka artışına bağlı olarak akı değerinin düşmesi ticari NF-90 membran desteğinin üzerinde oluşan tabakanın kalınlığının artmasına bağlı olarak beklenebilen bir sonuçtur. Ancak burada beklenmeyen sonuç yukarıda belirtildiği üzere akı ve iyon uzaklaştırmayı arasında bir tezat olmasınca karşın LbL harman yapıları bu kompozit membranlar için geçerli olmamasıdır. Bu durumun artan tabaka sayısına bağlı olarak LbL çok tabakalı filmdeki pozitif yüklerin artışı ve negatif yüklü klor iyonlarının geçişine izin vermesi şeklinde yorumlanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.34: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀ kompozit membranın akı ve Cl iyonu uzaklaştırımı.



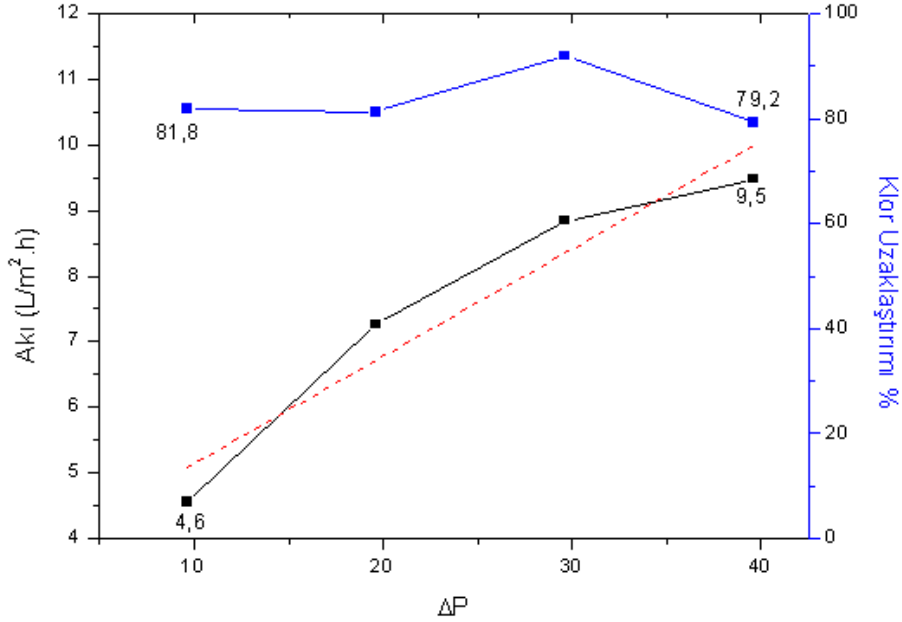
Şekil 4.35: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₆₀ kompozit membranın akı ve Cl iyonu uzaklaştırımı.



Şekil 4.36: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₉₀ kompozit membranın akı ve Cl- iyonu uzaklaştırımı.

Karşılaştırma amacıyla LbL film yapısındaki polielektrolit çiftlerin harman oranlarının değiştirilmesi ve besleme kompozisyonunun değişimine bağlı olarak TO koşullarında akı ve klor iyonu uzaklaştırımına etkisinin incelenmesi gerçekleştirilmiş elde edilen sonuçlar Şekil 4.37-4.38'de gösterilmiştir. Bu harman kompozisyonunun değiştirilmesi amacıyla (PAH-CHI) oranları 75/25 ve 25/75 olacak şekilde iki farklı deneme yapılmıştır. Bu çalışmalarda tabaka sayısı daha önceki sonuçlardan esinlenilerek akı ve klor uzaklaştırım değerlerinin görece daha yüksek olduğu 30 çift tabaka olarak belirlenmiştir. Şekil 4.37'den hazırlanan (PAH75-CHI25/PAA-CNT)₃₀ kompozit membranları akı değerinin 10 bar basınç altında 4,5 LMH olan akı değerinin 9,5 LMH değerine yükseldiği ve yaklaşık %111 oranında arttığı tespit edilmiştir. Bu ürün için klor uzaklaştırım değeri ise 10 barda %81,8 ve 40 barda %79,2 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀ ile karşılaştırıldığında akı değerinin ve klor iyonu uzaklaştırım değerlerinin belirgin oranda düştüğü gözlenmektedir. Harman yapıları LbL kompozit membranlar PAH miktarının artışına bağlı olarak akıdaki düşüşün birinci nedeninin PAH'ın CHI'a göre görece yüksek yük yoğunluğu nedeniyle daha düzlemsel ve yoğun bir aktif tabaka meydana getirilmiş olabileceği bunun da akı değerini düşürmüş olabileceği değerlendirilmiştir. Benzer şekilde klor iyon uzaklaştırım değerinin de harman

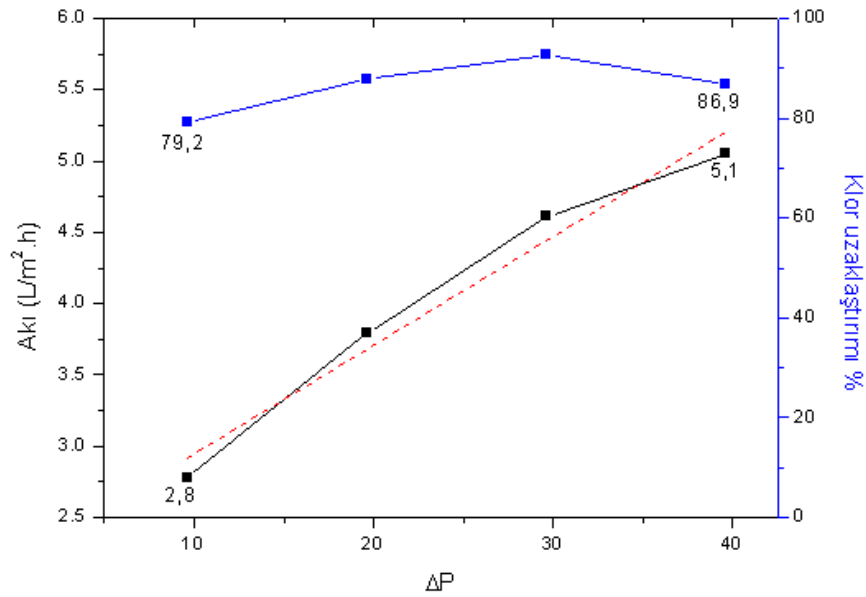
kompozisyonundaki PAH'ın artışına bağlı olarak düşmesinin görece yüksek yük yoğunluğuna sahip PAH ile klor iyonlarının etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.37: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH75-CHI25/PAA-CNT)₃₀ kompozit membranın akı ve Cl- iyonu uzaklaştırımı.

Diğer bir çalışmada harman kompozisyonunun değiştirildiği beslemedeki CHI oranı %75 PAH oranı hacimce %25 olarak alınmıştır. Hazırlanan (PAH25-CHI75/PAA-CNT)₃₀ kompozit membranının basınca bağlı olarak akı ve klor uzaklaştırım (%) grafiği Şekil 4.38'de sunulmuştur. Şekil 4.38'den görüleceği üzere (PAH25-CHI75/PAA-CNT)₃₀ 10 barda 2,8 LMH olan akı değeri 40 bar sonunda 5,05 LMH değerine lineer olarak yükselmiştir. Basıncın artmasına bağlı olarak akıda gözlenen artış yaklaşık %82 olarak hesaplanmıştır. Bu kompozit membranın klor iyonu uzaklaştırım özelliği irdelendiğinde 10 barda %79,2 olan klor iyonu uzaklaştırım değerinin %86,9'a yükseldiği bulunmuştur. Bu kompozit membranın 20 ve 30 bar basınç altında klor uzaklaştırım değerleri 40 bar basınç altındaki uzaklaştırım değerinden yüksek olması bu durumun TO koşullarında konsantrasyon polarizasyonları üzerinde meydana gelmiş olabileceği değerlendirilmiştir. Harman besleme bileşimindeki CHI miktarının artırılmasının özellikle akı değerlerini daha da düşürdüğü sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumun başlıca nedeninin kullanılan CHI'nın görece oldukça düşük olan yük yoğunluğu nedeniyle LbL film yapısında iyonların (+ - yüklerin) birbirini dengelemek için yüzeye daha yoğun biçimde

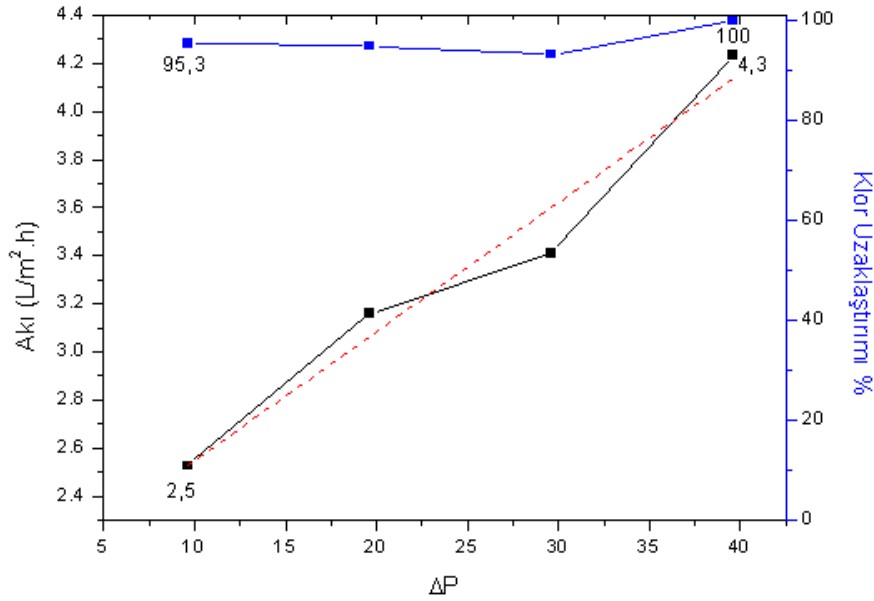
kaplanması anlamına gelmektedir. Bu durum yüzeydeki aktif tabaka kalınlığının artmasına neden olmakta ve bu da hazırlanan (PAH25-CHI75/PAA-CNT)₃₀ membranının görece daha düşük akı özelliğine sahip olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Buna karşın hacimce %75 CHI %25 PAH'tan hazırlanan ve CNT içeren 30 çift tabakalı kompozit membranın 40 bar basınç altında klor iyonu uzaklaştırımının %86,9'a ulaşması yine CHI'nın düşük yük yoğunluğu ve tabaka kalınlığıyla açıklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.38: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH25-CHI75/PAA-CNT)₃₀ kompozit membranın akı ve Cl⁻ iyonu uzaklaştırımı.

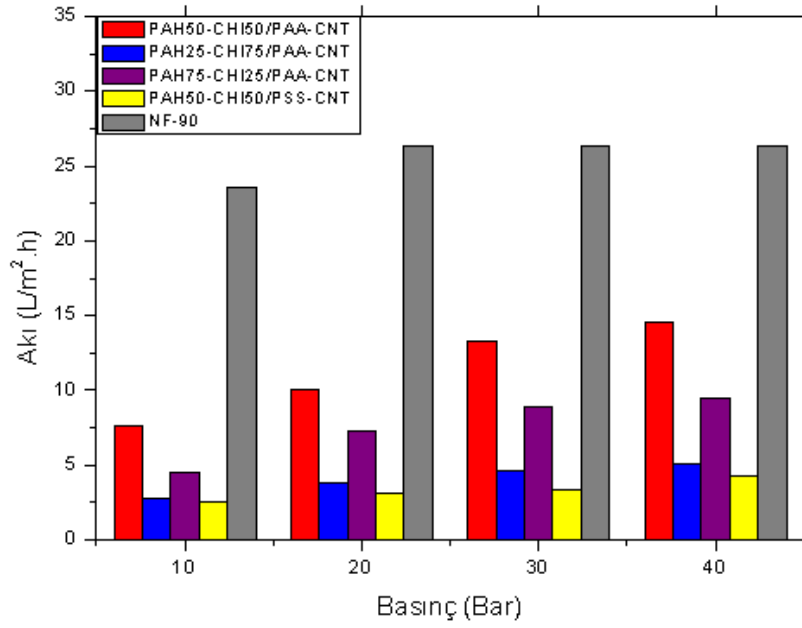
Bu serideki son çalışmada anyonik polielektrolit tipi değiştirilerek zayıf bir polielektrolit olan PAA yerine kuvvetli polielektrolit olan PSS kullanılarak hacimce %50-50 PAH-CHI besleme kompozisyonunda LbL çok tabakalı kompozit membran hazırlanmıştır. (PAH50-CHI50/PSS-CNT)₃₀ olarak adlandırılan kompozit membranı basınca bağlı akı ve % klor uzaklaştırım değişimleri Şekil 4.39'da sunulmuştur. Bu membranın 10 bar basınç altında akı değeri 2,5 LMH iken 40 bar basınç %67'lik artışla 4,2 LMH değerine yükselmiştir. Hazırlanan tüm LbL çok tabakalı kompozit membranlar içerisinde daha düşük akı değerinin (PAH50-CHI50/PSS-CNT)₃₀ kompozit membranı için gözlenmesinin ana nedeninin PSS'in yüksek yük yoğunluğu nedeniyle anyonik polielektrolitle birlikte daha yoğun ve sıkı yapıda bir aktif tabaka oluşturulmuş olabileceği değerlendirilmiştir. Bu kompozit yapıli membran klor iyon uzaklaştırım değerleri ise 10 bar basınç altında %95,3 ve 40 bar basınç altında %100 olarak

hesaplanmıştır. Anyonik polielektrolit olarak PAA kullanımını yerine PSS kullanımını hazırlanan filmin daha düzenli ve yoğun olmasına neden olduğu literatürde bilinmekle birlikte [47,48] akının düşüşüne tezat olarak klor iyonu uzaklaştırımı yüksek olmasının ana nedeninin PSS varlığı nedeni ile daha yoğun bir aktif tabakanın meydana gelmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

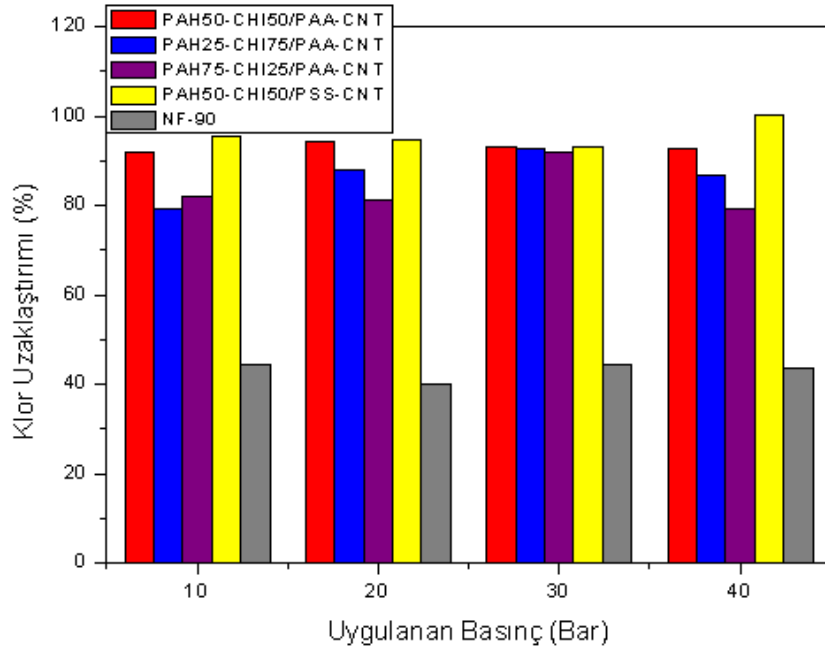


Şekil 4.39: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH50-CHI50/PSS-CNT)₃₀ kompozit membranın akı ve Cl⁻ iyonu uzaklaştırımı.

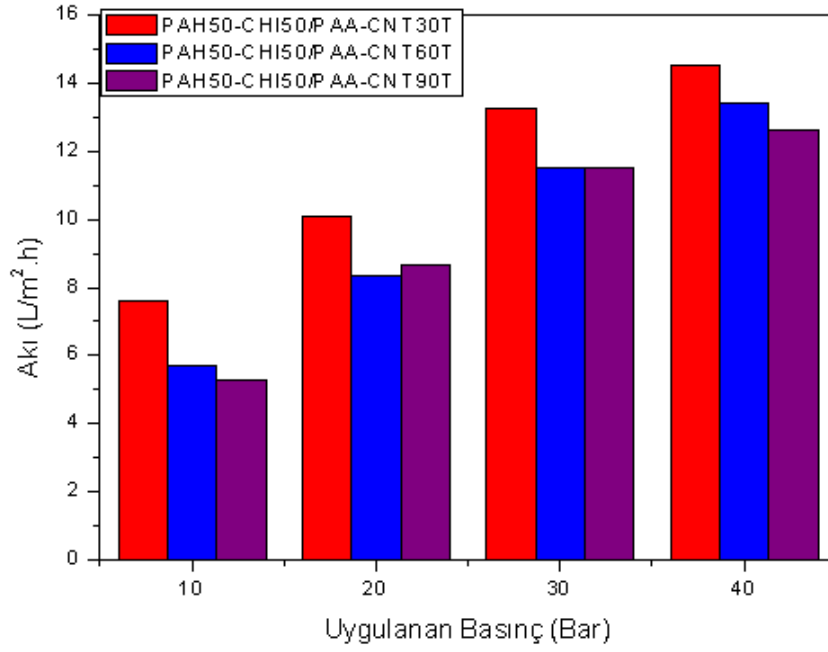
Sonuç olarak tez kapsamında hazırlanan LbL kompozit membranlar arasında hacimce %50-50 oranında PAH-CHI 30 çift tabakalı (PAH50-CHI50/PAA-CNT) membranın en üstün akı ve klor iyonu uzaklaştırım gösterdiği tespit edilmiştir. Aynı kompozisyondaki besleme çözeltisinden 60 ve 90 çift tabakada hazırlanan kompozit membranların ise 30 çift tabakalı ürüne göre akı ve klor iyonu uzaklaştırım değerlerinde belirgin düşüşler saptanmıştır. Harman kompozisyonda PAH'ın veya CHI'nin katyonik polielektrolit olarak daha fazla alınmasının oluşan membranın (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀'a göre akı ve klor iyonu uzaklaştırım değerlerini geliştiremediği tespit edilmiştir. Ayrıca katyonik polielektrolit olan daha yüksek yük yoğunluğuna sahip PSS'in kullanılmasının akı değerini düşürürken klor iyonu uzaklaştırım değerine pozitif etki yaptığı belirlenmiştir.



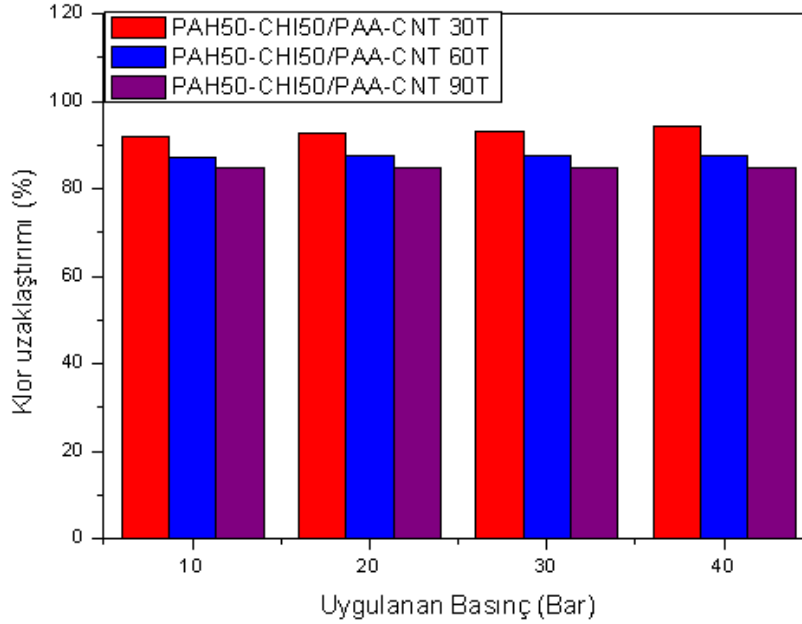
Şekil 4.40: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH-CHI/PAA-CNT)₃₀ kompozit membranların harman oranlarının basınca bağlı olarak akı değişimine etkisi.



Şekil 4.41: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH-CHI/PAA-CNT)₃₀ kompozit membranların harman oranlarının basınca bağlı olarak klor uzaklaştırımına etkisi.



Şekil 4.42: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH-CHI/PAA-CNT)_n (n= 30,60,90) kompozit membranların tabaka sayısı değişiminin akı üzerindeki etkisi.



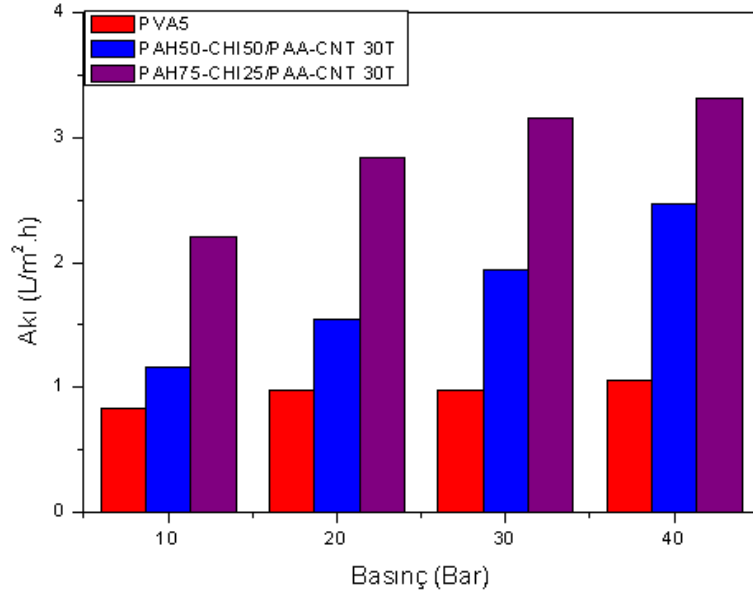
Şekil 4.43: NF-90 destek üzerinde hazırlanan (PAH-CHI/PAA-CNT)_n (n= 30,60,90) kompozit membranların tabaka sayısı değişiminin klor uzaklaştırımına etkisi.

4.5. KLOR DAYANIM PERFORMANSI

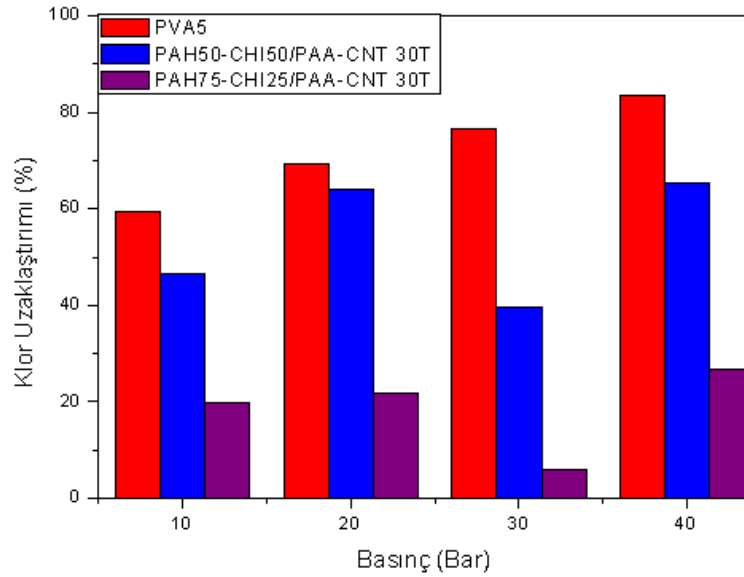
Tez kapsamında hazırlanan kompozit yapıları membranların klor dayanımlarının incelenmesi amacıyla 3.6'da verildiği şekilde ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan kompozit membranlar arasında üstün TO performansı gösteren PVA5 kodlu ürün ile (PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀ çok tabakalı kompozit membranların sodyum hipoklorit ile muamelesi sonrasında tekrar aynı koşullar altında TO'ya tabi tutulmuş ve arıtım performansları (akı ve klor iyonu uzaklaştırımı) irdelenmiştir. Elde edilen değerler Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'te gösterilmiştir. Buna göre, sonuçlarda PVA5 kodlu ürünün akı değeri önemli oranda düşmüş ve 40 bar basınç altında NaOCl ile işlem öncesinde 7,5 LMH olan akı değeri 1 LMH değerine düşmüştür. Akı değerinde yaklaşık %85'lik bu düşüşün klorlu kimyasal ile muamele sırasında gözenekli alt destek tabakasının gözenekliliğini kaybederek sıkılaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PVA5 kodlu ürününün NaOCl ile muamelesi sonucunda kompozit membran bütünlüğünü korumuş klor iyonu uzaklaştırımı %88'den %83'e gerilemiştir. Bu sonuç 40 bar basınç altında klor uzaklaştırımı sağlandığı tabakalarında bozulmadığını gösteren bir sonuç olsa da akı değerinin yukarıda ifade edildiği gibi belirgin oranda düşmesi geliştirilmesi gereken önemli bir husustur.

(PAH50-CHI50/PAA-CNT)₃₀ kompozit membranının NaOCl ile işlem sonrasında tekrar TO uygulamasında benzer şekilde önemli oranda akı kaybı gözlenmiştir. Örneğin, 40 bar basınç altında 30 çift tabakalı harman yapıları kompozit membranın akı değeri 14,5 LMH iken klorlu reaktifle işlem sonrasında aynı koşullarda akı değeri 2,5 LMH değerine düşmektedir. Diğer bir ifadeyle yaklaşık %80 lik bir akı kaybı yaşanmaktadır. Bu akı kaybının birinci nedeninin ticari ürünün gözenekli alt tabakasının geçirgenliğini kaybetmesi olduğu gözlenmiştir. Bu kompozit membranın klor iyonu uzaklaştırması NaOCl ile işlem sonrasında %92,5'tan %65 seviyesine gerilemiştir. Bu sonuç da LbL çift tabakalı kompozit membranın klor içeren oksidatif kimyasalla işlemi sırasında ticari destek tabakasının değişiminin yanı sıra LbL aktif tabakasının da olumsuz yönde etkilenmiş olabileceğini göstermektedir. Nitekim NaOCl ile işlem sonrasında 30 çift tabakalı (PAH50-CHI50/PAA-CNT) kompozit membranda fiziksel herhangi bir ayırım veya bozunma gözlenmese de 60 ve 90 çift tabakalı aynı ürünlerde yüzeyde ayrışmalar tespit edilmiştir. Sonuç olarak, tez kapsamında gerçekleştirilen öncü klor dayanımı denemeleri PVA esaslı ve/veya LbL çok tabakalı kompozit membranların klor dayanımlarının geliştirilmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Bu kapsamda öncelikli olarak gözenekli alt tabakanın

değiştirilmesi ve bu tabaka üzerinde tez kapsamında geliştirdiğimiz polimer modifiye yüzeylerin oluşturulması önerilmektedir.

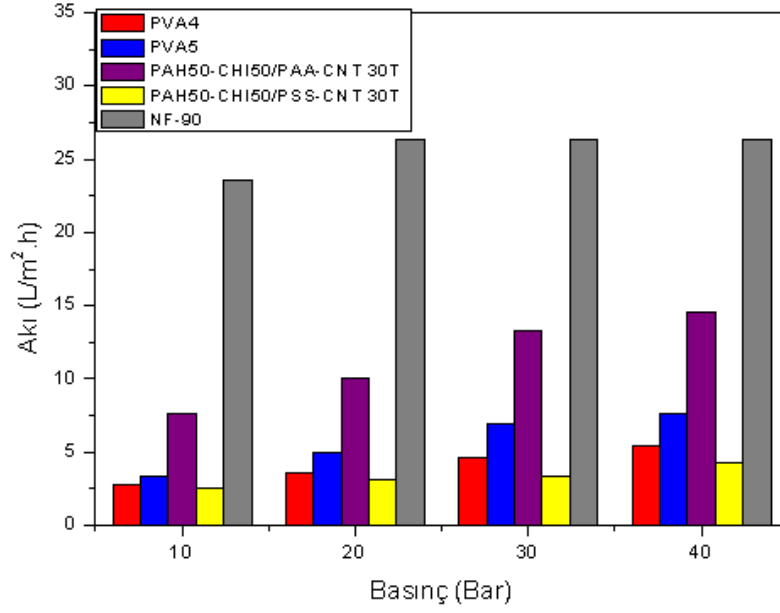


Şekil 4.44: Sodyum hipoklorit sonrası kompozit membranların akı performansı.

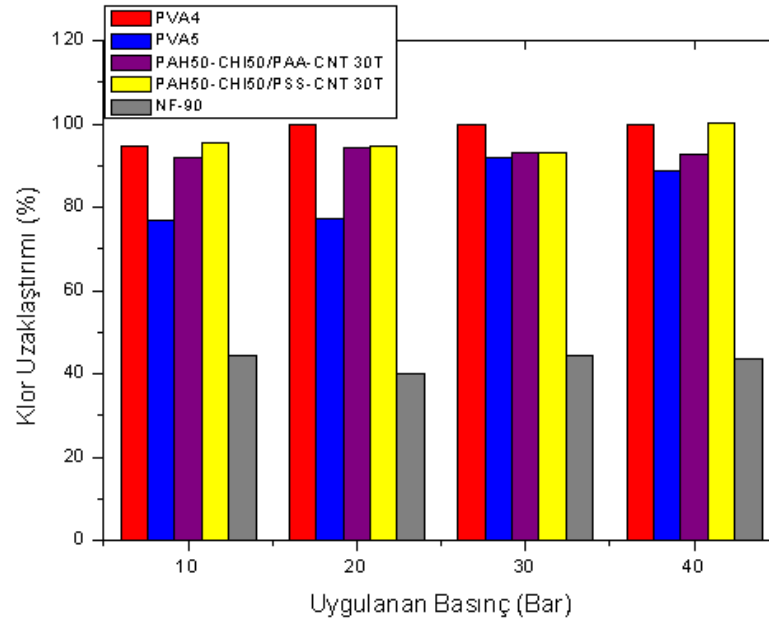


Şekil 4.45: Sodyum hipoklorit sonrası kompozit membranların klor uzaklaştırımı performansı.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ



Şekil 5.1: En iyi performansa sahip olan kompozit membranların akı değerleri.



Şekil 5.2: En iyi performansa sahip olan kompozit membranların klor uzaklaştırımı değerleri.

Tez kapsamında, polimerlerle yüzey modifikasyonu ile birlikte görece akının yüksek ancak tuz/iyon uzaklaştırımının düşük olduğu nanofiltrasyon uygulamasında kullanılabilen NF-90 ticari ürünün TO uygulamalarında kullanılabilirliği olan, 10 LMH akı değerinin üzerinde ve %90 üzerinde mono/divalent iyon uzaklaştırımının sağlandığı kompozit membranların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşımda; PVA esaslı polimerlerin NF-90 ticari ürün üzerine farklı konsantrasyonlarındaki çözeltilerinden kaplanması ve takiben çapraz bağlayıcı olarak farklı molar oranlardaki GA ile çapraz bağlanması gerçekleştirilmiştir. NF-90 destek üzerinde oluşturulan bu PVA esaslı tabakanın ısı, morfolojik ve TO akı performansları incelenmiştir.

PVA esaslı kompozit membranlar hazırlanmasında farklı çözücüler kullanılmış ancak gözenekli elyaf destek tabakası ve poliamid aktif tabakasından oluşan NF-90 ticari desteğin bu çözücüler içerisindeki kararlılık durumuna bağlı olarak suda çözünebilir polimerlerin kullanılması tercih edilmiştir. Bu çalışmalarda suda çözünebilir polimerlerin yanı sıra polar ve apolar yapıdaki aseton, toluen ve n-metil 2-pirolidon gibi çözücülerde de NF-90 ticari destek üzerine kaplanmaya çalışılmış ancak söz konusu bu organik çözücülerin NF-90 üzerindeki aktif tabakayı ayırması nedeniyle kullanılmamıştır.

Tez kapsamında yüksek TO arıtma performansına sahip kompozit membranların geliştirilmesine yönelik ikinci yaklaşım da LbL çok tabakalı kaplamaların NF-90 ticari membran üzerinde geliştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda katyonik yapıları polielektrolitlerin harman oluşturacak şekilde belli oranlarda karıştırılması ve sıralı olarak PAA veya PSS anyonik polielektrolitlerle elektrostatik etkileşim sonucunda yüzeye kaplanması yapılmıştır. LbL yüzey modifikasyonu ile ilgili çalışmalardan elde edilen sonuçlar grubumuzdaki daha önceki tez ve yayımlanan makalelerde raporlanmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlarda, LbL yapıları kompozit membranlarda hedeflenen %90 ve üzeri iyon uzaklaştırımı özelliğini sağlayabildiği ancak akı değerlerinin hedeflenen 10 LMH'tan düşük olduğu göz önüne alınarak akıyı artırmak üzere anyonik polielektrolit olarak kullanılan PAA veya PSS'in yanı sıra kimyasal olarak işlem görmüş CNT de kullanılmıştır.

Temas Açısı Analizleri

Kullanılan NF-90 desteğin yüzeyinin hidrofilik olduğu yapılan temas açısı analizi sonucunda tespit edilmiştir. Tez kapsamında birinci yaklaşım olan PVA esaslı kompozit membranlardan PVA3'ün temas açısı ticari destek ile benzerdir. PVA3 ve NF-90 membranlarından elde edilen temas açısı değerleri çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun düşürüldüğü PVA4 ve PVA5 kodlu kompozit membranlardan elde edilen değerler karşılaştırıldığında GA miktarının azaltılması yüzeyin daha hidrofilik hale gelmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yüzey modifikasyonu için birinci yaklaşımda önerilen suda çözünebilir PVA'nın kullanımının yüzeye su seven bir karakter kazandırdığı saptanmıştır.

İkinci yaklaşım olan LbL ile hacimce %50 PAH, %50 CHI kullanılarak hazırlanan kompozit membranlarda 60 çift tabakaya kadar temas açısı değerinde değişimin olmadığı ve 54,7° aralığında ortalama temas açısına sahip oldukları belirlenmiştir. Buna karşın tabaka sayısının artması ve 90 çift tabaka durumunda kompozit membranın ortalama temas açısı değerinin ciddi oranda düşerek 27,3° değerine ulaştığı saptanmıştır. Bu durumun ana sebebinin LbL son aktif tabaka yüzeyinin morfolojisi olduğu düşünülmektedir. Polielektrolit harman kompozisyonunda besleme çözeltisindeki CHI miktarının daha fazla olduğu (PAH25-CHI75-PAA-CNT)₃₀ kompozit membranın temas açısı değerinin (PAH75-CHI25/PAA-CNT)₃₀ kompozit membranından daha düşük olduğu ve 56,7° aralığında ortalama temas açısı değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durumun kitosanın düşük yük yoğunluğuna sahip olması ve pH'a bağlı iyonizasyon nedeniyle daha yumağımsı bir yapı meydana getirmesi ile açıklanabilmektedir. Bu görece daha boşluklu yapının da temas açısı değerini daha da düşürdüğü sonucuna ulaşılmıştır.

SEM Analizleri

Ticari NF-90 membran destek ürününün kesit görüntüsünde iki ayrı faz görülmekte olup bunlardan birincisi daha gözenekli elyaf yapısındaki düşük maliyetli alt desteği, aktif tabaka veya cilt tabakası (skin layer) olarak adlandırılan poliamid (PA) esaslı kısım ise ikinci tabakayı oluşturmaktadır. SEM fotoğrafları NF-90 ürünün beklendiği üzere gözenekli bir alt destek ve yoğun aktif tabakadan doğmaktadır.

Tez kapsamında hazırlanan kompozit yapıları membranlardan bazılarının SEM fotoğrafları alınmış olup PVA2 kodlu ürünün SEM fotoğraflarından görüleceği üzere düşük büyütme

oranlarında yüzeyin homojen ve yoğun olduğu buna karşın büyütme oranının artması ile birlikte yüzeydeki girinti çıkıntı ve gözenekliliğin bulunduğu saptanmıştır. PVA2 kodlu kompozit membranda yüzeyde gözeneklilik bulunmasının başlıca nedeninin suya göre yüksek buharlaşma basıncına sahip olan asetonun sudan çıkan ve PVA ile kaplanmış örnekteki su ile yer değiştirmesi ve bu faz değişimine bağlı olarak kurutma esnasında asetonun yüzeyden tamamen uzaklaşmasıyla gözenekli bir yapı oluştuğu değerlendirilmiştir.

LbL kompozit yapıli membranlar arasında hacimce %50-50 oranında PAH-CHI çözeltilisinden hazırlanan kompozit membranların yüzey fotoğraflarının birbirlerine oldukça benzediği ve özellikle 60 çift tabaka sonrasında 40000 büyütme fotoğraflarda ağ yapısının net olarak görüldüğü tespit edilmiştir. Bu gözenekli ağ yapısının polielektrolitlerin etkileşimi sonucu meydana gelen polielektrolit kompleks yapılar olduğu düşünülmektedir.

TGA Analizleri

Tez kapsamında LbL tekniğiyle yüzey modifikasyonunda kullanılan MWCNT'nin kimyasal işlem öncesi ve sonrası tek kademede ısı bozunmaya uğradığı saptanmıştır. Bu kapsamda yaklaşık 550°C'ye kadar yaklaşık %5'lik ağırlık kaybı gözlenmiş, 1000°C'de ise ana kütlenin yaklaşık %87-92'sini muhafaza edebildiği gözlenmiştir.

PVA esaslı kompozit membranlarda kullanılan PVA'nın su içerisindeki konsantrasyonuna ve PVA/GA molar oranına bağlı olarak ısı bozunma davranışı incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı oranının düşürülmesi ile hazırlanan PVA3 ve PVA4 kodlu kompozit membranların ısı davranışlarının oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak PVA esaslı kompozit membranların birinci bozunma sıcaklıkları yaklaşık 390 °C civarında başladığı, ikinci bozunma sıcaklıklarının yaklaşık 450 °C'de meydana geldiği belirlenmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan tüm LbL çok tabakalı kompozit membranlar tabaka sayısından bağımsız olarak iki kademeli ısı bozunmaya uğramıştır. Elde edilen bu sonuçlar ticari NF-90 ürünü ısı davranış özellikleriyle karşılaştırılacak olursak hemen hemen aynı olduğu iki bozunma kademesi üzerinde bozunmaya uğradığı hem birinci hem de ikinci bozunma sıcaklığının LbL ile yüzey modifikasyonu sonucunda olumsuz yönde etkilenmediği tespit edilmiştir.

TO Denemeleri

PVA esaslı kompozit membranların genelde artan basınca bağılı olarak akı değerinin belirgin biçimde arttığı belirlenmiştir. PVA4 kodlu çapraz bağlayıcı GA'nın film oluşturan PVA'ya molar oranının düşmesinin diğeri bir ifade ile çapraz bağlama yoğunluğunun düşürülmesinin akıyı PVA3 kodlu ürüne göre belirgin oranda arttırdığı ve 5,5 LMH değerine ulaştığı saptanmıştır. Diğeri bir çalışmada NF-90 ticari membran üzerinde oluşturulacak aktif tabakanın ağırlıkça %0,5 konsantrasyonundaki PVA çözeltisinden hazırlanmasının akı değerini daha da arttırdığı ve uygulanan basınca bağılı olarak akının lineer olarak yükseldiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak PVA esaslı kompozit membranların TO arıtma performanslarına göre GA miktarını film oluşturan PVA'ya göre molar oranının 1/100 oranında tercih edilmesinin ve PVA çözeltisi konsantrasyonunun ağırlıkça %0,5-1 arasında değerlendirilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

PVA esaslı kompozit ürünlerin akı özelliklerinin yanı sıra klor iyonları uzaklaştırmaları da çalışılmıştır. Bu kapsamda PVA3 kodlu ürün ile monovalent bir iyon olan Cl^- 'un 40 bar basınç altında tamamen uzaklaştırılması (%100) oldukça ümit verici olarak değerlendirilmiştir. Yine akı sonuçlarında en iyi sonucu veren PVA5 kodlu kompozit membranın ise klor iyonu uzaklaştırmayı 10 bar ve 40 bar için sırasıyla %76,9 ve %88,7 olarak belirlenmiştir.

PVA esaslı ürünlerde negatif yüklü klor iyonunun uzaklaştırılması kadar pozitif yüklü divalent Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının SDS'den uzaklaştırmaları incelenmiştir. Sonuç olarak, PVA5 kompozit membranın monovalent Cl^- iyonunun uzaklaştırımının yanı sıra divalent Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının uzaklaştırımına %90 üzerinde etkinlik gösterdiği saptanmıştır. Tüm bu sonuçlar PVA esaslı kompozit membranların TO işlemi sonrası akı ve $Cl^-/Ca^{+2}/Mg^{+2}$ uzaklaştırmalarının uygulama hedefleri olan 10 LMH ve %90 üzeri arıtma isteklerini karşıladığı sonucuna ulaşılmıştır.

Tez kapsamındaki diğeri bir yaklaşım olan LbL yapıli kompozit membranların arıtma performansları incelendiğinde; $(PAH50-CHI50/PAA-CNT)_n$ n=30,60,90 tabaka artışına bağılı oluşan tabakanın kalınlığının artmasına bağılı olarak akı değerinin düştüğü bulunmuştur. Membran süreçlerinde genelde akının düşmesi durumunda iyon/tuz uzaklaştırmalarının artması veya akının yükselmesi durumunda da iyon/tuz uzaklaştırmalarının düşmesi beklenmektedir. Ancak tez kapsamındaki LbL çok tabakalı filmlerde tabaka sayısının artışına bağılı olarak akının

düşmesinin yanı sıra klor iyonu uzaklaştırımında olumsuz yönde etkilendiği bulunmuştur. Bu durumun artan tabaka sayısına bağlı olarak LbL çok tabakalı filmdeki pozitif yüklerin artışı ve negatif yüklü klor iyonlarının geçişine izin vermesi şeklinde yorumlanabileceği düşünülmektedir.

Diğer bir çalışmada harman yapılı LbL kompozit membranlarda PAH miktarı artırılmış ve oluşan (PAH75-CHI25/PACNT)₃₀ kodlu kompozit ürünün akıdaki düşüşün (4,6 LMH) birinci nedeninin PAH'ın CHI'a göre görece yüksek yük yoğunluğu nedeniyle daha düzlemsel ve yoğun bir aktif tabaka meydana getirmiş olabileceği bunun da daha üstün bariyer etki göstererek akı değerini düşürmüş olabileceği değerlendirilmiştir. Benzer şekilde klor iyon uzaklaştırım değerinin de harman kompozisyonundaki PAH'ın artışına bağlı olarak düşmesinin görece yüksek yük yoğunluğuna sahip PAH ile klor iyonlarının etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan harman besleme bileşimindeki CHI miktarının artırılmasının özellikle akı değerlerini daha da düşürdüğü (2,8 LMH) sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumun, başlıca nedeninin kullanılan CHI'nın görece düşük olan yük yoğunluğu nedeniyle pozitif yükleri dengelemek için yüzeye daha yoğun ve kalın biçimde CHI kaplanması ve bunun da (PAH25-CHI75/PAA-CNT)₃₀ membranının görece daha düşük akı özelliğine sahip olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Harman yapıdaki CHI miktarının artırılmasının akı düşüşü yanı sıra klor uzaklaştırımını da olumsuz yönde etkilediği 10 ve 40 bar basınç altında sırasıyla %79,2 ve %86,9 oranında klor uzaklaştırabildiği hesaplanmıştır.

Diğer bir çalışmada hazırlanan (PAH50-CHI50/PSS-CNT)₃₀ kompozit membranın tez kapsamındaki tüm LbL membranlar içerisindeki daha düşük akı değerine sahip olduğu ve bunun ana nedeninin PSS'in yüksek yük yoğunluğu nedeniyle anyonik polielektrolitle birlikte daha yoğun ve sıkı yapıda bir aktif tabaka oluşturulmuş olabileceği değerlendirilmiştir. (PAH50-CHI50/PSS-CNT)₃₀ kompozit membranın klor iyonu uzaklaştırımının ise akıya tezat oluşturacak şekilde ve beklenildiği üzere klor iyon uzaklaştırımının arttığı 10 ve 40 bar basınç altında sırasıyla %95,3 ve %100 değerine ulaştığı saptanmıştır.

Sonuç olarak tez kapsamında hazırlanan LbL kompozit membranlar arasında hacimce %50-50 oranında PAH-CHI 30 çift tabakalı (PAH50-CHI50/PAA-CNT) membranın en üstün akı ve klor iyonu uzaklaştırım gösterdiği tespit edilmiştir. Aynı kompozisyondaki besleme çözeltilisinden 60 ve 90 çift tabakada hazırlanan kompozit membranların ise 30 çift tabakalı ürüne göre akı ve klor iyonu uzaklaştırım değerlerinde belirgin düşüşler saptanmıştır. Harman

kompozisyonda PAH'ın veya CHI'nın katyonik polielektrolit olarak daha fazla alınmasının oluşan membranın olumlu yönde katkı yapmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca katyonik polielektrolit olan daha yüksek yük yoğunluğuna sahip PSS'in kullanılmasının akı değerini düşürürken klor iyonu uzaklaştırım değerine pozitif etki yaptığı belirlenmiştir.

Klor Dayanımı Denemeleri

Tez çalışmasında gerçekleştirilen öncü klor dayanımı denemeleri sayesinde PVA esaslı ve LbL çok tabakalı kompozit membranların klor dayanımlarının geliştirilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Bu nedenle ilk olarak gözenekli alt tabakanın değiştirilmesi ve bu tabaka üzerinde tez kapsamında geliştirilen polimer modifiye yüzeylerin oluşturulması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Koleva, M. N., Styan, C. A., & Papageorgiou, L. G. (2017). Optimisation approaches for the synthesis of water treatment plants. *Computers & Chemical Engineering*, 106, 849-871.
- [2]. Hoek, E. M. V., & Tarabara, V. V. (2013). Encyclopedia of membrane science and technology. *Wiley, Hoboken, NJ*, 3, 2219-2228.
- [3]. Judd, S., & Jefferson, B. (Eds.). (2003). *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*. Elsevier.
- [4]. Tewari, P. K. (2015). *Nanocomposite Membrane Technology: Fundamentals and Applications*. CRC Press.
- [5]. Ergün O, A., 2017, *LbL İnce Film Membranların Ters Osmoz Performanslarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.
- [6]. Fang, Y., Xu, Z. K., & Wu, J. (2013). Surface modification of membranes. *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, 1-15.
- [7]. Ishigami, T., Amano, K., Fujii, A., Ohmukai, Y., Kamio, E., Maruyama, T., & Matsuyama, H. (2012). Fouling reduction of reverse osmosis membrane by surface modification via layer-by-layer assembly. *Separation and purification technology*, 99, 1-7.
- [8]. Baran, E. H., 2016, *İnce film kompozit membranların su arıtımında kirlenme özelliklerinin QCM-D tekniği ile araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.
- [9]. Nollet, J. A. A. (1995). Investigations on the causes for the ebullition of liquids. *Journal of Membrane Science*, 100(1), 1-3.
- [10]. Kedem, O., & Katchalsky, A. (1958). Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes. *Biochimica et biophysica Acta*, 27, 229-246.
- [11]. Van't Hoff, J. H. (1995). The role of osmotic pressure in the analogy between solutions and gases. *Journal of Membrane Science*, 100(1), 39-44.
- [12]. Donnan, F. G. (1995). Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology. *Journal of Membrane Science*, 100(1), 45-55.
- [13]. Baker, R. W. (2004). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, Ltd, 96-103.
- [14]. Muirhead, A., Beardsley, S., & Aboudiwan, J. (1982). Performance of the 12,000 m³/d seawater reverse osmosis desalination plant at Jeddah, Saudi Arabia January 1979 through January 1981. *Desalination*, 42(2), 115-128.

- [15]. Chen, J. P., Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shamma, N. K. (2011). Handbook of Environmental Engineering: Membrane and Desalination Technologies; Volume 13.
- [16]. Ismail, A. F., Padaki, M., Hilal, N., Matsuura, T., & Lau, W. J. (2015). Thin film composite membrane—recent development and future potential. *Desalination*, 356, 140-148.
- [17]. Lau, W. J., Ismail, A. F., Misdan, N., & Kassim, M. A. (2012). A recent progress in thin film composite membrane: a review. *Desalination*, 287, 190-199.
- [18]. Eriş, Ç., 2017, *Ters Osmoz Membranları İçin Destek Tabakası Üretimine Pilot Ölçekli Sistemde Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [19]. Mulder, J. (2012). *Basic principles of membrane technology*. Springer Science & Business Media.
- [20]. Jin, W., Toutianoush, A., & Tiede, B. (2003). Use of polyelectrolyte layer-by-layer assemblies as nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Langmuir*, 19(7), 2550-2553.
- [21]. Hilal, N., Ismail, A. F., & Wright, C. (2015). *Membrane fabrication*. CRC Press.
- [22]. Pinto, C. G., Laespada, M. E. F., Pavón, J. L. P., & Cordero, B. M. (1999). Analytical applications of separation techniques through membranes. *Laboratory Automation & Information Management*, 34(2), 115-130.
- [23]. Shah, D., Bhattacharyya, D., Ghorpade, A., & Mangum, W. (1999). Pervaporation of pharmaceutical waste streams and synthetic mixtures using water selective membranes. *Environmental progress*, 18(1), 21-29.
- [24]. Aslan, Y., 2016, *Membran teknolojileri, Türkiye çevre koruma vakfı, Ankara, ISBN: 978-605-9351-02-7*.
- [25]. Feng, X., & Huang, R. Y. (1997). Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4), 1048-1066.
- [26]. Oh, S. J., Moon, S. H., & Davis, T. (2000). Effects of metal ions on diffusion dialysis of inorganic acids. *Journal of Membrane Science*, 169(1), 95-105.
- [27]. Pandey, P., & Chauhan, R. S. (2001). Membranes for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 26(6), 853-893.
- [28]. Peinemann, K. V., & Nunes, S. P. (Eds.). (2010). *Membranes for water treatment*. John Wiley & Sons.
- [29]. Mulder, J. (2012). *Basic principles of membrane technology*. Springer Science & Business Media.

- [30]. Onaç, A., 2011, *Uzun süreli kullanım sonrasında ters osmoz sistemleriyle üretilen suyun kalite analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi.
- [31]. Hoornaert, P. (2014). *Reverse Osmosis: EPO Applied Technology Series* (Vol. 4). Elsevier.
- [32]. Park, J., Choi, W., Cho, J., Chun, B. H., Kim, S. H., Lee, K. B., & Bang, J. (2010). Carbon nanotube-based nanocomposite desalination membranes from layer-by-layer assembly. *Desalination and Water Treatment*, 15(1-3), 76-83.
- [33]. Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. W., & Matsuura, T. (Eds.). (2011). *Advanced membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- [34]. Das, R., Ali, M. E., Hamid, S. B. A., Ramakrishna, S., & Chowdhury, Z. Z. (2014). Carbon nanotube membranes for water purification: a bright future in water desalination. *Desalination*, 336, 97-109.
- [35]. Goh, P. S., Ismail, A. F., & Ng, B. C. (2013). Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles. *Desalination*, 308, 2-14.
- [36]. Pendergast, M. T. M., Nygaard, J. M., Ghosh, A. K., & Hoek, E. M. (2010). Using nanocomposite materials technology to understand and control reverse osmosis membrane compaction. *Desalination*, 261(3), 255-263.
- [37]. Zhao, H., Qiu, S., Wu, L., Zhang, L., Chen, H., & Gao, C. (2014). Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Membrane Science*, 450, 249-256.
- [38]. Aegerter, M. A., & Mennig, M. (Eds.). (2013). *Sol-gel technologies for glass producers and users*. Springer Science & Business Media.
- [39]. Crespilho, F. N., Zucolotto, V., Oliveira Jr, O. N., & Nart, F. C. (2006). Electrochemistry of layer-by-layer films: a review. *Int. J. Electrochem. Sci*, 1(5), 194-214.
- [40]. Jin, W., Toutianoush, A., & Tieke, B. (2003). Use of polyelectrolyte layer-by-layer assemblies as nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Langmuir*, 19(7), 2550-2553.
- [41]. Hoffmann, K., Friedrich, T., & Tieke, B. (2011). Layer-by-layer assembled polyelectrolyte blend membranes and their use for ion separation and rejection. *Polymer Engineering & Science*, 51(8), 1497-1506.
- [42]. Verbeke, R., Gómez, V., & Vankelecom, I. F. (2017). Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes. *Progress in Polymer Science*, 72, 1-15.
- [43]. Antony, A., Fudianto, R., Cox, S., & Leslie, G. (2010). Assessing the oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membrane—accelerated ageing with hypochlorite exposure. *Journal of Membrane Science*, 347(1-2), 159-164.

- [44]. Gu, J. E., Jun, B. M., & Kwon, Y. N. (2012). Effect of chlorination condition and permeability of chlorine species on the chlorination of a polyamide membrane. *Water research*, 46(16), 5389-5400.
- [45]. Mukherjee, P., Jones, K. L., & Abitoye, J. O. (2005). Surface modification of nanofiltration membranes by ion implantation. *Journal of membrane science*, 254(1-2), 303-310.
- [46]. Sanyal, O., Sommerfeld, A. N., & Lee, I. (2015). Design of ultrathin nanostructured polyelectrolyte-based membranes with high perchlorate rejection and high permeability. *Separation and Purification Technology*, 145, 113-119.
- [47]. Liu, L., Son, M., Park, H., Celik, E., Bhattacharjee, C., & Choi, H. (2014). Efficacy of CNT-bound polyelectrolyte membrane by spray-assisted layer-by-layer (LbL) technique on water purification. *RSC Advances*, 4(62), 32858-32865.
- [48]. Silva, L. F., Michel, R. C., & Borges, C. P. (2012). Modification of polyamide reverse osmosis membranes seeking for better resistance to oxidizing agents. *Membrane Water Treatment*, 3(3), 169-179.
- [49]. Brown, X. Q., Ookawa, K., & Wong, J. Y. (2005). Evaluation of polydimethylsiloxane scaffolds with physiologically-relevant elastic moduli: interplay of substrate mechanics and surface chemistry effects on vascular smooth muscle cell response. *Biomaterials*, 26(16), 3123-3129.
- [50]. Wang, L., Lin, Y., Peng, B., & Su, Z. (2008). Tunable wettability by counterion exchange at the surface of electrostatic self-assembled multilayers. *Chemical Communications*, (45), 5972-5974.
- [51]. Deligöz, H., & Tieke, B. (2014). QCM-D study of layer-by-layer assembly of polyelectrolyte blend films and their drug loading-release behavior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, 725-736.
- [52]. Quinn, A., Such, G. K., Quinn, J. F., & Caruso, F. (2008). Polyelectrolyte blend multilayers: a versatile route to engineering interfaces and films. *Advanced Functional Materials*, 18(1), 17-26.
- [53]. Deniz, M., 2018, *Elektroaktif Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Araştırılması*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler | |
|------------------|--|
| Adı Soyadı | Merve ARSLAN |
| Doğum Yeri | Ankara |
| Doğum Tarihi | 01.11.1990 |
| Uyruğu | <input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer: |
| Telefon | |
| E-Posta Adresi | merveariz@gmail.com |
| Web Adresi | |



| Eğitim Bilgileri | |
|------------------|-----------------------|
| Lisans | |
| Üniversite | Anadolu Üniversitesi |
| Fakülte | Mühendislik Fakültesi |
| Bölümü | Kimya Mühendisliği |
| Mezuniyet Yılı | 2015 |

| Yüksek Lisans | |
|---------------|-------------------------|
| Üniversite | İstanbul Üniversitesi |
| Enstitü Adı | Fen Bilimleri Enstitüsü |
| Anabilim Dalı | Kimya Mühendisliği |
| Programı | Kimyasal Teknolojiler |

| Makale ve Bildiriler |
|--|
| Arslan, M., Ergün, A., Albayrak Arı, G., Deligöz H., 2017, Hidrofilik Polimerler İle Yüzeyi Modifiye Edilmiş Membranların Ters Osmoz Performanslarının Belirlenmesi, 5. Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu (MEMTEK 2017), İstanbul. |