



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SUDAN DOĞAL ORGANİK MADDE HÜMİK ASİDİN GİDERİMİNDE PVDF
TEMELLİ MEMBRANLAR İLE FİLTREASYON UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hande BEK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

TEMMUZ 2022

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

SUDAN DOĞAL ORGANİK MADDE HÜMİK ASİDİN GİDERİMİNDE PVDF
TEMELLİ MEMBRANLAR İLE FİLTASYON UYGULAMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hande BEK
(19233483008)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Derya ÜNLÜ

TEMMUZ 2022





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

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 200Y011 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Hande BEK

İmzası :

X



Annem'e ve Babam'a,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini benden esirgemeyen, çalışma azmi, disipliniyle birlikte bilgi ve deneyimleriyle bizlere örnek olarak, yol gösteren sevgili danışman hocam Doç. Dr. Derya ÜNLÜ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansta yapmış olduğum çalışmalar boyunca desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, başta Dr. Öğretim Üyesi Mehtap ÖZEKMEKÇİ ve Arş. Gör. Ayşe Gül TÜRE hocalarıma ve de tez boyunca aynı laboratuvarı paylaştığım çok sevgili kimya mühendisi arkadaşlarım Rümeyza YAVUZ ve Büşra YONEY'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamı destekleyen Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 200Y011) teşekkür ederim.

İbraş kauçuk şirketinde beraber görev aldığım ve yüksek lisans sürecim boyunca benden desteklerini esirgemeyen başta Tuncay GÜMÜŞ olmak üzere tüm Ar-Ge, Mühendislik ekibi ve çalışma arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince motivasyon ve desteğini esirgemeyen sevgili aileme, arkadaşlarıma ve hayatımın her alanında yanımda olan canım kardeşim Onur BEK'e çok teşekkür ederim.

Temmuz 2022

Hande BEK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Yeraltı Su Kaynaklarında Doğal Organik Maddeler	2
1.1.1 Hümik asit	4
1.2 Membran Filtrasyonu	5
1.3 Membran Sentezi.....	8
1.3.1 Gözenekli membranların sentez yöntemleri	9
1.3.1.1 Sinterleme	9
1.3.1.2 Germe	9
1.3.1.3 Boşluk oluşturma	10
1.3.1.4 Faz dönüşümü	10
1.3.2 Membran sentezinde kullanılan malzemeler.....	12
1.3.2.1 Poliviniliden florür (PVDF)	12
1.3.2.2 Polivinil pirolidon (PVP)	12
1.3.2.3 Grafen oksit (GO)	13
1.3.2.4 Solvent ve nonsolvent	13
1.3.2.5 Destek tabaka	13
1.4 Membran Performansı.....	14
1.4.1 Gözenekli Membranlarda Performansı Etkileyen Parametreler	15
1.5 Literatür Araştırması	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
2.1 Materyal	19
2.1.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	19
2.2 Deneylerde ve Analizlerde Kullanılan Cihazlar.....	20
2.3 Yöntem	22
2.3.1 Membran sentezi	22
2.3.1.1 Saf PVDF membran sentezi	22
2.3.1.2 PVDF/PVP blend membranların sentezi.....	22
2.3.1.3 Grafen oksit katkılı hibrit membranların sentezi	23
2.3.2 Membran karakterizasyon yöntemleri	24
2.3.2.1 SEM analizi	24
2.3.2.2 FTIR analizi	24
2.3.3 Membran filtrasyon prosesi	24

2.3.4 Filtrasyon sonucunda geçen akımın UV analizleri	24
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
3.1 PVDF Membranların Karakterizasyonu.....	26
3.1.1 SEM analizi.....	26
3.1.2 FTIR analizi	29
3.2 Membranların Ayırma Performansı	33
3.2.1 Membran sentezinde kullanılan polimerlerin ve sentez koşullarının etkisi	33
3.2.2 Besleme konsantrasyonunun etkisi	44
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ.....	53



KISALTMALAR

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
DMF	: Dimetil formamid
DOM	: Doğal organik madde
E	: Etanol
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
GO	: Grafen oksit
HA	: Hümik asit
HAA	: Haloasetik asit
MF	: Mikrofiltrasyon
MIEX	: Magnetik iyon değiştirici
NF	: Nanofiltrasyon
NMP	: Nmetilpirolidon
NS	: Nonsolvent
PA-HA	: PVDF /Polivinilalkol membran-HA
PVDF	: Polivinilidenflorür
PVP	: Polivinilpirolidon
S	: Solvent
Sf	: Saf Su
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
THM	: Trihalometan
TO	: Ters osmoz
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviyole
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık

SEMBOLLER

A	: Membran alanı
C_b	: Besleme konsantrasyonu
C_f	: Beslemedeki hümik asit konsantrasyonu
C_m	: Membran yüzeyindeki maddelerin konsantrasyonu
cm	: Santimetre
C_s	: Süzüntü konsantrasyonu
C_p	: Geçen akım tarafındaki hümik asit konsantrasyonu
Da	: Dalton
g	: Gram
h	: Yükseklik
H₂O	: Hidrojen monoksit
J	: Akı
L	: Litre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
M_w	: Molekül ağırlığı
pH	: Potansiyel hidrojen
R	: Giderim verimi
R_g	: Gerçek giderim verimi
R_o	: Gözlenen giderim verimi
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
t	: Zaman
µm	: Mikrometre
%	: Yüzde

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Mikrofiltrasyon Membranların Sentez Yöntemleri (Howell ve diğ, 1993).	9
Çizelge 1.2 : Membranların Gözenek Boyutları (Aslan, 2016).	15
Çizelge 3.1 : Koagülasyon banyo koşullarının değişimine göre saf membranların filtrasyon giderim performansları.	34
Çizelge 3.2 : 1 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların filtrasyon giderim performansları (Çalışma koşulları; 5 dk saf su banyosu, oda sıcaklığında kurutma).	35
Çizelge 3.3 : 2 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların filtrasyon giderim performansları (Çalışma koşulları; 5 dk saf su banyosu, oda sıcaklığında kurutma).	37
Çizelge 3.4 : 3 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların filtrasyon giderim performansları (Çalışma koşulları; PVDF/PVP oranı 90/10 olarak membran sentezi yapıldı).	39
Çizelge 3.5 : Membran sentezinde kullanılan destek tabakaların kalınlıkları.	41
Çizelge 3.6 : 1 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranlar ve kalınlıkları.	42
Çizelge 3.7 : 2 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranlar ve kalınlıkları.	43
Çizelge 3.8 : 3 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranlar ve kalınlıkları.	43
Çizelge 3.9 : Film aplikatörü ile membran çözeltisinin destek tabakaya çektilmesi sonucu sentezlenen membranların giderim sonuçları (Çalışma koşulları; 80 rpm, oda koşulları).	44
Çizelge 3.10 : Besleme konsantrasyonunun filtrasyon performansına etkisi.	45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Hümik maddelerin sınıflandırılması (Al, 2009).....	3
Şekil 1.2 : Klorlama işlemi sonucu THM oluşum reaksiyonu (Koyuncu, 2018).	4
Şekil 1.3 : Membran Ayırma Prosesi (Aydiner, 2006).....	5
Şekil 1.4 : Membran filtrasyon sisteminde akış türleri (Arı, 2009).....	6
Şekil 1.5 : Membranların gözenek büyüklüğüne göre sınıflandırılması (Koyuncu, 2018).	7
Şekil 1.6 : Daldırmayla çöktürme sırasında, çözücü olmayan maddeye membran daldırıldıktan hemen sonra (t=0) ve bir miktar NS içeren bir döküm çözeltisi için t (t=t) bir süre sonra çözücü (S) ve çözücü olmayan (NS) konsantrasyon profilleri (Holda ve diğ, 2013).	11
Şekil 2.1 : Tez süresince kullanılan destek tabakalar.	20
Şekil 2.2 : Otomatik film aplikatörü.	20
Şekil 2.3 : Membran filtrasyon sistemi.....	21
Şekil 2.4 : Saf PVDF membran; a) filtrasyon öncei, b) filtrasyon sonrası.	22
Şekil 2.5 : PVDF/PVP blend membran; a) filtrasyon öncesi, b) filtrasyon sonrası... ..	23
Şekil 2.6 : GO katkılı PVDF/PVP hibrit membran; a) filtrasyon öncesi, b) filtrasyon sonrası.	23
Şekil 3.1 : Saf PVDF membranların yüzey görüntüleri (a) %10 PVDF (b) %5 PVDF.	26
Şekil 3.2 : % 10 saf PVDF membran (a), PVDF/PVP blend membran (b) ve GO katkılı PVDF/PVP hibrit membranlarının kesit görüntüleri (c).....	27
Şekil 3.3 : %5 saf PVDF (a) ve PVDF/PVP blend (b) membranlarının kesit görüntüleri.	27
Şekil 3.4 : PVDF membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri.....	28
Şekil 3.5 : Filtrasyon işlemi sonrasındaki membran yüzeyi.	28
Şekil 3.6 : Saf PVDF membranların FTIR analizleri.	29
Şekil 3.7 : Ağırlıkça %10 PVDF'ten sentezlenen saf, blend ve hibrit membranların filtrasyon işleminden sonraki FTIR analizleri.	30
Şekil 3.8 : Ağırlıkça %10 PVDF'ten sentezlenen saf, blend ve hibrit membranların filtrasyon işleminden sonraki FTIR analizleri.	31
Şekil 3.9 : Ağırlıkça %5 PVDF'ten sentezlenen saf ve blend membranların FTIR analizleri.....	32
Şekil 3.10 : Ağırlıkça %10 PVDF'ten sentezlenen saf, blend ve hibrit membranların filtrasyon işleminden sonraki FTIR analizleri.	33
Şekil 3.11 : 1 numaralı destek tabakayla sentezlenen membranların PVDF/PP oranının akıya etkisi.	36
Şekil 3.12 : 2 numaralı destek tabakayla sentezlenen membranların PVDF/PP oranının akıya etkisi.	38
Şekil 3.13 : Saf membranların PVDF oranının akıya etkisi.....	40
Şekil 3.14 : A ve C) besleme, B ve D) geçen akım.	41

SUDAN DOĞAL ORGANİK MADDE HÜMİK ASİDİN GİDERİMİNDE PVDF TEMELLİ MEMBRANLAR İLE FİLTASYON UYGULAMALARI

ÖZET

Su kaynaklarında doğal organik maddelerin istenmeyen sorunlara neden olduğu görülmektedir. Bu sorunlar arasında en önemlisi suların dezenfekte işlemlerinde klorla hümik asitlerin veya diğer bileşiklerin reaksiyona girmesiyle insan sağlığına ve çevreye zararlı yan ürünlerin oluşudur. Bu sebeple su kaynaklarından içme suyu elde edilmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaya ve geliştirmeye devam edilmektedir. Ekonomik ve çevre dostu olarak bilinen membran teknolojisi prosesleriyle yapılan çalışmalar hızla artmaktadır.

Gözenekli ve homojen membran sentezinin amaçlandığı bu çalışmada, sentezlenen membranların SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Membran sentezinde parametre değişiminin morfolojisi yapısına etkisi incelenmiştir. FTIR analizlerinde ise membranın içerisindeki bağların analizleri yapılmıştır. Bu analiz hem temiz hem de kirli membranlara uygulanmıştır. Membran yüzeyine tutunan hümik asidin temiz bir membran arasındaki farkta incelenmiştir. Membran filtrasyon prosesi sonucunda süzöntü akısının 254 nm dalga boyunda UV analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında, ana polimer olarak poliviniliden florür (PVDF) kullanılarak faz dönüşümü prosesiyle gözenekli membranlar sentezlendi. PVDF polimerine polivinilpirolidon (PVP) ve grafen oksit (GO) eklenerek blend ve hibrit membranlar da sentezlenerek membran çözeltisindeki parametre değişimlerinin etkisi incelendi. Sentezlenen membranlar arasında ağırlıkça %10 oranında membran çözeltisiyle sentezlenen membranlarda giderim performansı daha başarılı olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda %68,3 olarak en iyi giderim performansına ait membran ağırlıkça %10 PVDF çözeltisinden sentezlenmiştir.

Farklı destek tabakaları üzerinde membran sentezi yapılarak filtrasyon performansı incelenmiştir. Destek tabakanın içeriği %100 PP olan farklı gramajlarda ve yapıda çalışılmıştır. Destek tabakanın membranın giderim performansına etkisi her bir nonwoven kumaşta farklılık göstermiştir. 1 numaralı destek tabakada en iyi giderim sonucu %52 olup %10PVDF çözeltisinden sentezlenen membrana aittir. 2 numaralı destek tabakada en iyi giderim sonucu %68,3 olup %10PVDF çözeltisinden sentezlenen membrana aittir. 3 numaralı destek tabakada ise en iyi giderim sonucu %51 olup %10PVDF+%1 PVP çözeltisinden sentezlenen membrana aittir.

Membranın sentez koşullarındaki parametrelerde değişiklik gerçekleştiğinde membran kalınlığı ve por büyüklüklerinde de değişiklikler olmuştur. Membran kalınlıkları polimerler arasında yoğun olan PVDF çözeltisinin ağırlıkça fazla olduğu çözeltiyle sentezlenen membranlarda daha fazladır. Por büyüklükleri ise gözenek oluşturucu PVP polimerinin membran çözeltisine katılmasıyla por büyüklükleri de buna paralel olarak artmıştır. GO katkı maddesi de por büyüklüğünü arttırmıştır fakat PVP polimeri kadar etkili değildir. Sentezlenen tüm membranların gözenekli ve homojen yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

Membran filtrasyon prosesi sonucunda hesaplanan akı değerleri her bir membran çözeltisinde farklılık göstermiş, membran çözeltisinde PVDF/PVP oranı 90/10 olarak çalışılan polimer çözeltilerindeki giderim performansı da karşılaştırıldığında bu membranların akı değerleri kendi grupları arasında orta düzeyde olduğu gözükmemektedir. Membran çözeltisinde PVP oranı arttıkça akı değeri de artmıştır. PVP'nin gözenek oluşturucu etkisi ağırlıkça çözeltideki varlığından gözeneklerin büyük ve fazla oluşturulmasından kaynaklı hümik asitin de geçişine izin vermektedir.

Anahtar kelimeler: filtrasyon, membrane, hümik asit, polivinilidenflorür, polivinilpirolidon, grafen oksit.



APPLICATION OF FILTRATION WITH PVDF-BASED MEMBRANES FOR THE REMOVAL OF NATURAL ORGANIC MATERIAL HUMIC ACID FROM WATER

SUMMARY

It seen that natural organic substances in water resources cause undesirable problems. The most important among these problems is the formation of by-products harmful to human health and the environment, by the reaction of chlorine with humic acids or other compounds in the disinfection processes of water. For this reason, various methods continue to be used and developed in obtaining drinking water from water sources. Studies with membrane technology processes, which are economical and enviromentally, are increasing rapidly.

In this study, where porous and homogeneous membrane synthesis was aimed. SEM and FTIR analyzes of the synthesized membranes were performed. The effect of parameter variation on the morphology structure in membrane synthesis was investigated. In FTIR analysis, the bonds inside the membrane were analyzed. This analysis was applied to both clean and dirty membranes. The difference between the humic acid adhered to the membrane surface and a clean membrane was investigated. As a result of the membrane filtration process, UV analyzes of the permeate flux at a wavelength of 254 nm were performed.

In this thesis, porous membranes were synthesized by phase transformation process using polyvinylidene fluoride (PVDF) as the main polymer. Blend and hybrid membranes were also synthesized by adding polyvinylpyrrolidone (PVP) and graphene oxide (GO) to the PVDF polymer, and the effect of parameter changes in the membrane solution was investigated. Among the synthesized membranes, it was observed that the removal performance was more successful in membranes synthesized with 10% by weight membrane solution. As a result of the study, the membrane with the best removal performance as 68.3% was synthesized from %10 PVDF solution by weight.

The filtration performance was investigated by making membrane synthesis on different support layers. The content of the support layer was 100% PP, and different weights and structures were studied. The effect of the backing layer on the removal performance of the membrane differed for each nonwoven fabric. The best removal result in the number 1 support layer is 52%, and it belongs to the membrane synthesized from 10% PVDF solution. The best removal result in the 2nd support layer is 68.3% and belongs to the membranes synthesized from 10% PVDF solution. In the support layer number 3, the best removal results is 51% and belongs to the membrane synthesized from 10%PVDF+%1PVP solution.

When the parameters in the synthesis conditions of the membrane changed, there were also changes in the membrane thickness and pore sizes. Membrane thickness are higher in membranes synthesized with solutions where the PVDF solution, which is dense among polymers, is higher by weight. The pore sizes, on the other hand,

increased with the addition of the pore-forming PVDF polymer to the membrane solution. The GO additive also increased the pore size, but it was not as effective as the PVP polymer. It was observed that all synthesized membranes were porous and homogeneous.

The flux value calculated as a result of the membrane filtration process differed in each membrane solution. The pore-forming effect of PVP also allows the passage of humic acid due to the presence of large and excess pores in the solution by weight.

Keywords: filtration, membrane, humic acid, polyvinylidene fluoride, polyvinylpyrrolidone, graphene oxide



1. GİRİŞ

Dünyadaki su kaynaklarının yalnızca %0,03'ü içme suyu olarak kullanılmakta olup, su kaynaklarının kirlilik oranları giderek artış göstermektedir. Su kaynaklarındaki en önemli sorun ise özellikle yeraltı sularında bulunan organik maddelerdir. Bu organik maddelerin %50'den fazlası hümik asitleri barındırmaktadır. Hümik asitler kısmen veya tamamen bitki örtüsünün ya da hayvan atıklarının bozunması sonucunda oluşan koyu renkli maddelerdir. Bitki örtüsü veya hayvan atıklarının mikrobiyolojik olarak parçalanmasıyla su kaynaklarına nüfuz eden hümik asidin %40-80'i suda çözülmüş formda bulunmaktadır. Suyu koyu renk vermesi, metal ve pestisitlerle kompleks bir yapı oluşturması, içme suyu dezenfeksiyonlarında klor kullanımındaki tüketimi arttırması ve bu dezenfeksiyon işlemi sırasında klor ile reaksiyona girerek kanserojen madde olarak bilinen trihalometan ve haloasetik asit gibi maddeleri oluşturmasıyla içme sularındaki en önemli sorunlardan biridir. Bu nedenle suların arıtımıyla ilgili çalışmalar giderek artmakta ve geliştirilmektedir. Bu çalışmaların yöneldiği en önemli alanlardan biri de membran teknolojisidir (Gümüş ve diğ., 2013).

Membran teknolojisi sürekli geliştirilen, proseslerin modüler olarak kullanılabilir olması, kolay taşınabilir olması, düşük miktarda alana ihtiyaç duyması, çok yüksek konsantrasyonlarda çalışılabilir olması, sıcaklık değişimlerinden aşırı derecede etkilenmemeleri, yüksek kalitede çıkış suyu sağlamaları, proses sürecinde ve sonrasında çevresel olumsuz bir etki oluşturmaması, ilk yatırım ve işletme maliyetinin düşük olması gibi avantajları ile dünyada yaygın olarak kullanılan ve çalışmaları giderek artan ve geliştirilen bir teknolojidir (Aksu, 2019).

Membran filtrasyon prosesinde, boyutları 0.1-10 µm aralığında olan partiküllerin bulunduğu sıvı veya gazların giderimi gerçekleştirilmektedir. İtici gücün basınç olduğu membran filtrasyon prosesinde, besleme akımı membrana dikey olarak beslenirken, partiküller veya askıda katı maddeler membran yüzeyinde tutularak, membran yüzeyinde birikirler. Bu birikim membranın gözeneklerinde tıkanmaya, zaman geçtikçe de membran yüzeyinde kek tabakası oluşumuna sebep olur. Bu durum geçen akımın akısında azalmaya neden olabilir. Akının azalması ayırmanın başarılı

gerçekleşemediği anlamına gelir ve bu durumdan membranın temizlenmesi veya değiştirilmesi gerekir (Scott, 2006). Bu yüzden membran sentezinde kontrol sağlanmalı ve parametrelerin optimize edilerek istenen sonuçlara ulaşılması amaçlanmalıdır.

Membran filtrasyon teknolojisiyle birçok kaynaktan içme suyu arıtımı çalışmaları gerçekleştirilmektedir. Bunlardan biri de yeraltı su kaynaklarıdır. Yeraltı sularından hümik asitin giderimiyle çevre ve insan sağlığına fayda sağlamak amacıyla, filtrasyon prosesinin ve membran sentezinin geliştirilmesi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda membran filtrasyonunda etkili olacak parametreler, membran sentezinde kullanılacak maddeler, membran sentez yöntemi ve filtrasyon prosesinin gerçekleştirileceği sistemin oluşturulması aşamaları adım adım belirlenmiştir.

Bu çalışmada polivinilidenflorür (PVDF) / polivinilpirolidon (PVP) blend ve grafen oksit (GO) katkılı PVDF/PVP hibrit membranlar kullanılarak hümik asit içeren sulu çözümlerden hümik asidin giderimi için membran filtrasyonu tekniği üzerine çalışılmıştır. Gözenekli membranlar faz dönüşüm yöntemi ile sentezlenmiş; saf, blend ve hibrit membranların hazırlanmasında bazı parametrelerde (konsantrasyon, nonsolvente daldırma koşulları) değişikliğe gidilerek, bu farklılıkların sonucu nasıl etkilendiği gözlemlenmiştir. Membran sentezi kısmında ise PVDF temel matris olarak kullanılarak, PVP ile blend ve GO ile katkılı membranlar sentezlenerek ayırma performansları incelenerek yorumlanmıştır.

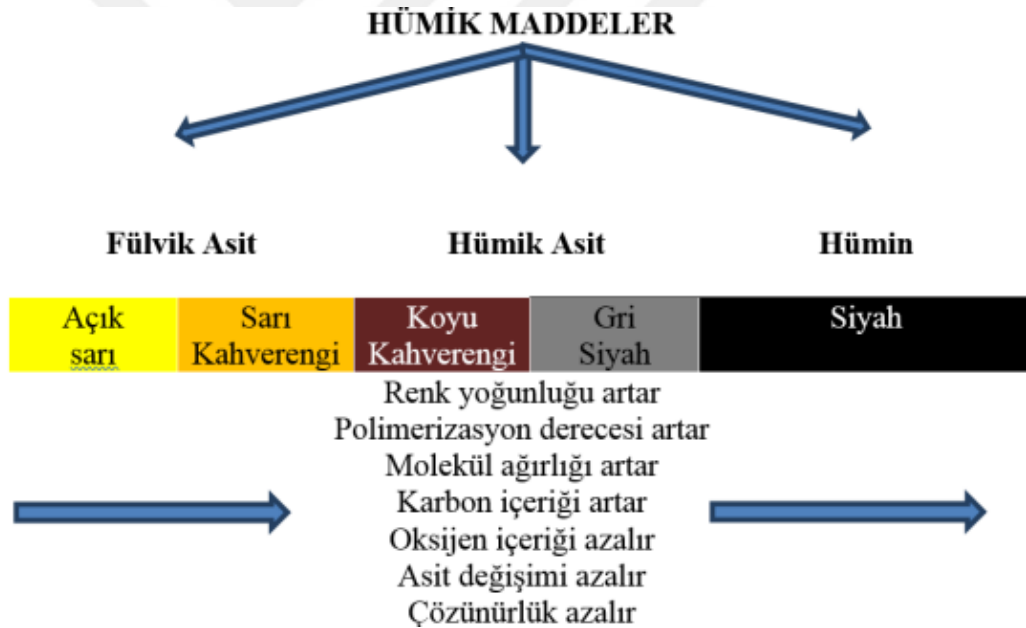
1.1 Yeraltı Su Kaynaklarında Doğal Organik Maddeler

Doğal organik maddeler (DOM), yeraltı suları dahil olmak üzere tüm su kaynaklarında bulunan birçok organik maddenin kompleks yapı oluşturması ile meydana gelmektedir (Szlachta ve Adamski, 2007). DOM'ların su kaynaklarında bulunması, içme suyu eldesi için yapılacak arıtma proseslerinde büyük sorunlara yol açabilir. DOM'lar sadece renk, tat ya da koku sorunu değil, aynı zamanda çeşitli kimyasallarla etkileşime girebilir ve zararlı yan ürünlere sebep olabilirler. Bazı organik maddelerin toksik ve kanserojen etkisi olduğu ve suda bulunan ağır metal, pestisit gibi maddelerle de zararlı bileşikler oluşturabilme potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir (Özden, 2002).

Doğal su kaynaklarında organik maddeler üç farklı şekilde ortaya çıkmaktadır. Bunlar; su kaynaklarında doğal olarak oluşan organik maddeler, suların dezenfeksiyon

işlemlerinde oluşan organik maddeler ve endüstriyel faaliyetlerden ortaya çıkan kirleticilerdir (Özden, 2002). Bununla birlikte yeraltı su kaynaklarında bulunan DOM'lar suların dezenfeksiyon işlemi klorla reaksiyona girerek yan ürün oluştururlar. Bu yan ürünler haloasetik asit (HAA) ve trihalometan (THM) gibi toksik etkiler gösteren, özellikle insan sağlığına zararlı maddelerdir (Zazouli ve Kalankesh, 2017). Özellikle DOM yapısında bulunan humik maddeler doğal yüzey aktif maddeler olup, yapının %50'sinden fazlasını humik maddeler oluşturur (Gümüş ve diğ, 2013).

Humik maddeler doğal olarak oluşan, renk değişimi sarıdan siyaha doğru gözlemlenebilen, yüksek molekül ağırlığına sahip ve kararlı heterojen yapılardır (Aiken ve diğ, 1985). Oluşan humik maddeler yağmur suyunun toprakla karışması sonucunda su kaynaklarına aktarılmaktadır. Humik maddeler genel olarak fülvik asit, humik asit ve hüminlerden oluşur. Şekil 1.1'de humik maddelerin sınıflandırılması gösterilmiştir (Tufan, 2011).



Şekil 1.1 : Humik maddelerin sınıflandırılması (Al, 2009).

Hümin siyah renkte, herhangi bir pH değerindeki suda çözünmeyen, humus benzeri polimerik bir maddedir. Fülvik asit herhangi bir pH değerindeki suda çözünür ve rengi sarımsı-kahverengi olan humik maddelerdendir. Humik asit ise Suda pH<2'de suda çözünmez ancak daha yüksek pH değerlerinde çözünebilir. Rengi kahverengiden siyaha kadar değişkenlik gösterir. Çözünmüş organik karbon grubuna ait olan humik

asit 5 mg/L'den yüksek olduğunda suyun rengine gözle görülebilir etki yapmaktadır (Gündağ, 2017).

1.1.1 Hümik asit

Hümik asitlerin bulunduğu kaynağa bağlı olarak fiziksel ve kimyasal yapılarında değişiklik olabilir. Yapısına bakıldığında karboksil grubu bakımından en zengin organik yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir.

Hümik asit hoş olmayan tat ve kokularının yanı sıra estetik olarakta suya koyu renk vermesinden dolayı su kaynaklarında sorun yaratmaktadır. Bu nedenler doğrultusunda su kaynaklarına dezenfeksiyon işlemi yapılmaktadır. Dezenfeksiyon işlemi, su kaynaklarında potansiyel zararlı görülen kimyasalların yok edilmesini sağlayan bir prostestir. Bu işlem genellikle klor, klordioksit, kloramin gibi klor bazlı bileşikler, fenol ve fenolik bileşikler, brom ve iyon bileşikler, ağır metaller, ozon, amonyum bileşikler, alkoller, hidrojen peroksit, çeşitli alkaliler ve asitler kullanılarak yapılmaktadır (Kılıç ve diğ, 2009). Ayrıca ısı ve UV (ultraviyole) ışınları gibi fiziksel yöntemlerle de dezenfeksiyon işlemi gerçekleştirilebilir. Fakat bu fiziksel yöntemlerle daha çok, debisi düşük olan arıtma sistemlerinde dezenfeksiyon işlemi yapılmaktadır. En çok tercih edilen dezenfeksiyon işlemleri ise klorlama, ozonlama ve UV ışınlarıyla fiziksel dezenfeksiyon işlemleridir (Gündağ, 2017).

Yeraltı su kaynaklarına genellikle klorlama ile dezenfeksiyon işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında su kaynaklarında bulunan organik maddeler ile klor tepkiye girmektedir. Şekil 1.2'de de gösterildiği üzere klorlanmış su kaynaklarında dezenfeksiyon sonucunda oluşan yan ürünlerin, özellikle de standartlarda sınırlamaya tabi tutulan THM'lerin oluşumları sağlık etkileriyle sebebiyle birçok ülkede denetim altına alınmıştır. Toksik ve kanserojen madde olan THM'nin içme sularında bulunmasına sınır getirilmiştir. Dolayısıyla yeraltı sularından doğal organik maddelerin giderim faaliyetleri ile ilgili çalışmalar giderek artmaktadır (Gökçe, 2005; Gümüş ve diğ, 2013).



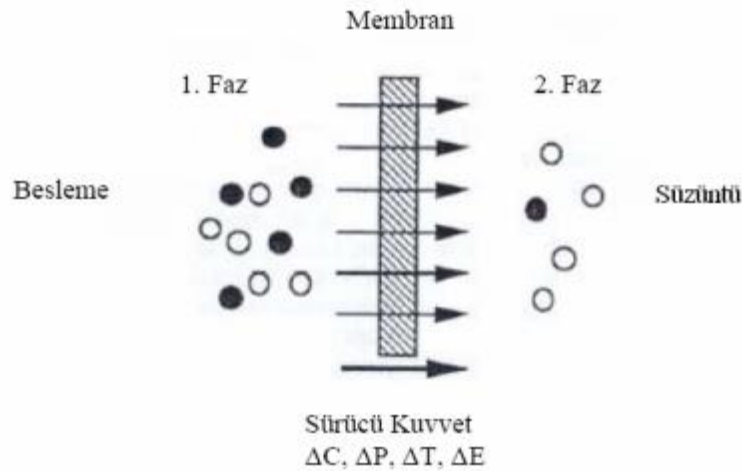
Şekil 1.2 : Klorlama işlemi sonucu THM oluşum reaksiyonu (Koyuncu, 2018).

Yeraltı sularından organik madde giderimiyle içme suyu eldesi işlemi için kullanılan yöntemler koagülasyon, oksidasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, biyofiltrasyon, magnetik iyon değıştirici (MIEX) reçine ve membran prosesidir (Gökçe, 2005). Bu yöntemlere kıyasla membran filtrasyonunda çıkış suyunun daha kaliteli olması, prosesin gerçekleştirildiğı alanın geniş olmaması, kolay işletilebilir olması, proses süresince daha az kimyasal maddelere ihtiyaç duyulması, kirleticilerin formuna ve kimyasına etki etmiyor olması ve proses maliyetinin süreç geliştirildikçe azalması önemli avantaj olarak sıralanabilir.

1.2 Membran Filtrasyonu

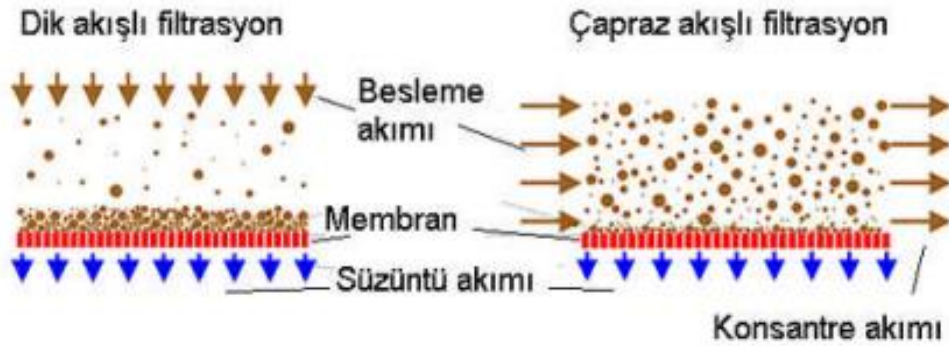
Membran, iki faz arasında seçicilik özelliğine sahip yarı geçirgen zara verilen isimdir. Farklı ayırma yöntemleri ve mekanizmasına sahip membran proseslerinin geliştirilmesiyle problemlere etkili çözümler getirerek günümüzde önemli çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Membran filtrasyonu ise basit bir mekanik ayırma prosesi olup yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Farklı boyutlarda çözünmüş moleküllerin besleme çözeltisinden ayrılması sağlanmaktadır. Bu proseste herhangi bir ilave işlem ya da kimyasal gerekmemektedir.

Membran proseslerinde filtrasyon, Şekil 1.3'de de görüldüğü üzere besleme ve süzüntü fazları arasında gerçekleştirilir. Membranın her iki tarafında da yer alan bu iki faz arasında kütle aktarımı veya taşınım için gereken sürücü kuvvetler basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkıdır (Aydiner, 2006).



Şekil 1.3 : Membran Ayırma Prosesi (Aydiner, 2006).

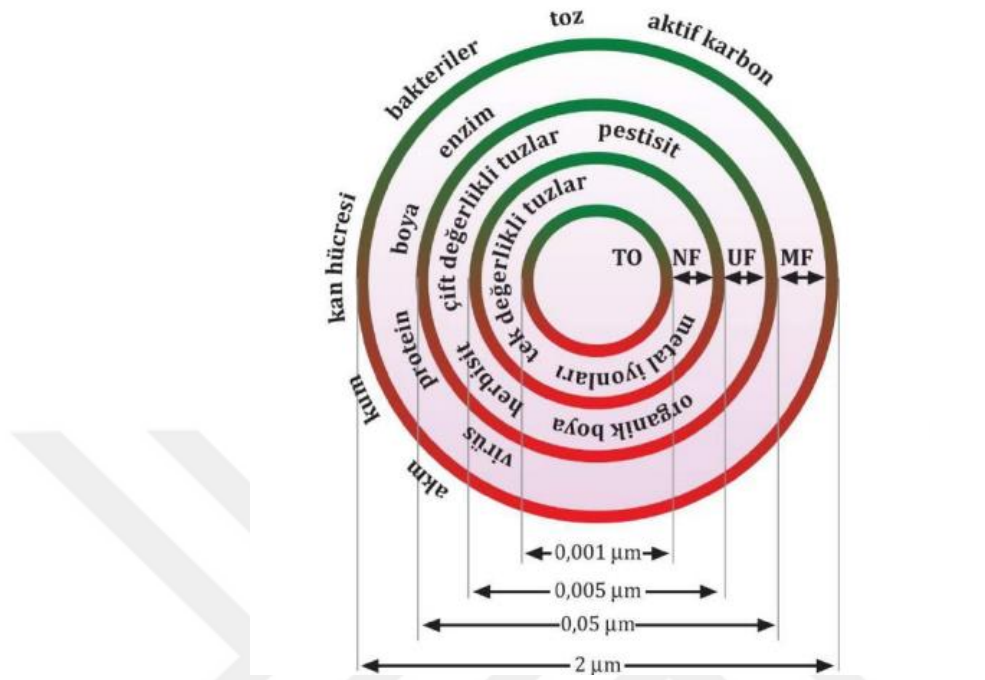
Membran filtrasyonunun ayırma prosesi Şekil 1.4'te verilmiştir. Besleme çözeltileri iki şekilde filtre edilebilir. Bunlardan biri dik akışlı filtrasyon diğeri ise çapraz akışlı filtrasyondur (Arı, 2009). En temel filtrasyon şekli, dik akışlı filtrasyondur. Dik akışlı filtrasyon sisteminde, besleme suyu, uygulanan bir basınç vasıtasıyla filtre yüzeyinden geçmeye zorlanır. Su akarken, tutulan parçacıklar filtre yüzeyinde kalır. Tutulan partiküller filtre yüzeyinde birikir ve sonuç olarak, su; filtreden geçmeye karşı daha büyük bir direnç yaşar. Bu, akışta bir azalmaya neden olabilir. Sudaki giderilmek istenen katılar filtrenin yüzeyinde biriktiğinden, performansı geri kazanmak için membran filtrelerin temizlenmesi gerekebilir. Çapraz akışlı filtrasyon sistemi ise, konsantre besleme suyunun minimum katı birikimi ve sabit düşük akış direnci ile bir membran filtre ortamının yüzeyinden geçtiği bir filtrasyon tekniğidir. Membran yüzeyi boyunca sürekli türbülanslı akış, membran yüzeyinde madde birikmesini önler. Filtrasyon boyunca bir basınç farkı, suyu zarıdan geçirirken, zar tarafından tutulan parçacıklar zar yüzeyi boyunca geçmeye devam eder. Dik akışlı filtrasyon sisteminin iki akışı (besleme ve süzüntü) varken, çapraz akış filtrasyon sisteminde üç akış (besleme, süzüntü ve konsantre) vardır (Arnot ve diğ., 2000).



Şekil 1.4 : Membran filtrasyon sisteminde akış türleri (Arı, 2009).

Membran filtrasyon prosesleri gözenek büyüklüğüne ya da membran üzerinde tutulan malzemenin maksimum molekül ağırlığına göre 4 ana grupta sınıflandırılır. Bunlar; mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmos (TO) prosesleridir. Filtrasyon proseslerinde itici güç basınçtır, TO prosesinde ise kısmen basınç kısmen de konsantrasyon olduğu görülmektedir. Bu prosesler arasındaki ana faktör Şekil 1.5'te de görüldüğü gibi gözenek boyutlarındaki farklılıktır. Bu proseslerde ayrılması istenen moleküllere göre de doğru seçim yapılması gerekmektedir. MF ve UF prosesleri sırasıyla katı/kolloidal parçalar ve organik

maddeleri ayırmak için kullanılırken, NF ve TO prosesleri inorganik maddeler için kullanılmaktadır (Koyuncu, 2018).



Şekil 1.5 :Membranların gözenek büyüklüğüne göre sınıflandırılması (Koyuncu, 2018).

Mikrofiltrasyon 0,05 ile 2 µm arasında çapa sahip gözenekli membranlar kullanan filtrasyon prosesidir. Askıda katı madde, partikül, bakteri vb. moleküllerin giderimde etkilidir (Ritchie ve Bhattacharyya, 2002). Mikrofiltrasyon sisteminin amaçları ise saf sıvı kazanımı, değerli ürünlerin geri kazanımı ve proses sıvılarının rejenere edilmesidir. MF en eski membran proseslerinden olup, proses edilebilirliği ilk olarak 1906 yılında Bechhold tarafından gerçekleştirilmiştir (Ripperger ve Altmann, 2002).

Ultrafiltrasyon sisteminde, suyu ve mikromolekülleri makromoleküllerden ve kolloidlerden ayırmak için ince gözenekli bir zar kullanır. Membranın ortalama gözenek çapı 0,05 ile 0,005 µm aralığındadır. Ultrafiltrasyon membranları anizotropik yapılardır. Çok daha açık mikro gözenekli bir alt tabaka üzerinde desteklenen ince gözenekli bir yüzey tabakasına veya destek tabakaya sahiptirler. İnce gözenekli yüzey tabakası ayırma işlemini gerçekleştirir; mikro gözenekli substrat mekanik mukavemet sağlar. İlk sentetik ultrafiltrasyon membranları, Bechhold tarafından nitro selülozdan hazırlanmıştır (Baker, 2004).

Nanofiltrasyon sistemleri, 200-1000 Da arasında düşük moleküler ağırlığına sahip organik maddelerin ayrılmasında kullanılır. Çok değerlikli tuzların uzaklaştırılmasında etkili bir prosesdir, bu sebeple kısmi demineralizasyon prosesi olarak da adlandırılmaktadır. UF membranlarının giderimini gerçekleştiremediği çözülmüş tuzların, düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin ve organik boyaların giderimini gerçekleştirmektedir (Fane ve diğ., 2011). Nanofiltrasyon membranlarla son yıllarda daha da fazla çalışılmaya başlanmış ve kullanımları hızla artmıştır. İlk çalışmalar ise 1970'li yıllara dayanmaktadır (Li ve diğ, 2008).

Osmoz, suyun membran tabakadan geçerek konsantre tarafa akması prosesidir. Sadece suyu geçirme görevi gören membran tabaka sisteminde bulunan iki taraftan birinde saf su, diğerinde ise konsantre su bulunmaktadır. İki taraftaki çözelti arasında konsantrasyon dengeli duruma gelene kadar saf su konsantre bölgeye geçme işlemini gerçekleştirmeye çalışacaktır. Ters osmoz prosesinde ise konsantre çözeltinin bulunduğu tarafa basınç uygulayarak osmoz prosesi tersine çevrilir ve yeterli basınç değerinde su, konsantre çözelti bulunan taraftan seyreltik tarafa doğru akış sağlar (Akgül, 2006; Naharcı, 2007).

TO prosesinde taşınım çözünme/difüzyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. Giderimi gerçekleştirilecek çözeltilerin membran tabakasının üst yüzeyinde çözüldüğü ve difüze olduğu bilinmektedir. Yüksek aktif yüzey yoğunluğu sebebiyle, proses basınçları, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon proseslerine göre daha yüksektir (Koyuncu, 2018; Nandy ve diğ, 2007).

1.3 Membran Sentezi

Membran sentezinde kullanılan malzemeye ve kullanılan membran prosesine göre iki temel membran çeşidi vardır. Bunlar;

- Gözenekli membranlar,
- Gözenekli olmayan, yoğun, homojen membranlar,

Bu membranlar genellikle kullanılacak membran prosesine tercih edilir. Gözenekli membranlar mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon, gözeneksiz membranlar ise pervaporasyon ve gaz ayırma proseslerinde kullanılmaktadırlar. Bunlara ek olarak RO proseslerinde, gözenekli veya gözeneksiz membran kullanılmaktadır (Howell, 1993; Li, 2008).

Membran sentezinde seramik, cam metal ve polimer gibi birçok malzeme kullanılmaktadır. Bu malzemelerin seçimi, sentezlenen membranın kullanılacağı amaca, prosese göre istenilen performansı, morfolojik yapıyı verecek şekilde seçilmelidir. Birçok membran üretim yöntemi mevcuttur. Çizelge 1.1’de de gösterildiği gibi bunlardan tercih edilenleri ise sinterleme, boşluk oluşturma, daldırma, gerdirme, faz dönüşümü gibi yöntemlerdir. Faz dönüşümü diğer membran üretimi yöntemleri arasında en fazla kullanılan yöntem olup, çok sayıda polimer çeşidi ile bu yöntem kullanılarak membran sentezi gerçekleştirilebilmektedir.

Çizelge 1.1 : Mikrofiltrasyon Membranların Sentez Yöntemleri (Howell ve diğ, 1993).

Membran Sentezi Yöntemi	Yapı	Porozite	Por Çapı Dağılımı
Sinterleme	Simetrik	Düşük/Orta	Dar/Geniş
Germe	Simetrik	Orta/Yüksek	Dar/Geniş
Boşluk Oluşturma	Simetrik	Düşük	Dar
Faz Dönüşümü	Asimetrik	Orta/Yüksek	Dar/Geniş

1.3.1 Gözenekli membranların sentez yöntemleri

1.3.1.1 Sinterleme

Sinterleme yöntemi seramik malzemelerden, polimer tozlarından, metallere ve cama kadar birçok malzemedeki membranların sentezi için kullanılmaktadır. Sinterleme yöntemi kullanılan malzemede birçok değişime sebep olmaktadır. Özellikle kimyasal ve termal dirençleri yüksek membranların üretimi gerçekleştirilir (Türken, 2013). Bu işlemde gereken çalışma sıcaklığı kullanılacak malzemelere göre değişmektedir. Malzemeler teknik olarak erime sıcaklıkları altında pişirilir ve bu süreç malzemelerin yoğunlaşmasıyla toz parçacıklarının birleşmesi sonucu gözeneklerin kapanarak malzemenin çekilmesiyle oluşur (Barsoum, 1997).

1.3.1.2 Germe

Germe işlemi solvent olmadan gözenekli membranların sentezinin gerçekleştirildiği bir yöntemdir. Bu teknik ile özellikle kristalize yapıya sahip polimerler erime sıcaklıklarının üstüne çıkana kadar ısıtılır ve ince bir yapıya, şekil alana kadar preslenir. Bu işlemlerden sonra gözenekli bir yapı oluşturulması için malzeme gerilir. Kristal yapılar malzemelerden mukavemeti arttırır ve amorf kısımları gözenek

oluşturur. Bu işlemlerden sonra bu tarz membranların porozite oranları %90 civarına ulaşmaktadır (Baker, 2004).

1.3.1.3 Boşluk oluşturma

Polimer filmlerin yüksek oranda iyonlaştırıcı parçacıklarla ışınlanması ve ardından kimyasal çözeltilere maruz bırakılması ile üretilir. Hassas kontrollü yapıları nedeniyle çoğu geleneksel polimerik membrandan farklıdır. Gözenek yoğunluğu ve boyutu en küçük toleranslara sahip membranların oluşumunda kullanılan bir yöntemdir. Son derece homojen bir yapıya sahip mikro ya da nano gözenekli membranların oluşumu gözlemlenmektedir (Sartowska ve diğ, 2013).

1.3.1.4 Faz dönüşümü

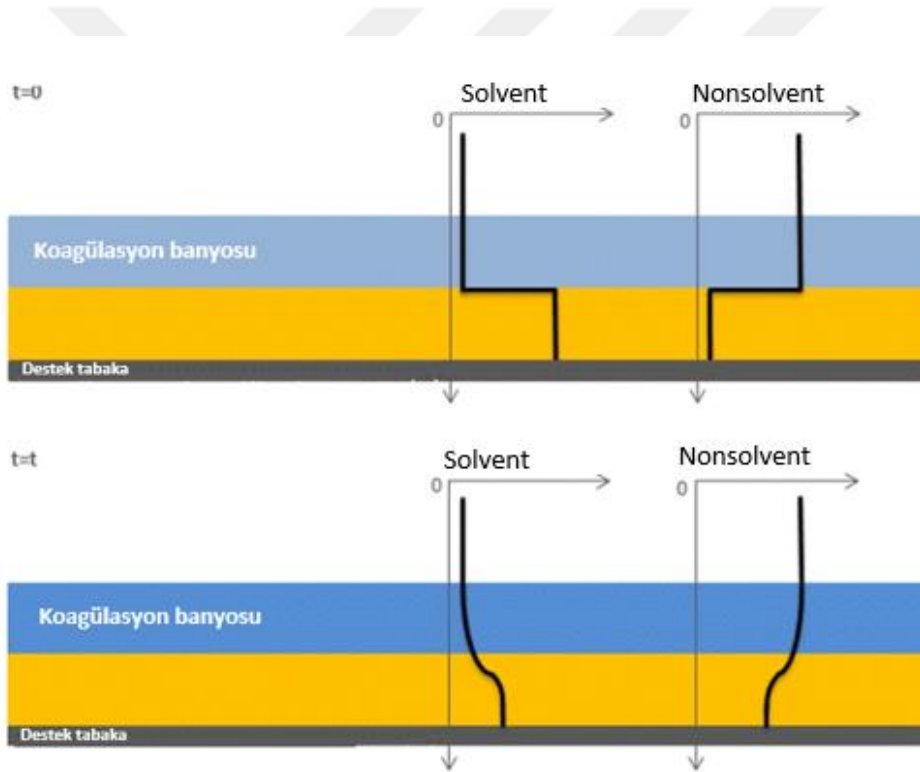
Faz dönüşümü prosesi, membran teknolojisinde ilk kez Loeb ve Sourirajan tarafından kullanılmıştır. 1960'larda ticari olarak temin edilebilen membranların çoğunun sentezinin temelidir. Bu proseste termodinamik olarak kararlı bir polimer çözeltisi, kontrollü bir şekilde bir sıvıdan katı bir faza dönüştürülür. Bu katılaşmadan önce sıvı-sıvı ayrışması oluşur. Polimerce zengin ve polimerce fakir bir faza karıştırmanın başlamasından belirli bir süre sonra, en yüksek polimer konsantrasyonuna sahip fazda jelleşme veya kristalizasyon gibi işlemlerle tabaka katılaşmaya başlayacaktır. Polimer bakımından zengin faz katı membran matrisine yol açarken, polimer bakımından fakir faz katılaşmış malzemede gözeneklere yol açacaktır. Bu karıştırma işlemi;

- Daldırma ile çökeltme (çözücü olmayan bir banyoya daldırma),
- Kontrollü buharlaştırma (çözücü/çözücü olmayan karışımdan oluşan polimer çözeltisinden uçucu çözücünün buharlaşması),
- Termal olarak başlatılmış faz ayrımı veya
- Buhar fazından çöktürme (döküm filmi solvent olmayandan oluşan bir buhar fazına yerleştirme) (Mulder ve Mulder, 1996; Vankelekom ve diğ, 2005).

Membranlar çok çeşitli polimerlerden hazırlanabildiğinden, daldırma ile çöktürme en sık kullanılan tekniktir. Bu tekniğin tek şartı ise polimerin bir çözücü veya bir çözücü karışımı içinde çözünür olması gerektiğidir (Holda ve Vankelekom, 2015).

Faz dönüşüm yönteminde destek tabaka üzerine hazırlanan membran polimerleri dökülür. Daha sonra membranlar koagülasyon banyosuna daldırılır. Solvent ve

nonsolvent değişimi sırasında çökeltme meydana gelmektedir. Daldırma ile çöktürme yoluyla oluşan faz dönüşümünün kinetik yönü genellikle döküm çözeltisine solvent ve nonsolvent arasındaki değişim oranı, yani kütle transferi ile ilgilidir. Sistemin bileşenleri için itici güç, solvent veya nonsolvent maddenin her iki faz üzerindeki kimyasal potansiyel gradyentidir. Koagülasyon banyosu ile ilk temasta, bu kimyasal potansiyel farkları, polimer çözeltisi ile çözücü olmayan madde arasındaki temas yüzeyine yakın olup, buradaki değişim oranını en hızlı hale getirir. Bununla birlikte, bileşenlerin difüzyonu zamanla ilerledikçe, konsantrasyon profilleri Şekil 1.6’da gösterildiği gibi yavaşlar. Aynı zamanda, kütle transferini de sınırlayan, geçirgenliği azaltılmış bir üst tabaka oluşur (Holda ve diğ, 2013; Kimmerle ve Strathmann, 1990).



Şekil 1.6 : Daldırma ile çöktürme sırasında, çözücü olmayan maddeye membran daldırıldıktan hemen sonra ($t=0$) ve bir miktar NS içeren bir döküm çözeltisi için t ($t=t$) bir süre sonra çözücü (S) ve çözücü olmayan (NS) konsantrasyon profilleri (Holda ve diğ, 2013).

Bu tez çalışmasında da PVDF, PVP ve GO kullanılarak faz dönüşümü tekniği ile membran üretimi gerçekleştirilmiş ve ayırma performansı incelenmiştir.

1.3.2 Membran sentezinde kullanılan malzemeler

1.3.2.1 Poliviniliden florür (PVDF)

Poliviniliden florür (PVDF), ağırlıkça %59,4 flor ve %3 hidrojen molekülü içeren yarı kristalin yapıya sahip bir polimerdir. Ticari olarak kullanılan PVDF genellikle emülsiyon veya süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilmektedir (Alemdar, 2019).

PVDF polimeri ile sentezlenen membranlar, farklı polimerik malzeme kullanarak sentezlenen membranlarla karşılaştırıldığında yüksek mekanik dayanım, termal kararlılık, kimyasal direnç ve hidrofobiklik gibi özellikleriyle üstünlük sağlamaktadır. Polimerin kristalizasyonu ve membran morfolojisi, membranın darbe ve mekanik dayanımlarının belirlenmesinde büyük önem taşır. PVDF polimerinin kristallenmesi, molekül ağırlığı ve dağılımı, polimerizasyon prosesi, ısı ve soğutma oranları gibi birçok parametre tarafından kontrol edilmektedir. Sentezlenen membranların bu parametre kontrollerini sağlamak için sentez koşullarının kristal faz üzerindeki etkisini iyi analiz etmek gerekmektedir (Güçlü, 2019).

PVDF kimyasallara karşı farklı kararlılıklar göstermektedir. Halojenler, inorganik asitler, oksidanlar, aromatik ve klorlu çözücüler gibi kimyasallara karşı direnci mükemmel olarak kabul edilebilir düzeydedir. Bu özellik güçlü bazik çözücüler için geçerli değildir.

1.3.2.2 Polivinil pirolidon (PVP)

Membran sentezinde ikincil bir polimer olarak kullanılan polivinil pirolidon (PVP), gözenek oluşturucu olarak görev yapmaktadır. PVP eklenmesiyle membranların morfolojik yapısında değişiklik olmaktadır. Aynı zamanda hidrofilik yapısından dolayı membranlara hidrofilik özellikte sağlamaktadır.

PVP membran sentezinde koagülasyon aşamasında suya geçmektedir. Burada polimerce zengin ve fakir olmak üzere iki faz gözlemlenmektedir. Polimerce zengin faz membranın matriksinde meydana gelmektedir. Membranda oluşan gözeneklere PVP difüze olmaya çalışmaktadır. Bu süreç tamamlanırken polimerce zengin olan fazdan fakir olan faza PVP'nin etkisi gözeneklerin birbiri ile homojen ve bağlantılı bir yapı oluşmasını sağlamaktır (Güçlü, 2019; Türken, 2013).

1.3.2.3 Grafen oksit (GO)

Grafen oksit (GO), grafitin oksidasyonu sonucu elde edilen grafen türevlerinden biridir. Grafen oksitin yapısında oksijen fonksiyonelleri olan epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları mevcuttur. Bu durum grafen oksite başka moleküllerle bağlanma özelliği sağlar. Hidrofilik bir yapıdadır. Bu özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir.

Membran sentezinde ise GO kullanımındaki en önemli amaçlardan biri membranın mukavemetinin artırılması, diğeri gözenek oluşumunda boyutların kontrolü ve son olarak seçiciliğin kontrolüdür (Alemdar, 2019;).

1.3.2.4 Solvent ve nonsolvent

Faz değişim yönteminde solvent ve nonsolvent seçimi membran morfolojisinin, ara yüzey karakterizasyonunun, ayırma performansının, mekanik ve kimyasal özelliklerin belirlenmesinde etkilidir. Membran sentezinde kullanılan polimerleri seçilen solvent ile kolaylıkla çözebilmek gerekmektedir.

Birbiri içinde uyumlu olan birçok solvent-nonsolvent yapıda kimyasal madde bulunmaktadır. Bu uyum ne kadar etkiliyse, karışım o kadar hızlı faaliyet gösterir ve buna bağlı olarak gözenekli yapıların oluşması sağlanır.

Faz dönüşümü yönteminde solventler, membran özelliklerinin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadırlar. Kullanılan polimerler iyi bir solvent içinde kolayca dağılırken homojen bir yapı elde etmeleri mümkündür.

Nonsolvent seçimi koagülasyon banyosunda çöktürme başka bir deyişle koagülasyon hızını etkilemektedir. Hazırlanan polimer çözeltisi destek tabaka üzerine döküldükten sonra nonsolventin bulunduğu ortama daldırılmaktadır. Bu ortamdaki uyum ise karışım hızını ve buna bağlı olarak membranın yapısını etkilemektedir. Nonsolvent olarak kullanılan kimyasal genellikle su olup, bazı çalışmalarda aseton, etanol ve alifatik alkoller de kullanılmıştır (Mulder, 2003; Rugbani, 2009; Zhang ve diğ, 2004).

1.3.2.5 Destek tabaka

Sentezlenecek membranların kalınlığının optimum aralıkta tutulmasının yöntemlerinden biri destek tabaka veya hidrofilik tabakanın destek olarak kullanılmasıyla sağlanabilir. Bu çalışmalar için kolayca ıslanabilen dokumasız kumaş

denilen nonwoven destek tabakası ya da ince dokunmuş destek tabakalar kullanılabilir. Destek tabakası membran performansında etki yaratmakta ve membran performansını arttıracak şekilde ayarlanabilmektedir. (Eykens, 2017).

Literatür çalışmalarında dokumasız kumaş ve ince dokunmuş destek tabaka ile sentezlenen membranların performansları incelenmiştir. Bu çalışmalara göre membran filtrasyonu için sentezlenen membranlarda destek tabakanın kullanılmasıyla geçen akımın, %70 gözenekliliğe sahip dokumasız kumaş ile desteklenen membranlarda %22, %50 gözenekliliğe sahip ince dokuma ile desteklenen membranlarda %35 oranında azaldığı gözlemlenmiştir (Winter, 2014).

1.4 Membran Performansı

Membranların performansları; akı, alıkoyma veya seçicilik kavramlarıyla ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda bir membranın birim alanından geçen madde miktarı olarak tanımlanmaktadır. İdeal bir membranda yüksek akı ve yüksek seçicilik beklenmektedir. Darcy kanunu göre akı miktarı hesabı aşağıdaki gibi yapılmaktadır;

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (1.1)$$

Denklem 1.1’de görüldüğü üzere J akı, ΔP membrandaki basınç farkını, μ akışkanın viskozitesini ve R_m ise membranın hidrolik direncini ifade etmektedir.

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen akıların hesabı ise aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır;

$$J = \frac{m}{S \cdot t} \quad (1.2)$$

Denklem 1.2’de J, akı ($\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$) m; geçen akım miktarı (g) A; membranın alanı (cm^2) t; zaman (saat) değerini ifade etmektedir.

Giderim verimi, membran tarafından tutulan (alıkonulan) maddelerin ölçüsüdür. Membran performansındaki giderim verimi “R” ile ifade edilir. R değeri birimsizdir ve 0-1 arasında performansa göre değişikli göstermektedir. 0 değeri membranın beslemedeki bütün maddeleri geçirdiği, 1 değerinin ise membranın hiçbir maddenin geçişine izin vermediğini ifade etmektedir. Membran filtrasyonunda performansı ölçebilmek için gözlenen giderim verimi (R_0) ve gerçek giderim verimi (R_g) olmak

üzere iki çeşit giderim verimi hesaplanabilmektedir. Gözlenen giderim verimi için filtrasyon sonucunda alınan süzüntü akımının konsantrasyonunun beslemenin konsantrasyonuna oranı hesaplanmaktadır. Gerçek giderim veriminde ise filtrasyon sonucunda alınan süzüntü akımının konsantrasyonunun membran yüzeyinde tutunan maddelerin konsantrasyonuna oranı ile hesaplanmaktadır. Bu giderim verimleri hesabı Denklem 1.3 ve Denklem 1.4'te gösterildiği şekilde ifade edilmektedir;

$$R_0 = \frac{C_b - C_s}{C_b} \quad (1.3)$$

$$R_g = \frac{C_m - C_s}{C_m} \quad (1.4)$$

Denklem 1.3 ve Denklem 1.4'te görüldüğü üzere C_b besleme konsantrasyonunu, C_s süzüntü konsantrasyonunu ve C_m ise membran yüzeyindeki maddelerin konsantrasyonunu ifade etmektedir (Baker, 2004).

1.4.1 Gözenekli Membranlarda Performansı Etkileyen Parametreler

Membran performansını akı ve giderim verimleri belirler. Akı ve giderim verimini de belirleyen en önemli iki faktör membranın özellikleri ve besleme çözeltisidir. Bunlara bağlı olarak membranın gözenek boyutu, membranın filtrasyon prosesinde oluşturduğu kek tabakası (kirlilik), filtrasyon prosesinin şartları (basınç, sıcaklık vb.) gibi faktörler de gözenekli membranlarda etkili olan parametrelerdir.

Membranların gözenek boyutları 3 kategoride sınıflandırılmaktadır. Bunlar; makrogözenekli, mezogözenekli ve mikrogözenekli membranlardır. Bu sınıflandırmanın aralıkları Çizelge 1.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2 : Membranların Gözenek Boyutları (Aslan, 2016).

Membran	Gözenek Boyutu
Makrogözenekli	> 50 nm
Mezogözenekli	2 nm – 50 nm aralığında
Mikrogözenekli	< 2 nm

Membranların gözenek boyutlarında artış oldukça performansı ve süzüntüden alınan çıkış akısının kalitesi de azalmaktadır. Bununla birlikte membrandan geçmesi istenilen maddenin geçmesini sağlamak için oluşan gözenek boyutu istenmeyen maddelerin de geçmesini sağlayabilir. Geçen akım kalitesi ile gözenek boyutu arasındaki ilişki bu noktada ters orantılıdır (Aslan, 2016).

Gözenek boyutu aynı zamanda membranın performansında da oldukça etkilidir. Membranın tutabilme özelliğine bir diğer etken de membran yüzeyinde birikme sonrası kek tabakası olarak adlandırılan katmandır. Kek tabakası, membranların giderim performanslarını olumsuz etkileyen bir faktördür. Membran üzerindeki birikim, membranda kirlilik oluşturarak filtrasyon prosesini engellemekte ve membranda temizleme ya da değişim işlemi yapmadan süreç iyileştirilemez.

Membran proseslerinde sürücü kuvvetler proste akıyı etkileyen önemli parametrelerdir. Sıcaklık, basınç, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel membran proseslerindeki sürücü kuvvetlerdir. Membranda süzüntü ve konsantre bölge arasında geçişin olması için sürücü kuvvetlerin uygulanması gerekmektedir. Membran filtrasyon proseslerinde kullanılan sürücü kuvvet ise basınçtır. Proste kullanılacak membran özelliğine ve kalınlığına göre ve uygulama yöntemi dikkate alınarak basıncın miktarı belirlenmelidir (Pala, 2019; Koyuncu, 2018).

1.5 Literatür Araştırması

Kuo ve diğ. (2008) çalışmalarında gözenekli membranların hidrofobik özelliğini incelemişlerdir. Bu çalışmada membran üretiminde düşük yüzey enerjisine ve iyi fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip, ticari olarak satılan PVDF kullanılmıştır. Gözenekli bir yüzey yapısına sahip PVDF zarının hidrofobikliği arttırması beklenmiştir ve yüksek bir hidrofobik PVDF membran, ıslak daldırma yöntemi ile çözücü olmayan madde olarak alkol kullanılmıştır. Bu çalışmada gözenekli PVDF membranların akı ve giderim değerleri incelenmiş ve ticari membranla uygulanan sonuçlara yakın bir sonuç elde edilmiştir.

Xia ve Ni (2015) çalışmalarında PVDF membran kullanarak mikrofiltrasyon yöntemiyle hümik asit giderimi incelemişlerdir. Bu çalışmada membranda katkı maddesi kullanılmış ve katkı maddesi kullanıldığında ya da kullanılmadığında elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Membrana katkı olarak grafen oksit eklenmesiyle

membran akısında düşüş olduğu gözlemlenmiştir. GO ilavesinin, daha pürüzsüz bir membran yüzeyi oluşmasına ve gözenek yoğunluğunun artmasına neden olduğu görülmüştür. Giderimde ise başarılı bir sonuç olduğu fakat bu gelişmelerin çok sınırlı olduğu, bu nedenle GO ile modifiye edilmiş membranlarla yapılacak pratik uygulamalarda tatmin edici sonuçlar elde etmek için diğer proses süreçleriyle birleştirilmesi gerektiği düşünülmüştür.

Yuan ve Zydney (1999) yüzey suyu arıtımı için mikrofiltrasyon kullanımını sınırlayan önemli bir faktör olan doğal organik madde tarafından membran kirlenmesini incelemişlerdir. Kirlenme derecesinin, hümik asit çözeltilerinin hem kaynağına hem de hazırlanmasına büyük ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. PVDF ile yapılan çalışmada ise belirli konsantrasyonlarda çalışılan hümik asit için yüksek konsantrasyona doğru akının giderek azaldığı görülmüştür.

Chang ve diğ. (2014), grafen oksit (GO) içeren asimetric PVDF kompozit ultrafiltrasyon (UF) membranları çözücü olarak Nmetilpirolidon (NMP) ve gözenek oluşturuıcı reaktif olarak polivinilpirolidon (PVP) kullanarak hazırlamışlardır. İlk kez GO ve PVP arasındaki karşılıklı etkileşimlerin membran yüzey bileşimleri, morfolojisi ve performansı üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Saf PVDF membran ile karşılaştırıldığında, PVDF/GO/PVP membranının kapsamlı performansı açıkça geliştirilmiştir. Yüzey hidrofiliği ve kirliliği önleme performansı, dahil edilen GO ve PVP'nin sinerjistik etkileri ile artırılmıştır.

Meng ve diğ. (2015), HA çözeltilisinin kullanılan membran üzerindeki kirlenme profillerinin eğilimlerini belirlenmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Kuvvet ölçüleriyle öngörülen eğilimi doğrulamak için karşılık gelen membran kirlenme deneyleri gerçekleştirmişlerdir. PVDF membran kirlenme oranının ve geri dönüşümsüz kirlenme derecesinin azaltılmasının, UF membran arayüzünün hidrofiliğinin geliştirilerek ve çözelti asiditesinin azaltılarak etkili bir şekilde artırılabilceğini göstermiştir.

Wang ve diğ. (2012) tarafından farklı moleküler ağırlığına sahip PVP'lerin PVDF membran üzerinde oluşturacağı etki incelenmiştir. Membran sentezinde düşük moleküler ağırlıklı PVP yüksek akış ve membran tarafında başarılı düzeyde madde tutunması gerçekleştirmiştir. Ancak yüksek moleküler ağırlığa sahip PVP (Mw: 360.000) ile çalışıldığında bunun tam tersi bir etki gözlemlenmiştir. Düşük moleküler

ağırlıklı PVP polimeri kullanıldığında küçük gözeneklerin oluşumunu sağlarken, membran matriksinden kolayca akı geçişi gözlemlenmektedir. Fakat yüksek molekül ağırlıklı PVP polimeriyle sentezlenen membranlarda, membran yapısına maddeler hapsolmuş ve gözeneklerde tıkanmalar gözlemlenmiştir. Bundan dolayı su akısında azalmalar meydana gelmiştir. Özetle membran sentezinde PVP konsantrasyonundaki artış akıda azalmaya neden olurken yüksek madde giderimi gerçekleşmiştir.



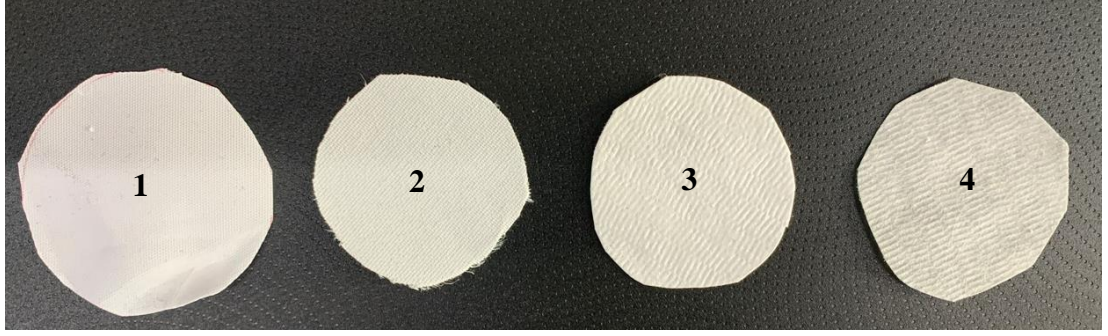
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

2.1.1 DeneYlerde Kullanılan Kimyasallar

DeneYlerde membran sentezi için Poliviniliden florür (PVDF), polivinilpirolidon (PVP), grafen oksit (GO) ve dimetil formamid (DMF) kullanıldı. Filtrasyon prosesinde kullanılan yeraltı suyu sentetik olarak hümik asit ve saf su kullanılarak hazırlandı.

- Poliviniliden florür (PVDF) Solvay firmasından temin edildi.
- Polivinilpirolidon (PVP) Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.
- 120 mg/ml olan Grafen oksit (GO) Hazerfen Kimya Malzeme ve Enerji Teknolojileri firmasından temin edildi.
- Hümik asit sodyum tuzu Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.
- %99,9 saflıktaki Dimetil formamid (DMF) Carlo Erba firmasından temin edildi.
- %99,9 saflıktaki Etilen glikol ISO LAB Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Membran sentezinde destek tabaka olarak nonwoven kumaş kullanıldı. Nonwoven kumaş türleri Güçlü Nonwoven, Kisbu Grup ve Sezerler firmasından temin edildi. 1 numaralı destek tabaka Sezerler firmasından temin edilen PES malzeme içerikli ve 200 gr/cm² ağırlığındadır. 3 ve 4 numaralı destek tabaka Güçlü Nonwovendan temin edilen meltblown nonwoven kumaş, %100 PP içeriklidir. 3 numaralı destek tabaka 140 gr/cm², 4 numaralı destek tabaka ise 25 gr/cm² gramaj ağırlığındadır. Kisbu Grup'tan temin edilen destek tabaka, spunbond nonwoven kumaş olarak bilinen %100 PP malzemedden yapılmış 140 gr/cm² gramaj ağırlığındadır (Şekil 2.1).



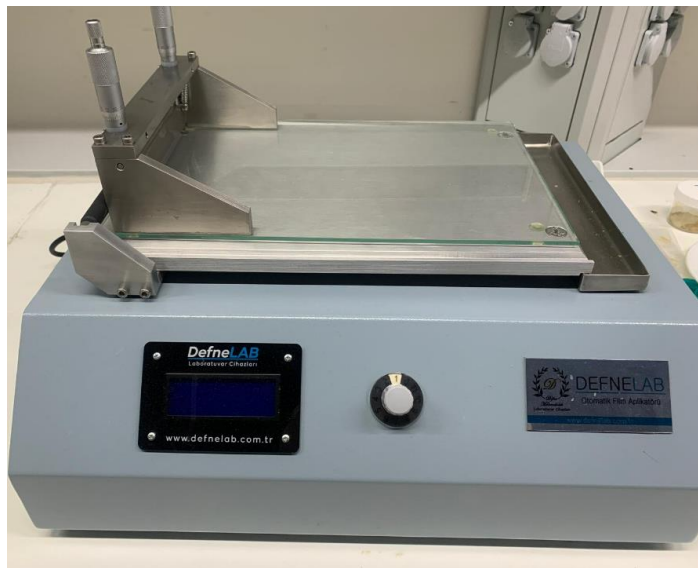
Şekil 2.1 : Tez süresince kullanılan destek tabakalar.

2.2 Deneylerde ve Analizlerde Kullanılan Cihazlar

Polimerik membran çözeltisi hazırlama aşamasında hazırlanan çözeltiler 0-1400 rpm arası karıştırma hızına sahip Heidolph markalı manyetik karıştırıcı üzerinde 500 rpm karıştırma hızıyla karıştırıldı.

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan saf su MesmpMiniPURE-Süperoto cihazından sağlanmıştır. Kullanılacak kimyasal malzemelerin tartımları için Mettler Toledo markalı hassas terazi kullanılmıştır.

Membran filtrasyon prosesinde kullanılacak membranların sentezi için Şekil 2.2’de gösterilen Defne Lab firmasından temin edilen Otomatik Film Aplikatörü makinesi kullanılmıştır. Polimerik membran, 200 mikron kalınlıkta nonwoven kumaşa kaplanarak sentezlenmiştir.



Şekil 2.2 : Otomatik film aplikatörü.

Membran filtrasyon prosesinde kullanılan sistem Şekil 2.3'te verilmiştir. Bu düzenekte filtrasyon prosesinde vakum yapan pompa, membranın bulunduğu membran hücresi, beslemenin yer aldığı cam hazne ve filtrasyon sonucunda geçen akımın biriktiği erlen bulunmaktadır.



Şekil 2.3 : Membran filtrasyon sistemi.

Membran filtrasyon prosesi sonucunda geçen akımın analizi Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan Agilent - Cary60 UV Spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirildi.

Filtrasyon işlemi için sentezlenen membranların yüzey morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Sentezlenen membranların SEM analizleri Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB'da bulunan Carl Zeiss/Gemini 300 model SEM cihazı ile yapıldı.

Sentezlenen membranların FTIR analizleri Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan Spectrum Two model FT-IR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

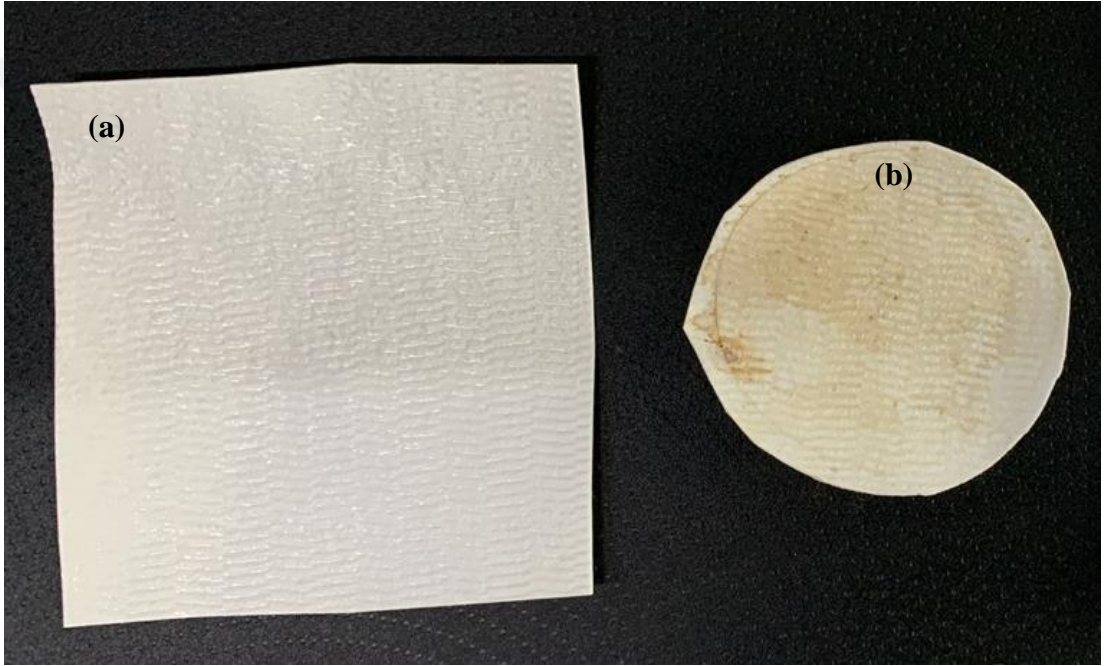
Membranların kalınlıklarını ölçmek için Insize markasına ait dijital kumpas kullanılmıştır.

2.3 Yöntem

2.3.1 Membran sentezi

2.3.1.1 Saf PVDF membran sentezi

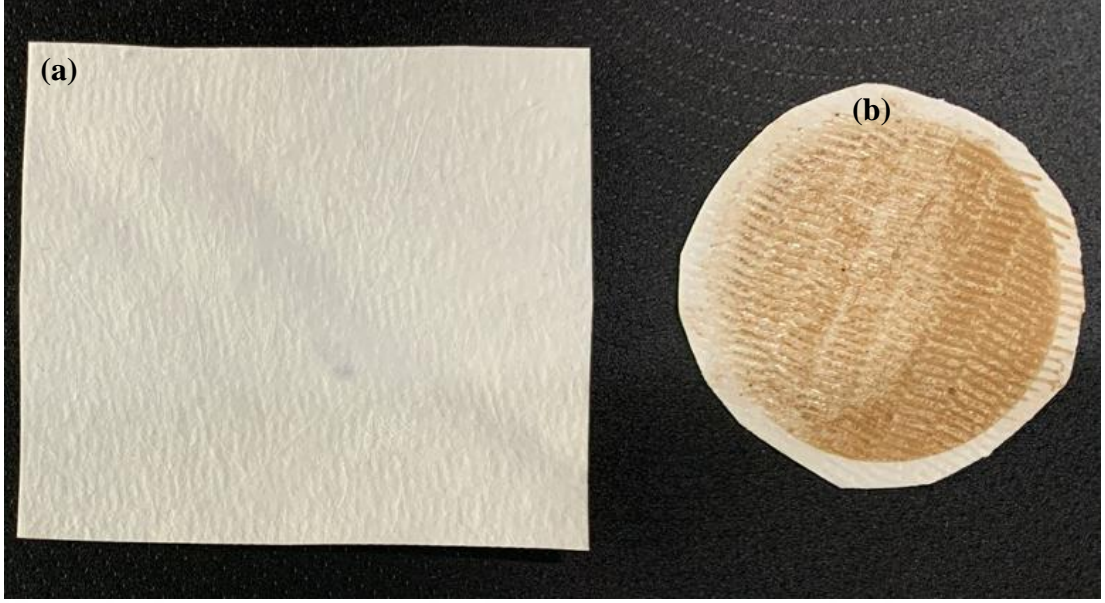
Ağırlıkça %5 ve %10 PVDF, DMF’te çözdürülerek polimer çözeltileri hazırlandı. Homojen bir yapı oluşturmak için manyetik karıştırıcıda, oda sıcaklığında çözdürme işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan polimer çözeltileri nonwoven kumaşa kaplandı. Membranlar faz dönüşümü yöntemiyle sentezlenmesi için saf su kullanılarak su banyosuna daldırıldı. Membranlar su banyosunda bekletilmeden çıkarıldı.



Şekil 2.4 : Saf PVDF membran; a) filtrasyon öncesi, b) filtrasyon sonrası.

2.3.1.2 PVDF/PVP blend membranların sentezi

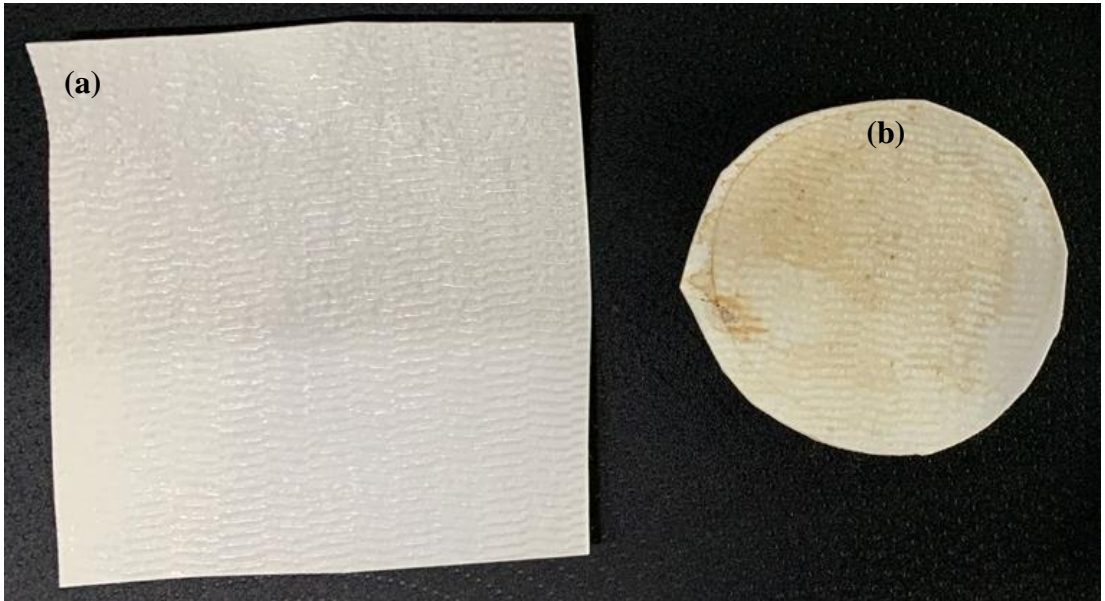
Ağırlıkça %5 ve %10 PVDF, dimetilformamid içerisinde oda sıcaklığında karıştırılıp çözdürülerek homojen bir çözelti elde edildi. Ağırlıkça %10, %5, %2 ve %1’lik PVP, dimetilformamid içerisinde oda sıcaklığında karıştırılıp çözdürülerek homojen bir çözelti elde edildi. PVDF ve PVP çözeltileri oransal olarak karıştırılarak membran çözeltileri elde edildi. PVDF/PVP oranları (hacimsel); 90/10, 80/20, 70/30 ve 60/40 olarak çalışıldı. Hazırlanan membran çözeltileri nonwoven kumaş üzerine kaplanarak membranların sentezi gerçekleştirildi.



Şekil 2.5 : PVDF/PVP blend membran; a) filtrasyon öncesi, b) filtrasyon sonrası.

2.3.1.3 Grafen oksit katkıli hibrit membranların sentezi

Katkılı hibrit membranların sentezinde, ilk olarak blend membranda kullanılan polimer çözeltileri aynı reçete ile hazırlandı. Oluşturulan membran çözeltisi ağırlığının %20'si oranında GO, dimetilformamid içerisine yavaş yavaş ilave edilerek çözdürüldü. Homojen bir çözelti elde edildikten sonra PVDF/PVP blend membranlara 1 ml grafen oksit-DMF karışımı eklenerek grafen oksitin etkisi incelendi.



Şekil 2.6 : GO katkıli PVDF/PVP hibrit membran; a) filtrasyon öncesi, b) filtrasyon sonrası.

2.3.2 Membran karakterizasyon yöntemleri

2.3.2.1 SEM analizi

SEM yüksek çözünürlüklü görüntü oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunan ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmemizi sağlayan analiz türüdür. Tarama elektron mikroskobu, katı yüzeyinin çok ince bir tabakasının incelenmesi için geliştirilmişlerdir. Bu çalışmada, sentezlenen membranların filtrasyon prosesi öncesi ve sonrasında yüzey morfolojisini incelemek için SEM analizleri Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB'da bulunan Carl Zeiss/Gemini 300 model SEM cihazı ile yapılmıştır.

2.3.2.2 FTIR analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisinin temeli organik ya da inorganik bileşiklerdeki bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bu bağların titreşim ve dönme hareketiyle soğurulmasıdır. Bağların hareketiyle oluşan frekanslar bileşiklerin absorpsiyon piklerini vermektedir. Bu çalışmada, sentezlenen membranların filtrasyondan önce ve sonra bağlarını incelemek için FTIR analizleri Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Labotaruvarında bulunan Spectrum Two model FT-IR cihazı ile yapılmıştır.

2.3.3 Membran filtrasyon prosesi

Şekil 2.1'de görülen membran filtrasyon sisteminde su kaynaklarından hümik asitin giderimi için filtrasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Membran hücrelerine sentezlenen membranlar yerleştirilerek dikey akış sağlanan sistemde vakum yardımıyla filtre edilen hümik asit membran yüzeyinde tutunarak saf su akışı gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon işlemi sonunda geçen akı miktarları Eşitlik 1.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

2.3.4 Filtrasyon sonucunda geçen akımın UV analizleri

Filtrasyon prosesiyle elde edilen numunelerin UV analizleri 250 nm dalga boyunda yapılarak absorbans değerleri ölçüldü. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorpsiyonun arttığını gösterir. Örneğin derişimi belirli bir dalga boyundaki

absorpsiyonunu ölçerek bulunur. Eşitlik 2.1’de UV analizleri sonucunda elde edilen değerlerle filtrasyon sonucundaki hümik asit reddi yüzdesel olarak belirlendi.

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (2.1)$$

Denklem 2.1’deki R, yüzdesel hümik asit reddi, C_f , beslemedeki hümik asit derişimi, C_p , geçen akım tarafındaki hümik asit derişiminin değeridir.

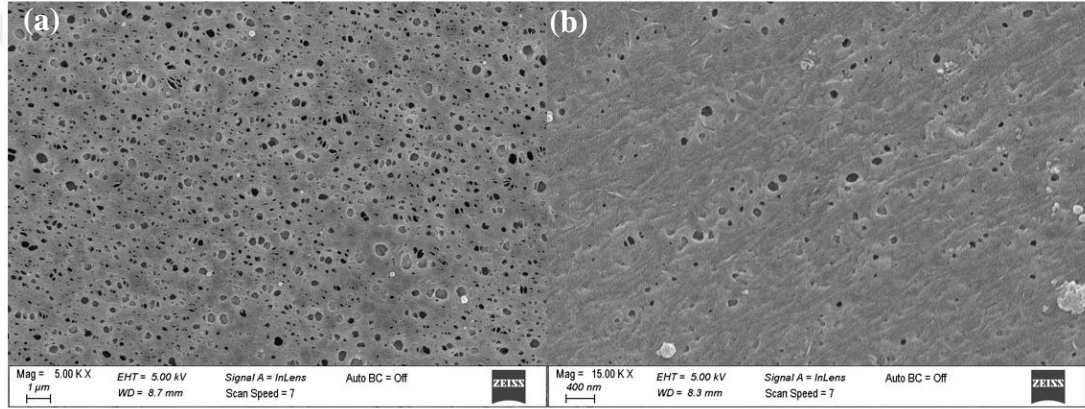


3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 PVDF Membranların Karakterizasyonu

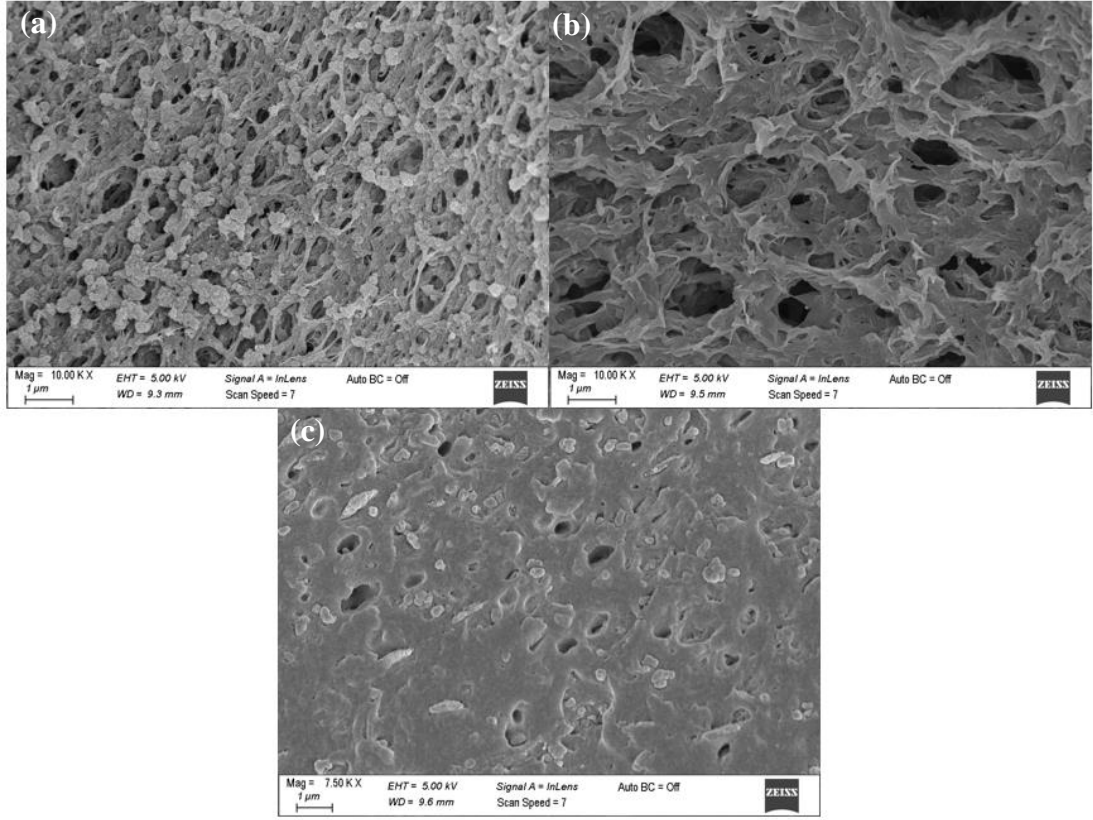
3.1.1 SEM analizi

SEM analizleri, %5 ve %10 saf PVDF, PVDF/PVP blend ve GO katkılı membranlardan alınan örnekler ile yapılmıştır. Şekil 3.1’de ağırlıkça a) %10 ve b) %5 saf PVDF membranların yüzey görüntüleri verilmiştir.



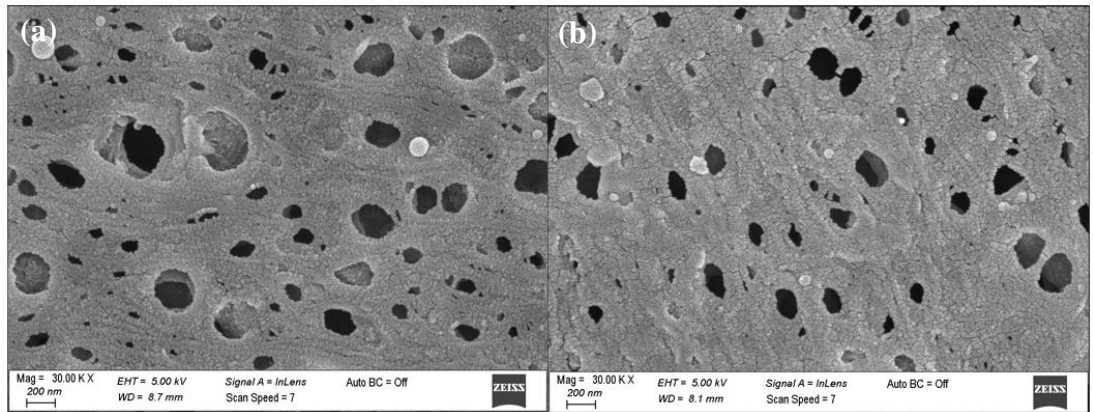
Şekil 3.1 : Saf PVDF membranların yüzey görüntüleri (a) %10 PVDF (b) %5 PVDF.

SEM analizleri sonucunda membranların yüzeyleri incelendiğinde gözenekli yapı ve bu yapının homojen oluşumu görülmektedir. Şekil 3.1’de bulunan a görseli ağırlıkça %10 PVDF çözeltisinden sentezlenen membran yüzeyine aittir. SEM analizi sonucunda yüzeyi incelendiğinde gözenekli ve bu yapının homojen oluştuğu gözlemlenmektedir. Gözeneklerin boyutu ortalama 300,45 nm’dir. Ağırlıkça %5 PVDF çözeltisinden sentezlenen b görselindeki membran yüzeyine bakıldığında ise gözenek boyutları ortalama 126,4 nm’dir. Bu iki membran kıyaslandığında membranın polimer çözeltisi içerisindeki PVDF oranı arttıkça gözenek oluşumunun da arttığı ve gözenek boyutlarının da büyüdüğü görülmektedir.



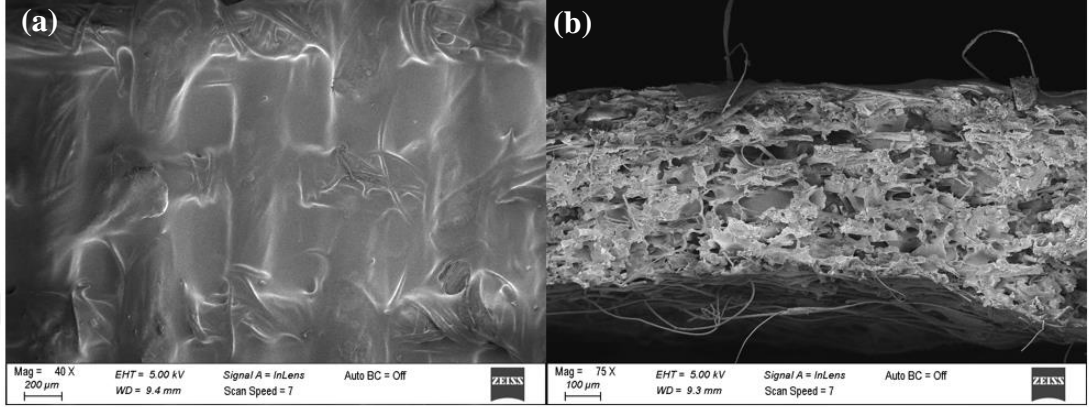
Şekil 3.2 : %10 saf PVDF membran (a), PVDF/PVP blend membran (b) ve GO katkılı PVDF/PVP hibrit membranlarının kesit görüntüleri (c).

Şekil 3.2’de ağırlıkça %10 PVDF kullanılarak saf, blend ve hibrit membranların SEM analizi sonucu kesit görüntüleri verilmiştir. Ağırlıkça %10 PVDF ve %2 PVP çözeltisinden sentezlenen blend membran b görselinde görülmektedir. Membranın gözenek oluşumunun homojen bir şekilde dağıldığı görülmekte, gözenek boyutu ise ortalama 514,9 nm’dir. GO katkılı hibrit membranın kesit görüntüsü ise c görselinde verilmiştir. Bu kesit görselinde de gözenek boyutlarının ortalaması 633,6 nm’dir.



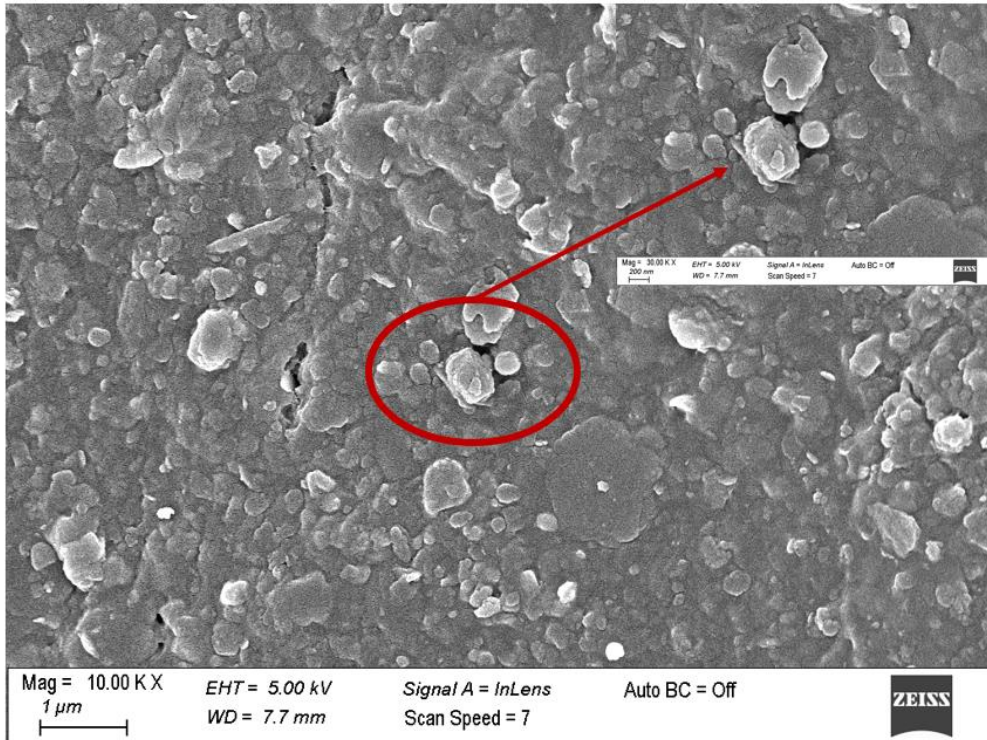
Şekil 3.3 : %5 saf PVDF (a) ve PVDF/PVP blend (b) membranlarının kesit görüntüleri.

Şekil 3.3'te ağırlıkça %5 PVDF kullanılarak saf ve PVDF/PVP membranların SEM analizi sonucu kesit görüntüleri verilmiştir. Ağırlıkça %5 PVDF ve %1 PVP çözeltisinden sentezlenen blend membran b görselinde görülmektedir. Membranın gözenek oluşumu homojen bir şekilde dağıldığı görülmekte, gözenek boyutu ise ortalama 223,2 nm'dir.



Şekil 3.4 : PVDF membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri.

Şekil 3.4'te temsili bir polimer çözeltisinden sentezlenen PVDF membranın destek tabaka üzerinde görüntüleri verilmiştir. Membran çözeltisi ile destek tabakasının tamamen kaplandığı a görselindeki yüzey görüntüsünde görülmektedir. Kaplama sürecinde herhangi bir boşluk görülmemektedir.



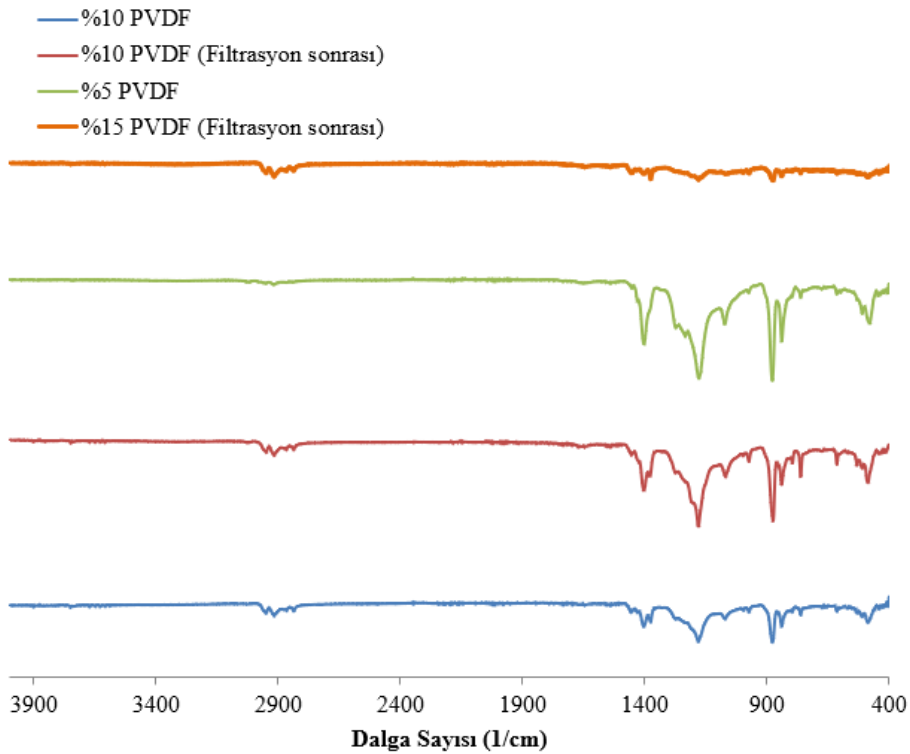
Şekil 3.5 : Filtrasyon işlemi sonrasındaki membran yüzeyi.

Şekil 3.5'te yüzey görüntüsü verilen membran ağırlıkça %10 PVDF ve %2 PVP çözeltisi ile sentezlenen blend membrana aittir. Filtrasyon işlemi sonucunda membranın hümitik asiti yüzeyde tuttuğu ve gözeneklerin de tıkanmış olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak PVP polimerinin gözenek oluşturuıcı özelliği SEM görüntülerinde de görüldüğü üzere saf membranlara göre gözenek boyutlarındaki artış ile paraleldir. GO katkılı membranlarda da gözenek boyutunda artış gözlemlenmiştir fakat PVP'nin etki ettiği oranda değildir.

3.1.2 FTIR analizi

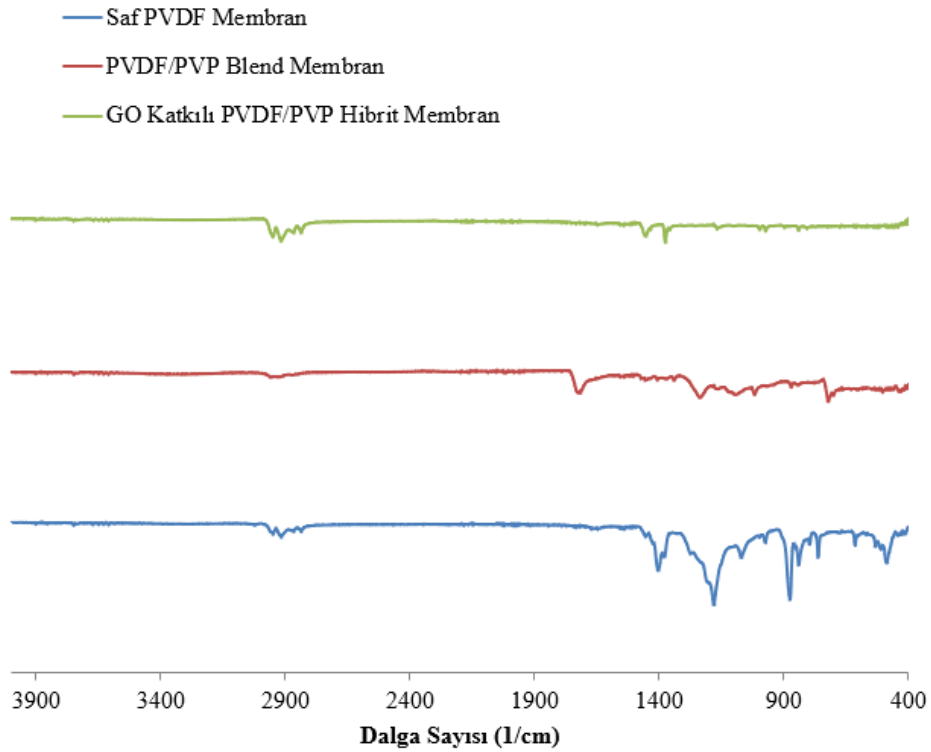
Farklı özellikte PVDF polimerlerinden farklı konsantrasyon ve polimerlerle çözeltiler hazırlanarak sentezlenen membranlar (saf PVDF, PVDF/PVP blend ve GO katkılı PVDF/PVP hibrit membranların) FTIR spektralleri incelenmiştir. FTIR analizleri incelendiğinde, sentezlenen membranların filtrasyon öncesinde ve sonrasında benzer ve tutarlı sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Genel olarak 3000-2700 cm^{-1} bantlarında -C-H bağlarının, 1300-1000 cm^{-1} bantlarında C-O bağlarının, 1250-600 cm^{-1} bantlarında ise C-H bağlarının varlığı ifade etmektedir. 1500 cm^{-1} 'in altında çoğu tekli bağ benzer frekanslarda soğrulmuş ve titreşim hareketi gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6 : Saf PVDF membranların FTIR analizleri.

Saf PVDF membranlar ağırlıkça %10 ve %5 PVDF çözeltilerinden sentezlenmiş ve Şekil 3.6'da görüldüğü üzere filtrasyon öncesi ve sonrasında membran katmanları üzerinde FTIR analizleri yapılmıştır. Filtrasyon işlemi sonucunda polimerlerin kimyasal yapısında herhangi bir bozulma gerçekleşmediğinden, hümik asitin tutunduğu membranların FTIR analizlerinde de değişiklik gözlemlenmemiştir. Bağların farklı olduğu tek pik kirli yüzeyde yaklaşık 700 cm^{-1} bandında görülen pikler ve C-H ya da $-\text{HC}=\text{CH}-$ bağımlı ifade etmektedir.

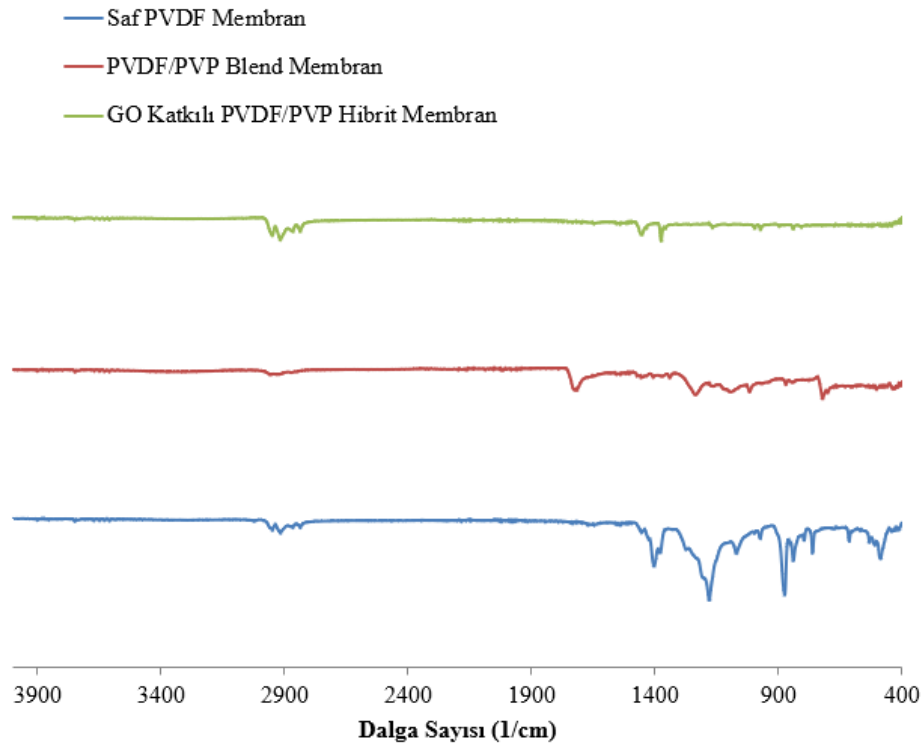
$800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ 'de kristalin α -fazının karakteristik bantları gözlemlenmiştir. $762,31\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı bir titreşimle ilgilidir. $614,58\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant, bir CF_2 bükülme ve $-\text{CH}_3$ iskelet titreşimini göstermektedir. Bu tepe zincir eksenine paraleldir. 490 cm^{-1} bandı, CF_2 grubunun eğilme ve salınım titreşimleriyle ilgilidir (Betz ve diğ, 1994; Mattsson ve diğ, 1999).



Şekil 3.7 : Ağırlıkça %10 PVDF'ten sentezlenen saf, blend ve hibrit membranların filtrasyon işleminden sonraki FTIR analizleri.

Şekil 3.7'de ağırlıkça %10 PVDF çözeltisi kullanılarak; saf, PVDF/PVP (ağırlıkça %2) ve GO katkılı hibrit PVDF/PVP polimer çözeltilerinden sentezlenen membranların FTIR analiz sonuçları verilmiştir.

Saf PVDF'in FTIR spektrumunda 2900 cm^{-1} lerde yer alan pikler sırasıyla CH_2 bandının simetrik ve simetrik olmayan salınımını temsil eder. PVDF'in karakteristik piki 1200 cm^{-1} 'de yer alıp C-C bandına aittir. 750 ve 850 cm^{-1} arasında yer alan pikler C-C-C salınım titreşimi ve PVDF'in yapısında bulunun CF ve CF_2 'nin salınım titreşimleriyle ilgilidir. 1650 cm^{-1} 'de yer alan pik karbonil grubuna aittir. PVP ilavesiyle CF ve CF_2 piklerin şiddetinde azalma görülmüştür. 3500 cm^{-1} 'de yer alan pik GO ve PVP yapısında bulunan -OH grubuna aittir. 1290 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} 'de yer alan pikler sırasıyla C-OH gerilim titreşimi ve O-H deformasyonunu temsil etmektedir. Böylece C-OH gerilim titreşimi ve O-H deformasyonu 1290 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} 'de yer alan piklerle kanıtlanmıştır. PVP'nin karakteristik pikleri ise 1400 ve 1550 cm^{-1} 'de arasında yer alan pikler olup, sırasıyla C-N, C=O ve CH_2 bağlarının gerilimine aittir (Mattsson ve diğ, 1999).

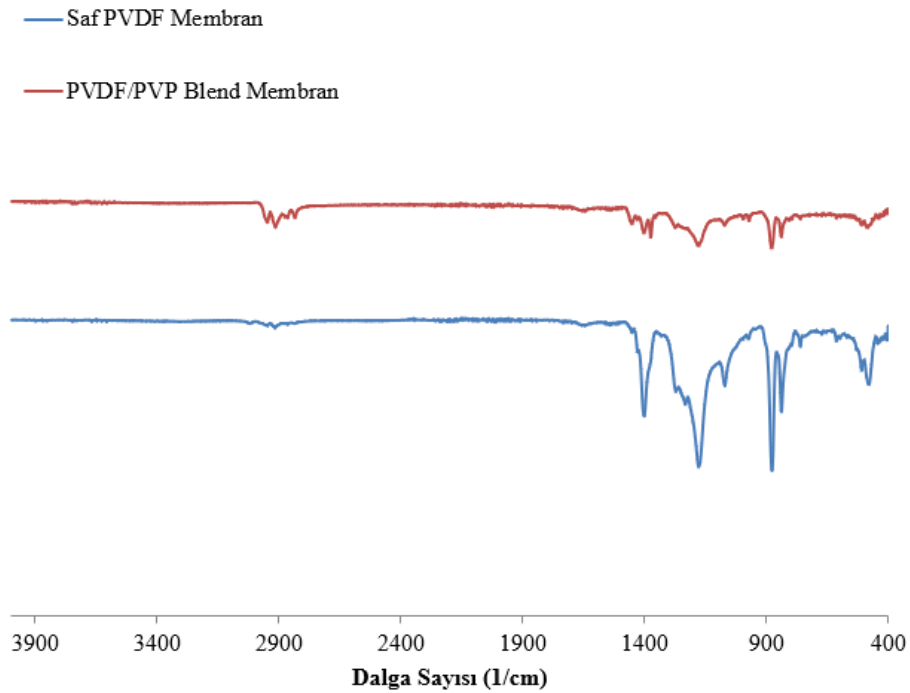


Şekil 3.8 : Ağırlıkça %10 PVDF'ten sentezlenen saf, blend ve hibrit membranların filtrasyon işleminden sonraki FTIR analizleri.

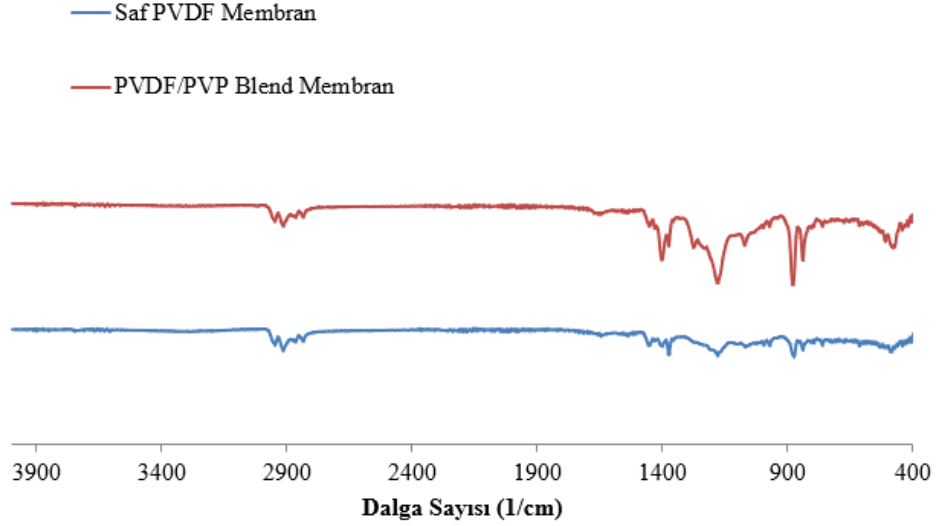
Şekil 3.8'de ağırlıkça %10 PVDF çözeltisi kullanılarak; saf, PVDF/PVP (ağırlıkça %2) ve GO katkılı hibrit PVDF/PVP polimer çözeltilerinden sentezlenen membranların filtrasyon işlemi sonrasındaki FTIR analiz sonuçları verilmiştir.

Sentezlenen tüm membranlarda ortalama 2900 cm^{-1} bant pikinden anlaşıldığı üzere -C-H bağlarının bulunduğu söylenebilmektedir. PVP polimerinin etkisi ise bant

genişliklerinde görülmektedir. Filtrasyon öncesi ve sonrası sentezlenen membranlar Şekil 3.7 ve 3.8’de incelendiğinde PVP ilave edilen blend membranlar için FTIR kullanılarak yapılan karakterizasyonun sonuçlarında $877,61\text{ cm}^{-1}$ ve $1180,91\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki pikler, PVDF'ye ait olan CF_2 gerilmesini ve CH_2 bağlanmasını göstermektedir. PVP polimeri için 1400 cm^{-1} dalga boyunlarında keskin bir pik varken, PVDF'de aynı dalga boyunda keskin bir pik görülmemektedir. Bu pikler PVP'nin blend edilmiş polimer membran çözeltisinde bulunduğunu kanıtlamaktadır. Bu absorbans bağı PVP'deki karbonil bağının gerilmesini gösterir. Pik çok küçük görünür, çünkü eklenen PVP konsantrasyonu oldukça düşüktür. Yani ağırlıkça PVP polimeri membran çözeltisinde az oranda yer almaktadır. GO katkılı membranda ise $1726,40\text{ cm}^{-1}$ absorbans bandı spesifik olarak görülmektedir. Bu bant $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ pik aralığında ortaya çıkan $\text{C}=\text{O}$ bağını ifade eder. PVP polimerinin etkisi ise bant genişliklerinde görülmektedir (Purnawan ve diğ, 2021).



Şekil 3.9 : Ağırlıkça %5 PVDF'ten sentezlenen saf ve blend membranların FTIR analizleri.



Şekil 3.10 : Ağırlıkça %10 PVDF'ten sentezlenen saf, blend ve hibrit membranların filtrasyon işleminden sonraki FTIR analizleri.

Şekil 3.9'da ağırlıkça %5 PVDF çözeltisi kullanılarak; saf ve PVDF/PVP (ağırlıkça %1) polimer çözeltilerinden sentezlenen membranların ve Şekil 3.10'da da filtrasyon işleminden sonraki FTIR sonuçları verilmiştir.

Saf ve blend membran arasındaki PVP eklenmesiyle, PVP'nin karakteristik pikleri olan 1400 ve 1550 cm^{-1} 'de dalga sayıları filtrasyon prosesinin etkisiyle daha geniş bant aralığında gözlemlenmiştir. Filtrasyon işlemi sonrasında saf membrandaki piklerin bant aralıkları genişlemiştir. Hümkik asit dalga boyları 1000 cm^{-1} 'den daha küçük parmak izi alanına yansır, bu da nispeten benzer fonksiyonel grup bileşimine sahip olduğunu göstermektedir. 900 cm^{-1} dalga boyu civarlarında hümkik asidin üç adet zayıf titreşim pikleri görülmektedir (Niu ve diğ., 2019).

3.2 Membranların Ayırma Performansı

Saf, blend ve hibrit membranların filtrasyon performansları membranın çözeltisindeki polimer oranı, membranın sentez koşulları ve besleme konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Bu 3 ana etken üzerine membran filtrasyon prosesindeki sonuçlar değerlendirilmiştir.

3.2.1 Membran sentezinde kullanılan polimerlerin ve sentez koşullarının etkisi

Filtrasyon prosesi, membran sentezinde PVDF, PVP ve GO kimyasallarının oransal değişimleriyle gerçekleştirilmiş ve membran sentezindeki etkiler gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.1 ve 3.2’de membran sentezinde çalışılan koagülasyon banyosu koşulları ve saf membran polimerlerinin farklı oranları ile sentezlenen membranların filtrasyon işlemi sonucu giderim yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Koagülasyon banyo koşullarının değişimine göre saf membranların filtrasyon giderim performansları.

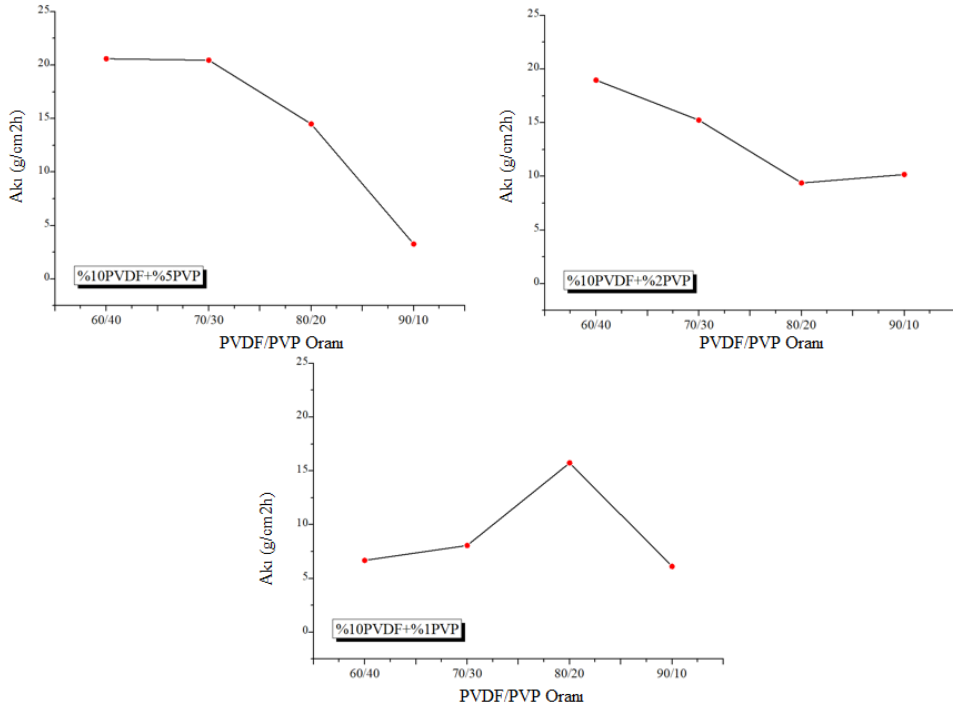
%PVDF	Koagülasyon Banyosu	Destek Tabaka	
		1	3
10	5 dk su banyosu	%52	%7,76
10	30 dk su banyosu	%33	-
10	1 saat su banyosu	%18,06	%32,4
10	Su+5 dk etanol/su+5 dk su banyosu	-	%68,3
10	Su+5 dk etanol/su+1 saat su banyosu	-	%43,13
5	5 dk su banyosu	%24,8	%3,61
5	30 dk su banyosu	%15,02	-
5	1 saat su banyosu	%3,69	%24,19
5	Su+5 dk etanol/su+5 dk su banyosu	-	%22,31
5	Su+5 dk etanol/su+1 saat su banyosu	-	%29,13

Saf membranların giderim sonuçları incelendiğinde membran çözeltisinde PVDF oranı arttıkça giderim verimliliğinin arttığı görülmektedir. Koagülasyon koşullarında ise saf su da bekleme süresi arttıkça membran gözeneklerinde artış gözlemlenebilmektedir, bu gözenek artışı ise hümik asitin geçişine izin vermiştir. Bunun sonunda giderim performansında düşüş gözlemlenmiştir. Saf su+etanol/saf su+saf su koagülasyon banyosu koşullarında da süre arttıkça giderim performansında düşüş ya da aynı seviyelerde kaldığı görülmektedir. Sadece saf su ile saf su+etanol/saf su+saf su koagülasyon banyosu arasında bir değerlendirme yapacak olursak; solvent ve nonsolvent arasındaki etkileşimi ne kadar homojen sağlarsak, membran verimini pozitif etkileyecektir. Membran sentezinde kullanılan etanolün etkisi membran gözenek oluşumunda sadece saf su kullanılmasına göre daha homojen gözenek oluşturmuş ise giderim verimini de bu yönde pozitif etkilemiştir.

Çizelge 3.2 : 1 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların filtrasyon giderim performansları (Çalışma koşulları; 5 dk saf su banyosu, oda sıcaklığında kurutma).

%PVDF	%PVP	GO	PVDF/PVP oranı			
			90/10	80/20	70/30	60/40
10	10	-	%6,21	%3,48	%12,34	%8,13
10	5	-	%22,07	%24,81	%41,84	%27,5
10	2	-	%24,14	%16,91	%15,48	%21,82
10	1	-	%16,1	%10,99	%10,49	%24,47
10	10	1 ml	-	%12,02	%13,45	-
10	5	1 ml	%11,92	%12,22	-	-
10	2	1 ml	%27,03	%17,04	%22,33	%27,69

Çizelge 3.2’de 1 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların filtrasyon işlemi sonucundaki giderim performansları verilmiştir. Ağırlıkça %10 PVDF ile sentezlenen membranda PVP oranı, PVDF ile aynı olduğunda giderim sonuçları olumsuz etkilenmiş ve PVP’nin gözenek oluşturucu özelliği bu membranlarda gözenek boyutlarının hümitik asitin geçişine izin verecek büyüklükte olmasına neden olmuştur. Bu yüzden oldukça düşük giderim değerleri elde edilmiştir. Giderim performansını olumlu etkilemesi için kullanılan GO katkı maddesinin de %10PVDF+%2PVP sentezinde en iyi sonuç verdiğini gözlemlesekte çalışılan membranlar arasındaki en iyi giderim performansı %41,84 ile %10 PVDF+%5 PVP ile sentezlenen membranda görülmektedir. Membran çözeltisinde PVDF ve PVP oranının etkisi bu çalışmada tutarlı bir şekilde gözlemlenememiştir.



Şekil 3.11 : 1 numaralı destek tabakayla sentezlenen membranların PVDF/PP oranının akıya etkisi.

4 farklı oranda çalışılan PVDF/PVP membran çözeltilerinin toplam akı değerleri Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Birinci grafikte çalışılan membran çözeltisi %10PVDF+%5 PVP içermektedir. Membran çözeltisi içerisinde ağırlıkça PVP oranı arttığında akıda artış gözlemlenmektedir. Membran çözeltilerinin sentezindeki etkiler akıda da giderek artışa neden olmuştur. 70/30 ve 60/40 oranındaki membran çözeltisinden sentezlenen membranların akı değerleri neredeyse aynıdır. Bu durumda membranların gözenek oluşumu maksimum seviyeye yaklaşmış ve geçirgenlikleri benzer olduğu söylenebilir. İkinci grafikte çalışılan membran çözeltisi %10PVDF+%2PVP içermektedir. Akı 80/20 oranındaki membranda bir düşme göstermiş daha sonra giderek yükselmiştir. Üçüncü grafikte ise çalışılan membran çözeltisi %10PVDF+%1PVP içermektedir. Akı 70/30 ve 60/40 oranlarında sentezlenen membranlarda düşüş göstermiştir. Bu membranlarda tıkanmalar olduğu söylenebilir. Bu durumda süzüntü akısını etkilemektedir. Üç grafiği de genel olarak değerlendirdiğimizde PVP'nin gözenek oluşturucu özelliği ile membran çözeltisinde PVP oranı arttıkça gözenek oluşumlarının fazla olmasıyla akıda da artış gözlemlendiğimizi söyleyebiliriz.

Çizelge 3.3 : 2 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların filtrasyon giderim performansları (Çalışma koşulları; 5 dk saf su banyosu, oda sıcaklığında kurutma).

%PVDF	%PVP	GO	PVDF/PVP oranı			
			90/10	80/20	70/30	60/40
10	2	-	%31,52	-	-	%4,36
10	1	-	%51	%10,5	%12,48	%13,04
5	2	-	%2,6	%4,12	-	-
5	1	-	%0,86	-	-	-

Çizelge 3.3’de 2 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların filtrasyon işlemi sonucundaki giderim performansları verilmiştir. Ağırlıkça %10 ve %5 PVDF ile sentezlenen membranların blend ve hibrit membranlar oluşturularak etkileri incelenmiştir. 2 numaralı destek tabakasının membrana etkisi 1 numaralı destek tabaka ile kıyaslandığında ağırlıkça %10 PVDF içeren membranlarda daha başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. %51 ile en yüksek giderim yüzdesine sahip %10PVDF+%1PVP (90/10) çözeltisi içeren membranın diğer 3 oranında giderim performansı düşmüştür. 90/10 oranında hazırlanan membranların performansları diğer oranlara göre daha başarılı olduğu söylenebilmektedir.

GO katkılı hibrit membranlarda filtrasyon sonucunda UV analizi yapılan numunelerde olumlu sonuç elde edilememiştir. Kumaş yapısından dolayı GO katkı maddesi membran yüzeyinde katlanmalar oluşturmuş ve homojen dağılım göstermemiştir.



Şekil 3.12 : 2 numaralı destek tabakayla sentezlenen membranların PVDF/PP oranının akıya etkisi.

2 numaralı destek tabakasına 4 farklı oranda çalışılan membran çözeltileri ile membran sentezi gerçekleştirilmiştir. 4 farklı membran çözeltisinde de akıların farklılıkları gözlemlenmektedir. Filtrasyon işlemi sonucunda süzüntü akısının analiz edilemeyecek kadar az olan örnekleri Şekil 3.12’de görülen membranlara aittir. Akısı $5 \text{ g/cm}^2\text{h}$ ’tan az olanlarda bu durumla karşılaşmıştır.

%5PVDF+%2PVP ile sentezlenen membranların filtrasyon sonucundaki akılar membran çözeltisi içerisindeki PVP oranı arttıkça artmaktadır. 60/40 oranında çalışılan membran çözeltisinde bir düşme gözlemlenmiştir. Fakat membranda PVP oranı arttıkça gözenek büyüklüğü de arttığından humik asit gideriminde olumsuz sonuçlar elde edilmiştir. Filtrasyon sonucunda alınan numunelerin analizi 90/10 ve 80/20 oranlarda çalışılan membranlarda ölçülmüş fakat diğer oranlarda tutarlı sonuçlar elde edilememiştir. En iyi giderim sonuçları 90/10 oranında çalışan membranlarda görülmüştür. Ağırlıkça %10 PVDF ile sentezlenen membranlarda akı değeri kendi grubu içinde ortalama bir değerdedir fakat ağırlıkça %5 PVDF ile sentezlenen membranlarda tutarlı bir davranış sergilenmemiştir. Membran çözeltisi içeriğinde PVP oranı arttıkça ya da azaldıkça doğrusal bir sonuç elde edilmemiştir. Bu duruma

membranın destek tabakaya kaplanması ve membran çözeltisinin hazırlanışı etkili olmuş olabilir.

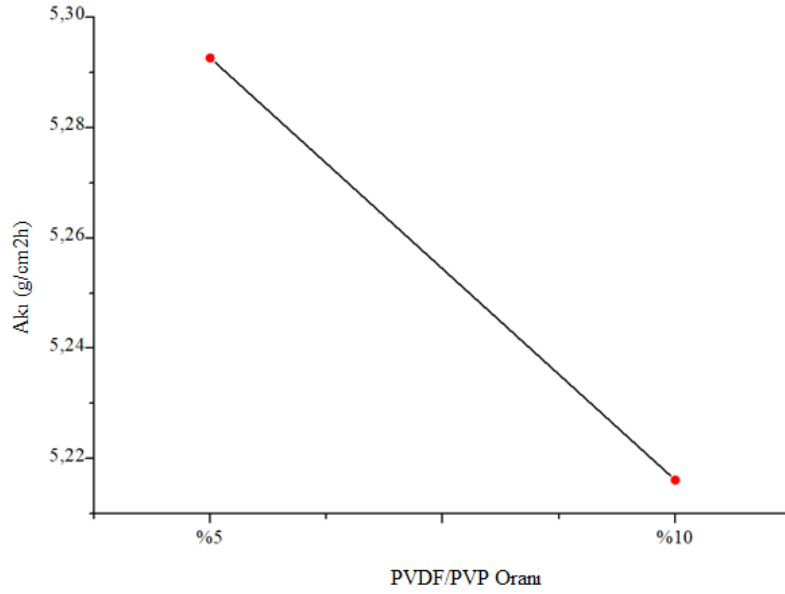
Çizelge 3.4 : 3 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların filtrasyon giderim performansları (Çalışma koşulları; PVDF/PVP oranı 90/10 olarak membran sentezi yapıldı).

%PVDF	%PVP	GO	Koagülasyon Banyosu			
			S (5 dk)	S (60 dk)	S+E/S+S (5 dk)	S+E/S+S (60 dk)
10	-	-	%7,76	-	%68,30	-
10	5	-	-	-	-	-
10	2	-	%13,15	%0,52	%32,19	-
10	1	-	%8,48	-	%35,24	%12,81
10	5	1 ml	%2,18	-	%33,36	-
10	2	1 ml	-	-	%22,04	-
10	1	1 ml	%4,64	-	%1,06	-
5	-	-	%24,19	%3,61	%22,31	%29,13
5	2	-	-	-	%8,48	-
5	1	-	%4,14	-	%44,77	%9,19
5	2	1 ml	-	-	%9,33	-
5	1	0,5 ml	-	-	%13,40	%6,72
5	2	1 ml	-	-	%8,29	-
5	1	0,5 ml	-	-	%4	-

Çizelge 3.4'te 3 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların filtrasyon işlemi sonucundaki giderim performansları verilmiştir. Ağırlıkça %10 PVDF ile sentezlenen membranların 90/10 oranında çalışmasıyla koagülasyon banyosundaki etkileri incelenmiştir.

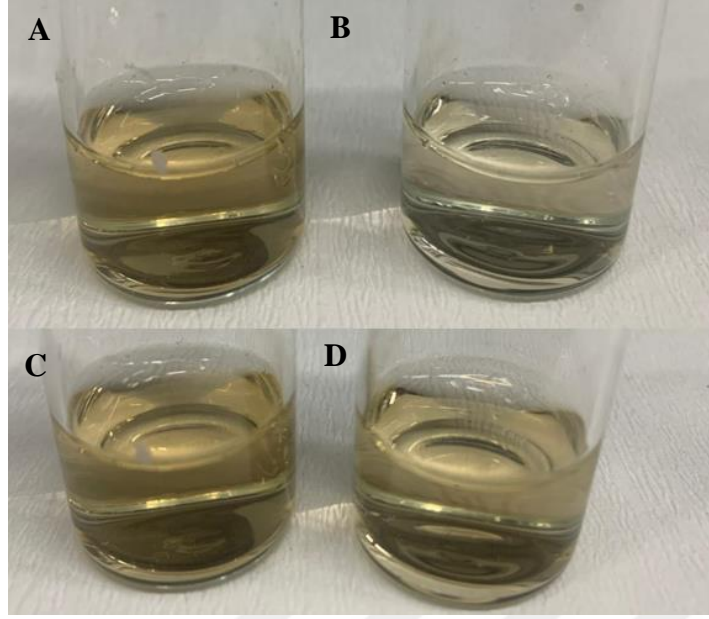
5 dakika ve 1 saat koagülasyon banyosunda bekletilen membranlar arasındaki giderim performansında fark görülmüştür. Koagülasyon banyosunda bekleme süresi arttıkça membran üzerinde olumsuz etki yaratmıştır. Burada nonsolvent-solvent yer değişimiyle oluşan gözeneklerin büyüklükleri artar ve hümik asitin geçişine izin verecek şekilde gözenek büyüklükleri oluşur. Bu da filtrasyon performansını etkilemiştir.

3 numaralı destek tabakasında sentezlenen membranların akışı çok hızlı gerçekleştirilmektedir. Ortalama 1-15 dakika arasında bütün beslemeden gelen süzüntü akıyı geçirmektedir. Bazı numuneler anlık akış gerçekleştirildiği için akı hesabı yapılamamıştır. Saf membranların akışı yavaş gerçekleşmiştir. Şekil 3.13’de görüldüğü üzere giderim performansı da en iyilerden olan saf PVDF membranların akı değerleri de birbirine yakındır.



Şekil 3.13 : Saf membranların PVDF oranının akıya etkisi.

Şekil 3.14 ile belirtilen filtrasyon öncesindeki besleme ve filtrasyon sonrasındaki geçen akımın örnek numuneleri verilmiştir. Numuneler incelendiğinde geçen akım ile besleme çözeltisi arasındaki renk farkının oluşumu gözlemlenmektedir.



Şekil 3.14 : A ve C) besleme, B ve D) geçen akım.

Çizelge 3.5'te membran sentezinde kullanılan destek tabakaların kalınlıkları verilmiştir. Filtrasyon sonuçlarıyla karşılaştırıldığında 1 ve 3 numaralı tabakaların kullanıldığında giderim verimlerinin diğerlerine göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

Çizelge 3.5 : Membran sentezinde kullanılan destek tabakaların kalınlıkları.

Destek Tabaka	Destek Tabaka Kalınlığı (mm)
1	0,27
2	0,18
3	0,30

Çizelge 3.6'da 1 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların kalınlık ölçüm sonuçları verilmiştir. Destek tabakanın üzerine kaplanan membran çözeltisiyle membranın kalınlıkları ortalama 0,35 mm ölçülmüştür. Ağırlıkça %10 PVDF kullanılan membranlarda çözeltinin yoğunluğundan dolayı daha kalın membranlar elde edilmiştir. PVP oranı arttıkça membran çözeltisi yoğunluğu azalmakta ve daha ince bir yapı gözlemlenmektedir. GO katkı maddesi eklendiğın de

ise membran kalınlığı maksimum seviyede görülmektedir. Membran çözeltisinin yoğunluğunun artması bu artışta etkili bir rol oynamaktadır.

Çizelge 3.6 : 1 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranlar ve kalınlıkları.

Membran	Membran Kalınlığı (mm)
% 10PVDF+% 5PVP (90/10)	0,39
% 10PVDF+% 5PVP (80/20)	0,36
% 10PVDF+% 5PVP (70/30)	0,35
% 10PVDF+% 5PVP (60/40)	0,33
% 10PVDF+% 5PVP (90/10) + GO	0,39
% 10PVDF+% 5PVP (90/10) + GO	0,36
% 10PVDF+% 5PVP (90/10) + GO	0,34
% 10PVDF+% 5PVP (90/10) + GO	0,34
% 10PVDF+% 2PVP (90/10)	0,36
% 10PVDF+% 2PVP (80/20)	0,36
% 10PVDF+% 2PVP (70/30)	0,34
% 10PVDF+% 2PVP (60/40)	0,33
% 10PVDF+% 2PVP (90/10) + GO	0,36
% 10PVDF+% 2PVP (80/20) + GO	0,34
% 10PVDF+% 2PVP (70/30) + GO	0,34
% 10PVDF+% 2PVP (60/40) + GO	0,35
% 10PVDF+% 1PVP (90/10)	0,33
% 10PVDF+% 1PVP (80/20)	0,32
% 10PVDF+% 1PVP (70/30)	0,33
% 10PVDF+% 1PVP (60/40)	0,32
% 5PVDF+% 1PVP (90/10)	0,36
% 5PVDF+% 1PVP (80/20)	0,34
% 5PVDF+% 1PVP (70/30)	0,35
% 5PVDF+% 1PVP (60/40)	0,34
% 5PVDF+% 1PVP (90/10) + GO	0,37
% 5PVDF+% 1PVP (80/20) + GO	0,35
% 5PVDF+% 1PVP (70/30) + GO	0,32
% 5PVDF+% 1PVP (60/40) + GO	0,32
% 5PVDF+% 2PVP (90/10)	0,35
% 5PVDF+% 2PVP (80/20)	0,33
% 5PVDF+% 2PVP (70/30)	0,34
% 5PVDF+% 2PVP (60/40)	0,36

Çizelge 3.7’de 2 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların kalınlık ölçüm sonuçları verilmiştir. Destek tabakanın üzerine kaplanan membran çözeltisiyle membranın kalınlıkları ortalama 0,20 mm ölçülmüştür. Ağırlıkça %10

PVDF kullanılan membranlarda çözeltinin yoğunluğundan dolayı daha kalın membranlar sentezlendiği söylenebilir.

Çizelge 3.7 : 2 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranlar ve kalınlıkları.

Membran	Membran Kalınlığı (mm)
% 10PVDF+% 5PVP (90/10)	0,22
% 10PVDF+% 5PVP (80/20)	0,22
% 10PVDF+% 5PVP (70/30)	0,19
% 10PVDF+% 5PVP (60/40)	0,18
% 10PVDF+% 2PVP (90/10)	0,23
% 10PVDF+% 2PVP (80/20)	0,21
% 10PVDF+% 2PVP (70/30)	0,20
% 10PVDF+% 2PVP (60/40)	0,21
% 10PVDF+% 1PVP (90/10)	0,22
% 10PVDF+% 1PVP (80/20)	0,20
% 10PVDF+% 1PVP (70/30)	0,21
% 10PVDF+% 1PVP (60/40)	0,22
% 5PVDF+% 1PVP (90/10)	0,19
% 5PVDF+% 1PVP (80/20)	0,19
% 5PVDF+% 1PVP (70/30)	0,18
% 5PVDF+% 1PVP (60/40)	0,18

Çizelge 3.8’de 3 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranların kalınlık ölçüm sonuçları verilmiştir. Destek tabakanın üzerine kaplanan membran çözeltisiyle membranın kalınlıkları ortalama 0,39 mm ölçülmüştür. Ağırlıkça %10 PVDF kullanılan membranlarda çözeltinin yoğunluğundan dolayı daha kalın membranlar sentezlendiği söylenebilir.

Çizelge 3.8 : 3 numaralı destek tabaka kullanılarak sentezlenen membranlar ve kalınlıkları.

Membran	Membran Kalınlığı (mm)
% 10PVDF	0,41
% 10PVDF+% 1PVP (90/10)	0,43
% 10PVDF+1PVP (90/10) + GO	0,46
% 10PVDF+% 5PVP (90/10)	0,42
% 10PVDF+% 5PVP (90/10) + GO	0,45
% 10PVDF+% 2PVP (90/10)	0,42
% 10PVDF+% 2PVP (90/10) + GO	0,44
% 5PVDF	0,39
% 5PVDF+% 2PVP (90/10)	0,32
% 5PVDF+% 2PVP (90/10) + GO	0,34
% 5PVDF+% 2PVP (90/10)	0,32
% 5PVDF+% 2PVP (90/10) + GO	0,33

Membranların çözeltilerinin destek tabakasına kaplama işlemi manuel bir şekilde yapılmıştır. 2 numaralı destek tabakasında kaplama işlemi film aplikatörü ile gerçekleştirilmiştir. 3 numaralı destek tabakasında da bu işlem denenmiş fakat kumaş yapısından dolayı kaplama işleminde çözelti yüzeyde durmayıp emilmektedir. Bu da çözeltinin yüzeyinde çekme işlemi yapılmasını mümkün kılamamıştır.

2 numaralı destek tabakasıyla sentezlenen membranlar ve giderim sonuçları Çizelge 3.9'da verilmiştir. Fim aplikatörü membran çözeltisinin homojen bir şekilde destek tabakaya dağılmasını ve çözeltinin kalınlığının net belirlenmesini sağlamaktadır. GO katkılı hibrit membranlarda GO'nun katı yapısından dolayı filmi çekerken homojen bir dağılım gözlemlenmemiş ve deney sonuçlarında da olumlu etki yaratmamıştır.

Çizelge 3.9 : Film aplikatörü ile membran çözeltisinin destek tabakaya çektirilmesi sonucu sentezlenen membranların giderim sonuçları (Çalışma koşulları; 80 rpm, oda koşulları).

Membran	Membran Kalınlığı (mikron)	Koagülasyon Banyosu	% Giderim	Membran Kalınlığı (mikron)
% 10PVDF%2PVP (90/10)	200	Sf	44,3	200
% 10PVDF+% 2PVP (80/20)	200	Sf	25,1	200
% 10PVDF+% 2PVP (80/20)	100	Sf	8,9	100
% 10PVDF+2PVP (70/30)	200	Sf	17,2	200
% 10PVDF+2PVP (70/30)	100	Sf	13,04	100
% 10PVDF+% 2PVP (60/40)	200	Sf	7,2	200
% 10PVDF%2PVP (90/10)	200	Sf+E/Sf+Sf	33,04	200
% 10PVDF+% 2PVP (80/20)	200	Sf+E/Sf+Sf	31,52	200

3.2.2 Besleme konsantrasyonunun etkisi

Membran filtrasyon prosesinde kullanılan besleme çözeltisi için kullanılacak hümik asit (HA) 0,002gr HA/100 ml H₂O olacak şekilde hazırlanmıştır. Membran koşullarını incelemek üzere yapılan bütün deneylerde besleme konsantrasyonu bu oranda çalışılmıştır. Besleme konsantrasyonunun etkisini gözlemlemek için farklı besleme konsantrasyonlarında filtrasyon yapılmıştır. Besleme konsantrasyonunun filtrasyon işlemindeki etkisi Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10 : Besleme konsantrasyonunun filtrasyon performansına etkisi.

%PVDF	%PVP	Besleme Konsantrasyonu			
		0,002gr HA/100 ml H ₂ O	0,003gr HA/100 ml H ₂ O	0,004gr HA/100 ml H ₂ O	0,005gr HA/100 ml H ₂ O
10	1	%36,89	%28,3	%7,63	%18,22
5	1	%26,61	%4,74	%26,21	%6,14

Farklı besleme konsantrasyonlarıyla yapılan deneyler sonucunda en başarılı sonucun her iki membranda da 0,002gr HA/100 ml H₂O konsantrasyonuna sahip besleme çözeltisi olduğu görülmektedir. Giderim performanslarında tutarlı artış ya da azalış gözlemlenmemektedir. Membran yapısıyla birlikte derişiklik arttıkça membran yüzeyinde tutulan hümik asit miktarı artacaktır fakat bu artış gözenekleri tıkamaktadır. Membran yüzeyindeki kek oluşumu sebebiyle de giderim performansında düşüş gözlemlenmiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Membran prosesleri ayırma işlemleri diğer ayırma proseslerine göre tercih edilebilirliği giderek artmaktadır. Çözeltilerin içerisinde ayrılacak bileşenleri yüksek saflıkta ayırabilen, bu ayırma işlemi yaparken çevreci, düşük maliyetli, ekstra kimyasallara gereksinim duymayan bir proses oluşu yenilikçi teknoloji için bir alternatif yaratmaktadır. Bu tez çalışmasında yeraltı sularından membran teknolojisiyle hümik asit giderimi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen membranların ana polimeri PVDF olup, PVP ve katkı maddesi GO eklenerek blend ve hibrit membranlarla da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Membran filtrasyon prosesinin giderim performansına; sentezlenen membran çözeltisinin, koagülasyon banyosu koşullarının, destek tabaka ve besleme konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Membran sentezinde ilk olarak saf PVDF membran çözeltisi hazırlanmış ve ağırlıkça farklı oranlarda çalışılarak etkisi gözlemlenmiştir. PVDF polimerine gözenek oluşumunu daha etkili ve homojen olarak sağlanması için PVP eklenerek blend membranların filtrasyon prosesine etkisi incelenmiştir. GO katkısı ile hibrit membran oluşturularak filtrasyon prosesine etkisi incelenmiştir. Membran filtrasyon prosesi sonucunda en iyi giderimi yakalamak için membran sentezinde kullanılan polimerlerin ağırlıkça oranları değiştirilerek prosese etkileri incelenmiştir.

SEM analizlerinde, hedeflenen gözenekli ve homojen membran yapısına ulaşıldığı görülmektedir. Membran sentez koşullarına göre de gözenek boyutlarında farklılıklar görülmektedir. Membranın morfolojisini kontrol etmek ve gözenekliliği arttırmadan GO ve PVP polimerleri arasında etkiler olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde de daha yüksek PVP ve GO içeriğiyle giderek artan gözenekliliğin elde edildiği görülmüştür. FTIR analiz sonuçlarına göre 3000-2700 cm^{-1} bantlarında -C-H bağlarının, 1300-1000 cm^{-1} bantlarında C-O bağlarının, 1250-600 cm^{-1} bantlarında ise C-H bağlarının membranın yapısındaki varlığını ifade etmektedir. 1500 cm^{-1} 'in altında çoğu tekli bağ benzer frekanslarda soğurulmuş ve titreşim hareketi gözlemlenmiştir. PVP ve GO'nun eklendiği hibrit ve blend membranlarda bu polimerlerin karakteristik absorban pikleri de görülmektedir.

Deneysel çalışmalarda ilk olarak membran sentezindeki parametrelerin etkisini gözlemlemek için polimer oranlarında değişiklikler yaparak membran çözeltileri hazırlanmıştır. PVDF'in ana polimer olduğu bu membran çözeltilerinde ağırlıkça %10 ve %5 PVDF ile çalışılarak PVP ve GO eklemeleri yapılmıştır. Blend membranlarda PVP oranları ağırlıkça %10, 5, 2 ve 1 olarak belirlenmiş ve bu oranların membranın ayırma performansındaki etkileri incelenmiştir. Saf PVDF membranlarda %10 PVDF çözeltisiyle elde edilen giderim en iyi sonucu vererek yeraltı suyundan %68,3 oranında hümik asit giderimi gerçekleştirilmiştir. PVP polimelerinin eklenmesi gözenek oluşumuna katkı sağlarken membran çözeltisinde giderek arttırılan oranlarda performansı olumsuz etkilediği görülmüştür. Gözenek oluşturuucu özelliği gözenek boyutunu optimumda tutamadığı zaman süzüntü akısından hümik asitinde geçişini sağlamıştır. Blend membranlarda da en iyi giderim sonucu %51 olarak %10PVDF+%1PVP oranlarında sentezlenen membranda görülmüştür. GO katkılı hibrit membranlarda ise en iyi giderim %33,34 olmuştur. GO katkısı membran performansında iyileştirme gerçekleştirilememiştir. GO oranlarında hacimce farklı çalışmalar yapılmıştır. GO miktarı arttıkça membran yüzeyinde katlanma ve homojen olmayan bir davranış sergilemiştir. Bu durumda verimli sonuçlar alınamamıştır.

Membran sentezinde polimer kullanımı ve sentez koşullarının değişimiyle farklı kombinasyonlar çalışılarak olumlu giderim verimleri elde edilmiştir. Membran sentezinde önemli bir başka parametre ise destek tabakadır. Farklı firmalardan temin edilen destek tabakaların verdiği sonuçlar birbirinden farklıdır. Destek tabakanın seçimi de filtrasyon sürecini etkilemektedir.

Membranların filtrasyon prosesi sonucunda geçen akının hesabı yapılmıştır. Membran sentezinde PVP konsantrasyonundaki artış akıda azalmaya neden olduğu görülmüştür. En iyi giderim performansı gösteren membranların da proses sonundaki akı değerleri düşüktür.

Membranlarda iyileştirilmiş hidrofilitik ve artan gözeneklilik ile birlikte iyi adsorpsiyon kabiliyeti, PVDF / PVP / GO hibrit membrana atık su arıtma alanında büyük bir potansiyel uygulama sağlamaktadır. Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda bu alana ilginin arttığı ve çalışmaların giderek iyileştirildiği görülmektedir. Membranların sentezindeki koşulların optimize edilmesiyle filtrasyon prosesi daha etkili olabileceği öngörülmüştür. Çalışmaların sonuçlarına göre, farklı operasyon

parametrelerinde değişiklikler yapılarak etkilerinin incelenmesi amaçlanarak daha başarılı sonuçlar elde edileceği düşünölmektedir.



KAYNAKLAR

- Akgül, D.** (2006). *Türkiye’de ters osmoz ve nanofiltrasyon sistemleri ile içme ve kullanma suyu üretiminin maliyet analizi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aksu, H.** (2019). *Türkiye’de içmesuyu arıtımında membrane uygulamaları ve uygulama aşamasında karşılaşılan işletme problemleri*. (Uzmanlık tezi). T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı.
- Al, M.** (2009). *Hüyük asidin değişik adsorbentler üzerinde adsorpsiyonu*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alemdar, S.** (2019). *Preparation and characterization of graphene doped ultrafiltration membranes*. (Yüksek lisans tezi). Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Apel, P.Y.** (2013). Track-Etching. *Encyclopedia of membrane science and technology*. 1-25.
- Arı, P.H.** (2009). *Türkiye’de içme suyu amaçlı büyük kapasiteli membrane sistemlerinin maliyet analizi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Arnot, T.C., Field, R.W., & Koltuniewicz, A.B.** (2000). Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions: Part II. Mechanisms and modelling of flux decline. *Journal of Membrane Science*, 169(1), 1-15.
- Aslan, M.** (2016). Membran Teknolojileri, *TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*, Ankara.
- Baker, R.W.** (2004). *Membrane Technology and Applications*, California, Menlo Park.
- Barsoum, M.W.** (2019). *Fundamentals of ceramics*. Florida, CRC Pres.
- Barsoum, M.** (1997). *Fundamentals of ceramics*. Singapur, McGraw-Hill.
- Betz, N., Le Moel A., Balanzat, E., Ramillon, J.M., Lamotte J., Gallas, J.P., & Jaskierowicz, G.** (1994). A FTIR study of PVDF irradiated by means of swift heavy ions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 32(8), 1493-1502.
- Chang, X., Wang, Z., Quan, S., Xu, Y., Jiang, Z., & Shao, L.** (2014). Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) on poly (vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane performance. *Applied Surface Science*, 316, 537-548.
- Cronan, C.S., & Aiken, G.R.** (1985). Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8), 1697-1705.

- Eykens, L.** (2017). *A comprehensive study of membrane distillation: membrane development, configuration assessment and applications*. (Doktora tezi). KU Leuven.
- Gökçe, C.E.** (2005). *Farklı kaynaklardan üretilen adsorbanlar üzerinde hümitik asitlerin adsorpsiyonu*. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gümüş, D., Akbal, F.** (2013). Removal of natural organic matter in drinking waters and prevention of trihalomethanes formation sigma. *Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4).
- Gündağ, Ö.** (2017). *Sulardan hümitik asit giderim alternatiflerinin karşılaştırılması*. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Holda, A.K., Aernouts, B., Saeys, W., & Vankelecom, I.F.** (2013). Study of polymer concentration and evaporation time as phase inversion parameters for polysulfone-based SRNF membranes. *Journal of membrane science*, 442, 196-205.
- Holda, A.K., & Vankelecom, I.F.** (2015). Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. *Journal of Applied Science*, 132(27).
- Howell, J.A., Arnot, T.C., Chua, H.C., Godino, P., Hatziantoniou, D., & Metsamuuronen, S.** (2002). Controlled flux behaviour of membrane processes. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 188, No:1, pp. 23-36). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- Kılıç, M.Y., Mert B.K., & Kestioglu, K.** (2009). Deri atıksularının arıtımında kimyasal arıtma ve adsorpsiyon yöntemlerinin uygulanması. *Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 21(2), 95-101.
- Kimmerle, K., & Strathmann, H.** (1990) Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes. *Desalination*, 79(2-3), 283-302.
- Koyuncu, İ.** (2018). Su/Atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları. *TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*, 38, 554s, Ankara.
- Kuo, C.Y., Lin, H.N., Tsai, H.A., & Lai, J.Y.** (2008). Fabrication of a high hydrophobic membrane via nonsolvent induced phases separation. *Desalination*, 233(1-3), 40-47.
- Li, N.N., Fane A. G., Ho, W.W., & Matsuura, T.** (2011). *Advanced membrane technology and applications*. John Wiley&Sons.
- Li, Y., & Yang, W.** (2008). Microwave synthesis of zeolite membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 316(1-2), 3-17.
- Mattsson, B., Ericson, H., Torell, L.M., & Sundholm, F.** (1999). Micro-Raman investigations of PVDF-based proton-conducting membranes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(16), 3317-3327.
- Meng, X., Tang, W., Wang, L., Wang, X., Huang, D., Chen, H., & Zhang, N.** (2015). Mechanism analysis of membrane fouling behavior by humic acid using atomic force microscopy: Effect of solutions pH and

- hydrophilicity of PVDF ultrafiltration membrane interface. *Journal of Membrane Science*, 487, 180-188.
- Mulder, M.** (2003). *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Hollanda.
- Mulder, M., & Mulder J.** (1996). *Basic principles of membrane technology*, Springer Science & Business Media.
- Naharcı, B.** (2007). *Ters ozmos yöntemi ile içme suyu elde edilmesinin araştırılması*. (Yüksek lisans tezi). Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- Nandy, T., Manekar, P., Dhodapkar, R., Pophali, G., & Devotta, S.** (2007). Water conservation through implementation of ultrafiltration and reverse osmosis system with recourse to recycling of effluent in textile industry-A case study. *Resources, Conservation and Recycling*, 51(1), 64-77.
- Niu, H., Yang, H., Tong, L., Zhong, S., & Liu, Y.** (2019). Spectral study of humic substance extract from pressurized oxidizing slag of Carlin-typed gold deposit. *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1347, No. 1, p. 012027).
- Özden, S.** (2022). *İçme sularında trihalometan oluşumu ve organik maddelerin giderimi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pala, E.** (2019). *İçme sularında trihalometan oluşumu ve organik maddelerin giderimi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Purnawan, I., Angputra, D., Debora, S.C., Karamah, E.F., Febriasari, A., & Kartohardjono, S.** (2021). Polyvinylidene flüoride membrane with a polyvinylpyrrolidone additive for tofu industrial wastewater treatment in combination with the coagulation-flocculation process. *Membranes*, 11(12), 948.
- Ripperger, S., & Altmann, J.** (2002). Crossflow microfiltration-state of the art. *Separation and Purification Technology*, 26(1), 19-31.
- Ritchie, S.M.C., & Bhattacharyya, D.** (2002). Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation. *Journal of Hazardous Materials*, 92(1), 21-32.
- Rugbani, A.** (2009). *Investigating the influence of fabrication parameters on the diameter and mechanical properties of polysulfone ultrafiltration hollow-fibre membranes*. (Doctoral dissertation). University of Stellenbosch, South Africa.
- Sartowska, B., Starosta, W., Apel, P., Orelovitch, O., & Blonskaya, I.** (2013). Polymeric track etched membranes-application for advanced porous structures formation. *Acta Physica Polonica*, 123(5), 819-821.
- Scott, K.** (2006). *Handbook of Industrial Membranes*, 2nd Edition, Elsevier.
- Szlachta, M.A.L.G.O.R.Z.A.T.A., & Adamski, W.O.J.C.I.E.C.H.** (2007). Removal of organic matter from surface water by PAC-adsorption. *Environment Protection Engineering*, 33(1), 15.

- Topal, T.** (2011). *İçme sularında doğal organik maddelerin (DOM)'in reçine adsorpsiyon yöntemi ile karakterizasyonu.* (Yüksek lisans tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Türken, T.** (2013). *Gümüş nanopartiküller ile kompozit ince boşluklu fiber (hollow fiber) membran üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Vankelecom, I.F.J., De Smet, K., Gevers, L.E.M., & Jacobs, P.A.** (2005). Nanofiltration membrane materials and preparation, in: AG Sch afer, AG Fane, TD White (Eds.), *Nanofiltration, Principles and Applications.*
- Wang, Q., Wang, Z., Wu, Z.** (2012). Effects of solvent compositions on physicochemical properties anti-fouling ability of PVDF MF membranes for wastewater treatment. *Desalination*, 297, 79-86.
- Winter, D.** (2014). *Membrane distillation: A thermodynamic, technological and economic analysis.* (Doctoral dissertation). University of Kaiserslautern, Germany.
- Xia, S., Ni, M.** (2015). Preparation of poly (vinylidene fluoride) membranes with graphene oxide addition for natural organic matter removal. *Journal of Membrane Science*, 473, 54-62.
- Yuan, W., Zydney, A.L.** (1999). Humic acid fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 157(1), 1-12.
- Zazouli, M.A., & Kalankesh, L.R.** (2015). Removal of precursors and disinfection by-products (DBPs) by membrane filtration from water; a review. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(1), 259-266.
- Zhang, Y., Du, Q., Wu, Y., Wang, P., & Wu, J.** (2004). Fabrication of polysulfone asymmetric hollow-fiber membranes by coextrusion through a triple-orifice spinneret. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 15(1), 1-10.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : **Hande BEK**

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2022, Bursa Teknik Üniversitesi, Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- İbraş Kauçuk Otomotiv Yan San. ve Tic. A.Ş. – Ar-Ge Mühendisi (2020)

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Bek, H., Unlu, D. (2021).** Filtration Application with PVDF Membrane in the Removal of Natural Organic Matter Humic Acid from Surface Water. Eurasian Journal of Medical and Biological Sciences, 1(2), 92-96.
- **Bek, H., Unlu, D. (2020).**Yüzey sularından doğal organik madde hümik asitin gideriminde PVDF membran ile filtrasyon uygulaması, 2nd International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology.
- **Bek, H., Unlu, D. (2022).** GRAFEN OKSİT DOLGULU PVP/PVDF KARMA MATRİS MEMBRAN İLE HUMİK ASİT GİDERİMİ, 13th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENGINEERING & NATURAL SCIENCES.

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Bek, H., Balci, Ö. N., Türe, A. G., Aydın, M. T., Hoşgün, H. L. (2019).** Photocatalytic Degradation of Methylene Blue using Zinc Oxide Synthesized by Hydrothermal Method. Academic Perspective Procedia, 2(3), 945-953.