

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ULTRAFİLTRASYON VE NANOFİLTRASYON
MEMBRANLARI İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevde KORKUT

Çevre Mühendisliği ve Bilimleri Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

ARALIK, 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ULTRAFİLTRASYON VE NANOFİLTRASYON
MEMBRANLARI İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sevde KORKUT
501161726**

Çevre Mühendisliği ve Bilimleri Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

ARALIK, 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501161726 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Sevde KORKUT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ULTRAFİLTRASYON VE NANOFİLTRASYON MEMBRANLARI İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Derya Yüksel İMER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Serkan ÜNAL
Sabancı Üniversitesi

Teslim Tarihi : 17 Kasım 2017
Savunma Tarihi : 27 Aralık 2017





Aileme,



ÖNSÖZ

Her şeyi çepeçevre kuşatan ve sudan yaratan Yüce Allah’a hamd ile başladığım bu tez çalışmasında ve devamında akademik anlamda ufuk açan rehberim, kıymetli hocam Prof. Dr. İsmail KOYUNCU’ya hürmetlerimi sunarım. Yine akademik anlamda girdiğim çıkmazı bir dönüm noktasına çeviren kıymetli hocam Prof. Dr. Vedat UYAK’a şükranlarımı sunarım.

Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi’nin yani MEM-TEK ailesinin ferdi olan saygı, samimiyet ve paylaşım çerçevesinde bir çalışma ortamı sunan ve burayı özel bir yer yapan bütün arkadaşlarıma sevgilerimi sunarım. Projenin canlanmış hali olup hem tezde hem özelde her derdime yetişen sevgili Dr. Türkan ORMANCI ACAR’a; projeyi birlikte omuzladığımız sevgili arkadaşlarım Başak KESKİN, Öykü MUTLU SALMANLI ve Meltem AĞTAŞ’a teşekkür ederim.

Bahşedilen en büyük nimetim biricik ailemin her bir ferdine; annem Zeynep KORKUT; babam Ahmet Mesut KORKUT; kardeşlerim Fatma, Muhammed Halid ve Dila KORKUT’a bu yoğun ve sancılı süreçte sevgi, ilgi ve desteklerini bolca hissettirdikleri için teşekkür ederim.

Her anlamda rehberim kıymetli hocam Selman GENÇTÜRK’e kalbî muhabbetlerimi ve hürmetlerimi sunarım.

113Y371 numaralı projeye verdiği destekten ötürü TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Aralık 2017

Sevde Korkut
(Çevre ve Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Anlam ve Önemi	1
1.2 Tezin Amaç ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Membran Proseslerin Tarihsel Gelişimi	3
2.2 Membran Proseslerin Sürücü Kuvvetlerine Göre Sınıflandırılması	5
2.3 Ultrafiltrasyon Membranları Ve Kullanım Alanları	6
2.4 Nanofiltrasyon Membranları ve Kullanım Alanları	8
2.5 Modül Tipleri	13
2.6 İnce Film Kompozit Membranlar ve Kullanım Alanları	14
2.7 İnce Film Nanokompozit Membranlar	16
2.7.1 Halloysit nanotüplerinin nanokompozit membran üretiminde kullanılması	18
2.8 Birleşik Membran Sistemleri Uygulamaları	19
2.9 Fotokatalitik Arıtma Teknolojileri	20
2.10 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Membran Teknolojisi	22
3. MALZEME VE YÖNTEM	27
3.1 Kullanılan Malzemeler	27
3.2 Saf ve Nanokompozit Ultrafiltrasyon Membranların Üretimi	29
3.3 Saf ve Nanokompozit Nanofiltrasyon Membranların Üretimi	30
3.4 Filtrasyon Test Sistemi	32
3.5 Membran Karakterizasyon Yöntemleri	33
3.5.1 Membranların yapısal karakterizasyonu	33
3.5.1.1 Viskozite ölçümü	34
3.5.1.2 Geçirgenlik testi	35
3.5.1.3 Zeta potansiyeli ölçümü	36
3.5.1.4 Temas açısı ölçümleri	37
3.5.1.5 Optik profilometre	38
3.5.1.6 MWCO analizleri (Molecular Weight Cut Off)	38
3.5.1.7 SEM analizi	39
3.5.1.8 FTIR analizi (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi)	40
3.5.2 Membranların Performans Deneyleri	40

3.5.2.1 Tuz tutunumu ve giderim verimleri	40
3.5.2.2 Sentetik boya çözeltilerinin filtrasyon deneyleri.....	41
3.5.3 Ön Arıtma amaçlı Geliştirilen Fotokatalitik Reaktör Sistemi	43
3.5.4 Farklı Konfigürasyonların Denenmesi	44
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI.....	45
4.1 Üretilen UF Membranların Karakterizasyon ve Performans Sonuçları	45
4.1.1 UF Membranların Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	45
4.1.2 UF Membranların Performans Sonuçları	46
4.1.2.1 Sentetik boya çözeltisinde giderim performansı sonuçları	46
4.2 Üretilen NF Membranların Karakterizasyon ve Performans Sonuçları	47
4.2.1 NF Membranların Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	47
4.2.1.1 Yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları	47
4.2.1.2 Temas açısı ölçüm sonuçları	48
4.2.1.3 Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları.....	49
4.2.1.4 FTIR ölçüm sonuçları.....	51
4.2.1.5 SEM Görüntüleri	53
4.2.2 NF Membranların Performans Sonuçları	54
4.2.2.1 Geçirgenlik sonuçları	54
4.2.2.2 Tuz tutunumu sonuçları.....	55
4.3 Sentetik Boya Çözeltisi İle Yapılan Konfigürasyon Denemesi Sonuçları	58
4.4 Tekstil Atıksuyu ile Yapılan UF ve NF Konfigürasyon Denemesi Sonuçları	64
4.5 Empirme Prosesi Atıksuyu ile Yapılan Fotokatalitik ve NF Konfigürasyon Denemesi Sonuçları.....	68
4.6 Isı Geri Kazanımı Prosesi Atıksuyu ile Yapılan Fotokatalitik ve NF Konfigürasyon Denemesi Sonuçları.....	72
5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	77
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	89

KISALTMALAR

Abs	: Absorbans
AKM	: Askıda Katı Madde
ÇDKN	: Çift Duvarlı Karbon Nanotüp
DMA	: Dinamik Mekanik Analizi
EC	: İletkenlik
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
HNT	: Halloysit Nanotüp
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	: Mikrofiltrasyon
MWCO	: Moleküler Ağırlık Kesme Değeri
NF	: Nanofiltrasyon
NMP	: N-Metil-2-pirolidon
NTU	: Nefelometrik Bulanıklık Birimi
PİP	: Piperazin
ppm	: Milyonda Bir Birim
PSf	: Polisülfon
PVA	: Polivinil alkol
S-DADPS	: Disodyum-3-3'-disülfonat-bis[4-(3-aminofenol fenoksi)fenil]sülfon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
TFC	: İnce Film Kompozit
TFN	: İnce Film Nanokompozit
TMC	: Trimesoil klorit
TO	: Ters Osmoz
TOK	: Toplam Organik Karbon
UF	: Ultrafiltrasyon
µS	: Mikrosiemens



SEMBOLLER

A	: Membranın efektif alanı
J	: Akı
R	: Geçirgenlik
T	: Zaman aralığı
V	: Süzüntü hacmi
ΔC	: Konsantrasyon gradyanı
ΔE	: Elektriksel potansiyel gradyanı
ΔP	: Basınç gradyanı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Membranların gelişimini etkileyen tarihsel olaylar.....	3
Çizelge 2.2 : Membran proseslerinin tarihsel gelişimi.	4
Çizelge 2.3 : Membran ayırma prosesleri.....	5
Çizelge 2.4 : Faklı polipiperazinamid membranlarının akı ve alıkoyma verileri.....	9
Çizelge 2.5 : Nanofiltrasyon membran üreticileri, membran materyalleri ve konfigürasyonları	11
Çizelge 2.6 : Tekstil atıksuyu ile yapılmış çalışmalar	23
Çizelge 3.1 : Parmaksı UF membran üretiminde kullanılan kimyasallar.....	27
Çizelge 3.2 : NF membran üretiminde kullanılan kimyasallar ve malzemeler	27
Çizelge 3.3 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.	32
Çizelge 3.4 : Kullanılan boyalar ve özellikleri.	41
Çizelge 4.1 : Parmaksı yapılı (PS) destek tabakası membranlarının karşılaştırılması.....	45
Çizelge 4.2 : Katkılı ve katkısız NF membranların RMS değerleri	48
Çizelge 4.3 : Katkılı ve katkısız NF membranların temas açısı sonuçları.....	49
Çizelge 4.4 : Katkılı ve katkısız NF membranların yüzey yükü değerleri	50
Çizelge 4.5 : Konfigürasyonda kullanılan atıksular ve karakterizasyonu	65
Çizelge 4.6 : Konfigürasyonda kullanılan atıksular ve karakterizasyonu	68
Çizelge 4.7 : Empirme atıksuyunda doğrudan NF çıkış suyu karakterizasyonları....	70
Çizelge 4.8 : Empirme atıksuyunda fotokatalitik + NF konfigürasyonu çıkış suyu karakterizasyonu	70
Çizelge 4.9 : Konfigürasyonda kullanılan atıksular ve karakterizasyonu	72
Çizelge 4.10 : Isı geri kazanımı atıksuyunda doğrudan NF çıkış suyu karakterizasyonları.....	73
Çizelge 4.11 : Isı geri kazanımı atıksuyu ile yapılan fotokatalitik + NF konfigürasyonu çıkış suyu karakterizasyonu.....	74



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Ultrafiltrasyon membran görüntüsü.	7
Şekil 2.2 : NS300 membranının kimyasal formu: piperazin ve trimesol klorit.....	10
Şekil 2.3 : Spiral sargılı NF modülü	14
Şekil 3.1 : S-DADPS monomerinin sentez şeması.....	28
Şekil 3.2 : HNT'lerin TEM (A) and SEM (B) görüntüleri.	29
Şekil 3.3 : TFC kaplama yönteminin şeması.	31
Şekil 3.4 : TFC kaplama yönteminin aşamaları.	31
Şekil 3.5 : Viskozite cihazı.	34
Şekil 3.6 : Zeta potansiyeli ölçüm cihazı.....	37
Şekil 3.7 : Temas açısı ölçüm cihazı.	37
Şekil 3.8 : Optik profilometre cihazı.	38
Şekil 3.9 : MWCO analizi için kullanılan GPC-HPLC cihazı görüntüsü.....	39
Şekil 3.10 : Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri.....	39
Şekil 3.11 : FTIR Analizi Cihazı	40
Şekil 3.12 : 100ppm boya çözeltileri.	41
Şekil 3.13 : Spektrofotometre cihazı.	42
Şekil 3.14 : Fotokatalitik reaktör sistemi.....	43
Şekil 3.15 : TiO ₂ /HNT'nin yapı ve fotokatalitik proses şeması	44
Şekil 3.16 : Farklı konfigürasyonların akım şeması.	44
Şekil 4.1 : Setazol Red ve Reaktif Orange boyalarının akı karşılaştırması	46
Şekil 4.2 : Setazol Red ve Reaktif Orange boyalarının verim karşılaştırması.....	46
Şekil 4.3 : NF membranların FTIR analizi	52
Şekil 4.4 : NF membranların SEM yüzey ve en kesit görüntüleri.....	53
Şekil 4.5 : NF membranların saf su akı değerleri	54
Şekil 4.6 : NF membranların MgSO ₄ akı değerleri	55
Şekil 4.7 : NF membranların MgSO ₄ tuzu giderim verimleri	56
Şekil 4.8 : NF membranların NaCl tuzu akı değerleri.....	57
Şekil 4.9 : NF membranların NaCl tuzu giderim verimleri	57
Şekil 4.10 : Fotokatalitik reaktör + UF konfigürasyonu akı değerleri.....	58
Şekil 4.11 : Fotokatalitik reaktör + UF konfigürasyonu verimleri	59
Şekil 4.12 : Fotokatalitik reaktör + UF konfigürasyonunun giriş çıkış fotoğrafları..	59
Şekil 4.13 : Fotokatalitik reaktör + NF konfigürasyon akıları	60
Şekil 4.14 : Fotokatalitik reaktör + NF konfigürasyonu verimleri	60
Şekil 4.15 : Fotokatalitik reaktör + NF konfigürasyonunun giriş çıkış fotoğrafları..	60
Şekil 4.16 : PVA ilavesinin membrana kazandırdığı mono ve divalent tuzlara karşı seçimli giderim etkisi.....	61
Şekil 4.17 : Saf UF + NF konfigürasyonu akıları.....	62
Şekil 4.18 : Saf UF + NF giderim verimleri	62
Şekil 4.19 : 0,625 HNT UF + NF konfigürasyon akıları	63

Şekil 4.20 :	0,625 HNT UF + NF konfigürasyon verimleri.....	63
Şekil 4.21 :	Saf UF + NF konfigürasyonu giriş çıkış fotoğrafları	64
Şekil 4.22 :	0,625HNT UF + NF konfigürasyonu giriş çıkış fotoğrafları	64
Şekil 4.23 :	Dispers ve empirme atıksuyu görüntüsü	65
Şekil 4.24 :	Empirme ve dispers atıksularında denenen konfigürasyonların akıları .	65
Şekil 4.25 :	Empirme ve dispers atıksularında denenen konfigürasyonların TOK giderim verimleri	66
Şekil 4.26 :	Empirme ve dispers atıksularında denenen konfigürasyonların tuz giderim verimleri	67
Şekil 4.27 :	Empirme ve dispers atıksularında denenen konfigürasyonların boyar madde giderim verimleri.....	67
Şekil 4.28 :	Empirme atıksuyu giriş çıkış fotoğrafları.....	68
Şekil 4.29 :	Dispers atıksuyu giriş çıkış fotoğrafları	68
Şekil 4.30 :	Empirme atıksuyu 9 barda akı değerleri.....	69
Şekil 4.31 :	Empirme atıksuyu KOİ giderme verimleri.....	71
Şekil 4.32 :	Empirme atıksuyu TOK giderme verimleri.....	71
Şekil 4.33 :	Empirme atıksuyu renk giderme verimleri.....	72
Şekil 4.34 :	Isı geri kazanımı atıksuyu 9 barda su akıları	73
Şekil 4.35 :	Isı geri kazanımı atıksuyu KOİ giderme verimleri	74
Şekil 4.36 :	Isı geri kazanımı atıksuyu iletkenlik giderme verimleri.....	75
Şekil 4.37 :	Isı geri kazanımı atıksuyu boyar madde giderim verimleri.....	75
Şekil 5.1 :	Arayüzey polimerizasyon reaksiyonları	78

ULTRAFİLTRASYON VE NANOFİLTRASYON MEMBRANLARI İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ

ÖZET

Son zamanlarda su, günümüzün en değerli kaynaklarından biri olmaktadır. İnsan nüfusunun hızla artması ile çevrede görülen olumsuz değişiklikler, su stresi kaygısını oluşturmaktadır. Bu yüzden suyun geri kazanılması, hem evsel hem endüstriyel atıksular için önemli hale gelmiştir. Membran teknolojileri ise bu amaca hizmet etmeye çalışmakta, hergün araştırmalara bir yenisi daha eklenerek gelişmektedir. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında geleneksel yöntemlerin yanı sıra daha yeni, temiz, ekonomik teknolojilere doğru bir geçiş istenmektedir. Membran teknolojileri de bunları sağlayacak bir çözüm olarak uygulanılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında yüksek sıcaklık ve alkali koşullarda boyama yapılan pamuklu tekstil endüstrisi sularının arıtımı için üretilen ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları ile fotokatalitik ön arıtma konfigürasyonları denenmiştir. Bu denemelerde hem sentetik boya çözeltisi hem de tekstil atıksuyu kullanılmıştır.

Hem ön arıtma hem destek tabakasında kullanılmak üzere tasarlanmış ultrafiltrasyon membranları üretiminde faz dönüşümü yöntemiyle polimer olarak polisülfon (PSf) ve çözücü olarak N-Metil-2-piroliden (NMP) kullanılmıştır. Daha sonra bir nanotüp olan Halloysit nanotüp (HNT) %0,625 oranında ilave edilerek ince film kaplama ultrafiltrasyon membranlar elde edilmiştir.

Nanofiltrasyon (NF) membran üretimi için destek tabakası üzerine aktif tabakanın kaplanması üç farklı şekilde yapılmıştır. Bunlardan ilki destek tabakası üzerine solvent içerisinde çözünen polimerin sprey ile püskürtülmesi ve koagülant içerisine daldırılarak ince film oluşturulmasıdır. İkincisi poliamid aktif tabakanın ince film kompozit yöntemi ile üretilmesidir. Üçüncüsü de nanokompozit yapıda yani HNT içeren poliamid aktif tabakanın ince film kompozit yöntemiyle oluşturulmasıdır.

NF membranlarının üretilmesinde en çok tercih edilen yöntemlerden birisi poliamid olarak ince film kaplamanın uygulanmasıdır. Poliamid tabaka ara yüzey polimerizasyonu prosesi kullanılarak oluşturulmaktadır. Bu yöntemde basit olarak amin grubu bir monomer ile organik asit reaksiyona sokularak ara yüzey polimerizasyonu gerçekleşir. Bu işlemin bir diğer adı da ince film kompozit (TFC) yöntemidir.

Nanomalzemelerin TFC yönteminde aktif tabakada kullanılması literatürde İnce film nanokompozit (thin film nanocomposite-TFN) olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada TFN ile NF membran üretiminde 5 µm boyutundaki HNT'ler kullanılmıştır. Büyük boyuttaki HNT'lerin destek tabakasında yarattığı bazı problemler nedeniyle TFN'de daha düşük boyuttaki HNT'ler tercih edilmiştir. TFN'deki amaç nanomalzeme ilavesiyle poliamid tabakanın boya giderim verimlerini ve akıyı arttırmaktır.

UF membranların karakterizasyonunda hazırlanan polimer çözeltilerinden bir miktar ayrılarak çözeltinin viskozitesine bakılmıştır. 1-1.5-2 bar basınçları altında saf su akılarına bakılmış ve geçirgenlikleri hesaplanmıştır. MWCO analizi yapılmıştır. Zeta potansiyeli analizi yapılmıştır. Temas açılarına bakılmıştır. Mekanik dayanımı (DMA)

incelenmiştir. Por çapı analizi porometre cihazı ile yapılmıştır. SEM görüntüleri alınmıştır.

Laboratuvar koşullarında üretilen NF membranlarının yapısal karakterizasyon deneyleri ise 6-9-12-15 bar basınç altında saf su akıları, 6-9-12-15 bar basınç altında $MgSO_4$ tuz tutunumu verimleri ve akıları, 6-9-12-15 bar basınç altında NaCl tuz tutunumu verimleri ve akıları, zeta potansiyel analizi, FTIR analizi, temas açısı, mekanik dayanım (DMA), SEM analizi, optik profilometre ile yüzey pürüzlülük analizi yapılmıştır.

Parmaksı yapıda üretilen UF ön arıtma membranlarından en iyi performansı gösteren %0,625 HNT içeren %16 PSf polimerin NMP’de çözülerek elde edilen membrandır. Bunun yanında %60 S-DADPS- %40 PİP monomerleri karıştırılarak elde edilen TFC-NF membranı ve %0,04 HNT içeren TFN-NF membranı en iyi performansları gösteren membranlar olarak ele alınmıştır. Dolayısıyla bu membranlar ile konfigürasyon çalışmaları yapılmıştır. Kendi içlerinde değerlendirmenin daha anlaşılır olması amacıyla UF membranlardan saf PSf ile üretilen membran ve NF membranlardan saf TFC yöntemi ile üretilen membranlar da bu konfigürasyonlarda yer almıştır. Fotokatalitik reaktör + UF; fotokatalitik reaktör + NF konfigürasyonları denenmiştir. Deneme önce 100 ppm reaktif orange boyası ile yapılmıştır. Sonra tekstil fabrikasından gelen dipsers ve empirme prosesinden çıkan atıksu ile yapılmıştır.

Proje kapsamında üretilen TFC ve TFN membranlardan en iyi performans gösteren %80 S-DADPS TFC, %0,02 HNT TFN, Cyclo %0,04 HNT TFN ve %80 S-DADPS %0,01 HNT TFN membranlarının karakterizasyon ve performans değerleri verilmiştir. Sonrasında bu membranlarla tekstil fabrikasından gelen empirme atıksuyu hem ön arıtma olarak fotokatalitik reaktörden geçirilerek hem de ön arıtmasız 9 barda filtrasyon yapılmıştır. KOİ giderim verimi, TOK giderim verimi, boyar madde giderim verimi, iletkenlik giderim verimi ve tuz giderim verimi değerleri grafiklerle ifade edilmiştir. Giriş ve çıkış değerleri çizelgelerle verilmiştir.

Ön arıtım amaçlı UF membran çalışmalarında parmaklı yapıdaki membran üretiminin daha yüksek akı ve giderim performansı gösterdiği belirlenmiştir. HNT katkısının boya giderimini ve pH-sıcaklık dayanımlarını arttırdığı, özellikle membran yüzey yüklerini daha negatife taşıdığı ve mekanik dayanımlılıklarını da arttırdığı gözlenmiştir.

Destek tabakası amaçlı UF membran çalışmalarında hem literatürdeki örnek çalışmalardan hem de yapılan ön TFC çalışmalarından destek tabakası için süngerimsi membranların daha yüksek performans gösterdikleri tespit edilmiş ve TFC/TFN çalışmaları süngerimsi UF membranlara uygulanmıştır. HNT katkısının TFC destek tabakasında yer alması NF membran performanslarını çok fazla değiştirmemiştir.

Proje kapsamındaki inovatif ürünlerden biri olan S-DADPS, PİP’den daha gevşek bir yapıya sahiptir ve su akışını daha fazla desteklemektedir. Sonuçlar da incelendiğinde aktif tabakadaki S-DADPS oranı arttıkça beklenildiği üzere akı performansı artmıştır. Ancak en iyi akı performansı saf TFC’nin akısından 6 kat daha fazla olan %60S-DADPS-%40PİP ile elde edilen membrandır.

Proje kapsamında inovatif ürünlerden bir diğeri olan Halloysit nanotüp (HNT)katkısı kendisini en iyi akı performansı ile %0,04 HNT oranında göstermiştir. Bu değer saf TFC’nin 2,5-3 katı kadar olmaktadır. Bu çalışmada %0,04 HNT oranı içeren NF membranı optimum değer olarak kabul edilmiştir. HNT katkısının akıyı arttırmasının yanında giderim verimini de önemli ölçüde değiştirmedeği görülmüştür. Farklı

barlarda %1 oranında akıyı ya arttırmış ya da düşürmüştür. Bunun da deneysel sapmalar olduğu düşünülürse verimi değıştirmediği de söylenebilir.

Reaktif orange boyası ile empirme ve dispers atıksularının kullanıldığı UF/NF ve doğrudan NF konfigürasyon çalışmalarına gelindiğinde, boyar madde gideriminde %100 verim elde edilmiştir. İlk sette NF membrandan beklenen performans alınamadığı için membran yüzeyinde hasarlar oluştuğı düşünölmektedir. Bu yüzden literatürde bu hasarları kapatmak için kullanılan polivinil alkol (PVA) çözeltisi kullanılmıştır. 2000 ppm olarak hazırlanan her bir PVA 9 barda 1 saat her bir NF membranından filtre edilmiştir. NF membranlar bu filtrasyondan sonra tekrar UF çıkışında kullanılmıştır. Sonuca bakıldığında UF ön arıtmanın boyar madde gideriminde etkili olduğu ancak KOİ, TOK ve iletkenlik gideriminde doğrudan NF uygulandığında daha yüksek verimler elde edildiğı görölmüştür.

Empirme ve ısı geri kazanımı atıksularının kullanıldığı fotokatalitik reaktörde ön arıtmaya uğrayarak ya da uğramadan çıkan sular NF membranlardan filtre edilmiştir. KOİ, TOK, iletkenlik ve boyar madde giderimlerinin incelendiğı bu denemelerde fotokatalitik ön arıtmanın boyar madde giderimine etkisi ile verim %100 olmuştur. Akıyı 40 L/m²sa'ten 70 L/m²sa'e çıkardığı görölmekte ancak bu durum verimi etkilememektedir. KOİ çıkış suyu değeri 20-30 mg/L arasında iken TOK çıkış suyu değeri 15-20 mg/L arasında olmuştur. Literatüre bakıldığında beklenen seviyeyi yakaladığı görölmektedir. İletkenlik gideriminde fotokatalitik ön arıtmanın bir etkisi olmamıştır. Genel olarak bakıldığında maliyet göz önüne alınmazsa önerilecek bir ön arıtma tipi fotokatalitik reaktördür.



DYE REMOVAL BY ULTRAFILTRATION AND NANOFILTRATION MEMBRANES

SUMMARY

In recent times, water, we take today's values from sources. The rapid increase in the human population and the negative changes in the environment are creating water stress anxiety. For this reason, the recovery of water has become important both for domestic and industrial wastewater. Membrane technologies are trying to serve this purpose, and every thing is developing by adding another new research. In the purification of industrial wastewater, a transition towards cleaner, more economical technologies as well as traditional methods. Combining membrane technologies is implemented as a solution.

In the scope of this study, photocatalytic treatment, ultrafiltration and nanofiltration membranes and configurations have been tried for the treatment of cotton textile industry waters which have been dyed in high temperature and alkaline conditions. In these experiments, both synthetic dye solution, crude tex- tile wastewater and photocatalytic reactor effluent were used. Then NF membranes were again tested to provide high flux, high stain and divalent salt removal in real wastewater.

Ultrafiltration and nanofiltration membranes were produced in the laboratory environment for this purpose. Polysulphon (PSf) and N-Methyl-2-pyrroliden (NMP) were used as phase change method in the production of ultrafiltration membranes. Then, Halloysit nanotube (HNT), a nanotube, was added at a rate of 0,625% to obtain thin film coated ultrafiltration membranes.

The coating of the active layer on the support layer for nanofiltration (NF) membrane production is done in three different ways. These are sprayed with a solvent-soluble polymer spray on the support layer and formed into a thin film by immersion in the coagulant. The second is the production of the polyamide active layer by the thin film composite method. The third is the formation of the nanocomposite structure, namely the polyamide active layer containing HNT, by the thin film composite method.

One of the most preferred methods of producing NF membranes is the application of a thin film coating as the polyamide. The polyamide layer is formed using the interfacial polymerization process. In this method, the amine group is reacted with a monomer and an organic acid to effect the interface polymerization. Another name for this process is the thin film composite (TFC) method.

The use of nanomaterials in the active layer in the TFC method is called thin film nanocomposite (TFN) in the literature. In this period, 5 µm sized HNTs were used for TFN and NF membrane production. Due to some problems created by large HNTs in the backing layer, lower HNTs were preferred in the TFN. The goal in the TFN is to increase the dye removal efficiencies and flow of the polyamide layer by the addition of nanomaterials.

A portion of the polymer solutions prepared in the characterization of UF membranes were separated to determine the viscosity of the solution. Under pure water pressures of 1-1.5-2, pure water is looked at and the permeabilities are calculated. MWCO analysis was performed. Zeta potential analysis was done. The contact points are checked. The mechanical strength (DMA) was investigated. Por diameter analysis was performed with a porometer device. SEM images were taken.

Structural characterization experiments of NF membranes produced under laboratory conditions show MgSO₄ salt retention efficiencies and fluxes at 6-9-12-15 bar pressure, pure water flows under 6-9-12-15 bar pressure, 6-9-12-15 bar pressure Surface roughness analysis was performed with NaCl salt retention yields and specks, zeta potential analysis, FTIR analysis, contact angle, mechanical strength (DMA), SEM analysis, optical profilometry.

Membrane obtained by dissolving 16% PSf polymer containing 0.625% HNT in NMP, which exhibited the best performance from the UF pre-growth membranes produced in the fingertip structure. TFN-NF membranes obtained by mixing 60% S-DADPS-40% PIP monomers and TFN-NF membranes containing 0.04% HNT were considered as membranes showing the best performances. Therefore, configuration studies have been made with these membranes. Membranes produced by pure PSF from UF membranes and membranes produced by pure TFC from NF membranes are also included in these configurations in order to make the evaluation within themselves more understandable. Photocatalytic reactor + UF; photocatalytic reactor + NF configurations have been tried. The experiment was carried out with 100 ppm reactive orange dye. It is then made with dippers from the textile mill and wastewater from the impregnation process.

The characterization and performance values of the best performing 80% S-DADPS TFC, 0.02% HNT TFN, Cyclo 0.04% HNT TFN and 80% S-DADPS 0.01% HNT TFN membranes were given from the TFC and TFN membranes produced in the project . In addition, 9 bottles of filtration were made with the extraction wastewater from the textile mill and the effluent from the photocatalytic reactor. COD removal efficiency, TOC removal efficiency, stain removal, conductivity recovery, and salt removal efficiency values are expressed in graphs.

When the results are examined, it appears that almost no contribution of the UF membrane to the removal efficiency appears.

UF membrane studies for pre-treatment purposes; In these studies, it was determined that membrane production in the finger-like structure exhibited higher flux and removal performance. It has been observed that the HNT additive increases the dye removal and pH-temperature resistance, especially negatively affects the membrane surface charges and increases the mechanical strength.

UF membrane studies for supporting layer; Both the literature studies and the TFC / TFN studies have shown that the sponge-like membranes have higher performance for the support layer than the pre-TFC studies and the Sponge-like UF membranes have been applied. The presence of the HNT admixture in the TFC support layer did not change the NF membrane performance too much.

S-DADPS has a looser structure than PIP and supports water flow more. When the results are examined, as the S-DADPS ratio in the active layer increases, the flux performance increases as expected. However, the best flux performance is obtained with 60% SODPPS-40% PIP indicated by the purple bar graph, 6 times more pure TFC.

The addition of HNT generally improved flux performance. A fall of 0.06% HNT was observed again. This shows the agglomeration that occurs. HNT membranes, which can not be well distributed at high rates, cause blockage. The best flux performance was achieved at 0.04% HNT. This value is 2.5-3 times that of pure TFC. In this study, NF membrane containing 0.04% HNT was considered to be the optimum value. It has

been found that the HNT addition does not significantly alter the recovery efficiency as well as the flow increase. At different bars, 1% flow increased or decreased. It can also be said that this does not change the yield if it is thought to be experimental deviations.

In the configurations, the reactive orange dye is completely purified in the photocatalytic reactor and there is no purification load on the NF membrane. In this configuration, experiments were performed in two sets. In the first set, damage to the membrane surface is thought to occur because the expected performance of the NF membrane can not be obtained. Therefore, polyvinyl alcohol (PVA) solution is used in the literature to cover these damages. Each PVA prepared at 2000 ppm was filtered through each NF membrane for 1 hour at 9 bars. NF membranes were used again at the exit of UF after this filtration. When the results are examined, it appears that almost no contribution of the UF membrane to the removal efficiency appears.





1. GİRİŞ

Endüstriyel atıksuların arıtımında klasik fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlerin belirli kirleticilerin arıtımında sınırlı etkinliğe sahip olmaları dolayısı ile bu yöntemlere dayalı arıtma çıkışlarında su kalitesi istenen seviyelere çıkarılamamaktadır. Özellikle renk, dirençli organik kirleticiler, tuzluluk gibi parametreler gittikçe önem kazanmakta ve bu kirleticilerin arıtılması için yeni, etkili, temiz teknolojiye dayanan, ekonomik çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır. Hızla gelişmekte olan membran teknolojileri ve prosesleri bu ihtiyaçlara cevap verebilecek bir çözüm olarak öne çıkmaktadır.

Tekstil endüstrisi proses gereği yüksek miktarda su kullanmaktadır. Proses çeşitliliği ve tekstil malzemesinin üretimi esnasında farklı proseslerden farklı özelliklere sahip atıksular ortaya çıkmakta ve arıtma prosesi sonrası deşarj edilmektedir. Özellikle iplik üretiminde haşıl sökme, mersevizasyon gibi işlemlerden, ve boyama, yıkama ve durulama işlemleri sonucu oluşan atıksularda yüksek miktarda çözünmüş madde bulunmakta, dolayısı ile bu atıksular yüksek oranda tuzluluğa, kompleks ve polar yapıdaki boyalardan dolayı da yoğun renge sahiptir. Bu renkli ve yüksek pH'daki atıksular geleneksel yöntemler ile biyolojik olarak arıtılabilmekte ancak renk ve tuzluluk giderimi sağlanamamaktadır. Bu tür atıksuların verildiği alıcı su ortamı kalitesi giderek kötüleşmekte ve diğer faydalı kullanım amaçları da zarar görmektedir. Bu sebeple, yasal deşarj standartları her geçen yıl sıkılaştırıldığından ve deşarj edilebilecek atıksu miktarı sınırlandırıldığından dolayı birçok tekstil endüstrisi için atıksu arıtımı büyük bir problem haline gelmiştir.

1.1 Tezin Anlam ve Önemi

Yeni nesil, polisülfon esaslı, fonksiyonel polimerleri geliştirilmesiyle mevcut ticari ürünlere göre tuz tutumu artırılmış, yüksek pH ve sıcaklık dayanımına sahip membranların üretilmesi özellikle tekstil endüstrisi atıksuları için umut vaat eden bir konu haline almıştır. Geliştirilmiş bu membranlarda tuz tutunumu, pH ve sıcaklık dayanımı yüksek bunun yanı sıra yüksek akı ve seçicilik sağlayabilecek doğal nanotüp

içeren polimer nanokompozitlerinin hazırlanması çalışmaya yenilikçi bir yön daha katmıştır. Laboratuvar ölçekte farklı teknikler kullanarak ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF) membranları elde edilmiştir. Geliştirilen yeni membran ve proseslerin laboratuvar ölçekte farklı konfigürasyonlarda tasarlanmış modüller halinde test edilmesi de pilot ölçeğe ve ticarileşmeye doğru atılan önemli bir adımı teşkil etmektedir.

1.2 Tezin Amaç ve Kapsamı

Tezin amacı proje kapsamında üretilen yeni nesil, polisülfon esaslı, mevcut ticari ürünlere göre tuz tutumu artırılmış, yüksek pH ve sıcaklık dayanımına sahip UF ve NF membranların konfigürasyonu ile ham tekstil endüstrisi atıksuyunda denenerek en iyi arıtma performansına sahip kompozisyonun ortaya çıkarılmasıdır. Yenilikçi bir monomer olan S-DADPS ve doğal nanotüp halloysit nanotüp (HNT) katkısı ile elde edilen TFC ve TFN NF membranlarının performans verilerinin kıyaslanmasıdır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Membran Proseslerin Tarihsel Gelişimi

Abbe Noblet 1748 yılında “osmoz” sözcüğünü suyun bir diyaframdan süzülmesini tarif etmek için üretmiş ve membranla ilgili sistematik çalışmaları başlatmıştır. 18.yüzyılda başlayan laboratuvar ölçekli çalışmalarla 19.yüzyıl boyunca 20.yüzyılın başlarına kadar fiziksel ve kimyasal teoriler geliştirilmiş ancak endüstriyel ve ticari kullanım kısıtlı miktarda kalmıştır. Bu çalışmalar için domuz mesanesi, sığır ya da balık ve sosis kılıfları gibi mümkün olan her tip membran kullanılmıştır. Daha sonra yeniden üretilebilirlik avantajı sayesinde kollodion (nitroselüloz) membranlar özellikle selüloz asetat polimeri tercih edilmeye başlanmıştır.

Çizelge 2.1 : Membranların gelişimini etkileyen tarihsel olaylar (Lonsdale, 1982).

Gerçekleşen olay	Bilim insanı	Yıl
Ozmos	Abbe Nolet	1748
Difüzyon yasaları	Fick	1855
Diyaliz, gazların süzülmesi	Graham	1861,1866
Ozmotik basınç	Traube, Pfeffer, van't Hoff	1860-1887
Mikroporoz membranlar	Zigmondy	1907-1918
Dağılım kanunu	Donnan	1911
Membran potansiyeli	Teorell, Meyer, Sievers	1930'lar
Membran kaplama	Sourirajan ve Loeb	1959
Membran aktarım modelleri	Kedem, Katchalsky, Lonsdale, Merten, Pusch, Sourirajan	1960-1970
Spiral sarımlı membranlar	Westmoreland, Bray	1965-1970
Hollow fiber ters ozmos membranları	Mahon, Hoehn ve Milford	1965-1970
İnce film kompozit membranlar	Codette ve Rozelle	1972

II. Dünya savaşı sonunda membranlar içme suyu arıtımında kullanılarak ilk uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Almanya ve Amerika'da büyük miktarda su temini yapan altyapı çöküntüye uğrayınca içme suyunun güvenilirliği tehlikeye girmiştir. Güvenilirlik testleri için kullanılacak filtrelerin araştırmaları ordu tarafından desteklenmiş ve bu sayede ilk üretici olarak Amerika'da Millipore firması kurulmuştur. Ardından Alman Sartorius ve Amerikan Millipore firmaları laboratuvar

ölçekli üretilen bu membranların endüstride kullanımına da öncülük etmiştir. Bu filtreler mikrofiltrasyonun ilk örneği sayılabilir ve endüstriyel olarak mikrofiltrasyonun kullanılması 1970'leri bulmuştur (Çizelge 2.1). İlk tesis Amerika Colorado'da 1987 yılında inşa edilen kapasitesi 225 m³/gün olan bir içme suyu arıtma tesisidir.

Membranların güvenilir ve seçici olmamaları ile yavaş ve pahalı olmaları onların ayırma proseslerinde yaygın biçimde kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu konuda son 30 yıldır yoğun olarak devam eden çalışmalar neticesinde membran bazlı ayırma sistemleri yaygınlaşmıştır. Loeb–Sourirajan hatasız, yüksek akılı, anizotropik ters osmoz membranı 1960'ların ilk yıllarında üreterek membran ayırma sistemlerinin laboratuvarlardan ticari prosesler haline getirilmesini sağlamıştır (Loeb & Sourirajan, 1962). 1960-1980 yılları bu teknolojilerde önemli bir değişim meydana gelmiştir. Orijinal Loeb-Sourirajan tekniği üzerine, arayüz polimerizasyonu ve çok tabakalı kompozit döküm ve kaplamayı içeren yüksek mekanik dayanıma sahip membranlar üretilmiştir. Bu proseslerin kullanımıyla şu anda bir çok ticari firma tarafından kullanılan 0,1 µm ve daha az kalınlığa sahip seçici tabakalar üretilmiştir. Membranların paketlenme metotları spiral sargı, ince boşluklu fiber, kapılar ve plak-çerçeve modüller içerisinde geliştirilmiş ve bu gelişmeler membranların stabilitesini artırmıştır. 1980 yılından itibaren de mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodiyaliz membranları dünya çapında büyük tesislerde üretilir olmuştur (Henis & Tripodi, 1980).

Çizelge 2.2 : Membran proseslerinin tarihsel gelişimi (Singh, 2006).

Membran Prosesi	Ülke	Yıl	Uygulama
Mikrofiltrasyon	ABD	1920	Laboratuvar kullanımı
Ultrafiltrasyon	Almanya	1930	Laboratuvar kullanımı
Hemodiyaliz	Hollanda	1950	Yapay böbrek
Elektrodiyaliz	ABD	1955	Tuz giderimi
Ters Ozmos	ABD	1965	Su tuzsuzlaştırması
Ultrafiltrasyon	ABD	1971	Makromoleküllerin yoğunlaştırılması
Gaz ayrımı	ABD	1979	Hidrojen kazanımı
Pervaporasyon	Almanya, Hollanda	1982	Organik çözücülerin dehidrasyonu
Çapraz akımlı mikrofiltrasyon	Avustralya, ABD	1980	Su arıtımı
Nanofiltrasyon	ABD	1986	Su yumuşatma
Elektrodeiyonizasyon	ABD	1987	Demineralizasyon

Son kırk yıl içerisindeki gelişmelerle membran prosesleri yaygınlaşmış, membran üretimi ucuz ve kolay bir hale gelmiştir. Bunun neticesinde de membran teknolojisi özellikle su geri kazanımı konusunda sıkça başvurulmuş yöntemlerden birisi haline gelmiştir (Çizelge 2.2).

2.2 Membran Proseslerin Sürücü Kuvvetlerine Göre Sınıflandırılması

Membranların filtrasyonun en önemli özelliği partikülleri moleküler boyutlarına göre ayırma özelliğidir ve farklı sürücü kuvvetlerinin kullanılmasıdır. Filtrasyonda sürücü kuvvet filtre boyunca oluşan basınç farklılığı iken, membranlarda basınca ek olarak sürücü kuvvet olarak konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık gradyanları da etkilidir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 : Membran ayırma prosesleri.

Membran Prosesi	İtici Güç	Retentat	Permeat	Ayırma Mekanizması
Mikrofiltrasyon (MF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut
Ultrafiltrasyon (UF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut
Nanofiltrasyon (NF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut / Afinite
Ters Osmoz (RO)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut / Afinite
Gaz Ayırma (GS)	ΔP	Gaz	Gaz	Afinite / Boyut
Pervaporasyon (PV)	ΔP	Sıvı	Buhar	Afinite
Sıvı Membranlar (LM)	ΔC	Sıvı	Sıvı	Kimyasal Özellik
Diyaliz (D)	ΔC	Sıvı	Sıvı	Boyut
Elektrodiyaliz (ED)	ΔE	Sıvı	Sıvı	Yük
Membran Distil. (MD)	$\Delta T, \Delta P$	Sıvı	Sıvı	Buhar Basıncı

Mikrofiltrasyon membranlar gözenek çapları ile sınıflandırılır. Gözenek çapı 0,1 ile 1 mikron arasındaki makromolekülleri ve askıda katı maddeleri ayırabilir, saflaştırabilir ve konsantre edebilir. Genellikle pigment boyaları içeren boya banyolarında ve bunların ardından gelen yıkama banyolarında kullanılır (Babu, Parande, Raghu, & Kumar, 1995). Mikrofiltrasyondan filtre edilemeyen kimyasallar boya banyosunda kalır. Tek başına (membran biyoreaktör gibi) kullanılabildiği gibi konvansiyonel su/atıksu arıtma sistemlerinde yardımcı ünite olarak ya da nanofiltrasyon ve ters osmoz sistemlerinde ön arıtım olarak kullanılabilir (Mulder, 2012). Üretiminde kullanılan başlıca malzemeler aşağıda verilmiştir.

- PES (Poli Eter Sülfon),
- PVDF (Poli Vinylidene Fluoride),

- PSf (Polisülfon),
- Poli Vinyliden Difluorid,
- Polikarbonat,
- Polipropilen,
- Poli Tetrafluoroetilen (PTFE)
- Zirkonyum Oksit
- Borosilikat camı
- Paslanmaz çelik vs.

Uygulama alanları aşağıda özetlenmiştir; (Mulder, 2012)

- Yarı iletkenlerde ultra saf su hazırlanması
- İçme suyu arıtımı
- Meyve suyu, şarap ve bira üretiminde durultma aşamasında
- Atıksu arıtımı
- Ön Arıtma

Ters osmoz membranları tek bir adımda iyonik bileşiklerin, hidrolize edilmiş boyaların ve yardımcı kimyasalların giderimini %90 oranında sağlar (Ramesh Babu ve diğ., 2007). Sodyum, klorür, kalsiyum ve sülfat gibi iyon boyutundaki maddeleri giderebilmektedir. Ters osmoz membranları genellikle % NaCl giderme verimi ile sınıflandırılır. Tıkanma konusunda hassastır. Genellikle TO membranları selüloz asetat ve aromatik poliamidlerden üretilir. Bu tip membranların basıncı yüksek ozmotik basınç farklılığından kaynaklandığı için uygulamaları sınırlıdır. 500 ile 1000 psi da olup çapraz akış hızı 20-100 cm/s dir (Naveed ve diğ., 2006).

2.3 Ultrafiltrasyon Membranları Ve Kullanım Alanları

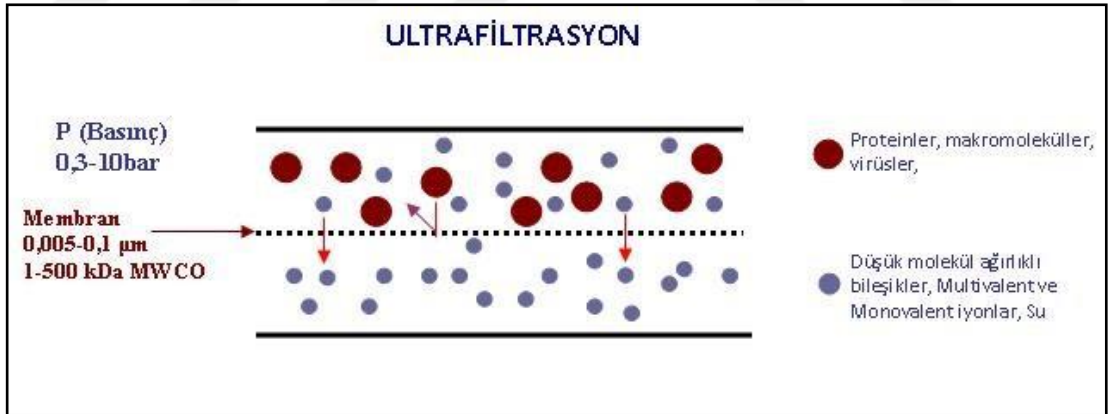
Ultrafiltrasyon membranları moleküler ağırlık engelleme sınırı ile sınıflandırılır (10000 veya 100000 MWCO gibi). UF membranları makromoleküller ve parçacıkları ayırır, koloidal silika, humik maddeler, protein ve virüsleri giderir. Fakat çözünmüş tuzlar, şeker, organik madde ve boya gibi kirletici maddelerin arıtımını tam olarak sağlayamaz. Genellikle %31 ile %76 arasında bir giderim elde edilir. Bu membran prosesi ters osmoz için bir ön arıtım sağlamak için (Ciardelli & Ranieri, 2001), biyolojik bir reaktörle birlikte (Mignani, Nosenzo, & Gualdi, 1999) ya da 1 ppm'den

daha az olan ağır metallerin azaltılması için kullanılır (Naveed, Bhatti, & Ali, 2006). UF membranları polimerik materyalden oluşur. Örneğin; polisülfon, polivinil klorür (PVC) vs. Ultrafiltrasyon prosesinin şematik gösterimi 'de verilmiştir. Kullanılan başlıca malzemeler aşağıda verilmiştir.

- Selüloz Asetat,
- Poliakrilonitril,
- Polisülfon,
- Polivinilidin Florür,
- Seramik Maddeler,
- Alüminyum Oksit,
- Zirkonyum Oksit

Ultrafiltrasyonun avantajları;

- Mikrop, bakteri, virüs ve tüm askıda katı maddeleri uzaklaştırması
- Kimyasal ilave edilmemesi
- Orijinal suyun kirlenme derecesi ne olursa olsun arıtılmış suyun kalitesi aynı kalır
- İşletme ve yönetiminin basit ve emniyetli olması



Şekil 2.1 : Ultrafiltrasyon membran görüntüsü.

Çoğu polimerler tubular geometriden ziyade, düz tabaka olarak kullanılabilirler. PSf, PES ve PVDF bu modülde çok kullanılanlardır.

1960'larda ve 1970'lerin başında ultrafiltrasyonun endüstriyel atıksu arıtımında yaygın olacağı düşünülüyordu.ancak beklenen gerçekleşmedi. Ultrafiltrasyon bu uygulama için pahalı olmakla birlikte, kanalizasyon hattına karışmadan önce noktasal kaynaklardan alınan küçük, konsantre atıklar için kullanılması uygundur. Ayrılacak olan bileşenlerin değeri maliyeti dengelemek için yeterliyse yine ultrafiltrasyon

kullanılır. Gıda endüstrisinde konsantreden yüksek değerli ürün üretiminde kullanılırken, elektronik endüstrisinde ultra saf su üretmek için kullanılmaktadır.

İlk büyük başarılı uygulama örneği otomobil fabrikalarında elektrokaplama boyalarının geri kazanımı ile olmuştur. Sonrasında, gıda endüstrisinde bir dizi önemli uygulamalar geliştirilmiştir. Özellikle ilki peynir üretiminde olmak üzere, elma ve meyve suları, bira ve şarap üretiminde gerçekleştirilmiştir.

1960'lı yıllarda otomobil firmaları boyamada büyük oranda elektrokaplama yöntemini kullanmaya başladılar. Boya çözeltisi yüklü boya partiküllerinden oluşan bir emülsiyondu. Durulama banyolarından çıkan su ise boyayla 3 fazlasıyla kirleniyordu. Boya emülsiyonuna ise yıkama sonrasında iyonik safsızlık bulaşıyordu. Her iki probleme çözüm olması için ultrafiltrasyon kullanıldı. Süzüntüde sadece iyonik safsızlıklar kalıyor, boya partikülleri konsantre kısmında birikiyordu. Sonrasında konsantre boyama tankına gönderilerek, süzüntüde yıkama suyuna eklenip suyla iyonik denge sağlanınca geri kazanılmış oldu.

İkinci olarak peyniraltı suyu ayırma işlemi, geleneksel peynir üretim sürecinde üretilen peynir suyundan yararlı protein elde etmek için hem ultrafiltrasyon hem de ters osmoz kullanır. Elma, armut, portakal ve üzüm suları ultrafiltrasyonla çöktürülerek elde edilir. Elma suyuyla ilgili bu prosesle çalışan 200 tesis kurulmuştur (Baker, 2004).

2.4 Nanofiltrasyon Membranları ve Kullanım Alanları

Nanofiltrasyon (NF) membran ayırma yöntemlerinde oldukça yeni bir prosestir. 1988 yılında “nanofiltrasyon” kelimesini ilk kullanan araştırmacı Eriksson'dur (Eriksson, 1988). Nanofiltrasyon terimi ultrafiltrasyon ve ters osmoz arası geçirgenliğe sahip bir membran filtrasyon terimi olarak literatüre geçmiştir. Fakat bundan önce de 1970 yılında Cadotte, ters osmoz membranının polietilenimin ve toilen diizosiyanattan yapılarak poliüre üretilebileceğini göstermiştir. NS100 adını verdiği bu membran, ters osmoz membranlarından birkaç açıdan farklı özellikte olduğunu görmüştür. Bu membran faz dönüşümü yöntemiyle selüloz asetat veya poliamid kullanılarak yapılmamış ilk membrandır. Dahası, arayüzey polimerizasyonu ile yapılmış ve yüksek tuz tutunumu sağlayan ilk membran özelliği taşımaktadır. Selüloz asetat ters osmoz membranları ile kıyaslandığında NS100 membranı, küçük organik moleküller için daha yüksek alıkoymaya ve daha yüksek su geçirgenliğine sahiptir (Petersen, 1993).

Reaktanlar farklı kombinasyonlarda kullanılarak, arayüzey polimerizasyonu ile daha yüksek akıya ve tuz tutunumuna sahip poliamid membranlar üretilmiştir. Riley ve çalışma arkadaşları, poliepiamin kullanarak iki adet polimerik membran geliştirmişlerdir. Ki bunların ikisi de ticarileştirilmiştir. Bir tanesi isophthaloyl klorit diğeri de, toilen diizosiyanattan kullanılarak üretilmiştir (Riley ve diğ., 1976; 1977).

Daha sonra, membranlar amin monomeri olan piperazini asit klorit ile kombinleyerek yapmışlardır. Bu da iyi bir tuz tutunumu sağlamıştır. Piperazin ve farklı oranlarda izophthaloyl klorit (IPC/trimesoyl clorit (TMC) ile oluşturulan membranlar deniz suyunun (%3,5 NaCl, 102 atm, 25 °C) ve acı suyun (%0,5 MgSO₄, 13,6 atm., 25 °C) test uygulamasını yapmak için kullanmışlardır. Bu deneylerin sonuçları Çizelge 2.4'te verilmiştir (Petersen, 1993).

Çizelge 2.4 : Faklı polipiperazinamid membranlarının akı ve alıkoyma verileri

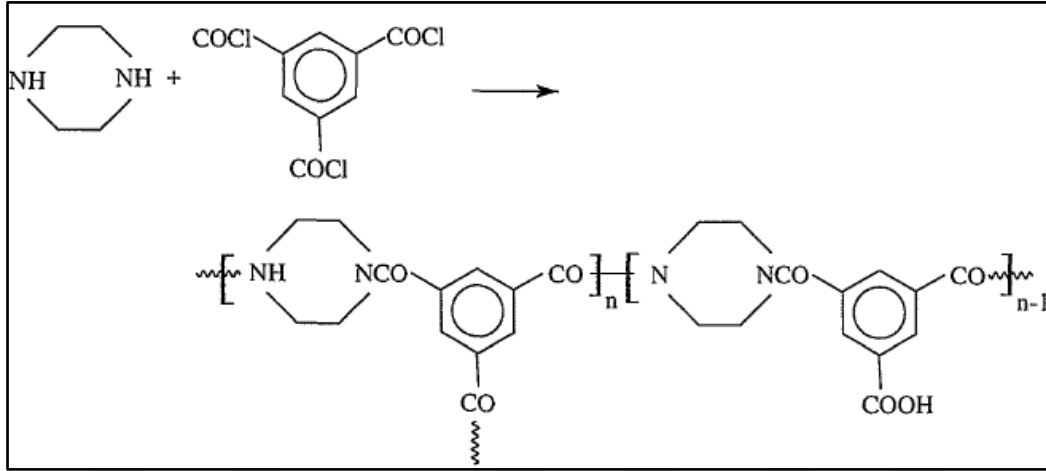
Akıl halojen		Deniz suyu*		Acı su**	
IPC fraksiyonu	TMC fraksiyonu	Akı, (m ³ /m ² .gün)	Tuz tutunumu (%)	Akı, (m ³ /m ² .gün)	Tuz tutunumu (%)
1	0	1	98	0,2	99,2
0,9	0,1	1,3	96	0,7	99
0,8	0,2	3	78	2,4	99,9
0,67	0,33	3,8	65	3,1	99,6
0,5	0,5	3,9	64	1,3	99,9
0	1	3,3	68	1,1	99,3

*NaCl: % gr. 3.5; ΔP: 102 atm.; T:25 C⁰

** MgSO₄: % gr. 0.5; ΔP: 13.6 atm.; T: 25 C⁰

Sadece piperazin ve trimesol kloritten yapılan membranlar monovalent anyonlar (klorit) için düşük alıkoyma, bivalent anyonlar (sülfat) için de yüksek alıkoyma özelliği gösterirler. Fakat monovalent katyonlar (sodyum) veya bivalent katyonlar (magnezyum) için herhangi bir fark gözlenmemiştir. Bu durum NS300 membranında tespit edilmiştir. Bu membran anyonlar için seçici olarak adlandırılır ve bu durum polipiperazin üst tabakasının negatif olarak yüklenmesi sonucu oluşur. Cadotte göre, bu negatif yüklenme akıl kloritlerin karboksil gruplar üzerine parçalı hidrolizi sonucu oluşabilir. NS300'ün kimyasal biçimi Şekil 2.2'de verilmiştir. FilmTec'in NF40 membranı, Nitto-Denko'nun NTR7250 membranı ve Toray'ın UTC20 ve UTC60 gibi

bazı ilk yapılan NF membranları, NS300 membranına benzer şekilde üretilmiştir (Petersen, 1993; Kurihara ve Himeshima, 1991).



Şekil 2.2 : NS300 membranının kimyasal formu: piperazin ve trimesol klorit (Petersen, 1993)

Sadece Cadotte değil, Jonsson ve Kurihara 70’lerde ve 80’lerin başında şuan NF olarak bilinen karakterizasyona sahip membranları tanımlamışlardır (Jonsson, 1975; 1990; Kurihara ve diğ., 1985). Bu membranları, “açık”, “orta sıkılıkta” veya “düşük basınçlı” ters osmoz membranlar olarak sınıflandırmışlardır. Bhattacharyya, Tsuru ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanan yüklü ultrafiltrasyon membranlarının nanofiltrasyon membranı sınıfında olduğunu Jitsuhara ve Kimura yaptıkları tuz tutunumu çalışmalarıyla göstermişlerdir (Bhattacharyya ve diğ., 1974; Tsuru ve diğ., 1985; Jitsuhara ve Kimura, 1983). Nanofiltrasyon membranları, su arıtımı, yiyecek ve tekstil endüstrileri ve maden endüstrisi gibi birçok alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Birçok üretici nanofiltrasyon membran üretimine geçmiştir. Çizelge 2.5’te, üreticilerin kullandığı membran materyalleri ve modül konfigürasyonları verilmiştir (Maaskant ve diğ., 1996).

Pratik olarak ele alındığında, NF membrana uygulanan basınç genel olarak UF membrana uygulanandan daha yüksektir, ancak RO membrana uygulanandan da daha düşüktür. NF UF ve RO membrandan ayırma mekanizması ile de farklılık gösterir (Çelebi, 2017).

Çizelge 2.5 : Nanofiltrasyon membran üreticileri, membran materyalleri ve konfigürasyonları

Üretici	Membran materyali	Konfigürasyon
Advanced Membrane Technology	SPSf/kompozit	Spiral sargılı
Celfa	CA/ PA-PSf kompozit	Düz tabaka
Desalination Systems	CA/PA	Spiral sargılı
Dow	PA	Spiral sargılı
Fluid Systems	CA/PA	Spiral sargılı
Hoechst	CA/PES	Düz tabaka / Spiral sargılı
Hydranautics	Kompozit	Spiral sargılı
Membrane systems Kiryat Weizmann	Kompozit	Düz tabaka / Spiral sargılı/ tübular
Millipore	PA	Düz tabaka / Spiral sargılı
North Carolina SRT	Çeşitli materyaller	Düz tabaka
NWW Acumem	PSf	Spiral sargılı
Osmonics	CA/PA/belirli polimerler	Spiral sargılı
Osmonta	Kompozit	Düz tabaka / Spiral sargılı / tübular
PCI	Bazı polimerler, seramik	Tübular
Sempas	PSf/PA	Spiral sargılı
Stork Friesland	PA	Tübular
TechSep	Zirkonyum	
Toray	PA, PES	Spiral sargılı
Tri-Sep	PA	Spiral sargılı
US Filter SCT	Titanyum	Tübular
Wheelabrator	PVDF/PSf/PAN/Seramik	Tübular
X-Flow	PES	Spiral sargılı

Membran materyal: CA: selüloz asetat, PA: poliamid, PAN: poliakrilonitril, PES: polietersülfon, PSf: polisülfon, PVDF: polivinildenflorit, SPSf: sülfonlanmış polisülfon (Petersen, 1993).

Temel olarak iki önemli özellik ile bu farklılık belirlenebilir (Li ve diğ., 2008; AWWA Manual, 1999):

1. Por çapları 0,5 ile 2 nm arasında değişir. Bu da ortalama 50-500 g/mol MWCO'ya denk gelir. Dahası, bu molekül boyutundan daha büyük boyutlara sahip olan bileşiklerde de başarılıdır.
2. NF membranlar hafif olarak yüklü yüzeye sahiptirler. Çünkü porların çapı, iyonların çapından daha geniş olan bir büyüklük dizilişinden daha azdır. Bu etki farklı valanslara (temel olarak bivalent iyonlar) sahip iyonları ayırmada kullanılabilir.

NF prosesi ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasında olduğundan dolayı, H₂O'yu ve tuzu ayıran transfer mekanizması taşınım ve/veya difüzyon yoluyla olabilir. İlk mekanizma, yani difüzyon tipi olan mekanizma ters osmoz ile benzerdir ve akıdan, çözücünden ve basınçtan bağımsızdır. Sadece membranın iki yüzeyinde olan tuz konsantrasyonu gradyanına bağlıdır. İkinci mekanizma ise yani taşınım mekanizması, membran içindeki çözücünün sulu çözelti içindeki seçici kuvvetine bağlıdır (AWWA Manual, 1999). Yeni trend olan ayırma yöntemi ise hidrate çözünenlerin transport sırasında kısım kısım yada tamamen dehidrasyonudur (Richards, 2013). Basit olarak tanımlanırsa, hidratasyon kabuğundaki su moleküllerinin sayısını azaltmak için bir iyonun geçmesine izin vermek için gerekli olan enerjidir, bundan dolayı daha çok süzme prosesine benzerdir (Tansel, 2012). Ultrafiltrasyon ve ters osmoz ile kıyaslandığında, nanofiltrasyon anlatılması ve tanımlanması her zaman zor bir prosestir. Ancak, teknolojinin hızlı ilerlemesinin faydalarına rağmen bu transport ve ayırma mekanizmaları tamamen açığa çıkarılamamıştır.

Artık daha yüksek bir atık kalitesi elde etmek için, çoğunlukla fizikokimyasal proseslerin ardından membran sistemleri kullanılmaktadır. Ayrıca, çok su tüketen endüstrilerin su geri kazanımındaki potansiyelinin daha yüksek olduğu bilindiğinden membran teknolojileri, su geri dönüşümü sağlayarak işletme maliyetlerini ve su tüketimini azaltmakta ve konvansiyonel arıtma proseslerine bir alternatif olarak görülmektedir. Basınç sürücülü sistemlerden ters osmoz ve nanofiltrasyon yüksek kaliteli su üretmek için giderek daha çok kullanılmakta ve çeşitli alanlara uygulanmaktadır. Örneğin; ilaç endüstrisi atıksuyu (Ravikumar, ve diğ., 2014; Sunve diğ., 2011; Ternes ve diğ., 2002; K. Y. Wang & Chung, 2006; K. Y. Wang, Xiao, & Chung, 2006), endokrinolojik olarak aktif bileşiklerin (Schäfer ve diğ., 2003),

pestisitlerin (Kiso ve diğ., 2002), arseniğin (Uddinve diğ., 2007), süt ve gıda endüstrisi atıksuyu (Salehi, 2014), kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi atıksuyu (Gonder, Arayıcı, & Barlas, 2011; Mänttäre, Viitikko, & Nyström, 2006), tekstil endüstrisi atıksuyu (Buscio ve diğ., 2015; Kim ve diğ., 2005; Li & Halaszynski, 2014; Tahri ve diğ., 2012) arıtımında ve geniş çeşitlilikte yeni uygulamalarda kullanılmaktadır (Heve diğ., 2014).

2.5 Modül Tipleri

Ultrafiltrasyon membranları için modül tipleri şu şekilde sıralanabilir;

Spiral Sargı Modüller; Besleme şartları uygun olduğu zamanlarda tercih edilebilecek en iyi konfigürasyondur. Tasarımı basit olarak temelde süzüntüyü taşıyan tüpün etrafına membran sarılı olmasıdır. Bu model düşük değerlerde çalışır ve kolay tıkanabilir. Standart besleme aralığı sadece 0,25 – 0,50 mm genişliğindedir. Besleme bulanıklığı 1 NTU'dan az olmalıdır.

Plaka Çerçeve Modülü; Bu modülde membranlar düz iki tabaka arasına sandviç şeklinde konmuştur. İç kısımdaki tabaka gözenekli ve süzüntü için akım kanalları mevcuttur. Besleme kanalları 0,3 – 0,75 mm arasında olmalıdır. Yüksek viskoziteler daha büyük kanal gerektirmektedir. Ticari tabaka-çerçeve üniteler genellikle paralel olarak ve membranlar yatay monte edilmiş olarak kullanılmaktadır. Besleme suyu basıncı genellikle 5 ila 20 bardır.

Tübular ve Hollow-fiber Modülleri; Silindirik membranlar boru çapı baz alınarak gruplara ayrılabilirler.

Hollow-fiber: 0;5-2,5 mm arası.

Dar boru tüpleri: 3-8 mm arası.

Geniş boru tüpleri: 10-25 mm arası.

Hollow-fiber membranlar ayrı ayrı lifler halinde bir kartaşa bağlanmış şekildedir. Boru ya da tüp şeklinde denilebilecek membranlar bir destek içine yerleştirilmiş borular ya da tek boru şeklinde tasarlanmıştır. Normalde besleme tüp boşluğundan dışarıya doğru yapılmaktadır. Ancak bu şeklin birkaç istisnası vardır. Bu modüllerde membranlar gözenekli tüpün dış yüzeyine kaplanır. Ve besleme bu kez dış taşıyıcı ile membran arasından yapılmaktadır. Besleme boşluğu, beslemeye bulunan en büyük partikül çapına göre ayarlanmalı iken tüp iç çapı ise bu partikül çapının en az 10 katı olmalıdır. Yüksek akı için yüksek enerji tüketimi, büyük hacimli olması ve düşük yüzey/hacim

Yekpare Tübular Modül; İnorganik UF membranlar (gözenek çapı $< 0,1$ mikron) tübular, disk veya bal peteği biçimindeki modüllerde kullanılabilir. Yekpare modüldeki avantaj geniş yüzey ile birlikte yüksek mekanik dayanıklılık sağlamasıdır. Bu kısmen alumina membranların, kırılmayı önlemek için dikkatli taşıma ve yüksek fiyat/membran alanı oranı gibi belirgin problemlerinin halli demektir.

2.6 İnce Film Kompozit Membranlar ve Kullanım Alanları

14

gerçekleştirilir. Alt tabaka ince filme mukavemet sağlar ve yüksek basınç uygulamalarında membranın sağlamlığını artırır (McCutcheon & Elimelech, 2008). Her iki tabaka (alt tabaka ve ince film tabaka) mekanik dayanım, stabilite ve performans açısından birbirinden bağımsız olarak optimize edilebilir. Bu TFC membranlara önemli bir avantaj sağlamaktadır. Buna rağmen membran ayırma verimliliğine karar verirken ince filmin özellikleri esas önemli faktörlerdir (M. Liu, Yu, Tao & Gao, 2008). Bunların yanında bu membranların tıkanmaya karşı hassas olması, bazı belirli uygulamalarda ve işletme koşullarında kireçtaşı oluşumu görülmesi dezavantajlar olarak karşımıza çıkar.

TFC membranların hazırlanması için plazma polimerizasyon, daldırma ile kaplama, ışık polimerizasyonu, foto-aşılama, elektron ışınları radyasyonu, arayüzey polimerizasyonu gibi farklı teknikler bulunmaktadır (X.Z. Wei ve diğ., 2008). Bunlardan en yaygın olan teknik ise arayüzey polimerizasyonudur. Bu teknikte, ince film, her biri birbiriyle karışmayan bir çözücü içerisinde çözülen ve ara yüzeyde polimerizasyon reaksiyonu veren iki monomerin reaksiyona sokulmasıyla alt tabakanın üzerinde üretilir. Bu şekilde oluşturulan TFC membrana nihai yıkamadan önce ısıl işlem uygulanır (sertleştirilir). İnce filmin kimyasal yapısını sülfonlanmış polisülfon, polietilen oksit, polivinil alkol, sülfonlanmış poli(ftalazinon eter sülfon keton) ya da kitosan türevleri, poliamid üretan gibi mevcut alternatifler araştırılmış olmasına rağmen çoğunlukla poliamid (PA) teşkil eder (Saha & Joshi, 2009). PA ile üretilen bu membranların asimetrik membranlarla kıyaslandığında besleme suyunun içeriğindeki kloru daha yüksek oranda tolere ettiği görülmüştür. Çoğu durumda tercih edilen diaminler m-fenilendiamin (MPD), piperazin (PIP) ve asit klorit olarak da trimesoil klorittir (TMC).

Saitua ve diğ., (2005) doğal olarak kirlenmiş yeraltı sularından spiral sargılı TFC poliamid NF membran (NF-300) kullanılarak kurulan pilot ölçek tesis ile As (V) giderimi incelenmiştir. Membran hem yapay olarak kirlenmiş olan yeraltı suyu hem de doğal olarak kirlenmiş yeraltı suyu için aynı seçiciliği göstermiştir (Saitúa, Campderrós, Cerutti, & Padilla, 2005).

Song ve diğ., (2005) çalışmasında aktif tabakanın arayüzey polimerizasyonu ile üretildiği, poliamin (PPD; p-fenilendiamin), MPD (m-fenilendiamin) ve PRP (piperazin), yüzey aktif madde distile suda çözünmüştür. Diğer çözücü ise trimesoil klorit (TMC) hekzanda çözünmüştür. Polisülfon/Sülfonlanmış polisülfon membranlar

üretimiştir. Pekin yeraltı suyunda yapılan yumuşatma denemelerinde PPD/TMC membranları daha yüksek bir giderim verimi sağlarken PRP/TMC membranlarında daha yüksek bir akı elde edilmiştir. Yine bu membranlarla Yueyang Petrokimya Şirketi adipik asit tesisinin arıtılmış iki tip atıksuyunda denemeler yapılmıştır. Biri yüksek konsantrasyonda amonyak tuzu ve nitrit içermekte, pH'sı 2-3 olup diğer atıksuyun pH değeri 7,5'tur ve kanalizasyondan alınmıştır. PPD/TMC membranları daha yüksek bir tuz giderim verimine sahip iken PRP/TMC membranları daha yüksek bir akıya sahiptir. Yeraltı suyu iletkenliği $1,25 \text{ m}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $3,2 - 13,2 \text{ Lm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ akı değeri ile net desalinasyon oranı %84-93'e ulaştı. Adipik asit tesisinden gelen nitrit ve amonyak tuzları içeren atıksuda $0,8-2,5 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ akıyla iletkenlik 3/5 oranında düşürüldü (Song, Liu, & Sun, 2005).

Lin ve diğ. (2014), CBZ, triklosan, IBU, sülfadiazin, sülfametoksazol ve sülfametazin dahil olmak üzere 6 adet farmasötik ve kişisel bakım ürünlerinin (FKBÜ) giderimi için poliamid TFC olan bir tane TO (XLE) ve iki tane NF (NF90 ve NF270) membranını kıyaslamıştır. FKBÜ gideriminde XLE membranı çözelti pH'sından etkilenmeden %90-100 oranında giderim sağlanmıştır. NF90'da elektrostatik itme ve boyut farkıyla tutma sinerjik bir şekilde etki edince, giderim ph'nın artması ile artmıştır. NF270'te elektrostatik itme baskın mekanizma olarak işlemiştir ve pH 8'den 10'a yükseldiğinde triklosan giderimi arttığı gözlenmiş, ve bu teori doğrulanmıştır (Lin, Chiou, & Lee, 2014).

2.7 İnce Film Nanokompozit Membranlar

Karbon nanotüpler (KNT) tek duvarlı ya da çift duvarlı (10-100 karbon kabuğundan oluşabilir) olarak üretilir. Yüksek mekanik dayanıklılık, yüksek kuvvet-ağırlık oranına, yüksek uzunluk-çap oranına, yüksek ısıl dayanıklılık, iç yüzeylerinde düşük sürtünme, oldukça kesin çapa sahip olma gibi birçok üstün özellikleri bulunmaktadır (Aroon ve diğ., 2010; Bruggen, 2012). Hatasız bir karbon nanotüpün hidrofobik iç yüzeyindeki sürtünmesiz akış aquaporin'in akışıyla karşılaştırılabilecek kadar fazladır (Hummer, 2011). Bunun dışında dizilmiş karbon nanotüpler de vardır. Bu tarz membranlarda KNT'ler arasındaki boşluklar öyle bir biçimde doldurulmuştur ki akış sadece KNT'nin iç yüzeyinden sağlanmaktadır. Dizilmiş 7 nm çapında KNT'ler kullanılarak üretilen bir membrandaki su akısı polistiren bir membrandaki su akısından

4-5 kat daha fazladır (Majumder, 2005). Fakat bu membranların üretimi hem zor, hem de gözenek yoğunlukları kısıtlıdır.

Goh ve diğ. (2012) yaptıkları çalışmada çift duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKNT) poliimid içi boşluklu membranlar üzerindeki etkisini incelemiştir. Ürettikleri membranlarda, gaz ayırımında ve geçirgenlik özelliklerinde artışlar izlenmiştir.

Aroon ve diğ. (2010) işlem görmemiş ÇDKNT'lerin poliimid membranlar üzerindeki etkisini araştırmışlardır. İşlem görmemiş ÇDKNT'ler membranlara eklendiğinde gaz ayırım faktöründe iyileşme gözlenirken geçirgenlik özelliğinde ise düşme gözlemlenmiştir. Ayrıca ÇDKNT konsantrasyonu arttıkça, camsı geçiş sıcaklığında da artış izlenmiştir.

Ayrıca su ve atıksu arıtımı için üretilmiş olan membranlarda KNT'yi kullanmadan önce nanoparçacıkların toksik oluşunu da göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Son olarak kullanılacak nanoparçacık oranı en iyi performansı en uygun maliyetle sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır.

Ge ve diğ. (2011) iyileştirilmiş gaz geçirgenliği elde etmek için ÇDKNT/PES nanokompozit membran üretmişlerdir. Elde edilen verilere göre ÇDKNT'lerin CO₂ ile kuvvetli etkileşim içerisinde olduğu ve CO₂/N₂ gaz ayırımı için kullanılabilir olduğu gözlemlenmiştir.

Shawky ve diğ. (2011) su arıtımında kullanılmak üzere doğal poliamidlerle KNT/polimer nanokompozit membran üretmişlerdir. Ürettikleri membranlarda ÇDKNT'ler poliamid kaplama içerisinde düzgün bir dağılım göstermiş ve membranların Young modülü, tokluk değerlerini iyileştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca organik madde ve tuz giderimini de 1,67 ve 3,17 oranında iyileştirme gözlemlenmiştir.

Wang ve diğ. (2015) bovin serum albumin (BSA) ve humik asit (HA) giderimi için modifiye edilmiş polivinilbutiral (PVB) polimeri ve oksitlenmiş ÇDKNT kullanarak ıslak çekme yöntemiyle ince boşluklu membran üretmişlerdir. Sonuçlar oksitlenmiş ve modifiye edilmiş PVB'nin yüzey hidrofiliğini ve saf su geçirgenliğini iyileştirirken, BSA giderimini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca bu membranların mekanik dayanımlarının saf membranlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Zhang ve diğ. (2014), PVPDF/perfluorosulfonik asit (PFSA)/oksitlenmiş ÇDKNT kullanarak ıslak çekme yöntemiyle ince boşluklu membran üretmişler ve PFSA ve oksitlenmiş ÇDKNT'nin oluşturduğu sinerjinin etkilerini incelemiştir. PFSA

eklenmeyen membranların morfolojileri diğerlerine göre farklılık göstermiştir. Ayrıca oksitlenmiş ÇDKNT eklenen membranların akısı, belirli bir ÇDKNT konsantrasyonuna kadar iyileşme göstermiştir. Üretilen membranların mekanik dayanımlarında da bir iyileşme izlenmiştir.

2.7.1 Halloysit nanotüplerinin nanokompozit membran üretiminde kullanılması

Literatürde Halloysit nanotüpleri (HNT) kullanılarak yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır. HNT'ler kullanarak Nanofiltrasyon seviyesinde membran üretimini anlatan iki adet makale bulunmaktadır. Bu makalelerde NF membranı üretimi evre dönüşümü yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

Zhu ve diğ. (2014) HNT'yi sodyum 4-stirensülfonat ile modifiye etmişlerdir. Bu modifiye HNT'leri de farklı konsantrasyonlarda evre dönüşümü yöntemi ile hibrit negatif yüklü PES NF membranı üretmişlerdir. Hibrit membranlar saf membranlara göre oldukça hidrofilik bulunmuştur. Akıları membran içindeki modifiye HNT konsantrasyonu arttıkça artarken, %96,5 tuz giderimi de elde etmişlerdir. Çalışmacılar elde edilen bu hibrit membranın tuzsuzlaştırma, tekstil atıksuyu arıtımı ve atıksu arıtımında kullanılabileceğini önermişlerdir.

Zeng ve diğ. (Zeng ve diğ., 2016), evre dönüşümü yöntemi ile atıksulardan tehlikeli materyalleri gidermek için NF membranı üretmişlerdir. HNT'leri 3-aminopropiltrietoksilan (APTES) ile modifiye edip farklı yüzdelerde PVDF polimerleri içine karıştırmışlardır. Elde ettikleri membranların hidrofilikliği artmıştır. Membran yüzeyi ve boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler sayesinde de %3 A-HNT içeren PVDF membranının boya giderimini %94,9'a kadar yükselttiğini raporlamışlardır. Ayrıca, ağır metal iyonlarının giderim oranının yüksekliğinde, HNT'nin adrospsiyon kapasitesinin de katkısı olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Literatürde arayüzey polimerizasyonu tekniği kullanılarak HNT katkılı nanokompozit NF membranı üretim örneği bulunmamakla birlikte, iki adet HNT kullanılarak üretilen ince film nanokompozit ileri osmoz membran çalışması yer almaktadır.

Ghanbari ve diğ. (Ghanbari ve diğ., 2015) arayüzey polimerizasyon tekniği ile farklı konsantrasyon- lardaki HNT'leri ekleyerek ileri ozmos membranı üretmişlerdir. Elde edilen membranların, NaCl giderimleri incelendiğinde %0,05 HNT oranı içeren TFN membranların en iyi performansı göstermiştir. Membranların tıkanma potansiyelleri

incelendiğinde ise, yine aynı orandaki TFN membranı en iyi performansı göstermiştir. Sonuç olarak %0,05 HNT içeren membranın konvansiyonel membrana göre tıkanmayı daha çok önlediği görülmüştür. Yine Ghanbari ve diğ. (Ghanbari ve diğ., 2016) başka bir çalışmada ara yüzey polimerizasyonu ile ileri ozmos TFN membranı üretilmiştir. Yine %0,05 HNT içeren TFN membranının en iyi performansı gösterdiği bulunmuştur.

2.8 Birleşik Membran Sistemleri Uygulamaları

Araştırmacılar, birleşik membran tabanlı proseslerin, heterojenliği nedeniyle oldukça zararlı olan tekstil atıkları gibi kompleks atıkların ve boyalar, tuzlar ve yardımcı kimyasallar gibi karmaşık ve geri dönüşümlü unsurların varlığı için son derece elverişli olduğunu iddia ediyorlar (Dasgupta ve diğ., 2015). Tekstil endüstrisinde yüksek miktarlarda malzeme ve enerji tüketilmekte ve arıtma için hibrit sistemler tercih edilmektedir. Bunun sebebi çevresel uyumu sağlamak, enerji ve malzeme maliyetini düşürmek ve en önemlisi proses birimlerine gelecek şok yükleri hafifletmektir (Pophali, Kaul, & Mathur, 2003; B. Van der Bruggen, Curcio, & Drioli, 2004). Bu hibrit proseslerin seçicilik ve etkinliği, birbirlerini tamamlama özellikleri ve diğer arıtma tekniklerinin kombinasyonu ile uygun bir şekilde arttırılabilir (Aouni ve diğ., 2009; Ellouze ve diğ., 2012). Kirleticilerin uzaklaştırılması, su ıslahı ve giderilemeyen boya ve yardımcı kimyasalların geri kazanılması da dahil olmak üzere, tekstil atıklarının arıtımının çeşitli yönlerine değinen iki veya daha fazla arıtma tekniği içeren birleşik membran sistemleri aşağıda özetlenmektedir.

Gozálvez-Zafrilla ve diğ. (2008) pilot ölçekte doğrudan NF ve UF/NF konfigürasyonu çalışmıştır. NF membranları: NF90, NF200 ve NF270 olan düz levha modülleridir. Kirlenme eğilimi deneyi için NF90-2540 spiral sargılı modül kullanılmıştır. Sistem çıkış KOİ'si 200 mg O₂/L, TDS değeri 5000 mg/L olan pamuk ip fabrikası son proses çıkışı atıksuyuyla beslenmiştir. UF ön arıtmada %40 KOİ giderimi olurken, NF'te %99 KOİ giderimi başarılmıştır. Maksimum %95-97 dolayında tuz giderimi elde edilmiş, NF90'da süzüntü iletkenliği < 500 µS/cm olmuştur. Akı eğilimine bakacak olursak şöyle bir eşitlik karşımıza çıkmaktadır: J (NF270) > J (NF200) > J (NF90). UF ön arıtma kullanıldığında NF süzüntü akısında %50 artış olmuştur.

Alcaina-Miranda ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada UF/NF konfigürasyonunu kullanmışlardır. UF membranı MWCO değeri 1 kDa olan spiral sargı polietersülfon

(PES), NF membranı iki adet ticari spiral sargı; NF270 ve Duraslick NF membranlardır. Besleme suyu olarak tekstil terbiye endüstrisi ham çıkış suyudur. NF’te yüksek oranda renk, KOİ ve bulanıklık giderimi, NF270’te %71 oranında tuz giderimi, Duraslick NF’te %54 iletkenlik indirgeme sağlanmıştır. En yüksek akı UF’te pH 11’de elde edilmiş, pH’ın NF akısına bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. NF270 akısı > (%30) Duraslick NF akısı şeklinde bir sonuç bulunmuştur.

Amar ve diğ. (2009) NF, RO membranları kullanarak önce üçüncül arıtma ile NF/RO sistemini sonra ise UF/NF ile UF/RO konfigürasyonlarını kıyaslamıştır. NF membranları düz levha HL ve spiral sargı HL2514TF (MWCO: 150-300 Da)’dır. RO membranı ise AG2514TF olup hem yatay akış hem çapraz akış konfigürasyonu çalışılmıştır. Kot kumaşı boyama fabrikası ham çıkış suları sisteme verilmiştir. Sonuçlara gelindiğinde NF süzöntü kalitesinin nispeten yüksek olduğu, KOİ < 90 mg/L, %60 TDS giderimi 9 bar üstünde ve süzöntü sertliği: 70 mg/L olduğu bulunmuştur. Süzöntü akısı içeren elde edilen bit eşitlik şöyledir; 11 bar basınçta: %9 süzöntü verimi (NF) < %4 süzöntü verimi (RO).

Aouni ve diğ. (2012) UF/NF konfigürasyonu çalışmıştır. TMP aralığı UF için 2-7 bar, NF için 4-15 bardır. NF membranları ticari NF200 ve NF270, UF membranları MWCO değeri 10 kDa ve 1 kDa olan PES membranlar tercih edilmiştir. Everzol Black, Everzol Red ve Everzol Blue reaktif azo boyalardan oluşan sentetik bir çözelti ile tekstil endüstrisi yıkama banyoları ham çıkış atıksuyu besleme suyu olarak kullanılmıştır. KOİ’de %80-100, iletkenlikte %80 ve renkte >%90 (NF) giderim elde edilmiştir.

2.9 Fotokatalitik Arıtma Teknolojileri

Kirleticilerin sıvı ve gaz ortamlarda fotokatalitik gideriminde yaygın olarak kullanılan ucuz, inert, nontoksik, ve etkili bir fotokatalizör olan TiO₂’in (Carp ve diğ., 2004; Kabra ve diğ., 2004) adsorbent özellikli destek maddeleri üzerine kaplanması amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır (Chong ve diğ., 2010). Bu şekilde hem fotokatalizörün ortamdan uzaklaştırılması kolaylaştırılarak arıtma sürecinin maliyetini önemli ölçüde azaltabilir (Shan ve diğ., 2010) hem destek maddenin adsorbent özellikleri nedeniyle kirleticilerin fotokatalitik reaksiyonlarda rol alan ve ortamda çok fazla yayılmadan tükendikleri bilinen hidroksil radikalleriyle temasları artırılarak giderim verimlerini iyileştirilebilir (Minero ve diğ., 1992). Bu tip destek malzemeler arasında çokça

araştırılmış olanlar zeolitler ve aktif karbondur. Özellikle zeolit yapısının aktif olarak elektron alıcı ya da verici olarak görev alarak fotokatalitik reaksiyonlarda giderim verimi artırmada rol aldığı bilinmektedir (Corma & Garcia 2004).

İstenilen boyutlarda TiO_2 nano-parçacıklarının kontrollü sentezlenmesinde ve çeşitli yüzeylerin TiO_2 ve TiO_2 kompozitleriyle kaplanmasında en fazla tercih edilen yöntemlerden biri sol-jel yöntemidir (Li ve diğ., 2005; Sonawane ve diğ., 2004; Xu ve diğ., 2002; Yu ve diğ., 2001). Bu yöntemde, titanyum izopropoksit gibi alkoksit bir başlatıcının genellikle sulu ortamda hidrolizi sonucunda kolloidal süspansiyon oluşturulur. Bunu takip eden kondansasyon ve jelleşme reaksiyonlarıyla metal oksit ağından oluşan bir jel elde edilir. Ortamdan sıvıyı uzaklaştırmak için jel kurutulur ve son adımda da kuru malzeme kristalin metal oksit elde edilmesi amacıyla yüksek sıcaklıklarda sinterlenir (Wright & Somerdijk 2001). Sol-jel yönteminin en önemli avantajları arasında, karmaşık ekipmanlara ihtiyaç duyulmadan, reaksiyon koşullarının kolaylıkla kontrol edilerek çeşitli özellikte ve büyük miktarlarda malzemelerin elde edilebilmesidir.

TiO_2 'nin destek malzemeleri üzerinde kaplanmasıyla ilgili çalışmalarda son yıllarda dikkat çeken bir uygulama akışkan yatak (fluidized bed) uygulamasıdır. Bu uygulamada TiO_2 'nin kaplandığı destek malzeme boncukları, genellikle reaktörün yan tarafından ya da altından verilen su ya da gaz akışıyla beraber reaktör içinde "havalandırılıp" reaktör içinde yatağın akması sağlanır ve böylece hem TiO_2 'nin askıda uygulandığı sistem taklit edilir, hem de TiO_2 'nin desteklenmiş olarak kullanılmasının avantajlarından da yararlanır. TiO_2 'nin akışkan yatak reaktördeki uygulamalarıyla ilgili yapılan çalışmaların birçoğunda genellikle kuartz kum ya da sinterlenmiş cam gibi, zeolitlere nazaran daha düşük yüzey alanı olan ve kirleticileri adsorplama özelliği daha düşük olan malzemeler kullanılmıştır (Haarstrick ve diğ., 1996; Kanki ve diğ., 2005; Pozzo ve diğ., 1999 -2011). Daha yüksek kapasiteli adsorbent özelliği olan destek malzemelerinin TiO_2 ile akışkan yataklı reaktörde kullanımına örnek çalışmalarda ise farklı aktif karbon türleri yaygın olarak denenmiştir (Baek ve diğ., 2012, 2013; Mungmart ve diğ., 2011; Wang ve diğ., 2009; Yoon ve diğ., 2012). Aynı şekilde mezopor ve mikroporlara sahip olan daha gelişmiş adsorplama kapasitesi olan sentetik zeolit kürecikleri de TiO_2 için destek amaçlı kullanılabilir. Zeolitlerin akışkan yataklı reaktörlerde özellikle adsorpsiyon ve ozonla ileri oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak uygulamalarıyla alakalı çalışmalar

yapılmış olup (Homem ve diğ., 2006; Jovanovic ve diğ., 2014; Sano ve diğ., 2007), farklı boyutlardaki zeolit küreciklerinin “akabilme” (fluidization) davranışları iyi bilinmektedir. Ancak bilğimiz dahilinde henüz TiO₂ ile kaplanmış zeolitlerin akışkan yatak olarak uygulandığı çalışmalar literatürde bulunmamaktadır.

2.10 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Membran Teknolojisi

Tekstil endüstrisi gün geçtikçe gelişen sanayilerden biri olup yüksek debilerde ve farklı kimyasal içerikli atıksuların oluşmasına neden olur. Tekstil sanayi doğal ve sentetik elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsar. Tekstil sanayi kullanılan elyaf türüne göre başlıca 3 kısma ayrılır.

- Pamuklu Tekstil Sanayi
- Yünlü Tekstil Sanayi
- Sentetik Tekstil Sanayi

Ayrıca bu endüstri çok miktarda su kullanılan bir endüstridir. Bunun sonucunda kirlilik yükü çok yüksek, günlük ve mevsimsel olarak karakterizasyonu çok değişen atıksular oluşmaktadır. Orta boyut kapasiteye sahip bir tekstil fabrikasında günlük su tüketimi 2000-3000 m³ dür. Dünya genelinde, 2004-2005 yıllarında 652000 ton olan boya son yıllarda 900000 ton ve üzeridir. Yıllık boya ihtiyacı her yıl %6.5 artış göstermektedir (Neamtu, M. ve diğ., 2004)

Su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak kirliliğin küçük bir kısmını oluştursa bile istenmeyen bir durumdur. Boyar maddeler içerisindeki organik ve inorganik formdaki birleşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, atıksuların özellikleri de farklılık gösterir. Tekstil boya konsantrasyonunun 1 mg/L’den düşük olması halinde dahi atıksu gözle görülebilecek bir kirletici olarak su içerisinde ışık geçirgenliğini engellemekte ve sudaki tür çeşitliliğini azaltmaktadır. Ayrıca bazı sucul organizmalarda biriken boyar maddeler toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelmesine neden olur. Bu yüzden renk giderim prosesleri ekolojik açıdan çok önemlidir.

Su kirlenmesini önlemek için evlerden ve endüstrilerden gelen atıksuların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Atıksulardaki kirleticiler genellikle çözünmüş ve askıdaki organik maddelerdir. Anaerobik arıtma gibi biyolojik

prosesler genellikle bu tip atıkların stabilizasyonunda kullanılır. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz, yaklaşık olarak 20 yıldır tam ölçekli uygulamalar halinde, tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Özellikle yün yıkama, ağartma, haşıllama, haşıl sökme ve boya banyosu atıksularının arıtımında kullanılmaktadır.

Tekstil atıksularında renk giderimi çalışmaları genellikle üç farklı nedenden dolayı reaktif boyalar üzerinde yapılmaktadır. Reaktif boyalar artan maliyet ihtiyacını göstermektedir. Özellikle pamuklu boyama prosesi dünyadaki toplam marketin % 20 – 30'unu temsil etmektedir. Reaktif boyaların yaklaşık % 30'u alkali banyolarında hidrolize uğradığı için büyük kısmı atılmaktadır. Sorpsiyon ve aerobik biyolojik ayrışmaya dayanan konvansiyonel arıtma ünitelerinde reaktif ve diğer çözünmüş anyonik boyaların giderim verimleri çok düşük olmaktadır.

Tekstil atıksuyu ile yapılmış çalışmalar Çizelge 2.6'da özet halinde sunulmuştur. Membran özellikleri başlığı altında membranın kodu, membran üretici firma, modül tipi, polimer yapısı ve MWCO değeri verilmiştir. Besleme suyu özellikleri, içeriğindeki kimyasal maddeler ve konsantrasyonları belirtilmiştir.

Çizelge 2.6 : Tekstil atıksuyu ile yapılmış çalışmalar

Membran özellikleri	Besleme suyu	Proses şartları	Sonuçlar	Kaynak
MPS 31 Weizmann Spiral sargı	Sentetik atıksu: 400-500 mg/L boya, NaCl (10g/L), CaCl ₂ (10g/L) ve Na ₂ SO ₄ (15 g/L)	Sıcaklık: 60 °C Basınç: 25 bar	$P_{ort} = 66,25$ L/m^2sa $R_{boya,ort} = \% 94,9$	(Lopes, Petrus, & Riella, 2005)
NF 45 Dow/Film Tec. Spiral sargı PA 200 Da	Yukarıdaki ile aynı.	Yukarıdaki ile aynı.	$P_{ort} = 39,2$ L/m^2sa $R_{boya,ort} = \%92$	(Lopes ve diğ., 2005)
DK 1073 Osmonics Spiral sargı PA 300 Da	Yukarıdaki ile aynı.	Yukarıdaki ile aynı.	$P_{ort} = 60,25$ L/m^2sa $R_{boya,ort} = \%94,5$	(Lopes ve diğ., 2005)

Çizelge 2.6 (devam): Tekstil atıksuyu ile yapılmış çalışmalar

Membran özellikleri	Besleme suyu	Proses şartları	Sonuçlar	Kaynak
ATF 50 Adv. Membr. Tech. Spiral sargı PSf üzerine PIP ile TFC 340 Da	Endüstriyel atıksu 1. pH 10,2 KOİ: 14.200 mg/L 2. pH 5,5 KOİ: 5430 mg/L.	TMP: 0,2-1,1 MPa Sıcaklık: 25-40°C	$R_{KOİ} = \%95$ pH 10,2 atıksuda $R_{KOİ} = \%80,9$ pH 5,5 atıksuda	(Chen, Chai, Po-Lock, & Mi, 1997)
TFC-SR2 Fluid System Düz levha PSf ile TFC 200-400 Da	Sentetik atıksu: 92-1583 ppm Reaktive Black 5, 10-80g/L NaCl	Çapraz akış hızı: 3-5 L/dk Basınç: 100-500Kpa	$P_{ort} = 45,05$ L/m ² h $R_{boya,ort} = \%97,71$	(Tang & Chen, 2002)
DK 2540 Osmonics Spiral sargı	Endüstriyel atıksu KOİ: 1576 mg/L Renk > 500 Hz İletkenlik: 3,5 µS/cm	TMP: 20 bar Çapraz akış hızı: 1,66 m/s	$P_{ort} = 60$ L/m ² h $R_{tuz} = \%60-80$	(Bes-Piá ve diğ., 2005)
NTR 7450 Nitto-Denko Düz levha sPES 600-800 Da	Sentetik atıksu: Reactive Orange 16 (RO16) veya Reactive Blue 2 (RB2), Na ₂ SO ₄ (56 g/L), EDTA surfaktanı (0,2 g/L), Na ₂ SO ₃ (1 g/L), NaOH (2,5 g/L)	Basınç: 0-60 bar Yatay akış hızı: 0-0,075 m/s	$P = 64$ L/m ² h $R_{boya} = \%92,1$ $R_{tuz} = \%87,3$ 20 barda	(Bart Van der Bruggen, Daems, Wilms, & Vandecasteele, 2001)
UTC 20 Toray Ind. Düz levha PA 180 Da	Sentetik atıksu: RO16 veya RB2 (1 g/L) , Na ₂ SO ₄ (11 g/L), EDTA surfaktanı (0,2 g/L), Na ₂ SO ₃ (1 g/L), NaOH (2,5 g/L)	Yukarıdaki ile aynı.	$R_{boya,RO16} = \%99$ $R_{boya,RB2} = \%99,3$	(Bart Van der Bruggen ve diğ., 2001)
NF 70 Dow/Film Tec. Düz levha PA 250 Da	Yün boyama prosesinden iki tip atıksu: 1. Asidik boya banyosu (SA), 2.Metal kompleks boya banyosu (MC)	TMP: 10 bar	$P_{SA} = 33$ L/m ² h $P_{MC} = 32$ L/m ² h	(Bart Van der Bruggen, Cornelis, Vandecasteele, & Devreese, 2005)

Çizelge 2.6 (devam): Tekstil atıksuyu ile yapılmış çalışmalar

Membran özellikleri	Besleme suyu	Proses şartları	Sonuçlar	Kaynak
DL 4040F Osmonics Spiral sargı 150-300 Da	Boyama prosesi ve apreleme tesisi çıkışı pH: 7,8 KOİ: 142 mg/L AKM: 12 mg/L İletkenlik: 3950 μ S/cm	3 kademe arıtma sistemi: kum filtresi, UF, NF. İşletme basıncı; UF modül: 0,4b. NF modül: 9 b.	$R_{KOİ} = >\%93$ $R_{AKM} = >\%60$ $R_{iletkenlik} =$ $\%40,5$	(Marcucci ve diğ., 2001)
Desal 5 DK Osmonics Düz levha TFC-PA 150-300 Da	Sentetik atıksu: 1 g/L boya ilaveli yardımcı bileşikler.	Basıncı: 10 bar Sıcaklık: 25°C pH: 6 Karıştırmalı ve karıştırmasız	$P_{ort} = 41,1$ L/m^2h $R_{boya,ort} =$ $\%100$ $Re=4100$ 'de Direct Red 80 boyası için.	(A Akbari, Remigy, & Aptel, 2002)



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada UF membranları, ön arıtma ve NF membranlarının yapımı için destek tabakası olarak kullanılmak amacıyla üretilmişlerdir. Ön arıtma olarak arıtma konfigürasyonlarında kullanılan UF membranı parmaklı yapıdadır. NF destek tabakası olarak üretilenler ise sünger yapıdadır. Daha sonra seçilen polimer ile parmaklı yapıda HNT nanoparçacıklı UF nanokompozit membranları üretilmiştir. Bu membranları polimerden önce PVP10 ve PVP40 gözenek oluşturuca ajanlar eklenmiştir. Üretim için kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Parmaklı UF membran üretiminde kullanılan kimyasallar.

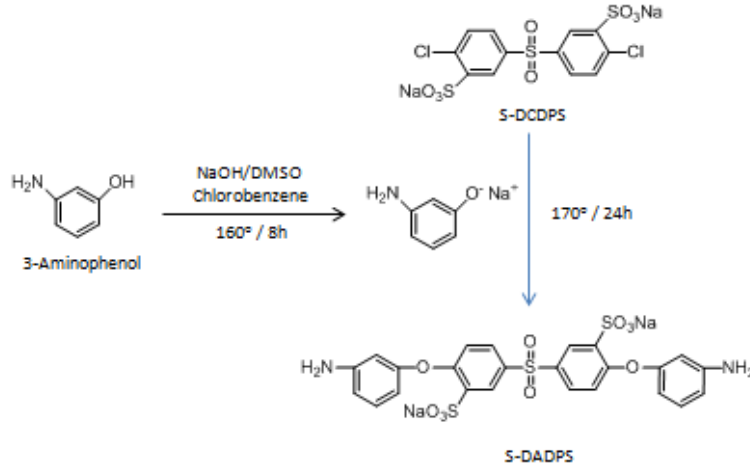
Kimyasal Adı	Markası	Moleküler Ağırlığı (Da)	Kullanım amacı
Polisülfon (PSf)	Solvay	-	Polimer
Halloysit (HNT)	Esan A.Ş.	-	Nanotüp
N-Metil-2-piroliden (NMP)	Asland	-	Çözücü

Elde edilen polisülfon bazlı sünger yapıllı destek tabakası üzerine ince film kompozit (TFC) ve ince film nanokompozit (TFN) yöntemi ile NF membranlar üretilmiştir. Üretimde kullanılan tüm malzemeler ve kimyasallar Çizelge 3.2 ile verilmiştir.

Çizelge 3.2 : NF membran üretiminde kullanılan kimyasallar ve malzemeler

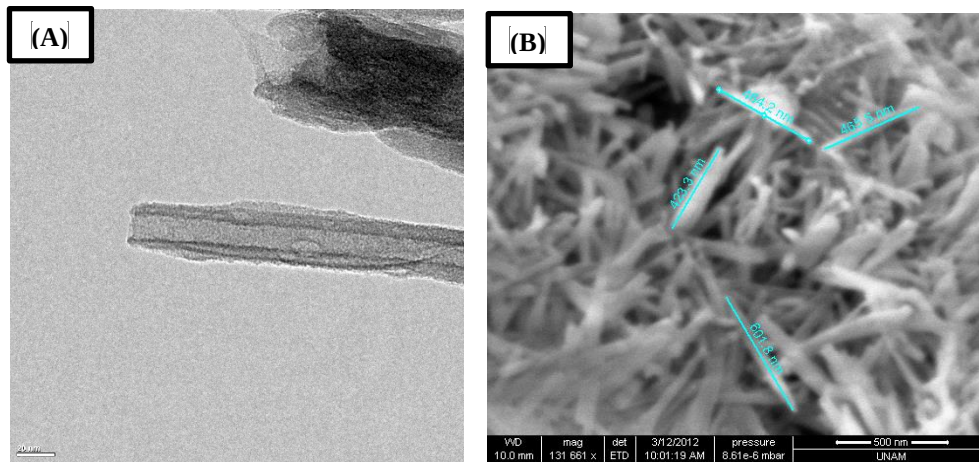
Kimyasal	Markası	Özellikleri	Kullanım yeri
Piperazin (PIP)	Sigma-Aldrich	%99 saflıkta, MA:86.14 g/mol	Suda çözünen monomer
Hekzan	Sigma-Aldrich	%99 saflıkta, MA:86.18 g/mol	Organik faz çözücü
Trimesoil klorit (TMC)	Sigma-Aldrich	%98 saflıkta, MA:265.48 g/mol	Organik faz monomeri
Halloysit (HNT)	Esan A. Ş.	-	Nanotüp
disodyum-3-3'-disülfonat-bis[4-(3-aminofenol fenoksi)fenil]sülfon (S-DADPS)	Sabancı Üniversitesi tarafından üretilmiş ticari olmayan monomer	MA: 637 g/mol	Sulu fazda çözünen monomer

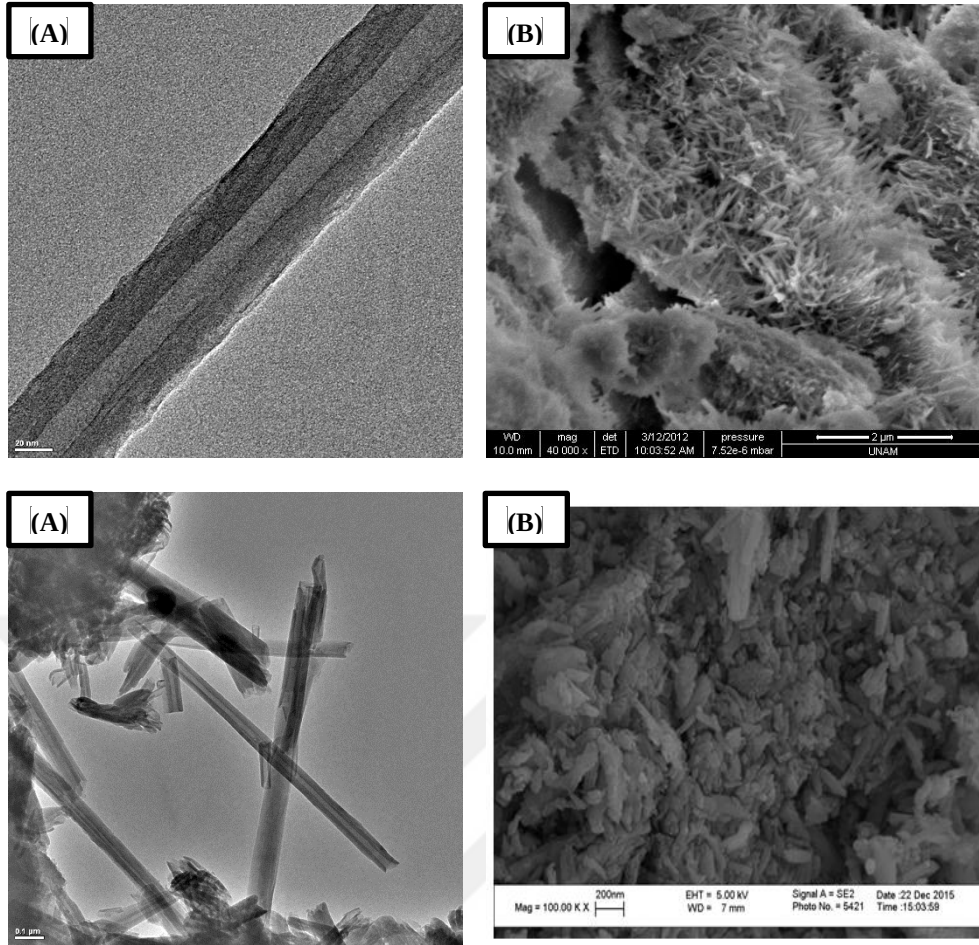
Arayüzey polimerizasyonunda piperazin (PIP) ile birlikte kullanılacak olan disodyum-3-3'-disülfonat-bis[4-(3-aminofenol fenoksi)fenil]sülfon (S-DADPS) monomeri Sabancı Üniversitesinde Yrd. Doç. Dr. Serkan Ünal koordinatörlüğünde sentezlenmiştir. Sentez şeması ve monomerin fotoğrafı Şekil 3.1 ile verilmiştir.



Şekil 3.1 : S-DADPS monomerinin sentez şeması

Halloysit nanotüpleri ESAN firmasından temin edilmiştir. ESAN firmasına bağlı olan Tabanköy, Bandırma-Balıkesir sınırları içerisinde bulunan ocaktan çıkartılmıştır. 5µm aglomerasyon dağılımına sahip şekilde üretilen nanotüpler bu tez kapsamında TFN NF membran üretiminde kullanılmıştır. HNT'lerin TEM ve SEM görüntüleri Şekil 3.2 ile verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere içi boşluklu ve her iki ucu açık tüp biçimine sahiptirler.





Şekil 3.2 : HNT'lerin TEM (A) and SEM (B) görüntüleri (Uçar Demir, 2015).

3.2 Saf ve Nanokompozit Ultrafiltrasyon Membranların Üretimi

Membran üretimi, oda sıcaklığında, koagülasyon banyosu 25°C'de sabit olacak koşullarda gerçekleşmiştir. Hazırlanan polimer çözeltileri pilot ölçekli membran üretim cihazı kullanılarak faz inversiyon (evre dönüşüm) yöntemiyle non-woven destek tabakasına dökülmüş 130 μm bıçak ile kesilmiştir. Parmaksı yapıda üretilen bu membranlar, karakterizasyon analizlerinden önce 1 hafta boyunca distile su içinde soğuk odada bekletilmiştir.

Parmaksı yapıda üretilen UF ön arıtma membranlarından en iyi performansı gösteren %0,625 HNT içeren %16 PSf polimerin NMP'de çözülerek elde edilen membrandır karakterizasyon için bu membranlar seçilmiştir.

Polimer çözeltisi hazırlanması:

Polimer çözeltisi hazırlamak için 1000 ml'lik çözelti şişeleri kullanılmıştır. İlk olarak çözelti şişeleri saf su ile yıkandıktan sonra tamamen kuruyana kadar 105 °C'de etüvde

bekletilmişlerdir. Daha sonra polimeri çözmek için kullanılan N-Metil-2-piroliden (NMP) ile yıkandıktan sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir. Tamamen çözüldükten sonra (ortalama 45 dakika), yavaş yavaş polisülfon polimer (PS, PES, PVDF) eklenmiştir. Karıştırıcının sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanmış ve 100 rpm'de tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır (yaklaşık olarak 24 saat).

Membran Dökme İşlemi

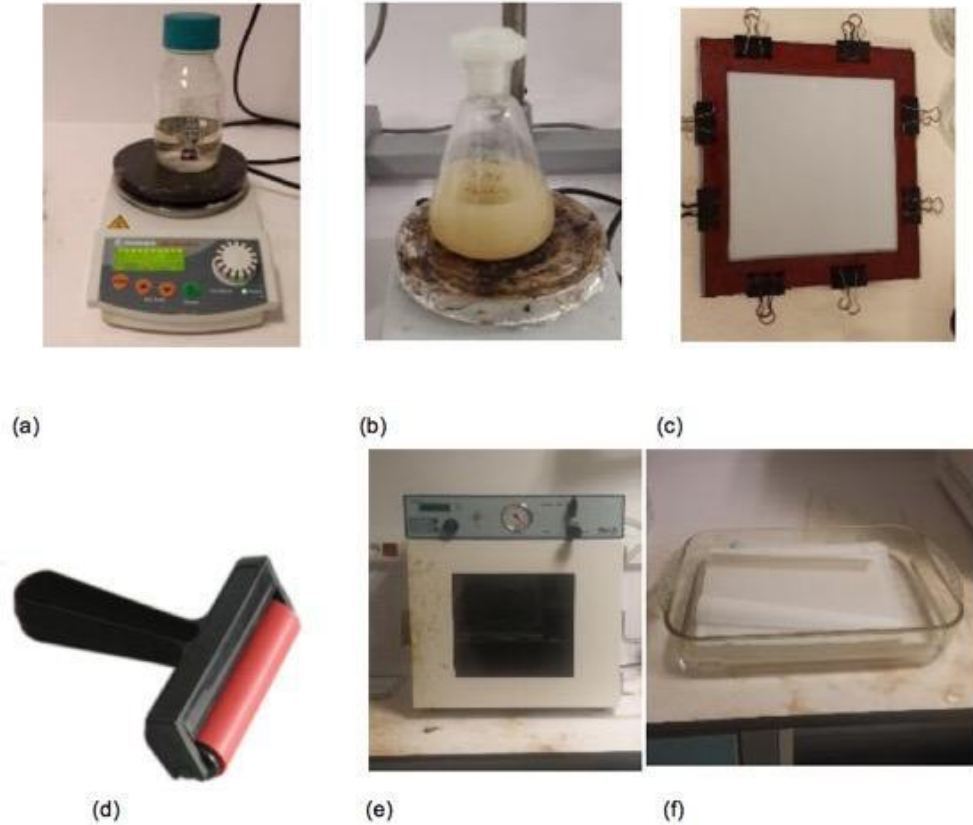
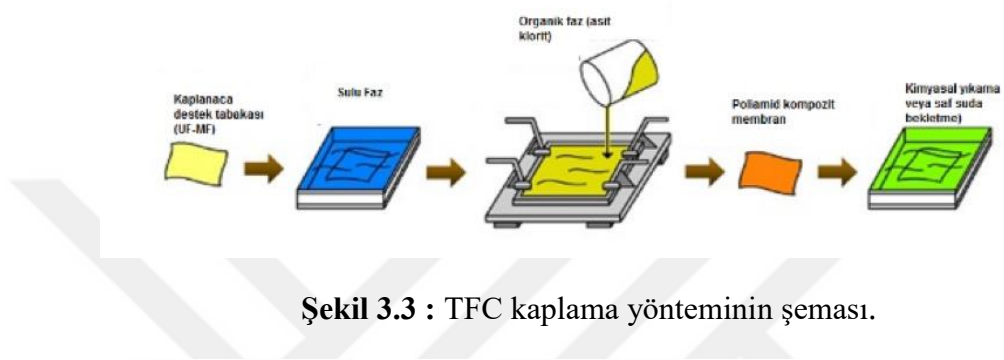
Destek tabakası membranları evre dönüşümü prensibi ile üretilmiştir. Pilot ölçekli üretim cihazına 30 cm x 180 cm ebatlarında üretim gerçekleştirilmiştir. Pilot ölçekli cihaza, polietilen tereftalat (PET)'ten üretilmiş dokunmamış kumaş (non-woven) yerleştirildikten sonra, membran kesme bıçağı 130 µm kalınlığa ayarlanarak, 3mm/dk hız ile membran çekilmiştir. Koagülasyon banyosu 25 °C sudan oluşmaktadır. Bıçak ile kalınlığı ayarlanan membran direk koagülasyon banyosuna daldırılmış ve en son su ile yıkanarak hazır hale gelmiştir. Dökme ve kontrol işleminden sonra membranlar +4 °C'deki soğuk odada bir hafta bekletilmiş ve bundan sonra karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir.

3.3 Saf ve Nanokompozit Nanofiltrasyon Membranların Üretimi

Bu başlık altında HNT içeren NF membranları poliamid aktif tabakanın ince film kompozit yöntemi ile üretilmiştir.

NF membranlarının üretilmesinde en çok tercih edilen yöntemlerden birisi poliamid olarak ince film kaplamanın uygulanmasıdır. Poliamid tabaka ara yüzey polimerizasyonu prosesi kullanılarak oluşturulmaktadır. Bu yöntemde basit olarak amin grubu bir monomer ile organik asit reaksiyona sokularak ara yüzey polimerizasyonu gerçekleşir. Bu işlemin bir diğer adı da ince film kompozit (TFC) yöntemidir. Literatürde TFC yöntemi ile NF membranı üretilirken en çok kullanılan monomer “piperazin” dir (Misdan, N., ve diğ., 2014; Kaur, S., ve diğ., 2012). TFC yönteminde arayüzey polimerizasyonu sağlamak için sulu çözeltide piperazin (PIP) monomeri, organik çözeltide de trimesil klorit (TMC) monomeri kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. TFC işlemi çeker ocak altında, yardımcı plastik türevi çerçeveler kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak ince film kaplanacak destek tabakası 25x25 boyutlarında üç parçadan oluşan yardımcı çerçeveler arasında sızdırmazlığı sağlayacak şekilde sıkıştırılmıştır. Daha sonra sulu faz (su + monomer) yaklaşık 25

mL olacak şekilde destek tabakası üzerine dökülüp 120 sn. boyunca bekletilmiştir. Daha sonra membranın üstünde kalan fazla su roller yardımı ile temizlenmiştir. Membran tekrar çerçeveye yerleştirildikten sonra asit klorit (hekzan içinde çözünen faz) çözeltisi membran yüzeyine dökülmüş 15 sn. ile 60 sn. arasında seçilen süreler ile bekletilmiştir. En son olarak da membran 60-700 °C arasında sıcaklığa sahip etüvde 5 ile 10 dak. arasında seçilen bir zaman diliminde bekletilmiştir. İşlemin kademe kademe anlatımı Şekil 3.3'te şematik olarak, Şekil 3.4'te fotoğraflar ile açıklanmıştır.



Şekil 3.4 : TFC kaplama yönteminin aşamaları.

Nanomalzemelerin TFC yönteminde aktif tabakada kullanılması literatürde İnce film nanokompozit (thin film nanocomposite-TFN) olarak adlandırılmaktadır. TFN ile NF membran üretiminde 5 µm boyutundaki HNT'ler kullanılmıştır. TFN'deki amaç nanomalzeme ilavesiyle poliamid tabakanın boya giderim verimlerini ve akıyı arttırmaktır.

TFN NF membranı üretme işlemi TFC NF yöntemi ile aynı şekildedir. HNT organik faz içinde dağıtılmıştır. Ancak HNT'ler sikloheksanda daha iyi dağıtıldığı için hekzan yerine tercih edilmiştir. Dağıtma işlemi aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

- 5 µm boyutundaki HNT'ler sikloheksan içerisinde 90 watt enerji ile 120 dak. boyunca sonikasyon işlemi yapılmıştır.
- Daha sonra 1000 rpm 'de gümüşü hızlı karıştırılmıştır.
- TMC monomeri karışıma eklenerek TFN işlemine geçilmiştir.

Optimum HNT konsantrasyonunu belirlemek adına toplam çözeltiye oranla %0,01, %0,02 ve %0,04 oranlarında HNT eklenerek membran üretimi gerçekleştirilmiştir.

3.4 Filtrasyon Test Sistemi

Nanofiltrasyon membranlarının performans deneyleri Sterlitech marka HP4750 model ölü uç manyetik karıştırıcı filtrasyon düzeneğinde yapılmıştır. Bu kısımda manyetik karıştırıcı kullanılmasının nedeni membran yüzeyinde çapraz akış yaratmaktır. Kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.

Parametre	Değer
Membran çapı	49 mm
Aktif membran alanı	14,6 cm ²
Maksimum hacim	300 ml
Maksimum sıcaklık	120 °C
Maksimum basınç	69 bar

Ünitenin bileşenleri;

- Paslanmaz çelik hücre
- Alt hücre
- Bar montajı
- Üst kavrama
- Alt kavrama
- Gözenekli paslanmaz çelik membran disk
- İki o-ringler
- Üst conta

Filtrasyon sisteminin hazırlanırken, paslanmaz çelik gözenekli disk boyutuna göre kesilen membran destek üzerine yerleştirilir. Membranı yerinde tutabilmek için üzerine destek disk yerleştirilir. Daha sonra hücrenin sabit durabilmesi için hücre alt bölümü monte edilir ve kelepçe ile bağlanır. Aynı işlem üst kısımda yapılır. HP4750 Karıştırmalı Hücre, basınçlı hava veya gaz basınç kaynağıyla aktive edilir. Hücre üst bağlantısına yüksek basınç hortumu takılır. Gaz kaynağı (N₂) veya basınçlı hava kaynağı üzerindeki basınç regülatörü montajı için hortumun diğer ucunu bağlanır.

3.5 Membran Karakterizasyon Yöntemleri

TFC ve TFN yöntemi ile üretimi tamamlanan ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranlar 1 hafta boyunca +4 °C'de soğuk odada bekletildikten sonra karakterizasyon deneylerine başlanmıştır.

3.5.1 Membranların yapısal karakterizasyonu

UF membranların karakterizasyonu aşağıdaki parametreler ölçülerek yapılmıştır:

- Viskozite
- Geçirgenlik testi
- Zeta potansiyeli
- Temas açısı
- Por dağılımı belirleme (Porometre)

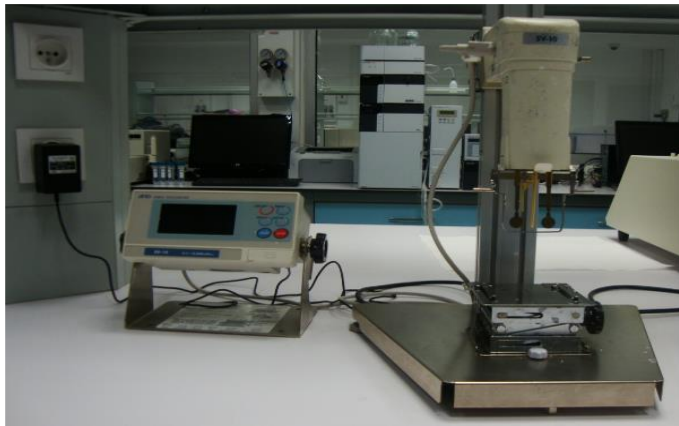
- Por çapı belirleme (MWCO)
- Taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleme (SEM)

NF membranları için ise aşağıdaki parametreler ölçülmüştür:

- 6-9-12-15 bar basınç altında saf su akıları,
- Zeta potansiyel,
- FTIR analizi,
- Temas açısı,
- Taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleme (SEM),
- Optik profilometre ile yüzey pürüzlülük analizi

3.5.1.1 Viskozite ölçümü

UF membranlar için yapılan bu analizde deneyler sırasında hazırlanan polimer çözeltilerin içeriklerine göre değişimi incelemek amacıyla her bir membran çözeltisi için viskozite ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ölçümde AND-Vibrometer marka cihaz kullanılmıştır. Her bir deney serisi için polimerlerin viskoziteleri aynı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Her ölçüm öncesinde cihazın kalibrasyonu ultra saf su kullanılarak yapılmış ve kalibrasyon sonrasında 30 ml polimer çözeltisi viskozimetre ölçüm hücresine yerleştirilmiştir. Viskozite ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 3.5'te gösterilmektedir (Keskin, 2016).



Şekil 3.5 : Viskozite cihazı (Keskin, 2016).

3.5.1.2 Geçirgenlik testi

Membranların geçirgenlik değerleri (R) birim zamanda, birim basınç altında, birim membran alanından geçen suyun miktarı olarak tanımlanmaktadır. Membranların geçirgenlik değerleri aşağıda verilen denklem 3.1 ve denklem 3.2 ile hesaplanır;

$$R = J/\Delta P \quad (3.1)$$

$$J_{su} = \frac{V}{A \times T} \quad (3.2)$$

Permeabilite formülünde kullanılan semboller;

- R: Geçirgenlik (L/m².sa bar)
- J: Akı (L/m²sa)
- ΔP: Basınç (bar)
- A: Membranın efektif alanı (m²)
- T: Zaman aralığı (sa)
- V: Süzüntü hacmi (L)

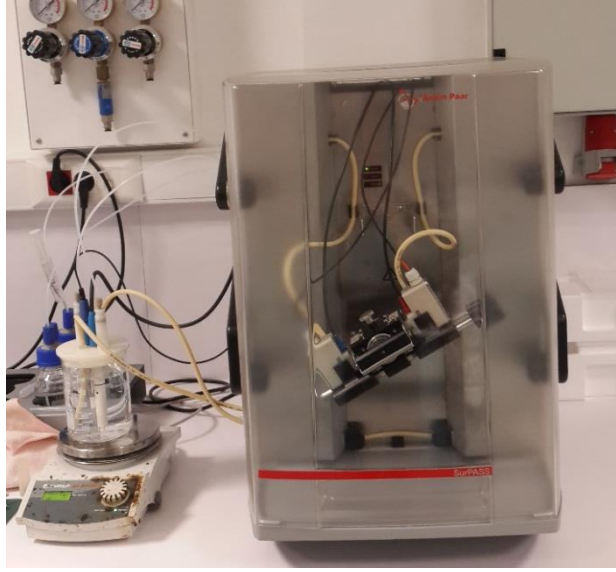
Geçirgenlik testine başlamadan önce membranların gözeneklerinin açılması amacıyla kullanılması planlanan en yüksek basınç olan ultrafiltrasyonda 5 bar altında, nanofiltrasyonda 8 bar altında saf su filtrasyonu ile membranın sıkıştırılması işlemi gerçekleştirilir. Sistemi çalıştırmadan önce sistemdeki (Şekil 3.10) filtrasyon hücresine uygun boyutlarda kesilen düz-plaka membran yerleştirilir. Sıkıca kapatılır. Bu hücreye 300 ml distile su eklenir ve UF membranları için yarım saat boyunca 5 bar basınç altında saf suyun akışı takip edilir. Ardından filtrasyon hücresine tekrar saf su doldurulur ve 3 farklı basınç altında (1-1,5-2 bar) 11 dakika süreyle filtrasyon işlemi gerçekleştirilir. NF membranları için 8 bar basınç altında saf suyun akışı takip edilir. Ardından filtrasyon hücresine tekrar saf su doldurulur ve 4 farklı basınç altında (6-9-12-15 bar) 1 er saat süreyle filtrasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında geçirgenlik değerleri sürekli olarak bilgisayara aktarılmaktadır. Microsoft Excelde hazırlanmış formül seti ile basınç değerlerinden elde edilen değerlere karşılık akı değerleri bulunur ve buradan 4 noktalı doğru denklemi elde edilir. Grafikteki noktalar arasında lineer regresyon yöntemi ile bir doğru çizilerek $y = ax + b$ şeklinde bir doğru denklemi elde edilmiştir. Doğrunun eğimine karşılık gelen değer membranın geçirgenlik değerini vermektedir (Keskin, 2016).

3.5.1.3 Zeta potansiyeli ölçümü

Membranın elektrokinetik özellikleri membran yüzeyinin elektriksel karakterini göstermektedir. Zeta potansiyeli, membranın elektrokinetik özelliklerine yüklü yüzeylerin ve elektrolit çözeltisinin rölatif hareketinin sıvı akımı potansiyel farkı ya da elektro-osmoz ile belirlenmesine denir. Böylelikle yüzeydeki kayma gerilmesi potansiyeli ortaya çıkmış olur. Farklı pH aralıklarında membran yüzeyindeki sıvı akımı potansiyel farkının ölçülmesi membran yüzeyinin izoelektrik noktasını ölçmemizi sağlar. Yüzey yüküne pH'ın etkisini anlamak ile membran yüzeyindeki fonksiyonel grupların asit-baz özellikleri de anlaşılmış olur. Sıvı akımı potansiyel farkı, yüklü türler içeren bir sıvı ile hidrostatik basınç gradyanı tarafından yüklenen yüzeyin rölatif hareketinden meydana gelmektedir.

Ölçülen sıvı akımı potansiyel farkı ile zeta potansiyeli arasındaki fark Poisson-Boltzman denkleminin lineerleştirilmesinden ve Helmholtz-Smoluchowski sıvı akım farkı eşitliği ile çözülmesinden anlaşılmaktadır.

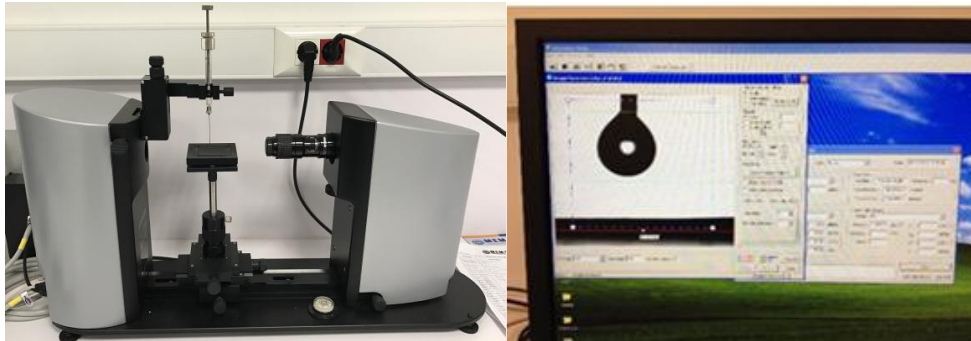
Yüzey yükü ölçümleri iki farklı şekilde gerçekleşebilir: İlk olarak membran gözeneklerinden (transmembran sıvı akım potansiyel farkı) yani, akımın membranın aktif tabakasına dikey yönde olduğu, diğer metot ise, membran aktif yüzeyinin üzerinde (teğetsel sıvı akımı potansiyel farkı) yani, akımın membran yüzeyine yatay yönde olduğu metottur. Birinci metotla elde edilen veriler çok tabakalı (destek tabakası+aktif tabaka) membranlar için yalnızca kalitatif kanıtlar verirken, ikinci metotla yapılan ölçümde membran aktif tabakası hakkında direkt bilgiler elde edilmiş olur. Membranların elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi sistemin kimyasal yıkanması ve işletme şartları hakkında yorum yapma imkânı sağlar. Ayrıca, kimyasal yıkama ajanının membran yüzeyine etkisi elektrokinetik ölçüm sonuçları dikkate alınarak değerlendirilir. Deneylerde kullanılan metot membran aktif yüzeyinin üzerinde (teğetsel sıvı akımı potansiyel farkı), yani akımın membran yüzeyinde yatay yönde olduğu metottur. Bu yöntemle membranın aktif tabakası hakkında direkt olarak bilgi edindiğimizden bu metot tercih edilmiştir. Zeta Potansiyeli ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6 : Zeta potansiyeli ölçüm cihazı.

3.5.1.4 Temas açısı ölçümleri

Membranların ıslanabilirliğinin bir göstergesi olan apolar moleküllerin su içerisinde çözünmemesinden kaynaklanan hidrofilik (suyu seven) ve hidrofobik (sudan kaçan) özelliklerinin belirlenmesinde yardımcı olan KSV Attension marka Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Kullanılan yöntem ise membran yüzeyine ultra saf su damlatılması yöntemidir. Bir şırınga sistemi ile 2-5 μ l miktarında su damlası ıslak membran yüzeyine bırakılmış ve damlanın membran yüzeyi ile yaptığı açı belirlenmiştir. Temas açısının artması, membranın hidrofobik özelliğinin arttığını, hidrofilik özelliğinin azaldığını göstermektedir. Ölçüm sonucunda cihazdan ortalama standart sapma ve numune değerleri alınmaktadır. Kullanılan cihaz ve ölçüm aşaması Şekil 3.7 'de verilmiştir.

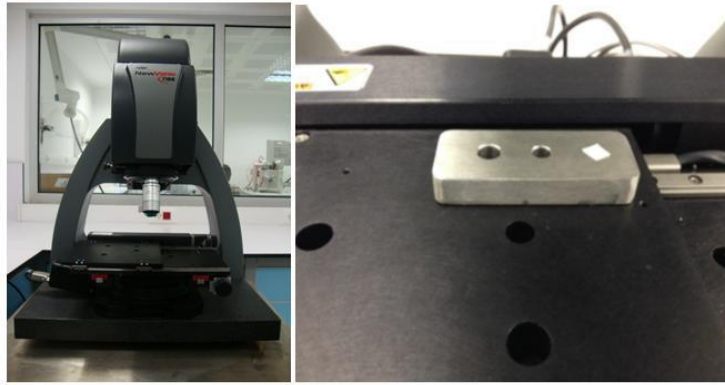


Şekil 3.7 : Temas açısı ölçüm cihazı (Çelebi, 2017).

3.5.1.5 Optik profilometre

Optik profilometrede yüzey ışınlarının gönderilmesi ve yüzeyde gezdirilen başka bir elemanın üzerine tutularak yansıyan ışınlardaki değişim ile yüzey profili elde edilir. Optik profilometre cihazı numunelerin yüzey morfolojisini tanımada ve bu yapılara ait kalınlıkları tespit etmekte kullanılan çok fonksiyonel bir cihazdır. Özellikle son yıllarda gelişen ince film oluşturma, organik elektronik uygulamaları, polimer kaplama ve daha buna benzer nice yapılara ait yüzey görüntülerini yüksek hız ve hassasiyette ortaya koyar. Optik profilometre olarak Zygo Newview 7100 marka cihaz ve 50x lens kullanılmıştır (Şekil 3.8). Ölçüm yapılan numunelerde kullanılan metot aşağıda özetlenmiştir:

- Numunelerin öncelikle üç farklı konsantrasyonda (%30, 70, 100) etanol çözeltisinde ıslatılıp oda sıcaklığında kurutulması,
- Kurutulan numunelerden 1cm x 1cm ebatlarında ölçüm örneği alınması,
- Her numune için farklı 3 bölgeden ölçüm yapılması,
- Ölçülen numunelerdeki ebat 0,180mm x 0,174mm'dir.



Şekil 3.8 : Optik profilometre cihazı (Çelebi, 2017).

3.5.1.6 MWCO analizleri (Molecular Weight Cut Off)

Membranlarda GPC-HPLC analizi performans testinin çok önemli bir parçasıdır. Bu analizin yapılması sırasında Sterlitech HP4750 marka manyetik karıştırıcı klasik filtrasyon hücresi kullanılmıştır. Bu kısımda molekül ağırlığı stok kimyasallardan GPC-HPLC cihazının ölçüm aralığına uygun konsantrasyonda hazırlanmıştır. Stok kimyasalları olarak Polietilenglikol (PEG) 4400, 10000, 35000 ve 100000 Da'luk molekül ağırlıkları seçilmiştir. Saf su filtrasyon geçirgenlik testine benzer şekilde

filtrasyon hücresine düz-plaka membran yerleştirilir. Filtrasyon sistemine 50 ml stok çözeltiden konularak süzüntü çıkışından 1ml GPC-HPLC analizi için alındı. Bu performans testi her bir membran için tekrarlanarak elde edilen süzüntüler GPC-HPLC cihazından okumaya alındı. GPC-HPLC cihazı tek seferde 100 adet 1ml'lik numune şişesi alabilmektedir. Analiz sırasında RID 10A detektör, PSS Suprema 1000Å kolon ve mobil faz olarak 0,05 M Sodyum Azide (NaN_3) kullanılmıştır. Ölçüm sırasında kolona zarar vermesi muhtemel partiküllerin engellenmesi amacıyla güvenlik kolonu (Guard Column) kullanılmıştır. Ölçüm sırasında kolon fırınının sıcaklığı 40°C olarak ayarlanmıştır. MWCO analizlerinin yapıldığı cihaz Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



Şekil 3.9 : MWCO analizi için kullanılan GPC-HPLC cihazı görüntüsü.

3.5.1.7 SEM analizi

Membranların morfolojisi ve yüzey görüntülerinin belirlenmesi için FEI marka Quanta Feg 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 3.10) cihazı kullanılmıştır. SEM cihazındaki numunelerin ölçümleri kuru ve ortam neminin çok az olduğu şartlarda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle membran numuneleri önce saf su daha sonra sırayla %30, %60 ve %100 etanol/su karışımı içeren çözeltide yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Numuneler hücrelerine yerleştirilerek membran yüzeyleri Au-Pt ile sürede kaplanmıştır.



Şekil 3.10 : Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri (Çelebi, 2017).

3.5.1.8 FTIR analizi (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi)

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. FTIR, her dalga boyunu tek tek taramayı gerektirmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı spektrum elde edilir. Ayrıca alınan spektrumda S/N (Signal/Noise – Sinyal/Gürültü) oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre çok yüksek olduğundan bantlar net ve şiddetli bir şekilde gözlenebilir. Işık kaynağından ayrıldıktan sonra bir Işın Ayırıcı'ya (beamsplitter) gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli ayna gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansiyarak Işın Ayırıcıya geri gelir. Buradan da örneğin bulunduğu yere gider. Örnek ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür. FTIR analizinin yapıldığı cihaz Şekil 3.11'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11 : FTIR Analizi Cihazı.

3.5.2 Membranların Performans Deneyleri

3.5.2.1 Tuz tutunumu ve giderim verimleri

Üretilen NF membranlarının tuz performansları $MgSO_4$ ve $NaCl$ tuzları ile değerlendirilmiştir. Bu tuzlar 2000 ppm konsantrasyonunda hazırlanıp; 6, 9, 12, 15 bar

şeklinde dört farklı basınç altında incelenmiştir. Tuz tutunum verimleri denklem 3.3 ile hesaplanmıştır.

$$\%C (NaCl \text{ veya } MgSO_4) = \frac{C_g - C_c}{C_g} \times 100 \quad (3.3)$$

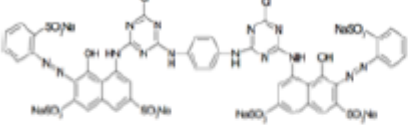
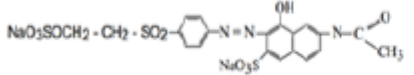
% C = Yüzde olarak tuz giderim verimi

C_g = Giriş konsantrasyonu, ppm

C_c = Çıkış konsantrasyonu, ppm

3.5.2.2 Sentetik boya çözeltilerinin filtrasyon deneyleri

İki farklı tip boya hazırlanarak boya testlerine başlanmıştır. Boyalar, Kırmızı Boya (Setazol Red 3B) ve Turuncu Boya (Reaktif Orange 16)'dır. Bu boyalar 100 ppm konsantrasyonunda hazırlanıp; 6, 9, 12, 15 bar şeklinde dört farklı basınç altında incelenmiştir. Aşağıdaki tabloda boyaların özellikleri verilmiştir (Çizelge 3.4).

	Reactive Red 120 C.I. 25810 MA : 1463 g/mol Lamda 520 nm
	Reactive Orange 16 C.I. 18097 MA : 617.54 g/mol Lamda 492 nm

Çizelge 3.4 : Kullanılan boyalar ve özellikleri.

Boya çözeltileri 100 mg/L konsantrasyonunda çift distile suyu kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 3.12'de boyaların hazırlanmış halleri gösterilmiştir.

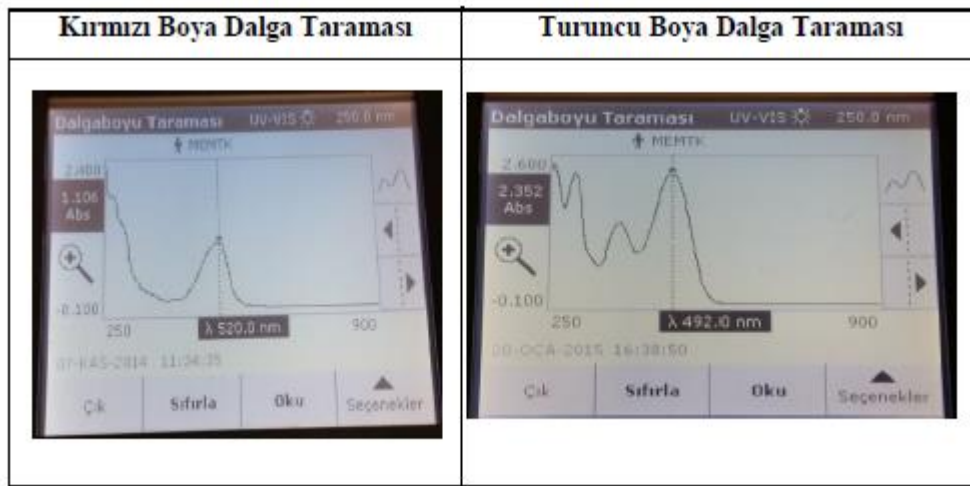


Şekil 3.12 : 100ppm boya çözeltileri.

Boyalar hazır olduklarında numuneler alınarak dalga boyu taraması için UV-Spektrofotometre cihazında ölçüm yapılmıştır. Aşağıdaki Şekil 3.13 ile spektrofotometre ve spektrofotometreden çıkan grafikler (Şekil 3.14) ve sonuçlar verilmiştir. Grafiklerden lamda değerleri okunmuştur.



Şekil 3.13 : Spektrofotometre cihazı.

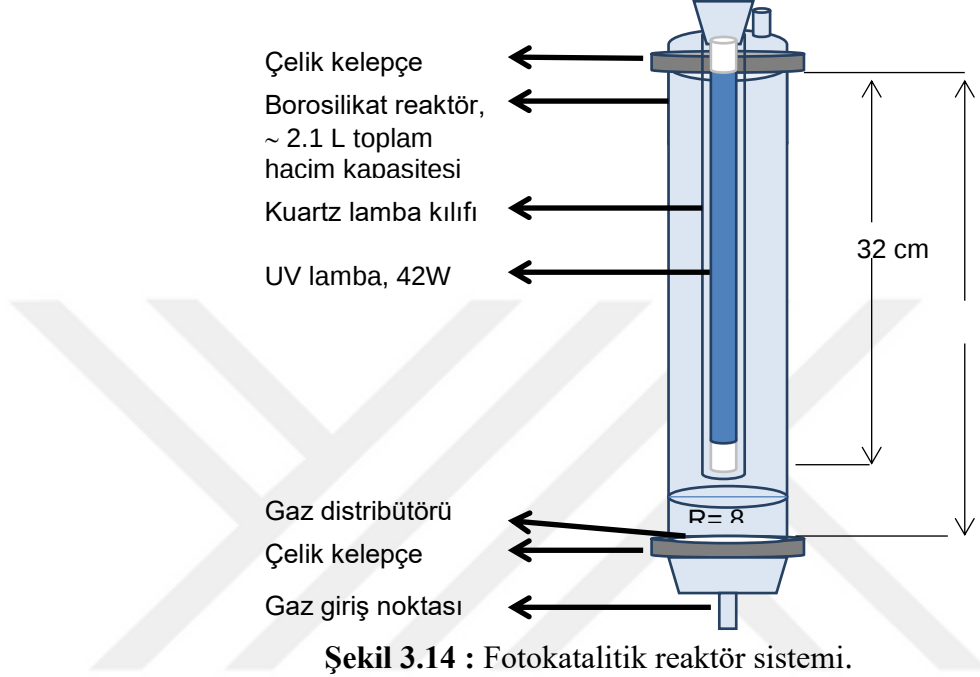


Şekil 3.14: Dalga boyu taraması sonuçları.

Ardından filtrasyon sistemi kullanılarak her bir membranda hem kırmızı boya için hem de turuncu boya için 1 saatlik 4 farklı barda veriler alınmıştır. Bu veriler sonucunda hesaplamalar yapılarak ortalama akılar bulunmuştur. Grafikleri zamana bağlı olarak çizdirilmiştir. Deneyler sonucunda giriş ve çıkış numuneleri alınıp fotoğraflanmış ardından da spektrofotometrede absorbans değerleri okutulmuştur. Bu okutulma sırasında yukarıdaki tarama sonuçları olan lamda değerleri kullanılmıştır. Giriş ve çıkış absorbansları boya giderim verimini vermektedir.

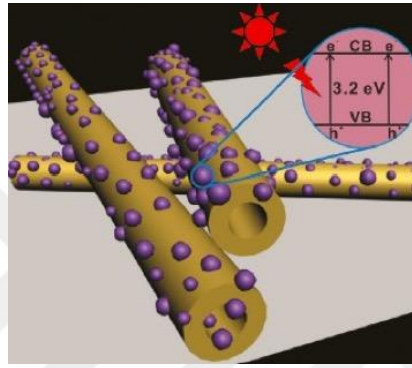
3.5.3 Ön Arıtma amaçlı Geliştirilen Fotokatalitik Reaktör Sistemi

Fotokatalitik ön arıtma sisteminin (Şekil 3.14) geliştirilmesi ve test edilmesi için zeolitın yüzeyi TiO_2 nanoparçacıkları ile sol-jel yöntemi kullanılarak kaplanmaya çalışılmış ve elde edilen TiO_2 /zeolit'in sulu ortamdan kimyasal boyar maddelerin (metil oranj) adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma metoduyla giderimi çalışılmıştır.



Elde edilen bulgulara göre zeolit'in adsorplama kapasitesinin çok yüksek olduğu, giderimin önemli ölçüde adsorpsiyon ile gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Literatürde bu konu ile ilgili olarak zeolit hidrofilitesinin fazla yüksek olması sebebiyle yüzeyde daha çok su adsorplanmasına neden olduğu (Takeuchi ve diğ., 2007) ve sonuç olarak zeolit yüzey alanının su ile işgal edilerek kimyasal boyar maddenin yüzeyde serbet difüzyonun engellenmesine, buna bağlı olarak TiO_2 aktivasyonu ile açığa çıkan serbest radikaller ile karşılaşma olasılığının düşmesine neden olduğu belirtilmiştir (Kuwahara ve Yamashita 2011). Bu bakımdan çok kuvvetli adsorplama özelliğine sahip olan zeolitın daha sonra TiO_2 ile rejenere edilmesinin çok zor olduğu ve zeolitın geri dönüşümünün yapılamayacağı sonucuna varılmıştır. Bu sebeple adsorbent olarak kullanılan zeolitın yerine bu kadar kuvvetli adsorplama gücü olmayan ve yeni çalışmalarda umut verici sonuçlar elde edilen, iç ve dış kimyası farklı iki katmanlı silindirik yapıda alüminosilikat kili olan Halloysit (HNT) ile çalışmaların devam edilmesine karar verilmiştir (Zhai ve diğ., 2010; Vergaro ve diğ., 2010). HNT'ler yüksek stabiliteye sahip olup organik çözücülere karşı oldukça dayanıklıdır.

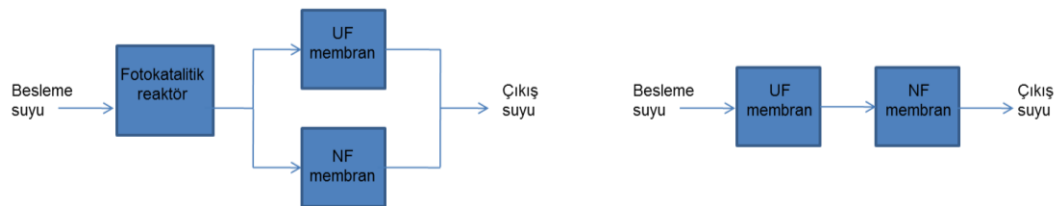
Sentetik zeolit ve karbon nanotüpler (CNT) ile karşılaştırıldığında, HNT'lerin maliyetleri oldukça düşüktür. Ayrıca yeterli sayıda hidroksil gruplarının yüzeyinde bulundurması gibi karakteristik özelliklere sahip (Yuan ve diğ., 2008; Li ve diğ., 2008; Yah ve diğ., 2012; Cavallaro ve diğ., 2011; Vergaro ve diğ., 2010) olması sebebiyle TiO_2 nanoparçacıkların çökme eğilimlerinin engellenmesinde direkt olarak kullanılabilirler. Bu sebeple, kirleticilerin fotokatalitik olarak bozunmasında HNT ve TiO_2 kombinasyonunun fotokatalitik aktivite ve adsorplama özelliklerinden faydalanılmaktadır. TiO_2 /HNT nanokompozit (Şekil 3.15) sentezinin basit ve etkili olması sebebiyle endüstride kullanım alanları giderek artmaktadır.



Şekil 3.15 : TiO_2 /HNT'nin yapı ve fotokatalitik proses şeması (Wang ve diğ., 2011)

3.5.4 Farklı Konfigürasyonların Denenmesi

Parmaksı yapıda üretilen UF ön arıtma membranlarından en iyi performansı gösteren %0,625 HNT içeren %16 PSf polimerin NMP'de çözülerek elde edilen membrandır. Bunun yanında %60 S-DADPS- %40 PİP monomerleri karıştırılarak elde edilen TFC-NF membranı ve %0,04 HNT içeren TFN-NF membranı en iyi performansları gösteren membranlar olarak ele alınmıştır. Dolayısıyla bu membranlar ile konfigürasyon çalışmaları yapılmıştır (Şekil 3.16). Kendi içlerinde değerlendirmenin daha anlaşılır olması amacıyla da UF membranlardan saf PSf ile üretilen membran ve NF membranlardan saf TFC yöntemi ile üretilen membranlar da bu konfigürasyonlarda yer almıştır.



Şekil 3.16 : Farklı konfigürasyonların akım şeması.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

4.1 Üretilen UF Membranların Karakterizasyon ve Performans Sonuçları

4.1.1 UF Membranların Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Parmaksı yapıda %16 polisülfon % 84 NMP içeriğe sahip saf UF membran ile bu membran üzerine kaplama yapılarak üretilen %0,625 HNT katkılı TFN UF membranın yapısal karakterizasyon sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Viskozite sonuçlarına bakılırsa HNT eklenmesi bir artış sağlamıştır. MWCO değerleri ve geçirgenlik arasında bir tutarlılık olduğu gözlenmiştir. Yine geçirgenlikle orantılı bir sonuç da ortalama por çapı değerlerinde görülmüştür. MWCO değerleri ayrıca üretilen membranların UF özelliğinde olduğunu göstermektedir. Zeta potansiyeli sonuçlarına göre pH arttıkça membran yüzeyinde negatif yüklerin arttığı görülmektedir. Bu konuda hedeflenen sonuca ulaşılmıştır. Saf finger ile karşılaştırınca küçük HNT nanoparçacık içeren membranın yüzey yükünün daha negatif olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin küçük boyuttaki HNT’lerin membran çözeltisinde iyi karışması ve ürün kısmında da membran yapısı içerisinde oldukça iyi dağılması olduğu düşünülmektedir. Üretilen her bir membran için ortalama 6 adet temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bunlardan standart sapmalar ve birbirine yakınlık dereceleri göz önünde bulundurularak 3 tanesi seçilerek değerlendirme yapılmıştır. Temas açısında HNT ilavesiyle düşüş görülmektedir.

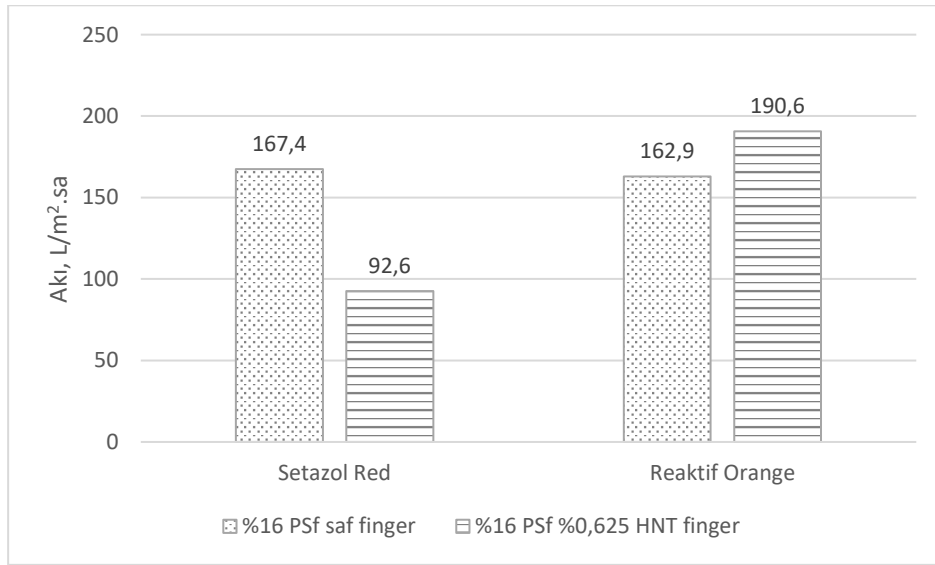
Çizelge 4.1 : Parmaksı yapılı (PS) destek tabakası membranlarının karşılaştırılması (UF1: %16 PSf saf finger, UF2: %16 PSf %0,625 HNT TFN-UF)

	Viskozite	Geçirgenlik	MWCO	Temas açısı	Ort Por Çapı	Young Modülü	Uzama	Zeta Potansiyeli
	Pa.s	L/m ² .sa.bar	Da	Derece	µm	Mpa	%	
UF1	0,53	130	100.000	80,58	0,03	41,60	17,90	pH4: -9 pH8: -32 pH11: -38
UF2	0,61	168,10	110.000	74,71	0,04	68,68	21,16	pH4: -12 pH8: -47 pH11: -58

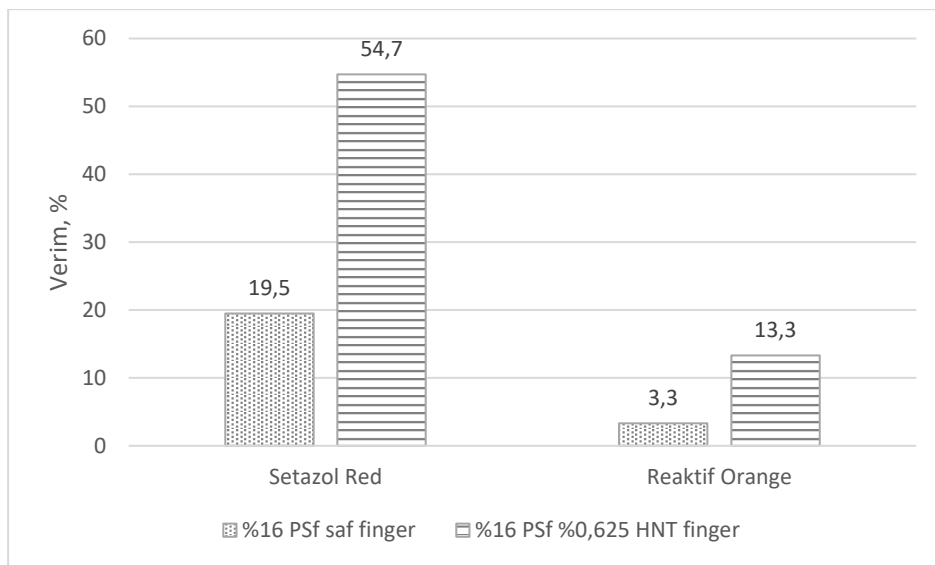
4.1.2 UF Membranların Performans Sonuçları

4.1.2.1 Sentetik boya çözeltisinde giderim performansı sonuçları

Boyanın kendi pH'ında (pH 8) oda sıcaklığında (250 °C) ve 2 bar'da deneyler yapılmış ve Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'deki sonuçlar elde edilmiştir. 5 µm HNT içeren membranla saf membranlar karşılaştırıldığında; saf membranda akının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Belli bir konsantrasyona kadar HNT artması sonucu akının arttığı belli bir konsantrasyon sonrasında akının azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun HNT'nin gözenekler içerisinde yarattığı dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.1 : Setazol Red ve Reaktif Orange boyalarının akı karşılaştırması



Şekil 4.2 : Setazol Red ve Reaktif Orange boyalarının verim karşılaştırması

4.2 Üretilen NF Membranların Karakterizasyon ve Performans Sonuçları

4.2.1 NF Membranların Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

4.2.1.1 Yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları

Proje kapsamında yenilikçi monomer olarak, disodyum-3-3'-disülfonat-bis[4-(3-aminofenol fenoksi)fenil]sülfon (S-DADPS) monomeri arayüzey polimerizasyonu işleminde piperazin (PİP) monomeri ile birlikte farklı oranlarda kullanılmıştır. Arayüzey polimerizasyonunda PİP ile birlikte kullanılan bu S-DADPS monomerinin moleküler ağırlığı PİP'e göre oldukça yüksektir. Bu yüksek moleküler kütle de çapraz bağlanma işlemi sırasında daha yüksek hacimsel boşluklar oluşturmaktadır. Ayrıca S-DADPS monomeri, sodyum sülfonat (NaSO_3) iyonik grupları içermektedir. Bu iyonik grupların varlığının ise membranların elektrostatik yüzeyini etkilemesi beklenmektedir. Değişen elektrostatik yüzeyin ve oluşan hacimsel boşluğu membranları daha hidrofilik yapması, tuz tutunumu ve akı performansını olumlu yönde etkilemesi beklenmektedir. En iyi sonucu veren oranın %80 olduğuna karar verilmiş ve %80 S-DADPS katkılı membranın sonuçları verilmiştir (Ormancı-Acar, 2017).

İnce film nanokompozit (TFN) NF membranları, farklı oranlarda halloysit nanotüplerin (HNT) amin fazına eklenmesi ile üretilmiştir.

Yenilikçi monomer olan yani suda çözünen S-DADPS monomerini PİP monomeri ile birlikte kullanarak yapılan TFC NF membranlardan %80 S-DADPS oranına kadar iyi bir akı artışı ve minimum verim kaybı elde edilmiştir. Bu yüzden hem S-DADPS monomeri hem de HNT nanotüpünü bir arada kullanarak, yenilikçi NF membranları geliştirilmesi planlanmıştır. Bunun için membran sentezlenirken, sulu faza %20 PİP ve %80 S-DADPS'in yanında farklı oranlarda HNT eklenmiştir. Çok yüksek konsantrasyonlar denenmemiş, %0,01, %0,02, %0,03 ve %0,04 oranlarında sulu faza eklemeler yapılmıştır.

Elde edilen TFC ve TFN NF membranların karakterizasyon sonuçları bu başlık altında verilmiştir.

NF membranlarının yüzey pürüzlülüğü optik profilometre ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar en az üç ölçümün ortalaması olarak hesaplanmış, RMS cinsinden Çizelge 4.2 ile verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün artması ile membran yüzey alanının

artması beklenir. Bu da membranin hidrofilikliğinin ve dolayısı ile akısının artışı gösterir (Freger, 2003; Hirose, Ito, & Kamiyama, 1996).

Çizelge 4.2 : Katkılı ve katkısız NF membranların RMS değerleri

Membran	Optik profilometre, RMS
PIP	$0,24 \pm 0,03$
%60 S-DADPS	$0,12 \pm 0,02$
%80 S-DADPS	$0,13 \pm 0,02$
%0,02 HNT	$0,20 \pm 0,06$
%0,04 HNT	$0,25 \pm 0,04$
%0,04 cycloHNT	$0,30 \pm 0,03$
%80 S-DADPS %0,01 HNT	$0,24 \pm 0,04$

RMS sonuçlarına bakıldığında, genel olarak S-DADPS oranı arttığında membran pürüzlülük değerlerinin bir miktar azaldığı görülmektedir. Ama genel olarak değerler $0,2 \mu\text{m}$ civarlarında bulunmuştur. Bu da çok önemli bir değişiklik olmadığını göstermektedir. RMS değerleri incelendiğinde HNT eklenmesinin membran pürüzlülüğünü arttırdığı görülmektedir. Granbari ve ark. (2015), HNT katkılı TFN desalinasyon membranı üretmiştir ve yüzey pürüzlülük değerlerini, benzer şekilde bulmuşlardır.

4.2.1.2 Temas açısı ölçüm sonuçları

Membran hidrofilikliğini belirlemek için elde edilen tüm membranlar için temas açısı ölçümleri yapılmış ve bu ölçümler en az 5 kez tekrarlanıp ortalama sonuçlar Çizelge 4.3 ile verilmiştir. Düz yüzeylerin, pürüzlü yüzeylere göre daha yüksek temas açısı değerlerine sahip olduğu bilinmektedir (C. F. Wang, Hung, Kuo, & Chang, 2014).

Bu yüzden RMS değerleri de fazla değişmediğinden temas açıları değerlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca bu yenilikçi monomerin yani S-DADPS'in barındırdığı hidrofilik sülfonat gruplarının da NF membranların hidrofilikliğini arttırması beklenmektedir. Dolayısı ile S-DADPS oranını arttıkça membran akılarında da artış beklenmektedir. S-DADPS'in moleküler ağırlığı (673 gr/mol) PIP'nin moleküler ağırlığı ($86,14 \text{ gr/mol}$)'dan oldukça yüksektir. Bununda amin monomerlerinin organik faza (TMC monomeri içeren faz) olan taşınmasının daha yavaş olmasına sebebiyet verdiği düşünülmektedir (Ahmad Akbari, Aliyarizadeh, Mojallali Rostami, & Homayoonfal, 2016; Song, Sun, Henry, & Sun, 2005). Böylece

ara yüzey polimerizasyonu daha yavaş olacağından daha ince bir tabaka oluşacak ve dolayısı ile daha yüksek akıllı membranlar elde edilecektir.

%0,02 HNT katkılı membranın temas açısı değeri $37,00 \pm 1,70$ olarak elde edilmiştir. Destek tabakasının ise $72,40 \pm 4,25$ olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi poliamid tabakanın temas açısı daha düşüktür. Poliamid tabakasının PS destek tabakasına hidrofilik özellikler kazandırdığını söyleyebiliriz. Yüzey pürüzlülüğü arttıkça temas açısında da doğru orantılı olarak artış beklenmektedir (Peyravi, Jahanshahi, Rahimpour, Javadi, & Hajavi, 2014).

Poliamid tabaka ile yani TFC ve TFN ile NF üretimi yapıldığında temas açısı değerleri, 30- 40 derece arasına düşmüştür. Temas açısındaki iyileşmeyi genel olarak ele alırsak da hidrofiliklikteki bu artışın TMC monomerinin açıl klorit ajanının kısmi hidrolizi sonucu açığa çıkan karboksilik grupların miktarı ile arttığını söyleyebiliriz (X. Wei, Kong, Sun, & Chen, 2013). Bunun dışında da, TFN membranlarına eklenen HNT yüzdesi arttıkça, temas açısının arttığı görülmektedir. Bunu da yine yüzey pürüzlülüğü ile açıklayabiliriz.

Çizelge 4.3 : Katkılı ve katksız NF membranların temas açısı sonuçları

Membran	Temas Açısı, derece
PİP	$72,40 \pm 4,25$
%60 S-DADPS	$40,20 \pm 2,33$
%80 S-DADPS	$32,10 \pm 0,35$
%0,02 HNT TFN	$37,00 \pm 1,70$
%0,04 HNT TFN	$58,90 \pm 0,88$
%0,04 cycloHNT TFN	$48,00 \pm 2,60$
%80 S-DADPS %0,01 HNT	$34,50 \pm 0,20$

4.2.1.3 Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları

Organik maddeler genellikle negatif yüke sahip olmalarından dolayı, membranların yüzey yüklerinin negatif oluşu filtrasyon veriminin artmasına böylelikle pozitif bir etki göstermesini sağlamaktadır. Aksi halde yüzeyde oluşan kek tabakasının membran yüzeyi ile yapışık olması membran filtrasyonunu oldukça zorlamaktadır. Bu durum aynı zamanda fizikteki zıt yönlerin birbirini çekmesi, aynı yönlerin birbirini itmesi prensibi ile örnek gösterilebilir. Tekstil endüstrisinde de bilindiği üzere kullanılan reaktif boyalar negatif yüklüdür. Böylelikle membranlarımızın yüzey yükünün negatifliliği arttıkça boya giderim verimleri de artış gösterecektir.

Membranların yüzey yükü, zeta potansiyeli analizi ile belirlenmiştir. Bilindiği üzere zeta potansiyeli analizi membranların yüzey yükünü etkili bir şekilde ve güvenilir olarak belirleyen önemli bir analizdir (Cheng ve diğ., 2016).

NF membranın kendine özgü yapısı nedeniyle ayırma kapasitesi, küçük por çaplarına bağlı olarak sterik etki ve por yüzeyindeki yüke (Donnan etkisi) bağlı olarak değişmektedir (Donnan, 1924; Seidel, Waypa, & Elimelech, 2001). NF membranların genel olarak negatif yüke sahip oldukları bilindiğinden (Schaep, Van der Bruggen, Vandecasteele, & Wilms, 1998), Çizelge 4.4 incelendiğinde bu membranların da yüzey yüklerinin negatif olduğu görülmektedir.

S-DADPS'teki bu negatif yükün, membran yüzeyindeki sülfonik ve/veya karboksilik gruplardan kaynaklandığı söylenebilir. Bu gruplar doğal pH'larda protonlarından ayrılır ve pH arttıkça daha negatif hale gelir. Bir çok çalışmada fonksiyonel grupların ayrılmasına bağlı olarak, pH değişiminin membran yükü üzerinde etkisi olduğunu söylemektedir (Bellona ve diğ., 2004; Elimelech, 1996; Schaep ve diğ., 1998; Tiraferri & Elimelech, 2012). Hu ve diğ. (2016) sülfonlanmış monomerde bulunan SO_3H sülfonik gruplarının membran yüzeyinin negatif gruplarını arttırdığını söylemişlerdir. Bu çalışma da kullanılan S-DADPS monomerinde bulunan SO_3Na sülfonik gruplarının da aynı etkiyi gösterdiğini söyleyebiliriz.

Çizelge 4.4 : Katkılı ve katkısız NF membranların yüzey yükü değerleri

Membran	pH	Zeta Potansiyeli, mV
PIP	8,08	-59,34
%60 S-DADPS	8,42	-60,95
%80 S-DADPS	8,40	-75,26
%0,02 HNT	8,28	-71,40
%0,04 HNT	8,12	-59,73
%0,04 cycloHNT	8,40	-39,81
%80 S-DADPS %0,01 HNT	8,25	-85,34

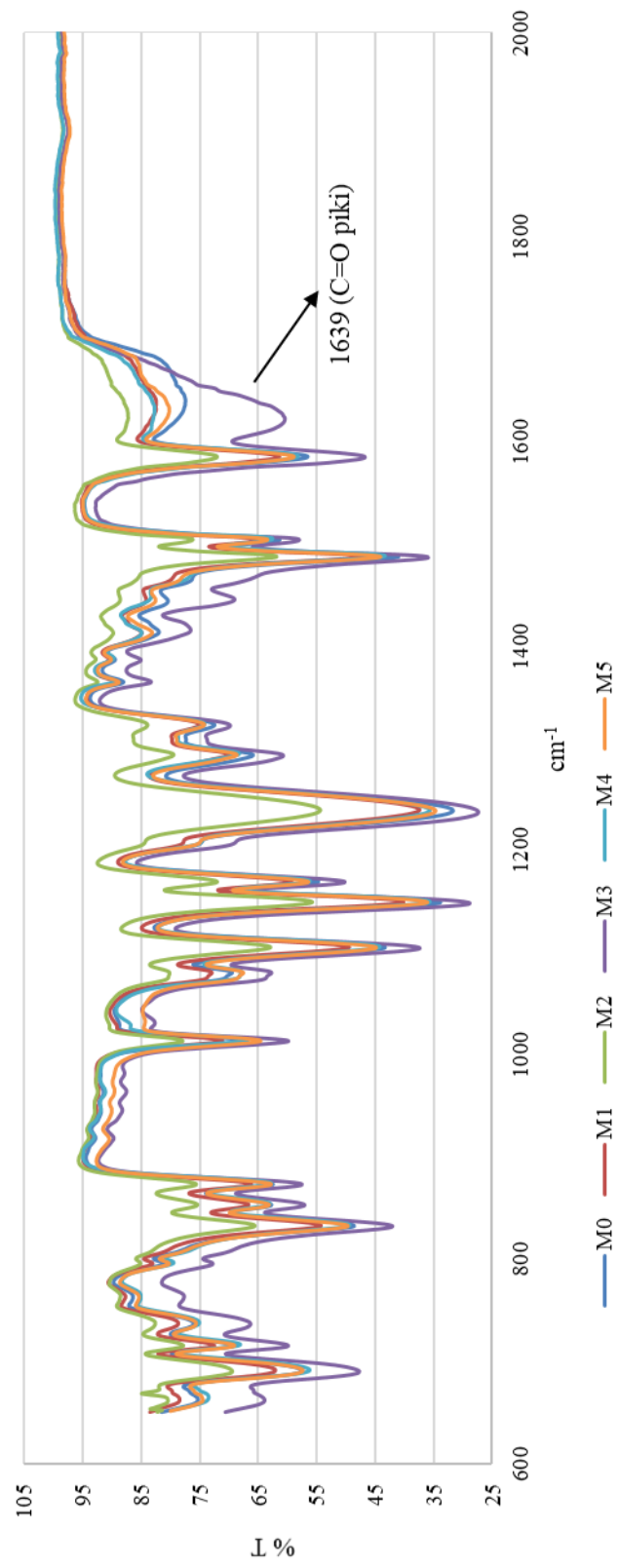
Poliamid aktif tabaka da karboksilik asit gruplarının ayrılması ile amin fonksiyonel grupları ayrılır ve bu da membran yüzeyini daha negatif yapar (Lau, Ismail, Goh, Hilal, & Ooi, 2015). Bundan dolayı poliamid NF membranlarının daha negatif yüzeye sahip olduklarını söyleyebiliriz. Ayrıca şekilden de görülebileceği gibi HNT katkısı da genel olarak membran yüzeyini daha negatif yapmıştır. Pasbakhsh ve diğ. (2013) HNT'nin zeta potansiyelini ölçmüş ve HNT yüzey yükünün oldukça negatif olduğunu söylemiştir (Pasbakhsh, Churchman, & Keeling, 2013). HNT'nin anyonik (Si-O-Si) grupları membran yüzey yükünü negatif yapmaktadır (Joo ve diğ., 2012). %80 S-

DADPS ve %80 S-DADPS %01 HNT katkılı NF membranları en negatif yüzey yükü özelliğini göstermişlerdir. Bu negatif yüzey yüklü NF membranlarının, tekstil atıksuyu enüstrisinden kaynaklanan negatif yüklü iyonlarının oluşturabileceği tıkanma problemini daha iyi önleyeceği ön görülmektedir.

4.2.1.4 FTIR ölçüm sonuçları

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile sünger yapılı destek tabakası (sPS) ve yenilikçi monomer ile üretilen NF membranların fonksiyonel grupları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar le verilmiştir. 1322 cm^{-1} , 1292 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} and 1148 cm^{-1} 'deki IR bantları tipik polisülfon polimeri karakteristiğini göstermektedir (Misdan, Lau, Ismail, & Matsuura, 2013). 1639 cm^{-1} 'deki pik ise arayüzey polimerizasyonunu yani C=O bandını göstermektedir. Ayrıca C-N amit grubunun sıçraması 1584 cm^{-1} 'deki pikte görülebilmektedir (Veerababu, Vyas, Singh, & Ray, 2014). Bu da ara yüzey polimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğine kanıt sunar. S=O bağlarının simetrik ve asimetrik esnemesi 1311 cm^{-1} 'deki pikte görülmektedir (Ahmad Akbari ve diğ., 2016). 1013 cm^{-1} ve 1079 cm^{-1} 'deki pikler ise, S-DADPS monomerinin sülfonat gruplarının sıçramasını göstermektedir (Ahmad Akbari ve diğ., 2016).

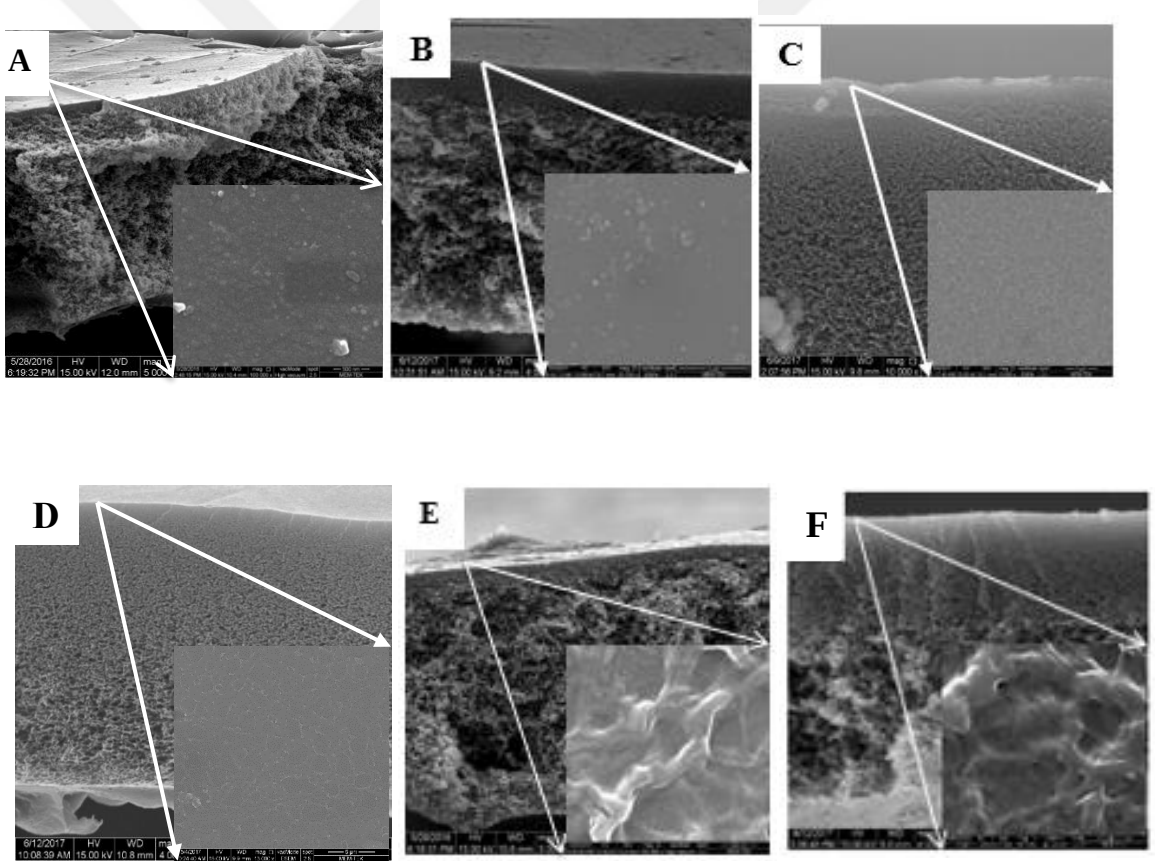
1003.74 , 908.11 ve 748.17 cm^{-1} bantları HNT varlığını göstermektedir (Theng, Russell, Churchman, & Parfitt, 1982). 1003.74 cm^{-1} piki HNT'nin Si-O-Si titreşimlerini göstermektedir (Bordeepong, Bhongsuwan, Pungrassami, & Bhongsuwan, 2011). 912 cm^{-1} 'deki titreşim de HNT'nin varlığından sorumlu hidroksil gruplarını temsil etmektedir. 748 cm^{-1} 'deki pik ise HNT'nin Al-OH yüzey hidroksil gruplarının göstergesidir (Farmer, 1974; Frost, 1995).



Şekil 4.3 : NF membranların FTIR analizi

4.2.1.5 SEM Görüntüleri

Elde edilen membranların morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 4.4 ile verilmiştir. Şekil incelendiğinde, %0 S-DADPS içeren yani sadece PİP monomeri ile üretilen NF membranların daha düz ve granüler bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. S-DADPS monomeri eklenmesi ise sadece PİP monomeri ile elde edilen düzgün yapıyı bozarak membran yüzeyinde halka benzeri yapılar oluşturmuştur ve bu halkamsı oluşumlar S-DADPS oranı arttıkça büyümüştür. Liu ve ark. (2012), bu morfolojik farklılığın arayüzey polimerizasyonu esnasında amin monomerlerinin difüzyon oranı farklılığından kaynaklandığını söylemişlerdir. Bu durumda daha önce açıklandığı gibi S-DADPS ve PİP monomerlerinin moleküler ağırlığı farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

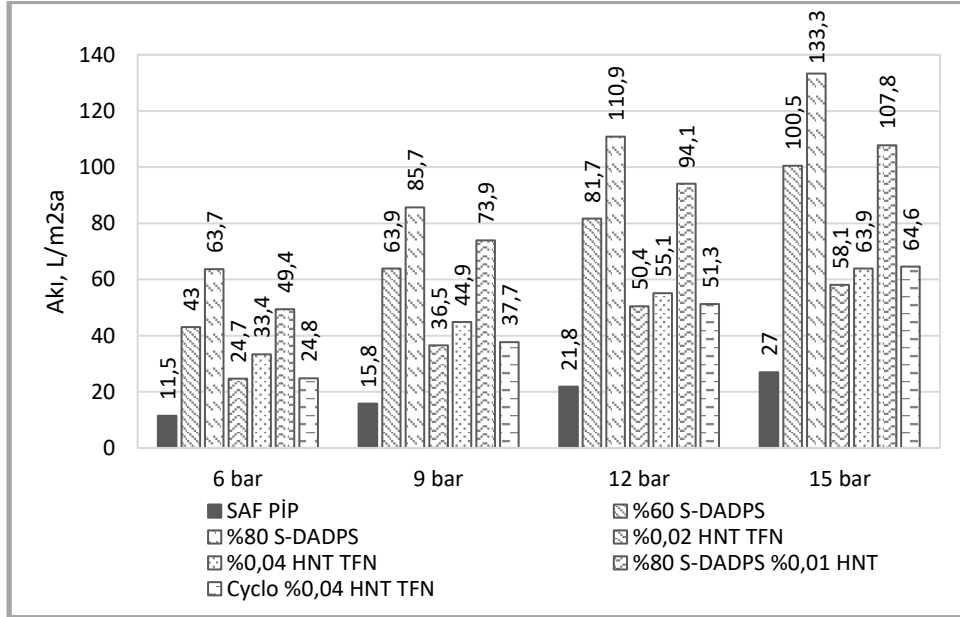


Şekil 4.4 : NF membranların SEM yüzey ve en kesit görüntüleri
(A:Saf PİP, B:%0.02 HNT, C:%80 S-DADPS %0.01 HNT, D:Cyclo 0,04
HNT TFN E:%80 S-DADPS, F: %60 S-DADPS)

4.2.2 NF Membranların Performans Sonuçları

4.2.2.1 Geçirgenlik sonuçları

Elde edilen NF membranların 4 farklı işletme basıncı (6, 9, 12 ve 15 bar) altında saf su testleri yapılmıştır. Tüm membranlar için işletme basıncına karşı elde edilen saf su akı grafiği Şekil 4.5 ile verilmiştir. Beklendiği üzere basınç 6 bardan 15 bara kadar çıktığında akı performansı da doğru orantılı olarak artmıştır.



Şekil 4.5 : NF membranların saf su akı değerleri

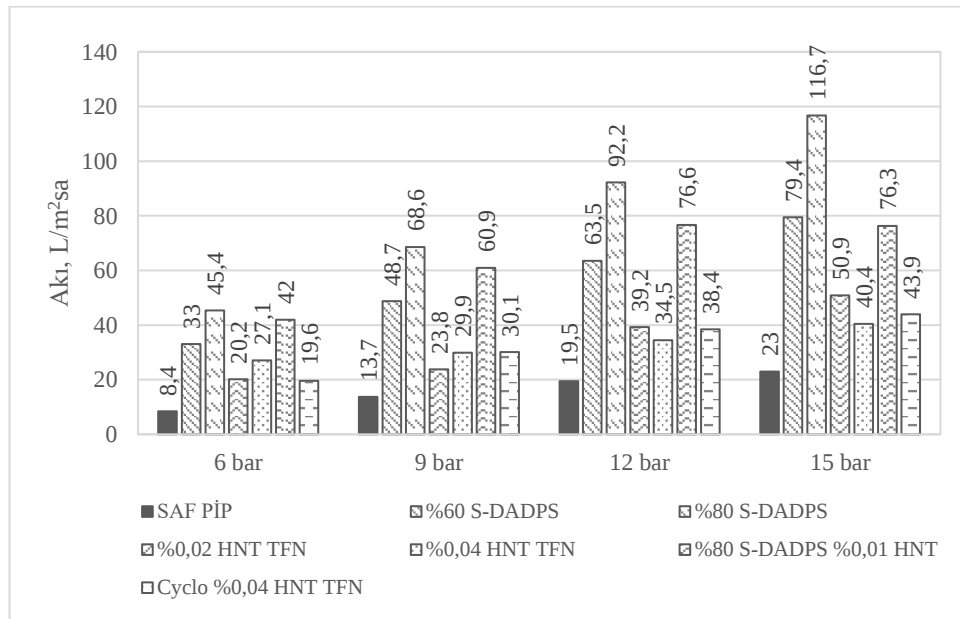
En yüksek akıya sahip membranlar %80 S-DADPS ve %60 S-DADPS membranları olmuştur. Ardından %80 S-DADPS %0,01 HNT TFN membranı gelmektedir. Bu durumda S-DADPS katkısının akıyı arttırdığı görülmektedir. Bu durumu yukarıda bahsi geçen karakterizasyon sonuçları da desteklemektedir. S-DADPS monomerinin barındırdığı sülfonik grupların membrandan su geçişini arttırdığı düşünülmektedir. Diğer taraftan da daha yüksek moleküler ağırlığa sahip olan S-DADPS monomeri, daha yavaş organik faza geçtiğinden dolayı (Xie ve diğ., 2012a) daha ince bir tabaka oluştuğu düşünülmektedir.

HNT katkısının etkisine bakıldığında hem su fazında hem sikloheksan fazında dağıtıldığında birbirine yakın akı değerleri elde edilmiş ve nihayetinde yine olumlu bir netice alınmıştır. Bu akı performansındaki artışın da daha önce bahsedildiği üzere karboksil grupların artışına bağlı olduğu söylenebilir (X. Wei ve diğ., 2013). Aynı zamanda açık uçlu halloysit tüplerinin bu biçiminin de akı performansına katkı sunduğu düşünülmektedir (Ghanbari ve diğ., 2016).

4.2.2.2 Tuz tutunumu sonuçları

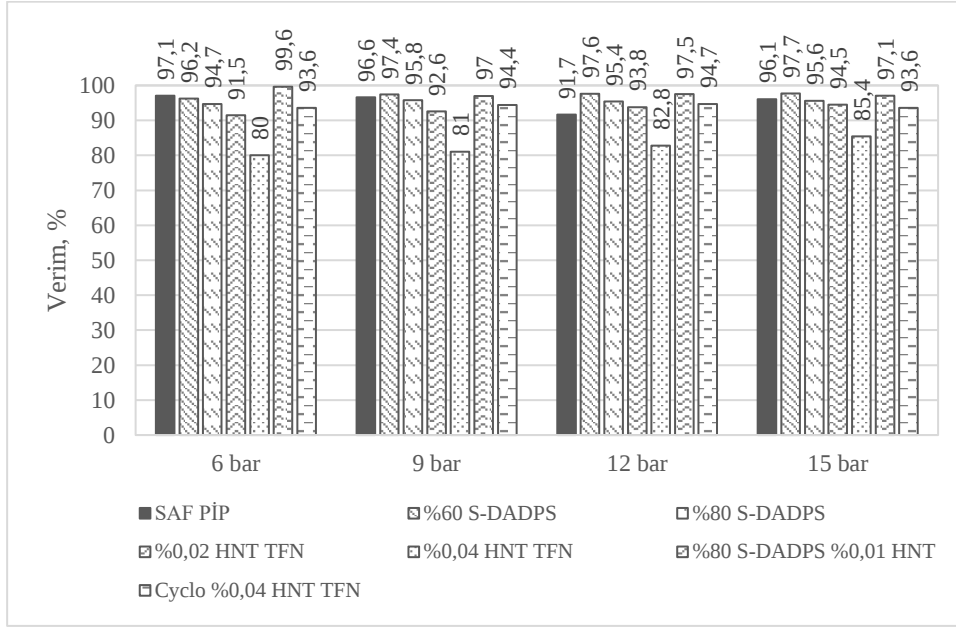
Katkılı ve katıksız NF membranlarının tuz giderim performansları 2000 ppm $MgSO_4$ ve NaCl tuzlu çözeltileri ile yapılmıştır. Bu performans testleri 4 farklı işletme basıncında standart koşullarda ölü uçlu sürekli karıştırılan membran filtrasyon düzeneğinde yapılmıştır.

NF membranları multi değerlikli özellikle de iki değerlikli iyonları ayırma kabiliyeti ile bilinirler. NF membranının ayırma mekanizması, eleme ve yük etkisi ile gerçekleşir. Yani bu, por çapından daha küçük yüklü moleküllerin de yük etkisi ile tutulabileceği anlamına gelmektedir. Böylece birçok madde iyon yükü sayesinde tutunabilirler (Fievet ve diğ., 2002). Tez kapsamında iki değerlikli iyon içeren tuz çözeltisi olarak $MgSO_4$ tuzu, tek değerlikli iyon içeren tuz çözeltisi olarak da NaCl tuzu kullanılmıştır. $MgSO_4$ tuzuna ait akı ve giderim verimleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 ile verilmiştir. Grafiklerden de görüleceği gibi yine 4 farklı işletme basıncı altında deneyler yürütülmüştür (6–9–12–15 bar). Basınç artışı ile birlikte tüm membranların akılarına artış gözlemlenmektedir. Bu artışın yanında giderim verimlerinde de önemli düşüşler yaşanmamıştır. En fazla akı artışı, %80 S-DADPS monomeri eklendiğinde görülmüştür. 9 bar basınç altında S-DADPS içermeyen membranın akısı 13,7 L/m²sa iken %80 S-DADPS içeren membranın akısı 68,6 L/m²sa olarak hesaplanmıştır ve bu da yaklaşık olarak 6 kat artışı temsil etmektedir. Giderim verimi de bu 6 kat artışa göre sadece %1 oranında düşmüş, %96,6'dan %95,8'e inmiştir.



Şekil 4.6 : NF membranların $MgSO_4$ akı değerleri

Yine işletme basıncının (Hilal, Al-Abri, Al-Hinai, & Abu-Arabi, 2008) ve poliamid matriksi içindeki HNT oranının artması ile membranların akı performansında artış olmuş ancak konsantrasyon %0,04'e yükselince bir kırılma olmuştur. Bu durum MgSO₄ giderim verimlerine de yansımıştır. HNT'nin sikloheksanda dağıtılması giderim veriminde bir değişiklik oluşturmamıştır. Bunlardan farklı olarak HNT katkısı %80 S-DADPS içeren membran için olumlu etki etmiş ve giderim verimini %97'ye çıkartarak bir NF membranı için oldukça yüksek bir sonuç elde edilmiştir.

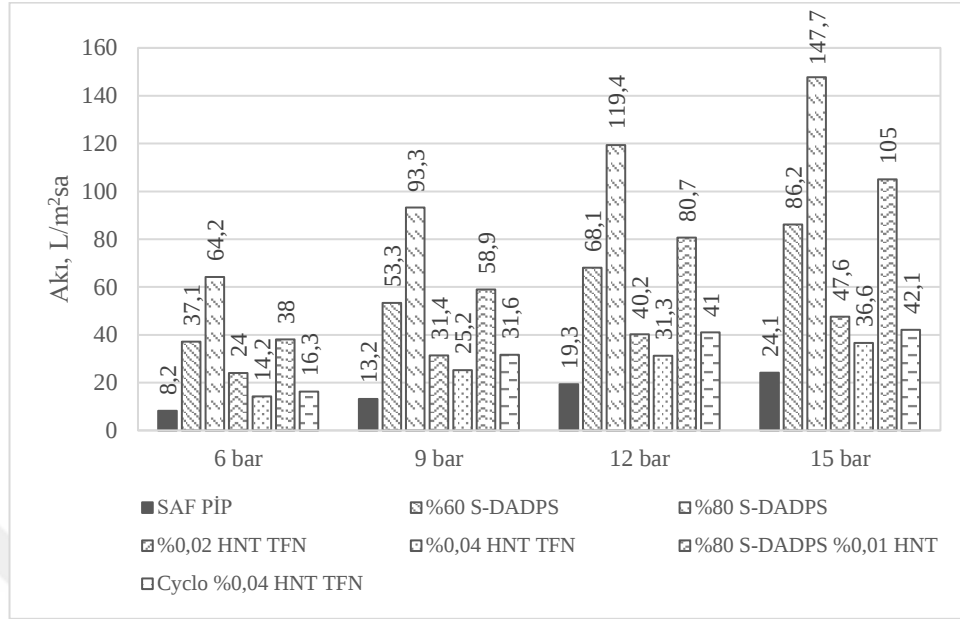


Şekil 4.7 : NF membranların MgSO₄ tuzu giderim verimleri

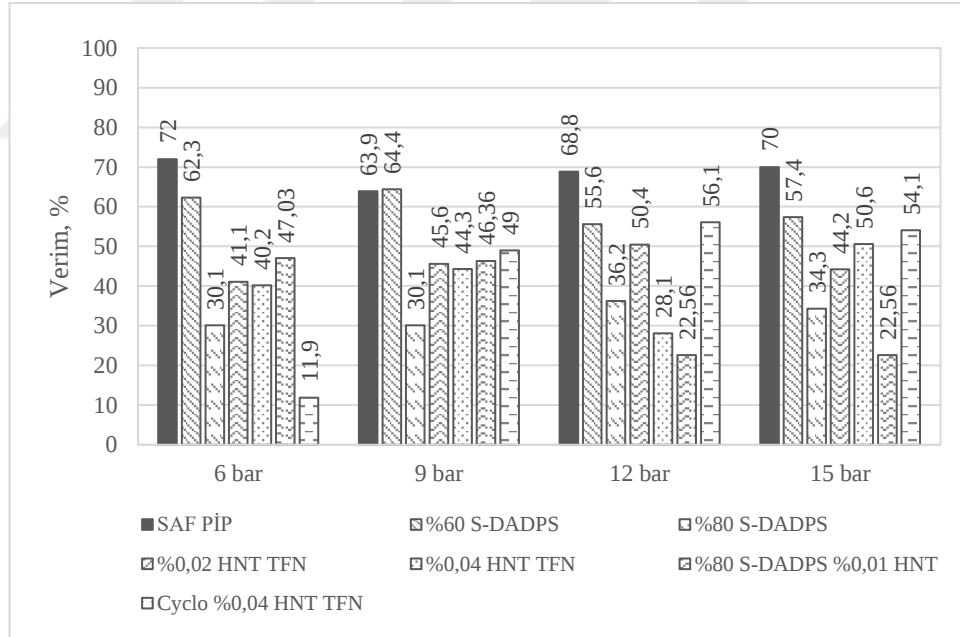
NaCl tuzu ile membranların monovalent iyon performansları belirlenmiştir. Akı değerleri Şekil 4.8 ile ve giderim verimleri de Şekil 4.9 ile verilmiştir.

Akı performansları, işletme basıncı ve reaksiyondaki S-DADPS monomer yüzdesi arttıkça artmıştır. NaCl giderim verimi ise S-DADPS içermeyen membranda %63,9 olarak hesaplanmıştır. Zaten bu değer bir NF membranı için oldukça yüksek bir değerdir. Ancak S-DADPS monomeri eklendiğinde ve eklenme yüzdesi arttığında NaCl giderim veriminde de doğru orantılı olarak düşüşler gözlemlenmiştir. Bu seçimli tuz giderimi Donnan ayırma etkisi teoremi ile açıklanabilir. Yani, NF membranlarının tuz ayırma işlemi, iyon ve membran arasındaki yüzey etkileşimleri sayesinde gerçekleşmektedir (Xu & Lebrun, 1999). Negatif yüklü iyonlar, yüksek değerlikli katyonlara bağlanırlar ve yüksek değerlikli anyonları iterler. İki değerlikli Mg²⁺ katyonu ise, tek değerlikli Na⁺ katyonuna kıyasla membrana daha kuvvetli bağlarla

bağlanır ve membran yüzeyi daha negatif hale gelir. Bu da tek değerlikli iyonlara sahip NaCl tuzunun da tutunmasını sağlar (Lai ve diğ., 2016).



Şekil 4.8 : NF membranların NaCl tuzu akı değerleri



Şekil 4.9 : NF membranların NaCl tuzu giderim verimleri

Genel olarak akı değerlerine bakıldığında HNT eklenmesinin akıyı arttırdığı söylenebilmektedir. Giderim verimleri ise divalent iyonlardaki gibi %90 ve üstü seviyelerine çıkamamıştır. Bu da beklenen bir durumdur. Çünkü NF membranların divalent iyonlar için daha iyi bir seçici geçirgen olduğu bilinmektedir (Lai ve diğ., 2016).

4.3 Sentetik Boya Çözeltisi İle Yapılan Konfigürasyon Denemesi Sonuçları

Tez çalışması kapsamında UF ve NF membranları için ön arıtma olarak fotokatalitik reaktör kullanılmıştır.

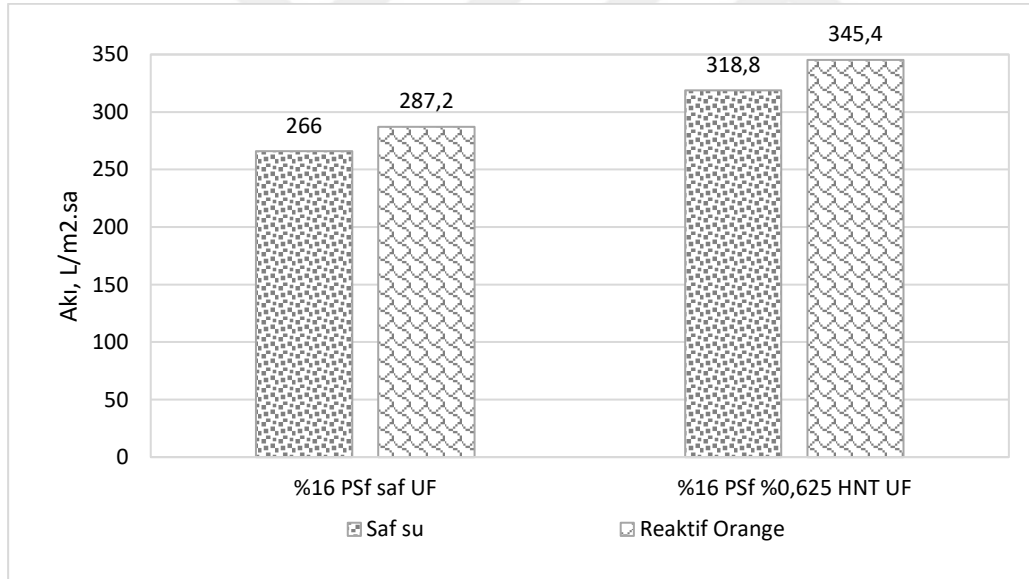
Fotokatalitik reaktör + UF = Çıkış suyu

Fotokatalitik reaktör + NF = Çıkış suyu

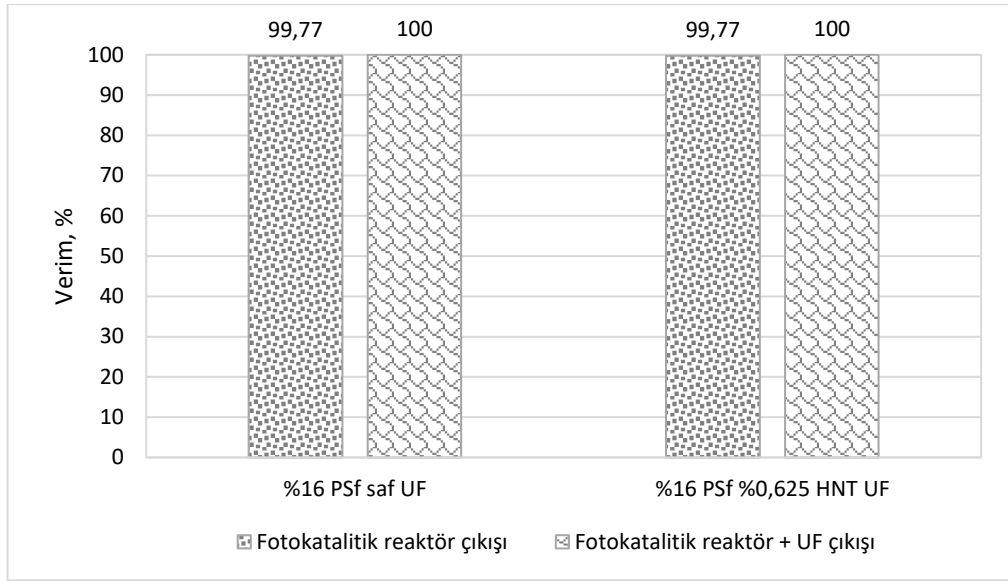
konfigürasyonları denenmiştir.

Deneme hem 100 ppm reaktif orange boyası ile hem de gerçek atıksu ile yapılmıştır.

Sentetik olarak hazırlanan 100 ppm reaktif orange boya çözeltisi önce fotokatalitik reaktörde arıtılmış, ardından UF prosesine uğramıştır. UF denemeleri iki farklı UF membran ile yapılmıştır (saf UF ve 0,625 HNT UF). Elde edilen akı ve verim sonuçları Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 ile verilmiştir. Giriş çıkış fotoğrafları da Şekil 4.12 ile verilmiştir.

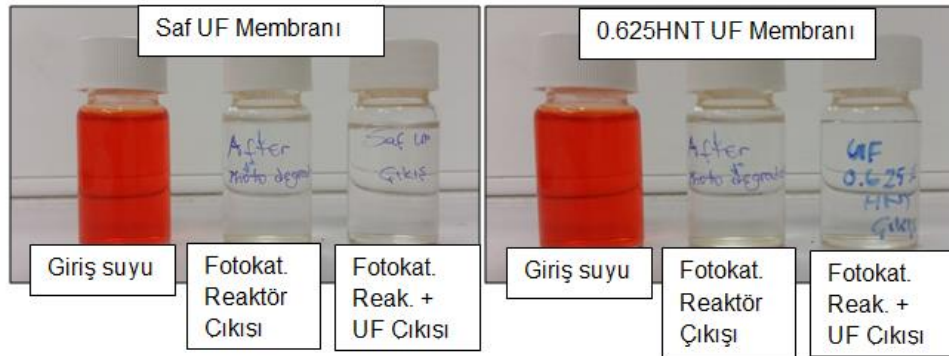


Şekil 4.10 : Fotokatalitik reaktör + UF konfigürasyonu akı değerleri



Şekil 4.11 : Fotokatalitik reaktör + UF konfigürasyonu verimleri

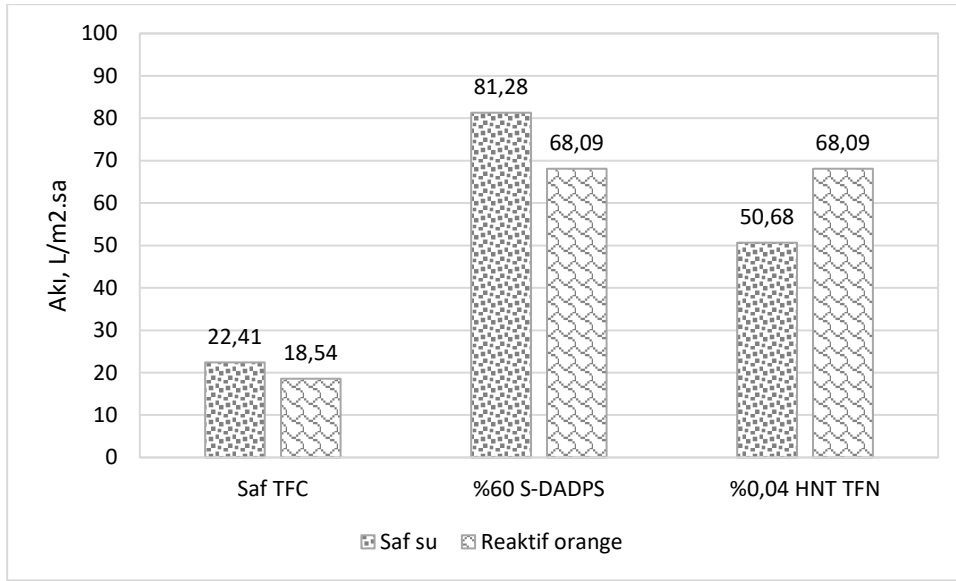
Fotoğraflar ve grafikler incelendiğinde fotokatalitik reaktör ile reaktif orange'ın %99 oranında giderildiği görülmüştür. Bundan dolayı burada UF membranının verime olan etkisi söz konusu değildir. Bütün arıtım zaten fotokatalitik reaktörde tamamlanmıştır.



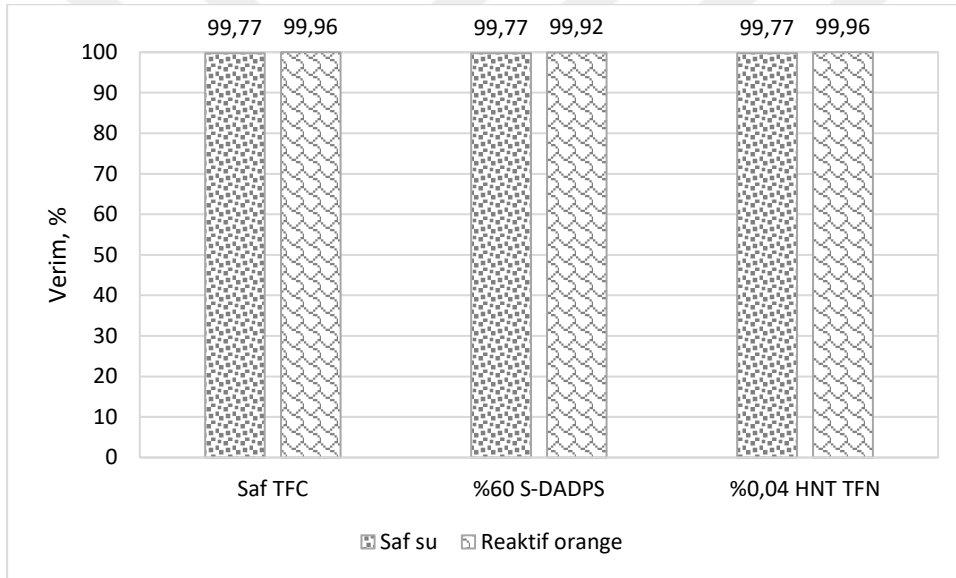
Şekil 4.12 : Fotokatalitik reaktör + UF konfigürasyonunun giriş çıkış fotoğrafları

Sentetik olarak hazırlanan 100 ppm reaktif orange boya çözeltisi önce fotokatalitik reaktörde arıtılmış, ardından NF prosesine uğramıştır. Bunun için üç farklı NF membran kullanılmıştır (saf TFC, %60 S-DADPS TFC ve %0,04 HNT TFN). Elde edilen akı ve verim sonuçları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 ile verilmiştir. Giriş çıkış fotoğrafları da Şekil 4.15 ile verilmiştir.

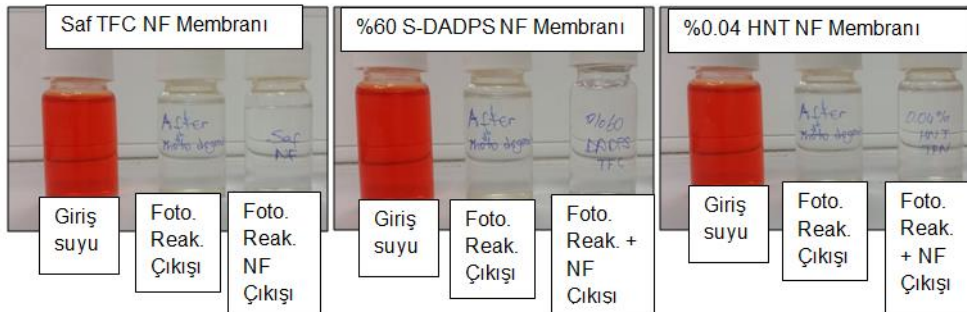
Yine sonuçlardan anlaşılabileceği üzere fotokatalitik reaktörde reaktif orange boyanın tamamı arıtılmış olup NF membrana bir arıtma yükü kalmamıştır.



Şekil 4.13 : Fotokatalitik reaktör + NF konfigürasyon akıları



Şekil 4.14 : Fotokatalitik reaktör + NF konfigürasyonu verimleri



Şekil 4.15 : Fotokatalitik reaktör + NF konfigürasyonunun giriş çıkış fotoğrafları

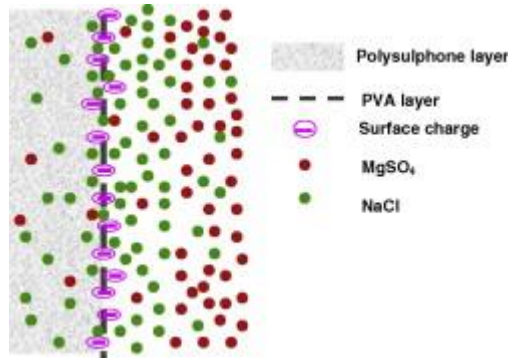
100 ppm reaktif orange boyası ile

UF + NF = Çıkış suyu

konfigürasyonu denenmiştir.

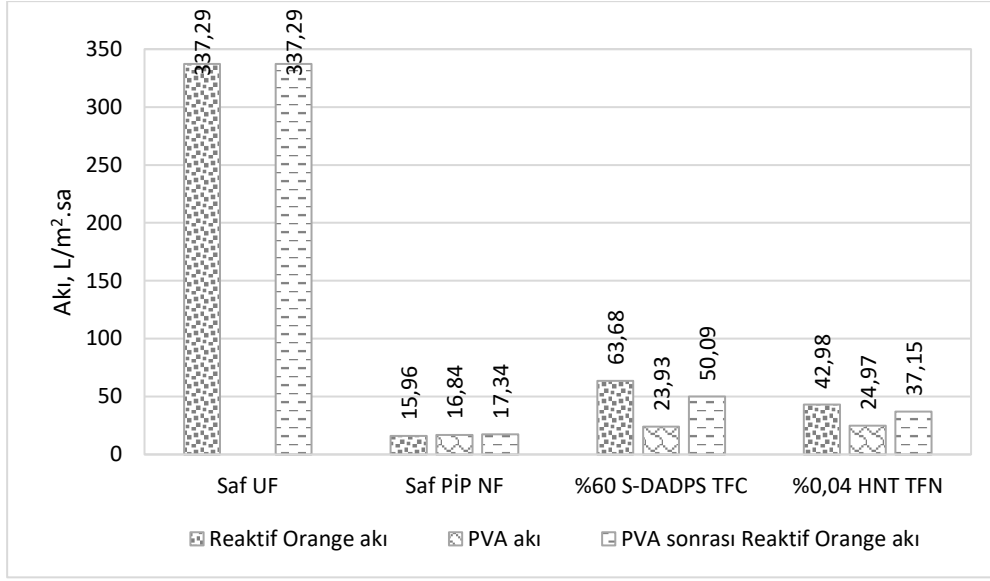
UF membran olarak saf UF ve 0,625HNT UF kullanılmıştır. NF membran olarak da Saf PIP NF, %60 S-DADPS TFC ve %0,04 HNT TFN membranları kullanılmıştır. Elde edilen akı ve verim sonuçları Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 ile verilmiştir.

Bu konfigürasyonda deneyler iki set halinde yapılmıştır. İlk sette NF membrandan beklenen performans alınmadığı için membran yüzeyinde hasarlar olduğu düşünülmektedir. Gözenekli tabakaların iyileştirilmesinde uygulanan tekniklerden biri polimer kaplamadır. Suda çözünür biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer olan polivinil alkol (PVA), farklı hidroliz derecelerine sahip olup, hidrofilikliği ve film oluşturma özellikleri nedeniyle membran malzemesi olarak büyük bir potansiyele sahiptir. Sulu ortamda PVA'nın daha fazla şişmesi, membranın performansını, özellikle de membran giderimini etkileyen açık bir yapıya imkan sağlar (Şekil 4.16). Ayrıca PVA, membran yüzeyine polar bir karakter kazandıracak sayısız hidroksil grubuna sahiptir (Gohil & Ray, 2009).

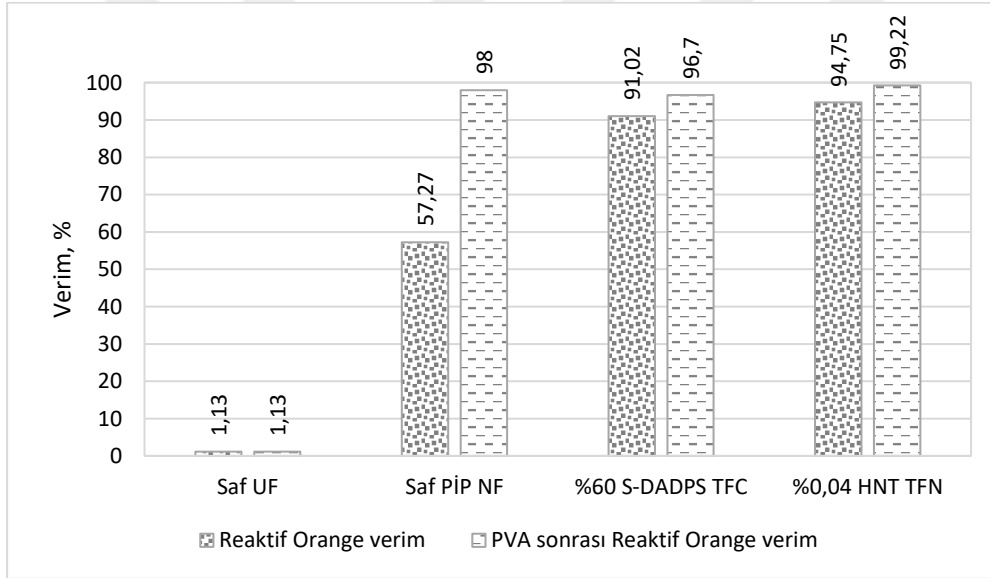


Şekil 4.16 : PVA ilavesinin membrana kazandırdığı mono ve divalent tuzlara karşı seçimli giderim etkisi

Bu avantajları sebebiyle membrandaki olası hasarları kapatmak için PVA çözeltisi hazırlanmıştır. 2000 ppm olarak hazırlanan her bir PVA 9 barda 1 saat her bir NF membranından filtre edilmiştir. NF membranlar bu filtrasyondan sonra tekrar UF çıkışında kullanılmıştır. PVA'nın giderim verimini düzeltmedeki katkısı Şekil 4.18 ve Şekil 4.20'teki grafikler haricinde Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 ile verilen fotoğraflarda da açıkça belli olmaktadır.

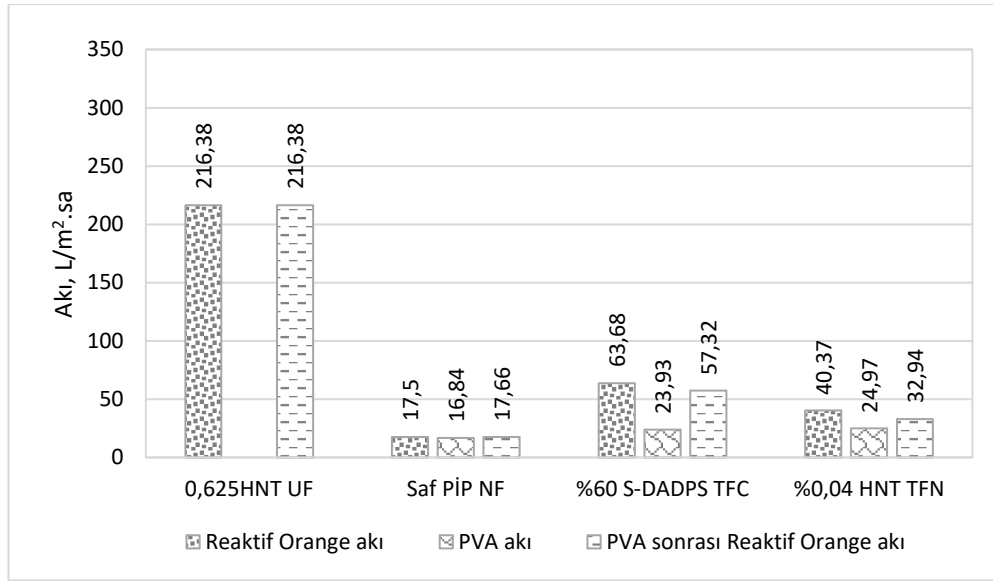


Şekil 4.17 : Saf UF + NF konfigürasyonu akıları

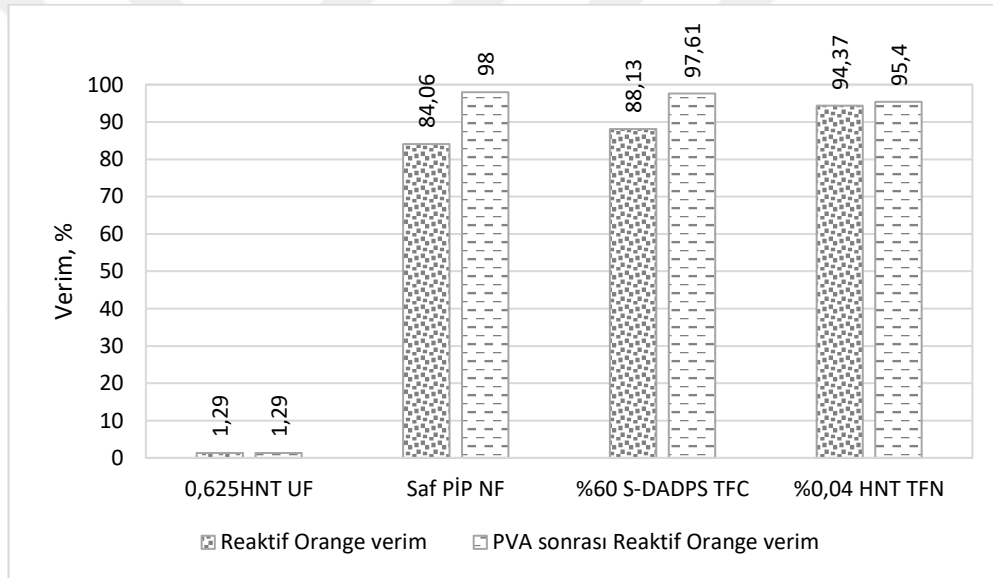


Şekil 4.18 : Saf UF + NF giderim verimleri

Akı ve verimler incelendiğinde S-DADPS katkılı NF membranının akısı yüksek olduğu halde verimi de yüksek orandadır.



Şekil 4.19 : 0,625 HNT UF + NF konfigürasyon akıları



Şekil 4.20 : 0,625 HNT UF + NF konfigürasyon verimleri

UF + NF konfigürasyonunun reaktif orange gideriminde oldukça etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Akı sonuçlarına bakıldığında TFC ve TFN membranların akılarında saf membrana göre 2-3 kata kadar artış olduğu görülmektedir. Giderim verimlerinde de %1-2 oranlarında düşüş gözlenmiştir. HNT katkısının ayrı olarak aktif tabaka ve destek tabakasında iyileşme sağladığı ancak aynı anda kullanıldığında (0,625 HNT UF + 0,04 HNT NF) %3'lük bir kayba sebebiyet verdiği görülmüştür.

	Giriş	Saf UF Çıkış	Saf NF Çıkış	Giriş	Saf UF Çıkış	%60 S-DADPS Çıkış	Giriş	Saf UF Çıkış	%0.04 HNT Çıkış
PVA Öncesi Denemeler									
PVA Sonrası Denemeler									

Şekil 4.21 : Saf UF + NF konfigürasyonu giriş çıkış fotoğrafları

	Giriş	Saf UF Çıkış	Saf NF Çıkış	Giriş	Saf UF Çıkış	%60 S-DADPS Çıkış	Giriş	Saf UF Çıkış	%0.04 HNT Çıkış
PVA Öncesi Denemeler									
PVA Sonrası Denemeler									

Şekil 4.22 : 0,625HNT UF + NF konfigürasyonu giriş çıkış fotoğrafları

4.4 Tekstil Atıksuyu ile Yapılan UF ve NF Konfigürasyon Denemesi Sonuçları

İki adet gerçek tekstil prosesi atıksuyu numunesinde saf UF ve saf NF membranları ile

Doğrudan UF = Çıkış suyu

UF çıkış suyu + NF = Çıkış suyu

Doğrudan NF = Çıkış suyu

konfigürasyonları denenmiştir. Atıksuların özellikleri Çizelge 4.5 ile, görüntüleri Şekil 4.23 ile verilmiştir.

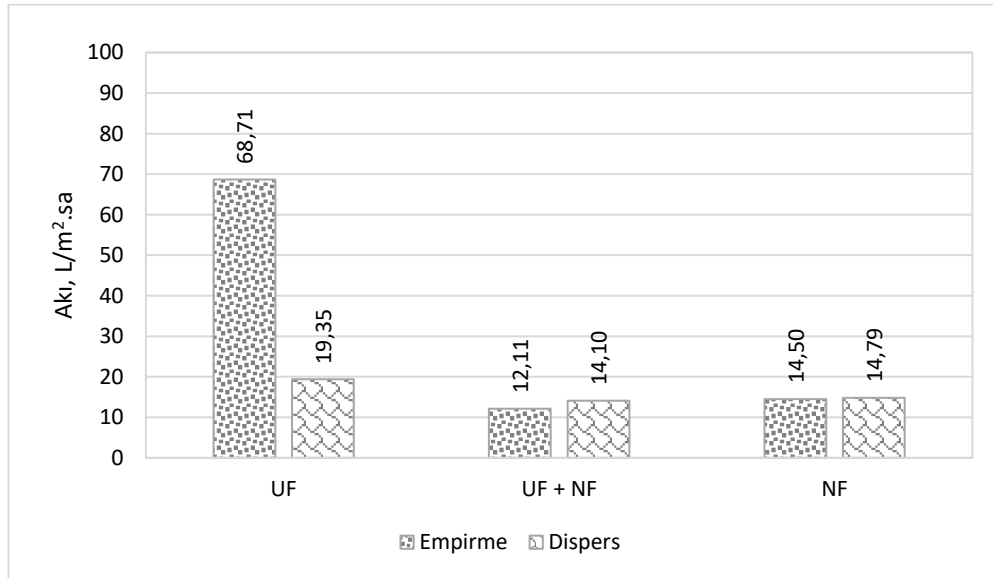
Çizelge 4.5 : Konfigürasyonda kullanılan atıksular ve karakterizasyonu

Numune	pH	İletkenlik	KOİ	TOK	AKM	Bulanıklık	PtCo	Renk		
								436	525	620
		$\mu\text{S/cm}$	mg/L	mg/L	mg/L	NTU		nm	nm	nm
Dispers	12,30	3988	939	298,60	98	24,4	255	8,60	5,60	4,30
Empirme	11,69	1254	996	116,73	93	69,8	473	18,60	6,80	6,90



Şekil 4.23 : Dispers ve empirme atıksuyu görüntüsü

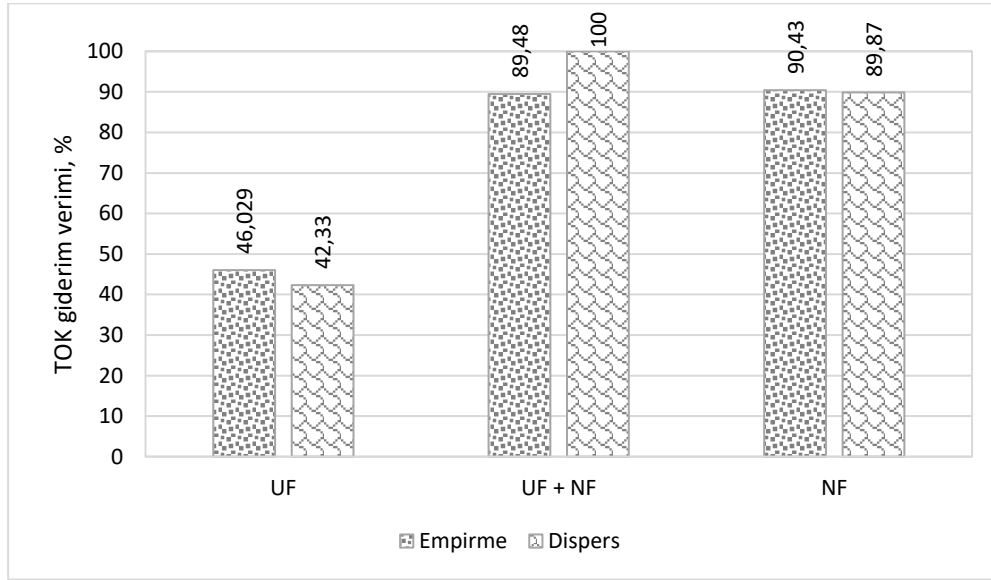
Şekil 4.24'te akı değerlerine bakıldığında UF akısı oldukça yüksek bulunmuş ve bu giderim verimlerine de olumsuz olarak yansımıştır. Birleşik UF/NF ile doğrudan NF proseslerinde akılar birbirine yakındır ancak doğrudan NF'te daha yüksektir. Ön arıtma olarak UF, etkisini giderim verimlerinde göstermektedir. İki farklı atıksuda yaklaşık akıların görülmesi ile besleme karakterinin akıyı etkilemediği sonucuna varılabilmektedir.



Şekil 4.24 : Empirme ve dispers atıksularında denenen konfigürasyonların akıları

Literatüre baktığımızda, Alcaina-Miranda ve arkadaşları (2009) ham tekstil atıksuyuyla yaptıkları UF/NF çalışmasında UF membranı olarak MWCO değeri 1 kDa olan spiral sargı polietersülfon (PES), NF membranı olarak NF270 ve Duraslick NF membran kullanmıştır. UF/NF çıkışı akılarını 8,82 ve 10,39 L/m²sa olarak tespit etmiştir. Buna göre Şekil 4.24 ile verildiği üzere bu çalışmadaki saf NF membranların akısının daha yüksek olduğu görülmektedir.

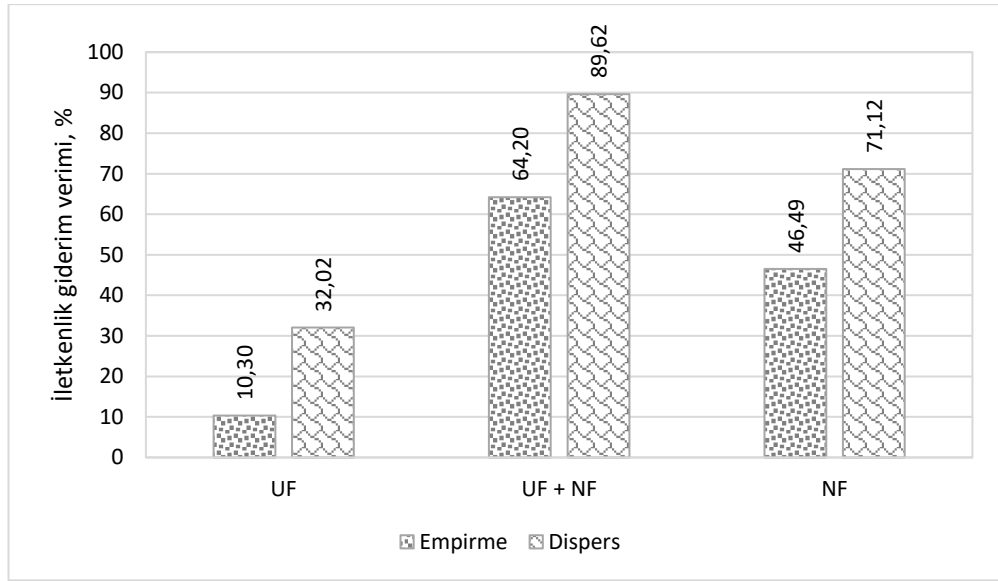
İletkenlik, boyar madde ve TOK giderim verimleri Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 ile, giriş çıkış fotoğrafları Şekil 4.28 ve 4.29 ile verilmiştir. Genel olarak sonuçlara bakıldığında, çift membranlı sistemin doğrudan NF prosesine göre daha yüksek verim sağladığı görülmektedir.



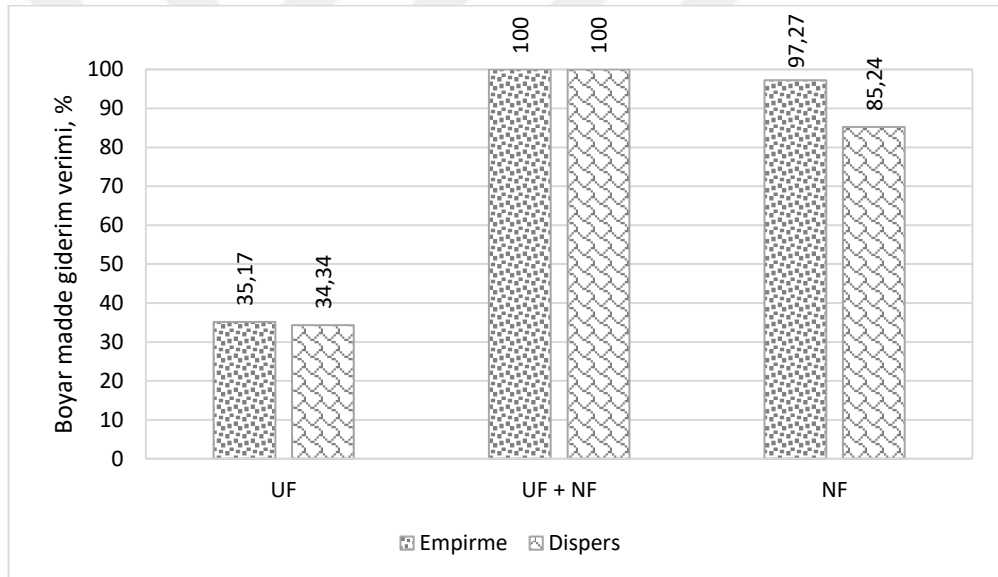
Şekil 4.25 : Empirme ve dispers atıksularında denenen konfigürasyonların TOK giderim verimleri

Alcaina-Miranda ve ark. (2009) çalışmasında birleşik membran sistemi çıkışında iletkenlik gideriminde %41-69 arası bir verim elde ederken, renk gideriminde %70-98 arası giderim oranı sağlanmıştır. Duraslick NF membranda verimler daha yüksek olmuştur. Buna göre, tez kapsamında birleşik membran sisteminde iletkenlik ve boyar madde gideriminde daha tatmin edici bir netice alındığı görülmektedir.

Gozálvez ve ark. (2008) çalışmasında tekstil atıksuyunun arıtma tesisi çıkışına birleşik UF/NF prosesi uygulamıştır. UF 10 kDa ölçüsünde ticari membran iken NF membranı NF90'dır. UF/NF birleşik sistemde tuz giderimi %94-98 civarında elde edilmiştir. Giriş iletkenliği 7500 μ S/cm iken çıkışta süreye bağlı olarak 150-300 μ S/cm aralığına düşürülmüştür.

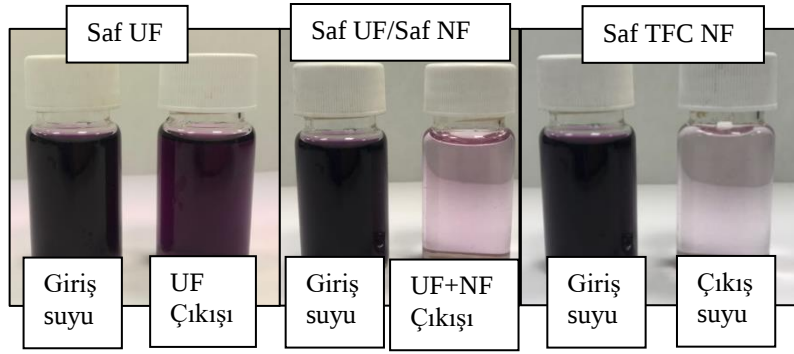


Şekil 4.26 : Empiric ve dispers atıksularında denenen konfigürasyonların tuz giderim verimleri

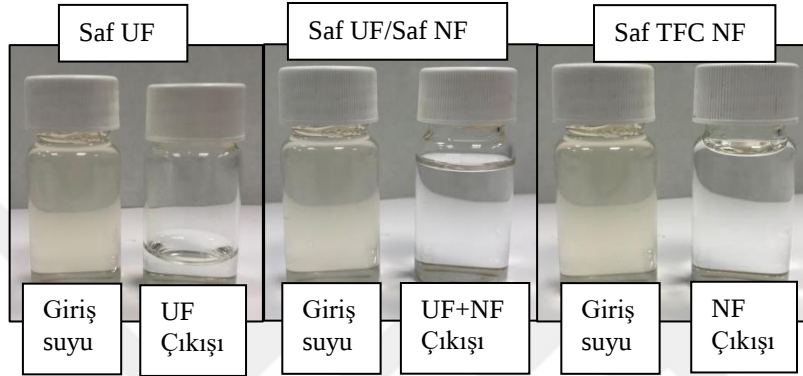


Şekil 4.27 : Empiric ve dispers atıksularında denenen konfigürasyonların boyar madde giderim verimleri

Tez çalışmasında empiric atıksuyunda giriş iletkenlik değeri 1254 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'den 591 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'e, dispers atıksuyu giriş değeri 3998 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'den 499 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'e indirgenmiştir. İletkenlik gideriminin geliştirilmeye açık olduğu söylenebilir. Doğrudan NF sonuçları için ise NF90, NF270 ve NF200 kullanılmıştır. Doğrudan NF prosesinde akı sıralaması $J(\text{NF270}) > J(\text{NF200}) > J(\text{saf NF}) > J(\text{NF90})$ şeklinde olmaktadır. Yine iletkenlik gideriminde 9 barda NF270 ve NF200 membranlarında %55-65 oranında giderim var iken, NF90'da %75 olmuştur. Saf NF membranın giderim veriminin literatür değerlerine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.28 : Empirme atıksuyu giriş çıkış fotoğrafları



Şekil 4.29 : Dispers atıksuyu giriş çıkış fotoğrafları

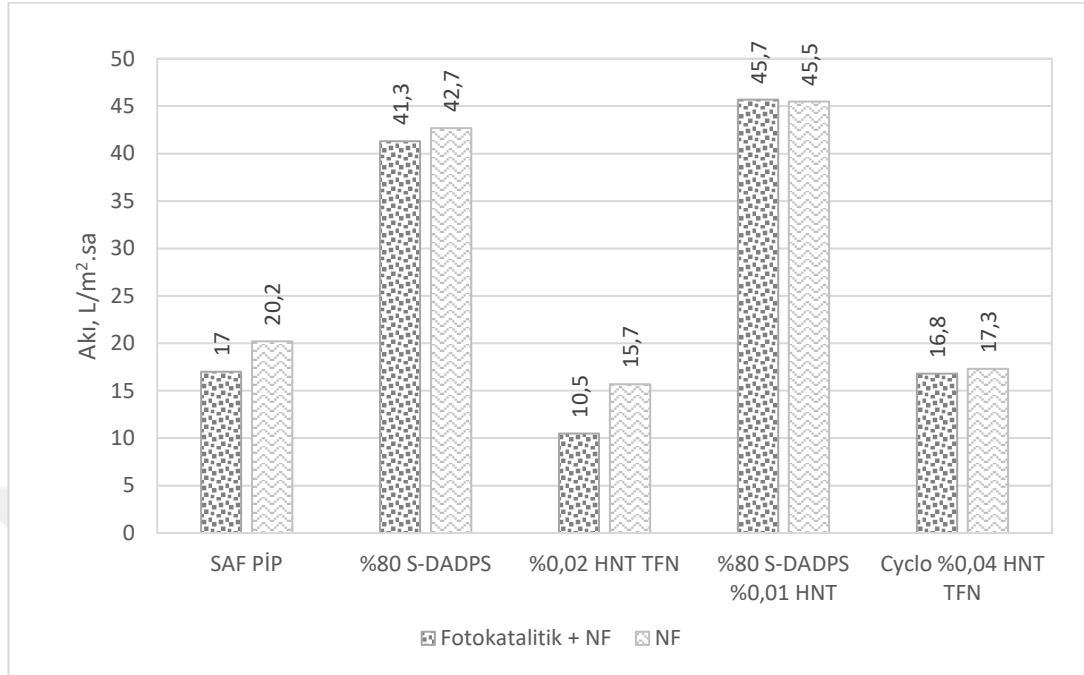
4.5 Empirme Prosesi Atıksuyu ile Yapılan Fotokatalitik ve NF Konfigürasyon Denemesi Sonuçları

Konfigürasyon çalışmaları kapsamında gerçek atıksuyun fotokatalitik reaktör çıkışına NF prosesi uygulanmıştır. Ayrıca atıksu doğrudan NF prosesine verilmiştir. Bunun için daha önceden belirlenen 5 adet TFC ve TFN NF membranı kullanılmıştır. Bu denemelerde kullanılan ham atıksuyun ve fotokatalitik reaktör çıkış suyunun karakterizasyonu Çizelge 4.6 ile verilmiştir.

Çizelge 4.6 : Konfigürasyonda kullanılan atıksular ve karakterizasyonu

Numune	pH	EC	KOİ	TOK	PtCo	Renk		
						436 nm	525 nm	620 nm
Fotokatalitik çıkışı	2,60	8869	37,20	31,80	0	0	0	0
Empirme	11,69	6937	996	116,73	473	18,60	6,80	6,90

9 barda su akılarına bakıldığında (Şekil 4.30) iki prosesin birbirine yakın değerler verdiği görülmektedir.



Şekil 4.30 : Empirme atıksuyu 9 barda akı değerleri

Polimerik malzemeler için kullanılan kimyasal modifikasyon işlemlerinden en sık kullanılanlarından ve en önemlilerinden biri de sülfonlama işlemidir. Sülfonlama işlemi polimer zincirine sülfon ($-SO_3H$) grubunun kovalent bağlanması şeklinde tanımlanabilir. Polimer yapısına giren sülfon grubu malzemeye iyi ıslanabilirlik özelliği, suda çözünme özelliği, iyon değiştirme ve transfer özelliği, membran özelliği gibi modifikasyon öncesindeki özelliklerine kıyasla oldukça sıradışı ve bir o kadar da faydalı özellikler kazandırmaktadır.

Buna göre baktığımızda %80 S-DADPS içeren TFC ve TFN membranlarda elde edilen yüksek akı yapılan katkının yerinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca literatürdeki akı değerleri ile benzer sonuç vermiştir (Xie ve diğ., 2012a). S-DADPS monomerinin barındırdığı sülfonik grupların membrandan su geçişini arttırdığı düşünülmektedir. Diğer taraftan da daha yüksek moleküler ağırlığa sahip olan S-DADPS monomeri, daha yavaş organik faza geçtiğinden dolayı (Xie ve diğ., 2012b) daha ince bir tabaka oluştuğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.7 : Empirme atıksuyunda doğrudan NF çıkış suyu karakterizasyonları

Membran	EC	KOİ	TOK	Renk			
	µs/cm	mg/L	mg/L	PtCo	436 nm	525 nm	620 nm
Saf PİP	3315	32,20	13,59	0,00	0,00	0,00	0,00
%80 S-DADPS	5561	63,60	17,73	0,00	0,00	0,00	0,00
%0,02 HNT TFN	1231	62,40	19,81	19	0,05	0,04	0,03
Cyclo 0,04 HNT TFN	3193	32,90	17,85	0,00	0,00	0,00	0,00
%80 S-DADPS %0,01 HNT TFN	5975	50,40	22,15	12	0,04	0,03	0,04

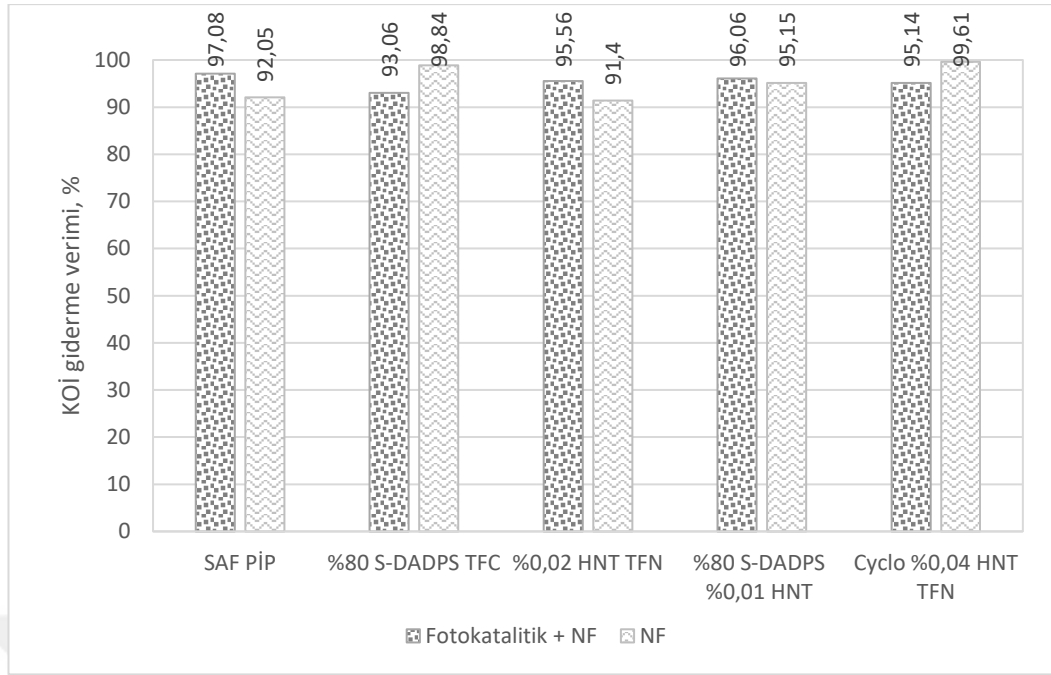
Çizelge 4.7’de empirme atıksuyunda doğrudan NF çıkış suyu karakterizasyonu verilirken, Çizelge 4.8’de empirme atıksuyunda fotokatalitik + NF konfigürasyonu çıkış suyu karakterizasyonu verilmiştir.

Çizelge 4.8 : Empirme atıksuyunda fotokatalitik + NF konfigürasyonu çıkış suyu karakterizasyonu

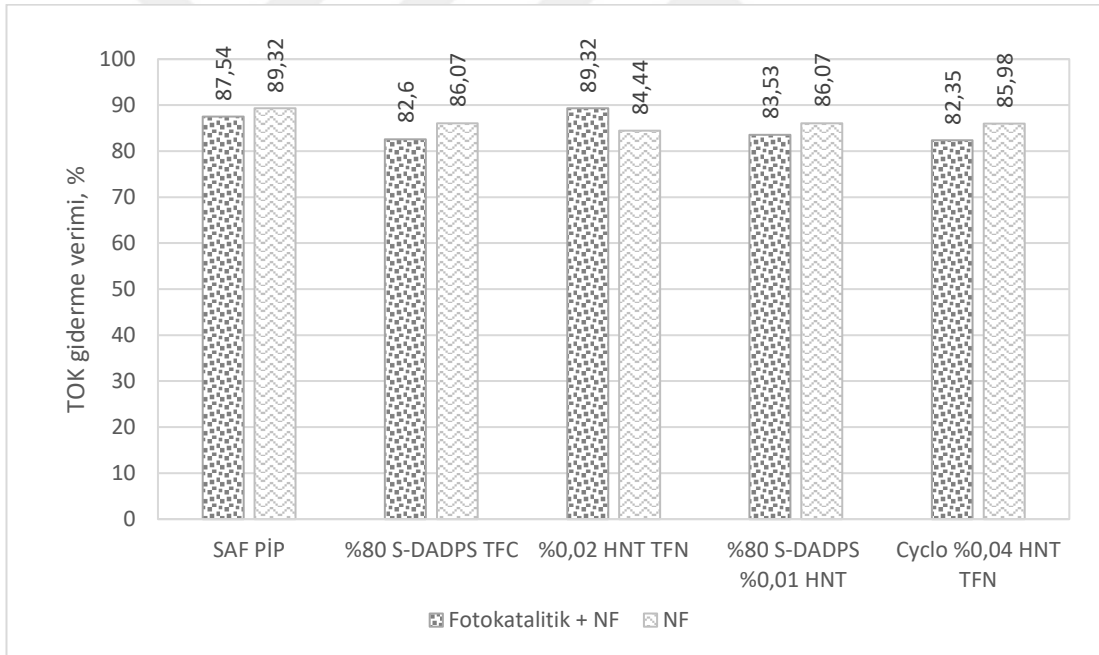
Membran	EC	KOİ	TOK	Renk			
	µs/cm	mg/L	mg/L	PtCo	436 nm	525 nm	620 nm
Saf PİP	4964	21,20	15,86	0,00	0,00	0,00	0,00
%80 S-DADPS	6450	28,60	20,97	0,00	0,00	0,00	0,00
%0,02 HNT TFN	5322	24,30	20,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Cyclo 0,04 HNT TFN	4768	48,50	17,71	0,00	0,00	0,00	0,00
%80 S-DADPS %0,01 HNT TFN	7212	35,30	22,47	0,00	0,00	0,00	0,00

Fotokatalitik ön arıtmanın akıyı bir miktar düşürdüğü gözlenmektedir. Bununla birlikte HNT’nin yüzeyi pH 2,4’ten yukarı olduğunda yüzey negatif yüklüdür. Böylelikle pozitif yüklü parçacıklar HNT üzerine kolaylıkla soğurulup etkili bir şekilde bozunabilirler (Abdullayev, Price, Shchukin, & Lvov, 2009).

TFN-NF membran deneylerinden elde edilen bulgulara göre ise; genel olarak bakıldığında HNT’nin aktif tabakada yer alması akı değerlerinde azalmaya sebep olmuştur fakat giderim verimlerinde çok fazla bir değişiklik yaratmamıştır.



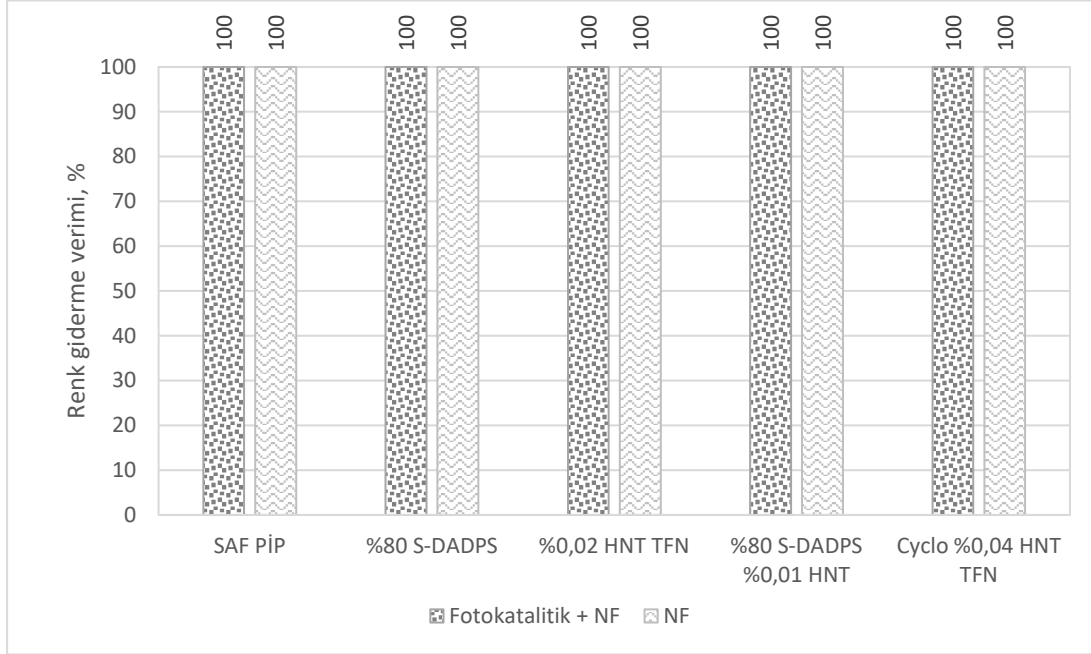
Şekil 4.31 : Empirne atıksuyu KOİ giderme verimleri



Şekil 4.32 : Empirne atıksuyu TOK giderme verimleri

Fotokataliz prosesi sırasında atıksudaki renk kaybı, boyaların konsantrasyonunun azalması ve ayrıca boyaların renklerini belirleyen -N = N- bağının bölünmesinin sonucudur. Rengin giderilmesi, arıtılan çözeltilerden organik maddelerin tamamen giderilmiş olduğu anlamına gelmez. Boyaların ayrışması renklendirmeyi sağlamayan daha küçük organik moleküllere yol açabilir, ancak çözeltilerde hala organik madde bulunur (Grzechulska-Damszel & Morawski, 2009). Boyar maddeler fotokatalitik

reaktörde arıtıldığından NF prosesine herhangi bir arıtma yükü kalmamıştır (Şekil 4.33). Yüksek bir boyar madde giderimi hedeflendiğinde fotokatalitik arıtma yeterli olacaktır.



Şekil 4.33 : Empirme atıksuyu renk giderme verimleri

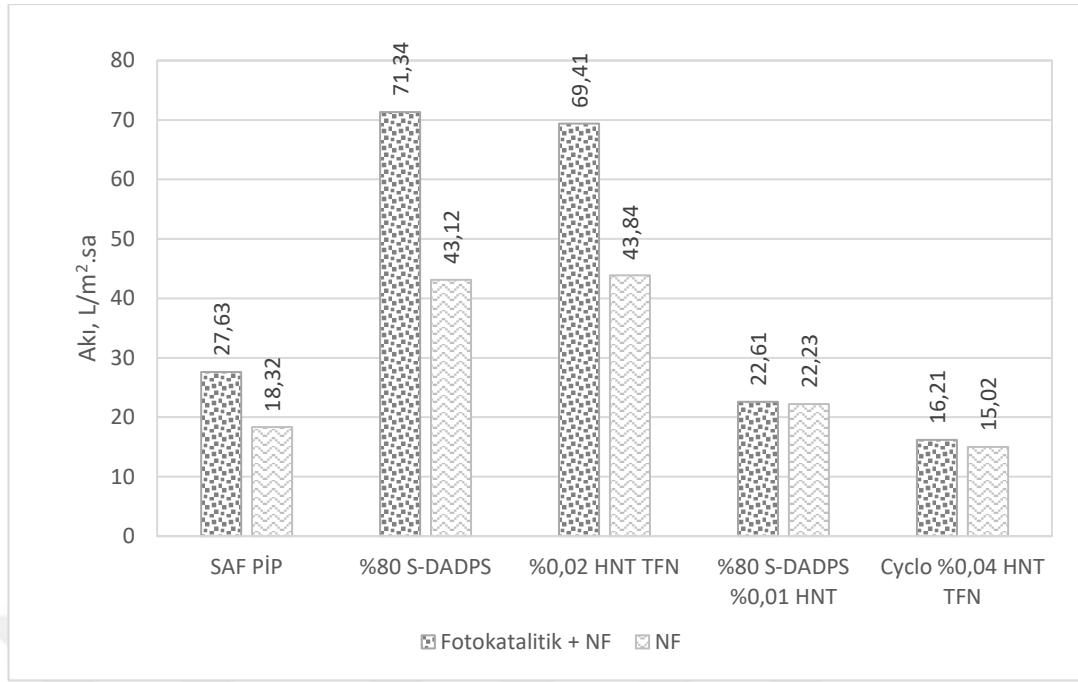
4.6 Isı Geri Kazanımı Prosesi Atıksuyu ile Yapılan Fotokatalitik ve NF Konfigürasyon Denemesi Sonuçları

Konfigürasyon çalışmaları kapsamında gerçek atıksuyun fotokatalitik reaktör çıkışına NF prosesi uygulanmıştır. Ayrıca atıksu doğrudan NF prosesine verilmiştir. Bunun için daha önceden belirlenen 5 adet TFC ve TFN NF membranı kullanılmıştır.

Bu denemelerde kullanılan atıksuyun karakterizasyonu Çizelge 4.9 ile verilmiştir.

Çizelge 4.9 : Konfigürasyonda kullanılan atıksular ve karakterizasyonu

Numune	pH	EC	KOİ	TOK		Renk		
		µs/cm	mg/L	mg/L	PtCo	436 nm	525 nm	620 nm
Foto-katalitik çıkışı	3,58	2270	326	171	0,00	0,00	0,03	0,00
Isı geri kazanımı	11,48	3400	3486	929	1502	44,40	42,20	33,20



Şekil 4.34 : Isı geri kazanımı atıksuyu 9 barda su akıları

Isı geri kazanımı atıksuyunun doğrudan NF membranlarına verilerek yapılan filtrasyon deneyinin karakterizasyon sonuçları Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11 ile verilmiştir.

Çizelge 4.10 : Isı geri kazanımı atıksuyunda doğrudan NF çıkış suyu karakterizasyonları

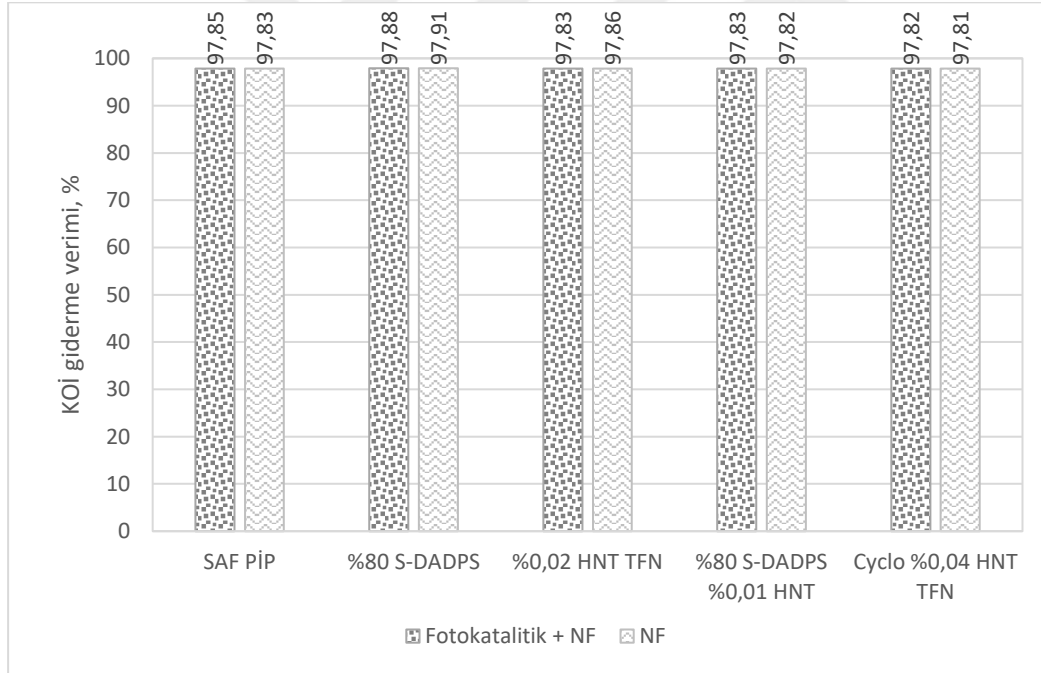
Membran	EC	KOİ	TOK	Renk			
	µs/cm	mg/L	mg/L	PtCo	436 nm	525 nm	620 nm
Saf PİP	132	75,6	167,26	7	0,023	0,022	0,015
%80 S-DADPS	2230	74,5	315,45	5	0,012	0,007	0,003
%0,02 HNT TFN	785	76,2	62,88	3	0,011	0,008	0
Cyclo 0,04 HNT TFN	1312	75,9	180,36	2	0,007	0,003	0,001
%80 S-DADPS %0,01 HNT TFN	2430	73	344,5	19	0,049	0,051	0,035

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34 incelendiğinde NF membranların organik madde gideriminde oldukça başarılı olduğu görülmektedir. Yine %80 S-DADPS katkılı TFC membranı %98 ve %86 ile diğer membranlar arasında en yüksek değerlere sahiptir. Onun ardından yüksek verime sahip HNT katkılı membranlar gelmektedir. Hem akı hem verim iyileşmesinin sağlandığı görülmektedir.

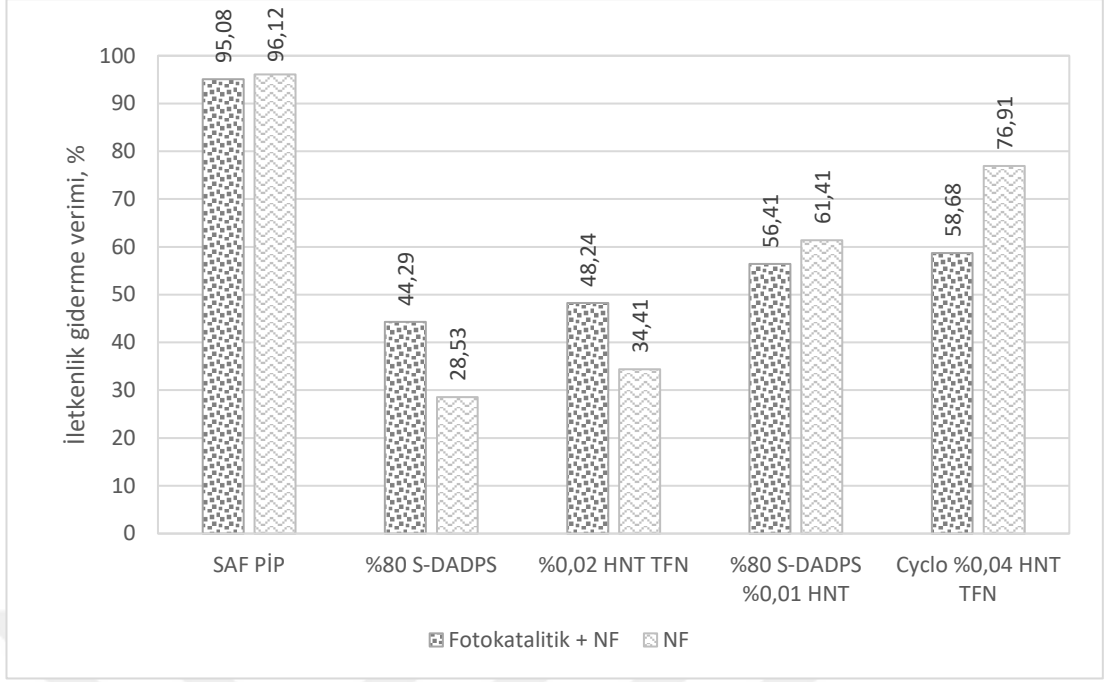
Çizelge 4.11 : Isı geri kazanımı atıksuyu ile yapılan fotokatalitik + NF konfigürasyonu çıkış suyu karakterizasyonu

Membran	EC	KOİ	TOK	Renk			
	$\mu\text{s/cm}$	mg/L	mg/L	PtCo	436 nm	525 nm	620 nm
Saf PİP	167,20	74,80	128,54	0,00	0,00	0,00	0,00
%80 S-DADPS	1760	75,80	138,74	0,00	0,00	0,00	0,00
%0,02 HNT TFN	1405	76,10	109,20	0,00	0,00	0,00	0,00
Cyclo 0,04 HNT TFN	1482	75,50	172,96	0,00	0,00	0,00	0,00
%80 S-DADPS %0,01 HNT TFN	1894	73,80	113,86	0,00	0,00	0,00	0,00

Parametre bazında giderim verimleri grafikleri ise Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35 ile verilmiştir.

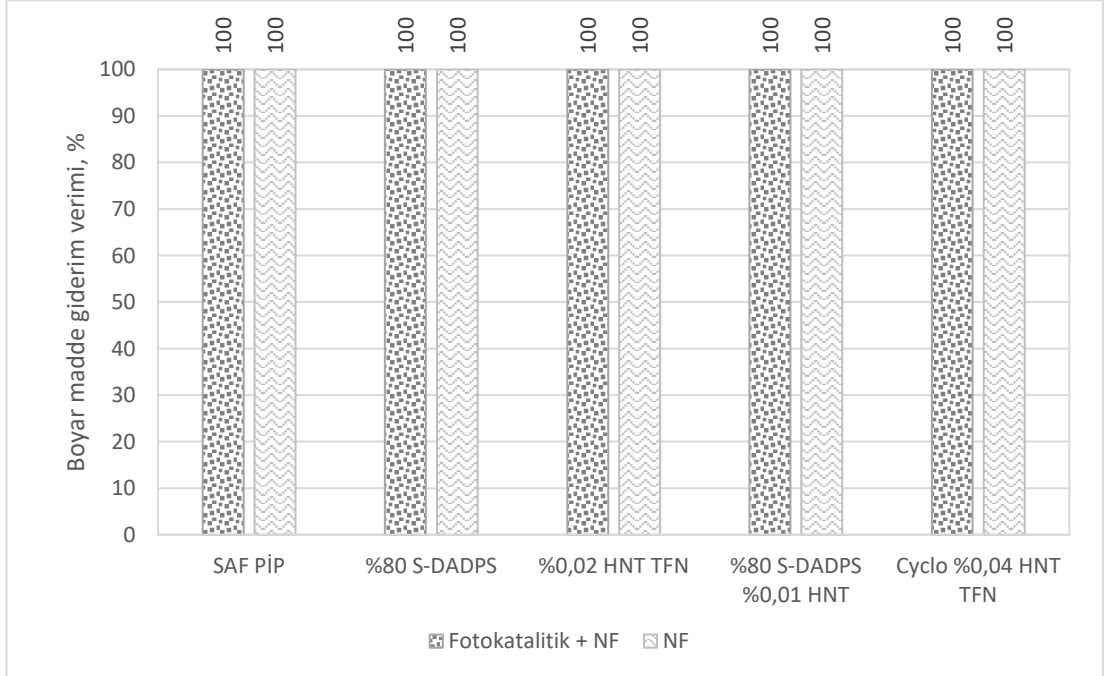


Şekil 4.35 : Isı geri kazanımı atıksuyu KOİ giderme verimleri



Şekil 4.36 : Isı geri kazanımı atıksuyu iletkenlik giderme verimleri

Boyar maddeler fotokatalitik reaktörde arıtıldığından NF prosesine herhangi bir arıtma yükü kalmamıştır. Yüksek bir boyar madde giderimi hedeflendiğinde fotokatalitik arıtma yeterli olacaktır.



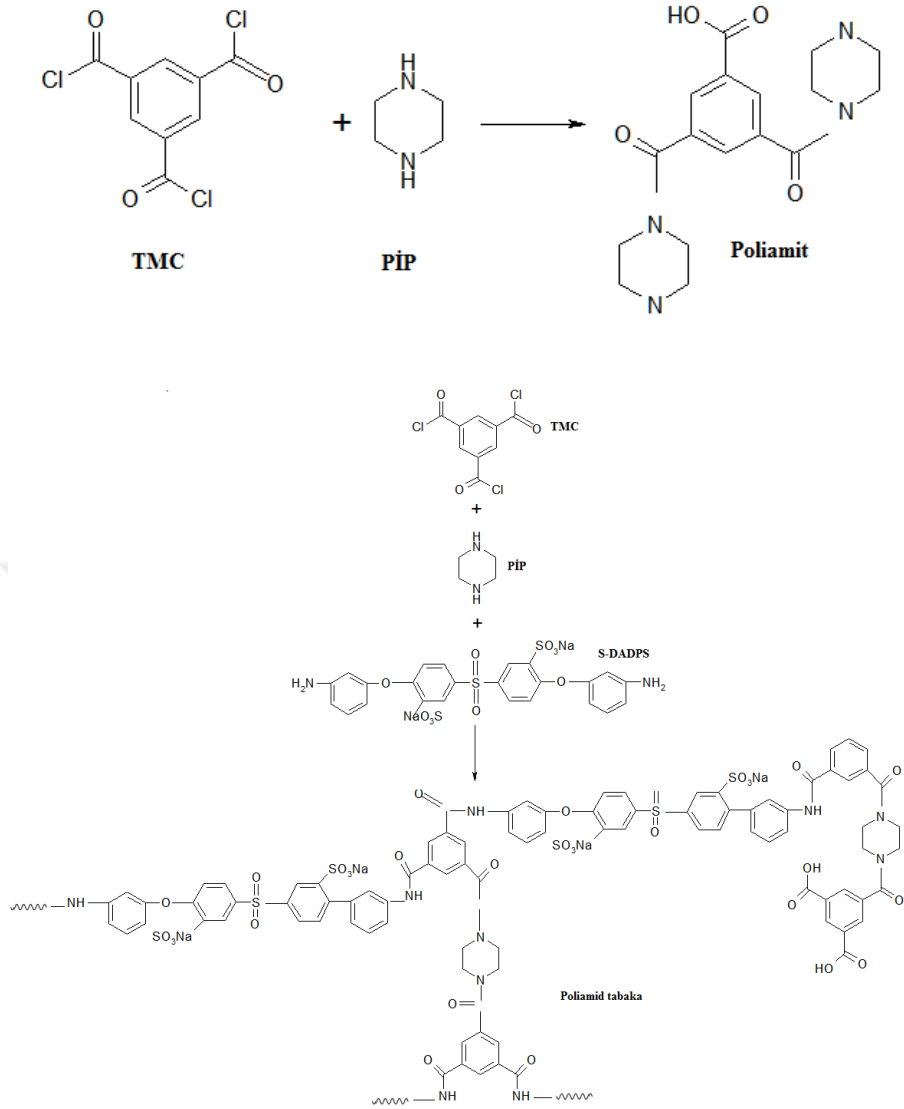
Şekil 4.37 : Isı geri kazanımı atıksuyu boyar madde giderim verimleri



5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında farklı seriler halinde üretilip denenmiş TFC ve TFN UF ve NF membranlarından en iyi performansa sahip membranlarla UF/NF, fotokatalitik reaktör/UF, fotokatalitik reaktör/NF konfigürasyonları analiz edilmiştir. Sonuçta yüksek sıcaklık ve alkali koşullarda reaktif boyalar kullanarak pamuklu kumaş boyaması yapılan tekstil endüstrilerinin atıksularının arıtılabilirliğinin araştırılmasıdır.

Tez çalışmasında inovatif olarak, düz tabaka NF membranı üretmek amacıyla yenilikçi malzemeler kullanılmıştır. Özellikle yenilikçi monomer olarak adlandırılan sülfonlanmış diamin yani disodyum-3-3'-disülfonat-bis[4-(3-aminofenol fenoksi)fenil]sülfon (S-DADPS) monomeri literatürde herhangi bir NF membranı üretiminde kullanılmamıştır. Ayrıca bu monomerin sentezi Sabancı Üniversitesinde Nanoteknoloji ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında Yrd. Doç. Dr. Serkan Ünal koordinatörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Yapılan NMR analiz sonuçlarına göre de S-DADPS monomerinin (637 g/mol) moleküler ağırlığının perazin monomerine (86.14 g/mol) kıyasla çok yüksek olduğu tespit edilmiştir. Trimesol klorat (TMC) monomeri sadece piperazin (PIP) monomeri ile reaksiyona girdiğinde Şekil 5.1 (A)'da görüldüğü üzere daha küçük yapılar oluşmaktadır. Ancak PIP monomeri yanında S-DADPS monomeri girdiğinde yüksek moleküler ağırlığı nedeniyle bu yapılar büyümekte ve daha büyük hacimsel boşluklar oluşmaktadır (Şekil 5.1 (B)). Bu hacimsel boşlukların da membran akısını arttıracak ön görülmüştür. Ayrıca S-DADPS'li poliamid tabakasının kimyasal yapısında bulunan sülfonik gruplarının (NaSO_3) doğurduğu elektrostatiksel etki ile bu akı artışı esnasında tuzlu çözeltilerin giderim veriminin düşmesinin engellenmesi beklenmektedir (Ormancı-Acar, 2017).



Şekil 5.1 : Arayüzey polimerizasyon reaksiyonları; (A): PİP+TMC, (B): PİP-S-DADPS +TMC

Literatür incelendiğinde ise sülfonlanmış diamin monomeri kullanılarak arayüzey polimerizasyon membranları üretilen sınırlı sayıda çalışma olduğu görülmektedir. Sülfonlanmış diamin monomeri kullanarak TFC NF membran üretimini ilk olarak 2012 yılında Liu ve ark. gerçekleştirmişlerdir (Y. Liu ve diğ., 2012). Daha sonrasında, Hu ve arkadaşları (2016), Akbari ve arkadaşları (2016) da sülfonlanmış diamin monomeri kullanarak tıkanmaya karşı dayanıklı ince film kompozit NF membranları üretmişlerdir. Sülfonlanmış diamin monomerleri sayesinde membranların hidrofilikliğinin ve dolayısı ile akılarının arttığı, test edilen boyaların giderim verimlerinin ise düşmediği raporlanmıştır. Araştırmacılar, sülfonik asit gruplarının su

geçirgenliğinin ve boya gideriminin arttırılmasında önemli bir rol oynadığını ileri sürmüşlerdir.

İnovatif olarak kullanılan diğer malzeme de halloysit nanotüpü (HNT)'dür. Tez kapsamında HNT'ler ince film nanokompozit (TFN) NF membranları üretmek amacı ile kullanılmıştır. Literatürde Halloysit nanotüpleri (HNT) ile yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır. HNT kullanarak Nanofiltrasyon seviyesinde membran üretimini anlatan iki adet makale bulunmaktadır. Bu makalelerde de NF membran üretimi evre dönüşümü yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Zeng ve diğ., 2016; Zhu ve diğ., 2014). Bu iki çalışmaya bakıldığında ise HNT'lerin direk kullanılmadığı ve modifiye edilerek NF membran matriksi içine yerleştirildiği görülmektedir. HNT doğal kilinin arayüzey polimerizasyonu tekniği ile kullanıldığı örnek sayısı da oldukça kısıtlıdır. Şimdiye kadar yayınlanan iki adet ileri ozmos membranı üretilmiş çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde, HNT kullanılarak TFN NF membranlarının üretim potansiyelini araştırmak için literatürde oldukça büyük bir boşluk olduğu görülmektedir. HNT doğal ve ucuz bir malzeme olması, kolay elde edilmesi ve kendi doğasından gelen çeşitli fonksiyonel gruplar (iç yüzeyinde (Al-OH) ve dış yüzeyinde (Si-O)) sayesinde oluşan hidrofilik yapısının membranın performans özelliklerini arttırması beklendiğinden, nanofiltrasyon membran üretimi için iyi bir aday olarak görülmektedir.

Hem sentetik hem gerçek atıksuda çeşitli konfigürasyonlar denenmiştir. Sentetik boya çözeltisi (reactive orange ve setazol red) ön arıtma olarak fotokatalitik reaktörden geçirilmiş, ardından UF ve NF prosesleri uygulanmıştır. Ardından gerçek atıksuyla yapılan çalışmalarda empirme ve dispers prosesinden çıkan sular önce saf UF membranından geçirilmiş, ardından saf NF mebranına verilmiştir. Önce UF'ten geçirilen membranlar için UF arıtma sonuçları alınmış, daha sonra hiç ön arıtma yapmadan doğrudan NF'ten geçirilen sular için arıtma verimi hesaplanmıştır. Sadece UF uygulandığında akılar empirme ve dispers atıksularında birbirine yakın olmakla birlikte UF+NF'te 12,11 ile 14,10 L/m².sa iken doğrudan NF'te 14,50 ile 14,79 L/m².sa bulunmuştur. Buna göre verimlere bakıldığında TOK giderimi %90'larda, iletkenlik %70'lerde, boyar madde giderimi ise %100'ü bulmaktadır. Sonuçlara bakıldığında boyar madde gideriminde ön arıtmanın işe yaradığı, onun dışında doğrudan NF prosesinin yeterli olduğu görülmektedir.

Proje kapsamında üretilen NF membranlardan en iyi performansa sahip dört membran ve bir kontrol membranı ile hem sentetik boya çözeltisinde hem gerçek atıksuda denemeler yapılmıştır. Bu atıksulara ayrıca fotokatalitik ön arıtma uygulanmış ve ardından NF prosesine verilmiştir. Biri empirme prosesinden diğeri ısı geri kazanım prosesinden gelen sularda iletkenlik, TOK, KOİ ve boyar madde giderimleri incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında en iyi giderim verimleri %80 S-DADPS ve HNT katkılı membranlar sağlamıştır. Ve yine sonuçlardan fotokatalitik ön arıtmanın boya gideriminde %100 verim sağladığı görülmüştür.



KAYNAKLAR

- Abdullayev, E., Price, R., Shchukin, D., & Lvov, Y.** (2009). Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole. *ACS applied materials & interfaces*, 1(7), 1437-1443.
- Akbari, A., Aliyarizadeh, E., Mojallali Rostami, S. M., & Homayoonfal, M.** (2016). Novel sulfonated polyamide thin-film composite nanofiltration membranes with improved water flux and anti-fouling properties. *Desalination*, 377, 11-22. doi:10.1016/j.desal.2015.08.025
- Akbari, A., Remigy, J., & Aptel, P.** (2002). Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41(7), 601-609.
- Alcaina-Miranda, M. I., Barredo-Damas, S., Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M. I., Iborra-Clar, A., & Mendoza-Roca, J. A.** (2009). Nanofiltration as a final step towards textile wastewater reclamation. *Desalination*, 240(1), 290-297. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.02.028
- Amar, N. B., Kechaou, N., Palmeri, J., Deratani, A., & Sghaier, A.** (2009). Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 111-117.
- Aouni, A., Fersi, C., Ben Sik Ali, M., & Dhahbi, M.** (2009). Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 868-874.
- Babu, B. R., Parande, A., Raghu, S., & Kumar, T. P.** (1995). Textile Technology. *The Journal of Cotton Science*, 11, 141-153.
- Baker, R. W.** (2004). Membrane technology and applications. *John Wiley & Sons, Ltd*, 96-103.
- Bellona, C., Drewes, J. E., Xu, P., & Amy, G.** (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Research*, 38(12), 2795-2809.
- Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M., Iborra-Clar, A., Mendoza-Roca, J., Cuartas-Uribe, B., & Alcaina-Miranda, M.** (2005). Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment. *Desalination*, 178(1-3), 343-349.
- Bordeepong, S., Bhongsuwan, D., Pungrassami, T., & Bhongsuwan, T.** (2011). Characterization of halloysite from Thung Yai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand. *Sonklanakarin Journal of Science and Technology*, 33(5), 599.

- Buscio, V., Crespi, M., & Gutiérrez-Bouzán, C.** (2015). Sustainable dyeing of denim using indigo dye recovered with polyvinylidene difluoride ultrafiltration membranes. *Journal of Cleaner Production*, 91(Supplement C), 201-207. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.016>
- Chen, G., Chai, X., Po-Lock, Y., & Mi, Y.** (1997). Treatment of textile desizing wastewater by pilot scale nanofiltration membrane separation. *Journal of Membrane Science*, 127(1), 93-99.
- Cheng, X., Li, N., Zhu, M., Zhang, L., Deng, Y., & Deng, C.** (2016). Positively charged microporous ceramic membrane for the removal of Titan Yellow through electrostatic adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 44, 204-212. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.11.018>
- Ciardelli, G., & Ranieri, N.** (2001). The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water research*, 35(2), 567-572.
- Çelebi, F.** (2017). *Halloysit Nanotüp Katkılı Nanofiltrasyon Membranı Üretimi, Karakterizasyonu ve Boya Madde Gideriminde Uygulaması* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S., & Drioli, E.** (2015). Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. *Journal of Environmental Management*, 147, 55-72.
- Donnan, F. G.** (1924). The theory of membrane equilibria. *Chemical Reviews*, 1(1), 73-90.
- Elimelech, A. E. C. M.** (1996). Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 119, 253-268.
- Ellouze, E., Tahri, N., & Amar, R. B.** (2012). Enhancement of textile wastewater treatment process using Nanofiltration. *Desalination*, 286(Supplement C), 16-23. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.025>
- Farmer, V.** (1974). The layer silicates. *The infrared spectra of minerals*, 4, 331-363.
- Fievet, P., Labbez, C., Szymczyk, A., Vidonne, A., Foissy, A., & Pagetti, J.** (2002). Electrolyte transport through amphoteric nanofiltration membranes. *Chemical Engineering Science*, 57(15), 2921-2931.
- Freger, V.** (2003). Nanoscale Heterogeneity of Polyamide Membranes Formed by Interfacial Polymerization. *Langmuir*, 19, 4791-4797.
- Frost, R. L.** (1995). Fourier transform Raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 43(2), 191-195.
- Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W. J., Lai, S. O., Matsuura, T., & Ismail, A. F.** (2015). Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite (TFN) membranes embedded with halloysite nanotubes (HNTs) for water desalination. *Desalination*, 358, 33-41. doi:[10.1016/j.desal.2014.11.035](https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.035)
- Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W. J., Riazi, H., Almasi, D., & Ismail, A. F.** (2016). Minimizing structural parameter of thin film composite forward osmosis membranes using polysulfone/halloysite nanotubes as membrane substrates. *Desalination*, 377, 152-162. doi:[10.1016/j.desal.2015.09.019](https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.09.019)

- Gohil, J. M., & Ray, P.** (2009). Polyvinyl alcohol as the barrier layer in thin film composite nanofiltration membranes: Preparation, characterization, and performance evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338(1), 121-127. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.020>
- Gonder, Z. B., Arayici, S., & Barlas, H.** (2011). Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling. *Separation and Purification Technology*, 76(3), 292-302. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.10.018>
- Gozálvez-Zafrilla, J. M., Sanz-Escribano, D., Lora-García, J., & León Hidalgo, M. C.** (2008). Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry. *Desalination*, 222(1), 272-279.
- Grzechulska-Damszel, J., & Morawski, A. W.** (2009). Removal of organic dyes in the hybrid photocatalysis/nanofiltration system. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 4(3), 239-245. doi:10.1002/apj.238
- He, C., Wang, X., Liu, W., Barbot, E., & Vidic, R. D.** (2014). Microfiltration in recycling of Marcellus Shale flowback water: Solids removal and potential fouling of polymeric microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 462(Supplement C), 88-95.
- Henis, J. M., & Tripodi, M. K.** (1980). A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes. *Separation science and technology*, 15(4), 1059-1068.
- Hilal, N., Al-Abri, M., Al-Hinai, H., & Abu-Arabi, M.** (2008). Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes. *Desalination*, 221(1-3), 284-293.
- Hirose, M., Ito, H., & Kamiyama, Y.** (1996). Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 121(2), 209-215. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00181-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00181-0)
- Hu, J., Lv, Z., Xu, Y., Zhang, X., & Wang, L.** (2016). Fabrication of a high-flux sulfonated polyamide nanofiltration membrane: Experimental and dissipative particle dynamics studies. *Journal of Membrane Science*, 505, 119-129. doi:10.1016/j.memsci.2016.01.034
- Joo, Y., Jeon, Y., Lee, S. U., Sim, J. H., Ryu, J., Lee, S., . . . Sohn, D.** (2012). Aggregation and stabilization of carboxylic acid functionalized halloysite nanotubes (HNT-COOH). *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(34), 18230-18235.
- Keskin, B.** (2016). *Halloysit Nanotüp Katkılı Ultrafiltrasyon Membranı Üretimi, Karakterizasyonu ve Boya Madde Gideriminde Uygulaması* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kim, T.-H., Park, C., & Kim, S.** (2005). Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration. *Journal of Cleaner Production*, 13(8), 779-786. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.02.044>
- Kiso, Y., Mizuno, A., binti Othman, R. A. A., Jung, Y.-J., Kumano, A., & Arij, A.** (2002). Rejection properties of pesticides with a hollow fiber NF membrane (HNF-1). *Desalination*, 143(2), 147-157.

- Kuwahara, Y., Yamashita, H.,** (2011). Efficient photocatalytic degradation of organics diluted in water and air using TiO₂ designed with zeolites and mesoporous silica materials, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2407.
- Lai, G. S., Lau, W. J., Goh, P. S., Ismail, A. F., Yusof, N., & Tan, Y. H.** (2016). Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane for enhanced salt removal performance. *Desalination*, 387, 14-24. doi:10.1016/j.desal.2016.03.007
- Lau, W., Ismail, A., Goh, P., Hilal, N., & Ooi, B.** (2015). Characterization methods of thin film composite nanofiltration membranes. *Separation & Purification Reviews*, 44(2), 135-156.
- Li, J., & Halaszynski, T. M.** (2014). Regional anesthesia for acute pain management in elderly patients. *World J Anesthesiol*, 3(1), 82-95.
- Lin, Y.-L., Chiou, J.-H., & Lee, C.-H.** (2014). Effect of silica fouling on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 277, 102-109.
- Liu, M., Yu, S., Tao, J., & Gao, C.** (2008). Preparation, structure characteristics and separation properties of thin-film composite polyamide-urethane seawater reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, 325(2), 947-956.
- Liu, Y., Zhang, S., Zhou, Z., Ren, J., Geng, Z., Luan, J., & Wang, G.** (2012). Novel sulfonated thin-film composite nanofiltration membranes with improved water flux for treatment of dye solutions. *Journal of Membrane Science*, 394-395, 218-229. doi:10.1016/j.memsci.2011.12.045
- Loeb, S., & Sourirajan, S.** (1962). Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. In: ACS Publications.
- Lonsdale, H.** (1982). The growth of membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 10(2-3), 81-181.
- Lopes, C. N., Petrus, J. C. C., & Riella, H. G.** (2005). Color and COD retention by nanofiltration membranes. *Desalination*, 172(1), 77-83.
- Mänttäre, M., Viitikko, K., & Nyström, M.** (2006). Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. *Journal of Membrane Science*, 272(1), 152-160.
- Marcucci, M., Nosenzo, G., Capannelli, G., Ciabatti, I., Corrieri, D., & Ciardelli, G.** (2001). Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination*, 138(1-3), 75-82.
- McCutcheon, J. R., & Elimelech, M.** (2008). Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 318(1), 458-466.
- Mignani, M., Nosenzo, G., & Gualdi, A.** (1999). Innovative ultrafiltration for wastewater reuse. *Desalination*, 124(1), 287-292. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00114-9
- Misdan, N., Lau, W. J., Ismail, A. F., & Matsuura, T.** (2013). Formation of thin film composite nanofiltration membrane: Effect of polysulfone substrate characteristics. *Desalination*, 329, 9-18. doi:10.1016/j.desal.2013.08.021

- Mulder, J.** (2012). *Basic principles of membrane technology*: Springer Science & Business Media.
- Naveed, S., Bhatti, I., & Ali, K.** (2006). Membrane technology and its suitability for treatment of textile waste water in Pakistan. *Journal of Research (Science)*, 17(3), 155-164.
- Ormancı-Acar, T.** (2017). *Nanofiltrasyon Membranların Üretimi ve Tekstil Endüstrisinde Uygulanması* (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pasbakhsh, P., Churchman, G. J., & Keeling, J. L.** (2013). Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science*, 74, 47-57. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.014
- Petersen, R. J.** (1993). Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 83(1), 81-150.
- Peyravi, M., Jahanshahi, M., Rahimpour, A., Javadi, A., & Hajavi, S.** (2014). Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with functionalized TiO₂ nanoparticles for organic solvent nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, 241, 155-166. doi:10.1016/j.cej.2013.12.024
- Pophali, G. R., Kaul, S. N., & Mathur, S.** (2003). Influence of hydraulic shock loads and TDS on the performance of large-scale CETPs treating textile effluents in India. *Water research*, 37(2), 353-361.
- Ravikumar, Y. V. L., Kalyani, S., Satyanarayana, S. V., & Sridhar, S.** (2014). Processing of pharmaceutical effluent condensate by nanofiltration and reverse osmosis membrane techniques. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(1), 50-56.
- Saha, N., & Joshi, S.** (2009). Performance evaluation of thin film composite polyamide nanofiltration membrane with variation in monomer type. *Journal of Membrane Science*, 342(1), 60-69.
- Saitúa, H., Campderrós, M., Cerutti, S., & Padilla, A. P.** (2005). Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane. *Desalination*, 172(2), 173-180.
- Salehi, F.** (2014). Current and future applications for nanofiltration technology in the food processing. *Food and Bioproducts Processing*, 92(2), 161-177.
- Schaep, J., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., & Wilms, D.** (1998). Influence of ion size and charge in nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 14(1-3), 155-162. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00070-7
- Schäfer, A., Nghiem, L., & Waite, T.** (2003). Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis. *Environmental science & technology*, 37(1), 182-188.
- Seidel, A., Waypa, J. J., & Elimelech, M.** (2001). Role of charge (Donnan) exclusion in removal of arsenic from water by a negatively charged porous nanofiltration membrane. *Environmental Engineering Science*, 18(2), 105-113.

- Singh, R.** (2006). *Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations*: Elsevier.
- Song, Y., Liu, F., & Sun, B.** (2005). Preparation, characterization, and application of thin film composite nanofiltration membranes. *Journal of applied polymer science*, 95(5), 1251-1261.
- Song, Y., Sun, P., Henry, L. L., & Sun, B.** (2005). Mechanisms of structure and performance controlled thin film composite membrane formation via interfacial polymerization process. *Journal of Membrane Science*, 251(1), 67-79.
- Sun, S. P., Hatton, T. A., & Chung, T.-S.** (2011). Hyperbranched polyethyleneimine induced cross-linking of polyamide-imide nanofiltration hollow fiber membranes for effective removal of ciprofloxacin. *Environmental science & technology*, 45(9), 4003-4009.
- Tahri, N., Masmoudi, G., Ellouze, E., Jrad, A., Drogui, P., & Ben Amar, R.** (2012). Coupling microfiltration and nanofiltration processes for the treatment at source of dyeing-containing effluent. *Journal of Cleaner Production*, 33(Supplement C), 226-235. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.03.025>
- Takeuchi, M., Kimura, T., Hidaka, M., Rakhmawaty, D., Anpo, M.,** (2007). Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO₂/ZSM-5 photocatalysts: Effect of hydrophobicity of zeolites, *Journal of Catalysis*, 246, 235-240
- Tang, C., & Chen, V.** (2002). Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. *Desalination*, 143(1), 11-20.
- Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., . . . Zulei-Seibert, N.** (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental science & technology*, 36(17), 3855-3863.
- Theng, B., Russell, M., Churchman, G., & Parfitt, R.** (1982). Surface properties of allophane, halloysite, and imogolite. *Clays and Clay Minerals*, 30(2), 143-149.
- Tirafferri, A., & Elimelech, M.** (2012). Direct quantification of negatively charged functional groups on membrane surfaces. *Journal of Membrane Science*, 389, 499-508. doi:10.1016/j.memsci.2011.11.018
- Uçar Demir, T., Aygör, T.,** (2015). *Türk Halloysitlerinin Karakterizasyonu ve Modifikasyonu, Characterization & Modification of Turkish Halloysite*. Paper presented at the 9. Endüstriyel Mineraller Sempozyumu, İzmir.
- Uddin, M., Mozumder, M., Islam, M., Deowan, S., & Hoinkis, J.** (2007). Nanofiltration membrane process for the removal of arsenic from drinking water. *Chemical Engineering & Technology*, 30(9), 1248-1254.
- Van der Bruggen, B., Cornelis, G., Vandecasteele, C., & Devreese, I.** (2005). Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry. *Desalination*, 175(1), 111-119.
- Van der Bruggen, B., Curcio, E., & Drioli, E.** (2004). Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology. *Journal of Environmental Management*, 73(3), 267-274.

- Van der Bruggen, B., Daems, B., Wilms, D., & Vandecasteele, C.** (2001). Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry. *Separation and Purification Technology*, 22, 519-528.
- Veerababu, P., Vyas, B. B., Singh, P. S., & Ray, P.** (2014). Limiting thickness of polyamide-polysulfone thin-film-composite nanofiltration membrane. *Desalination*, 346, 19-29. doi:10.1016/j.desal.2014.05.007
- Wang, C.-F., Hung, S.-W., Kuo, S.-W., & Chang, C.-J.** (2014). Combining hierarchical surface roughness with fluorinated surface chemistry to preserve superhydrophobicity after organic contamination. *Applied Surface Science*, 320, 658-663. doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.122
- Wang, K. Y., & Chung, T. S.** (2006). Polybenzimidazole nanofiltration hollow fiber for cephalixin separation. *AIChE Journal*, 52(4), 1363-1377.
- Wang, K. Y., Xiao, Y., & Chung, T.-S.** (2006). Chemically modified polybenzimidazole nanofiltration membrane for the separation of electrolytes and cephalixin. *Chemical Engineering Science*, 61(17), 5807-5817.
- Wang, R., Jiang, G., Ding, Y., Wang, Y., Sun, X., Wang X. & Chen, W.** (2011). Photocatalytic activity of heterostructures based on TiO₂ and halloysite nanotubes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3, 4154-4158.
- Wei, X. Z., Zhu, L. P., Deng, H. Y., Xu, Y.-Y., Zhu, B.-K., & Huang, Z.-M.** (2008). New type of nanofiltration membrane based on crosslinked hyperbranched polymers. *Journal of Membrane Science*, 323(2), 278-287.
- Wei, X., Kong, X., Sun, C., & Chen, J.** (2013). Characterization and application of a thin-film composite nanofiltration hollow fiber membrane for dye desalination and concentration. *Chemical Engineering Journal*, 223, 172-182.
- Xie, W., Geise, G. M., Freeman, B. D., Lee, H.-S., Byun, G., & McGrath, J. E.** (2012a). Polyamide interfacial composite membranes prepared from m-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine. *Journal of Membrane Science*, 403, 152-161.
- Xie, W., Geise, G. M., Freeman, B. D., Lee, H.-S., Byun, G., & McGrath, J. E.** (2012b). Polyamide interfacial composite membranes prepared from m-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine. *Journal of Membrane Science*, 403-404, 152-161.
- Xu, Y., & Lebrun, R. E.** (1999). Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type. *Journal of Membrane Science*, 158(1-2), 93-104. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00005-8
- Yuan, P., Southan P.D., Liu, Z., Green M.E.R, Hook, J.M., Antill S.J. & Keepert C.J.** (2008). Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, pp.15742-15751.
- Zeng, G., He, Y., Zhan, Y., Zhang, L., Pan, Y., Zhang, C., & Yu, Z.** (2016). Novel polyvinylidene fluoride nanofiltration membrane blended with functionalized halloysite nanotubes for dye and heavy metal ions removal. *J Hazard Mater*, 317, 60-72. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.05.049

Zhu, J., Guo, N., Zhang, Y., Yu, L., & Liu, J. (2014). Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly (sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP. *Journal of Membrane Science*, 465, 91-99. doi:10.1016/j.memsci.2014.04.016



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sevde KORKUT
Doğum Tarihi ve Yeri : 21.04.1993 / Fatih
E-posta : korkuts@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Ön lisans** : 2014, Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi, İlahiyat
- **Lisans** : 2015, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Lisans** : 2016, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Bilimleri, Yönetimi ve Mühendisliği, Çevre Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- TÜBİTAK tarafından 113Y371 Kodlu Alkali ve Boyar Madde İçeren Endüstriyel Atıksulardan Membranlar ile Su ve Kimyasal Madde Geri Kazanımı adlı proje kapsamında bu tez çıkmıştır.