



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOMPOZİT MEMBRANLARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
NANOFİLTASYON UYGULAMALARINDA SEÇİMLİLİK VE
GEÇİRGENLİK ÜZERİNE ETKİLERİ

Serkan ACAR

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2018

Bu çalışma 25.12.2018 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Yüksek Lisans Tezi
olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN
Marmara Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



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

ÖNSÖZ

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim boyunca sabrı, disiplini, bilgi birikimi, yenilikçi yaklaşımları, farklılığı ve samimiyeti ile her daim yol gösterici olan, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Uzun süredir çalışmaktan gurur duyduğum, Özler Plastik San. ve Tic. A.Ş. ailesine, Sayın Murat ÖZADAM'a ve Sayın Ali Fırat ÖZADAM'a bu süreçte bana vermiş oldukları destekler ve sağlamış oldukları kolaylıklar nedeniyle, teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım süresince her zaman son derece uygun çalışma koşullarının sağlanması ve desteklerinden dolayı değerli hocalarım, Prof. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e, Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI'ya, tez çalışmalarım ve yazım aşamalarımında bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren Araş. Gör. Dr. Hasan ÖZDEMİR'e ve Araş. Gör. Dr. Vedat SARIBOĞA'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında koşulsuz yardımcı olan, değerli vaktini ayıran, deneysel çalışmalarda ve tez yazım süresince destek olan, birlikte çalışmaktan keyif aldığım, son derece özverili ve yardımsever Ayça ERGÜN'e ve yine desteklerini esirgemeyen Merve ARSLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince şirket bünyesinde yokluğumu hissettirmeyen, destek olan ve daha fazla gayret gösteren Özler Plastik San. ve Tic. A.Ş. çalışma arkadaşlarıma ve değerli yöneticim Ercan AYZAZ'a saygılarımı sunarım.

Değerli ve kıymetli arkadaşım Serdar SALI'ye yoğun programı arasında bana olan desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman bana inanan, güvenen, üzerimde büyük emekleri olan anneme, babama, aileme ve özellikle eşim Derya ile birlikte canım kızım Zeynep'e sevgileri ve destekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2018

Serkan ACAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. MEMBRAN	4
2.1.1. İzotropik Membranlar.....	6
2.1.1.1. Mikrogözenekli Membranlar	6
2.1.1.2. Gözeneksiz, Yoğun Membranlar	6
2.1.1.3. Elektriksel Olarak Yüklenmiş Membranlar	7
2.1.2. Anizotropik Membranlar	7
2.1.3. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar	8
2.1.4. İnce Film Kompozit Membranlar (TFC).....	8
2.2. ENDÜSTRİYEL MEMBRAN PROSESLERİ	8
2.2.1. Mikrofiltrasyon.....	10
2.2.2. Ters Osmoz.....	12
2.2.3. Ultrafiltrasyon.....	14
2.2.4. Nanofiltrasyon	15
2.2.5. Diyaliz	16
2.2.6. Gaz Ayırma	17
2.2.7. Elektrodializ	19
2.2.8. Elektro-osmoz.....	20
2.2.9. Elektroforez	20
2.2.10. Pervaporasyon	21
2.2.11. Membran Destilasyonu.....	23
2.2.12. Sıvı Membranlar	23

2.2.13. Membran Faz Kontaktörleri	23
2.2.14. Elektrokimyasal Prosesler	24
2.3. KOMPOZİT MEMBRANLARLA NF UYGULAMASININ LİTERATÜRDEKİ YERİ.....	25
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	32
3.1. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER.....	32
3.2. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER VE YAPILARI	33
3.2.1. Polietilen (PE)	33
3.2.2. Polipropilen (PP)	33
3.2.3. Poliamid (PA).....	33
3.2.4. Etilen Vinil Alkol Kopolimer (EVOH)	34
3.2.5. Poli(Alilamin Hidroklorit) (PAH)	34
3.2.6. Polivinilamin Hidroklorit (PVA).....	34
3.2.7. Poli(4-Stiren Sülfonik Asit) Sodyum Tuzu (PSS).....	35
3.2.8. Poliakrilik Asit (PAA).....	35
3.2.9. NF90 Nanofiltrasyon Ticari Desteği	35
3.2.10. NF270 Nanofiltrasyon Ticari Desteği	35
3.3. SICAK PRES KULLANILAN MEMBRAN HAZIRLAMA.....	35
3.3.1. Membranların Hazırlanması.....	36
3.4. LBL YÖNTEMİYLE ÇOK TABAKALI MEMBRAN HAZIRLAMA	36
3.5. DİFÜZYON HÜCRESİ	38
3.5.1. Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC) Analizleri İle İyon Uzaklaştırımı.....	38
3.6. NANOFİLTRASYON ÇALIŞMALARI.....	39
3.7. UV OZONLA TEMİZLEME	40
3.8. YÜZEY TEMAS AÇISI ÇALIŞMALARI.....	41
3.9. YAŞ KİMYA ANALİZİ	42
3.9.1. Toplam Sertlik Ve Kalsiyum Tayinleri	42
3.9.1.1. Toplam Sertlik (Ca^{2+} , Mg^{2+}) Tayini.....	42
3.9.1.2. Kalsiyum ve Magnezyum Miktarlarının Tayini	43
3.10. SEM ANALİZİ	43
4. BULGULAR.....	44
4.1. DİYALİZ SİSTEMİNDE GEÇİRGENLİK DEĞERLERİ.....	44
4.2. DİYALİZ SİSTEMİNDE İYON UZAKLAŞTIRIMI VE SEÇİMLİLİK.....	50
4.3. NANOFİLTRASYON PERFORMANS ÇALIŞMALARI	59

4.3.1. Akı Değerleri.....	59
4.3.2. Nanofiltrasyon Sonrası Mg ⁺² Ve Cl ⁻ Uzaklaştırmaları	64
4.4. SEM ANALİZİ	66
4.5. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ	72
5. TARTIşMA VE SONUÇ	80
KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİş	94



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Morfolojik yapısına göre membranlar.	6
Şekil 2.2: Mikrofiltrasyon prosesi.	10
Şekil 2.3: Ters osmoz prosesi.	13
Şekil 2.4: Ultrafiltrasyon prosesi.	14
Şekil 2.5: Nanofiltrasyon prosesi.	16
Şekil 2.6: Diyaliz hücresi çalışma prensibi.	17
Şekil 2.7: Gaz ayırma membran prosesi.	18
Şekil 2.8: Elektrodializ prosesi.	19
Şekil 2.9: Elektroosmoz prosesi.	20
Şekil 2.10: Elektroforez prosesi.	21
Şekil 2.11: Pervaporasyon prosesi.	22
Şekil 2.12: Membran faz kontaktörleri çalışma prensibi.	24
Şekil 2.13: Elektrokimyasal prosesler.	25
Şekil 3.1: Polietilen eldesi.	33
Şekil 3.2: Polipropilen eldesi.	33
Şekil 3.3: Poliamid kimyasal yapısı.	34
Şekil 3.4: EVOH kimyasal yapısı.	34
Şekil 3.5: PAH ve molekül yapısı.	34
Şekil 3.6: Sıcak pres ünitesi.	36
Şekil 3.7: KSV Dip-Coater cihazı.	37
Şekil 3.8: İyon geçirgenliği için kullanılan difüzyon hücresi.	38
Şekil 3.9: HPLC ünitesi genel görünümü.	39
Şekil 3.10: Cl ⁻ iyonu tayini HPLC grafiğine ait bir ekran görüntüsü.	39

Şekil 3.11: Nanofiltrasyon işlemi.....	40
Şekil 3.12: UV ozonla temizleme cihaz görüntüsü.....	41
Şekil 3.13: Temas açısı cihazı görüntüsü.....	42
Şekil 3.14: SEM taramalı elektron mikroskobu.....	43
Şekil 4.1: NaCl Na ⁺ geçirgenliği 1 saat.	47
Şekil 4.2: NaCl Cl ⁻ geçirgenliği 1 saat.	47
Şekil 4.3: CaCl ₂ Ca ⁺² geçirgenliği 1 saat.	48
Şekil 4.4: CaCl ₂ Cl ⁻ geçirgenliği 1 saat.	48
Şekil 4.5: CaCl ₂ Ca ⁺² geçirgenliği 3 saat.	49
Şekil 4.6: CaCl ₂ Cl ⁻ geçirgenliği 3 saat.	49
Şekil 4.7: MgCl ₂ Cl ⁻ geçirgenliği 1 saat.....	50
Şekil 4.8: MgCl ₂ Cl ⁻ geçirgenliği 3 saat.....	50
Şekil 4.9: NaCl Na ⁺ uzaklaştırımı 1 saat.....	54
Şekil 4.10: NaCl Cl ⁻ uzaklaştırımı 1 saat.	54
Şekil 4.11: CaCl ₂ Ca ⁺² uzaklaştırımı 1 saat.	55
Şekil 4.12: CaCl ₂ Cl ⁻ uzaklaştırımı 1 saat.	55
Şekil 4.13: CaCl ₂ Ca ⁺² uzaklaştırımı 3 saat.	56
Şekil 4.14: CaCl ₂ Cl ⁻ uzaklaştırımı 3 saat.	56
Şekil 4.15: MgCl ₂ Mg ⁺² uzaklaştırımı 1 saat.	57
Şekil 4.16: MgCl ₂ Cl ⁻ uzaklaştırımı 1 saat.....	57
Şekil 4.17: MgCl ₂ Mg ⁺² uzaklaştırımı 3 saat.	58
Şekil 4.18: MgCl ₂ Cl ⁻ uzaklaştırımı 3 saat.	58
Şekil 4.19: 5 bar CaCl ₂ akı değerleri.....	60
Şekil 4.20: 10 bar CaCl ₂ akı değerleri.....	60
Şekil 4.21: MgCl ₂ 5 bar akı değerleri.	61
Şekil 4.22: MgCl ₂ 10 bar akı değerleri.	61
Şekil 4.23: 5 bar MgCl ₂ Mg ⁺² uzaklaştırımı.	65

Şekil 4.24: 10 bar MgCl ₂ Mg ⁺² uzaklaştırımı.	65
Şekil 4.25: NF90 kodlu ticari ürünün 2.000x büyütme SEM görüntüsü.	67
Şekil 4.26: NF90 kodlu ticari ürünün 10.000x büyütme SEM görüntüsü.	67
Şekil 4.27: NF270 kodlu ticari ürünün 2.000x büyütme SEM görüntüsü.	68
Şekil 4.28: NF270 kodlu ticari ürünün 10.000x büyütme SEM görüntüsü.	68
Şekil 4.29: EVOH'dan hazırlanan filmin 2.000x büyütme SEM görüntüsü.	69
Şekil 4.30: EVOH'dan hazırlanan filmin 10.000x büyütme SEM görüntüsü.	69
Şekil 4.31: PA'dan hazırlanan filmin 2.000x büyütme SEM görüntüsü.	70
Şekil 4.32: PA'dan hazırlanan filmin 10.000x büyütme SEM görüntüsü.	70
Şekil 4.33: PE'den hazırlanan filmin 2.000x büyütme SEM görüntüsü.	71
Şekil 4.34: PE'den hazırlanan filmin 10.000x büyütme SEM görüntüsü.	71
Şekil 4.35: PP'den hazırlanan filmin 2.000x büyütme SEM görüntüsü.	72
Şekil 4.36: PP'den hazırlanan filmin 10.000x büyütme SEM görüntüsü.	72
Şekil 4.37: Orijinal NF90 ürününe ait temas açısı görüntüsü.	75
Şekil 4.38: Orijinal NF270 ürününe ait temas açısı görüntüsü.	75
Şekil 4.39: Hazırlanan EVOH membranına ait temas açısı görüntüsü.	76
Şekil 4.40: Hazırlanan PA membranına ait temas açısı görüntüsü.	76
Şekil 4.41: Hazırlanan PE membranına ait temas açısı görüntüsü.	77
Şekil 4.42: Hazırlanan PP membranına ait temas açısı görüntüsü.	77
Şekil 4.43: UV sonrası EVOH membranına ait temas açısı görüntüsü.	78
Şekil 4.44: UV sonrası PA membranına ait temas açısı görüntüsü.	78
Şekil 4.45: UV sonrası PE membranına ait temas açısı görüntüsü.	79
Şekil 4.46: UV sonrası PP membranına ait temas açısı görüntüsü.	79

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Mikrofiltrasyon membranının tipik uygulamaları ve karakteristikleri.....	10
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.....	32
Tablo 3.2: Hazırlanan LbL çok tabakalı kompozit malzemeler.	37



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
α	: Seçimlilik
Da	: Atomik kütle birimi

Kısaltmalar	Açıklama
CMCNa	: Sodyum karboksimetilselüloz
EVOH	: Etilen Vinil Alkol Kopolimer
LbL	: Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer)
MWCO	: Molekül ağırlığı sınırı
PA	: Poliamid
PAA	: Poli(akrilik asit)
PAH	: Poli(alilamin hidroklorit)
PAI	: Poli(amid-imid)
PDADMAC	: Poli(dialildimetilamonyum) klorür
PE	: Polietilen
PEI	: Polietilenimin
PES	: Poli(etersülfon)
PP	: Polipropilen
PSS	: Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu
PVA	: Poli(vinilamin hidroklorit)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
USS	: Ultra Saf Su

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOMPOZİT MEMBRANLARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN NANOFİLTASYON UYGULAMALARINDA SEÇİMLİLİK VE GEÇİRGENLİK ÜZERİNE ETKİLERİ

Serkan ACAR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Dünya genelinde artan endüstri faaliyetleri ve nüfusa bağlı olarak temiz suya olan talep her geçen gün önem kazanmaktadır. Yenilikçi membran teknolojilerinin geliştirilmesi ve alternatif malzemelerin araştırılması, ülkemiz ve dünya için öncelikli çalışma konularından birini oluşturmaktadır.

Tez kapsamında, nanofiltrasyon (NF) uygulamalarında kullanılacak, yenilikçi malzemelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve artıma performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, iki ayrı yaklaşım sonucunda hazırlanan ürünlerin NF uygulamalarında kullanılabilirlikleri test edilmiştir. Birinci yaklaşımda, ticari ve yaygın olarak kullanılan çeşitli termoplastik yapılı polimerlerden (PE, PA, PP, EVOH) filmler hazırlanarak bir diyaliz hücresinde sırasıyla NaCl, CaCl₂, MgCl₂ kullanılarak ilgili iyonların geçirgenlikleri süreye bağlı olarak araştırılmış ve elde edilen geçirgenlik değerlerinden de hazırlanan filmlerin seçicilik faktörleri hesaplanmıştır. İkinci yaklaşımda ise, ticari NF90 ve NF270 destekleri üzerine harman yapılı anyonik polielektrolitlerden elde edilen ince film kompozit membranlar LbL (layer-by-layer) yöntemiyle hazırlanarak, çok tabakalı kompozit membranların 5-10 bar basınçta nanofiltrasyon uygulamasında akı ve Ca⁺² ve Mg⁺² uzaklaştırımları tespit edilmiştir. Ayrıca tez kapsamında hazırlanan tüm membranların ve filmlerin yüzey karakterizasyonları için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi) ve Temas Açısı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlarda, ticari polimerlerden hazırlanan filmlerin monovalent iyonlara divalent iyonlardan daha yüksek bariyer özellik gösterdiği, $\alpha(\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2})$ değerinin 14,9-16,8 aralığında olduğu ve PE esaslı filmin $\alpha(\text{Na}^+/\text{Mg}^{+2})$ seçicilik değerinin 28,8 olduğu belirlenmiştir. PE esaslı filmin, monovalent ve divalent iyonların ayırma işlemi için en uygun film olduğu ve literatür ile karşılaştırılabilir sonuçlar verdiği değerlendirilmiştir. Geçirgenlik ve iyon uzaklaştırım özelliklerinin ticari polimerlerden hazırlanan filmin yüzey özelliklerine ve hidrofilitesine bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.

60 LbL çift tabakalı kompozit membranların akı değerlerinin harman kompozisyonunda PAA artışına bağlı olarak arttığı ve NF270 üzerinde PAH/(%50 PSS-%50 PAA)₆₀'nın 1M MgCl₂ çözeltisi kullanılarak, 5 bar'da akı değerinin 5,44 LMH, 10 bar'da ise 7,1 LMH olduğu tespit edilmiştir. Kompozit yapıli membrandaki destek tabakasının türüne bağlı olarak akı değerinin belirgin oranda etkilendiği belirlenmekle birlikte tuz çözeltisi olarak 1M CaCl₂ çözeltisi kullanıldığında da akı anlamında benzer sonuçlar görülmüştür. LbL harman yapıli 60 çift tabakalı kompozit membranın iyon uzaklaştırım değerlerinin oldukça yüksek olduğu ve bazı örnekler için %100 oranında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu kapsamda, NF270 destek tabakası üzerine geliştirilen PVA/(%50 PSS-%50 PAA)₆₀ ürünün Mg⁺² uzaklaştırım değeri 5 bar basınç altında %100 ve hazırlanan tüm LbL 60 tabakalı harman yapıli membranların Ca⁺² uzaklaştırım değerlerinin, %100 olduğu hesaplanmıştır. Harman yapısidaki PSS oranının arttırılmasının akı değerini düşürmesine karşın, 1M CaCl₂ ve 1M MgCl₂ çözeltisine karşı divalent iyon uzaklaştırımının 10 bar basınç altında %100 olduğu saptanmıştır.

Aralık 2018, 110 sayfa.

Anahtar kelimeler: Membran, İnce Film, Nanofiltrasyon, Tuz uzaklaştırımı, LbL

SUMMARY

M.Sc. THESIS

SURFACE PROPERTIES EFFECT OF COMPOSITE MEMBRANES ON THEIR PERMEABILITY AND SELECTIVITY IN NANOFILTRATION APPLICATIONS

Serkan ACAR

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Demand of clean water is gaining importance with increasing industrial activities and population in the world. Developing innovative membrane technologies and researching alternative materials is one of the priority issues for our country and the world.

In this thesis, it was aimed to prepare and characterize of innovative materials, and to determine this purification in nanofiltration applications. The usability of the products which were prepared using two different approaches in nanofiltration applications were tested. At the first study, thin films were prepared from commercial and widely used thermoplastic polymers (i.e. PE, PA, PP, EVOH) and the permeabilities of relevant ions were investigated in the diffusion cell using NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ solutions depending on time. With these results, selectivity of the thin films were founded. Second scope is to determine salt rejections and flux of the thin film composite membranes prepared from blended anionic polyelectrolytes using LbL techniques. Afterwards, Ca²⁺ and Mg²⁺ rejections of these membranes were performed at 5-10 bar. In addition, SEM (Scanning Electron Microscopy Analysis) and Contact Angle Analyzes were carried out for the surface characterization of all membranes and films prepared within the scope of the thesis.

The results showed that the monovalent barrier properties of films prepared from commercial polymers were higher than that of against divalent ions, $\alpha(\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})$ was between 14,9-16,8 and the $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ selectivity of PE based film was 28,8. It was evaluated that PE based film was the most suitable film for the separation of monovalent and divalent ions and exhibited comparable results with the literature. It was emphasized that the permeability and ion rejection properties varied depending on the surface properties and hydrophilicity of the film prepared from commercial polymers.

The flux values of 60 LbL bilayered composite membranes were increased with content of PAA in the blend composition and it was found that the flux values of using 1M MgCl_2 solution of at $\text{PAH}/(\%50 \text{ PSS}-\%50 \text{ PAA})_{60}$ on NF270 were 5,44 LMH at 5 bar and 7,1 LMH at 10 bar using 1M MgCl_2 solution. It was determined that the flux value was significantly affected depending on the type of the supporting layer in the composite membrane. Similar results were observed when 1M CaCl_2 solution was used as salt solution. The ion rejection values of 60 bilayered blended LbL composite membrane were found to be quite high and it was found to be 100% for some samples. In this context, the Mg^{2+} rejection value of the $\text{PVA}/(\%50 \text{ PSS}-\%50 \text{ PAA})_{60}$ on NF270 support layer was 100% under 5 bar pressure and the Ca^{+2} rejection values were %100 of all prepared LbL 60 bilayered blended membranes. Although increasing the PSS ratio in the blend composition led to decay in flux value, divalent ion rejection against 1M CaCl_2 and 1M MgCl_2 solution was found to be 100% under 10 bar pressure.

December 2018, 110 pages.

Keywords: Membrane, Thin Film, Nanofiltration, Salt rejection, LbL

1. GİRİŞ

Endüstrileşmenin önem kazandığı dünyada artan üretim faaliyetlerine ve insan nüfusuna bağlı olarak su tüketimi gün geçtikçe artmaktadır. Dünyadaki mevcut su rezervlerinin en etkin şekilde kullanılabilmesi için uygulanan yaklaşımlar arasında yenilikçi olarak membran süreçlerinin kullanımı da önem kazanmıştır. Membran süreçleri tatlı su kaynaklarının yanı sıra mevcut haliyle insan tarafından tüketilemeyen acı suların kalitesinin iyileştirilmesi, atık geri kazanımı ve değerli kimyasal maddelerin yine bu atıklardan geri kazanımı faaliyetlerinde kullanılmaktadır. Yenilikçi membran proseslerinde kullanılan membranlar ağırlıklı olarak polimer esaslı olup, bu membranların kimyasal ve morfolojik yapısına bağlı olarak ayırım performansları (akı ve geçirgenlik) kontrol edilebilmektedir. Bu bağlamda, son yıllarda ince film kompozit yapıları membranlar yüksek akı ve üstün seçicilik özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Bununla birlikte ayırım performansının geliştirilmesi amacıyla görece düşük basınçların uygulandığı nanofiltrasyon (NF) prosesi kullanılmaktadır.

Tez çalışması kapsamında nanofiltrasyon uygulamasında kullanılacak kompozit yapıları membranların yüzey özelliklerinin membranın seçicilik ve geçirgenlik davranışına etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda, iki ayrı yaklaşımla polimer esaslı filmler ve membranlar hazırlanmıştır. Birinci yaklaşımda, ticari ve yaygın olarak kullanılan çeşitli termoplastik yapıları polimerlerden (PE, PA, PP, EVOH) filmler hazırlanmıştır. Termoplastik filmlerden hazırlanan filmler ise bir diyaliz hücresinde sırasıyla NaCl, CaCl₂, MgCl₂ kullanılarak ilgili iyonların geçirgenlikleri süreye bağlı olarak araştırılmıştır. Elde edilen geçirgenlik değerlerinden de hazırlanan filmlerin seçicilik faktörleri hesaplanmıştır. İkinci yaklaşımda ise, ticari NF90 ve NF270 destekleri üzerine ince film kompozit membranlar LbL (layer-by-layer) yöntemiyle hazırlanmıştır. Çok tabakalı kompozit membranların 5-10 bar basınçta nanofiltrasyon uygulamasında akı ve Ca⁺² ve Mg⁺² uzaklaştırımları tespit edilmiştir. Ayrıca tez kapsamında hazırlanan tüm membranların ve filmlerin yüzey karakterizasyonları için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi) ve Temas Açısı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlarda, ticari termoplastik ürünlerden hazırlanan filmlerin geçirgenlik değerlerinin, divalent tuz kullanımı durumunda daha yüksek olduğu, buna karşın, monovalent tuz kullanıma durumunda ise geçirgenlik değerlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir.

Monovalent tuza karşı (NaCl) en iyi bariyer özelliği PP esaslı filmler verirken, PE'den hazırlanan filmlerin de Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi divalent iyonların uzaklaştırılmasında en iyi bariyer özelliği gösterdiği saptanmıştır. Ticari ürünlerden hazırlanan filmlerin $\alpha(Na^+/Ca^{+2})$ 14,9-16,8 aralığında, PE esaslı filmin $\alpha(Na^+/Mg^{+2})$ seçimlilik değeri ise, 28,8 olarak hesaplanmıştır. PE esaslı filmin, monovalent ve divalent iyonların ayırma işlemi için en uygun film olduğu ve literatür ile karşılaştırılabilir sonuçlar verdiği değerlendirilmiştir. Geçirgenlik ve iyon uzaklaştırım sonuçlarının ticari polimerlerden hazırlanan filmin yüzey özelliklerine ve hidrofilitesine bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.

60 LbL çift tabakalı kompozit membranların akı değerlerinin harman kompozisyonunda PAA artışına bağlı olarak arttığı ve NF270 üzerinde PAH/(%50 PSS-%50 PAA)₆₀ ürününün 1M $MgCl_2$ çözeltisi kullanılarak, 5 bar'da akı değerinin 5,44 LMH, 10 bar'da ise 7,1 LMH olduğu tespit edilmiştir. Aynı aktif tabaka NF90 üzerinde geliştirilmesi durumunda ise akı değerinin, 5 bar basınç altında sadece 0,94 LMH olduğu hesaplanmıştır. Kompozit yapıları membrandaki destek tabakasının türüne bağlı olarak akı değerinin belirgin oranda etkilendiği belirlenmekle birlikte tuz çözeltisi olarak 1M $CaCl_2$ çözeltisi kullanıldığında da akı anlamında benzer sonuçlar göstermiştir.

LbL harman yapıları 60 çift tabakalı kompozit membranın iyon uzaklaştırım değerlerinin oldukça yüksek olduğu ve bazı örnekler için %100 oranında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu kapsamda NF270 destek tabakası üzerine geliştirilen PVA/(%50 PSS-%50 PAA)₆₀ ürünün Mg^{+2} uzaklaştırım değeri 5 bar basınç altında %100 iken, uygulanan basıncın 10 bar'a çıkarılması durumunda Mg^{+2} literatür ve beklenenin aksine azaldığı görülmüştür. Harman yapısındaki PSS oranının arttırılmasıyla görece daha yoğun yüzeye sahip aktif tabakanın yine NF270 üzerinde elde edilmesine bağlı olarak Mg^{+2} uzaklaştırımı 5 bar ve 10 bar basınç altında sırasıyla %96 ve %100 olarak gerçekleşmiştir. Tez kapsamında hazırlanan tüm LbL 60 tabakalı harman yapıları ürünlerin Ca^{+2} uzaklaştırım değerlerinin, %100 olduğu ve herhangi bir iyon geçişi görülmediği saptanmıştır.

Ticari polimerler olarak PE'den hazırlanan filmin 2.000x ve 10.000x büyütme SEM fotoğrafından yüzey homojenitesinin diğer polimerik filmlere göre daha üstün olduğu, PP'nin ise yüzeyinin daha engebeli olduğu gözlenmiştir. Buna karşın, PA'nın ve EVOH'un görece yüksek erime noktası ve filmlerin laboratuvar koşullarında hazırlandığı sıcak presin maksimum

çalışma sıcaklığının 200°C olması nedeniyle filmin yüzeyinde düşük oranda dahi de olsa erimemiş kısımlara ait olduğu düşünülen engebeli bir yüzeye sahip olduğu değerlendirilmiştir.

Ticari termoplastik polimerlerden hazırlanan filmler arasında en yüksek ortalama temas açısı değerine beklendiği üzere PP sahipken UV ozon ile yüzey hidrofilyasyonu sonrasında en düşük temas açısı değerini 53,9° ile PE sergilemiştir. Kullanılan ticari polimerler açısından polar yapılı ve ıslanabilme kabiliyetinin daha yüksek olması beklenen PA ve EVOH'un temas açısı değerlerinin UV ozon ile muamele sonrası dahi 80° civarında olması filmin yüzeyinin kimyası kadar morfolojisi ile de ilintili olduğu değerlendirilmiştir. LbL çok tabakalı kompozit membranların ise ortalama temas açısı değerlerinin oldukça düşük olduğu, diğer bir ifadeyle yüzey hidrofilyetesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. PVA/(%50 PSS-%50 PAA)₆₀ aktif tabakasının NF270 destek tabakası üzerinde ortalama temas açısı değeri 17° iken NF90 üzerinde 45° olması da yine kaplama yapılan yüzey ve desteğin önemini göstermektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. MEMBRAN

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınmanın gerçekleştirildiği yarı geçirgen bariyer olarak tanımlanmaktadır. Ayırma işlemi; membranın hem kimyasal hem de fiziksel özelliklerine bağlı olup; basınç farkı, yoğunlaşma (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya birkaçı ile oluşturulan sürücü kuvvetlerle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemi gözenekli membranlarda; boyut, şekil ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranlarda ise; sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol edilmektedir. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenmektedir [1].

Membran üretimindeki temel amaç, uygun mekanik kuvvete ve yüksek seçicilik derecesine sahip yüksek süzüntü sağlayabilen bir malzeme üretmektir. Geçirgenlik, gözenek yoğunluğunun artışıyla artarken, membran direnci kendi kalınlığıyla direkt orantılıdır, seçicilik ise, büyük çaplı gözenek boyut dağılımıyla bozulmaktadır. Herhangi bir membran malzemesi için optimum performans fiziksel yapı, küçük gözenek boyutuna ve yüzeyde yüksek poroziteye sahip malzemenin kalınlığına bağlıdır.

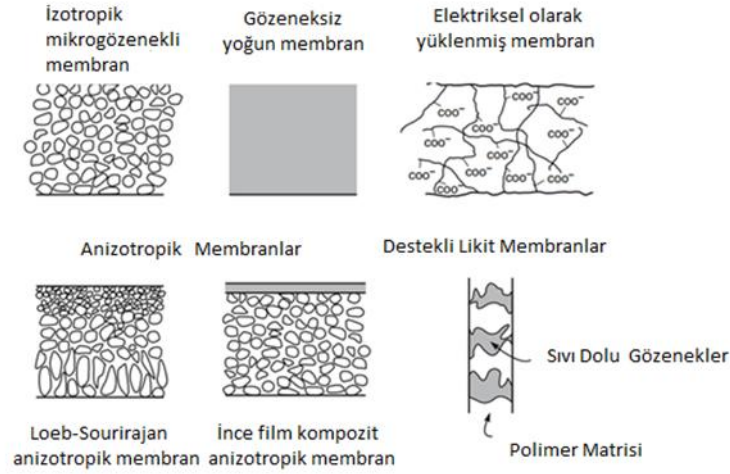
Membran prosesleri giderilecek ve/veya ayrılacak bileşenlerin yapısına bağlı olarak sınıflandırılabilir. Özellikle, su arıtımı için önerilen membran prosesleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, elektrodializ ve membran distilasyonu olarak sınıflandırılmaktadır. Yoğun membranlarla ayırma işlemi büyük ölçüde süzüntü bileşenleri ve membran malzemesi arasında fiziko-kimyasal etkileşimlere bağlı olup, en yüksek seçiciliğe sahip ayırma prosesleri ile ilişkilidir. Membran prosesler, gözenek çaplarına göre bazı bileşenleri geçirirken, bazılarını ise tutar [2].

Farklı bir sınıflandırma, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonda kullanılan açık ve gözenekli membranlar kullanılırken, gaz ayırma ve pervaporasyonda yoğun gözeneksiz membranlar uygulanmaktadır. Gözenekli membranlar için ayırma performansını belirleyen malzeme seçiminden ziyade gözenek büyüklüğü ile ayrılması hedeflenen parçacık veya moleküler büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir.

Membranlar çok sayıda farklı malzemeden üretilebilirler. Membranlar, bir başka sınıflama türüne bağlı olarak sentetik membranlar organik (polimerik) ve inorganik (seramik, metalik) olarak ikiye ayrılabilirler.

Membran proseslerinde, özellikle basınç sürücü kuvvetle işletilen mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO)'da ana problem, membran kirlenmesi ve gözeneklerin tıkanması nedeniyle meydana gelen akı azalmasıdır. Bu yüzden, malzeme seçimi; membranın kirlenme ve tıkanma özelliklerinin yanı sıra, temizleme ve yeniden kullanılabilme özellikleri de dikkate alınarak yapılmaktadır [1,2]. Ticari bir membranın uygulama alanı taşıması için bulundurması gereken özellikler şöyle sıralanabilir;

- Yüksek akı,
- Yüksek seçicilik,
- Üretim kolaylığı,
- Düşük maliyet,
- Yüksek klor toleransı,
- Yüksek basınç uygulamalarına dayanıklılık,
- Geniş pH ve sıcaklık aralıklarında verimli çalıştırılabilme,
- Aşındırıcı kimyasal ve asitlere karşı dayanıklılık,
- Kontrol edilebilir gözenek dağılımı,
- Hidrofilik/Hidrofobik Karakter,



Şekil 2.1: Morfolojik yapısına göre membranlar.

2.1.1. İzotropik Membranlar

2.1.1.1. Mikrogözenekli Membranlar

Mikro gözenekli membranlar rastgele dağılmış, birbirine bağlı gözeneklerle sert, oldukça boşluklu bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte, bu gözenekler, geleneksel bir filtreden daha küçük olup çapları 0.01 ila 10 μm arasında değişmektedir. En büyük gözeneklerden daha büyük olan tüm parçacıklar membran tarafından tamamen reddedilmektedir. Büyük gözeneklerden küçük olan, ancak en küçük gözeneklerden daha büyük olan parçacıklar, membranın gözenek boyut dağılımına göre kısmen reddedilmektedir. En küçük gözeneklerden çok daha küçük parçacıklar ise membranı geçebilecektir. Diğer bir ifadeyle, çözünen maddelerin mikrogözenekli membranlarla ayrılması temel olarak moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonu olarak değerlendirilmektedir. Genel olarak, büyük oranda farklı moleküller mikrogözenekli membranlarla, örneğin ultra filtreleme ve mikro filtreleme ile ayrılabilir [1].

2.1.1.2. Gözeneksiz, Yoğun Membranlar

Gözeneksiz yoğun membranlar, geçirgenlik maddelerinin, bir basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel farkının, itici kuvveti altında difüzyon yoluyla taşınması şeklinde davranış göstermektedir. Bir karışımdaki çeşitli bileşenlerinin ayrılması, membrandaki difüzivitesi ve membran malzemesindeki çözünürlüğü ile belirlenen, doğrudan membrandaki görece taşıma hızıyla ilgilidir. Bu şekilde, gözeneksiz, yoğun membranlar, membran

malzemesindeki konsantrasyonları (diğer bir deyişle çözünürlükleri) önemli ölçüde farklıysa, benzer boyuttaki türleri ayırabilmektedir. Özellikle gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranlar ayırımı gerçekleştirmek için yoğun membran yapılarını kullanmaktadır. Yoğun yapıli membranlarda en büyük sınırlayıcı problem olan düşük akı özelliğinin iyileştirilmesi için bu membranlar anizotropik bir yapıya sahiptir [1].

2.1.1.3. Elektriksel Olarak Yüklenmiş Membranlar

Elektrik yüklü membranlar gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonları içeren çoğunlukla son derece mikrogözeneklidir, uygulamaya göre yoğun yapıli olarak da kullanılabilir. Pozitif yüklü iyonlara sahip bir membran, anyon içeren bir karışımda akışkanda eksi yüklü türleri bağladığı için Anyon Değişim Membranı olarak adlandırılmaktadır. Benzer şekilde, negatif yüklü iyonları içeren bir membran da pozitif yüklü türleri uzaklaştırdığı için kation değişim membranı olarak adlandırılmaktadır. Yüklü membranlarla ayırma, çoğunlukla, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüklü iyonların uzaklaştırılmasıyla elde edilmektedir. Ayırım, çözeltideki iyonların şarjı ve konsantrasyonundan etkilenir. Örneğın, tek değerli iyonlar, iki değerlikli iyonlardan daha az etkili şekilde uzaklaştırılmaktadır. Yüksek iyonik kuvvet çözeltilerinde seçicilik azalmaktadır. Elektrodiyalizde elektrolitik çözeltileri işlemek için elektrik yüklü membranlar kullanılmaktadır.

2.1.2. Anizotropik Membranlar

Bir türün bir membrandan taşınması, membran kalınlığı ile ters orantılı olup, ekonomik nedenlerle membran ayırma işlemlerinde yüksek akı değerleri hedeflenmektedir. Ayırım uygulamasında kullanılacak membranın mümkün olduğunca ince olması gerekmektedir. Geleneksel film üretim teknikleri, mekanik olarak güçlü, kusursuz filmlerin yaklaşık 20 µm kalınlığa kadar üretimini sınırlamaktadır. Bu bağlamda anizotropik membran yapıları üretmek için yeni membran üretim teknikleri geliştirilmiştir. Anizotropik membranlar, kalın, gözenekli bir altyapı üzerinde desteklenen son derece ince bir yüzey tabakasından oluşur. Yüzey tabakası ve alt yapısı tek bir işlemle veya ayrı olarak oluşturulabilmektedir. Kompozit membranlarda tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılmaktadır. Membranın ayırma özellikleri ve akı değerleri yüzey tabakası tarafından belirlenirken altyapı mekanik bir destek olarak işlev görmektedir. Anizotropik yapıli membranların taşıdığı avantajlar o kadar fazladır ki hemen hemen tüm ticari işlemler bu membranları kullanmaktadır.

2.1.3. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar

Polimer esaslı membranların yanı sıra son yıllarda, daha az konvansiyonel malzemelerden oluşan membranlara olan ilgi artmıştır. Mikro gözenekli membranların özel bir sınıfı olan seramik membranlar, çözücü direnci ve ısı kararlılık gerektiren ultra filtreleme ve mikro filtreleme uygulamalarında kullanılmaktadır. Hidrojenin gaz karışımlarından ayrılması için yoğun metal membranlar, özellikle de paladyum membranlar düşünülmekte ve taşıyıcı tarafından kolaylaştırılan geçiş işlemleri için destekli sıvı filmler geliştirilmektedir.

2.1.4. İnce Film Kompozit Membranlar (TFC)

İnce film kompozit membranlar, polimer esaslı bir gözenekli destek üzerine farklı ince polimerden oluşan yüzey tabakasından meydana gelmektedir. Üst tabaka, membranın ayırma karakteristiklerini gösterirken gözenekli alt tabaka seçici tabaka için sadece destek görevi görmekte olup iyonların membrandan geçiş özelliklerine etkisi bulunmamaktadır. Temelde, ince film kompozit membranlar, iki ya da daha fazla tabakalı malzemeden oluşan moleküler bir elek olarak da değerlendirilmektedir. İnce film kompozit membranlar prensip olarak, su saflaştırma veya su tuzsuzlaştırma proseslerinde kullanımı için üretilmiştir. Ayrıca su arıtımı, pil ve yakıt hücrelerinde kimyasal reaksiyon tamponu olarak ve endüstriyel gaz ayırma uygulamalarında kullanılmaktadırlar [1].

Membranlar hazırlanırken membranın mekanik, kimyasal ve ısı kararlılığının yanı sıra genel performansı arttırmak için yapısal modifikasyon gerekebilmektedir. Polimerik membranlar için membran modifikasyonlarındaki zorlukların üstesinden gelmek için yöntemler geliştirilmiştir. Membran bilimi ve teknolojisinde birçok araştırma yeni membran hazırlama teknikleri ve malzemelerinin geliştirilmesine yoğunlaşmıştır. Geçirgenlik ve seçicilik de dahil olmak üzere membran performansını iyileştirmenin alternatif bir yolu, membran matrisine ikinci fazların katılmasıdır. Polimerler ve bazı nano dolgular, çoğunlukla, farklı türde kompozit membranlar hazırlamak için polimerik membranlara ikinci bir faz olarak eklenmiştir.

2.2. ENDÜSTRİYEL MEMBRAN PROSESLERİ

Endüstride saflaştırma, ayrıştırma ve ayırma prosesleri için birçok teknik ve bu amaçla kullanılan kimyasal ve komponent geliştirilmiştir. Son 30 yılda, basit bir konsept, damıtma,

adsorpsiyon, ekstraksiyon, kristalleştirme vb. tekniklerine yardımcı olan veya değiştiren membran esaslı bir arıtım tekniği ileri sürülmüştür [3].

Membran geçirgen ya da yarı-geçirgen genellikle ince polimerik bir katı olan ve türlerin hareketini sınırlayan bir faz olarak tanımlanmaktadır. Bu faz, besleme ile bir ürün akımı (permeat) arasında bir bariyerdir. Bir membranın performansı, akı ve seçicilik olmak üzere iki basit faktör olarak tanımlanır;

- Akı veya geçirgenlik hızı; birim zaman başına membranın birim alanına akan akışkan hacimsel (kütle veya molar) akış hızı.
- Seçimlilik; sıvılar ve gazlardaki çözünen maddeler ve partiküller için; uzaklaştırma, membran tarafından tutulan çözeltideki çözünen maddenin fraksiyonudur, diğer bir ifadeyle, karışabilir sıvılar ve gaz karışımları için; ayırma faktörü, permeasyondaki konsantrasyonun, iki bileşen için beslemedeki konsantrasyon oranına bölünmesidir.

Membran uygulamalarına ait genel özellikler şu başlıklar altında toplanabilir;

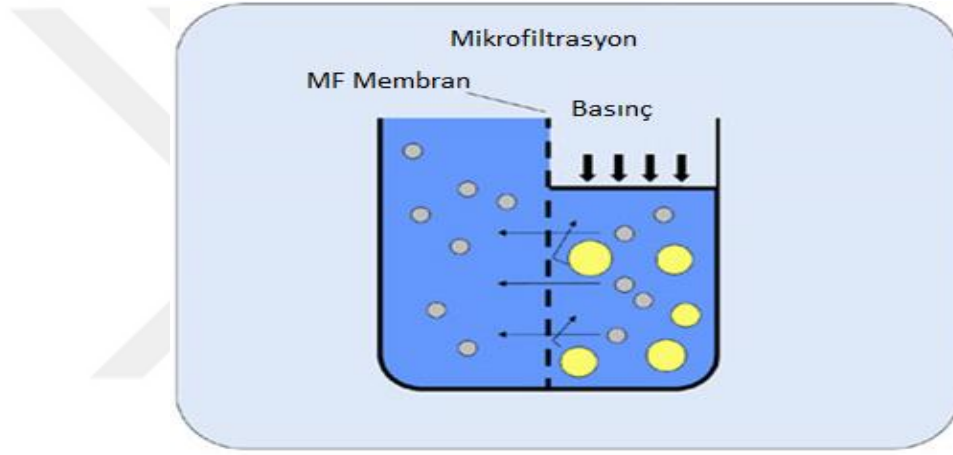
- Çözünmüş katı madde içeren sıvı ve gazlardan mikron ve submikron boyutunda asılı katı (ve dağılmış sıvı) filtrasyon,
- İyonik türleri içeren sıvılardan makromoleküllerin ve kolloidlerin uzaklaştırılması,
- Karışmayan sıvıların karışımlarının ayrılması,
- Gazların ve buharların akışlarından gelen gazların ve buharların seçimli olarak ayrılması,
- İyonik türlerin seçici taşınması ve
- Askıda olan ve suda çözünmeyen tüm malzemelerin sudan neredeyse tamamen çıkarılması.

Membran ayrımlarının en büyük pazar payı, mikrofiltrasyona aittir, gıda ve biyokimyasal endüstriler de dahil olmak üzere geniş bir endüstride arıtma ve steril filtrasyon için kullanılmaktadır [4].

2.2.1. Mikrofiltrasyon

Filtrasyon, elekten geçirme yöntemiyle istenmeyen katı maddenin uzaklaştırılması işlemidir. Filtreleme ortamı boyunca sıvı akışını korumak için filtre boyunca bir basınç derecelenmesi sağlanmaktadır. Filtreden geçen nihai süzüntü, ideal olarak asılı katıdan yoksun olmalıdır.

Membran mikrofiltrasyonda (MF), filtre genel olarak homojen bir gözenek boyutuna ve yaklaşık % 80'lik yüksek gözenek yoğunluğuna sahip ince bir polimer filminden yapılmaktadır. Parçacık uzaklaştırımının temel yöntemi eleme olarak nitelendirilmektedir. Ancak ayırma membran yüzeyi ve çözelti arasındaki etkileşimlerden etkilenmektedir [4] .



Şekil 2.2: Mikrofiltrasyon prosesi.

Tablo 2.1: Mikrofiltrasyon membranının tipik uygulamaları ve karakteristikleri.

Polimerik Malzeme	Karakteristik	Uygulama Alanları
Polisülfon	Yapısından dolayı hidrofilik olup iyi akış hızına sahiptir, geniş yelpazede kimyasal uyum, yüksek mekanik ve sıcaklık dayanımına sahiptir.	Yiyeceklerde ve içeceklerde, ilaç, yarıiletken su, serumlarda
Naylon	Çekme dayanımı yüksek olup hidrofildir. Çok yüksek akış hızı ve uzun ömre sahip, mükemmel kimyasal uyumluluğa sahiptir.	Yarıiletken su, kimyasallarında, içeceklerde
PTFE	Hidrofobik bir membran olup ekstra sağlamlık ve dayanım için polipropilen destek üzerinde çok katlıdır. Üstün kimyasal ve sıcaklık dayanımına sahiptir.	İlaçlarda, hasar vermeye yatkın kimyasallarda

Akrilik Kopolimer	Güçlü işlenmemiş polyester çatı desteğiyle doğal hidrofilik kopolimerdir. Yüksek akış hızına sahip olup, düşük diferansiyel basınç sunmaktadır.	Yarıiletken su, ilaçlar, yiyeceklerde ve içeceklerde
Polipropilen	Hidrofobik bir membrandır ayrıca kimyasal olarak inert bir yapıya sahiptir. pH kararlılığı geniş olup, yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek akış hızına sahiptir.	Kimyasallar, mikroelektronik, ilaç
Cam	Kullanım tipi Nominal 1 mm ince borosilikat cam fiber şeklindedir. Farklı basınçlarda yüksek akış hızına izin verir. İyi ıslanma dayanımı ve yüksek kir tutma kapasitesine sahiptir.	Kimyasallar, serum, İçecekler
Polikarbonat	Eşsiz por yapısına sahip hidrofilik membrandır. Esnek, güçlü, yüksek akış hızı, ısı kararlılık gösterir.	İlaç, hava kirliliği, laboratuvar analizi
Selüloz	Hidrofilik membrandır. Genel amaç için kullanılır. Sınırlı ısı ve mekanik kararlılığa sahiptir.	Hava kirliliği mikrobiyoloji, gıda ve ilaç sektörü

Mikrofiltrasyon en yaygın olarak, bir dead-end modunda uygulanmaktadır. Burada besleme akışı membran yüzeyine dik olup uzaklaştırılan (filtrelenmiş) partiküller yüzey üzerinde birikerek filtre keki oluşturmaktadır. Bu nedenle, bu pastanın kalınlığı zamanla artar ve akı değerleri buna bağlı olarak azalır [5]. Sonunda membran filtresi pratik veya ekonomik olmayan düşük filtrasyon hızına ulaşmasının ardından ve temizlenir veya değiştirilir.

Membran yüzeyinde katı parçacık kekinin birikiminin etkisini azaltmak için, alternatif bir çapraz akışlı filtreleme yöntemi kullanılmaktadır. Çapraz akış ayırımı, bir besleme akışının membran yüzeyine paralel olarak aktığı ve uygun bir itici kuvvet uygulanmasının bir sonucu olarak membrandan geçerek akının olduğu bir tür olarak görülebilir.

Organik polimerlerin yanı sıra, mikrofiltrasyon membranları için seramik, karbon, metaller ve cam gibi inorganik malzemeler kullanılmaktadır. İnorganik membranlar genelde organik olanlardan daha kalın ve asimetric yapıdadırlar. Uygun membran seçimi mikrofiltrasyonda çok önemli bir faktör olup, adsorpsiyon olayı membran kirlenmesinde önemli bir rol oynayabilir. Hidrofobik membranlar (örneğin PTFE (politetrafloroetilen)), özellikle proteinlerde daha büyük bir kirlenme eğilimi gösterirler. Hidrofobik membranların diğer bir dezavantajı, suyun genelde düşük basınç altında akı sağlamamasıdır. Genellikle, bir aşamada, mikrofiltrasyon

membranları, tipik olarak uygun kimyasalları kullanarak temizlemeyi gerektirecektir ki, bu sebeple mikrofiltrasyon membran malzemesi reaktiflere karşı uygun kimyasal direnç göstermelidir. Mikrofiltrasyon işleminde, girdap ve titreşimli akışlar, ultrasonik, titreşim kesici ve elektrik alanları içeren kutuplaşma ve kirlenmenin etkisini azaltmak için kullanılan birkaç yöntem bulunmaktadır.

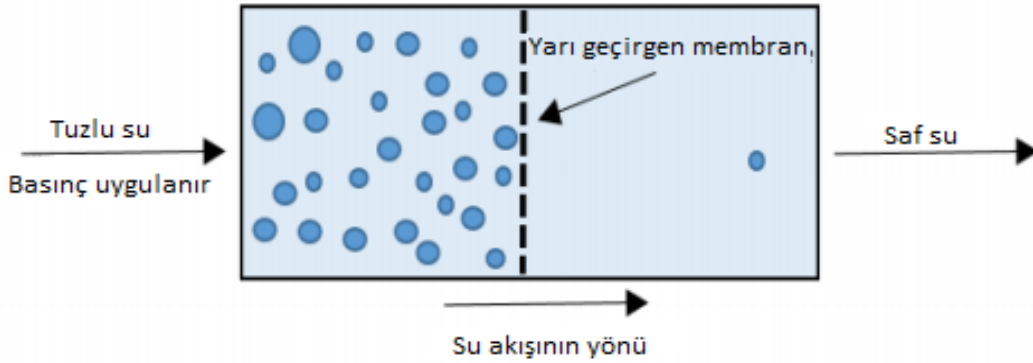
Mikrofiltrasyon hem üretim hem de analitik uygulamalarda kullanılır. Teknolojik açıdan önemli uygulamalar şu şekilde özetlenebilir:

- Kimyasal, biyolojik, farmasötik ve gıda endüstrileri için sıvı ve gaz akımlarından parçacıkların çıkarılması,
- Isıya duyarlı çözeltilerin ve içeceklerin steril filtrasyonu ve berraklaştırılması,
- Elektronik endüstrisinde saf su üretimi,
- Ürün saflaştırma, gaz filtreleme, kimya endüstrisinde proses çözücü geri kazanım ve
- Atık su arıtma.

2.2.2. Ters Osmoz

Ters osmoz (TO), sulu akımlardan iyonik çözünmüş maddelerin ve makromoleküllerin ayrılmasını amaçlayan, basınca dayalı önemli bir membran prosesidir. Çözünmüş tuz giderimi yöntemi, mikrofiltrasyon yönteminden farklı olup ve sadece çözünlülüğün ve çözücünün boyut farkına dayalı fiziksel bir işlem değildir [6]. Bu gibi türler, benzer moleküler boyutta olup, polimerik TO membranındaki geniş gözenek alanlarına kıyaslanabilir bir boyuttadır.

Osmoz, uygun bir yarı geçirgen membran eşit hacimdeki iki çözeltiyi, bir su ve diğerini de seyreltik tuz çözeltisini ayırmak için kullanıldığında oluşmaktadır. Su, membranın su tarafından seyreltik çözelti tarafına bir ozmotik denge elde edilinceye kadar aktarılmakta; bu noktada, ozmotik basıncın çözünen çözelti tarafında bir hidrostatik basıncın oluşması sağlanmaktadır. Tuz çözeltisi tarafına bir basınç uygulayarak membrandan su akışı durdurulabilir ve basınç ozmotik basıncı aşarsa akış geri çevrilir. Buna, daha konsantre bir çözeltilerden seyreltik çözeltiye su (veya solvent) akışı ile tuz konsantrasyonunun arttığı ters osmoz veya hiper filtrasyon adı verilmektedir.



Şekil 2.3: Ters osmoz prosesi.

Ters osmoz membranlar, çözümlerden hem inorganik hem de organik olmak üzere tüm çözünen türlerin ayrılmasında etkin olarak kullanılabilir. Türlerin ayrılması mekanizmaları, boyutları ve şekilleri, iyonik yükleri ve membranın kendisiyle olan etkileşimleri ile ilgili süreçlere dayanmaktadır. Çözelti-difüzyon modeli olarak adlandırılan çalışma prensibi; membranın aktif yüzey tabakasının ayrılacak türler için çözünme ortamı olmasının ardından polimerlerdeki boşluklu yapıya bağlı olarak difüzyon olmasıdır. Permeat ve membran arasındaki moleküler sürtünmeyi gidermek için, 30-100 bar aralığında büyük işletme basıncına ihtiyaç duyulmaktadır [6].

İyonik türler ile membran, membrana iyonik harekete karşı bir elektrostatik serbest enerji bariyeri uygular. Dolayısıyla membrandaki iyonik türlerin hareketliliği, su moleküllerininkinden çok daha azdır ve ayırma derecesi, iyonik yük, besleme çözeltisi, iyonik bileşim ve hidratlanmış iyonların boyutuna bağlıdır. Organik türler veya iyonik olmayan çözeltiler için ayırma, membran ile olan afinite ve ayrıca molekül ağırlığı ile belirlenir. İyonik olmayan türler genellikle membran tarafından alınır ve ayırma ancak sudaki membrana nispeten düşük taşınabilirliği nedeniyle sağlanır. Dolayısıyla tipik olarak non-iyonik türlerin TO membranlar tarafından dışlanması, iyonik tür kadar iyi olmadığı görülmektedir. Membran teknolojistlerinin organik türlere TO uygulamasında sahip oldukları deneyimler, TO membranlarında çözünen madde taşıma mekanizmalarına ve en azından organik türlerin ters osmoz davranışlarını niteliksel olarak açıklayan başka açıklamalara ve mekanizmalara yol açmıştır.

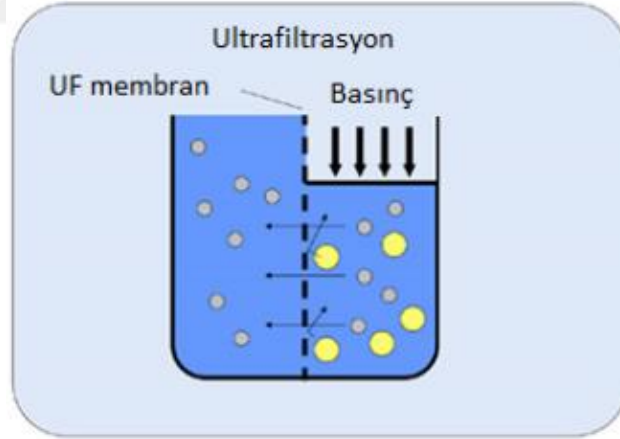
TO aşağıdaki alanlarda sulu solüsyonların işlenmesinde esas olarak geniş bir uygulama yelpazesi görmüştür:

- Acı su ve deniz suyunun tuzdan arındırılması,
- Çeşitli endüstriler için saf su üretimi,
- Gıda ürünlerinin, farmasötik solüsyonlarının ve kimyasal akışların solüsyon konsantrasyonu,
- Atık su arıtma.

Daha fazla dirençli membranlar ortaya çıktıkça TO kullanımı genel olarak artmaktadır.

2.2.3. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon (UF), basınca dayalı işlemler altında gruplandırılan membran prosesleriyle ayırma işlemlerinin üçüncüsüdür. UF, boyut aralığında parçacıkları uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Çözücüler ve düşük molekül ağırlıklı tuzlar membranları geçerken daha büyük moleküller ise tutunmamaktadır.



Şekil 2.4: Ultrafiltrasyon prosesi.

Bu nedenle, UF'nin başlıca uygulanması, makromoleküllerin, 300-300000 molar kütlesi aralığında olmasıdır. UF membranları 1000 molar kütlesi moleküllerine karşı geçirgen olup ve bu nedenle düşük tuz uzaklaştırımı sergilenmektedir. Bu sebeple UF membranlarının molekül ağırlığı sınırı (molecular weight cut-off) 1000 civarındadır.

Ultrafiltrasyon membranının performansı genel olarak molekül ağırlığı sınırı ve gözenek durumu ile gözenek boyutuna göre sınıflandırılmaktadır. Ek olarak, kuşkusuz, çözünen madde,

çözücü ve membran yüzeyi arasındaki fizikokimyasal etkileşimlerde UF membranının performansını etkilemektedir. Bu etkileşimler, net itici veya çekici olabilir bağlayıcıya yol açabilir ve bu da geçirgenlikte bir azalmaya neden olabilmektedir.

Ultrafiltrasyon, makromoleküler çözeltilerin ve koloidal maddenin makromoleküler çözeltilerden ve çözücülerden ayrılmasında tipik olarak uygulanmaktadır. Ayrıca laboratuvar ölçeğinde birçok analitik uygulamalarda da UF membranları kullanılmaktadır. Bunlar proteinlerin, enzimlerin, hormonların vb. konsantrasyonlarının ve biyokimyasal ve klinik analizlerini içermektedir [7].

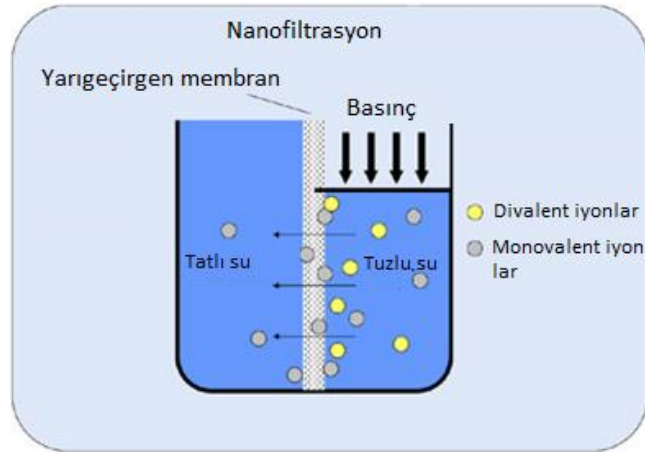
UF membranların kullanıldığı çeşitli uygulamalar arasında aşağıdaki endüstriler bulunmaktadır:

- Atık su ve atıkların arıtımında,
- Elektrolitik kaplama banyolarında geri kazanım ve geri dönüşümünde,
- Kağıt hamuru ve kağıt üretiminde,
- Gıda ve süt endüstrisinde suların ve şarapların işlenmesinde ve
- Antibiyotik üretiminde.

2.2.4. Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon (NF), TO'ya benzer ve TO membranları ile UF membranlarının ayırma yetenekleri arasındaki alanda, yani küçük molekül şekerler gibi çözeltilerden iyonların ayrılmasında uygulanan basınca dayalı bir işlemdir. Selüloz esaslı kompozit membranlardaki gelişmelere bağlı olarak son zamanlarda NF uygulamalarında başarı elde edilmiştir. Membranlar polisülfonun veya polietersülfonun gözenekli bir alt tabakasında ara yüzey polimerizasyonu ile oluşturulabilmektedir. Nanofiltrasyon sistemleri tipik olarak TO'dan (örneğin 5 bar) daha düşük basınçlarda çalışmaktadır [8]. Ancak TO için farklı bir kaliteye sahip olmakla birlikte daha yüksek su akış hızları üretilmektedir.

Nanofiltrasyon, TO'ya tipik yüksek sodyum rejiminin gerekli olmadığı, ancak Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi diğer tuzların (iki değerli iyonlar) uzaklaştırılacağı durumlarda kullanılmaktadır. NF membranının molekül ağırlığı sınırı (molecular weight cut-off) yaklaşık 200'dür. Tipik redaksiyonlar (5 bar, 2000 ppm çözünen) NaCl için %60, kalsiyum bikarbonat için %80 ve magnezyum sülfat, glukoz ve sükroz için %98'dir.



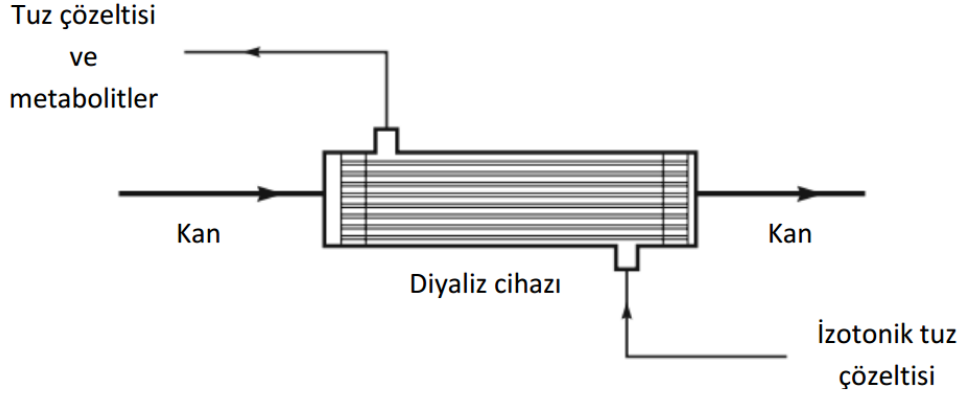
Şekil 2.5: Nanofiltrasyon prosesi.

Ticari olarak Filmtec Corp, düşük tuz uzaklaştırımı kabiliyetine sahip bir dizi poliamid membran geliştirilmiştir. Bu ticari ürünlerin azotlu peynir altı suyu (diafiltrasyon) ve farmasötik preparatların işlenmesinde uygulamaları bulunmaktadır. Bazı diğer özel uygulamalar ise renk ayırımı, yüzey sularından TOC ve trihalometan öncüllerinin uzaklaştırılması, kuyu sularından sertlik, radyum ve TDS uzaklaştırılması şeklindedir. Elektrotsuz bakır kaplamada, işlemin bir parçası olarak oluşan yan ürün tuzlarından bir Cu-EDTA (etilendiamintetraasetik asit) kompleksinin ayrılması başka bir potansiyel uygulamadır. Özellikle bu membran, deniz suyundan sülfatın (sodyum veya kalsiyum) neredeyse %100 uzaklaştırımı için kullanılabilir [5].

2.2.5. Diyaliz

Diyaliz, bir membranın besleme tarafından nüfuz etme veya diyalizat tarafına çözünen maddenin konsantrasyon farkıyla yönlendirilmesi mekanizmasına göre çalışan bir işlemdir. Diyaliz, yapay böbrekte tıbbi alanda ve plazma saflaştırmasında birçok kişiye aşina olan bir membran ayırma sürecidir. Çok büyük moleküllerin, sıklıkla kolloidlerin küçük moleküllerden, genellikle inorganik iyonlardan ayrıldığı bir süreçtir. Ayırım, membran içerisindeki malzemelerin farklı alımları ve içerisindeki taşınması ile sağlanmaktadır. Bileşenler, bir konsantrasyon derecelenmesinin etkisi altında dağılmaktadır. Ayırım, basınç veya uygulanan bir potansiyel alan uygulanarak artırılabilir. Konsantrasyon derecelenmesinin oluşturulması için membranın geçirgen tarafındaki bir tampon çözeltisinin akışı ile sağlanmaktadır. Diyalizde kullanılan membranlar genellikle 100 nm kalınlığındaki hidrofilik organik polimer esaslı UF membranlardakine benzer mikrogözeneklidir [5]. Yaygın olarak

kullanılan UF membranlar, selofan ve cupraphan gibi rejenere selüloz, selüloz asetat, etilen vinil alkol kopolimerleri ve etilen vinil asetatıdır.



Şekil 2.6: Diyaliz hücresi çalışma prensibi.

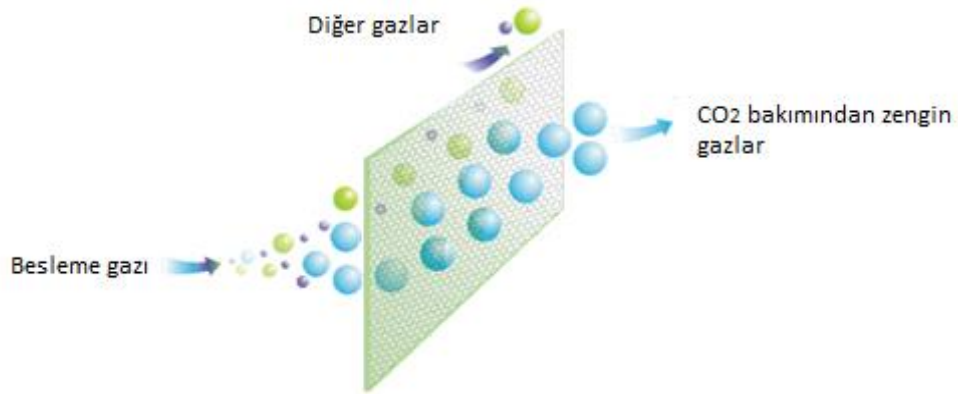
Diyaliz işleminin en büyük dezavantajı, sınırlı bir seçicilik derecesine ek olarak, nispeten yavaş bir süreç olmasıdır. Bu iki faktör endüstriyel ayırmalarda kullanımını kısıtlanmaktadır.

Diğer taraftan diyaliz, endüstriyel anlamda basit bir işlem olup, yüksek basınca bağlı maliyeti önlemektedir. Böylece tıbbi, biyolojik, gıda ve ilgili endüstrilerde bulunan hassas bileşenleri içeren solüsyonlara koruma sağlanmaktadır. Diyalizin endüstride başlıca uygulanması, viskoz rayon üretimi sırasında oluşan hemiselüloz çözeltilerinden gelen kostik düzelmesindedir. Diyaliz ayrıca biradan alkolün alınmasında da kullanılmaktadır [9].

2.2.6. Gaz Ayırma

Gözenekli membranlarda ayrılma, moleküllerin ortalama serbest yollarından daha küçük olan gözeneklerdeki Knudsen akışında gözenekli membranlarla gaz ayırımı ile farklılık göstermektedir, genellikle düşük ayırma faktörleri elde edilirken gözenekli seramik zarlar kullanarak uranyum hekzafloridin zenginleştirilmesi için sadece bir ticari başvuru bilinmektedir. Gazların gözeneksiz membranlardan ayrılması çok daha etkili sonuçlar vermekle birlikte oluşturucu gazların geçirgenlik farklarına bağlıdır.

Farklı gazların ayrılması, membrandaki moleküler boyuta bağlı difüzyon hızı ve gaz çözünürlük farkları sayesinde sağlanmaktadır. Daha küçük moleküler boyuttaki gazlar daha büyük difüzyon katsayılarına sahip olup ve bir zarın gözeneklerinde konveksiyonsuz bir çevrede, farklı hareketlilikler nedeniyle uygun bir şekilde ayrılabilir.



Şekil 2.7: Gaz ayırma membran prosesi.

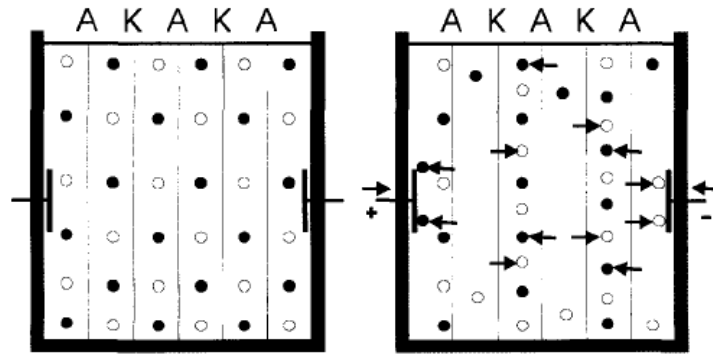
Bu özellik performansı kontrol eden ince ve yoğun bir cilt tabakasına sahip asimetrik yapıli ince film kompozit membranlar için geçerlidir. Membranların permselektivitesi (yarı-geçirgenliği) membran içerisindeki herhangi bir iki bileşenin geçirgenlik oranı ile temsil edilmektedir. Bu faktör, membranın spesifik bir özelliği olup genellikle gaz geçirgenliği ile ters orantılıdır. Dolayısıyla, yüksek permselektivite elde etmek için membranın düşük geçirgenlik ile çalışması gerekmektedir [10].

Gaz geçirgenliği için membranlar, (i) elastonomer, ör. polidimetilsilikon ve polimetilpenten veya (ii) camsı polimer, ör. poliimid veya polisülfondan hazırlanmaktadır. Elastomerler genellikle bazı ayırma işlemleri için oldukça düşük seçicilik gösterirken, camsı polimerler daha yüksek seçicilik göstermektedir. Buna karşın daha düşük geçirgenlik göstermektedirler.

Gaz geçirgen membranların, kimyasal ve petrokimya endüstrilerindeki önemli uygulamaları bulunmaktadır. Hidrojenin rafineri gazı ve amonyaktan ayrılması ve geri kazanılması başlıca uygulamadır. Diğer uygulamalar doğal gazların ve metanın biyogazdan geri kazanımı biyogazdan, hava/hava/buharların dehidratasyonundan O_2/N_2 ayrışmalarının arındırılması şeklindedir [5].

2.2.7. Elektrodializ

Elektrodializ (ED), elektriksel yüklü iyonlarının zıt yüklü iyonlarından seçici olarak ayrılmasını sağlayan bir membran sürecidir. Elektrodializ üniteleri, iyon seçici olan ve dolayısıyla iyon değiştirme membranları olarak adlandırılan membranları kullanılmaktadır. Bu membranlar, zıt yüklü (pozitif veya negatif) iyonlara sahip polimer matrisinden oluşmaktadır. İyon değişim membranları heterojen veya homojen olarak iki kısma ayrılmaktadır. Heterojen membranlar genellikle yüksek elektrik direnci ve su ile yüksek şişme durumunda nispeten zayıf mekanik güçler sergilemektedir. Homojen membranlar, iyonik grubun, polistiren (veya polivinilpiridin) veya politetrafloroetilen ve poli (sülfonil) florür vinil eter ile divinilbenzene dayanan, çapraz bağlanmış bir kopolimer yapısından oluşmaktadır. İyon değiştirme grupları öncelikle katyon değişim membranları için sülfonik asit veya karboksilik asit gruplarından oluşurken anyon değişim membranları ise polimer zinciri üzerinde kuaterner amonyum grupları bulundurmaktadır. Bir elektrolit çözeltisine yerleştirildiğinde ve hareketli iyonların hareketiyle onlardan bir elektrik akımı geçirildiğinde, hareketli iyonlarla aynı yüke sahip olan iyonlar membranın bir yüzünden bir potansiyelin derecelenmesinin etkisi altında difüze olmaktadır. Dolayısıyla, katyonik polimer esaslı membranlar katyonlara karşı geçirgenlik gösterirken neredeyse anyonların geçişine izin vermemektedirler [11].



Şekil 2.8: Elektrodializ prosesi.

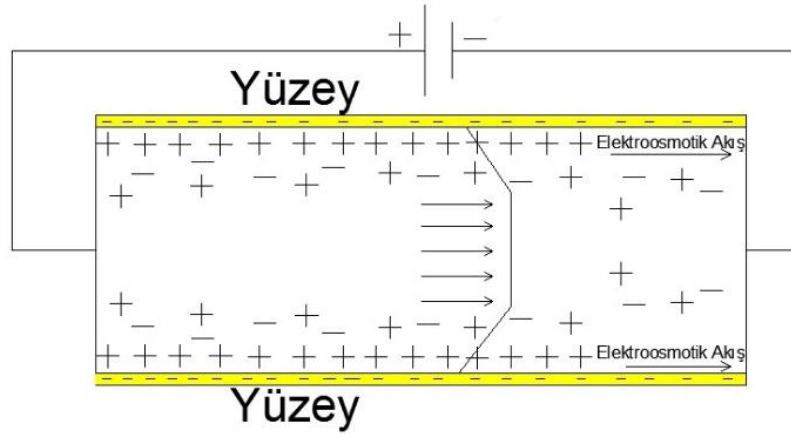
ED için önemli uygulamalar, elektrolit çözeltilerinin konsantre hale getirilmesi veya deiyonizasyonu içindir. Ayrıca, tuzlu suyun tuzdan arındırılmasında yıllar geçtikçe daha önemli bir uygulama olmuştur. Elektrodializ tuz üretiminde deniz suyunu tuzdan arındırmak ve konsantre etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıda, ilaç ve metal kaplama sanayilerinde

atıkların arıtılması ve tuzlu çözeltilerden kimyasal rejenerasyon için diğer uygulamalar da gerçekleştirilmiştir [5].

İyon değişim membranlarının nispeten yeni ve önemli bir uygulaması, bipolar membranlar olarak adlandırılır. Bipolar membranlar, suyun hidrojen ve hidroksit iyonlarına ayrılmış anyon değiştirme ve katyon değişim membranlarının kompozitleridir. Bipolar membran böylece oksijen ve hidrojen gazlarının üretimi olmaksızın, tuzlardan asit ve bazın yeniden üretilmesi için kullanılabilen H^+ ve OH^- iyonlarının üretilmesi için elektrolize alternatif bir yöntemdir.

2.2.8. Elektro-osmoz

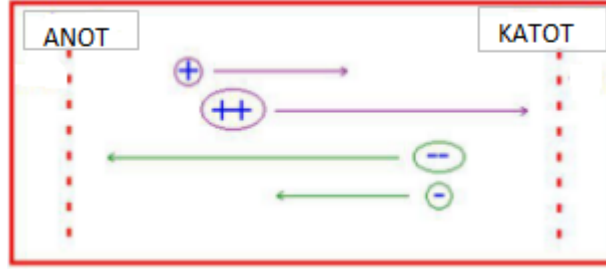
Elektro-osmoz (EO), membran boyunca bir elektrik potansiyeli derecelenmesinin uygulanması ile gerçekleştirilen bir diğer membran sürecidir. Bu potansiyel, hareketli iyonların ve sıvının, membranın gözenekleri boyunca taşınmasını kolaylaştırır. Bu prosesin uygulamaları ağırlıklı olarak suyun giderilmesinde, atık ve atık akımlarda koloidal süspansiyonların ve çamurların giderilmesine yöneliktir [5].



Şekil 2.9: Elektroosmoz prosesi.

2.2.9. Elektroforez

Elektroforez uygulanan elektrik potansiyel farkına dayanan bir membran ayırım sürecidir. Elektroforez ayrıca su giderme ve koloidal parçacıkların konsantre edilmesi için bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Mikrofiltrasyon membranları suya ve iyonik türe karşı geçirgen ancak koloidal parçacıklara geçirilmez, uygulanan basınç ve elektrik potansiyelinin eşzamanlı uygulanması üzerine koloidal bir madde içermeyen permeat (süzüntü) elde edilmektedir [5].

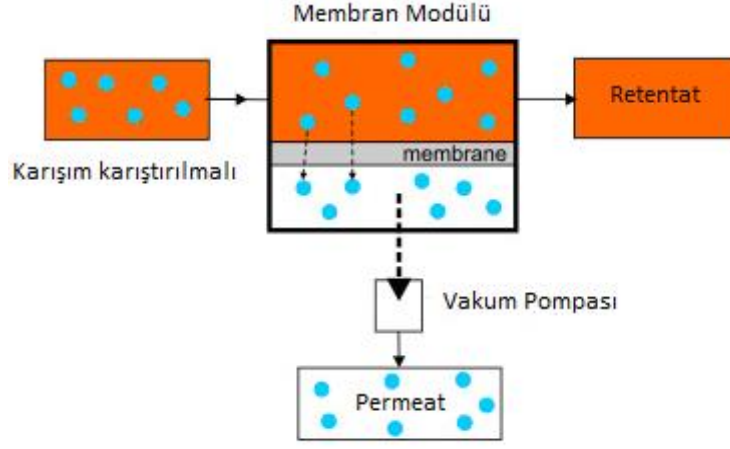


Şekil 2.10: Elektroforez prosesi.

2.2.10. Pervaporasyon

Pervaporasyon (PV), karışabilir sıvı karışımların bileşenlerinden birinin daha konsantre hale getirilmesi için kullanılan bir membran işlemidir. Yüksek basınç uygulaması gerektiren birçok potansiyel ayırma ters osmozun pratik sınırlamaları nedeniyle bu işleme olan ilgi artmaktadır. PV ile ayırma, membranın geçirgen tarafına daha düşük bir basınç (vakum) uygulayarak elde edilirken, diğer taraf ayrılmak üzere sıvıya maruz bırakılmaktadır. Böylece sızıntının kısmi basıncı doygunluk basıncından daha düşük tutularak ayırma için gerekli basınç derecelenmesi sağlanmaktadır [12]. Düşük kısmi basınç alternatif olarak inert bir taşıyıcı gaz kullanarak üretilebilir.

Pervaporasyon uygulamasında genellikle gözeneksiz, asimetrik yapıları membranlar kullanılmaktadır. Gözeneksiz membran boyunca taşınma, üç aşamalı bir sıralamadır: Beslemenin şişmiş membranın bölünmesi (selektif emme), penetrantların membrandan seçici olarak difüzyonu.



Şekil 2.11: Pervaporasyon prosesi.

İşlem, azeotropların oluşumu ile sınırlı değildir ve ikincisi, etanol ve suyun azeotroplarının dehidrasyonu gibi önemli bir uygulama alanıdır. Tek bir adımda bu faz değişimine ulaşmada pervaporasyon ekipmanının nispeten yüksek maliyetleri genelde pervaporasyonun hedef alanlarının kendilerinin yüksek maliyetler içeren ayrımlar olduğu anlamına gelir. Diğer uygulamalar, pervaporasyon ve (azeotropik) damıtma melezlerinin kullanımını içerebilir [13].

Pervaporasyon için membranlar, tercihen anizotropik bir morfoloji ve asimetric yapı ile gözeneksizdir. PV için kullanılan membranlar gelişimin nispeten erken bir safhasındadır ve hazırlama veya seçim için belirlenmiş bir kılavuz yoktur. Bununla birlikte, taşıma proseslerinden kaynaklanan şişme gerilmelerine dayanabilmelidirler. Polimerin kimyasal doğası ve mikrokristal yapısı, geçirgenliği ve permselectiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir. İkincisi, şaşırtıcı olmayan bir şekilde, bileşimin ürün tarafındaki basınçtan önemli ölçüde etkilenmesidir. Membran malzemeleri elastonomik veya camsı polimerler olabilir. Polimer seçimi, tasarlanan uygulamaya önemli ölçüde bağlıdır. Membranlar tipik olarak ince olup polivinil alkol, poliakrilonitril ve poliakrilamid bazlıdır. PV'nin ticari uygulaması kimyasal ve biyokimyasal endüstrilerde araştırılmaktadır [14]. Organiklerin düşük konsantrasyonlarında, örneğin; alkol fermentasyonu ve sudan az miktarda çözücü maddenin geri kazanımında kullanımı da diğer bir kullanım alanı oluşturmaktadır.

2.2.11. Membran Destilasyonu

Pervaporasyon işlemi, gözeneksiz şekilde ayırma için kullanırken benzer bir membran damıtımı işleminde gözenekli membran malzemeleri kullanılmaktadır. Membran destilasyonu gözenekli hidrofobik polimerler kullanılarak düşük sıcaklık ve indirgenmiş basınçta arıtılma yapılmasının bir başka türüdür. Bu durumda malzeme sıvı besleme ile ıslanmaz ve böylece, besleme alanı basıncının, özel malzemenin gözenek boyutu dağılımı için minimum giriş basıncını aşmaması koşuluyla, membran boyunca sıvı penetrasyonu ve taşınması engellenmektedir.

Membran destilasyonunun uygulamalarında ağırlıklı olarak hidrofobik membranlar kullanılmaktadır [5]. Bu uygulamalara örnek olarak;

- Deniz suyu, tuzlu su ve atık suyun arıtılması ve demineralizasyonu,
- Fermantasyon ortamından etanol uzaklaştırımı ve
- Sulu tuz çözeltisi ve asitlerin konsantrasyonunun kontrolü.

2.2.12. Sıvı Membranlar

Sıvı membranları kullanarak ayırma, çözücünün besleme noktasından ürün tarafına taşınması için ince bir sıvı filmin kullanıldığı klasik çözücü özütleme ve sıyırma yöntemine benzetilebilir. Sıvı bir filmin kullanılması, polimer filmlerden daha yüksek ayrışma oranlarına sahip olma olasılığını önermektedir.

Sıvı membranların kabulü için başlıca endüstriyel uygulamalar, aromatik ve alifatik hidrokarbonların ve metal iyonlarının geri kazanılması için ekstraksiyon işlemleridir. Bir dizi hidrometalurjik uygulama araştırması özellikle aktiftir [5].

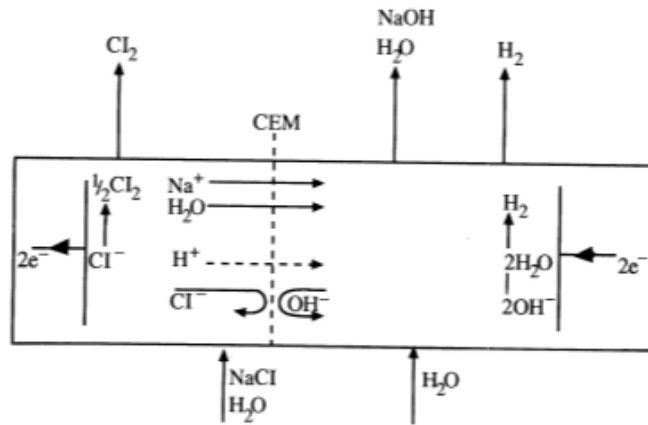
2.2.13. Membran Faz Kontaktörleri

Faz temas yöntemleri genellikle damlacıklar, kabarcıklar vb. gibi bir sıvı fazının bir başka faza dağılmasını içerir. Kütle taşınmasından sonra, dağılmış fazlar, faz yoğunluklarındaki farkı kullanan bir yöntemle ayrılırlar. Ekipman tasarımları, sınırlı arayüz alanlarına ve proses değişiklikleri için sınırlı çok yönlülüğe sahip olabilir.

Mikro gözenekli içi boş fiber gibi modülleri kullanan membran teknolojisi, fazlar arasında tutarlı ve dengeli bir arayüz oluşturabilir. Arayüz, membranın hidrofobikliği ve fazlar

arasındaki diferansiyel basıncı kontrol ederek gözeneklerde immobilize edilir. Ayırma ilkesi, filtreleme ve gaz ayırımı gibi diğer membran ayrımlarından farklıdır, çünkü gözenekler arasında herhangi bir konvektif akış yoktur, bunun yerine membran difüzyon transferi kolaylaştırmak için inert bir destek olarak işlev görür. İki karışmaz faz dağılmadan doğrudan temas halindedir ve iki faz arasındaki kütle transferi tamamen bütün fazın denge kemiği tarafından yönetilmektedir. Çukur fiber gözenek yapısı ve gözeneklilik nedeniyle birim hacim başına çok yüksek yüzey alanı elde edilebilir [5].

Membran yüksek verimli faz kontak teknolojisi, sabit, ara yüzey alanı sağlamak ve tek modülden çok modlu sistemlere kadar öngörülebilir ölçeklendirmeye olanak tanıyan geleneksel dispersiyon teknolojisine göre ek avantajlar sunmaktadır. Geri dönüşüm, gıda ve ilaç endüstrilerinden analitik ve tıbbi uygulamalara kadar faz iletkenliğinde içi boş fiber membran teknolojisinin birçok uygulaması bulunmaktadır.



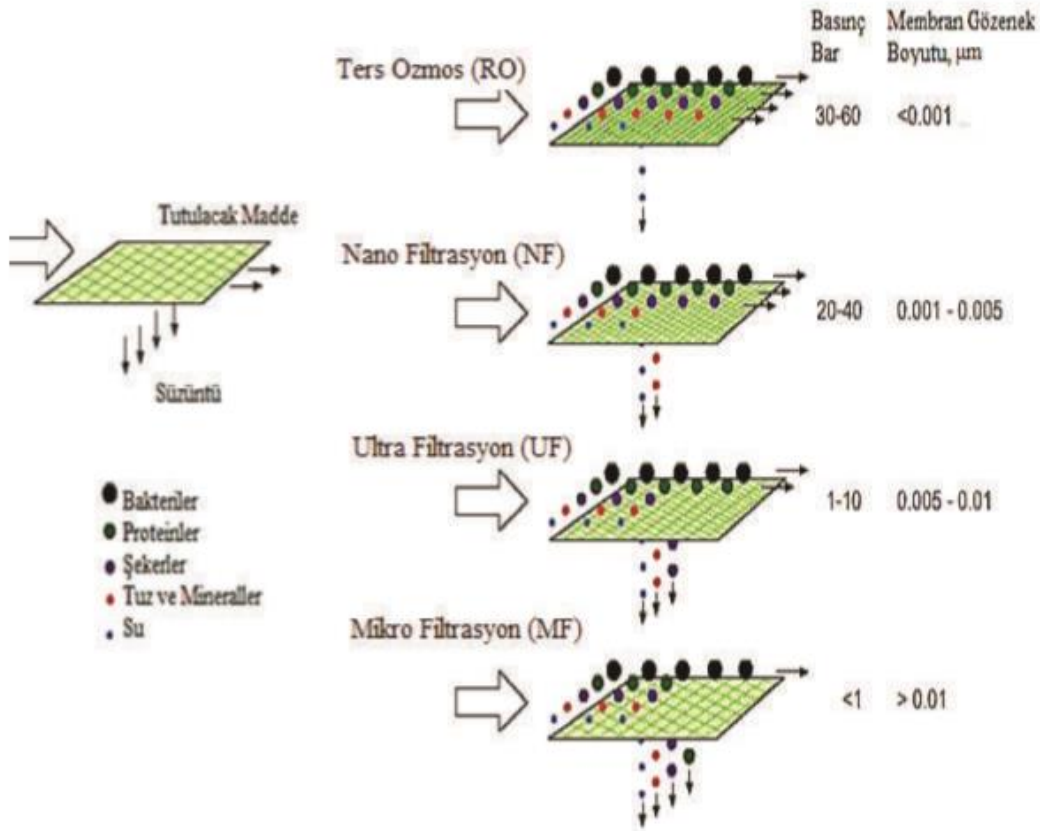
Şekil 2.12: Membran faz kontaktörleri çalışma prensibi.

2.2.14. Elektrokimyasal Prosesler

Elektrokimyasal sanayi, elektrolitik hücrelerdeki bir anot ve katot arasında ayırıcı olarak asıl olarak membranların büyük bir kullanıcısıdır. Birçok kimyasalın elektrosentezi hem inorganik hem de organik, membranlara dayanır ve spesifik reaksiyonlar için yüksek seçicilik ve verimlilik elde etmek için kullanılır. Membran, anot ve katot bölmelerinden belirli türlerin taşınmasını sınırlandırmaya yarar. En önemli süreç, iyon seçici (katyon) membranlardan, anottan katota kadar sodyum iyonlarının taşınmasını sağlayan klor ve kostik soda üretimidir;

burada sodyum iyonları, membran boyunca geçmeyen hidroksit iyonlarıyla sodyum hidroksittir. Bu durumda membran florokarbon esaslı bir malzemedir [5].

Membranları kullanan elektrokimyasal hücreler, çeşitli etkinlik arıtma ve geri dönüşüm uygulamalarında da kullanılmaktadır. Membranın önemli bir kullanımı elektrokimyasal güç üretme aygıtları, diğer bir deyişle piller ve yakıt hücreleridir. İyon spesifik membran elektrotları kimyasal analiz ve kimyasal teşhislerde kullanılır; burada membran uygun şekilde seçilen dedektör elektrotlarına seçici iyon geçirgenliği verir.



Şekil 2.13: Elektrokimyasal prosesler.

2.3. KOMPOZİT MEMBRANLARLA NF UYGULAMASININ LİTERATÜRDEKİ YERİ

Nanofiltrasyon (NF) membranları 80'li yılların sonlarında piyasaya sürülmesi sonrası önemli gelişmeler yapılarak özelliklerinin iyileştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Özellik olarak ters osmoz membranları ve ultrafiltrasyon membranları arasında olup, NF membranları özellikle su ve atık

su arıtma ve tuz giderme konularında birçok farklı uygulamada kullanılmıştır [15]. Diğer uygulamalar arasında farmasötik ve biyoteknoloji, gıda ve sulu olmayan uygulama türleri de bulunmaktadır [15]. A.W. Mohammad ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; nanofiltrasyon membranları ve son gelişmeler kapsamlı bir şekilde ele alınmıştır. Bu çalışmada NF membranlardaki taşıma mekanizmasının temel anlayışı açısından önemli gelişmeler olmuştur. Bu gelişmeler, modifiye edilmiş genişletilmiş Nernst-Planck denklemine dayanan tahmin modellemesine çevrilmiştir. Benzer şekilde, nanopartikülleri ve diğer katkı maddelerini, UV aşılama, elektron ışınımını, plazma işlemini ve tabaka tabaka modifikasyonunu içeren çeşitli yöntemler kullanılmıştır [15]. NF membranları pek çok endüstride yeni uygulamalar da araştırılmış ancak, kirlilik NF membranların başarılı bir şekilde uygulanmasını kısıtlayan yaygın bir sorun olarak dikkat çekmektedir. NF kirliliğinin önlenmesi ve azaltılmasına yönelik çabalar da raporlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda nanofiltrasyon membranlarının, literatürde, çeşitli endüstrilerde başarılı uygulamalar gerçekleştirdiği görülmüştür. NF membranlarındaki çözünme taşıma (difüzyon) genellikle sterik, Donnan, dielektrik tarafından kontrol edilmekte olup bu aktarım etkileri, genişletilmiş Nernst-Planck denklemine dayalı kestirimci modellemenin geliştirilmesine yol açmıştır. Taşınım etkisine ait bu model birçok çalışmada başarıyla kullanılmıştır. Nanofiltrasyon membran üretimi için daha iyi seçimliliğe sahip, akısı yüksek ve kirlenme eğilimi düşük yöntem ve yaklaşımlar oldukça başarılı olmuştur. Bu hususta ana yöntem hala ince film kompozit veya nanokompozit membranları üretmek için arayüzey polimerizasyonunun gerçekleştirilmesine dayanmaktadır. İnce filmdeki nanomalzemelerin türü ve miktarı membran performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmuştur [15]. Çeşitli seçiciliklerinden dolayı NF membranlar ayrıca su arıtma, tuzsuzlaştırma, farmasötik, biyoteknoloji ve gıda uygulamalarında başarılı olmuştur. Bununla birlikte, kirlenme kontrolü ve modülün hafifletilmesinde sorunlar devam etmektedir. Gelecekteki çalışmaların, üstün niteliklere sahip ve yenilikçi uygulamaların geliştirilmesine odaklanmalı ve kirlenmeyi kontrol etme, azaltma ve azaltma becerisini geliştirecek yönde yapılması gerektiği belirtilmiştir [15].

A.F. Ismail ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, su arıtma prosesi alanında giderek artan dikkat çeken ince film kompozit (TFC) membranının yakın zamandaki gelişimi üzerine bir inceleme yapılmıştır. Bu çalışmada yeni ince filmlerin ve substratların gelişimi ile katkı maddelerinin etkisine odaklanılmıştır. Üst ince filmde olduğu gibi nanopartikülleri ve nanofiberleri içererek TFC membranların geliştirilmesi üzerindeki etkisini göstermiştir. Yeni filmlerin araştırılması ve ince filmlerin yeni üretim yöntemleri, substratın modifikasyonu ve

operasyonel koşulların optimizasyonu da bu çalışmada ele alınan bir diğer konu olmuştur. Yapılan bu çalışmada, yakın gelecekte TFC membranlarının daha da geliştirilmesi için bir sorun olmadığı ve çeşitli kimyasal/biyokimyasal endüstriyel sektörlerdeki uygulamalarının kapsamının genişletilmesini takip edeceği öngörülmektedir. Birçok araştırmacı, TFC membranının performansını, bazı farklı sonuçlarla çeşitli yaklaşımlarla daha fazla geliştirmeye çalışmıştır. Bu yaklaşımlar 1) arayüzey polimerizasyonu için yeni teknolojiler kullanmak, 2) substratı modifiye etmek, 3) substrat veya ince filmde katkı maddeleri olarak organik ve inorganik bileşikler kullanmak ve 4) operasyonel parametreleri optimize etmek şeklinde sıralanabilir. Özellikle düşük maliyetli olarak güvenli içme suyu üretimi alanında başarılı olabilmek adına daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Bu amaçla, TFC membranının kimyasal kararlılığının ve anti-biyolojik kirlenme özellikleri ile ilgili hususlarda iyileştirme yapılması gerekliliği belirtilmiştir. Bu nedenle, gelecekte TFC membran uygulamalarının kapsamını genişletmek için sürekli ve uyumlu çabalara ihtiyaç olduğu vurgulanmıştır. Antifouling ve biofouling özellikleri, kimyasal direnci, geliştirilmiş mekanik mukavemeti ve termal stabilitesi ile yüksek etkili TFC membranları üretmek için hala çalışmalar devam etmektedir [16].

Yifeng Huang ve arkadaşları tarafından yapılan kendinden çok tabakalı kitosan/PAA nanofiltrasyon membranları çalışmasında ise, polielektrolit nanofiltrasyon membranları mikrogözenekli bir polietersülfon substratı üzerinde kitosan ve poliakrilik asitten hazırlanmıştır. Çok tabakalı yapıya sahip membranlar sırasıyla katyonik ve anyonik poliakrilik asitin sıralı birikimi ile oluşturulmuştur. Membran hazırlama prosesinde yer alan parametrelerin sonuçtaki membranın ayırma performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Membranlar, sülfat tuzlarına (yani, $MgSO_4$ ve Na_2SO_4) %90'ın üzerinde bir ayırma performansı gösterirken, bu oran klorür tuzlarına karşı (yani, $MgCl_2$ ve $NaCl$) yaklaşık %60 seviyelerinde gerçekleşmiştir. Tuz uzaklaştırımı ve su geçirgenliği arasındaki yaygın olarak gözlemlenen ilişkilere rağmen, membran hazırlama koşulları nanofiltrasyon membranlarının genel performansını arttırmak için kontrol edilmiştir. LbL kendinden çok tabakalı membranlar uzun bir kullanım periyodu boyunca membran şişmesi nedeniyle sulu çözeltilerin nanofiltrasyonu için uzun vadeli bir kullanım sağlayamama riskine karşı ve membran kararlılığını arttırmak için ısı ve kimyasal son işlemlerin (yani, ısı işlem ve kimyasal çapraz bağlama) uygulanabileceği belirtilmiştir [17].

Malaisamy ve arkadaşları ise 2011 yılında tek değerlikli (monovalent) anyonların seçici olarak uzaklaştırılması için nanofiltrasyon membranının polielektrolit modifikasyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada nanofiltrasyon membranlarının ters osmoz membranlarına göre daha düşük enerji gereksinimiyle çalıştığı, daha yüksek akıya sahip olduğu ve monovalent anyonlar için daha düşük uzaklaştırım ve seçimlilik özellikleri sergiledikleri görülmüştür. Yüksek akı, yüksek seçimlilik ve yüksek tek değerlikli iyon uzaklaştırmanın hedeflendiği durumlarda, ideal bir membranın NF membranların akış davranışını ve TO membranlarının ise uzaklaştırma davranışını sergilemesi gerektiği belirtilmiştir. Bu nedenle, LbL yöntemiyle üretilen çok tabakalı polielektrolit grubu, ticari olarak temin edilebilen bir nanofiltrasyon membranının reddetme ve seçicilik davranışını değiştirmek için kullanılmıştır. Ticari olarak temin edilebilen bir NF membranı, tek değerli iyonlara, yani F^- ve Cl^- 'ye karşı seçimliliği arttırmak amacıyla, değişken polielektrolit ince filmler LbL yöntemiyle modifiye edilmiştir. Substrat üzerinde polistiren sülfonat (PSS) anyonik polielektrolit ve poli (dialildimetilamonyum) klorür (PDADMAC) katyonik polielektrolit olarak PDADMAC / PSS iki katmanlı olarak biriktirilmiştir. NF deneyleri, (a) sülfat, florür ve klorür 100,500 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarından oluşan bir karışım ve (b) tek tuz çözeltileri Cl^- veya F^- 'nin besleme çözeltileri ile çapraz akışlı hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Üçlü karışım deneyinde, florür uzaklaştırımı %40'tan (modifiye edilmemiş) %70'e (8 çok tabakalı), klorür çevrimi ise 55'ten (modifiye edilmemiş) %20'ye (8-iki katmanlı modifiye edilmiş) düşmüştür. Klorür için seçimlilik, modifiye membran ile karşılaştırıldığında 1 iken, bir 8-iki katmanlı modifiye membran için 2,7 olarak gerçekleşmiştir. Florürün tekli tuz filtrasyonunda, modifiye edilmiş membranların uzaklaştırım özelliklerinde kayda değer bir değişiklik olmamasına rağmen, modifiye edilmiş membranlarda klorürün filtrasyonunda, uzaklaştırım, (8 çok tabakalı) %30'dan %91'e yükselmiştir. Diğer taraftan akı, tüm besleme çözeltilerinde için 8 çok tabaka modifikasyonla %30 azalmıştır. Modifiye edilmiş membranların performansı (akı, iyon uzaklaştırımı, seçimlilik), bir TO membranı ile karşılaştırılmış, aynı çalışma koşulları altında, modifiye edilmiş membranların, ticari TO membranından daha yüksek seçicilik ve akı sergilediği tespit edilmiştir. PSS tabakasının üst tabakası ile modifiye edilmiş membranlarda, su bazlı uygulamalar için çok uygun olan, su temas açısının düşmesi, diğer bir ifadeyle hidrofilitenin artmasına neden olmuştur. Hazırlanan üçlü karışımında modifiye membran kullanımında (SO_4^{2-} , F^- ve Cl^-) diğer iyonlara oranla klorür seçilmiştir. Florürün uzaklaştırım performansının artışı ve klorürün uzaklaştırım performansının düşüşü çift tabaka sayısının

arttırılması ve besleme konsantrasyonunun arttırılması ile açıklanmıştır. 8 çift tabakalı PDADMAC/PSS ile daha yüksek besleme konsantrasyonlarında 2,7 değerine ulaşan florüre göre klorür için membranın seçiciliğinin artmasıdır [18]. Tek tuz deneylerinde uzaklaştırım karşılaştırılırken, florür reddi artan çift tabakalarla (azaltılmış gözenek büyüklüğü) sabittir ve Donnan etkisine bağlı olarak klorür uzaklaştırımının arttığı gözlemlenmiştir [34].

2015 yılında yayımlanan başka bir çalışmada ise boya giderimi için Qing Chen ve arkadaşları tarafından zıt yüklü çapraz bağlı polielektrolitlerden LbL yöntemiyle boşluklu elyaf yapılı yüksek akımlı kompozit membranlar hazırlanmıştır. Çift tabakalı kompozit içi boş elyaf nanofiltrasyon membranları, polipropilen içi boş elyaf substrat üzerinde zıt olarak yüklü polielektrolit sodyum karboksimetilselüloz (CMCNa) ve polietilenimin (PEI) tabaka halinde biriktirilerek, her tabaka için aralarında glutaraldehit çapraz bağlanması ile hazırlanmıştır. Elde edilen membranlar, fiziko-kimyasal özellikler, geçirgenlik özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Pozitif yüklü ve nötral pH'ta gerçekleştirilen bir membran analizinden $MgCl_2 > CaCl_2 > KCl > NaCl > MgSO_4 > Na_2SO_4$ tuz uzaklaştırım sıralaması sergilendiği ortaya çıkarılmıştır. Optimize edilmiş membran saf suda, yaklaşık 730 g/mol'lük bir moleküler ağırlık sahipken akı değeri 14.21 LMH ve 500 mg/l ve 3 barlık tuz sulu çözeltisi filtrasyonunda %93,2'lik $MgCl_2$ tuz uzaklaştırımı ile %36,2'lik NaCl tuz çevrimi değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Membran, organik boyaların sulu solüsyondan etkili bir şekilde ayrılmasını sağlayarak, sırasıyla 3 barlık trans-membran basıncı altında sırasıyla Brilliant yeşili, Victoria mavisi ve Congo kırmızısı için %99,8, %99,6 ve %99,4'lük retensiyonları gösterdiği raporlanmıştır [19]. Bu sonuçlar, bu çalışmada geliştirilen tekniğin, boya uzaklaştırımı ve kısmi desalinasyon için yüksek akımlı nanofiltrasyon membranının hazırlanmasında potansiyel olarak uygulanabilir olduğunu göstermiştir [19].

2014 yılında Laurentia Setiawan ve arkadaşları tarafından düşük basınçlı su yumuşatma ünitelerinde, çift tabakalı boşluklu elyaf yapılı kompozit nanofiltrasyon membranları kullanılmıştır. Bu çalışmada, nanofiltrasyon (NF) membran prosesinin, belirli bileşikleri veya iyonları seçici olarak ayırma işlemlerinde kendine has özellikleri nedeniyle giderek daha cazip hale gelmesi durumu anlatılmıştır. Bu çalışmaya göre, yaygın olarak kullanılmakta olan NF membranları negatif olarak yüklenmekte olduğu ve sertlik giderme için uygun olmadığı ifade edilmiştir. Bu nedenle, pozitif yüklü bir yüzeye sahip yeni NF membranların geliştirilmesi, düşük basınçlı su yumuşatma için önemli bir konu haline gelmiştir. Bu çalışmada, çift tabakalı

mikro gözenekli içi boş elyaf membranların hazırlanmasında, gözenekli destek iç tabakasının malzemesi olarak polietersülfon (PES) ise seçici dış tabaka malzemesi olarak Torlon poli (amid-imid) (PAI) kullanılmıştır. Pozitif yüklü NF benzeri bir seçici tabaka, poliakrilimid (PAAm) kullanılarak basit bir polielektrolit çapraz bağlanması ile geliştirilmiştir. İki tabakalı boşluklu elyaf yapılı NF membranının seçici tabakası, PAA malzemesinin dış tabakası üzerinde sulu bir fazda çapraz bağlama maddesi olarak PAAm ile basit bir kimyasal işlemle oluşturulmuştur. Yeni geliştirilen (PAI/PAAm)/PES çift tabakalı içi boş elyaf membranlar, 3000 ppm TDS kullanılarak, 2 bar işletme basıncında, 15,8 LMH akı değeri ve yüksek oranda Mg^{+2} ve Ca^{+2} için sırasıyla %94,2 ve %92,3 oranında tuz uzaklaştırım değeri göstermiştir. Bu çalışma, düşük enerji tüketimi ile su yumuşatma uygulamaları için pozitif yüklü NF içi boş elyaf membranlar üretmek için basit ve etkili bir yaklaşım sağladığını göstermiştir. Bu çalışmada, düşük çalışma basıncı altında (<2 bar) su yumuşatma için hedeflenen çift tabakalı boşluklu elyaf yapılı NF membranların başarıyla geliştirildiği vurgulanmıştır. NF seçici tabakasının MWCO (molecular weight cut off, molekül ağırlığı sınırı)<6000 Da değerine sahip olduğu ve pozitif yükler sergilediği bulunmuştur. Besleme çözeltisi konsantrasyonu 5000 ppm'e çıkarıldığında, Mg^{+2} ve Ca^{+2} tuz uzaklaştırım performanslarının %80'in üzerinde kaldığı, akı değerinin ise yine 2 bar işletme basıncı altında 12,9 LMH olarak gerçekleştiği saptanmıştır. Bu sonuçlar, su yumuşatma üniteleri için boşluklu elyaf yapılı LbL kompozit membranların önemli bir alternatif olduğunu göstermiştir [20].

Zhen Lin ve arkadaşları tarafından hazırlanan diğer bir çalışmada, polielektrolit membranların verimli ve sürdürülebilir bir nanofiltrasyon (NF) işlemi için oldukça başarılı bir platform olduğu öngörülmüştür[21]. Buradaki zorluk, yüksek geçirimli çok tabakalı polielektrolit membranın hazırlanmasıdır. Burada, hızlı bir NF işlemi için bir $Ni(OH)_2$ nano aktif tabaka ile çok tabakalı (LbL) bir polielektrolit membranını üretmek için yeni bir yöntem anlatılmaktadır. Aktif tabaka, bir LbL monte edilmiş polielektrolit tabakasını doğrudan bir mikrofiltrasyon (MF) alt tabakası üzerinde biriktirmeye yardımcı olur ve böylece küçük bir filtrasyon direnci olan bir tabakanın oluşmasına neden olmaktadır. Hazırlanan membranlardan elde edilen sonuçlar, yüksek akı değeri 466 LMH, ortalama derecede tuz uzaklaştırım değeri (%88,2 $MgSO_4$) ve çok iyi derecede organik boya molekülleri için mükemmel uzaklaştırım sağlandığını göstermiştir. Tipik olarak, 570 nm kalınlığındaki LbL çok tabakalı membran, boyalar %81,3 $MgCl_2$ uzaklaştırım değeriyle, 198 LMH akı değerine sahiptir. Ayrıca, membranın, benzer yüklere sahip organik moleküller için iyi bir reddetme ve anti kirlilik kabiliyetine sahip olduğu

raporlanmıştır. Polielektrolit NF membranları, MF substratlarına dahil edilmiş bir Ni(OH)₂ nano aktif tabakanın oluşturulması yoluyla PAA polianyonları ve PEI polikasyonlarının LbL montajı yoluyla hazırlanmıştır. Membranların birçok tipik membran örneğinde olduğu gibi kompakt bir yapı, yoğun ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. Oluşturulan membranların kalınlığı, tabakaların sayısı ile tabaka başına 70 nm doğrusal olacak şekilde arttığı belirlenmiştir. 440 nm kalınlığında pozitif yüklü membran akı değeri 466 LMH, uzaklaştırma değeri %94,5 olarak gerçekleşmektedir. Bununla beraber 520 nm kalınlığındaki membranın akı değeri 166 LMH, uzaklaştırma değeri %96,3 olarak gerçekleştiği raporlanmıştır. Ayrıca, membranların aynı zamanda divalent iyonlar için yüksek uzaklaştırım değerleri gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır [21].

Tez kapsamında yapılan çalışmaların yukarıda belirtilen literatürden farklı olarak, ticari olarak yaygın kullanılan PE, PP vb. polimerlerden ince filmlerin hazırlanması ve bu filmlerin yüzey ve ıslatılabilme özelliklerine bağlı olarak iyon geçirgenliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, harman yapıları LbL kompozit membranların nanofiltrasyon uygulaması için araştırılmasının yanı sıra akı ve tuz çevrim özelliklerinin harman kompozisyonuna bağlılığı mevcut literatüre ve ticari nanofiltrasyon desteklerine göre karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

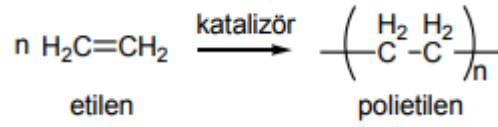
Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.

Yüksek yoğunluklu polietilen	Chevron Phillips Chemicals International
Polipropilen	ExxonMobil Chemical
Etilen vinil alkol kopolimer	Kuraray Co. Ltd.
Poliamid6	EMS Chemie AG
Sodyum Klorür (NaCl)	Sigma-Aldrich
Azot gazı (99,9%)	Linde
Ultra saf su	Millipore
NF-90	Dow
NF-270	Dow
Kalsiyum Klorür (CaCl ₂)	Sigma-Aldrich
Magnezyum Klorür (MgCl ₂)	Sigma-Aldrich
Poli(alilamin hidroklorit)(PAH) (Mw: 15.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Poli(vinilamin hidroklorit) (PVA) (Mw: 25.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) (Mw: 70.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Poli(akrilik asit) (PAA) (Mw: 450.000 g/mol)	Polysciences

3.2. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER VE YAPILARI

3.2.1. Polietilen (PE)

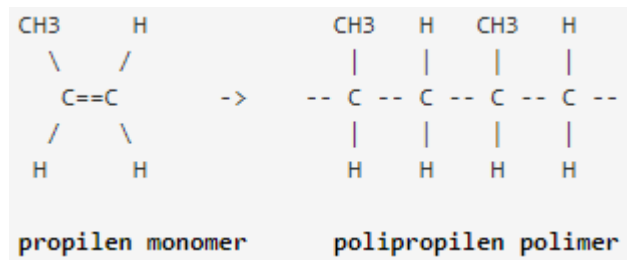


Şekil 3.1: Polietilen eldesi.

Şekil 3.1’de kimyasal yapısı belirtilen polietilen, günümüzde pek çok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır [22]. Tez kapsamında PE esaslı polimerik filmin hazırlanmasında yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kullanılmıştır.

3.2.2. Polipropilen (PP)

Polipropilen, otomotiv sanayiinde kullanılan parçalardan, tekstil ve yiyecek paketlemesine kadar çok geniş ve yaygın bir alanda kullanılan termoplastik bir polimerik malzemedir. Monomer propilenin polimer hale getirilmesi ile elde edilen polipropilen, kimyasal solventlere (asit ve bazlar) karşı aşırı ileri derecede dirençlidir [22]. Şekil 3.2’de PP kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Polipropilen eldesi.

3.2.3. Poliamid (PA)

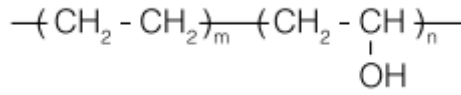
Poliamidler, amid birimler içeren uzun zincir polimerlerdir (N-H-C=O). Bu polimerler, bir asidin amit ile polimerizasyonundan elde edilmektedir. Örneğin Poliamid 6.6 (PA66) adipik asidin heksametilendiamin ile reaksiyonundan elde edilir. Şekil 3.3’te poliamid kimyasal formülasyonu gösterilmiştir [23].



Şekil 3.3: Poliamid kimyasal yapısı.

3.2.4. Etilen Vinil Alkol Kopolimer (EVOH)

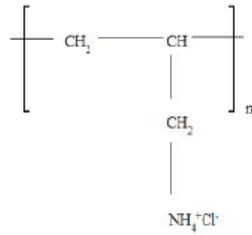
EVOH reçinesi bir etilen ile vinil alkolün random kopolimeridir. Diğer konvansiyonel polimerler ile karşılaştırıldığında üstün bariyer özelliklerine sahiptir [24].



Şekil 3.4: EVOH kimyasal yapısı.

3.2.5. Poli(Alilamin Hidroklorit) (PAH)

Zayıf bir polielektrolit olup alilaminin polimerizasyonu ile hazırlanır. Biyomedikal alanda birçok uygulaması mevcuttur ve hidrofiliktir. Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 15.000 g/mol'dür. PAH molekül yapısı Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5: PAH ve molekül yapısı.

3.2.6. Polivinilamin Hidroklorit (PVA)

Polialilaminhidroklorit (PAH) gibi zayıf bir polielektrolittir. Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 25.000 g/mol'dür.

3.2.7. Poli(4-Stiren Sülfonik Asit) Sodyum Tuzu (PSS)

Sülfonikasit veya sülfonat tuzu halindeki polistirendir. Molekül ağırlığı yaklaşık 70.000 g/mol'dür. Beyaz renkli bir madde olup lineer zincir yapısına sahip olanları türleri suda çözünür.

3.2.8. Poliakrilik Asit (PAA)

Akrilik asitin yüksek molekül ağırlıklı sentetik polimeridir. Nötr pH'ta su içindeki çözeltisi anyonik bir polielektrolittir. Molekül ağırlığı yaklaşık olarak 450.000 g/mol'dür.

3.2.9. NF90 Nanofiltrasyon Ticari Desteği

NF90 ticari desteği yüksek verimlilikle tuz, nitrat, demir ve zirai uygulamalarda kullanılan organik bileşiklerin yüksek oranda uzaklaştırılmalarını sağlayan elementlerdir. NF90 membranı boyunca net akışın düşük değerlerde olması nedeniyle, bu bileşiklerin düşük çalışma basınçlarında çıkarılmasına olanak tanıdığı bilinmektedir [25].

3.2.10. NF270 Nanofiltrasyon Ticari Desteği

NF270 ticari desteği yüzey ve yeraltı sularında bulunan kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir ideal bir membran tipidir. Düşük enerji tüketimi ile, yüksek aktif alanı ve geniş temizleme pH aralığı (1-12) toleransı sayesinde yüksek verimlilik, temizlenebilirlik sağlar [26].

3.3. SICAK PRES KULLANARAK MEMBRAN HAZIRLAMA

Hazırlanacak olan membrana ait olan hammadde yalıtkan yüzeyler arasına yerleştirilir, uygun sıcaklık ve basınç ayarları yapılarak belirli sürede uygun et kalınlığında membran hazırlanır [27]. Polimerik filmlerin hazırlandığı sıcak pres ünitesi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Sıcak pres ünitesi.

3.3.1. Membranların Hazırlanması

PE membran enejksiyon pres ile 160°C sıcaklıkta teflon malzeme arasına katı halde PE malzeme konularak 20 bar basınç uygulanması ile hazırlanmıştır.

PP membran enejksiyon pres ile 180°C sıcaklıkta teflon malzeme arasına katı halde PP malzeme konularak 20 bar basınç uygulanması ile hazırlanmıştır.

PA membran enejksiyon pres ile 198°C sıcaklıkta teflon malzeme arasına katı halde PA malzeme konularak 20 bar basınç uygulanması ile hazırlanmıştır.

EVOH membran enejksiyon pres ile 198°C sıcaklıkta teflon malzeme arasına katı halde EVOH malzeme konularak 20 bar basınç uygulanması ile hazırlanmıştır.

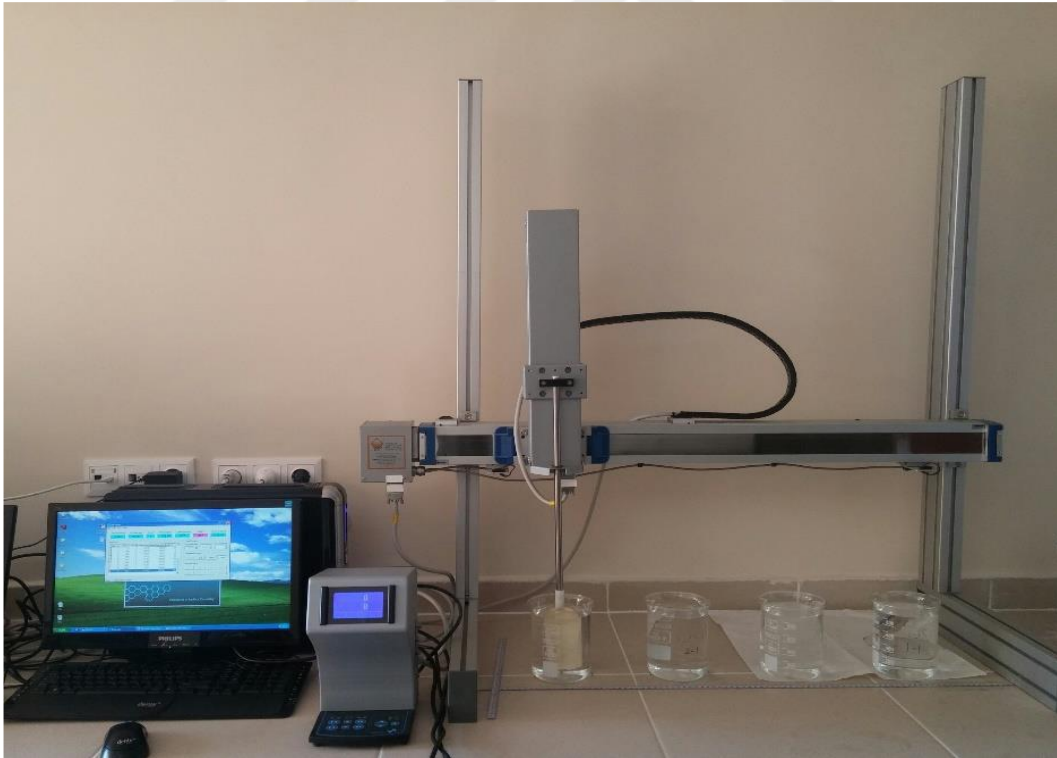
3.4. LBL YÖNTEMİYLE ÇOK TABAKALI MEMBRAN HAZIRLAMA

Ticari NF90 ve NF270 destekleri üzerine KSV Dip-Coater cihazı kullanılarak LbL yöntemiyle polielektrolit kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ticari destekler 10 dakika boyunca

polikasyon çözeltilisine daldırılarak, sonrasında 5 dakika boyunca ultra saf suda bekletilmiştir. Ardından, 10 dakika boyunca polianyon çözeltilisine daldırma işlemi gerçekleştirilmiş ve son işlem olarak 5 dakika suda bekletilerek bir çift tabaka eldesi sağlanmıştır [28]. KSV Dip-Coater cihazı Şekil 3.7’de gösterilmiş olup, kaplama işlemleri 200 mm/dakika hızla gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan harman yapılı LbL kompozit membranların hazırlama koşulları ve kısa gösterimleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Hazırlanan LbL çok tabakalı kompozit malzemeler.

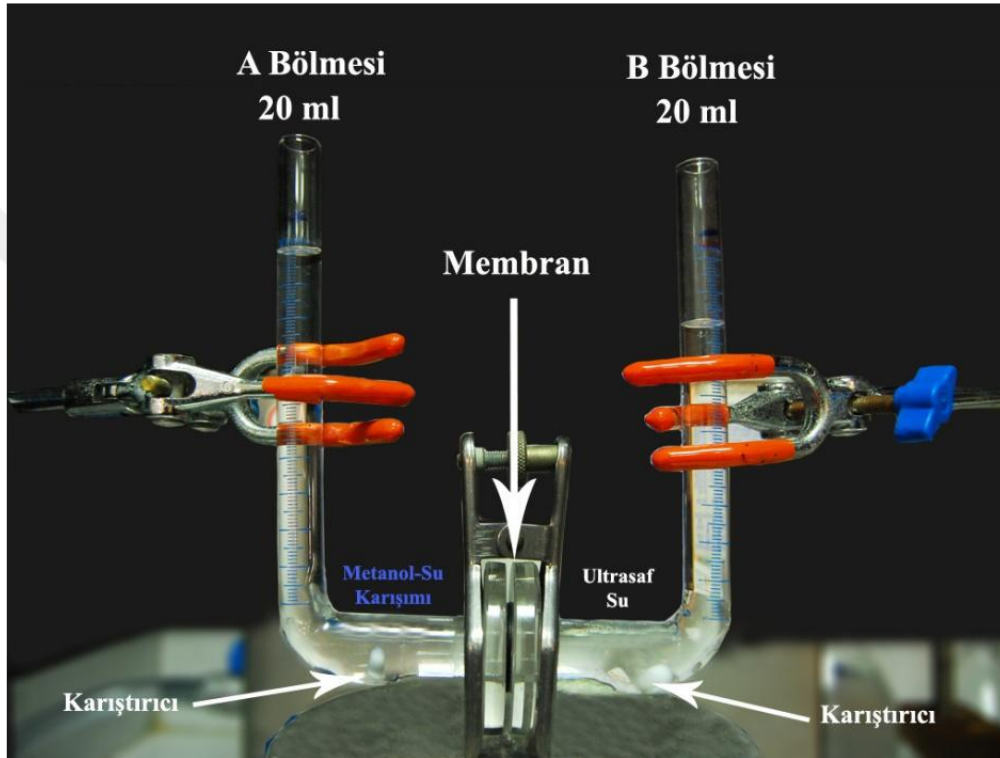
Harman Oranı	pH	Gösterim	Katyonik Polielektrolit	Anyonik Polielektrolit (1)	Anyonik Polielektrolit (1)	Ticari Destek
03:01	1,8-1,8/1,8	PAH/(%75 PSS-%25 PAA) ₆₀	PAH	PSS	PAA	NF270
01:01	1,8-1,8/1,8	PVA/(%50 PAA-%50 PSS) ₆₀	PVA	PAA	PSS	NF270
01:01	1,8-1,8/1,8	PVA/(%50 PAA-%50 PSS) ₆₀	PVA	PAA	PSS	NF90



Şekil 3.7: KSV Dip-Coater cihazı.

3.5. DİFÜZYON HÜCRESİ

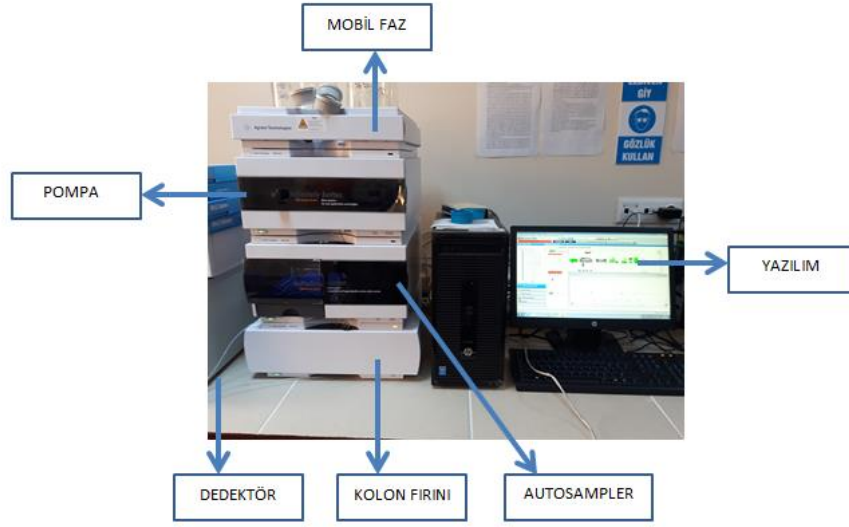
Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan polimerik filmler ve ticari destekler, Şekil 3.8’de verilen difüzyon hücresi kullanılarak, hazırlanan 1M NaCl, 1M CaCl₂ ve 1M MgCl₂ tuz çözeltilerinden ultra saf su ortamına geçen iyon miktarının belirlenmesi amacıyla 1 saat ve 3 saatlik çalışmalar yapılmıştır.



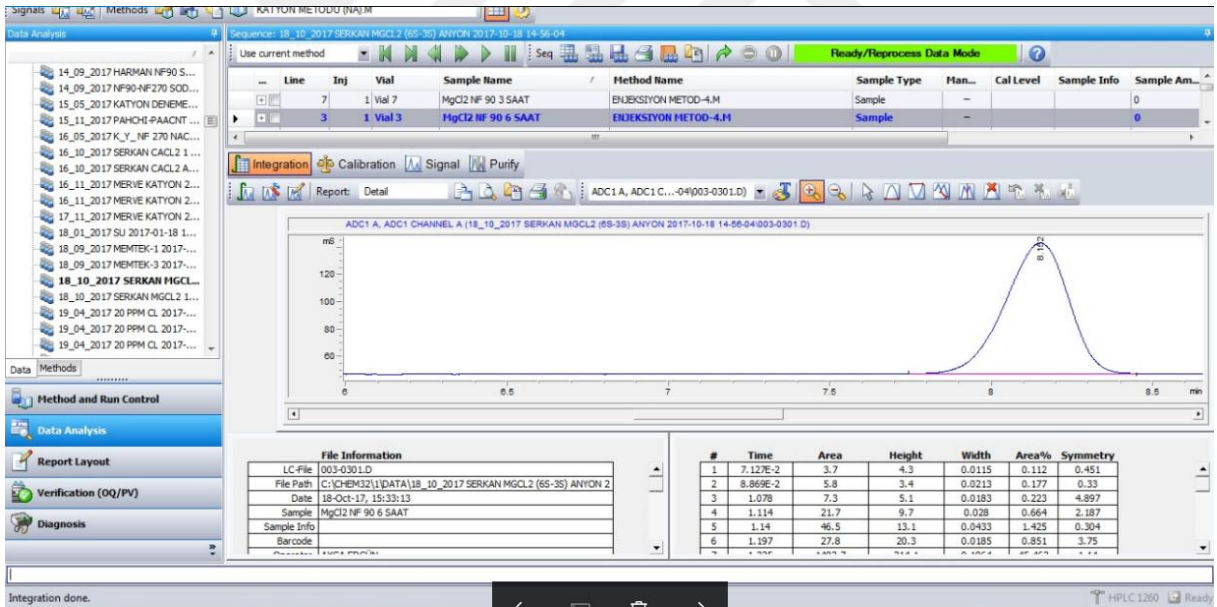
Şekil 3.8: İyon geçirgenliği için kullanılan difüzyon hücresi.

3.5.1. Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC) Analizleri İle İyon Uzaklaştırımı

Tez çalışmalarında hazırlanan membranların performansının belirlenmesinde önemli bir kriter olan iyon geri çevriminin (uzaklaştırımının) araştırılması ve permeattaki anyonik ve katyonik iyonların miktarının belirlenmesi için kullanılan, Likrom marka iletkenlik dedektörüne sahip Agilent 1260 HPLC sistemi Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Sürükleyici faz olarak anyon (Cl⁻) tayininde pH 4,2 değerinde olan Ftalik asit çözeltisi ve katyon tayininde (Na⁺) ise EDTA ve Nitrik asit içeren çözelti hazırlanmıştır.



Şekil 3.9: HPLC ünitesi genel görünümü.



Şekil 3.10: Cl⁻ iyonu tayini HPLC grafiğine ait bir ekran görüntüsü.

3.6. NANOFİLTASYON ÇALIŞMALARI

NF90 ve NF270 membran destekleri üzerine hazırlanan LbL çok tabakalı kompozit ürünlerin 1M CaCl₂ ve yine 1M MgCl₂ çözeltileri kullanılarak 5 ve 10 bar basınç altında laboratuvar ölçekli bir nanofiltrasyon cihazında çalışılarak difüze olan permeat akısı miktarı belirlenmiştir. Sistem hacmi 1,8 litredir ve sistem dead-end prensibine göre çalışmaktadır [29]. Kullanılan

laboratuvar ölçekli cihaz Şekil 3.11’de gösterilmiş olup, permeat akı miktarı aşağıdaki denklem yoluyla belirlenmiştir.

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

J: Akı değeri ($\text{L/m}^2\text{h}$ veya LMH)

A: Membran alanı (m^2)

V: Permeat hacmi (ml)

Δt : Süre (h)



Şekil 3.11: Nanofiltrasyon işlemi.

3.7. UV OZONLA TEMİZLEME

UV Ozonla temizleme yöntemi yüzeyden çeşitli kontaminasyonları temizlemek için son derece etkili bir yöntemdir. Kurulumu ve kullanımı son derece ucuz ve kolaydır. Oda sıcaklığında atmosfer basıncında ya da kontrollü atmosfer basıncında temiz yüzeyler elde edilebilir [30].

Tez çalışmaları süresince NF90, NF270, PA, EVOH, PP ve PE membranlar UV ozonla temizleme işlemine maruz bırakılmıştır. UV ozonla temizleme işleminin gerçekleştirildiği cihaz Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



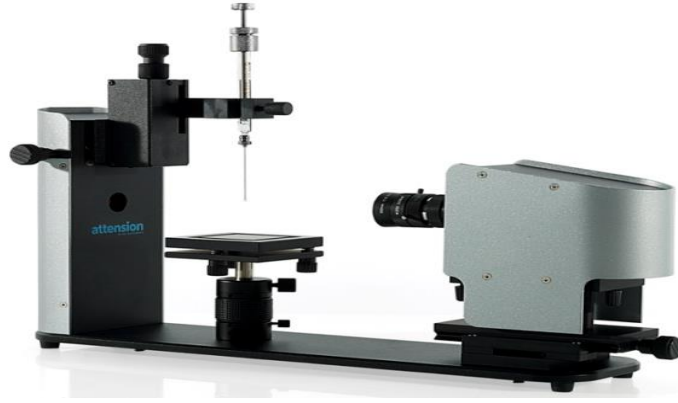
Şekil 3.12: UV ozonla temizleme cihaz görüntüsü.

3.8. YÜZEY TEMAS AÇISI ÇALIŞMALARI

Tez kapsamında hazırlanan PE, PP, PA, EVOH ile NF90 ve NF270 ticari membran destekleri yüzey özelliklerinin (hidrofilite) incelenmesi amacıyla temas açısı analizleri KSV Attension THETA marka yüzey temas açısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

Bu çalışmalarda, katı yüzeye bir su damlatıldığında, su damlası yüzeyin özelliğine göre farklı yayılma özelliği gösterir ve farklı açılarda şekil alır. Eğer damla yüzeye tamamen yayılıyorsa bu temas açısının 0° olduğu anlamına gelir ve yüzey tamamiyle ıslanır. Buna karşın, yüzey enerjisi düşük olan yüzeylerde su damlaları termodinamik olarak kararlı hali seçerek küresel şekillerini korumaya çalışırlar. Bu tür malzemelerde temas açısı 90° üzerindedir ve böyle yüzeylere hidrofobik (su sevmeyen) yüzeyler adı verilir [31].

Yüzey temas açısı ölçümlerinde pendant drop yöntemi kullanılmış olup, $5\mu\text{L}$ hacmindeki damla yüzeye damlatılarak düşüşü boyunca 10 adet fotoğrafı çekilmiş ve bu görüntüler üzerinden ortalama yüzey temas açısı değerleri hesaplanmıştır. Ölçümlerin gerçekleştirildiği KSV Attension THETA marka yüzey temas açısı ölçüm cihazı Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Temas açısı cihazı görüntüsü.

3.9. YAŞ KİMYA ANALİZİ

3.9.1. Toplam Sertlik Ve Kalsiyum Tayinleri

Kullanılan Malzemeler

- 1 adet 250 ml'lik erlen
- 1 adet büret
- 1 adet 50 ml'lik pipet
- 1 adet 100 ml'lik ölçü kabı

Kullanılan Çözeltiler

- 0.01 M EDTA çözeltisi
- Buffer tablet indikatörü
- Seyreltik amonyak çözeltisi
- Alkalit pH kağıdı

Denevin Yapılışı

3.9.1.1. Toplam Sertlik (Ca^{2+} , Mg^{2+}) Tayini

50 mL'lik su örneği pipetle erlene alınır. Üzerine 50 mL destile su ilave edilir ve seyreltik NH_3 çözeltisi ile su örneğinin pH değeri 10'a ayarlanır. Takiben eriocrom black T indikatörü içeren buffer tampon tablet ilave edilir ve çalkalayarak çözülür. Renk pembe-kırmızı'dan yeşile dönünceye kadar 0.01 M EDTA çözeltisi ile titre edilir [32].

$$1 \text{ mL } 0.01 \text{ M EDTA} = 1 \text{ mg CaCO}_3$$

$$1 \text{ Fransız sertlik derecesi} = 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$$

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

3.9.1.2. Kalsiyum ve Magnezyum Miktarlarının Tayini

50 ml'lik su örneği pipetle erlene alınır ve %5'lik NaOH çözeltisi kullanılarak pH kağıdı yardımıyla suyun pH değeri 12'ye ayarlanır. Takiben, "Müreksit + Naftol Grün B" karışık indikatörü ilave edilir. 0.01 M EDTA çözeltisi ile renk pembeden mora dönüşüncüye kadar titrasyon yapılır.

$$1 \text{ mL } 0.01 \text{ M EDTA} = 1 \text{ mg CaCO}_3$$

eşitliği kullanılarak kalsiyum miktarı mg/L cinsinden hesaplanır.

$$\text{Magnezyum Miktarı (mek/L)} = \text{T. Sertlik (mek/L)} - \text{Ca miktarı (mek/L)} \quad \text{Denklem(3.2)}$$

$$\text{Magnezyum Miktarı (mg/L)} = \text{Mg Miktarı (mek/L)} \times \text{Mg Ekvalemlen tartısı} \quad \text{Denklem(3.3)}$$

3.10. SEM ANALİZİ

Hazırlanan polimerik filmlerin ve NF90 ile NF270 ticari ürünlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Hazırlanan örneklerin üzeri altın ile kaplanarak SEM cihazı içine yerleştirilmiş ve ardından vakum ortamı altında 2.000x ve 10.000x büyütme oranlarında yüzeyden ve kesitten fotoğraflar alınarak yüzey morfolojileri hakkında yorumlamalar yapılmıştır. SEM cihazı Şekil 3.14'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14: SEM taramalı elektron mikroskobu.

4. BULGULAR

Tez çalışması kapsamında nanofiltrasyon uygulamasında kullanılacak kompozit yapıli membranların yüzey özelliklerinin, membranın seçimlilik ve geçirgenlik davranışına etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda farklı yapıda ince film kompozit membranlar ticari NF90 ve NF270 membran destekleri üzerine LbL (layer-by-layer) yöntemiyle hazırlanmıştır. Ayrıca çeşitli termoplastik yapıli polimerlerden de (PE, PA, PP, EVOH) filmler hazırlanmıştır. Çok tabakalı kompozit membranların 5-10 bar basınçta nanofiltrasyon uygulamasında akı ve Ca^{+2} ve Mg^{+2} uzaklaştırımları tespit edilmiştir. Termoplastik filmlerden hazırlanan filmler ise bir diyaliz hücresinde sırasıyla NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ kullanılarak ilgili iyonların geçirgenlikleri süreye bağıli olarak araştırılmıştır. Elde edilen geçirgenlik değerlerinden de hazırlanan filmlerin seçimlilik faktörleri hesaplanmıştır. Ayrıca tez kapsamında hazırlanan tüm membranların yüzey karakterizasyonları için SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi) ve Temas Açısı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen tüm sonuçlar takip edilen bölümlerde değerlendirilmiştir.

4.1. DİYALİZ SİSTEMİNDE GEÇİRGENLİK DEĞERLERİ

Tezde ticari polimerlerden hazırlanan filmlerin ve NF90, NF270 ticari destek tabakalarının farklı katyonları geçirgenliklerinin incelenmesi amacıyla difüzyon hücresi kullanılmış, 1 ve 3 saatlik denemeler yapılmıştır. İlk olarak 1 saatlik denemede 1M konsantrasyonundaki tuz çözeltilerinden ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$) difüzyon hücresinde diğeri tarafa transfer olan $Na^+/Ca^{+2}/Mg^{+2}$ miktarını bulmak için örnekler alınmıştır. Na^+ katyon tayininde HPLC analizi kullanılmış, Ca^{+2} ve Mg^{+2} analizlerinde Bölüm 3.9'da anlatıldığı üzere Yaş Kimya Yöntemi kullanılmıştır. Bu şekilde 1 saat sonunda gerekli örneklerin alınmasını takiben kullanılan film ve ticari destekler USS içerisinde bekletilerek 3 saatlik deneme öncesi hazırlanmıştır. Akabinde 3 saatlik denemeler aynı film ve desteklerle gerçekleştirilmiştir.

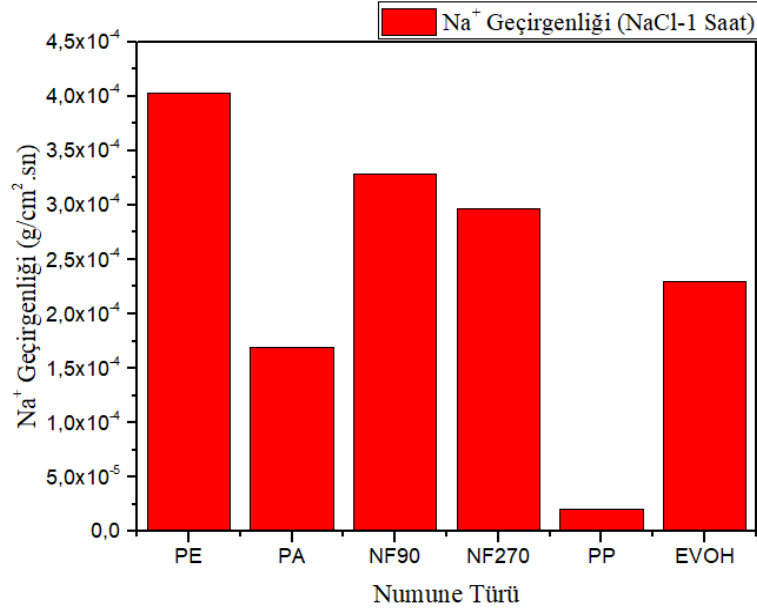
1 saatlik $NaCl$ geçirgenlik denemesinde ticari termoplastik filmlerden hazırlanan filmlerin geçirgenlik değerleri ortalama $2,02 \times 10^{-8}$ ile $4,03 \times 10^{-7}$ $gr/cm^2.sn$ olarak hesaplanmıştır. Na^+ geçişinin en düşük olduğu film PP esaslı olup en yüksek geçirgenliğin sağlandığı film ise PE esaslıdır. PA ve EVOH esaslı polimerik filmleri ise geçirgenlik değerleri sırasıyla $1,69 \times 10^{-7}$ $gr/cm^2.sn$ ve $2,3 \times 10^{-7}$ $gr/cm^2.sn$ olarak hesaplanmıştır.

Bir polimerik film veya membranda geçirgenlik mekanizması olarak iki kriter öne çıkmaktadır. Bunlardan birincisi ayrılması hedeflenen türlerin (iyonların, moleküllerin vb.) membran malzemesinde çözünmesidir. İkinci parametre ise çözünmüş olan türlerin polimer matris boyunca difüzyonudur. $P=DXS$ şeklindeki ifade gereğince ayrılacak türlerin membranla etkileşiminin yüksek olması ve difüzyon kolaylığı geçirgenliği arttıran değerler olarak bilinmektedir [33]. Bu bağlamda değerlendirilecek olursa en düşük geçirgenlik değerinin bulunduğu PP esaslı filmlerin diğer filmlere göre apolar yapıda olması ve kristalinite değerine bağlanabileceği değerlendirilmiştir. Kullanılan ticari polimerler arasında görece polar yapısıyla öne çıkan EVOH ve PA'nın geçirgenlik değerleri $2,3 \times 10^{-7}$ gr/cm².sn ve $1,69 \times 10^{-7}$ gr/cm².sn olup temas açısı değerlerinden de EVOH'un daha hidrofilik olmasına bağlı olarak geçirgenlik değerinin yüksek olduğu düşünülmektedir. Bir başka seri çalışma NF90 ve NF270 ticari destekler için aynı koşullar altında Na⁺ geçirgenliği incelendiğinde sırasıyla $3,28 \times 10^{-4}$ gr/cm².sn ve $2,97 \times 10^{-4}$ gr/cm².sn değerleri bulunmuştur. Ticari polimerler arasında PE dışındaki örneklere göre NF90 ve NF270 ticari destekler üzerine Na⁺ iyonlarının geçiş değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Na⁺ iyonunun geçirgenliği bakımından en düşük geçirgen özelliğe sahip film PP'den hazırlanan ürünün olduğu tespit edilmiş ve geçirgenlik değeri $2,02 \times 10^{-5}$ gr/cm².sn olarak hesaplanmıştır.

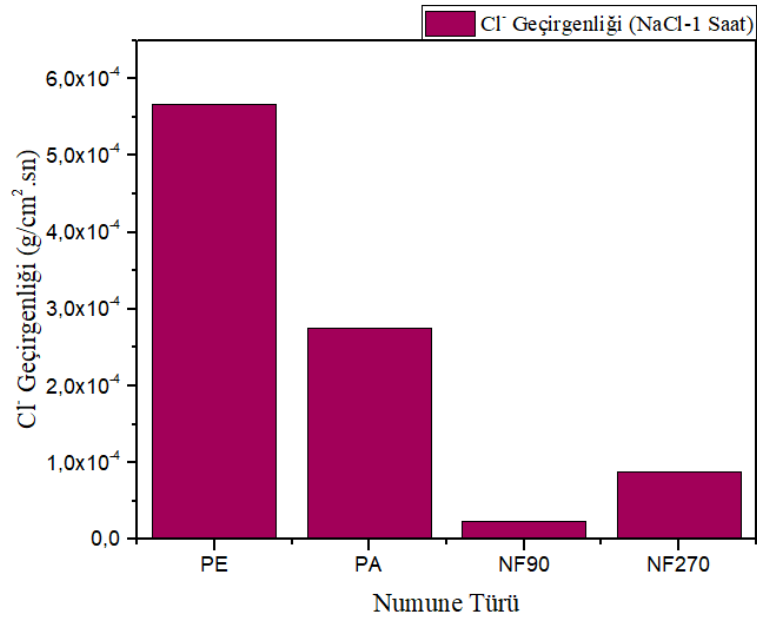
Bir seri çalışmada tuz çözeltisi olarak 1M CaCl₂ çözeltisi kullanılmış ve tez kapsamında hazırlanan filmlerin çift değerlikli (divalent) iyon geçiş özellikleri araştırılmıştır. Bu kapsamda Bölüm 3.5'te verilen diyaliz hücresi kullanılarak 1M CaCl₂ çözeltisinin tez kapsamında hazırlanan PE, PA ve ticari destekler NF90 ve NF270 boyunca difüzyonu irdelenmiştir. Buna göre 1M CaCl₂'nin 1 saat boyunca ticari NF90 ve NF270'ten difüzyonu ile gerçekleşen geçirgenlik değerleri sırasıyla $5,8 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn ve $7,2 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn olarak hesaplanmıştır. PE ve PA'dan hazırlanan filmlerin ise CaCl₂'ye karşı geçirgenlik değerleri sırasıyla $2,9 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn ve $5,8 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn olarak bulunmuştur. 1 saat sonunda PE'den yapılan filmin CaCl₂ çözeltisinin geçişine diğer filmlere göre daha iyi bariyer etki yaptığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada CaCl₂ çözeltisinin film boyunca geçişi 3 saat boyunca da incelendiğinde benzer eğilimdeki sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre sürenin uzamasına bağlı olarak tez kapsamında hazırlanan filmler ve ticari desteklerin Ca⁺² iyon geçirgenliği belirgin oranda yükselmiştir. Bu kapsamda NF90 için elde edilen geçirgenlik değeri $5,8 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn'den $2,1 \times 10^{-1}$ gr/cm².sn değerine, yani 36 kat yükselmiştir. Benzer şekilde PA için bu yükseliş $5,8 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn'den $1,74 \times 10^{-1}$ gr/cm².sn olarak gerçekleşerek yaklaşık 30 kat artmıştır. Bu sonuçlara zıt olarak

sadece NF270 membran desteği 3 saat süreyle CaCl₂ zltisine geçirgenliği artsa dahi NF90 desteğe göre geçirgenlik değerinin düşüşü dikkat çekmektedir.

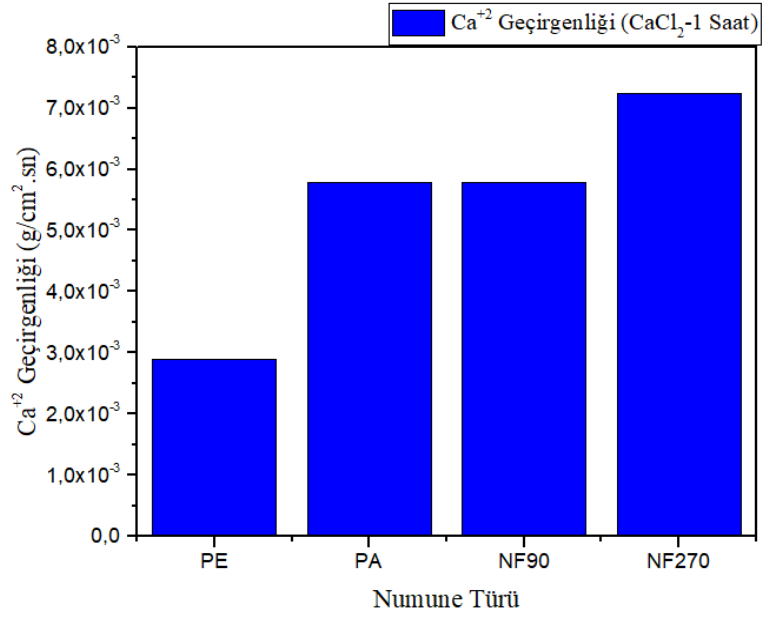
Bir diğer divalent tuz zltisi olarak 1M MgCl₂ zltisi kullanılmış ve 1 saat boyunca difüze olan zltelerde Mg⁺² içeriği takip edilmiştir. Buna göre tez kapsamında hazırlanan filmlerin ve ticari ürünlerin 1 saat boyunca 1M MgCl₂ zltisine geçirgenlikleri incelendiğinde PE ve NF90'ın geçirgenliklerinin olmadığı, PA esaslı filmin geçirgenlik değerinin 4,2x10⁻² gr/cm².sn iken NF270 için bu değerin 2,3x10⁻² gr/cm².sn olduğu hesaplanmıştır. Diyaliz çalışmasının 1 saatten 3 saate çıkarılması durumunda PE'den hazırlanan filmin MgCl₂ zltisine karşı %100 bariyer özellik gösterdiği saptanmıştır. Bununla birlikte, NF90'ında düşük oranda da olsa Mg⁺² iyonlarının geçişine izin verdiği tespit edilmiştir.



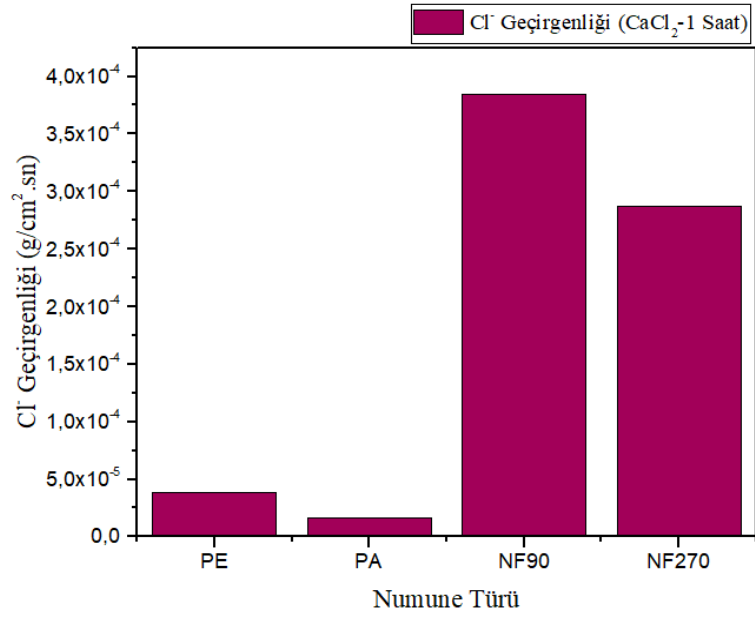
Şekil 4.1: NaCl Na⁺ geçirgenliği 1 saat.



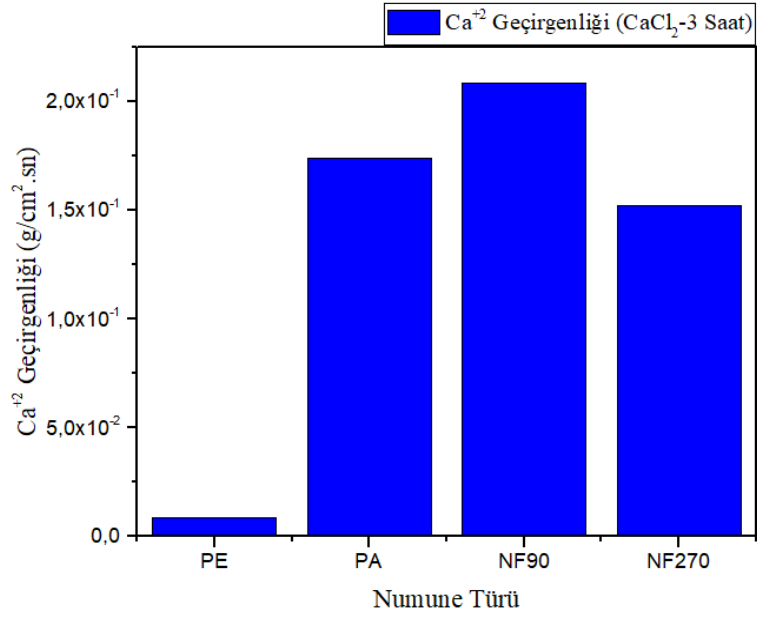
Şekil 4.2: NaCl Cl⁻ geçirgenliği 1 saat.



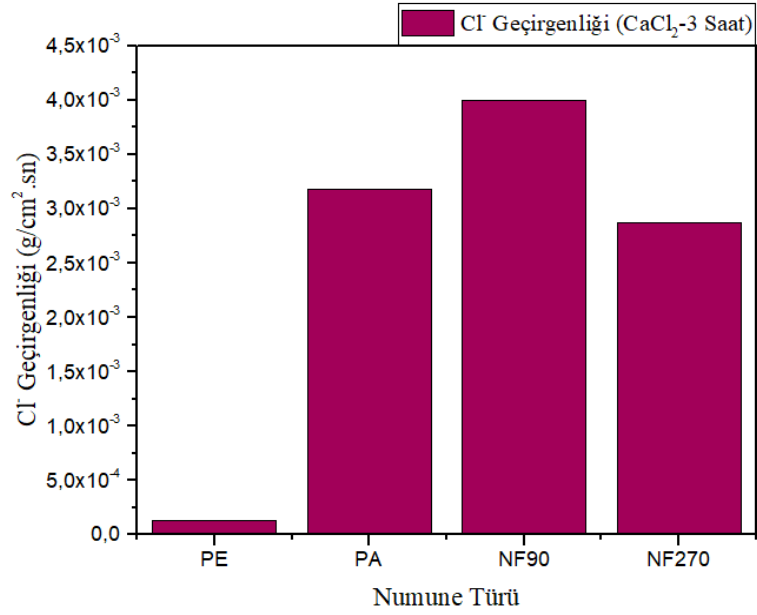
Şekil 4.3: CaCl_2 Ca^{+2} geçirgenliği 1 saat.



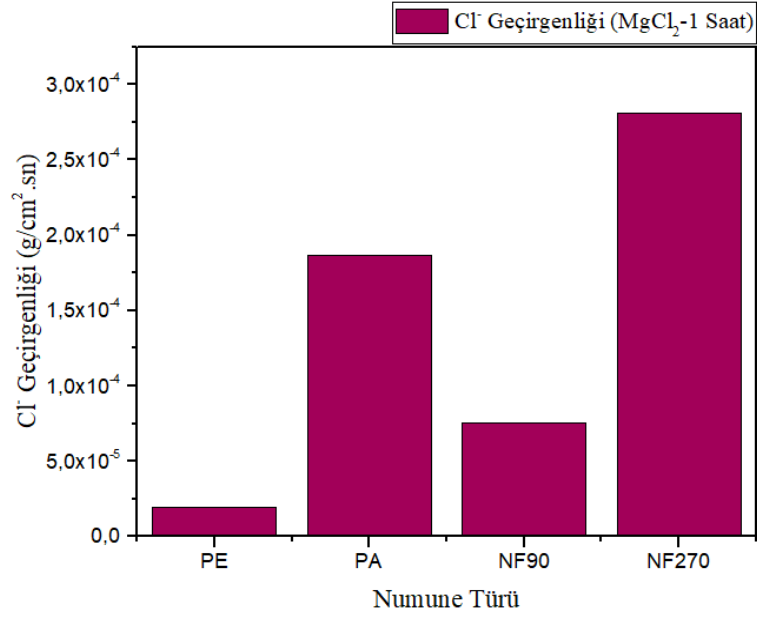
Şekil 4.4: CaCl_2 Cl^- geçirgenliği 1 saat.



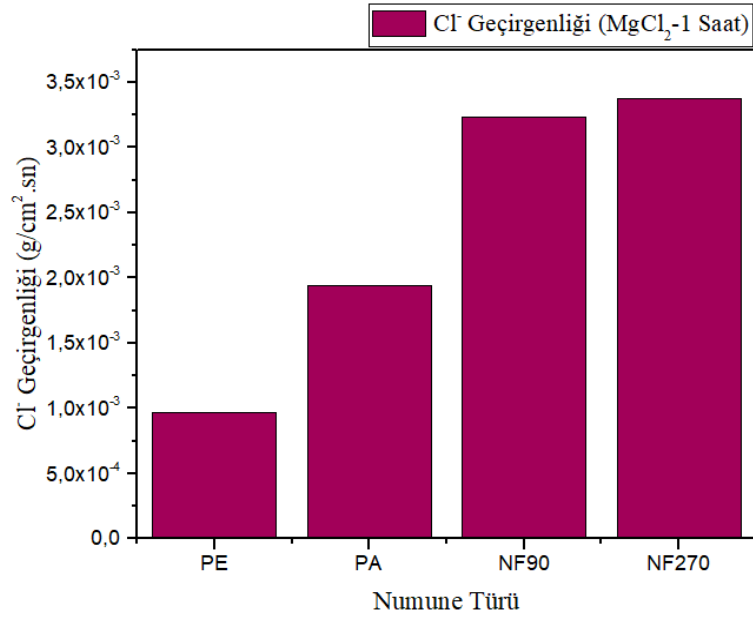
Şekil 4.5: CaCl_2 Ca^{+2} geçirgenliği 3 saat.



Şekil 4.6: CaCl_2 Cl^- geçirgenliği 3 saat.



Şekil 4.7: MgCl₂ Cl⁻ geçirgenliği 1 saat.



Şekil 4.8: MgCl₂ Cl⁻ geçirgenliği 3 saat.

4.2. DİYALİZ SİSTEMİNDE İYON UZAKLAŞTIRIMI VE SEÇİMLİLİK

Tez kapsamında diyaliz sisteminde yapılan sonuçlarda elde edilen iyon uzaklaştırım değerleri ve iyonların uzaklaştırım seçimlilikleri çalışılmıştır. Bu kapsamda tek değerlikli Na⁺ ve iki

değerlikli Ca^{+2} ve Mg^{+2} 'nin uzaklaştırmaları HPLC ve yaş kimya analiziyle gerçekleştirilmiş ve aşağıda sunulan sonuçlar elde edilmiştir. Diyaliz hücrelerinde 1 saat boyunca 1M NaCl çözeltisine maruz bırakılan filmler ile ticari NF desteklerinin sodyum iyonu (Na^+) uzaklaştırmalarının %70-%99 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Buna göre hazırlanan filmler arasında en düşük değeri PE'den hazırlanan film vermiş olup sodyum iyonu uzaklaştırım değeri %71,7 olarak hesaplanmıştır. Bu değer ticari NF90 ve NF270 desteklerinin sırasıyla %76,9 ve %79,1 olan uzaklaştırım değerlerinden daha düşüktür. Buna benzer davranış yukarıdaki bölümde de ifade edildiği üzere PE esaslı filmin NaCl çözeltisine karşı göstermiş olduğu daha düşük bariyer, diğer bir ifadeyle daha yüksek geçirgenliğiyle açıklanabilir. PE gibi yüksek oranda kristalin bir malzemenin hazırlanan tüm filmler içerisinde Na^+ uzaklaştırımının düşük olması dikkat çeken bir sonuç olsa da bu sonucu özellikle Na^+ iyonlarının PE filmin gözenek yapısının yanı sıra filmin kalınlığından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Hazırlanan filmler içerisinde, en yüksek Na^+ iyonu uzaklaştırım değerini PP esaslı filmin verdiği tespit edilmiş olup PP film kullanım durumunda uzaklaştırım değerinin %98,6 olduğu tespit edilmiştir. Bu durum PP'nin hazırlanan tüm filmler içerisinde görece su sevmeyen (hidrofobik) karakterde olması ve su ile ıslanmamasına bağlı olarak ve kristalin yapısından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Diğer ticari polimerlerin ise Na^+ iyonu geçirgenlik değerleri PA için %88,1, EVOH için %83,8 olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan filmlerin yanısıra NF90 ve NF270 ticari desteklerin Na^+ iyonu uzaklaştırım değerleri ise %77 ile %79 arasında bulunmuştur.

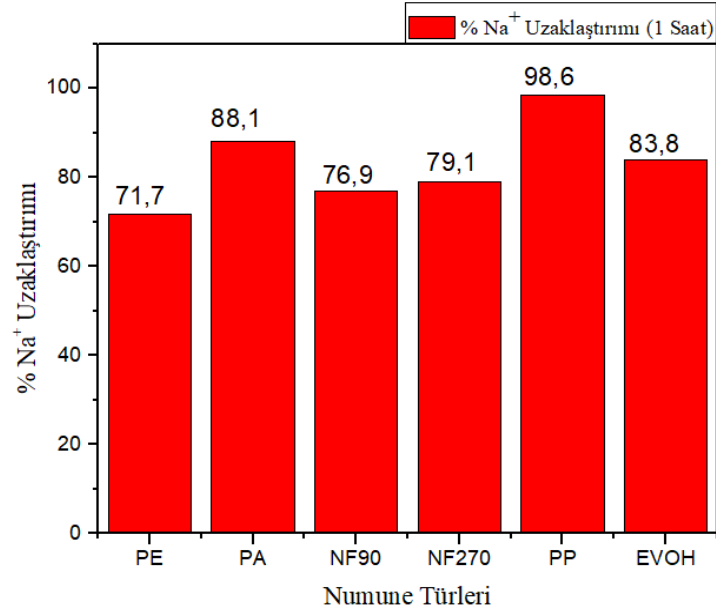
Divalent iyon olarak Ca^{+2} uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalarda gerçekleştirilmiş ve yaş kimya analiziyle difüze olan Ca^{+2} miktarı hesaplanmıştır. Buna göre divalent iyonların uzaklaştırım değerleri, monovalent iyonun uzaklaştırım değerine göre beklenildiği üzere daha yüksek çıkmış ve %90-%96 aralığında Ca^{+2} uzaklaştırım değerlerine ulaşılmıştır. Hazırlanan filmlerden PE ve PA esaslı filmler için Ca^{+2} uzaklaştırım değerleri sırasıyla %96 ve %92 olarak hesaplanmıştır. Ticari NF destekler için ise Ca^{+2} uzaklaştırım değerleri sırasıyla %92 ve %90 olarak belirlenmiştir. NF270 ticari ürünü görece NF90'a göre Ca^{+2} iyonu uzaklaştırım değerinin daha düşük olması NF270 ticari desteğin NF90 desteğe göre daha gözenekli bir yapıya sahip olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Monovalent ile divalent iyonların uzaklaştırılma değerleri karşılaştırılacak olursa divalent iyonların uzaklaştırım değerlerinin monovalent iyonların uzaklaştırım değerine göre daha yüksek olduğu ve bununla Donnan-Diyaliz etkisinden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır [34]. CaCl_2 'ye karşı polimerik filmlerin bariyer etkisinin incelenmesinde 1 saati 3 saat süreye çıkararak yapılan denemelerde Ca^{+2} iyon

uzaklaştırımı incelenmiş ve PE'nin neredeyse hiçbir değişiklik göstermeden CaCl_2 'ye karşı bariyer etkisini sürdürürken PA esaslı filmlerin bariyer etkisini kaybederek 3 saat sonunda Ca^{+2} iyonu uzaklaştırma değeri yaklaşık %20 ye gerilediği görülmüştür.

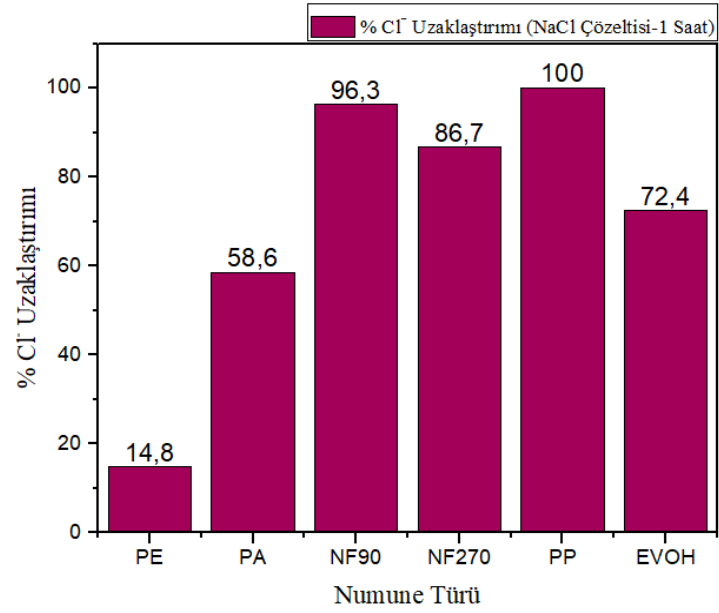
Divalent başka bir tuz olan Mg^{+2} iyonunun uzaklaştırılmasına Bölüm 3.9'da verildiği üzere yaş kimya analiz yöntemiyle belirlenmiştir. Tez kapsamında hazırlanan PE ve PA esaslı filmler ile ticari NF90 ve NF270 ticari ürünlerin 1 saat süreyle Mg^{+2} iyonu uzaklaştırım değerleri %96-%100 arasında değişmektedir. Bu ürünler arasında PE ve NF90 ürünlerin Mg^{+2} uzaklaştırım değerleri %100 iken PA için bu değer %96, NF270 destek için ise bu değer %98 olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan filmlerin MgCl_2 ile temas süresi 1 saatten 3 saate çıkarılması durumunda dahi PE esaslı filmin divalent Mg^{+2} iyonunun geçişine izin vermediği ve %100 bariyer etki gösterdiği tespit edilmiştir. Buna karşın 1 saat süreyle diyaliz hücresinde tutulan NF90 ticari desteğin Mg^{+2} iyonu uzaklaştırım değeri %100 iken 3 saat sonra uzaklaştırım değerinin çok az değiştiği ve %98 değerine gerilediği tespit edilmiştir. Benzer şekilde PA esaslı filmde de %96 civarında olan Mg^{+2} iyonu uzaklaştırım özelliği temas süresinin 1 saatten 3 saate çıkarılması durumunda %96'dan %92'ye gerilediği tespit edilmiştir. Sonuç olarak tez kapsamında hazırlanan filmlerin bir ticari NF desteklerinin özellikle divalent iyonların uzaklaştırımında %100'e varan bir etkinlik sağladığı ancak PE dışındaki filmlerin 3 saat gibi uzun sayılabilecek difüzyon testlerinde divalent iyon bariyer özelliğini düşük de olsa kaybetmeye başladığı belirlenmiştir. İyon uzaklaştırım deneylerinde ilgi çekici olarak değerlendirilebilecek bir husus da PE'nin monovalent iyonlara karşı bariyer özelliğinin tüm filmler içerisinde en düşük iken Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi divalent iyonların 1 saat ve 3 saat süreli denemelerinde en iyi bariyer özelliği göstermesidir. PP esaslı filmin monovalent iyona karşı en iyi uzaklaştırım değerini vermiş divalent iyona karşı da yüksek sonuç vermesi beklendiğinden divalent iyonlar ile ayrıca deneme yapılmamıştır.

Elde edilen sonuçlardan PE, PA ve ticari NF destekler için $\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{+2}$ ve $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ iyonlarına ait seçimlilik özellikleri hesaplanmıştır. Bilindiği üzere eğer bir polimerik filmin arıtma amacıyla kullanımı araştırılacak veya önerilecek ise özellikle iyon seçimlilik değerlerinin araştırılması gerekmektedir. Bu kapsamda yapılan hesaplamalarda ticari PE ve PA'dan hazırlanan filmlerin $\alpha(\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2})$ değerleri sırasıyla 14,9 ve 16,8 olarak hesaplanmıştır. Ticari NF desteklerin $\alpha(\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2})$ değerleri ise 0,06-0,3 arasında değişmekte olup ticari NF desteklerin $\alpha(\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2})$ iyon ayırımına ilgisiz oldukları ve bu uygulama için uygun olmadıkları

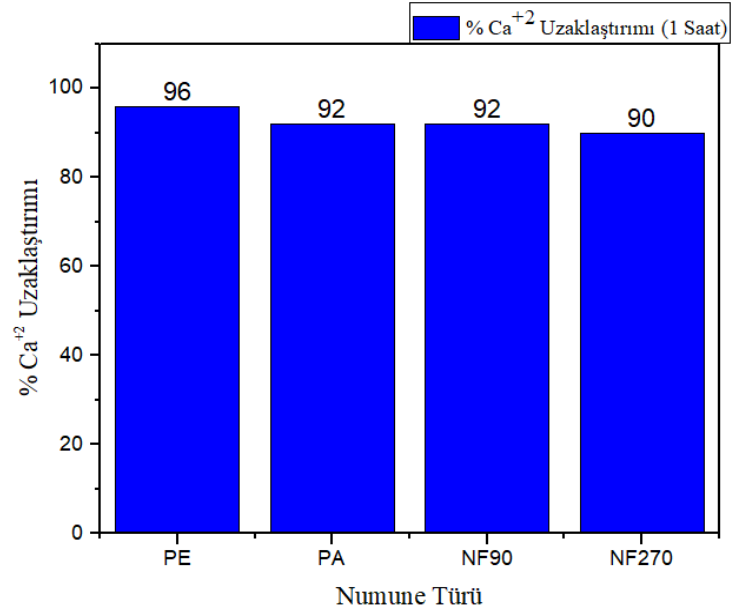
tespit edilmiştir. Divalent olarak Mg^{+2} kullanımında ise PE esaslı filmlerin seçimlilik değeri 28,8 olarak önemli artış göstermiş, PA'nın $\alpha(Na^+/Mg^{+2})$ değeri ise büyük bir düşüşle 1,48 olarak bulunmuştur. NF ticari desteklerin monovalent/divalent ayrımı ise yine 0,3 seviyesinde oldukça yetersiz olarak değerlendirilmiştir. Diğer bir seri çalışmada da divalent iyonlardan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının seçimliliği irdelenmiş ve en iyi sonucu PE esaslı film ile NF90 ticari desteğin verdiği tespit edilmiştir. 1M'lık NaCl, $CaCl_2$ ve $MgCl_2$ çözeltilerinin 1 saat süre ile PE, PA ve NF destekler üzerinden gerçekleştirilen iyon seçimlilik çalışmalarında PE esaslı filmin monovalent ve divalent iyonların ayırma işlemi için en uygun film olduğu divalent iyonların ayrılmasında ise tez çalışmasında en yüksek sonucu verse dahi geliştirilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. NF ticari ürünler ise monovalent ve divalent iyonların ayrımını için yeterli bulunmamıştır.



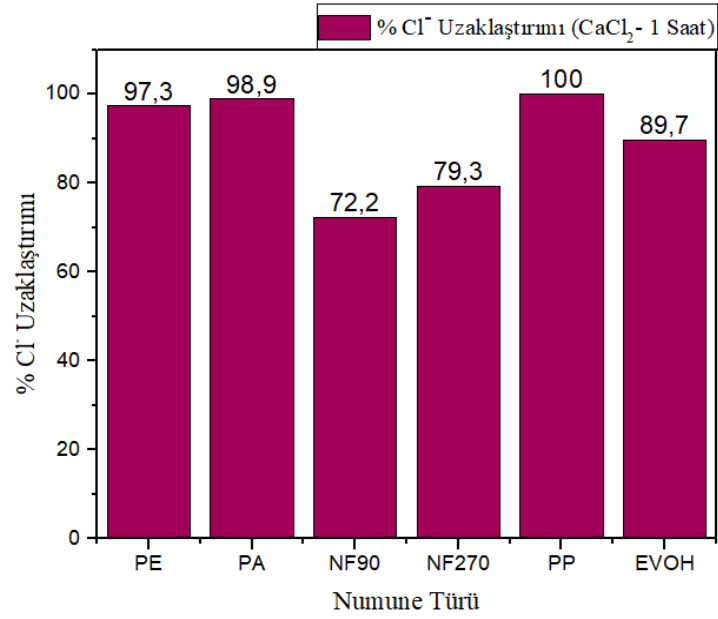
Şekil 4.9: NaCl Na⁺ uzaklaştırımı 1 saat.



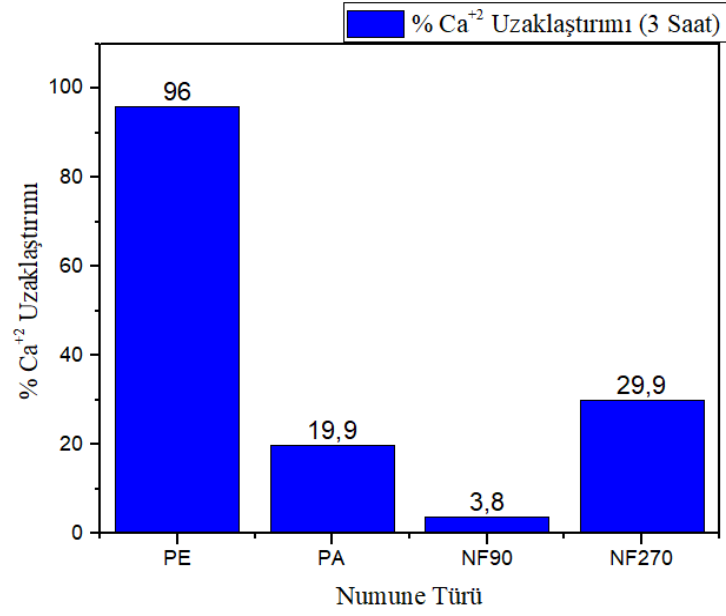
Şekil 4.10: NaCl Cl⁻ uzaklaştırımı 1 saat.



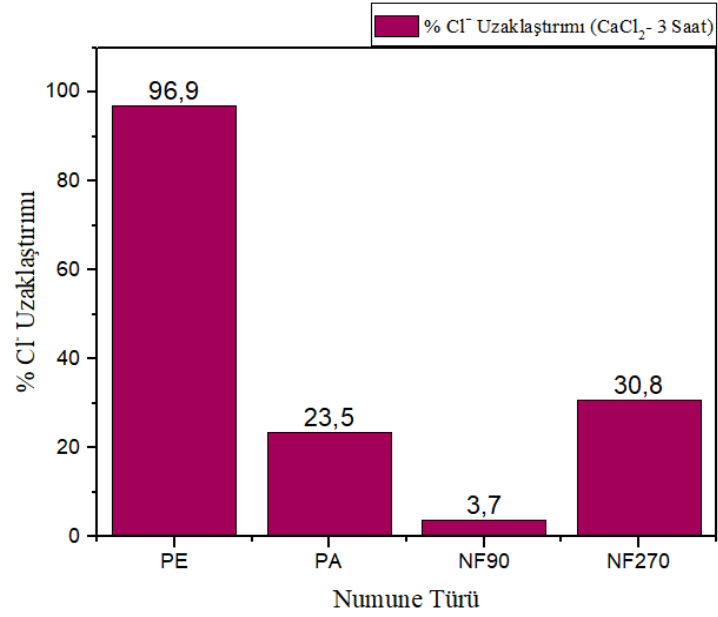
Şekil 4.11: CaCl₂ Ca⁺² uzaklaştırımı 1 saat.



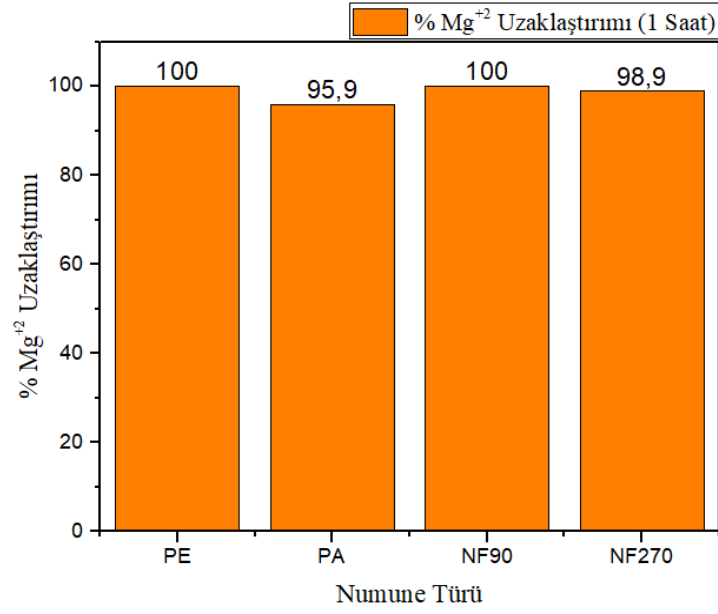
Şekil 4.12: CaCl₂ Cl⁻ uzaklaştırımı 1 saat.



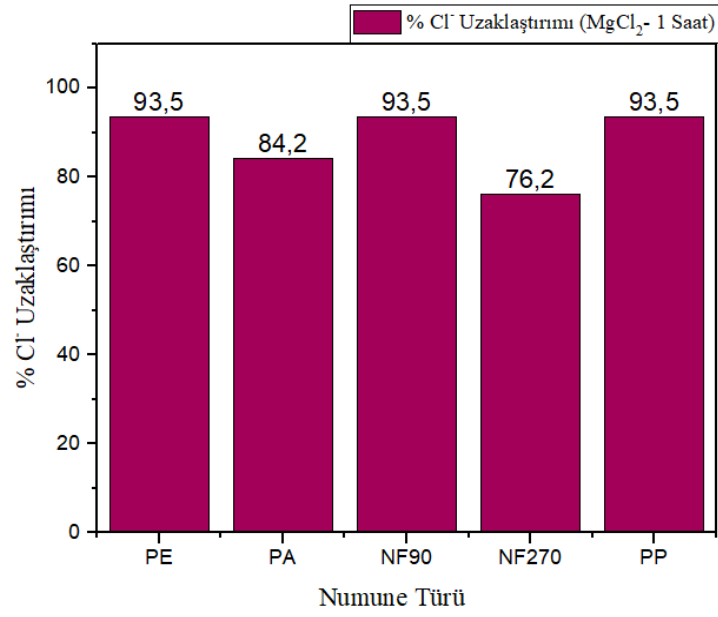
Şekil 4.13: CaCl₂ Ca²⁺ uzaklaştırımı 3 saat.



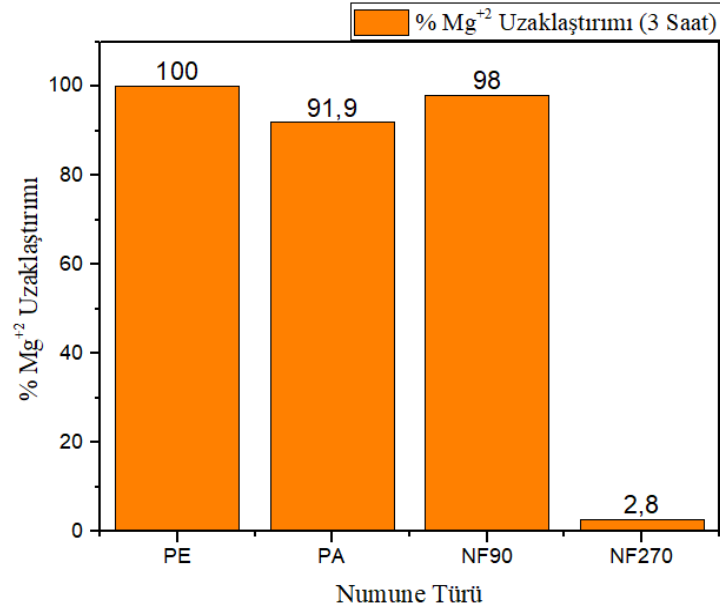
Şekil 4.14: CaCl₂ Cl⁻ uzaklaştırımı 3 saat.



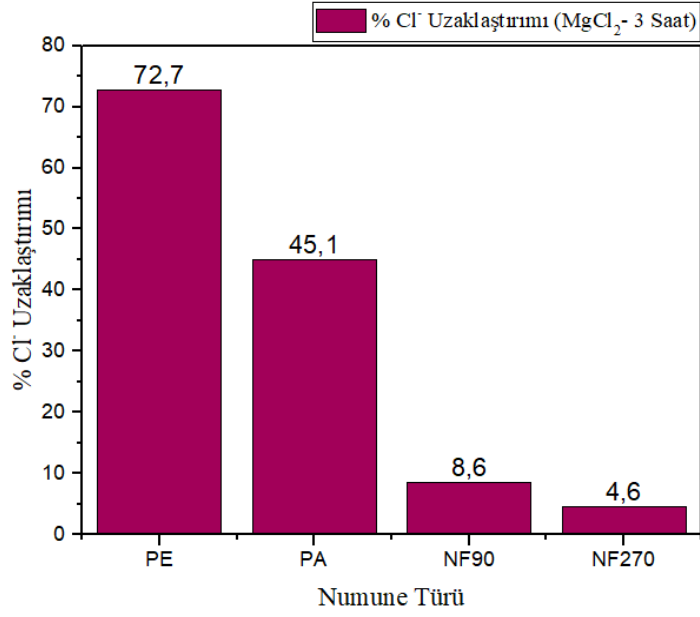
Şekil 4.15: MgCl₂ Mg⁺² uzaklaştırımı 1 saat.



Şekil 4.16: MgCl₂ Cl⁻ uzaklaştırımı 1 saat.



Şekil 4.17: MgCl₂ Mg²⁺ uzaklaştırımı 3 saat.

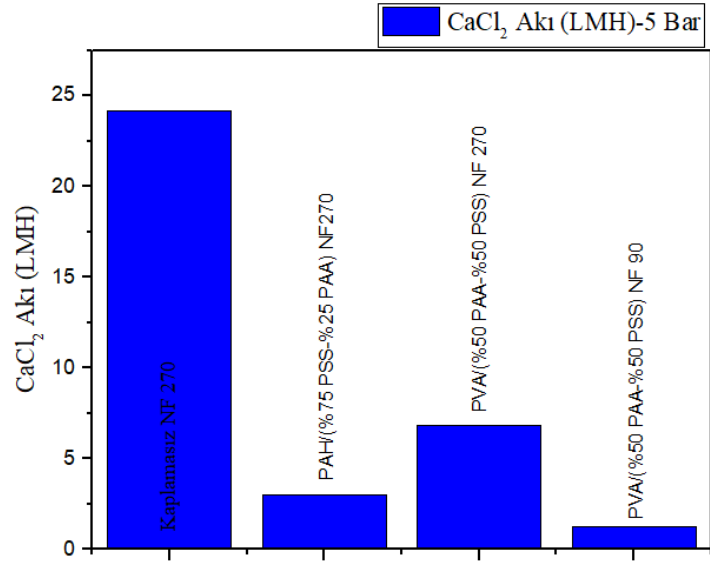


Şekil 4.18: MgCl₂ Cl⁻ uzaklaştırımı 3 saat.

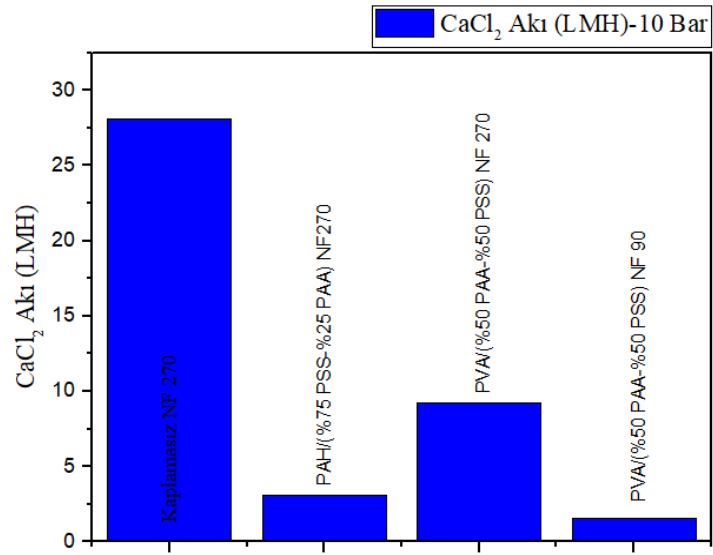
4.3. NANOFİLTRASYON PERFORMANS ÇALIŞMALARI

4.3.1. Akı Değerleri

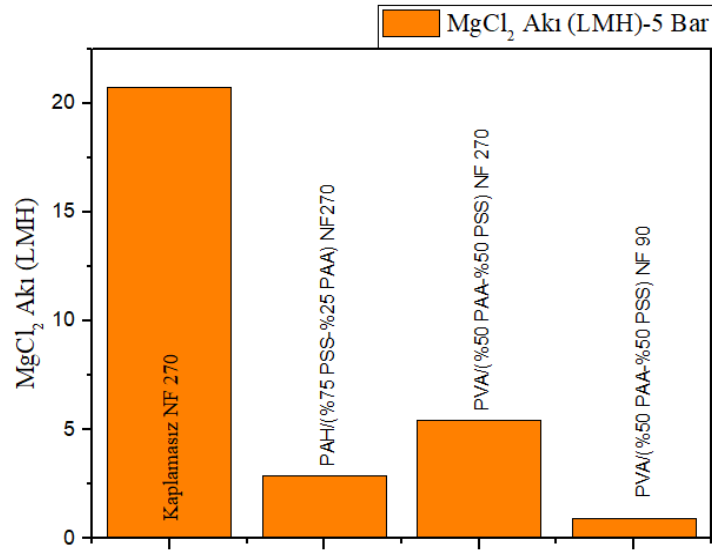
Nanofiltrasyon performansları (NF Performansları) tez kapsamında daha önceki bölümlerde belirtildiği üzere iki farklı yaklaşımla ince filmler hazırlanarak, iyon taşınım özellikleri incelenmiştir. Birinci kısımda ticari olarak yaygın kullanılan polimerlerden (PE, PP, PA, EVOH), ikinci yaklaşımda da ticari NF90 ve NF270 membran destekleri üzerine LbL çok tabakalı kompozit ürünler hazırlanmıştır. Bu yaklaşımlarda hazırlanan ince filmlerin nanofiltrasyon uygulamasında kullanılabilirliğini araştırmak için yöntemler kısmında verildiği üzere 5-10 bar basınç altında paslanmaz çelik bir kaptan, oda sıcaklığında nanofiltrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda mevcut nanofiltrasyon sisteminin yaklaşık 11-12 cm çapında dairesel bir film örneğine ihtiyaç göstermesi nedeniyle nanofiltrasyon çalışmaları NF90 ve NF270 ticari desteklerin yanı sıra 3 farklı harman yapılı LbL çok tabakalı kompozit membranlar üzerinden gerçekleştirilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar Şekil 4.19-22 aralığında gösterilmiştir.



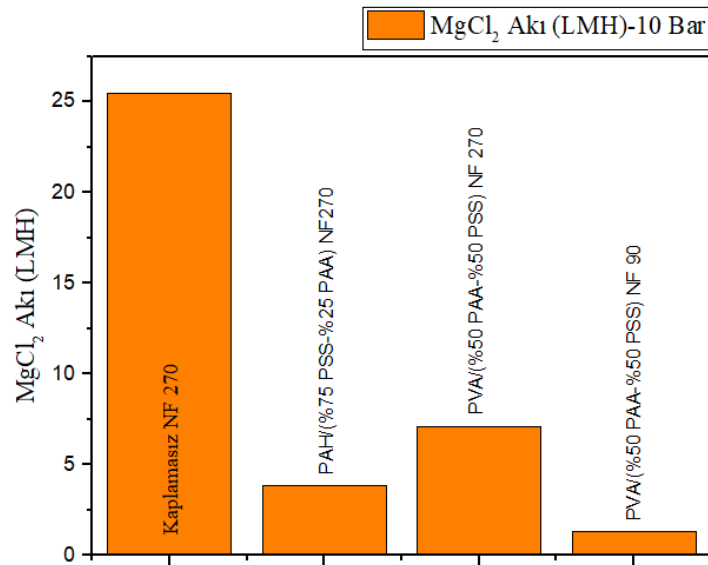
Şekil 4.19: 5 bar CaCl₂ akı değerleri.



Şekil 4.20: 10 bar CaCl₂ akı değerleri.



Şekil 4.21: MgCl₂ 5 bar akı değerleri.



Şekil 4.22: MgCl₂ 10 bar akı değerleri.

Ticari destek tabakası olarak NF270 kullanıldığında 1M'lık MgCl₂ çözeltisinin 5 bar basınç altında akı değeri 20,7 LMH olup 10 bar basınç altında bu değer 25,4 LMH değerine yükselmiştir. Bu değer, özellikle görece düşük basınç uygulamalarının olduğu nanofiltrasyon uygulamaları için yüksek olarak kabul edilebilecek ve literatür ile uyumlu bir sonuçtur. Ayrıca

basınca bağılı olarak akı değerinin yükselmesi de yine beklenen bir sonuç olarak değerlendirilmiştir.

LbL yöntemiyle harman yapılı kompozit ürünlerin hazırlanmasında katyonik polielektrolit olarak polialilamin hidroklorit (PAH) ve polivinilamin (PVA) kullanılmıştır. Anyonik polielektrolit harmanları olarak ise poliakrilik asit (PAA) ve polistirensülfonik asit (PSS) kullanılmıştır. Anyonik polielektrolitler harman şeklinde kullanılırken 1/1 oranında kullanılmış ve NF90 ile NF270 destek üzerine kaplamalar yapılmıştır. Karşılaştırma amacıyla yapılan bir çalışmada da PSS/PAA oranı 3/1 olarak alınmıştır. Bu ürünlerde; 1M MgCl₂ çözeltisi için akı değeri 5 bar’ da 0,94 LMH ile 5,44 LMH arasında değişirken, 10 bar basınç altında bu değer 1,3-7,1 LMH arasında değişmektedir. Anyonik polielektrolit harmanında 1/1 oranında PAA/PSS ‘in kullanıldığı kompozit yapılı ürünün akı değeri eğer destek tabakası olarak NF90 kullanılmış ise 5 bar’da 0,94 LMH iken destek tabakasını NF270 olması durumunda bu değer 5,44’e yükselmektedir. Bu sonuç, nanofiltrasyon uygulamasında kullanılacak kompozit yapılı membranın, akı değeri üzerine destek tabakası türünün doğrudan etkili olduğunu ve NF270 gibi görece daha gözenekli bir destek tabakası kullanılması durumunda akı değerinin daha yüksek olacağını göstermektedir. NF270 üzerinde geliştirilen harman tabakasında yer alan anyonik polielektrolit harmanının PSS/PAA oranı 3/1 olacak şekilde hazırlanması durumunda da 5 bar’da akı değerinin yaklaşık 2,9 LMH olduğu tespit edilmiştir. Anyonik polielektrolit çözeltilerin harmanında PAA oranının 1/1 değerinden 1/3 değerine değiştirilmesiyle akıda gözlenen bu belirgin düşüşün ana nedeninin nihai LbL ince film kompozisyonundaki PAA’nın oransal olarak azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü bu konuda grubumuzda yapılan diğer çalışmalarda tespit edildiği üzere PAA zayıf bir polielektrolit olması ve görece yumağımsı yapısı nedeniyle oluşan ince filmin gözenekli yapı içereceği ve bununla akı değerini geliştireceği bilinmektedir [35]. Bu sebeple nihai film kompozisyonunda PAA oranının düşüşüne bağılı olarak akı değerinin düşmesi de beklenen bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. LbL 60 tabakalı harman yapılı kompozit ürünlerin 1M MgCl₂ çözeltisine karşı 5 bar’daki akı değerlerine benzer şekilde 10 bar basınç altında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu kapsamda basıncın artışına bağılı olarak akı değeri NF90 üzerinde PVA/(% 50 PAA-% 50 PSS)₆₀ ürünü için 1,3 LMH iken aynı kompozisyonundaki bir filmin NF270 destek üzerine hazırlanması durumunda akı değeri 10 Bar’da yaklaşık 7,1 LMH olarak belirlenmiştir.

Yukarıda belirtilen örneklerin 1M CaCl₂ çözeltisi kullanılarak 5 bar ve 10 bar basınç altında akı değerleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır. Karşılaştırma amacıyla kullanılan herhangi bir kaplama içermeyen ticari NF270 destek tabakasının akı değeri 5 ve 10 bar'da sırasıyla yaklaşık 24,1 LMH ve 28,1 LMH olarak hesaplanmıştır. Daha önce de belirtildiği üzere basıncın artışına bağlı olarak film boyunca transfer olan sıvının miktarının artması beklenmekte olup bu konuda elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur. LbL 60 tabakalı kompozit membranların 1M CaCl₂ çözeltisi kullanılarak yapılan nanofiltrasyon denemelerinde 5 ve 10 bar basınç altında yapılan denemelerde en düşük akı değeri NF90 üzerinde PVA/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ürünü için sırasıyla 1,3 LMH ve 1,6 LMH olarak hesaplanmıştır. Bu seri çalışmada en yüksek akı değeri ise NF270 üzerinde yine PAA ve PSS in 1/1 oranında kullanıldığı çözeltilerinden hazırlanan kompozit ürünlerde kullanıldığı tespit edilmiştir. Bu kapsamda 5 ve 10 Bar için elde edilen akı değerleri sırasıyla yaklaşık 6,9 LMH ve 9,3 LMH seviyesindedir. 60 tabakalı LbL filmlerde PSS oranının arttırılmasıyla hazırlanan ürünün ise 5 Bar basınçta akı değeri 3 LMH olarak tespit edilmiştir. 10 bar'a çıkılması durumunda ise akı değerinin diğer örneklerden farklı olarak çok az arttığı ve 3,11 LMH seviyesine ulaştığı tespit edilmiştir.

NF denemelerinin gerçekleştirildiği destek tabakası ve LbL 60 tabakalı ürünlerin akı değeri sonuçlarından;

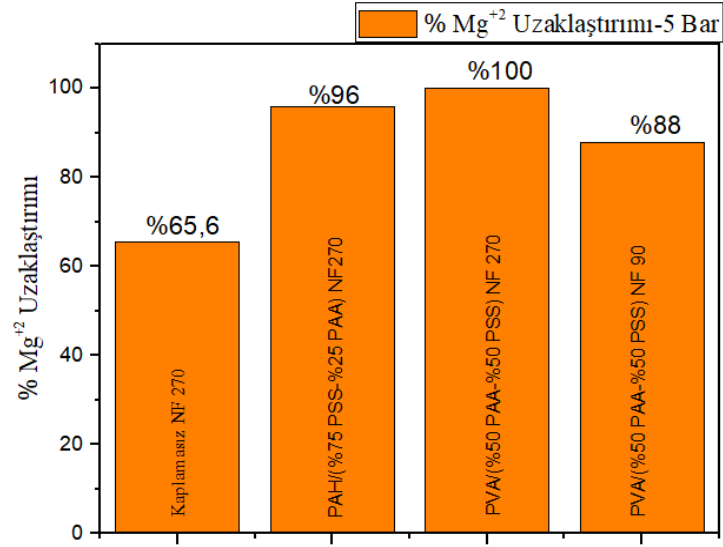
1. Kaplamasız ticari NF270 desteğin literatür ile uyumlu olacak şekilde en yüksek sonuçları verdiği,
2. LbL 60 tabakalı harman yapılı ürünlerde anyonik polielektrolit çözeltisinde kullanılan PAA oranının artmasıyla akının arttığı,
3. NF270 üzerinde hazırlanan LbL ince filmlili yapılı ürünlerin NF90 üzerinde hazırlananlara göre daha üstün akı değeri sergiledikleri tespit edilmiştir.

NF uygulamasında ticari NF270 destek tabakası için gerek 1M MgCl₂ gerekse de yine aynı konsantrasyondaki CaCl₂ çözeltisine karşı 5 ve 10 bar'da elde edilen 20-28 LMH aralığındaki akı değerleri oldukça yüksek olarak kabul edilebilir. Bu destek tabakasının üzerine farklı kompozisyonlarda anyonik polielektrolit çözeltilerden hazırlanan harman yapılı ürünlerin akı değerlerinin ise kaplamanın etkisiyle önemli oranda düştüğü ve bu düşüşünde başta polielektrolit çözeltilerin kimyasal yapı ve kompozisyonuna, kullanılan destek tabakasının türüne bağlı olduğu tespit edilmiştir. Ticari uygulama açısından değerlendirilecek olursa NF

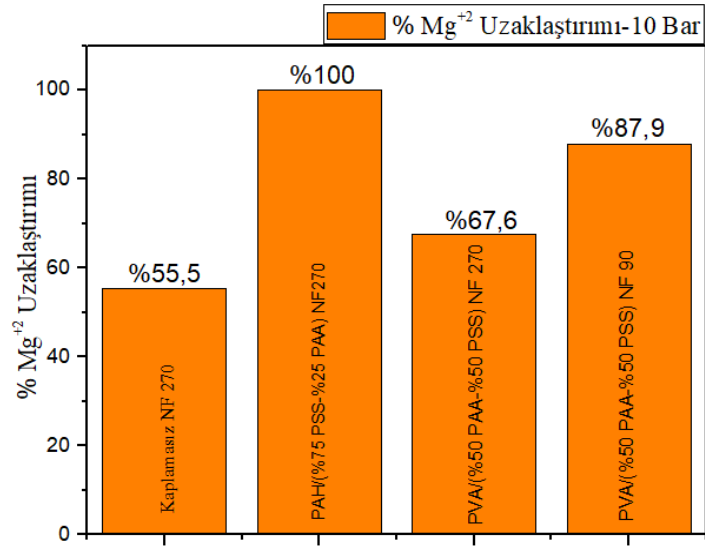
koşulları altında NF270 destek tabakası üzerinde PVA/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ürününün en yüksek akı değerlerini verdiği ve hem MgCl₂ hem de CaCl₂ çözeltisi için sergilenen akı değerlerinin (5,5 LMH-9,3 LMH) kabul edilebilir ve uygulanabilir seviyede olduğu saptanmıştır. Yalnız unutulmamalıdır ki, nanofiltrasyon membranlarının uygulanmasında akı değerinin yüksek olmasının yanı sıra iyon uzaklaştırım özelliğinin de belli bir seviyede olması gerekmektedir. Bu bağlamda hazırlanan ve tez kapsamında kullanılan LbL çok tabakalı ürünün Ca⁺² ve Mg⁺² iyon uzaklaştırımı değerleri de incelenmiş ve aşağıdaki bölümde sunulmuştur.

4.3.2. Nanofiltrasyon Sonrası Mg⁺² Ve Cl⁻ Uzaklaştırımları

Hazırlanan tez kapsamında NF270 ticari desteğin ve LbL 60 tabakalı kompozit ürünlerin Mg⁺² ve Ca⁺² uzaklaştırımları çalışılarak aşağıdaki sütun grafiklerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.23: 5 bar MgCl₂ Mg²⁺ uzaklaştırımı.



Şekil 4.24: 10 bar MgCl₂ Mg²⁺ uzaklaştırımı.

Buna göre 1M MgCl₂ çözeltisiyle 5 ve 10 bar basınç altında yapılan denemelerde Mg²⁺ iyonu uzaklaştırım değerleri şu şekilde bulunmuştur. Karşılaştırma amacıyla kullanılan ticari NF270 destek tabakasının 5 bar basınç altında tuz uzaklaştırımı %65,6 iken çalışma basıncının 10 bar'a çıkması durumunda Mg²⁺ iyon uzaklaştırım değerinin %55,5 değerine düştüğü tespit edilmiştir.

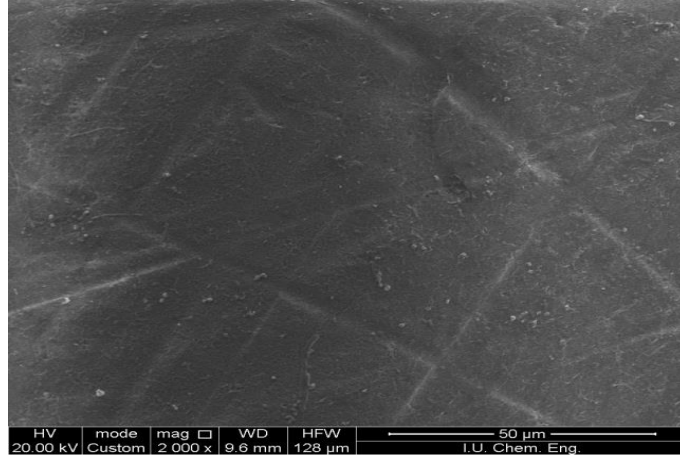
Bunun nedeni basınç artışına bağlı olarak genelde iyon uzaklaştırımı değerlerinin gelişmesi beklense dahi üzerinde herhangi bir kaplama olmayan ve görece gözenekli NF270 destek tabakası boyunca iyonların kompozit yapı boyunca difüzyona zorlanması ve bunda Mg^{+2} uzaklaştırımını olumsuz yönde etkileyebileceği değerlendirilmiştir. NF270 üzerinde PVA/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ürününün 5 bar basınçta Mg^{+2} iyon uzaklaştırım değeri %100 iken uygulanan basıncın 10 bar'a çıkarılması durumunda Mg^{+2} uzaklaştırımının yaklaşık 1/3 oranında azaldığı ve %67,6 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Aynı kompozisyondaki polielektrolitlerden hazırlanan filmin NF90 üzerinde gerçekleştirilmesi ve kaplanması durumunda ise Mg^{+2} uzaklaştırım değeri 5 bar ve 10 bar için %87,9 olarak tespit edilmiştir. Diğer bir ifadeyle bir değişkenlik görülmemiştir. Aynı kompozisyondaki bu iki kompozit ürünün destek tabakasına bağlı olarak basınç artışında NF270 için düşerken NF90 kullanılması durumunda eşit kalması, diğer bir ifadeyle değişmemesi ise kullanılan destek tabakasının yapısından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Buna karşın yine NF270 destek üzerine hazırlanan ancak anyonik polielektrolit çözelti kompozisyonunda PSS/PAA 3/1 olan ürünün Mg^{+2} uzaklaştırımı 5 ve 10 bar basınç altında sırasıyla %96 ve %100 olarak tespit edilmiştir. LbL ürün kompozisyonunda PSS miktarının artışına bağlı olarak uygulanan basınçtan bağımsız olarak Mg^{+2} iyon uzaklaştırma değerinin yüksek ve ticari uygulamalar için de yeterli olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Diğer bir seri çalışmada 1M $MgCl_2$ çözeltisi yerine yine aynı konsantrasyonda $CaCl_2$ çözeltisi kullanılarak 5 bar ve 10 bar basınçta nanofiltrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve NF270 ticari destek te olmak üzere denenen tüm LbL 60 tabakalı harman yapıları ürünlerin Ca^{+2} iyon uzaklaştırım değerlerinin % 100 olduğu belirlenmiştir.

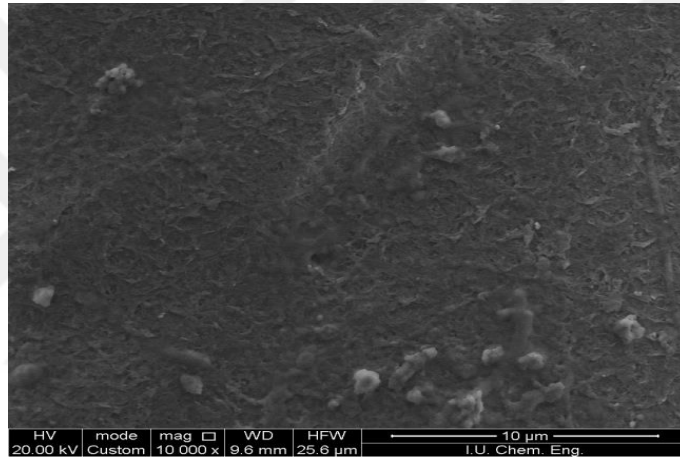
4.4. SEM ANALİZİ

Tez kapsamında hazırlanan ürünlerin ve ticari desteklerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ticari destek ürünlerin yanı sıra tezde hazırlanan ürünlerin yüzeyden görüntüleri 2.000x ve 10.000x büyütmede fotoğrafları alınarak aşağıdaki bölümde Şekil 4.25-36 aralığında sunulmaktadır.

NF90 kodlu ticari ürünün 2.000x ve 10.000x büyütme fotoğraflarında görece engebeli ve yüzey üzerinde lif yapılı ağimsı oluşumların bulunduğu tespit edilmiştir.

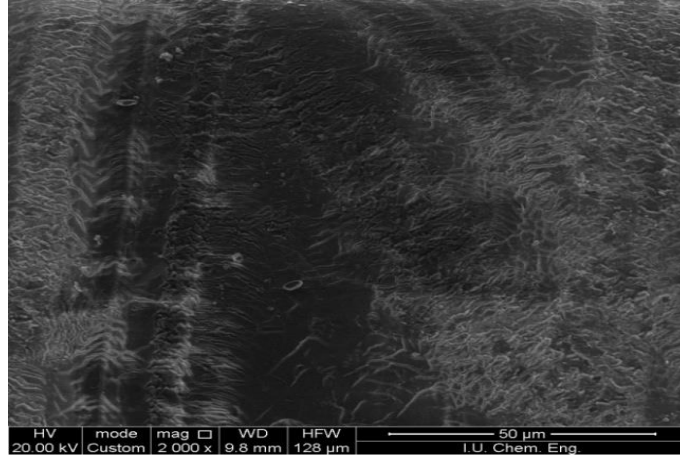


Şekil 4.25: NF90 kodlu ticari ürünün 2.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

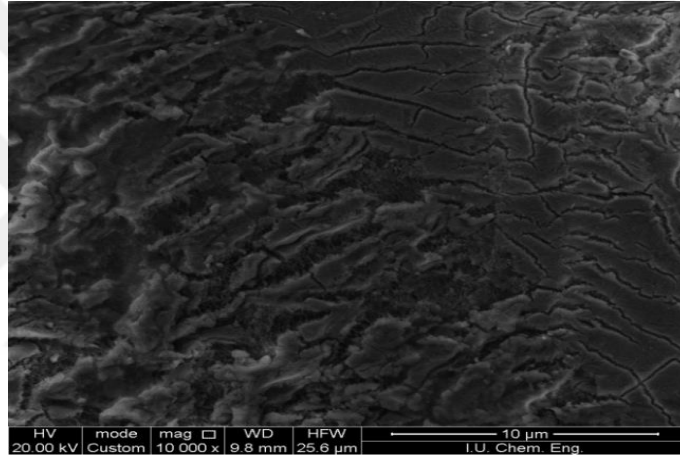


Şekil 4.26: NF90 kodlu ticari ürünün 10.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

NF270 kodlu ticari ürünün SEM görüntüleri de NF90'a benzer şekilde engebeli ve ipliksi yapılu ağ formasyonundadır. Büyütme oranı arttırıldığında NF270 kodlu ticari ürünün üzerinde iki farklı yapının bulunduğu ve üstteki katmanın yarıklar şeklinde boşluklar içerdiği tespit edilmiştir. Daha önceki çalışmalarımızdan ve literatürden de bilindiği üzere NF270 kodlu ürünün gözenekli elyafı yapılu bir destek katmanı ile ayırımı sağlayan görece çok daha ince bir aktif tabakadan oluştuğu bilinmektedir [35]. Bu sebeple Şekil 4.28'de görülen yarıklar şeklinde boşluk içeren tabakanın ayırım sağlayan aktif tabakaya ait olduğu, alttaki lifimsi yapının da destek tabakasına ait olduğu değerlendirilmiştir.

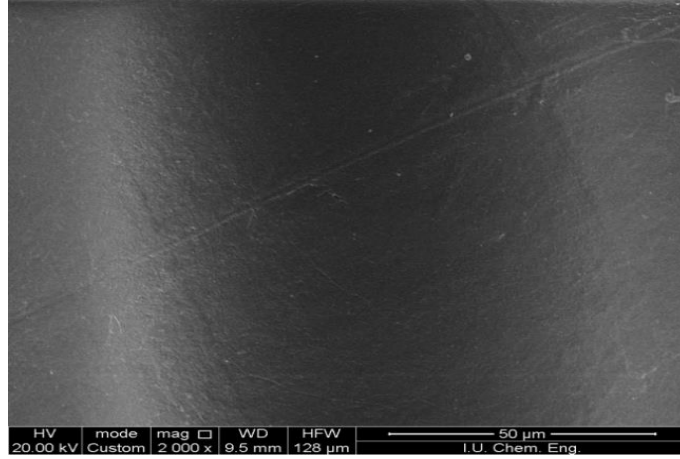


Şekil 4.27: NF270 kodlu ticari ürünün 2.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

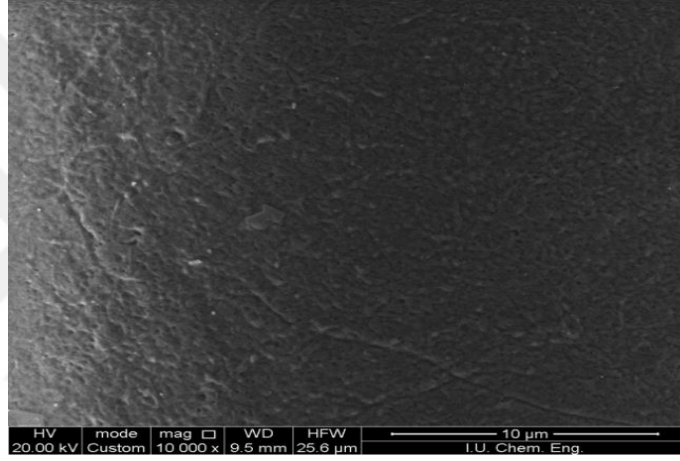


Şekil 4.28: NF270 kodlu ticari ürünün 10.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

Tez kapsamında hazırlanan polimerlerden EVOH'un 2.000x büyütmeli SEM fotoğrafında hazırlanan örneğin yüzeyinin yoğun ve herhangi bir çatlak gözenek bulundurmadığı tespit edilirken yüzeye yaklaşarak 10.000x büyütmede gerçekleştirilen fotoğrafta ise yüzeyin oldukça pürüzlü olduğu dikkat çekmektedir. Bu pürüzlülüğün nedeninin polimerik filmlerin hazırlandığı sıcak pres sisteminde uygulanabilecek maksimum sıcaklığın EVOH'un erime noktasına anca ulaştığı ancak tüm polimeri eritmeye yetmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği üzere EVOH fiziksel özelliklerine bağlı olarak 210°C'de erimekte olup 200°C'de sıcak preste basılan örneğin düşük oranda erimemiş kısımlara da sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

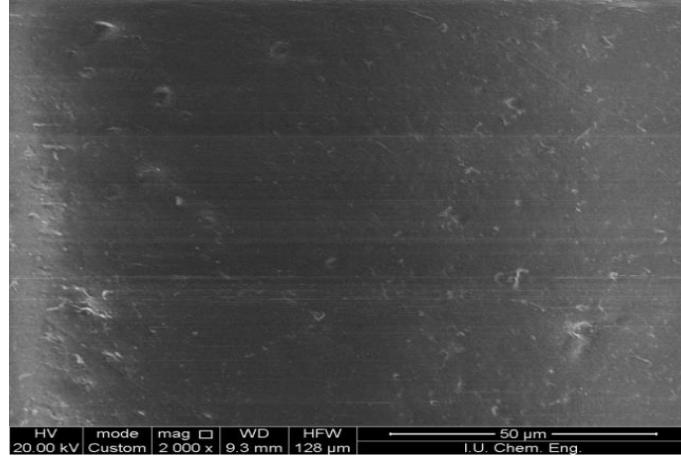


Şekil 4.29: EVOH'dan hazırlanan filmin 2.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

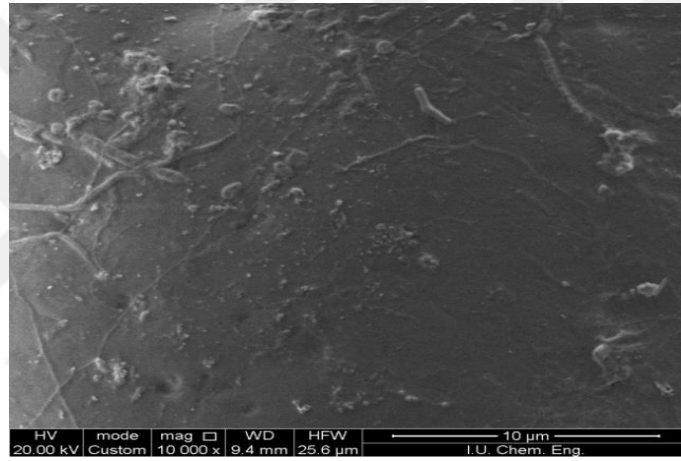


Şekil 4.30: EVOH'dan hazırlanan filmin 10.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

Tez kapsamında hazırlanan diğer bir film olan PA tabanlı ürünün 2.000x büyütmeli SEM fotoğrafında yüzeyin oldukça yoğun ve gözeneksiz olduğu tespit edilmiş olup polimer kütlelerinin içerisinde ince fibriller şeklinde oluşumların bulunduğu gözlenmiştir. Filmin daha yüksek büyütme oranında çekilen fotoğrafta ise fibril yapıların yanı sıra katı halde kalmış bazı oluşumların diğer bir ifadeyle presleme esnasında erimemiş polimerlerin bulunduğu tespit edilmiştir.

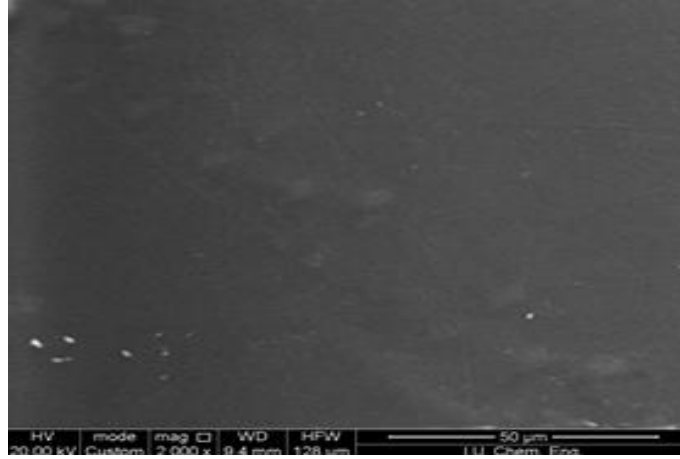


Şekil 4.31: PA'dan hazırlanan filmin 2.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

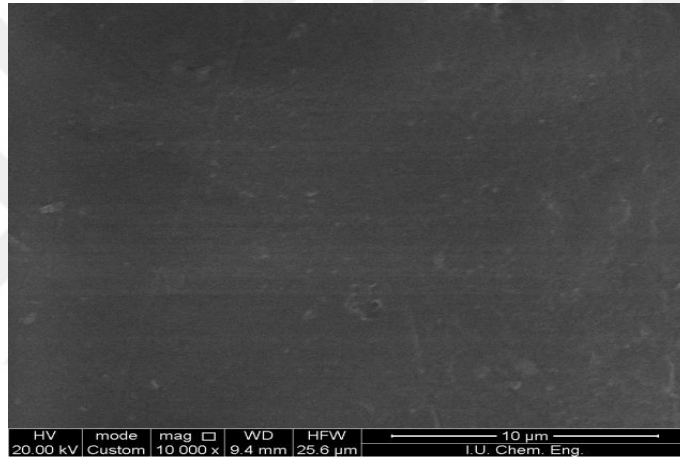


Şekil 4.32: PA'dan hazırlanan filmin 10.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

2.000x ve 10.000x büyütmeye ile SEM fotoğrafı alınan PE örneğinin tamamen yoğun ve gözeneksiz yapıda olduğu, diğer polimerik filmlere göre yüzey homojenitesinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

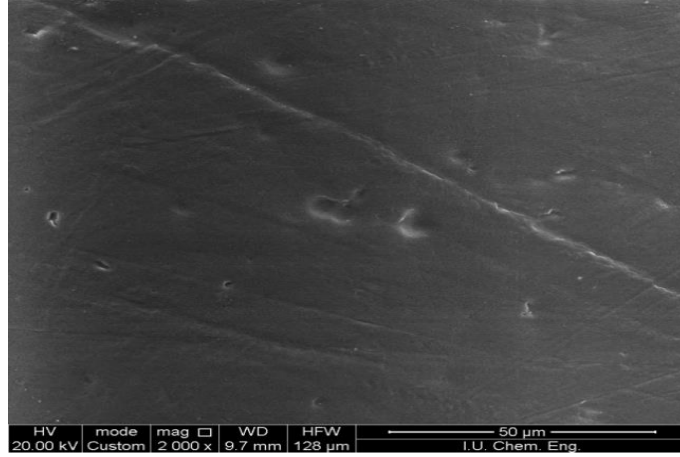


Şekil 4.33: PE'den hazırlanan filmin 2.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

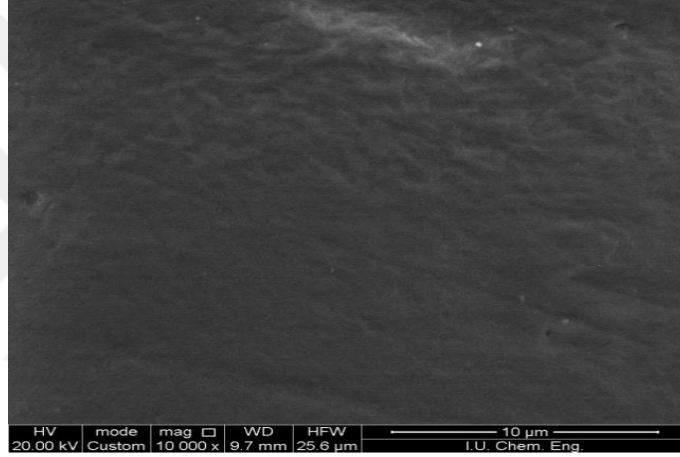


Şekil 4.34: PE'den hazırlanan filmin 10.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

Polietilene benzer şekilde PP' nin de 2.000x büyütmeli resminde genel olarak homojen ve yoğun yapı gözlenmekle birlikte büyütme oranının artması durumunda yüzey pürüzlülüğünün yanı sıra polimer örneklerinin sıcak baskı ile şekillendirilmesinde çeşitli oryantasyonların meydana geldiği gözlenmiştir.



Şekil 4.35: PP'den hazırlanan filmin 2.000x büyütmeli SEM görüntüsü.



Şekil 4.36: PP'den hazırlanan filmin 10.000x büyütmeli SEM görüntüsü.

4.5. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ

Tez kapsamında hazırlanan ince film kompozit yapıları LbL membranlar ile termoplastik polimerlerden hazırlanan filmlerin yüzey özellikleri ve kimyasal yapısına bağlı olarak hidrofiliteilerinin araştırılması amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve ilgili tüm fotoğraflar Şekil 4.37-Şekil 4.42 aralığında gösterilmiştir. Temas açısı ölçümleri her bir film için orijinal halinden ve UV ozon odası içerisinde 10 dakika bekletme ile hidrofilizasyon sonrası olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Buna göre hazırlanmış LBL kompozit yapıları membranlarda destek tabakası olarak kullanılan ticari NF90 ve NF270'lerin ortalama temas açısı değerleri UV Ozon odasında hidrofilizasyon sonrası sırasıyla ortalama $38,5^\circ$ ve $25,0^\circ$ olarak hesaplanmıştır. NF90 ve NF270 ticari destekleri için temas açısı değerlerinin oldukça düşük olması malzemenin su sever hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir. Ticari destekler arasında NF270'in temas açısı değerinin NF90'dan daha düşük olmasının başlıca

nedeninin bilindiği üzere daha gözenekli yapıya sahip olmasında kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

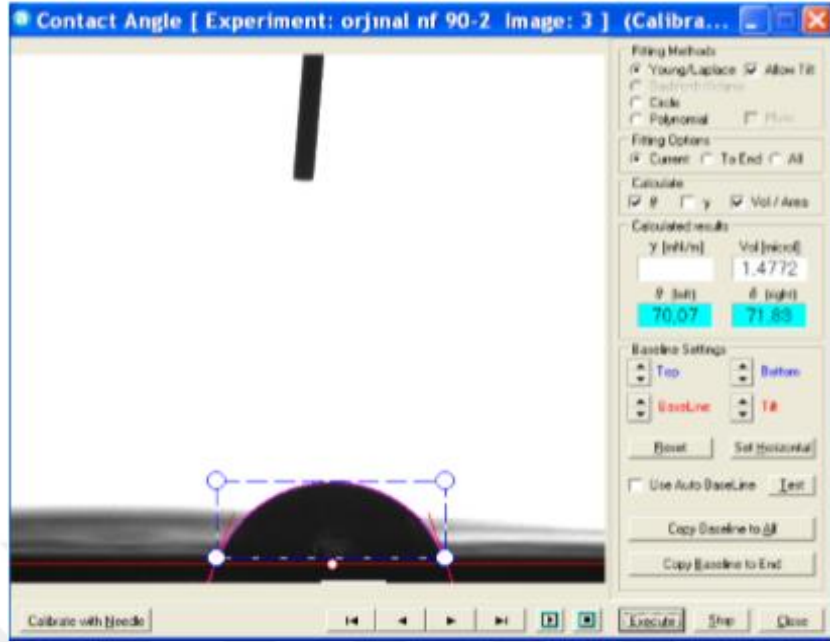
Ticari termoplastik polimerlerden hazırlanan filmlerin hidrofilyasyon sonrası temas açısı değerleri ise Şekil 4.43-Şekil 4.46 aralığında gösterilmiştir. Buna göre polietilenden hazırlanan filmin ortalama temas açısı değeri $53,9^\circ$ iken polipropilenden hazırlanan filmin $82,2^\circ$, PA'dan hazırlanan filmin $77,4^\circ$ ve EVOH'dan hazırlanan ürünün ise $83,8^\circ$ olduğu hesaplanmıştır. Hidrofilyasyon sonrası termoplastik filmlerden hazırlanan temas açısı değerleri oldukça düşük oranda düştüğü tespit edilmiştir. Örneğin hidrofilyasyon öncesi PA ve EVOH'dan hazırlanan filmlerin temas açısı değerleri sırasıyla $90,7^\circ$ ve $88,2^\circ$ iken bu değerler hidrofilyasyon sonrası $83,8^\circ$ 'ye düşmüştür. Ticari termoplastik polimerler içerisinde hidrofilyasyon sonrası en düşük temas açısı değerini PE'nin verdiği tespit edilmiş olup, hidrofilyasyon öncesi PE'nin beklentileri karşılar şekilde apolar yapısından dolayı ortalama $85,4^\circ$ olan temas açısı değerinin belirgin biçimde düştüğü anlamına gelmektedir. Bu durumun açıklamasının temas açısı özelliğini etkileyen parametreler açısından kimyasal yapının önemi kadar filmin morfolojisinin de önemli olduğunu ortaya koymaktadır. PE filmin temas açısı değerinin $53,9^\circ$ olarak hidrofilik bir davranış göstermesinin olası nedeninin hazırlanan filmin morfolojisinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Grubumuzda tamamlanan farklı bir tez kapsamında NF 270 üzerinde PAA/PSS'ten farklı hacimsel oranlarda hazırlanan anyonik harmanların PAH ve PVA ile 60 çift tabakalı hazırlanan kompozit membranların temas açısı değerleri incelenmiştir. Buna göre; hacimce 1:1 oranında PAA-PSS içeren besleme çözeltisinden PVA ve PAH kullanılarak hazırlanan, kendi kendine oluşan aktif tabakaların PAH/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ve PVA/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ortalama temas açısı değerleri birbirlerine çok yakın olarak sırasıyla 23° ve 17° olarak bulunmuştur. Bu sonuç yukarıda ifade edildiği üzere, katyonik polielektrolit olarak PAH'a göre daha yüksek yük yoğunluğuna sahip PVA'nın kullanılması ile yüzeydeki hidrofilik grup sayısının artışına bağlı olarak ortalama temas açısı değerinin düşmesine neden olduğu değerlendirilmiştir. Diğer bir çalışmada, besleme çözeltisinde hacimce $\frac{3}{4}$ oranında PSS ve $\frac{1}{4}$ oranında PAA kullanılan anyonik polielektrolit harmanın PAH ile kompleksleşmesinden hazırlanan PAH/(%75 PSS-%25 PAA)₆₀ filmin ortalama temas açısı değeri 20° olarak tespit edilmiştir [35].

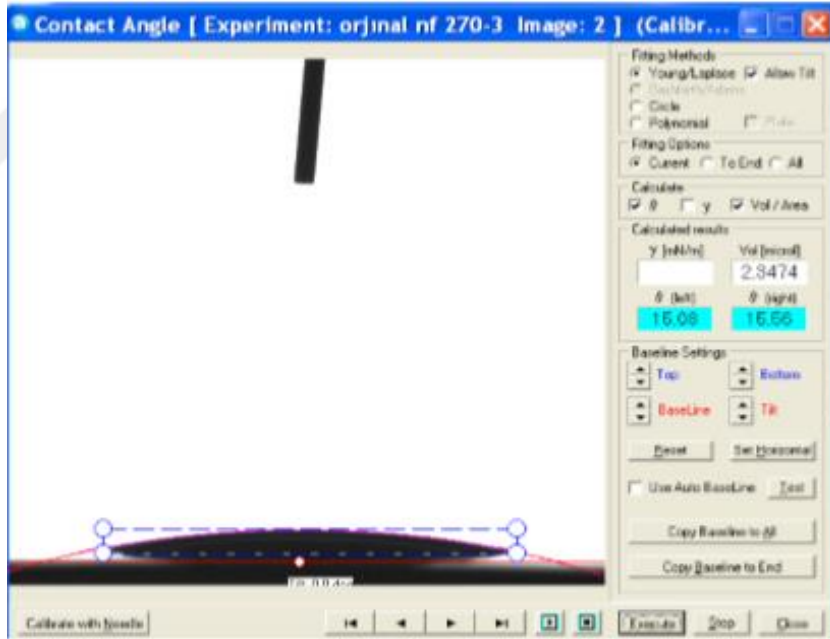
Bir diğer çalışmada, bu kez NF 90 üzerinde PAA/PSS'ten hazırlanan anyonik harmanların PVA ile 60 çift tabakalı hazırlanan kompozit membranların temas açısı değerleri incelenmiştir. Buna

göre hacimce 1:1 oranında PAA-PSS içeren besleme çözeltisinden PVA kullanılarak hazırlanan kendiliğinden bir araya gelen aktif tabakaların PVA/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ortalama temas açısı değeri 45° olarak belirlenmiştir. Bu sonuç yüksek yük yoğunluğuna sahip PVA'nın kullanılması ile yüzeydeki hidrofilik grup sayısının artışına bağlı olarak ortalama temas açısı değerinin düştüğü şeklinde değerlendirilmiştir [35].

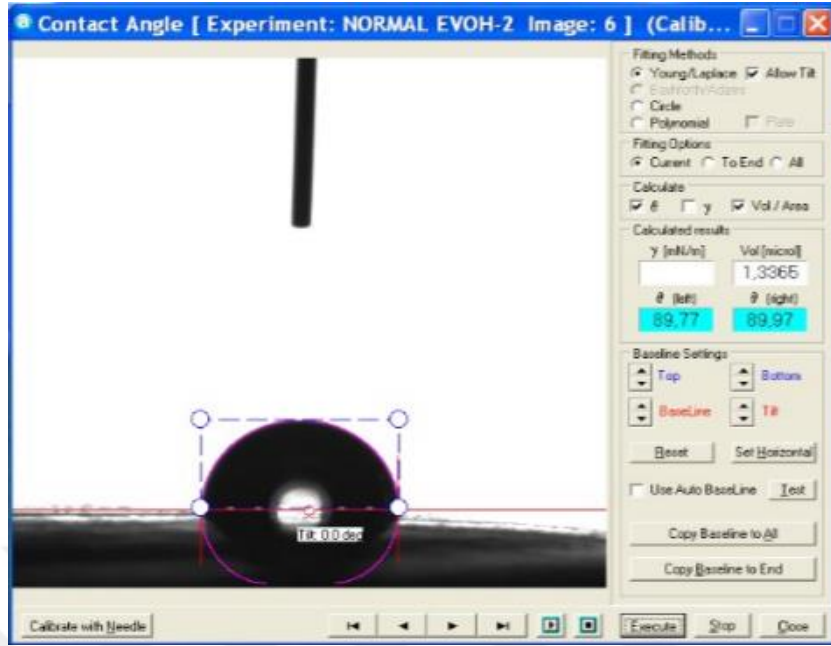




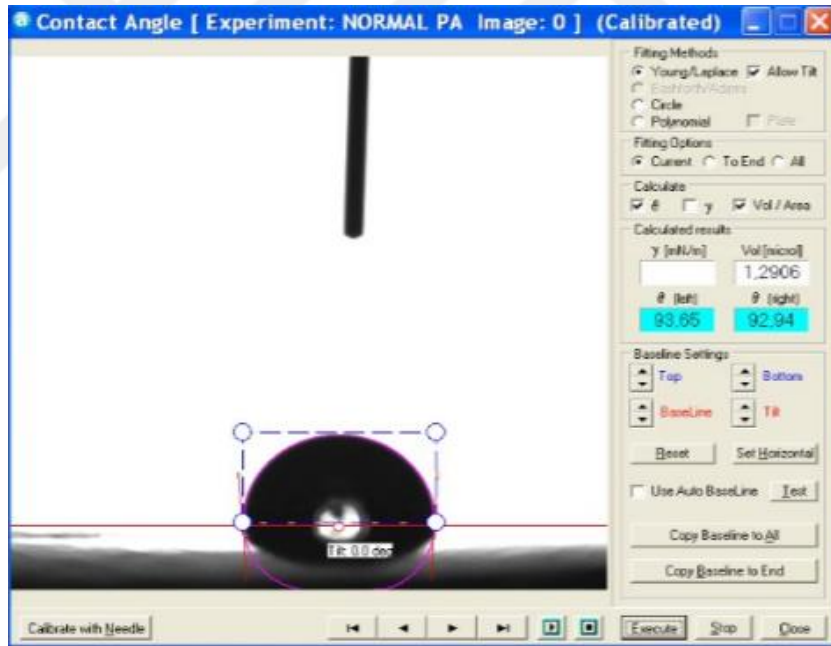
Şekil 4.37: Orijinal NF90 ürününe ait temas açısı görüntüsü.



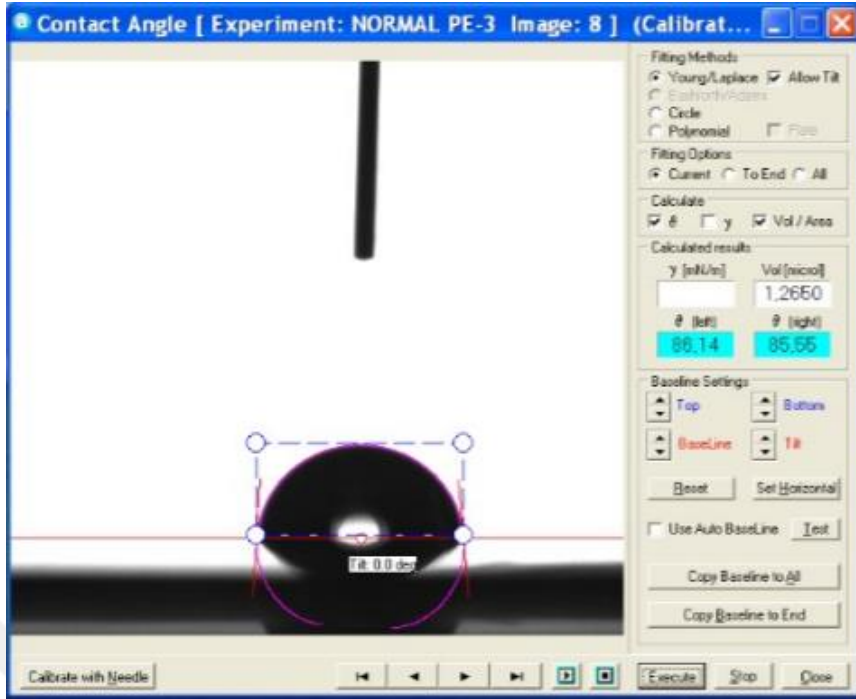
Şekil 4.38: Orijinal NF270 ürününe ait temas açısı görüntüsü.



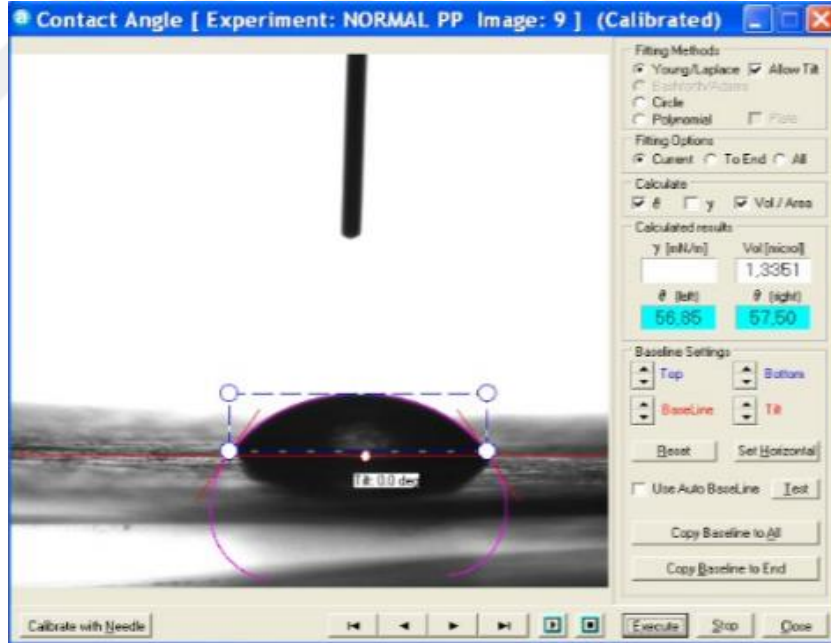
Şekil 4.39: Hazırlanan EVOH membranına ait temas açısı görüntüsü.



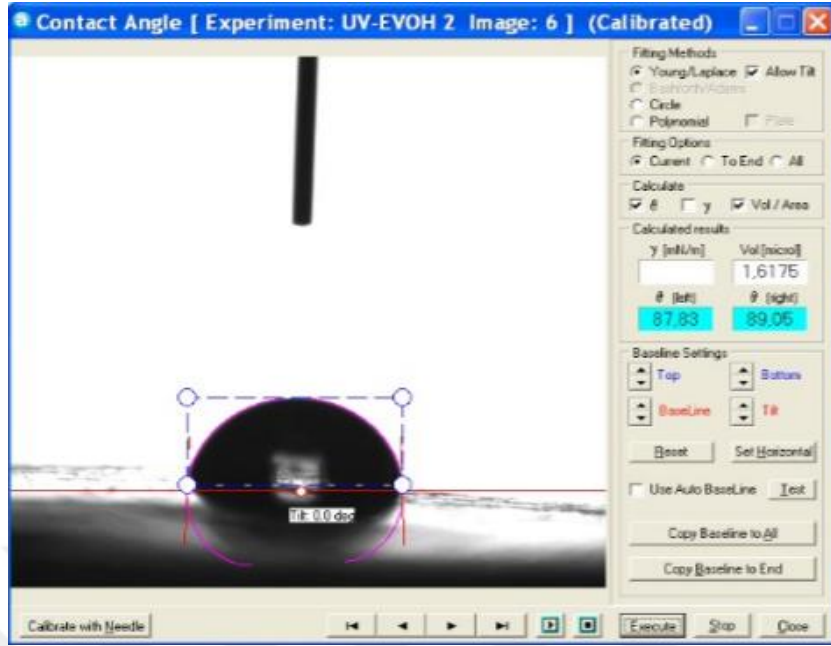
Şekil 4.40: Hazırlanan PA membranına ait temas açısı görüntüsü.



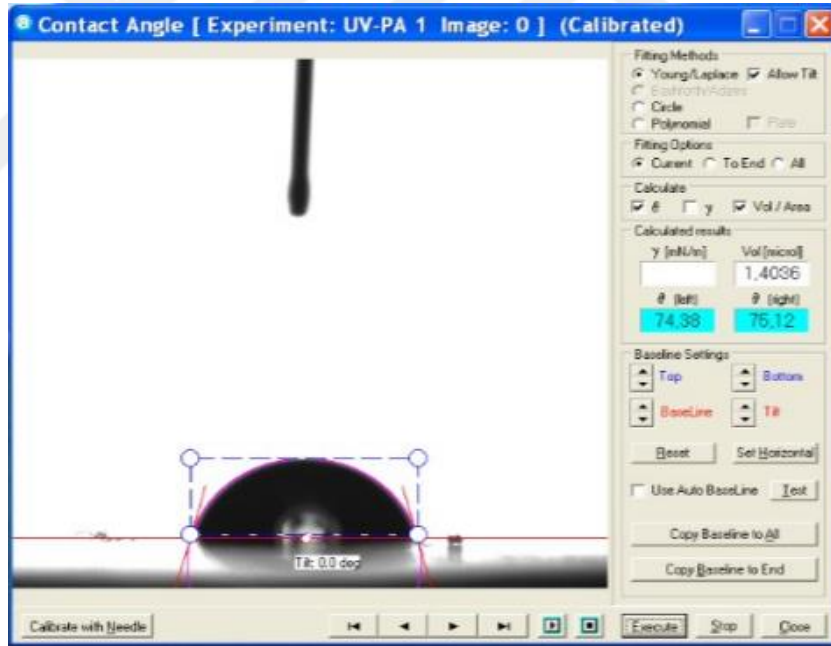
Şekil 4.41: Hazırlanan PE membranına ait temas açısı görüntüsü.



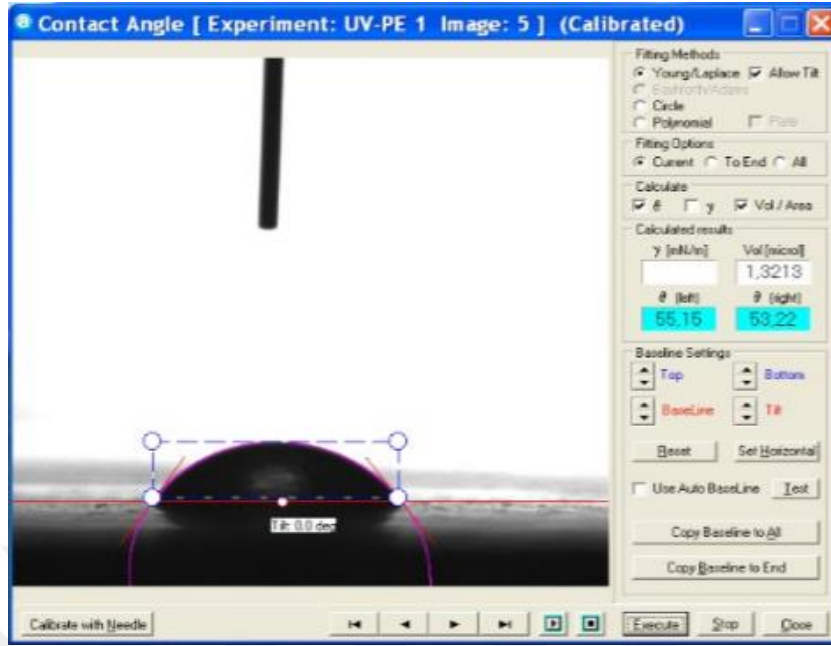
Şekil 4.42: Hazırlanan PP membranına ait temas açısı görüntüsü.



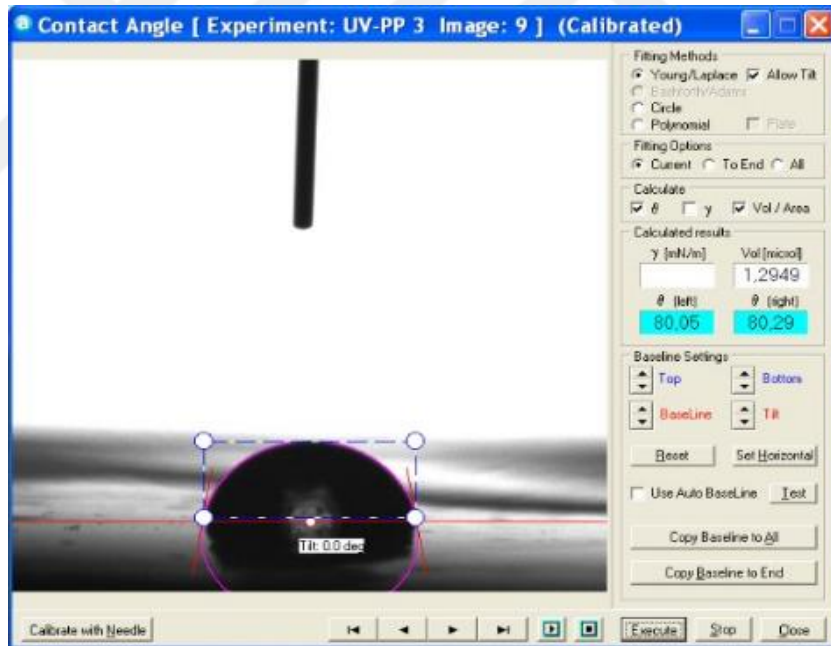
Şekil 4.43: UV sonrası EVOH membranına ait temas açısı görüntüsü.



Şekil 4.44: UV sonrası PA membranına ait temas açısı görüntüsü.



Şekil 4.45: UV sonrası PE membranına ait temas açısı görüntüsü.



Şekil 4.46: UV sonrası PP membranına ait temas açısı görüntüsü.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında nanofiltrasyon uygulamaları için kullanılan membran ve ince filmlere alternatif olarak ticari olarak bulunan ve büyük tüketime sahip polimerlerin kullanılabilirliklerinin incelenmesi ve alternatif olarak LbL çok tabakalı kompozit ürünlerin geliştirilmesine yönelik faaliyetler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, ticari polimerler olarak; polietilen (PE), polipropilen (PP), poliamid (PA), etilen vinil alkol kopolimer (EVOH) kullanılmış, LbL yapılı ürünler için de harman yapılı polielektrolitlerden hazırlanan membranlar tercih edilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan bu ürünlerin yüzey karakterizasyonu amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve ortalama temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, hazırlanan ürünlerin nanofiltrasyon koşullarında performanslarının incelenmesi amacıyla 5 ve 10 bar basınç altında laboratuvar koşullarında bir filtrasyon sistemi kullanılarak membran boyunca difüze olan çıkışın (permeat) akısı ve monovalent/divalent iyonların takibi gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere ek olarak, ticari polimerlerden hazırlanan filmlerin NaCl, MgCl₂ ve CaCl₂ geçirgenlikleri (permeability) diyaliz hücresinde gerçekleştirilerek monovalent ve divalent iyonların ayırım faktörleri hesaplanmıştır. Buna göre, tez kapsamında elde edilen sonuçlar başlıklar halinde aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

DİYALİZ SİSTEMİ GEÇİRGENLİK DEĞERLERİ SONUÇLARI

Tez kapsamında, NF90, NF270 ticari ürünler ile birlikte laboratuvar koşullarında sıcak pres ile PE, PP, PA ve EVOH gibi ticari polimerlerden hazırlanan filmlerin Na⁺, Mg⁺² ve Ca⁺² gibi farklı katyonlar ile Cl⁻ iyonu geçirgenliklerinin analiz edilmesi amacıyla difüzyon hücresi kullanılarak, 1 ve 3 saatlik denemeler yapılmıştır. İlk olarak, 1 saatlik denemede 1M konsantrasyondaki çözeltilerden (NaCl, CaCl₂, MgCl₂) difüzyon hücresinde diğer tarafa transfer olan Na⁺/Ca⁺²/Mg⁺² miktarını bulmak için örnekler alınmıştır. Na⁺ tayininde HPLC analizi kullanılmış, Ca⁺² ve Mg⁺² analizlerinde ise yaş kimya yöntemi kullanılmıştır.

NaCl için yapılan 1 saatlik geçirgenlik deneme sonuçlarına göre ticari termoplastik filmlerden hazırlanan filmlerin geçirgenlik değerleri $2,02 \times 10^{-8}$ ile $5,66 \times 10^{-4}$ gr/cm².sn arasında bulunmuştur. Na⁺ geçişinin en düşük olduğu filmin PP'den hazırlanan ürün olduğu tespit edilmiş olup, PE esaslı film en yüksek geçirgenlik değerini ($5,66 \times 10^{-4}$ gr/cm².sn) göstermiştir. PA ve EVOH esaslı polimerik filmlerin geçirgenlik değerleri ise sırasıyla $1,69 \times 10^{-7}$ gr/cm².sn ve $2,3 \times 10^{-7}$ gr/cm².sn olarak bulunmuştur.

Bir membran ya da polimerik filmin geçirgenlik mekanizmasında iki kriter öne çıkmaktadır [33]. İlki, ayrılması hedeflenen iyonların veya moleküllerin membran malzemesinde çözünmesidir. Diğer parametre ise, çözülmüş olan türlerin polimer matris boyunca difüzyonudur. En düşük geçirgenlik değerine sahip PP esaslı filmlerin diğer filmlere göre apolar yapıda olması, daha hidrofobik özellik göstermesi ve kristalinite değeri nedeniyle en düşük geçirgenlik sonuçlarına ulaşıldığı yorumlanmıştır. Diğer ticari polimerlere göre polar yapısıyla öne çıkan EVOH ve PA'nın geçirgenlik değerleri sırasıyla $2,3 \times 10^{-7}$ gr/cm².sn ve $1,69 \times 10^{-7}$ gr/cm².sn olup temas açısı sonuçlarına göre de EVOH'un daha hidrofilik olmasına bağlı olarak geçirgenlik değerinin daha yüksek olduğu değerlendirilmiştir. Karşılaştırma amacıyla gerçekleştirilen diğer bir çalışmada, NF90 ve NF270 ticari destekler için aynı koşullar altında Na⁺ geçirgenlik değerleri analiz edildiğinde sırasıyla $3,28 \times 10^{-4}$ gr/cm².sn ve $2,97 \times 10^{-4}$ gr/cm².sn değerlerine sahip olduğu görülmüştür. PE hariç diğer örneklere göre, NF90 ve NF270 ticari destekler üzerinde Na⁺ iyonlarının geçiş değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. 1 saatlik ölçüm sonuçlarına göre en düşük Na⁺ iyonu geçirgenlik değerine sahip film polipropilenden hazırlanan ürünün olduğu tespit edilmiş ve bu değer $2,02 \times 10^{-8}$ gr/cm².sn olarak bulunmuştur.

Tuz çözeltisi olarak 1M CaCl₂ çözeltisi kullanılması durumunda yine tez kapsamında hazırlanan filmlerin divalent (iki değerlikli) iyon geçiş özellikleri araştırılmıştır. Diyaliz hücresi kullanılarak 1M CaCl₂ çözeltisinin, PE, PA esaslı filmlerin ve ticari destekler olarak NF90 ve NF270 boyunca difüzyonu irdelenmiştir. 1M CaCl₂'nin 1 saat boyunca ticari NF90 ve NF270 boyunca difüzyonu ile sonuçlanan geçirgenlik değerleri sıralanacak olursa, $5,8 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn ve $7,2 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn olarak bulunmuştur. PE ve PA'dan hazırlanan polimerik filmlerin ise CaCl₂'ye karşı geçirgenlik değerleri sırasıyla $2,9 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn ve $5,8 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, 1 saat sonunda PE'den yapılan filmin CaCl₂ çözeltisinin geçişine diğer filmlere nazaran daha iyi bariyer etki yaptığı görülmüştür. Bu çalışmada, 3 saatlik sonuçlarda da benzer eğilimli sonuçlar elde edilmiştir. Süre uzamasıyla birlikte polimerik filmlerin ve ticari desteklerin Ca⁺² iyon geçirgenliği ciddi anlamda artmıştır. NF90 için elde edilen geçirgenlik değeri difüzyon süresinin 1 saatten 3 saate uzamasıyla birlikte $5,8 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn'den $2,1 \times 10^{-1}$ gr/cm².sn değerine çıkmış, yani 36 kat yükselmiştir. PA için bu yükseliş $5,8 \times 10^{-3}$ gr/cm².sn den $1,74 \times 10^{-1}$ gr/cm².sn değerine çıkmış, yani 30 kat artmıştır. Diğer taraftan, NF270 membran desteği 3 saat süreyle CaCl₂ çözeltisine geçirgenliği artsa dahi, NF90 desteğe göre geçirgenlik değerinin düşüşü dikkat çekici bulunmuştur.

Yine bir divalent tuz çözeltisi olarak 1M MgCl₂ çözeltisi kullanılmasıyla ve 1 saat boyunca difüze olan çözeltilerde Mg⁺² içeriği gözlemlenmiştir. Hazırlanan filmlerin ve ticari desteklerin 1 saat boyunca 1M MgCl₂ çözeltisine geçirgenlikleri incelendiğinde, PA'dan hazırlanan filmin geçirgenlik değerinin 4,2x10⁻² gr/cm².sn iken NF270 için bu değer 2,3x10⁻² gr/cm².sn olduğu görülmüştür. Çalışmanın 1 saatten 3 saate çıkarılması durumunda PE'den hazırlanan filmin MgCl₂ çözeltisine karşı %100 bariyer özellik gösterdiği saptanmıştır. Diğer taraftan, NF90'da düşük oranda da olsa 3 saatlik difüzyon işleminde Mg⁺² iyonlarının geçişine izin vermektedir.

DIYALİZ SİSTEMİNDE İYON UZAKLAŞTIRIMI VE SEÇİMLİLİK SONUÇLARI

Hazırlanan tez kapsamında diyaliz hücresi kullanımı sonrası elde edilen sonuçlarda ulaşılan iyon uzaklaştırım değerleri ve iyonların uzaklaştırım seçicilik değerleri incelenmiştir. Bu kapsamda, monovalent Na⁺ ve divalent Ca⁺² ve Mg⁺²'nin uzaklaştırım yüzdeleri HPLC ve yaş kimya analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Diyaliz sisteminde 1 saat 1M NaCl çözeltisine maruz bırakılan polimerik filmler ve ticari NF desteklerinin Na⁺ iyonu uzaklaştırım yüzdeleri %71,7-%98,6 arasında değişmektedir. En düşük değer, PE esaslı filmde elde edilmiş olup Na⁺ iyonu uzaklaştırım değeri %71,7 olup, NF90 ve NF270 ticari destekleri için bu değer sırasıyla %76,9 ve %79,1 olan uzaklaştırım değerlerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. PE'ye ait Na⁺ uzaklaştırım sonucu bir önceki bölümde bahsedildiği üzere PE esaslı filmin NaCl çözeltisine karşı göstermiş olduğu daha düşük bariyer, diğer bir ifadeyle daha yüksek geçirgenlik sonucuyla uyum göstermektedir. PE gibi yüksek oranda kristalin bir malzemenin, hazırlanan tüm filmler içerisinde Na⁺ uzaklaştırımının düşük olması, dikkat çeken bir sonuç olsa da bu sonucun, özellikle Na⁺ iyonlarının PE filmin gözenek yapısı ile birlikte filmin görece düşük hidrofobitesi ve kalınlığından kaynaklandığı yorumlanmıştır. Polimerik filmler içerisinde en yüksek Na⁺ iyonu uzaklaştırım değerini PP esaslı filmin vermiş olup bu değer %98,6'dır. Bu durum, PP nin hazırlanan tüm filmler içerisinde görece su sevmeyen (hidrofobik) karakterde olması ve su ile ıslanmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, PP'nin kristalin yapısının da etkili olabileceği değerlendirilmiştir. Diğer ticari polimerlerin ise Na⁺ iyonu geçirgenlik değerleri PA için %88,1, EVOH için %83,8 olarak tespit edilmiştir.

Ayrıca divalent iyon olarak Ca⁺² uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalarda yapılmış ve yaş kimya analiziyle difüze olan Ca⁺² miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre divalent iyonların uzaklaştırım değerleri monovalent iyonun uzaklaştırım değerine göre beklenildiği gibi daha yüksek oranda gerçekleşmiş [29] ve %90-%96 aralığında Ca⁺² uzaklaştırım değerleri

görülmüştür. Hazırlanan polimerik filmlerden PE ve PA esaslı filmler için Ca^{+2} uzaklaştırım değerleri sırasıyla %96 ve %92'dir. NF destekler için ise Ca^{+2} uzaklaştırım değerleri sırasıyla %92 ve %90'dır. NF270 ticari ürününün NF90'a göre Ca^{+2} iyonu uzaklaştırım değerinin daha az olması NF270 ticari desteğin NF90 desteğe göre daha gözenekli bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Tek ve iki değerlikli (monovalent, divalent) iyonların uzaklaştırılma değerleri karşılaştırılacak olursa divalent iyonların uzaklaştırım değerlerinin monovalent iyonların uzaklaştırım değerine göre daha yüksek olduğu ve bununda Donnan-Diyaliz etkisinden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır [34]. Polimerik filmlerin CaCl_2 'ye karşı bariyer etkisinin incelenmesinde, difüzyon süresi 1 saatten 3 saate uzatıldığında PE'nin CaCl_2 'ye karşı bariyer etkisini sürdürdüğü, PA esaslı filmlerin ise bariyer etkisini kaybederek 3 saat sonunda Ca^{+2} iyonu uzaklaştırım değeri yaklaşık %20 seviyelerine düştüğü tespit edilmiştir.

Diğer bir divalent tuz olan Mg^{+2} iyonunun uzaklaştırılması yine yaş kimya analiz yöntemiyle belirlenmiştir. PE ve PA esaslı filmler ile ticari NF90 ve NF270 ticari ürünlerin 1 saat süreyle Mg^{+2} iyonu uzaklaştırım değerleri %96-%100 arasında değişmektedir. PE ve NF90 ürünlerinin Mg^{+2} uzaklaştırım değerleri %100 olarak gerçekleşmiş iken PA için bu değer %96, NF270 destek için ise bu değer %98 olarak belirlenmiştir. Difüzyon süresi 3 saate uzatılınca PE esaslı filmin divalent Mg^{+2} iyonunun geçişine izin vermediği ve %100 bariyer etki göstermeye devam ettiği görülmüştür. Buna karşın, NF90 ticari desteğin Mg^{+2} iyonu uzaklaştırım değerinin 3 saat sonra çok az değiştiği ve %98 değerine gerilediği tespit edilmiştir. Bu durum PA esaslı filmde de benzer şekilde gerçekleşmiş olup %96 civarında olan Mg^{+2} iyonu uzaklaştırım yüzdesinin difüzyon süresinin 1 saatten 3 saate çıkarılması durumunda %96'dan %92'ye gerilediği görülmüştür. Nihai olarak değerlendirilecek olursa, tez kapsamında hazırlanan filmlerin, özellikle divalent iyonların uzaklaştırımında %100'e varan bir etkinlik sağladığı ancak PE dışındaki filmlerin 3 saat gibi uzun sayılabilecek difüzyon testlerinde divalent iyon bariyer özelliğini az da olsa kaybetmeye başladığı tespit edilmiştir. Dikkat çekici bir nokta olarak, PE'nin monovalent iyonlara karşı bariyer özelliğinin tüm filmler içerisinde en düşük olmasına rağmen Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi divalent iyonların 1 saat ve 3 saat süreli denemelerinde en iyi bariyer özelliği göstermesi olduğu düşünülmektedir. PP esaslı film ile divalent iyon denemesi yapılmamasının nedeni ise monovalent iyonlara karşı en iyi uzaklaştırım değerini vermiş olması ve divalent iyonlara karşı da yüksek sonuç vermesi beklenmesidir.

Ayrıca tez kapsamında hazırlanan filmlerin ve ticari desteklerin $\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{+2}$ ve $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ iyonlarına ait seçimlilik değerleri, diyaliz hücresinde geçirgenlik sonuçlarından, hesaplanmıştır. Hesaplamalar neticesinde; ticari PE ve PA'dan hazırlanan filmlerin $\alpha(\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2})$ değerleri sırasıyla 14,9 ve 16,8 olarak hesaplanmıştır. Ticari NF desteklerin $\alpha(\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2})$ değerleri ise 0,06-0,3 arasında değişmekte olup ticari NF desteklerin $\alpha(\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2})$ iyon ayırımına ilgisiz oldukları ve bu uygulama için uygun olmadıkları görülmüştür. Divalent iyon olarak Mg^{+2} kullanımında ise PE esaslı filmlerin $\alpha(\text{Na}^+/\text{Mg}^{+2})$ seçimlilik değeri 28,8 olarak önemli artış göstermiş, PA'nın ise bu iyonlara seçimliliği büyük bir düşüşle 1,48 seviyesine gerilemiştir. 0,3 seviyesinde olan NF ticari desteklerin monovalent/divalent ayrımı ise yine oldukça yetersiz olarak değerlendirilmiştir. Bir diğer çalışmada da divalent iyonlardan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının seçimliliği irdelenmiş ve en iyi sonucu PE esaslı film ile NF90 ticari desteğin verdiği görülmüştür. 1 M'lık NaCl , CaCl_2 ve MgCl_2 çözeltilerinin 1 saat süre ile PE, PA ve NF destekler üzerinden yapılan iyon seçimlilik çalışmalarında PE esaslı filmin monovalent ve divalent iyonların ayırma işlemi için en uygun film olduğu belirlenmiş, divalent iyonların ayrılmasında ise tez çalışmasında en yüksek sonucu verse dahi geliştirilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. NF ticari ürünler ise çıkan sonuçlara göre monovalent ve divalent iyonların ayrımı için yeterli bulunmamıştır.

NANOFİLTRASYON PERFORMANS SONUÇLARI

İyon taşınım özelliklerinin incelenmesi için iki farklı yaklaşımla ince filmler hazırlanıp nanofiltrasyon performansları analiz edilmiştir. İlk kısımda, ticari olarak yaygın kullanılan polimerlerden (PE, PP, PA, EVOH), daha sonraki yaklaşımda da ticari NF90 ve NF270 membran destekleri üzerine harman yapılı LbL çok tabakalı kompozit ürünler hazırlanmıştır. NF270 ticari destek tabakası kullanıldığında 1M'lık MgCl_2 çözeltisinin 5 bar basınçtaki akı değeri 20,7 LMH ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) olup, 10 bar basınç altında bu değer 25,4 LMH gerçekleşmiştir. Elde edilen bu değer, özellikle düşük basınç uygulamalarının olduğu nanofiltrasyon uygulamaları için yüksek olarak kabul edilebilecek ve literatür ile uyumlu bir sonuçtur. Ek olarak, basınca bağlı olarak akı değerinin yükselmesi de yine beklenen bir sonuç olarak değerlendirilmiştir.

Polialilamin hidroklorit (PAH), polivinilamin (PVA), poliakrilik asit (PAA) ve polistirensülfonik asit (PSS) harman çözeltilerinden LbL çok tabakalı kaplama yöntemiyle NF90 ile NF270 destek üzerine 60 çift tabakalı kompozit membranlar hazırlanmıştır. Bu ürünlerde; 1M MgCl_2 çözeltisi için akı değeri 5 bar'da 0,94 LMH ile 5,44 LMH arasında

değişirken, 10 bar basınç altında bu değer 1,3-7,1 LMH arasında değişmektedir. Anyonik polielektrolit harmanında 1/1 oranında PAA/PSS'in kullanıldığı kompozit yapılı ürünün akı değeri, eğer NF90 destek tabakası olarak kullanılmış ise 5 bar'da 0,94 LMH iken destek tabakası NF270 olması durumunda bu değer 5,44 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, nanofiltrasyon uygulamasında kullanılacak kompozit yapılı membranın akı değeri üzerine destek tabakası türünün doğrudan etkili olduğunu ve NF270 gibi görece daha gözenekli bir destek tabakası kullanılması durumunda akı değerinin daha yüksek olacağını göstermektedir. NF270 üzerinde geliştirilen harman tabakasında yer alan anyonik polielektrolit harmanının PSS/PAA oranı 3/1 olacak şekilde hazırlanması durumunda da 5 bar'da akı değerinin yaklaşık 2,9 LMH olduğu tespit edilmiştir. Anyonik polielektrolit çözeltilerin harmanında PAA/PSS oranının hacimce 1/3 değerine değiştirilmesiyle akıda gözlenen bu belirgin düşüşün ana nedeninin, nihai LbL ince film kompozisyonundaki PAA'nın oransal olarak azalmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre nihai film kompozisyonunda PAA oranının düşüşüne bağlı olarak akı değerinin düşmesi de beklenen bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Bu durum PAA'nın yapısal konformasyonu nedeniyle yumağımsı yapıda olması ve tabakalar arası suyun geçişine izin verecek boşlukların bulunması ile açıklanabilmektedir. 1M MgCl₂ çözeltisine karşı LbL 60 tabakalı harman yapılı kompozit ürünlerin 5 bar'daki akı değerlerine benzer şekilde 10 bar basınç altında da benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu bağlamda basıncın artışına bağlı olarak akı değeri NF90 üzerinde PVA/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ürünü için 1,3 LMH iken aynı kompozisyonundaki bir filmin NF270 destek üzerine hazırlanması durumunda akı değeri 10 bar'da yaklaşık 7,1 LMH olarak gerçekleştiği görülmüştür.

1M CaCl₂ çözeltisi kullanılarak 5 bar ve 10 bar basınç altında akı değerleri incelenmesi sonuçlarına göre karşılaştırma amacıyla kullanılan herhangi bir kaplama içermeyen ticari NF270 destek tabakasının akı değeri 5 ve 10 bar'da sırasıyla yaklaşık 24,1 LMH ve 28,1 LMH olarak bulunmuştur. Daha önce de belirtildiği üzere basıncın artışına bağlı olarak film membran boyunca transfer olan sıvının miktarının artması beklenmekte olup bu konuda elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur [35]. LbL 60 tabakalı kompozit membranların 1M CaCl₂ çözeltisi kullanılarak yapılan nanofiltrasyon denemelerinde NF90 üzerinde PVA/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ürünü için 5 ve 10 bar basınç altında yapılan çalışmalarda en düşük akı değeri sırasıyla 1,3 LMH ve 1,6 LMH olarak bulunmuştur. En yüksek akı değeri ise NF270 üzerinde yine PAA ve PSS in 1/1 oranında kullanıldığı çözeltilerinden hazırlanan kompozit

ürünlerde görülmüştür. Bu kompozit yapıli membran için 5 ve 10 bar basınç altında elde edilen akı değerleri sırasıyla yaklaşık 6,9 LMH ve 9,3 LMH seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. 60 tabakalı LbL filmlerde, PSS oranının arttırılmasıyla hazırlanan ürünün ise 5 bar basınçta akı değeri 3 LMH olarak tespit edilmiştir. 10 bar'a çıkılması durumunda ise akı değerinin diğer örneklere nazaran çok az arttığı ve 3,11 LMH seviyesine ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu durumun, PSS'nin PAA'ya göre görece daha yüksek yük yoğunluğu nedeniyle destek üzerinde oluşan LbL aktif tabakanın daha yoğun ve su geçişine bariyer etki göstermesinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Bu sonuçlara göre; 1M CaCl₂ çözeltisi kullanıldığında da kaplamasız ticari NF270 desteğin literatür ile uyumlu olacak şekilde en yüksek akı sonuçlarını verdiği, LbL 60 tabakalı harman yapıli ürünlerde anyonik polielektrolit çözeltisinde kullanılan PAA oranının artmasıyla akının arttığı, NF270 üzerinde hazırlanan LbL ince filmli yapıli ürünlerin NF90 üzerinde hazırlananlara göre daha üstün akı değeri sergiledikleri analiz edilmiştir.

Özetle, nanofiltrasyon uygulamasında ticari NF270 destek tabakası için 1M MgCl₂ ve 1M CaCl₂ çözeltilerine karşı 5 ve 10 bar'da elde edilen 20-28 LMH aralığındaki bulunan akı değerleri oldukça yüksek olarak değerlendirilebilir. NF270 üzerine farklı kompozisyonlarda anyonik polielektrolit çözeltilerden hazırlanan harman yapıli ürünlerin akı değerlerinin ise kaplamanın etkisiyle önemli oranda düştüğü ve bu düşüşünde başta polielektrolit çözeltilerin kimyasal yapısına, harman kompozisyonuna, kullanılan destek tabakasının türüne bağlı olduğu görülmüştür. NF koşulları altında NF270 destek tabakası üzerinde (PVA/PAA%50-PSS%50)₆₀'nın kullanılan monovalent/divalent tuz çözeltilerine karşı en yüksek akı değerlerini verdiği ve hem MgCl₂ hem de CaCl₂ çözeltisi için sergilenen akı değerlerinin (5,5 LMH/9,3 LMH) kabul edilebilir ve uygulanabilir seviyede olduğu belirlenmiştir. Ancak akı değerinin yüksek olmasının yanı sıra iyon uzaklaştırım özelliğinin de belli bir seviyede olması gerektiği unutulmamalıdır.

NANOFİLTRASYON SONRASI LBL ÇOK TABAKALI MEMBRANLARDA İYON UZAKLAşTIRIMI

Nanofiltrasyon işlemleri sonrası 1M MgCl₂ çözeltisiyle 5 ve 10 bar basınç altında yapılan denemelerde Mg⁺² iyonu uzaklaştırım değerleri şu şekilde neticelenmiştir. Kullanılan ticari NF270 destek tabakasının 5 bar basınç altında tuz uzaklaştırımı %65,6 iken çalışma basıncının

10 bar'a arttırılması sonucunda Mg^{+2} iyon uzaklaştırma değerinin %55,5 değerine düştüğü tespit edilmiştir. Bu duruma neden olarak, basınç artışına bağlı olarak genelde iyon uzaklaştırımı değerlerinin artması beklense dahi, üzerinde LbL çoklu tabaka içermemesi ve görece gözenekli NF270 destek tabakası boyunca iyonların kompozit yapı boyunca difüzyona zorlanması nedenleriyle Mg^{+2} uzaklaştırımını olumsuz yönde etkileyebileceği şeklinde yorumlanmıştır. NF270 üzerinde PVA/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ LbL çok tabakalı kompozit ürünün 5 bar basınçta Mg^{+2} iyon uzaklaştırım değeri %100 iken uygulanan basıncın 10 bar'a çıkarılması durumunda Mg^{+2} uzaklaştırımının literatür ve beklenenin aksine azaldığı görülmüştür. Benzer bileşendeki polielektrolitlerden hazırlanan filmin NF90 üzerinde gerçekleştirilmesi ve kaplanması durumunda ise Mg^{+2} uzaklaştırım değeri 5 bar ve 10 bar için %87,9 olarak tespit edilmiştir. Diğer bir ifadeyle herhangi bir değişiklik gerçekleşmemiştir. Aynı kompozisyondaki bu iki kompozit ürünün destek tabakasına bağlı olarak basınç artışında NF270 için düşerken, NF90 kullanılması durumunda eşit kalması ise kullanılan destek tabakasının yapısından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Bununla beraber yine NF270 destek üzerine hazırlanan ancak anyonik polielektrolit çözelti kompozisyonunda PSS/PAA 3/1 olan ürünün Mg^{+2} uzaklaştırımı 5 ve 10 bar basınç altında sırasıyla %96 ve %100 olarak gerçekleştiği görülmüştür. LbL ürün kompozisyonunda PSS miktarının artışına bağlı olarak uygulanan basınçtan bağımsız olarak Mg^{+2} iyon uzaklaştırma değerinin yüksek ve ticari uygulamalar için de yeterli olacağı sonucuna varılmıştır.

Diğer bir seri çalışmada 1M $CaCl_2$ çözeltisi kullanılarak 5 bar ve 10 bar basınçta nanofiltrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. NF270 ticari destek üzerinde hazırlanan tüm LbL 60 tabakalı harman yapıları ürünlerin Ca^{+2} iyon uzaklaştırım değerlerinin % 100 olduğu belirlenmiştir. Herhangi bir iyon geçişi görülmemiştir.

SEM ANALİZ SONUÇLARI

Yüzey morfolojisinin incelenmesi amacıyla tez kapsamında hazırlanan ürünlerin ve ticari desteklerin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, ticari destek ürünlerin yanı sıra tezde hazırlanan ticari polimerik filmlerin yüzeyden fotoğraf görüntüleri 2.000x ve 10.000x büyütmede alınmış ve yorumlanmıştır.

2.000x ve 10.000x büyütme fotoğraflarda NF90 kodlu ticari ürün yüzeyi incelendiğinde engebeli ve yüzey üzerinde lif yapılı ağımsı oluşumların bulunduğu tespit edilmiştir. NF270

kodlu ticari ürünün SEM görüntüleri de NF90'a benzer şekilde engebeli ve ipliksi yapılu ağ formasyonundadır. Büyütme oranı 10.000x yapılması durumunda NF270 kodlu ticari ürünün üzerinde iki farklı yapının bulunduğu ve üstteki katmanın yarıklar şeklinde boşluklar içerdiği gözlemlenmiştir. Görüntülerde yarıklar şeklinde boşluk içeren tabakanın ayırım sağlayan aktif tabakaya ait olduğu, alttaki lifimsi yapının da destek tabakasına ait olduğu değerlendirilmiştir.

PE örneği 2.000x ve 10.000x büyütme ile SEM fotoğrafı incelendiğinde tamamen yoğun ve gözeneksiz yapıda olduğu, diğer polimerik filmlere göre yüzey homojenitesinin daha nizami olduğu görülmüştür.

PE'ye benzer şekilde PP'nin de 2.000x büyütme resminde genel olarak homojen ve yoğun yapı gözlenmekle birlikte büyütme oranının artması durumunda yüzey pürüzlülüğünün yanı sıra polimer örneklerinin sıcak baskı ile şekillendirilmesinde çeşitli oryantasyonların meydana geldiği gözlenmiştir.

EVOH'un 2.000x büyütme SEM fotoğrafında hazırlanan örneğin yüzeyinin yoğun ve herhangi bir çatlak/gözenek bulundurmadığı tespit edilirken yüzeye yaklaşarak 10.000x büyütmede alınan fotoğrafta ise yüzeyin oldukça pürüzlü olduğu dikkat çekmiştir. Bu pürüzlülüğün nedeninin, polimerik filmlerin hazırlandığı sıcak pres sisteminde uygulanabilecek maksimum sıcaklığın EVOH'un erime noktasına ancak ulaştığı ve polimerden hazırlanacak eriyiğin, kısmen de olsa erimemiş polimer parçacıkları içerebileceğinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Bilindiği üzere EVOH, fiziksel özelliklerine bağlı olarak 200-210°C derecede erimekte olup 200°C derecede sıcak preste basılan örneğin düşük oranda dahi olsa erimemiş kısımlara da sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Benzer şekilde, diğer bir film olan PA esaslı ürünün 2.000x büyütme SEM fotoğrafında yüzeyin oldukça yoğun ve gözeneksiz olduğu tespit edilmiş olup, polimer matrisinin içerisinde ince fibriller şeklinde oluşumların bulunduğu görülmüştür. Filmin daha yüksek büyütme oranında çekilen fotoğrafında ise fibril yapıların yanı sıra katı halde kalmış bazı oluşumların diğer bir ifadeyle presleme esnasında erimemiş polimerlerin bulunduğu tespit edilmiştir.

TEMAS AÇISI ANALİZ SONUÇLARI

Tez kapsamında hazırlanan ince film kompozit yapılu LbL membranlar ile termoplastik polimerlerden hazırlanan filmlerin yüzey özellikleri ve kimyasal yapısına bağlı olarak

hidrofiliteilerinin araştırılması amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler her bir film için orijinal halinden ve UV ozon odası içerisinde 10 dakika bekletme ile hidrofilizasyon sonrası olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. LbL kompozit yapılı membranlarda destek tabakası olarak kullanılan ticari NF90 ve NF270'lerin ortalama temas açısı değerleri UV ozon odasında hidrofilizasyon sonrası sırasıyla ortalama 38,5° ve 25,0° olarak bulunmuştur. Bu değerlerin oldukça düşük olması malzemenin su sever hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir. NF270'in temas açısı değerinin NF90'dan daha düşük olmasının başlıca nedeninin bilindiği üzere daha gözenekli yapıya sahip olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Ticari termoplastik polimerlerden hazırlanan filmlerin UV ozon odasında hidrofilizasyon sonrası temas açısı değerleri yorumlanacak olursa, PE'den hazırlanan filmin ortalama temas açısı değeri 53,9° iken polipropilenden hazırlanan filmin 82,2°, PA'dan hazırlanan filmin 77,4° ve EVOH'dan hazırlanan ürünün ise 83,8° olduğu belirlenmiştir. Hidrofilizasyon sonrası termoplastik polimerlerden hazırlanan filmlerin temas açısı değerlerinin çok düşük oranda azaldığı belirlenmiştir. Hidrofilizasyon öncesi PA ve EVOH'dan hazırlanan filmlerin temas açısı değerleri sırasıyla 90,7° ve 88,2° iken bu değerler hidrofilizasyon sonrası 77,4°'ye düşmüştür. Ticari polimerler arasında hidrofilizasyon sonrası en düşük temas açısı değerini PE'nin verdiği tespit edilmiş olup, hidrofilizasyon öncesi PE'nin beklentileri karşılar şekilde apolar yapısından dolayı ortalama 85,4° olan temas açısı değerinin belirgin biçimde düştüğü ve 53,9° değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Temas açısı özelliğini etkileyen parametreler açısından kimyasal yapının önemi kadar filmin morfolojisinin de önemli olduğu bu sonuçlar ile birlikte bir kez daha görülmüştür. PE filmin temas açısı değerinin 53,9° olarak hidrofilik bir davranış göstermesinin olası nedenlerinden birinin hazırlanan filmin morfolojisinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Hazırlanan filmler arasında EVOH esaslı olanın temas açısı değerinin en yüksek olması ise EVOH'un yüzeyinin SEM resminden de görüldüğü üzere engebeli olması ve buna bağlı olarak elde edilen temas açısı değerinin beklenenden yüksek olabileceği değerlendirilmiştir.

Diğer bir seri çalışmada ise NF 270 üzerinde PAA/PSS'ten farklı hacimsel oranlarda hazırlanan anyonik harmanların PAH ve PVA ile 60 çift tabakalı hazırlanan kompozit membranların temas açısı değerleri incelenmiştir. Buna göre hacimce 1:1 oranında PAA-PSS içeren besleme çözeltisinden PVA ve PAH kullanılarak hazırlanan, kendi kendine oluşan aktif tabakaların

PAH/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ve PVA/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ortalama temas açısı değerleri birbirlerine çok yakındır ve sonuçlar sırasıyla 23° ve 17° şeklindedir. Bu sonuç yukarıda ifade edildiği üzere, katyonik polielektrolit olarak PAH'a göre daha yüksek yük yoğunluğuna sahip PVA'nın kullanılması ile yüzeydeki hidrofilik grup sayısının artışına bağlı olarak ortalama temas açısı değerinin düşmesine neden olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Diğer bir çalışmada, besleme çözeltisinde hacimce $\frac{3}{4}$ oranında PSS ve $\frac{1}{4}$ oranında PAA kullanılan anyonik polielektrolit harmanın PAH ile kompleksleşmesinden hazırlanan PAH/(%25 PAA-%75 PSS)₆₀ filminin ortalama temas açısı değeri 20° olarak tespit bulunmuştur [35].

Bir diğer çalışmada, NF 90 üzerinde PAA/PSS'ten hazırlanan anyonik harmanların PVA ile 60 çift tabakalı hazırlanmış kompozit membranların temas açısı değerleri incelenmiştir. Buna göre hacimce 1:1 oranında PAA-PSS içeren besleme çözeltisinden PVA kullanılarak hazırlanan kendi kendine oluşan gelen aktif tabakaların PVA/(%50 PAA-%50 PSS)₆₀ ortalama temas açısı değeri 45° olarak belirlenmiştir. Bu sonuç yüksek yük yoğunluğuna sahip PVA'nın kullanılması ile yüzeydeki hidrofilik grup sayısının artışına bağlı olarak ortalama temas açısı değerinin düştüğü şeklinde yorumlanmıştır [35]. Karşılaştırma amacıyla aynı kompozisyondaki LbL tabakasının NF270 destek tabakası üzerindeki temas açısı değeri 17° iken NF90 üzerinde 45° olması da yine kaplama yapılan yüzey ve desteğin önemini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Baker, R. W., & Updated by Staff. (2000). *Membrane technology*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- [2]. Aslan, M. (2016). *Membran Teknolojileri*. Türkiye çevre koruma vakfı, Ankara, ISBN: 978-605-9351-02-7.
- [3]. Madaeni, S. S., Ghaemi, N., & Rajabi, H. (2015). Advances in polymeric membranes for water treatment. In *Advances in membrane technologies for water treatment* (pp. 3-41).
- [4]. Koyuncu, İ. (2001). *Nanofiltrasyon membrantları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [5]. Scott, K. (1995). *Handbook of industrial membranes*. Elsevier
- [6]. Raman, L. P., Cheryna, M., & Rajagopalan, N. (1994). Consider nanofiltration for membrane separations. *Chemical Engineering Progress;(United States)*, 90(3).
- [7]. Drioli, E., & Giorno, L. *Membrane operations: innovative separations and transformations*. 2009.
- [8]. Barlas, H. (2002). *Suların arıtımında ileri teknolojiler. Ders notları*, İÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.
- [9]. Salt, Y., Dinçer, S., Atmaca, M., İnan, A. T., Gül, M. Z., Adıgüzelov, E., ... & Debik, E. (2006). Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri.
- [10]. Lewis, J. Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic by AF Ismail, KC Khulbe, and T. Matsuura. *Chemical Engineering Education*, 52(3), 223.
- [11]. Çetin, B. (2006). *Bakır ve Nikel iyonlarının Hibrit İyon Değişim Elektrodializ Süreci ile Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [12]. Athayde, A. L., Baker, R. W., Daniels, R., Le, M. H., & Ly, J. H. (1997). Pervaporation for wastewater treatment. *Chemtech*, 27(1).
- [13]. Shah, D., Bhattacharyya, D., Ghorpade, A., & Mangum, W. (1999). Pervaporation of pharmaceutical waste streams and synthetic mixtures using water selective membranes. *Environmental progress*, 18(1), 21-29.
- [14]. Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., & Ramakrishna, M. (2004). Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review. *Journal of membrane science*, 241(1), 1-21.
- [15]. Mohammad, A. W., Teow, Y. H., Ang, W. L., Chung, Y. T., Oatley-Radcliffe, D. L., & Hilal, N. (2015). Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, 356, 226-254.

- [16]. Lau, W. J., Ismail, A. F., Misdan, N., & Kassim, M. A. (2012). A recent progress in thin film composite membrane: a review. *Desalination*, 287, 190-199.
- [17]. Huang, Y., Sun, J., Wu, D., & Feng, X. (2018). Layer-by-layer self-assembled chitosan/PAA nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*.
- [18]. Malaisamy, R., Talla-Nwafo, A., & Jones, K. L. (2011). Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions. *Separation and Purification Technology*, 77(3), 367-374.
- [19]. Chen, Q., Yu, P., Huang, W., Yu, S., Liu, M., & Gao, C. (2015). High-flux composite hollow fiber nanofiltration membranes fabricated through layer-by-layer deposition of oppositely charged crosslinked polyelectrolytes for dye removal. *Journal of Membrane Science*, 492, 312-321.
- [20]. Setiawan, L., Shi, L., & Wang, R. (2014). Dual layer composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening. *Polymer*, 55(6), 1367-1374.
- [21]. Lin, Z., Zhang, Q., Qu, Y., Chen, M., Soyekwo, F., Lin, C., ... & Liu, Q. (2017). LBL assembled polyelectrolyte nanofiltration membranes with tunable surface charges and high permeation by employing a nanosheet sacrificial layer. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(28), 14819-14827.
- [22]. Beşergil, B. (2008). *Polimer kimyası*. Gazi Kitabevi.
- [23]. Pelin, C. E., Fıcaı, A., Andronescu, E., Stefan, A., & Pelin, G. Recycling And Reusing Polyamide 6 Extruded Waste Products To Manufacture Carbon Fiber Based Composites.
- [24]. Chow, E. (2009). An update on the development of TIF mulching films. In *Proc. 2009 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions*. <http://www.mbao.org/2009/Proceedings/050ChowEMBAO2009.pdf>. Accessed: March (Vol. 18, p. 2012).
- [25]. Mondal, S., & Wickramasinghe, S. R. (2008). Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 322(1), 162-170.
- [26]. Mänttari, M., Pekuri, T., & Nyström, M. (2004). NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science*, 242(1-2), 107-116.
- [27]. Koski, E. (1992). *U.S. Patent No. 5,164,047*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [28]. Qiu, C., Qi, S., & Tang, C. Y. (2011). Synthesis of high flux forward osmosis membranes by chemically crosslinked layer-by-layer polyelectrolytes. *Journal of Membrane Science*, 381(1-2), 74-80.
- [29]. Toutianoush, A., Jin, W., Deligöz, H., & Tieke, B. (2005). Polyelectrolyte multilayer membranes for desalination of aqueous salt solutions and seawater under reverse osmosis conditions. *Applied surface science*, 246(4), 437-443.

- [30]. Vig, J. R. (1985). UV/ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(3), 1027-1034.
- [31]. Yarbrough, J. C., Rolland, J. P., DeSimone, J. M., Callow, M. E., Finlay, J. A., & Callow, J. A. (2006). Contact angle analysis, surface dynamics, and biofouling characteristics of cross-linkable, random perfluoropolyether-based graft terpolymers. *Macromolecules*, 39(7), 2521-2528.
- [32]. Aygen, C., & Balık, S. (2005). Işıklı Gölü ve Kaynaklarının (Çivril-Denizli) Crustacea Faunası. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 22(3-4), 371-375.
- [33]. Nunes, S. P., & Peinemann, K. V. (Eds.). (2006). *Membrane technology: in the chemical industry*. John Wiley & Sons.
- [34]. Davis, T. A., Wu, J. S., & Baker, B. L. (1971). Use of the donnan equilibrium principle to concentrate uranyl ions by an ion-exchange membrane process. *AIChE Journal*, 17(4), 1006-1008.
- [35]. Ergün O, A., 2017, *Lbl ince film membranların ters osmoz performanslarının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Serkan ACAR
Doğum Yeri	Bakırköy
Doğum Tarihi	21.08.1986
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0530 824 99 47
E-Posta Adresi	serkan.acar@ozlerplastik.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	02.07.2009

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Kimyasal Teknolojiler