

**FAZ DÖNÜŞÜM PROSESİYLE ASİMETRİK
POLİMER MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

Atilla EVCİN

Danışman : Prof. Dr. Osman TUTKUN

Temmuz 1996

YÜKSEK LİSANS TEZİ

47632

Atilla EVCİN 'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Faz Dönüşüm Prosesiyle Asimetrik Polimer Membranların Hazırlanması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

13.07.1996

Üye (Danışman) : Prof. Dr. Osman TUTKUN

Üye : Doç. Dr. Veli Kemal CEYLAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Osman ŞAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 15...07...1996... gün
ve 96...4.../24... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ö. Faruk EMRULLAHOĞLU

Enstitü Müdür V.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FAZ DÖNÜŞÜM PROSESİYLE ASİMETRİK
POLİMER MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜH. ATILLA EVCİN**

Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Osman TUTKUN

TEMMUZ 1996

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FAZ DÖNÜŞÜM PROSESİYLE ASİMETRİK
POLİMER MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜH. ATILLA EVCİN**

Anabilim Dalı : KİMYA

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Osman TUTKUN
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Veli Kemal CEYLAN
Yrd. Doç. Dr. Osman ŞAN**

TEMMUZ 1996

ÖNSÖZ

Bana bu konuda çalışma imkanı veren danışmanım Sayın Prof. Dr. Osman TUTKUN 'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarımnda desteğini gördüğüm Prof. Dr. Ö.Faruk EMRULLAHOĞLU 'na, yardımlarını esirgemeyen öğretim görevlisi Ahmet HELVACI, araştırma görevlisi Serhat BAŞPINAR ve eşim Olcay EVCİN 'e teşekkür ederim.

1996, Atilla EVCİN



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM I GENEL BİLGİLER	
1.1 Giriş	1
1.2. Membranlar	1
1.2.1. Membranların sınıflandırılması	1
1.2.2. Membranlarda ayırma işlem ve mekanizması	5
1.2.3. Membran modülleri	10
1.2.4. Membran prosesleri	14
1.2.5. Membran yapım malzemeleri	22
1.2.6. Simetrik membran üretim metodları	22
1.2.6.1. Çözelti dökümü	22
1.2.6.2. Polimer eriyiğin preslenmesi	23
1.2.6.3. Işınlama	24
1.2.6.4. Gerdirme	25
1.2.6.5. Template leaching	25
1.2.7. Asimetrik membran üretim metodları	26
1.2.7.1. Termal jelleşmeyle polimer çökeltme	27
1.2.7.2. Çözücü buharlaştırmayla polimer çökeltme	28
1.2.7.3. Su buharının emilmesiyle veya non-solvent banyoya daldırmayla polimer çökeltme	30
1.2.8. Kompozit membranlar	33
1.2.9. Membran hazırlamak için optimum polimer seçimi	33
BÖLÜM II DENEYSEL ÇALIŞMALAR	
2.1. Deneysel Metod.	36
2.2. Deneyde Kullanılan Malzemeler	36
2.3. Membran Morfolojisi	37
2.3.1. Polimer ve polimer konsantrasyonu	37
2.3.2. Çözücü	38
2.3.3. Döküm çözeltilerine katkı maddesi	39
2.3.4. Buharlaştırma süresi	41

2.3.5. Çökeltme metodu	41
2.3.6. Koagülasyon banyo sıcaklık ve bileşimi	42
2.4. Membran Hazırlama	43

BÖLÜM III DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

3.1. Giriş	46
3.2. Polimer Cinsi ve Polimer Konsantrasyonunun Membran Yapısına Etkileri	46
3.3. Çözücülerin Membran Yapısına Etkileri	50
3.4. Döküm Çözeltisine katkıların Membran Yapısına Etkileri	50
3.5. Buharlaştırma Süresinin Membran Yapısına Etkileri	57
3.6. Çökeltme Yönteminin Membran Yapısına etkileri	57
3.7. Koagülasyon Banyo Sıcaklık ve Bileşiminin Membran Yapısına Etkileri	57

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
-----------------------------	----

KAYNAKLAR	65
------------------	----

ÖZGEÇMİŞ	67
-----------------	----

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Fazlarına göre membranların sınıflandırılması	2
Şekil 1.2. Gözenekliliklerine göre membranların sınıflandırılması	2
Şekil 1.3. Yapılarına göre membranların sınıflandırılması	3
Şekil 1.4. Şematik olarak simetrik membranların gösterimi	3
Şekil 1.5. Şematik olarak asimetrik membranların gösterimi	3
Şekil 1.6. Membranın alt ve üst kısmının SEM fotoğrafı	4
Şekil 1.7. Şematik olarak kompozit membranların gösterimi	5
Şekil 1.8. Besleme bileşimine karşılık kütle akısı ve selektivite grafiği	9
Şekil 1.9. Levha çerçeve modülü	10
Şekil 1.10. Spiral sarımlı modül	11
Şekil 1.11. Kapiler modül	11
Şekil 1.12. Hollow fiber modül	12
Şekil 1.13. Tübüler modül	13
Şekil 1.14. Membran endüstrilerinin ülkesel dağılımı	19
Şekil 1.15. Membran pazarının ülkesel dağılımı	20
Şekil 1.16. Simetrik membranların üretim metodları	22
Şekil 1.17. Tipik bir doktor bıçağının görünümü	23
Şekil 1.18. Sıcak membran preslemede kullanılan laboratuvar presi	24
Şekil 1.19. Etching banyosu	25
Şekil 1.20. Termal jelleşmedeki soğuma faz diyagramı	27
Şekil 1.21. Termal jelleşmeyle hazırlanan membran akım şeması	28
Şekil 1.22. Çözücü buharlaştırmayla hazırlanan gözenekli membran faz	

diyagramı	29
Şekil 1.23. Su emme ile hazırlanan membran faz diyagramı	31
Şekil 2.1. Laboratuvarda polimer filminin çekilmesi	44
Şekil 2.2. Non-solvent banyonun görünüşü	44
Şekil 3.1. Üç farklı polimer-çözücü sisteminin suda çökeltmeleri sonucu elde edilen membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları	48
Şekil 3.2. Farklı bileşimlerdeki PAN 'ın DMSO 'daki çözeltisinden hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları	49
Şekil 3.3. Farklı çözücülerdeki PVDF çözeltisinden hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları	52
Şekil 3.4. (3.75 gr CA + 18 cc Aseton) karışımına katılan farklı miktarlardaki formamidden hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları	54
Şekil 3.5. % 15 PVDF içeren çözeltiye farklı molekül ağırlığındaki PEG katılmasıyla hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları	55
Şekil 3.6. CA polimer çözeltisine inorganik tuz katılmasıyla hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları	56
Şekil 3.7. Farklı buharlaştırma sürelerinde hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları	59
Şekil 3.8. CA polimerinin farklı çökeltme metodlarıyla hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları	61
Şekil 3.9. % 8 PAN çözeltisinin farklı koagülasyon banyo sıcaklıklarında hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları	62
Şekil 3.10. PVDF polimer çözeltisinin farklı koagülasyon banyolarında hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları	63

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Farklı polimer membranların O ₂ çözünürlük katsayısı S, difüzyon katsayıları D ve geçirgenlik katsayıları P	7
Tablo 1.2. Farklı polimer membranların CO ₂ çözünürlük katsayısı S, difüzyon katsayıları D ve geçirgenlik katsayıları P	7
Tablo 1.3. Farklı polimer membranların gaz geçirgenlik katsayıları	8
Tablo 1.4. 21 °C' de CA membranların gaz geçirgenlikleri	8
Tablo 1.5. Membranlarda sahip olması istenilen özellikler	9
Tablo 1.6. Membran proseslerinde kullanılacak membran modüllerinin uygunlukları	13
Tablo 1.7. Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri	15
Tablo 1.8. Üretim metodlarına göre membran prosesleri	16
Tablo 1.9. Membran tipine göre membran proseslerinin rolü	17
Tablo 1.10. Sentetik membranların teknik özellikleri	18
Tablo 1.11. Proseslerde kullanılan membranlarda karşılaşılan problemler ve çözümleri	21
Tablo 1.12. Tanecik çapına göre kullanılan membran prosesleri	21
Tablo 1.13. Faz dönüşüm metodunun üretim aşamaları	26
Tablo 1.14. Buharlaştırma zamanıyla döküm çözeltisinin ağırlığı ve kalınlığının değişimi	30
Tablo 1.15. Faz dönüşüm membranlarının son kullanım karakteristikleri ve proses üzerine döküm çözeltisindeki değişkenlerin etkileri	35
Tablo 2.1. PAN membranların formülasyonu	38
Tablo 2.2. Farklı polimerlere ait benzer şartlardaki membran formülasyonu	38
Tablo 2.3. % 15 PVDF polimerinin çeşitli çözücülerdeki membran formülasyonu	39
Tablo 2.4. CA polimeri için membran formülasyonu	39

Tablo 2.5. % 15 PVDF çözeltisine katılan farklı molekül ağırlığındaki PEG 'den elde edilen membranların formülasyonu.	40
Tablo 2.6. CA polimer çözeltisine farklı inorganik katkı katılmasıyla elde edilen membranların formülasyonu	40
Tablo 2.7. CA polimer çözeltisinin farklı buharlaştırma süresinde elde edilen membran formülasyonu	41
Tablo 2.8. CA polimerinin aseton + formamiddeki çözeltilerinin çeşitli çökeltme metodları ile elde edilen membran formülasyonu	42
Tablo 2.9. % 8 PAN polimer çözeltisinin farklı koagülasyon ortamlarında elde edilen membranların formülasyonu	42
Tablo 2.10. PVDF polimer çözeltisinin farklı koagülasyon ortamındaki elde edilen membranlarının formülasyonu	43

ÖZET

Membran, Avrupa Membran Bilim ve Teknoloji Derneği tarafından maddenin fazlar arasındaki transferine aktif veya pasif bir engel olarak hareket eden ve iki fazı ayıran bir ara faz olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda membranlar ve membran prosesleri ticari öneme sahip endüstriyel ürünler olmuşlardır. Günümüzde membranlar deniz suyundan içilebilir su eldesinde, endüstriyel atıkların işlenmesinde, gazlardan hidrojenin geri kazanımında, kimya endüstrisindeki moleküler çözeltilerin saflaştırılmalarında, konsantrasyon haline getirilmelerinde, ya da fraksiyonlarına ayrılmalarında kullanılmaktadır.

Asimetrik membranlar gözenekli madde üzerine desteklenmiş mikrogözenekli ya da gözeneksiz yarı geçirgen tabakaya sahiptir. Polimer çökeltmesi ya da çözelti çökeltmesi diye bilinen faz dönüşümü en önemli asimetrik membran hazırlama metodudur. Üç farklı teknik faz dönüşümüyle sentetik polimerik membranların hazırlanması için kullanılır.

Bu çalışmada, membranlar deneysel olarak üç farklı polimerden hazırlanmıştır. Selüloz asetat, poliviniliden florür ve poliakrilonitril. DMSO, DMAC, DMF, NMP ve aseton döküm çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır. Lityumklorür, formamid, üre, magnezyum perklorat, PEG-400 ve PEG 35000 gibi bazı katkılar döküm çözeltilerinde kullanılmıştır. Polimer çözeltisi bir bıçakla cam yüzey üzerine oda sıcaklığında dökülmüştür. 20°C ile 50°C arasındaki hava sıcaklığında 10 ve 180 saniye aralığındaki değişen sürelerin sonunda levha yüzeyi -10 ile 90°C arasında değişen sıcaklıklardaki koagülasyon banyolarına daldırılmıştır.

Deneysel çalışmada membran morfolojisi ile döküm çözeltisi bileşimi, buharlaştırma ve koagülasyon ortamı gibi bazı membran parametrelerindeki ilişki incelenmiştir. Membranların morfolojisi taramalı electron mikroskop (SEM : scanning electron microscopy) kullanılarak incelenmiştir.

SUMMARY

A membrane has been defined by the European Society of Membrane Science and Technology as an intervening phase, separating two phase and/or acting as an active or passive barrier to the transport of matter between phases. In recent years membranes and membrane processes have become industrial products of substantial technical and commercial importance. Membranes are used today to produce potable water from seawater, to treat industrial effluents, to recover hydrogen from off gases, or to fractionate, concentrate and purify molecular solutions in the chemical industry.

Asymmetric membranes have a thin, finely microporous or dense permselective layer supported on a more open porous substrate. Phase inversion, also known as solution precipitation or polymer precipitation is the most important asymmetric membrane preparation method. Three different techniques are generally used for the preparation of the synthetic polymeric membranes by phase inversion.

In this study, membranes are prepared from the three different polymers ; that is cellulose acetate, polyvinylidene fluoride, polyacrylonitrile. DMSO, DMAc, DMF, NMP and acetone served as solvents for the preparation of the casting solution. Some additives such as lithium chloride, formamide, urea, magnesium perchlorate, PEG400 and PEG35000 were used in the casting solution . Polymer solutions were cast at room temperature on a glass plate with a knife. After exposure in air at temperature ranging from 20 to 50°C for a period varying between 10 and 180 seconds, the plate was immersed in the coagulation bath which varried between -10 and 90°C.

The morphology of membranes were investigated in relation some preparation variables such as casting solution composition, evaporation conditions and coagulations conditions. Morphology of the membranes was examined with a scanning electron microscope (SEM).

BÖLÜM I

GENEL BİLGİLER

1.1. GİRİŞ

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz gibi membran proseslerinde kullanılan günümüz membranlarının çoğunluğu asimetrik ve simetrik mikrogözenekli yapıdadır. Endüstriyel uygulamalarda asimetrik membranlar çok yüksek akışlarda hemen hemen tamamen simetrik membranların yerini alır. Asimetrik membranlar daha gözenekli destek üzerine oldukça ince ve gözeneksiz (dense) ayırıcı aktif tabakayla kaplanırlar [11]. Membranların yapıları, fonksiyonları ve üretim metodları önemli ölçüde farklıdır. Asimetrik yapı Loeb-Sourirajan tekniği olarak bilinen [11], Loeb ve Sourirajan'ın hazırladığı ilk yüksek akışlı, asimetrik ters osmoz membranlarına kadar ticari öneme sahip değildi. Loeb-Sourirajan'ın çalışması membran teknolojisinde kritik bir buluş olmuştur. Asimetrik membranların hazırlama metodları ve özelliklerindeki gelişmeler taramalı elektron mikroskopun (SEM) 1960' lardan sonra önem kazanması ile hızlanmıştır. SEM' in kullanımı yapısal değişiklik etkilerinin kolayca anlaşılmasına imkan vermiştir.

Temel olarak tüm polimerik membranların büyük çoğunluğu faz dönüşüm prosesi yardımıyla üretilir. Bu proses iki veya çok bileşiğin polimer çözeltisinin katı ve sıvı iki fazlı sistemde değişimini inceler. Burada katı, polimerce zengin faz olup membran yapısını oluşturur buna mukabil sıvı ise polimerce zayıf membran gözenegini oluşturan fazdır.

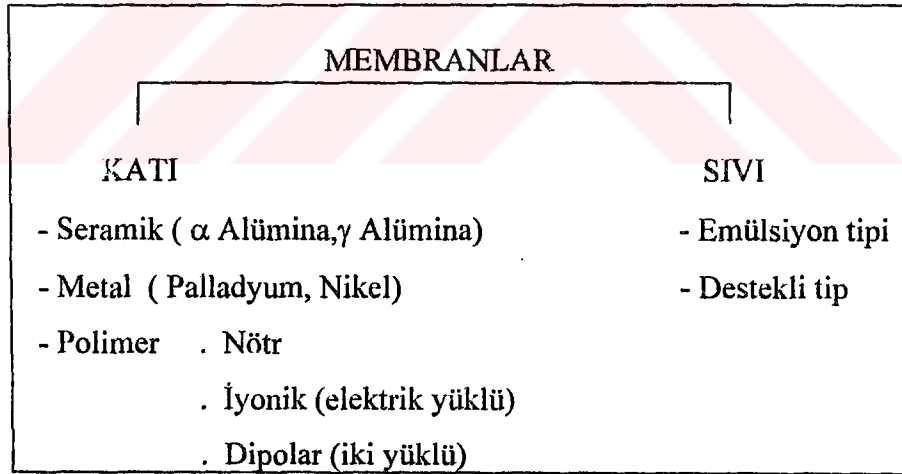
Yapılan deneyler ve elektron mikroskop incelemeleri membran morfolojisi üzerine çözücü, polimer, katkı maddeleri, döküm çözeltilerinin bileşimlerinin, koagülasyon ortamının etkilerinin olduğunu göstermiştir.

1.2. MEMBRANLAR

Membranları, bazı molekül veya iyonların geçişine müsaade eden yarı geçirgen zar olarak kabul edebiliriz [1]. Membranlar bazı molekül veya iyonların geçişini kısıtlamazken, bazılarının geçişini kısıtlamasıyla moleküler ayırımı gerçekleştirir [2]. Avrupa Membran Bilim ve Teknoloji Derneği'nin tanımlamasına göre membranlar, fazlardaki maddelerin taşınımı için iki faz arasında engel olarak düşünülmüştür [3]. Membranları çeşitli şekilde sınıflandırmak mümkündür. Membranlar yapılarına, fazlarına, gözenekliliklerine ve izotropisine göre sınıflandırılabilir [1].

1.2.1. Membranların Sınıflandırılması

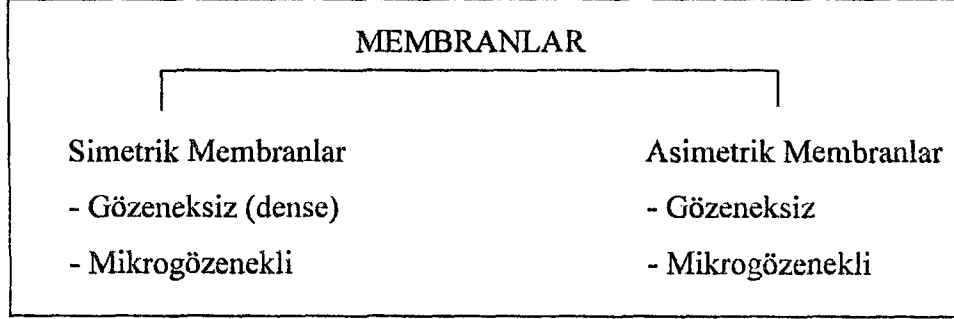
Fazlarına, yapılarına ve gözenekliliklerine göre sınıflandırılan membranlar (Şekil 1.1-3)'te verilmiştir.



Şekil 1.1. Fazlarına göre Membranların sınıflandırılması [4]

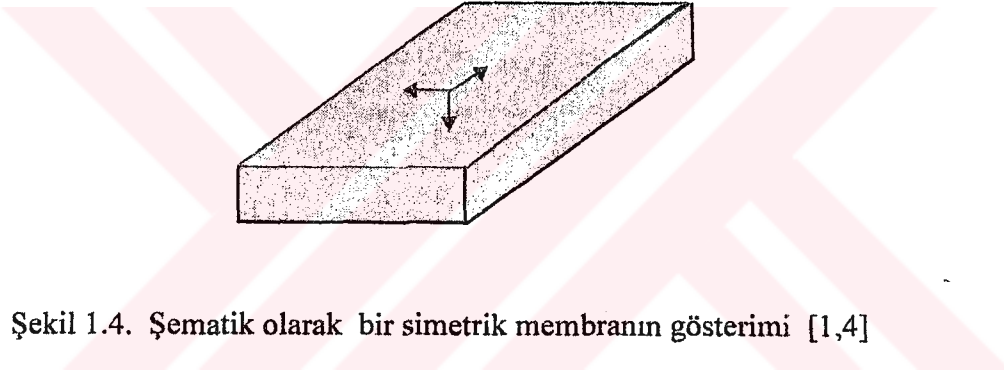
$\phi_{\text{pore}} < 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$	Gözeneksiz membran
$1 \text{ nm} \leq \phi_{\text{pore}} \leq 50 \text{ nm}$	Mikrogözenekli membran
$\phi_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$	Gözenekli membran

Şekil 1.2. Gözenekliliklerine göre Membranların Sınıflandırılması [4]



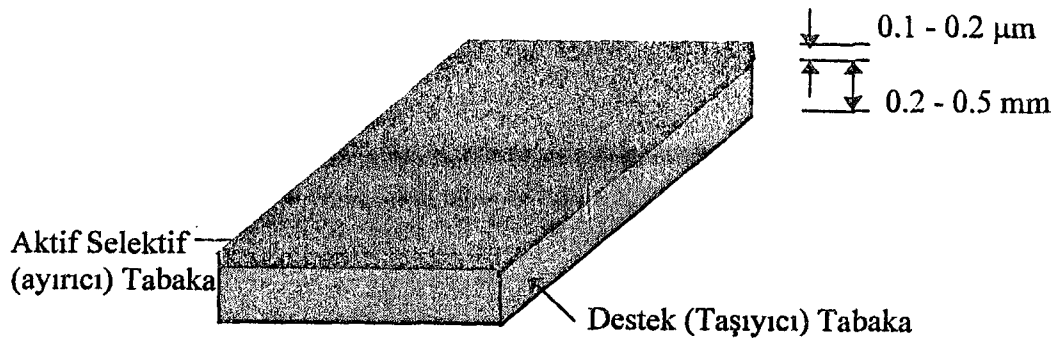
Şekil 1.3. Yapılarına göre Membranların Sınıflandırılması [4]

Simetrik membran, (Şekil 1.4)'te görüldüğü gibi membran yapısının doğrultuyla değişmediği durumdaki (izotropik halde) membran şeklidir [1,4].



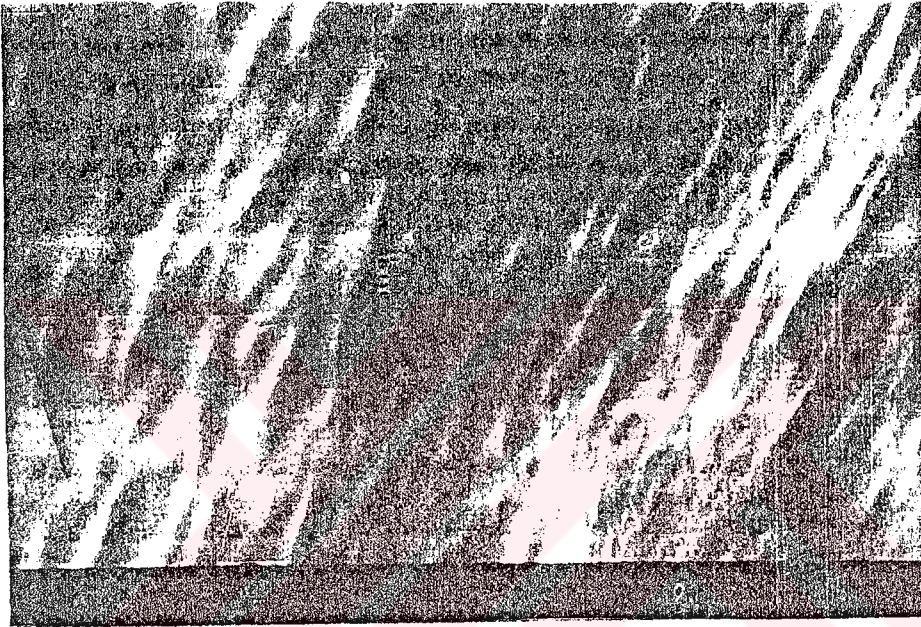
Şekil 1.4. Şematik olarak bir simetrik membranın gösterimi [1,4]

Asimetrik membran, (Şekil 1.5)'te görüldüğü gibi membran yapısının doğrultuyla değiştiği durumdaki membran tipidir [1, 4].

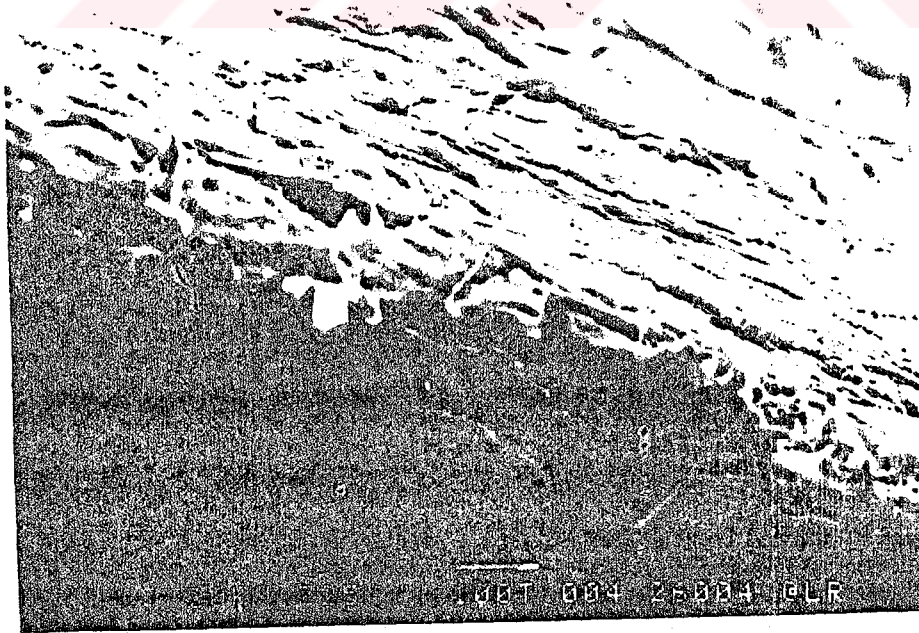


Şekil 1.5. Şematik olarak bir asimetrik membranın gösterimi [4]

Asimetrik membranlar ayırıcı aktif tabaka ve gözenekli destek tabakasından oluşur. Membranın dış kabuğundaki gözeneksiz ayırıcı tabaka, gözenekli taşıyıcı tabaka tarafından desteklenmiştir [5]. Ayırıcı tabaka taşınım özellikleriyle yakından ilgili olup yaklaşık 0.1 - 1 μm kalınlığındadır. Destek tabakası ise ayırma üzerinde bir etkisi olmamasına rağmen membran mukavemetini sağlar ve yaklaşık 200 - 500 μm kalınlığındadır [6]. Tipik bir membranın alt ve üst kısımlarının SEM fotoğrafı



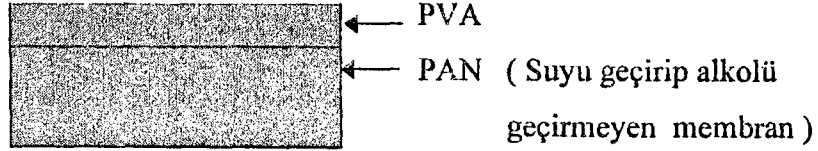
(a)



(b)

Şekil 1.6. Membranın üst (a) ve alt (b) tarafının SEM fotoğrafı.

(Şekil 1.6) 'da görülmektedir. Kompozit membran, selektif ayırıcı tabaka ile destek tabakasının iki farklı malzemeden yapıldığı membran şekli olup, tipik bir kompozit membran (Şekil 1.7) 'de görülmektedir [1,4].



Şekil 1.7. Şematik olarak kompozit membranın gösterimi [1].

Diğer yapılarına göre de membranları sınıflandırmak mümkündür. Membran fazının homojenliğine göre homojen ve heterojen membranlar olarak sınıflandırılabilirler. Homojen membranlar membran yüzeyine paralel ve dikey olarak homojenlik gösterirler. PDMS gibi bir membran tipik homojen bir membrandır ve gaz ayırma proseslerinde kullanılır. Diğer bir deyişle heterojen membranlar heterojen yapıya sahiptirler [7].

1.2.2. Membranlarda Ayırma İşlemi ve Mekanizması

Ayırma faktörü, esasen bütün hallerde hem çözünürlük (sorpsiyon) hem de difüzyon (mobilité) faktörlerine dayanmaktadır. Difüzyon, selektivitesi en küçük molekülleri tercih etmekte buna mukabil sorpsiyon (çözünürlük) ise yoğunlaşabilir moleküllü tercih etmektedir [1].

Polimer maddeleri için karakteristik olan sorpsiyon (çözünürlük) terimi inorganik madde, metal ve sıvıların adsorpsiyon ve absorpsiyonuna dayanan bir kelimedir. Bir polimer membran gerçekte mükemmel kristallerden oluşmaz. Polimer maddelerin kristal ve amorf fazlarına sahip olduğu bilinmektedir. Polimer membranlar için çözünürlük, çoğunlukla polimer maddelerin amorf fazlarının çözünürlüğüdür. Bu gibi çözünürlük davranışı polimer maddelerin özelliğidir ve inorganik madde ve metallerde bu özellik görülmez. Sabit basınçta çözünürlük miktarı zamanla artar. Çözünürlük sabiti genellikle yüksek kritik sıcaklıklara sahip

CO₂ gibi gazlar için sıcaklıkla azalır ve düşük kritik sıcaklıklardaki gazlar için sıcaklıkla artar [7].

Küçük moleküllerin difüzyonu polimerlerin ve moleküllerin yapısına ve polimerik membranların hareket kabiliyetine bağlıdır. Bir difüzyonun ölçümü difüzyon sabiti yardımıyla verilir. Yukarıda bahsedildiği gibi difüzyon sabiti deneylerle çözünürlükten faydalanılarak hesaplanır [7].

Geçirgenlik (permeabilite) eşitlik (1.1) 'den görüleceği üzere difüzyon sabiti ile çözünürlük sabitinin çarpımıyla gösterilir [7].

$$P = S \times D \quad (1.1)$$

Burada ; **P** = Geçirgenlik (Permeability)

S = Çözünürlük (Sorpsiyon)

D = Difüzyon (Diffusion)

A ve B karışımına ait seçicilik, α_{AB} A ve B' nin geçirgenlik oranları yardımıyla karakterize edilir [7].

$$\frac{P_A = S_A \times D_A}{P_B = S_B \times D_B} \Rightarrow \alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{S_A \times D_A}{S_B \times D_B} = \frac{S_A D_A}{S_B D_B} \quad (1.2)$$

Burada; α = Selektivite (geçirgenliklerin oranı)

Seçicilik, hem çözünürlük sabiti oranı ve hemde difüzyon sabiti oranıyla verilir. Çözünürlük sabiti oranı, başlıca polimer ve içinden geçenlerin arasındaki etkileşimdeki fark yardımıyla kontrol edilir. Diğer bir deyimle çözünürlük sabiti oranı morfoloji ve çok düzenli yapıdan etkilenmez [7]. Bazı polimerlere ait

çözünürlük ve difüzyon katsayıları ile geçirgenlik değerleri (Tablo 1.1-4) 'de gösterilmektedir.

Tablo 1.1. Farklı Polimer Membranların O₂ Çözünürlük Katsayıları S, Difüzyon Katsayıları D ve Geçirgenlik Katsayıları [7].

Örnek	Sıcaklık °C	S.10 ³ cm ³ (STP)/cm ³ cmHg	D.10 ⁶ cm ² /s	P.10 ¹⁰ cm ³ (STP).cm/cm ² .s.cmHg
PDMS	25			605
Poliizopren	25	1.36	1.73	23.3
Polietilen d=0.914	25	0.76	0.36	2.72
Polietilen d=0.964	25	0.238	0.17	0.430
Polikarbonat	25	0.067	0.021	1.4
Selüloz Asetat	30			0.78
Polivinilklorür	30			0.0053
PAN	25			0.0008

Tablo 1.2. Farklı Polimer Membranların CO₂ Çözünürlük Katsayısı S, Difüzyon Katsayısı D ve Geçirgenlik Katsayısı [7].

Örnek	Sıc. °C	S.10 ³ cm ³ (STP)/cm ³ cmHg	D.10 ⁶ cm ² /s	P.10 ¹⁰ cm ³ (STP).cm/cm ² .s.cmHg
PDMS	25			3240
PAN	25			0.0002
Selüloz Asetat	30			21.7
Polikarbonat	25	60.3	0.0209	12.6
Polietilen d=0.914	25	3.39	0.37	12.6
Polietilen d=0.964	25	0.291	0.124	0.36
Polivinilklorür	25	6.28	0.0025	0.157

Tablo 1.3. Farklı Polimer Membranların Gaz Geçirgenlik Katsayıları [8].

Membranlar	Sıc. °C	Geçirgenlik Katsayısı [cm ³ (STP).cm/cm ² .s.cmHg].10 ¹⁰						
		He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	$\frac{P_{O_2}}{P_{N_2}}$	$\frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}}$
PDMS	25	230		3240	605	300	2.02	10.8
Tabii Kauçuk	25	23.7	90.8	99.6	17.7	6.12	2.89	16.3
Etil selüloz	25	53.4		113	15	3.0	5.0	21.6
PTFE	25		12.7	4.9				
Polietilen d=0.921	25	4.93		12.6	2.89	0.97	2.98	13.0
Polikarbonat	25	19		8.0	1.4	0.30	4.67	26.7
PAN	25	0.55		0.0018	0.0003			
PVA	20	0.0033		0.0005	0.00052	0.00045	1.16	1.11

Tablo 1.4. 21 °C'de Selüloz Asetat Membranlarda Gaz Geçirgenlikleri [8]

Gazlar	Homojen gözeneksiz Membran Geçirgenlik Katsayısı [cm ³ (STP).cm/cm ² .s.cmHg]	Asimetrik Membran Permeation oranı * [cm ³ (STP)/cm ² .s.cmHg]	
		A	B
He	13.6	2.8	10.6
Ne	2.4	0.6	1.9
O ₂	-	0.19	0.71
Ar	0.32	0.11	0.37
CH ₄	0.14	0.07	0.34
N ₂	0.14	0.06	0.31
C ₃ H ₈	<0.001	0.03	0.19

* A, B homojen gözeneksiz tabakanın kalınlığı 0.5 ve 0.13 µm 'dir.

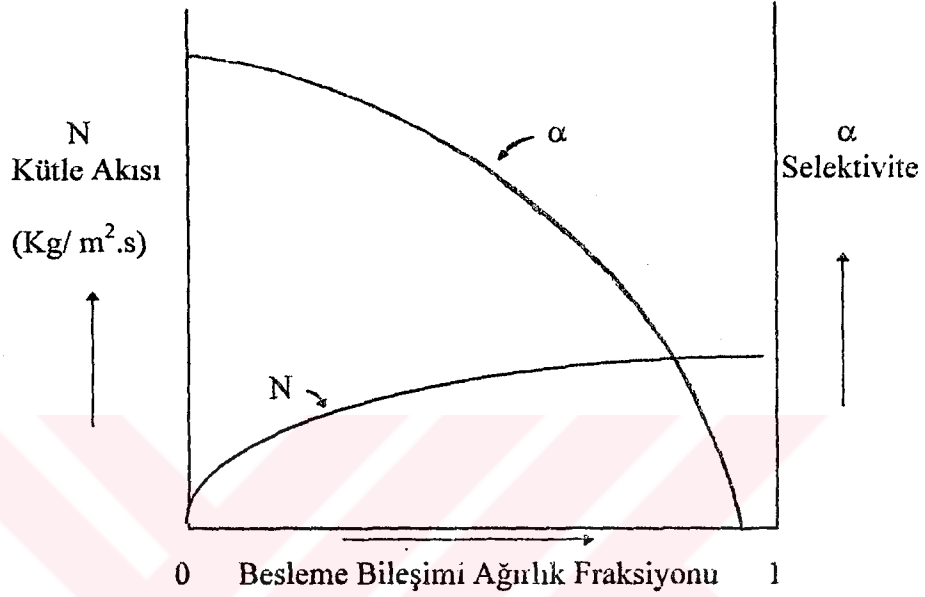
Membranların kütle akısı ile kütleli debi eşitlik (1.3-4) ile verilebilir [1].

$$\text{Kütle Akısı} = N = \frac{\text{Membran içinden geçen miktar}}{(\text{Membran Alanı}). (\text{Zaman})} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^2. \text{s}} \quad (1.3)$$

$$\text{Kütlesel Debi} = W_A = N_A \times A \quad (1.4)$$

Burada ; N = Kütle Akısı

A = Membran Alanı



Şekil 1.8. Besleme bileşimine karşılık kütle akısı ve selektivite [1].

Kütle akısı ile selektivite ters orantılı olduğundan bu iki parametrenin optimizasyonu gerekir. (Şekil 1.8)' de de görüleceği gibi kütle akısı artarken selektivite düşmekte, kütle akısı azalırken ise selektivite artmaktadır. Kütle akısını arttırmanın bir diğer zararı da membran mukavemetini azaltması ve yırtılmalara yolaçmasıdır. Bu durumda kütle akısından feragat edip selektivitesi yüksek olan membran seçilir.

Tablo 1.5. Membranların Sahip Olması İstenen Özellikler [1].

Yüksek kütle akısı
Yüksek seçicilik
Mekanik dayanıklılık
Sıcaklığa direnç
Kimyasal direnç

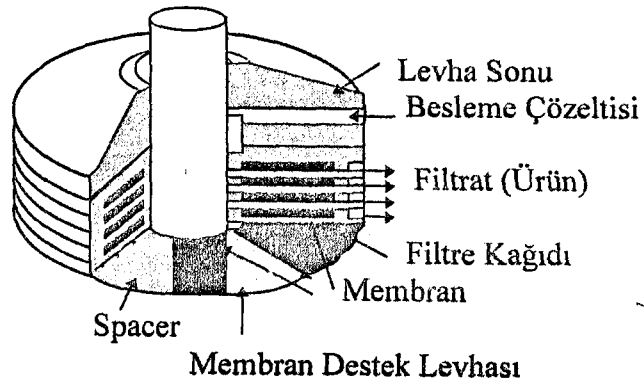
1.2.3. Membran Modülleri

Endüstride veya büyük ünitelerde membranlardan modül halinde faydalanılır. Birim hacimdeki membran alanını arttırmak için modül adı verilen sistemleri geliştirilmiştir. Membran teknolojisinin başarılı bir uygulaması için uygun bir membran gerekli esas olmasına rağmen, özellikle hidrodinamik ve ekonomik olarak optimal membran düzenlemesi (modül dizaynı) ve modül düzenlemesi (fabrika dizaynı) gibi konular da en azından eşit derecede öneme sahiptir [7,9,10].

Modül, birim hacimde belli bir membran alanını içeren membran üniteleridir. Bir çok membran modül tipleri ticari olarak üretilir. Başlıca membran modülleri

- (i) Levha Çerçeve Tip Modül
- (ii) Spiral Sarımlı Modül
- (iii) Hollow Fiber Modül
- (iv) Tübüler Modül
- (v) Kapiler Modül'dür.

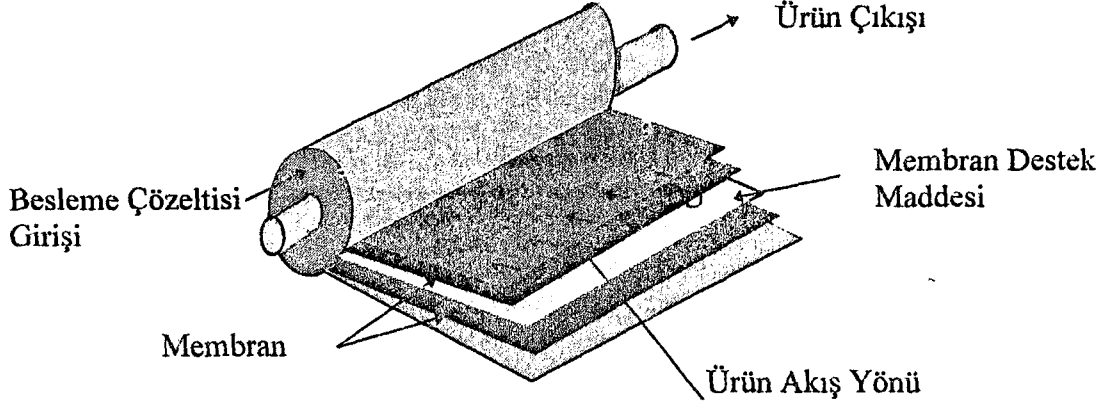
Levha-çerçeve tipi sistemler MF membranlarıyla su saflaştırma amacıyla kullanılırlar. Tübüler, levha-çerçeve, spiral ve kapiler membran modülleri UF modülleridir. Modüller kullanılan membran prosesine göre değişir [7].



Şekil 1.9. Levha-Çerçeve tip modül [2,7,11].

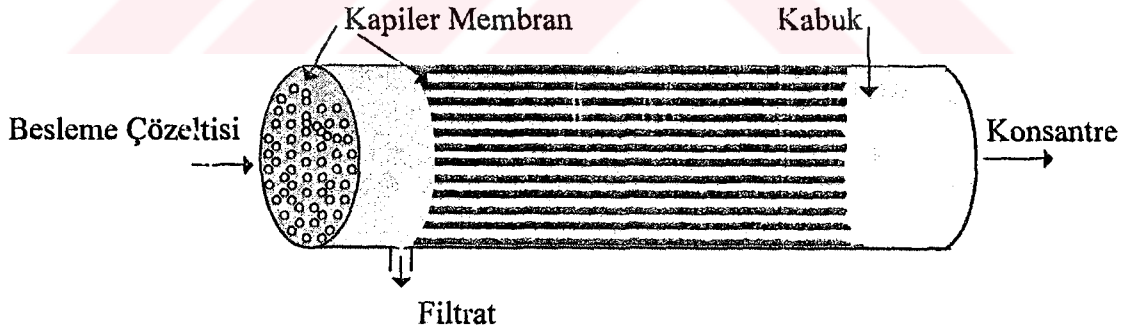
Levha-çerçeve membran modülü, (Şekil 1.9) 'da gösterildiği gibi membran, gözenekli destek maddesi ve spacer denilen boşluk vericilerden meydana gelir ve

tübüler membran modüllerinden birim hacim başına geniş bir membran alanına sahiptir [7].



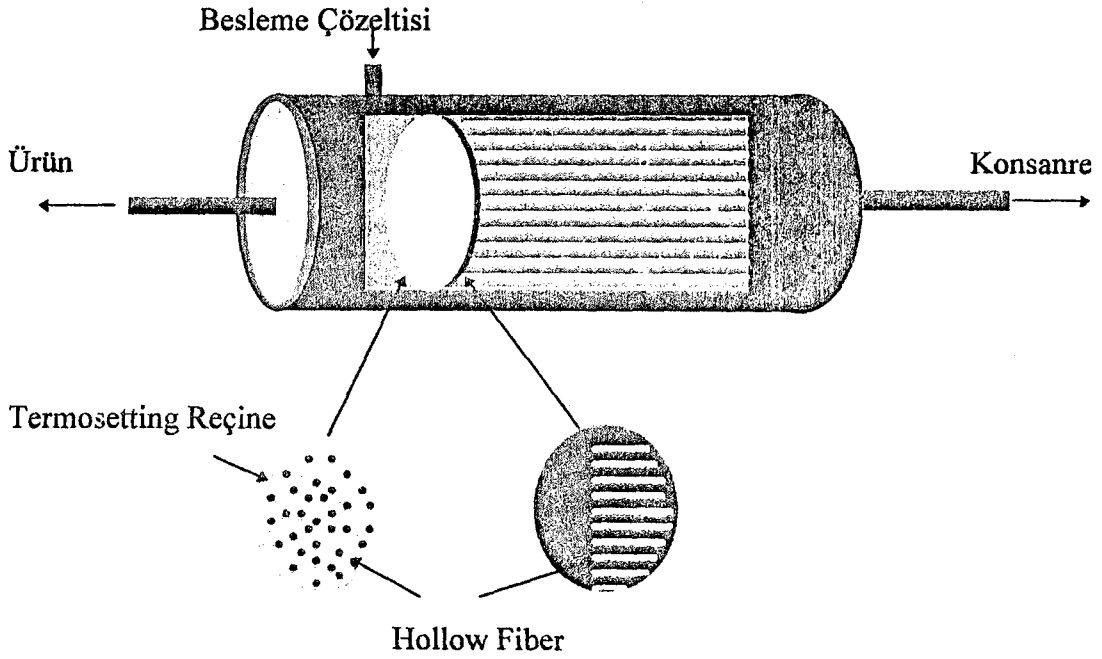
Şekil 1.10. Spiral sarımlı modül [2,7,11]

Spiral membran modülü, (Şekil 1.10) 'da görüleceği gibi levha-çerçeve sisteminin yuvarlanıp rulo haline getirilmesine dayanır. Bu modül birim hacim başına çok geniş membran alanına sahiptir. Fakat membran kirliliğinden dolayı proseslerde zorluklar meydana getirir [7].



Şekil 1.11. Kapiler membran modülü [2,7,11].

Kapiler membran modülü, (Şekil 1.11) 'de görülmekte olup, bu tip modüller geniş membran alanına sahiptir. Modül, 0.5-1.5 mm arasında birçok kapiler borulardan ibarettir [7].

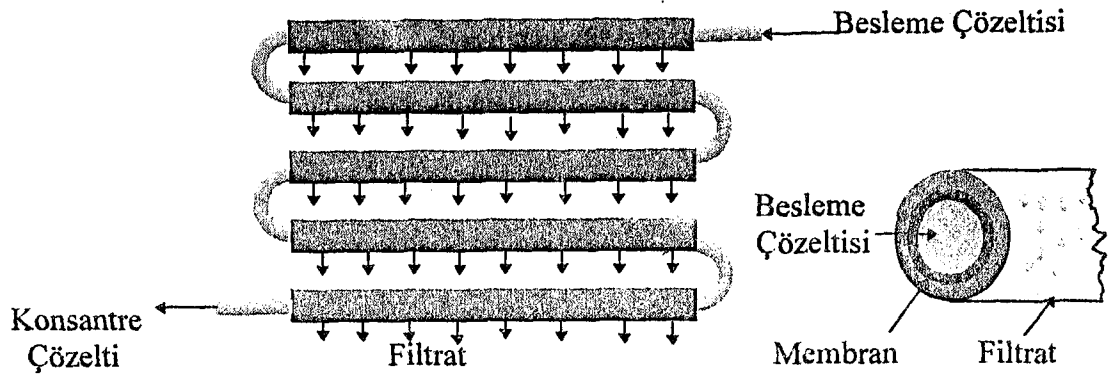


Şekil 1.12. Hollow fiber modül [2,11].

Hollow fiber membranlar yarıçap yönünde asimetrik yapıya sahiptir. İç tarafında gözenekli membran ve dış tarafında gözeneksiz kabuk vardır. Fiberin çapı 50 ile 300 μm aralığındadır. Yukarıda tanımlanan farklı membran modüllerinden hollow fiber membranlar (Şekil 1.12) 'de gösterilmekte olup, birim hacimde çok geniş membran alanı içerir [7].

Hollow fiber membran ayırıcılarının hem işletmelerde kullanım ve hem de araştırma-geliştirilmede birçok uygulamaları vardır. Örnek olarak ters osmozda deniz suyu ve atıksuların temizlenmesinde, ultrafiltrasyonda makromoleküler biyolojik çözeltilerin ve meyve sularının konsantre hale getirilmesinde, diyalizde (suni böbrekte) kanın temizlenmesi ve makromoleküler biyolojik çözeltilerden tuz gideriminde, gaz ayırmada farklı besleme gazlarından helyum ve hidrojenin geriye kazanımı ve CO' in saflaştırılması sayılabilir [12].

Spiral ve hollow fiber membran modül sistemleri ters osmoz ayırmalarında deniz suyundan tuz gideriminde günümüzde egemen olmuştur. Diğer bir deyişle tübüler membran modül sistemi yiyecek ve ilaç endüstrisinde relatif olarak küçük skalada uygulanmakta ve levha çerçeve membran sistemleri ilaç ve gıda endüstrilerinde kullanılır. Çünkü bu tip membranlar kolaylıkla değiştirilebilir [7].



Şekil 1.13. Tübüler modül [2,7,11].

Tübüler membran modülü gözenekli paslanmaz çelik veya plastik tüp üzerine direkt döküm yoluyla hazırlanır. Bu modül sisteminin avantajı membran kirliliği için mekanik temizleme imkanı sağlar. Ayrıca besleme akış hızının kolaylıkla nitelenebilmesi sağlanabilir. Tipik bir tübüler membran modülü (Şekil 1.13) 'de gösterilmektedir [7].

Tablo 1.6. Membran Proseslerinde Kullanılabilecek Membran Modüllerinin Uygunlukları [11].

Uygulama	Tübüler	Kapiler	Hollow Fiber	Levha	Spiral
Ters Osmoz	+	-	++	+	++
Ultrafiltrasyon	++	+	-	++	+
Mikrofiltrasyon	++	+	-	-	-
Pervaporasyon	-	-	++	++	++
Gaz Permeasyon	-	-	++	-	++
Elektrodializ	-	-	-	++	-

++ : Çok Uygun + : Uygun - : Uygun Değil

1.2.4. Membran Prosesleri

Bilinen bir filtrasyon işlemine benzer olarak, kolloidal çözeltiler, sıvı ve hatta gaz karışımları uygun itici kuvvetin uygulanması ile (selektif ve uygun membranın bulunması halinde) fraksiyonlarına ayrılabilir. Görünüşte bu basitlik en azından bazı hallerde aşırı beklenti ve iyimserliğe yol açmıştır. Bu aşırı iyimserlik hayal kırıklığına sebep olmuştur. Bununla birlikte ultrafiltrasyon ve ters osmoz gibi membran prosesleri birçok ayırma işlemleri arasında saygın bir yer elde etmiştir. [1]

Proses dizayn mühendisliğinde akışkan sistemleri için ayırma proseslerinin anlatılması söz konusu problemin membran prosesleri ile çözülüp çözülemeyeceği konusunun gündeme getirilmesi kaçınılmaz olacaktır. Bu ise ters osmoz ve ultrafiltrasyon gibi iki önemli membran prosesinin üstün performansı nedeniyledir. Çünkü bu prosesler birçok uygulamalarda güvenilirlik ve ekonomikliklerini ispat etmiş durumdadır [1].

Membran prosesleri için gelecekte çok ümit vadeden bir alan ise organik karışımların ayrılmasında görünmektedir. Membran proseslerinin özel türleri olan pervaporasyon ve buhar permeasyonu daha gelişme safhasındadır. Ticari tesisler ise yalnız bir uygulama için mevcut bulunmaktadır (alkolün dehidrasyonu). Bu durumda pervaporasyon, klasik bir alternatif olan ekstraktif destilasyona göre üstün görünmektedir [11].

Özel bir ayırma işlemi için membran prosesinin kullanılıp kullanılmayacağına ait karar, birçok hallerde klasik alternatifler mevcut olduğundan ekonomik bir karşılaştırmaya dayandırılmak zorundadır.

(Tablo 1.7) 'de en önemli membran prosesleri, bunların ana kullanım alanları ve tercihen geçen komponent için itici kuvvetin nasıl gerçekleştirildiğini göstermektedir. Prensip olarak bu madde transferi daima membranın her iki tarafındaki elektrokimyasal potansiyelindeki farkın bir sonucudur [1].

(Tablo 1.8) 'de membran yapısı, membranların üretim ve ayırma metodu ile uygulamaları verilmiştir. Buna göre simetrik, asimetrik ve sıvı membranların hangi yöntemlerle imal edildiği ayırma metodunda kullanılan membranın cinsi ve hangi membran prosesinde uygulanabilirliğinin olduğu görülmektedir [1, 4].

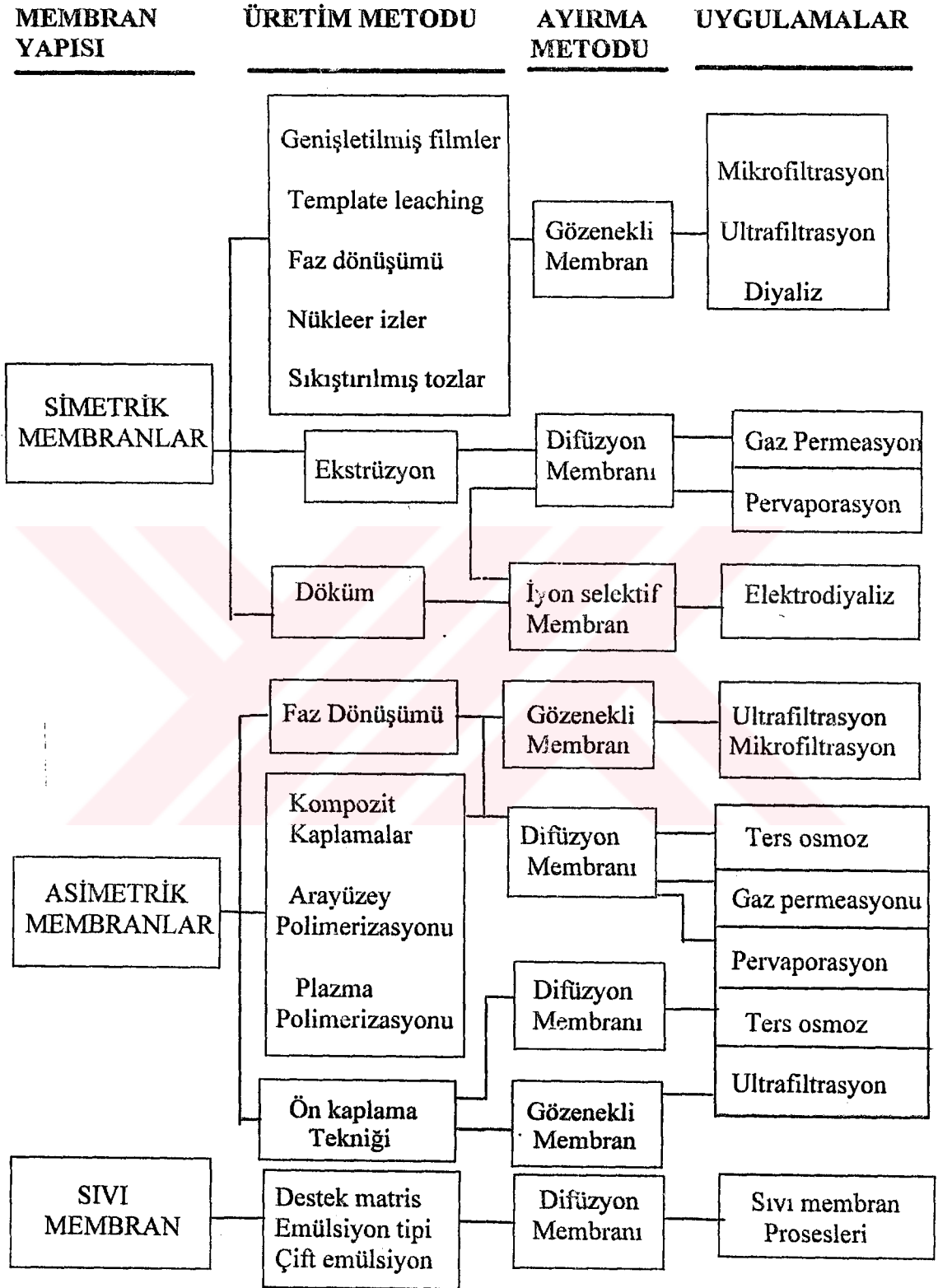
(Tablo 1.9) 'da membran proseslerinde kullanılan membran tipleri ve ayırmadaki rolü görülmektedir.

(Tablo 1.10) 'da çeşitli membranların imalat yöntemleri kullanılan temel maddeleri oluşturan membranların yapıları ve uygulamaları görülmektedir.

Tablo 1.7. Ayırma Potansiyeli Bakımından Membran Prosesleri [1].

Membran Prosesi	Ayırma Potansiyeli	İtici Kuvvet	Tercihan Geçen Komponent
Ters Osmoz	Sulu düşük M_w çözelti , sulu organik çözelti	Basınç Farkı ≤ 100 bar	Çözücü
Ultrafiltrasyon	Makromoleküler çözeltiler, emülsiyonlar	Basınç Farkı ≤ 10 bar	Çözücü
Mikrofiltrasyon	Süspansiyonlar emülsiyonlar	Basınç Farkı ≤ 5 bar	Sürekli Faz
Gaz Permeasyon	Gaz karışımları Gaz-buhar karışımları	Basınç Farkı ≤ 80 bar	Tercihan geçen komponent
Pervaporasyon	Organik karışımlar Su-organik karışımları	Kısmi basınçlarının fazlarına oranı	Tercihan geçen komponent
Sıvı Membranlar	Sulu veya sulu organik çöz., düşük M_w sulu çöz., sulu çözeltilerde metal iyonları	Konsantrasyon Farkı	Çözünen Madde veya iyonlar
Osmosis	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon Farkı	Çözünen Madde veya iyonlar
Diyaliz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon Farkı	Çözünen iyonlar
Elektrodiyaliz	Sulu çözeltiler	Elektrik alanı	Çözünen iyonlar

Tablo 1.8. Üretim Metodlarına Göre Membran Prosesleri (1, 4).



Tablo 1.9. Membran Tipine Göre Membran Proseslerinin Rolü [1].

Membran Prosesi	Membran tipi	Rolü
Mikrofiltrasyon	Gözenekli membran	Süspansiyonların ayrılması
Ultrafiltrasyon	Mikroporöz membran	Makromoleküler çözeltilerin değiştirilmesi, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması
Nanofiltrasyon	Mikroporöz membran	Orta M_w sahip çözeltilerin değiştirilmesi, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması
Membran destilasyonu	Mikroporöz membran	Çözeltilerin değiştirilmesi ve tuz giderilmesi
Diyaliz	Mikroporöz ve gözenekli membran	Mikromoleküler çözelti ve süspansiyonun düşük mol ağırlıklı maddelerden ayrılması
Elektrodiyaliz	Gözeneksiz iyon değiştirici membran	Çözeltilerden iyonların veya organiklerin ayrışması
Ters osmoz	Gözeneksiz membran	Düşük mol ağırlığına sahip kolloidal maddelerin değiştirilmesi
Gaz permeasyonu	Poröz veya poröz olmayan membran	Gazların ayrılması
Buhar permeasyonu	Gözeneksiz membranlar	Buharların ayrılması
Pervaporasyon	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımların ayrılması
Pertraksiyon	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımların ayrılması
Sıvı membran prosesi	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımlardan iyonların ayrılması, gaz karışımlarının ayrılması, sıvı karışımların ayrılması
Membran elektrolizi	Mikroporöz ve poröz olmayan membran	Klor-alkali prosesi

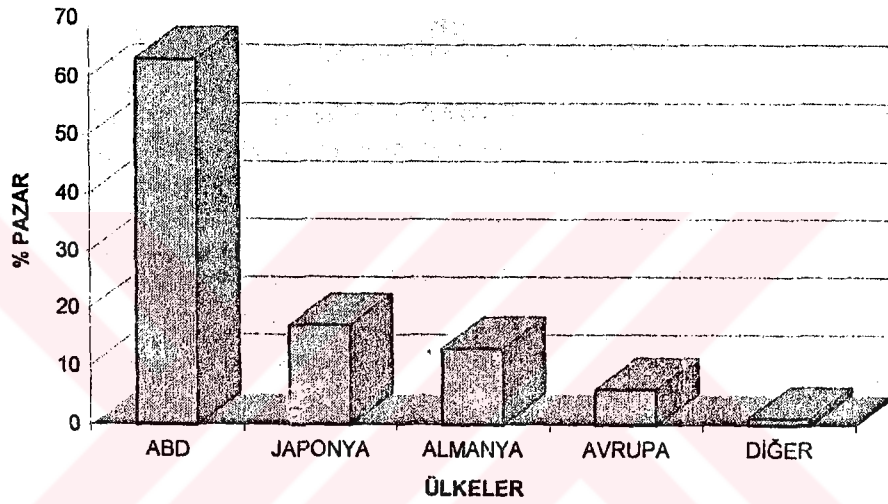
Tablo 1.10. Sentetik Membranların Teknik Özellikleri [2].

MEMBRAN	TEMEL MADDELER	İMALAT YÖNTEMİ	YAPILARI	UYGULAMASI
Seramik Membranlar	Kil, silikat Al oksit, grafit metal tozları	Presleme Tozların sinterlenmesi	0.1 - 10 μm çaplı gözenekler	Süspansiyonların filtrasyonu, gaz ayırma, izotopların ayrılması
Polimer Sinter Membranlar	Politetrafloroeti- len, polietilen, polipropilen	Presleme Tozların sinterlenmesi	0.1 - 50 μm çaplı gözenekler	Havanın temizlen- mesi agresif ortam- ların filtrasyonu
Gerilmiş Membranlar	Politetrafloroeti- len, polietilen, polipropilen	Kristalleri yönelmek için dikey yapraklı gerilme	0.1 - 1 μm çaplı gözenekler	Agresif ortamların filtrasyonu, havanın temizlenmesi, steril filtrasyon, tıbbi teknoloji
Asitle liç Edilmiş Polimer Membranlar	Polikarbonat	Bir yaprağın radyasyonu ve sonra asitle liç işlemi	0.51 μm çaplı gözenekler	Analitik ve tıbbi kimya, steril filtrasyon
Homojen Membranlar	Silikon kauçuk, hidrofobik sıvılar	Homojen yap- rakların sıkıp çıkartılması sıvı film oluşumu	Muhtemelen destekli homojen faz	Gaz ayırma
Simetrik Mikrogözenekli Membranlar	Selüloz türevler, poliamidler, polipropilen	Faz dönüşüm reaksiyonu	50 - 5000 nm çaplı gözenekler	Steril filtrasyon, dializ, membran destilasyonu
Asimetrik Membranlar	Selüloz türevler poliamid polisülfon vb	Faz dönüşüm reaksiyonu	Homojen po- limer ya da 1 - 10 μm çaplı gözenek	Ultrafiltrasyon, hiperfiltrasyon, gaz ayırma, pervaporasyon
Kompozit Asimetrik Membranlar	Selüloz türevler poliamid polisülfon, poli- dimetilsülfoksit	Mikrogözenekli bir membran için filmin uygulanması	Homojen po- limer ya da 1 - 5 nm çaplı gözenek	Ultrafiltrasyon, gaz ayırma, pervaporasyon
İyon Değiştirici Membranlar	Polietilen, polisülfon, polivinilklorür	Homojen poli- merlerin sülfon- asyonu ya da iyon değiştirici reçine yapraklar	Pozitif ve negatif yüklü matriks	Elektrodializ, elektroliz

Membran endüstri ve pazarlarının ülkelere göre dağılımı çok ilginç sonuçlar ortaya çıkarmaktadır. Dünya çapında 100' den fazla şirket membran teknolojilerinde çalışmalar yapmaktadır. Bütün bu şirketler üretmiş olduğu dünya çapındaki ürünlerini uluslararası piyasalarda pazarlamaktadırlar [13]. Bununla

birlikte sadece 60 şirket ticari olarak modül ve membranların imalini gerçekleştirmektedir. Bu şirketler membran bileşiklerini kullanarak proses dizayn ve imalat mühendisliğinde uygulamaktadır.

ABD, ticari olarak membranlarla uğraşanlar arasında membran endüstrilerinin çok büyük bir bölümüne sahiptir. Bununla birlikte bu şirketlerin altısı ABD bazlı membran endüstrilerinin satışının % 80' ine sahiptir. Yerel şirketlerle membran endüstrilerinin satışının ülkelere göre dağılımı (Şekil 1.14) 'te verilmiştir.



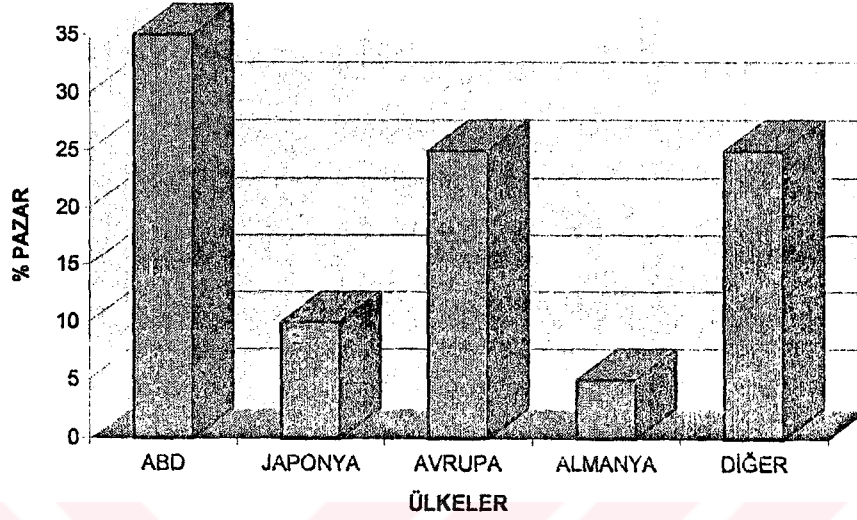
(Toplam satış yaklaşık olarak 1.2 milyar ABD \$ / yıl)

Şekil 1.14. Membran endüstrilerinin ülkelere göre dağılımı [2].

Buradan da görüleceği gibi yılda toplam 1.2 milyar ABD \$ 'lık satışın yaklaşık % 63' üne ABD sahiptir. Bunu % 17 ile Japonya, % 13 ile Almanya, % 6 ile Avrupa' nın diğer ülkeleri izlemektedir. Doğu Avrupa, Rusya ve Çin' deki membran proses endüstrilerinin satışı konusunda sağlıklı bilgi elde edilememiştir [2].

Membran pazarının satış yapan ülkelere göre dağılımı (Şekil 1.15) 'de görüldüğü gibi membran endüstrilerinin ülkelere göre dağılımıyla aynı değildir. Burada membran pazarındaki dünya çapındaki distribütörler tanımlanmıştır. Membran pazarının yaklaşık % 35' i ABD' de, % 10' u Japonya' da, % 30' u Avrupa' da ve % 25' i diğer ülkelerdedir. Pazarın dağılımı membran prosesleri ve membran uygulamaları için tamamen farklıdır. Örnek olarak Almanya' da iyon

değiştirici membranların üretimi olmadığı halde tüm hemodiyaliz membranların yaklaşık % 80' i burada üretilmektedir. [14]



(Toplam pazar yaklaşık 1.2 milyar ABD\$ / yıl)

Şekil 1.15. Membran pazarının ülkelere göre dağılımı. [2]

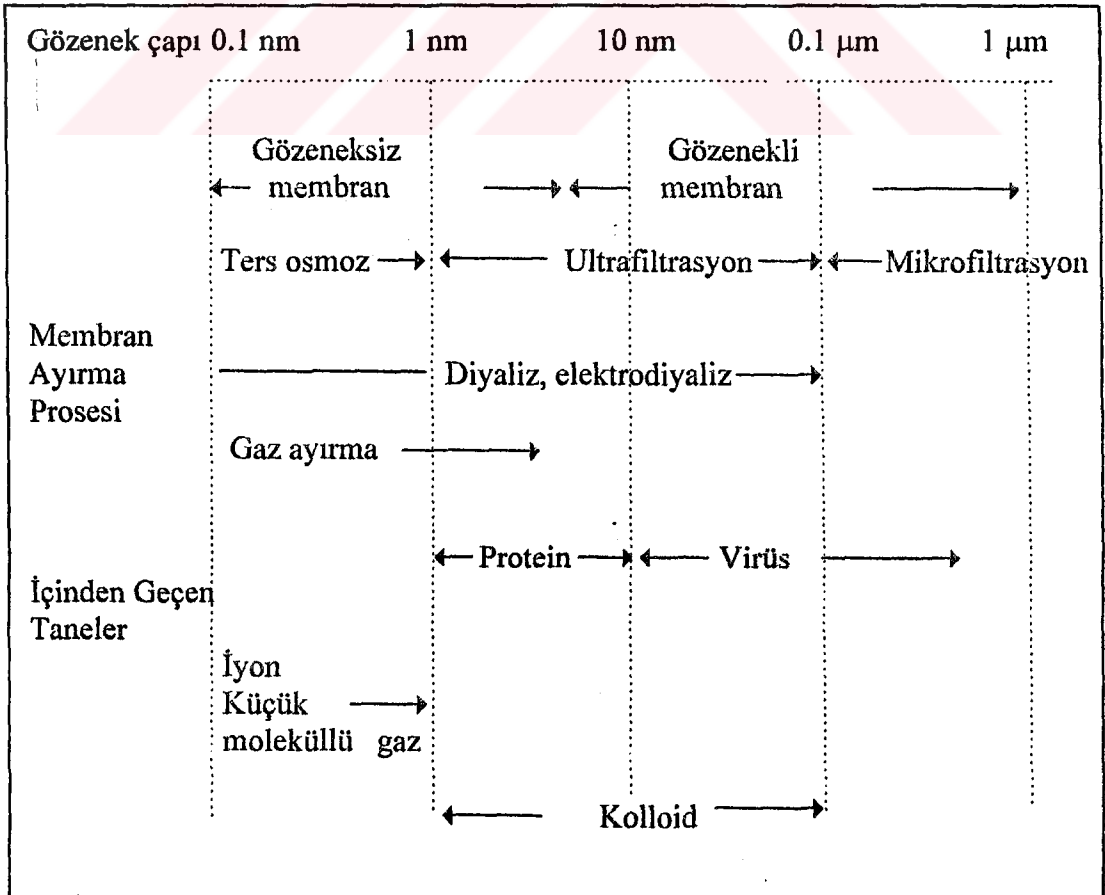
Membran proseslerinde kullanılan membranların tipleri, uygulamada karşılaşılan problemler ve bunların çözümleri (Tablo 1.11) 'de gösterilmiştir.

Bilinen membranların birçoğunun yapı ve fonksiyonlarında farklılıklar vardır. Membran proseslerinde kullanılacak membranın gözeneklilik ve gözenek boyutunun bilinmesi gerekir. Gözenek çapı, membran ayırma prosesi ve içinden geçen taneciklerin boyutu arasındaki ilişki (Tablo 1.12) 'de gösterilmektedir. [7]

Tablo 1.11. Proseslerindeki Kullanılan Membranlarda Karşılaşılan Problemler ve Çözümleri. [2]

Membran Prosesi	Araştırma ve Geliştirme Hedefleri			Uygulamalar
	Membran	Problem	Çözüm	
Mikrofiltrasyon	Asimetrik, İnorganik	Membran ömrü	Ters akışlı filtrasyon	Biyoteknoloji
Ultrafiltrasyon	Yüzey değiştirici	Membran kirliliği	Membran temizleme	Biyoteknoloji, kimya endüstrisi
Ters Osmoz	Klor mukavemetli	Klor dengesi, biyokirlilik	İşlem öncesi su	Biyoteknoloji, Atıksu
Dializ	Geçirgenlik geliştirme	Biyouygunluk	Proses optimizasyonu	Biyoteknoloji, Gıda teknolojisi
Elektrodializ	İyon seçici ve bipolar membran	Alkali mukavemeti	Çeşitli hücre sistemleri	Atıksu, kimya endüstrisi
Gaz Ayırma	Özel gazlar için membranlar	Membran seçiciliği, akış	Proses optimizasyonu	Hava / Çözücü ayırımı
Pervaporasyon	Özel maddeler için membranlar	Membran seçiciliği	Proses geliştirme optimizasyonu	Atık su işleme, Biyoteknoloji

Tablo 1.12. Tanecik Çapına Göre Kullanılan Membran Prosesi [7].



1.2.5. Membran Yapım Malzemeleri

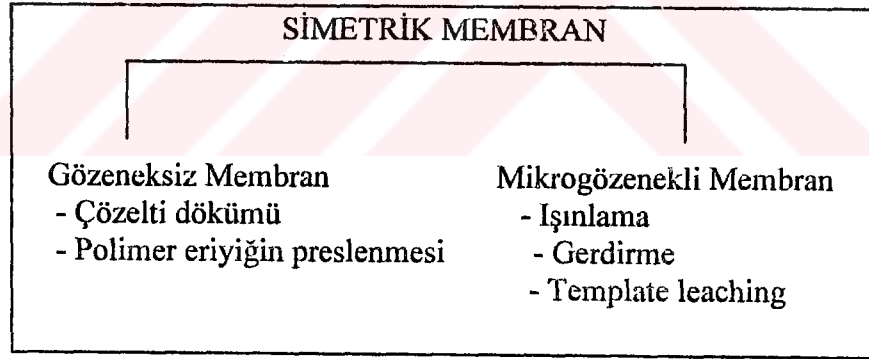
a). Modifiye edilmiş doğal ürünler [4] : Selüloz asetat (Selüloz-2-asetat, selüloz-2,5-diasetat, selüloz-3-asetat) , selüloz asetobütirat, selüloz nitrat)

b).Sentetik ürünler : Poliamid (aromatik poliamid, kopoliamid, poliamidhidrazid) polibenzimidazol, polisülfon, vinil polimerleri, polifuran, polikarbonat, polietilen, polipropilen, PVA, PAN, polietersülfon, poliolefinler, polieterketon, polihydantion, çiklik polivit, PDMS,

c). Diğerleri : Polielektrolit kompleksi, poröz cam, grafit oksit, ZrO_2 -karbon, ZrO_2 -poliakrillik asit, Al_2O_3 , metalik membranlar (Pd, Pd-Ag).

1.2.6. Simetrik Membran Üretim Metodları

Simetrik membranlar gözenekliliklerine göre iki sınıfa ayrılabilir [1] ve bunların gözeneklerine göre üretim metodları (Şekil 1.16) 'da gösterilmektedir.



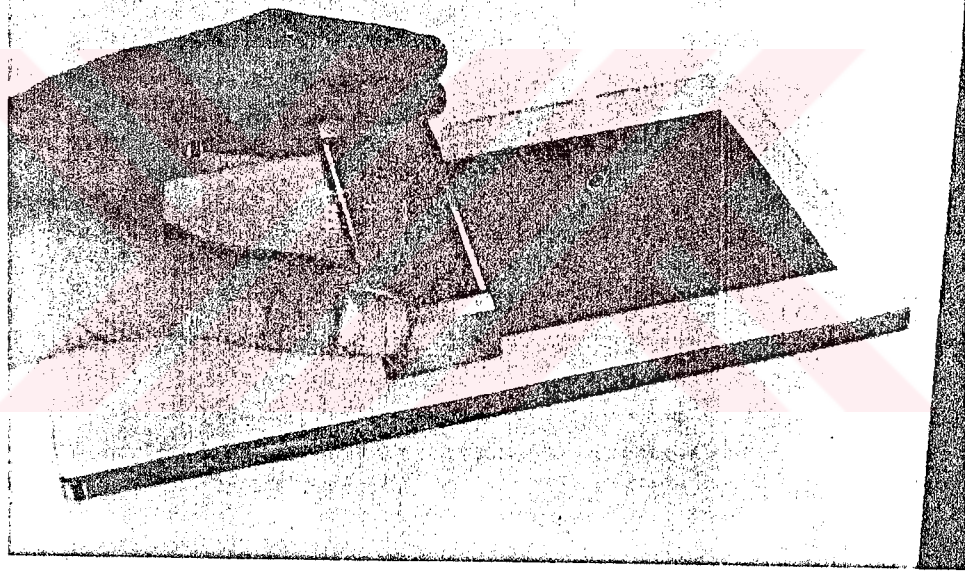
Şekil 1.16. Simetrik membranların üretim metodları [1].

1.2.6.1. Çözelti Dökümü

Bir membranın hazırlanması için önce % 15-20 W/W polimer içeren çözelti hazırlanır. Düzgün pürüzsüz bir yüzeye dökülen çözelti (Şekil 1.17) 'de gösterilen doktor bıçağı vasıtasıyla çekilerek film haline getirilir. Döküm bıçakları paslanmaz keskin çelikten olup iki ray üzerinde hareket eder ve mikron mertebesinde

hassasiyette levha üzerine film dökümünü sağlar. İyi bir polimer çözültisi uygun viskozitede olmalıdır ki, döküm levhası üzerinde sıyrılmalar ve dalgalanmalar olmasın. Çözücü zamanla buharlaşır ve polimer geriye kalır. Buharlaşma hızı membranın gözenekli olup olmamasını sağlar.

Buharlaşma hızlı oluyorsa gözeneksiz (dense) membran, yavaş oluyorsa gözenekli membran oluşur [1,11]. Yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler döküm çözültileri için uygun değildir. Çünkü fazla uçucu olmadıklarından uzun buharlaştırma süresi gerektirirler.



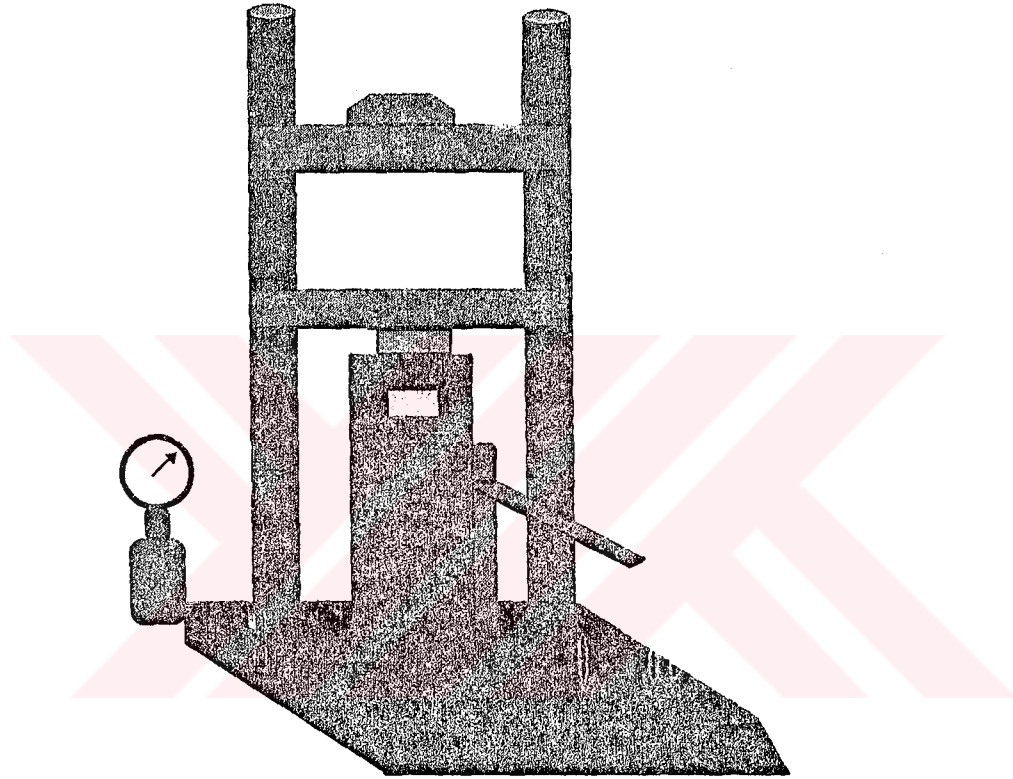
Şekil 1.17. Tipik bir doktor bıçağının görünümü.

1.2.6.2. Polimer Eriyiğın Preslenmesi

Birçok polimer uygun döküm çözücülerinde çözünmezler. Polietilen, polipropilen ve naylon gibi polimerler sıcak presleme yardımıyla membran yapımında kullanılabilirler. Sıcak presleme veya eriyiğın preslenmesi yüksek

basınçta ısıtılmış iki plaka arasında polimerin sıkıştırılmasına dayanır. Polimerin erime noktasının üzerinde plakalar arasında tutulurken 2000-5000 psi 'lik (50-350 atm) bir basınç 0.5-5 dak. süreyle uygulanır [1,11].

Pres plakalarına membranın yapışmasını önlemek için genellikle polimer teflon kaplı levhalar arasına yerleştirilir. Tipik bir laboratuvar presi (Şekil 1.18) 'de görülmektedir.

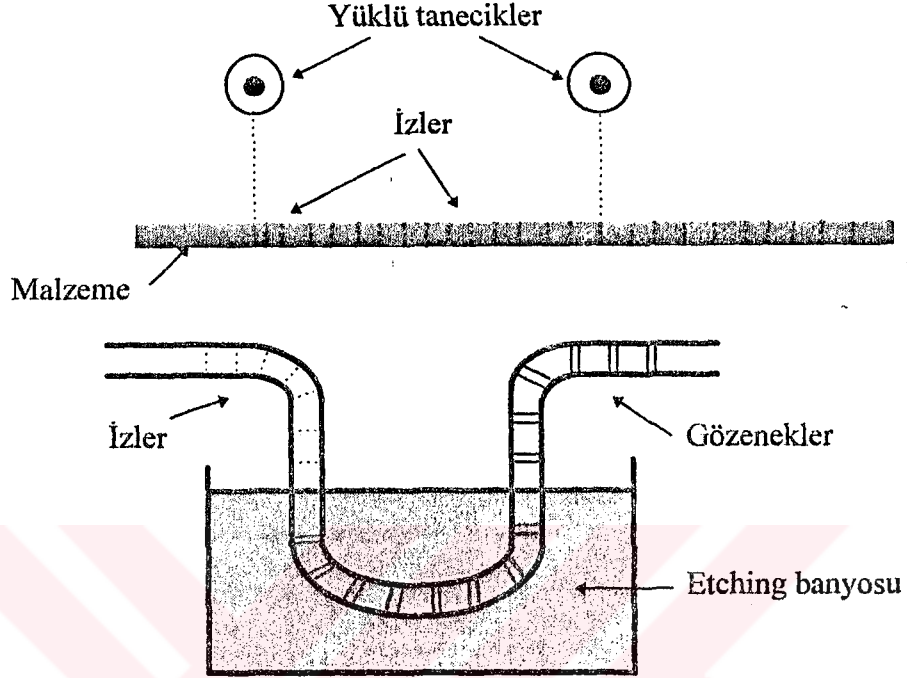


Şekil 1.18. Sıcak membran preslemede kullanılan laboratuvar presi. [1, 11]

1.2.6.3. Işınlama

Nükleer izle üretilen membranlar ilk olarak Nuclepore Corp. tarafından [11] geliştirilmiştir. İki basamaklı proses (Şekil 1.19) 'de gösterilmektedir. Polimer filmi ilk olarak nükleer reaktörden elde edilen yüklü taneciklerle ışınlar tabi tutulur. Filmin içinden geçen tanecikler filmdeki polimer zincirlerini kırar ve izlerin arasından ayırır. Filmin ışımada kalış süresi filmdeki gözeneklerin sayısına karar verir. Etching banyosuna alınıp, içinde reaksiyona uğrar ve mikro gözenekli hale

gelir. Etching süresi ise gözenek çapına karar verir. Bu proses günümüzde polyester veya polikarbonat membran yapımında kullanılmaktadır. [1, 11]



Şekil 1.19. Etching Banyosu. [1,11]

1.2.6.4. Gerdirme (Extrüzyon)

Mikrogözenekli membranlar kristal polimer filmin gerdirilmeleriyle yapılabilir. İlk olarak kristal polimer filmi gerdirilir. Soğutma sonucunda film ikinci bir defa gerilir ve % 300 uzama meydana gelir. Bu ikinci uzama filmin kristal yapısını bozar ve 200-2500 Å arasındaki genişlikte ince uzun boşluklar oluşur. [1,11]

1.2.6.5. Template Leaching

Template liç işlemi geniş olarak kullanılmaz. Fakat çözünmeyen polimerler için alternatif bir üretim tekniğidir. Homojen bir film membran matris maddesi ve liç edilebilir bir bileşiğin karışımından meydana gelir. Film oluştuktan sonra liç

edilebilir bileşik uygun çözücüyle birlikte ayrılır ve mikrogözenekli membran oluşur. Mikrogözenekli camların hazırlanmasında genellikle bu metod kullanılır. Liç işleminde ne kadar fazla tutulursa gözenekler o oranda artar. [1,11]

1.2.7. Asimetrik Membran Üretim Metodları

Faz dönüşümü çözelti veya polimer çökeltmesi olarak bilinen en önemli asimetrik membran hazırlama metodudur. bir çözücüden polimer çökeltmesi aşağıdaki gibi birkaç yolla gerçekleşir.[11,15] Bunlar:

- (i) Termal jelleşmeyle (soğutmayla) polimer çökeltmesi
- (ii) Çözücü buharlaştırmayla polimer çökeltmesi
- (iii) Su buharının emilmesiyle veya non-solvent banyoya daldırarak polimer çökeltmesi.

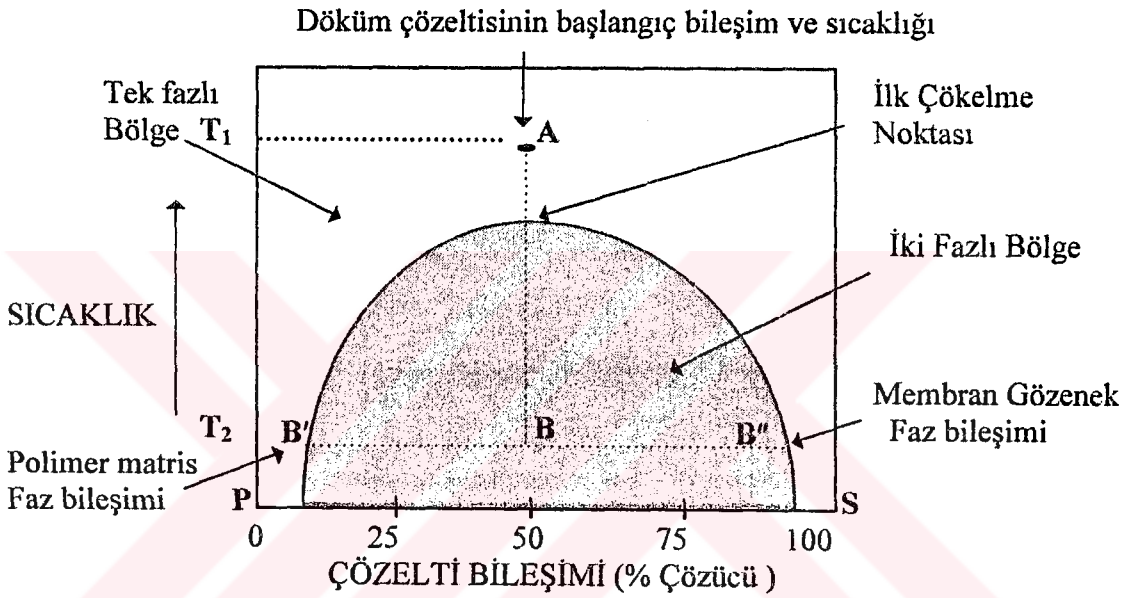
Faz dönüşüm membranları polimer çözümlerden hazırlanan gözeneksiz (dense) ve belli bir şekilde boşluk hacmine sahip membranlardır. Polimer çözümlerden gözeneksiz membranların hazırlanması tamamen çözücü buharlaştırmaya dayanır. Faz dönüşüm prosesinde ise polimer çözeltisi iki faz içerisinde çöktürülür. Bunlardan ilki katı faz olup, membran matrisini şekillendiren polimerce zengin fazdır. İkincisi ise sıvı faz olup, membran gözeneklerini teşkil eden polimerce zayıf fazdır. [16] Faz dönüşüm metodunun üretim basamakları (Tablo 1.13) 'de verilmektedir.

Tablo 1.13. Faz dönüşüm Metodunun Üretim Aşamaları. [4]

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Viskoz homojen polimer çözeltisinin hazırlanması 2. Polimer çözeltisi filminin dökümü 3. Çözücünün kısmen buharlaştırılması 4. Polimerin çökeltmesi 5. Tavlama işlemi |
|--|

1.2.7.1. Termal Jelleşmeyle Polimer Çökeltme

En basit teknik, termal jelleşme olup sıcak tek fazlı döküm çözeltisi film dökmek için kullanılır. Bir mikrogözenekli yapı iki bileşenli karışımın termo-jelleşmesi yardımıyla yapılabilir. Prosesin ilkesi şematik olarak (Şekil 1.20) 'de gösterildiği üzere, iki bileşenli karışımın faz diyagramı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmektedir..



Şekil 1.20. Termal Jelleşmedeki Soğuma Faz Diyagramı. [1,11,15]

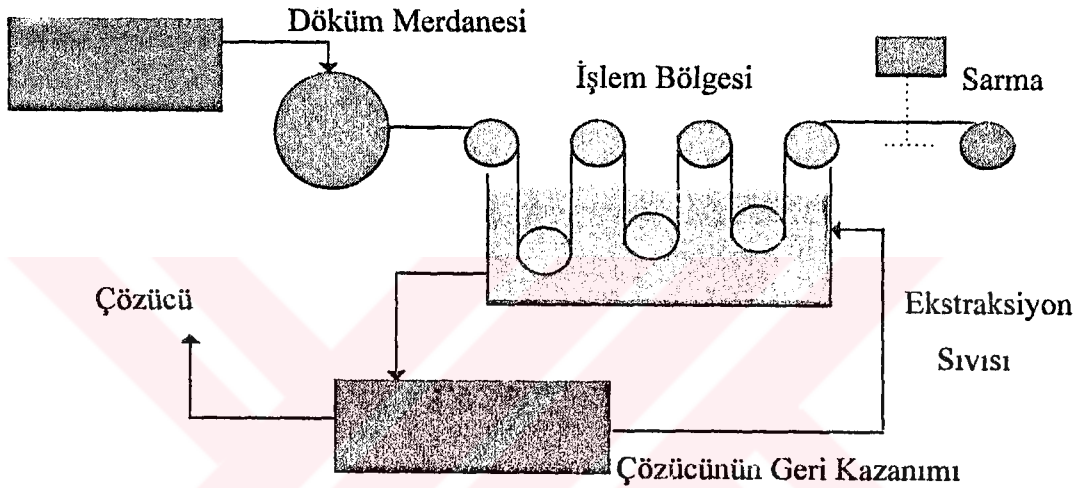
Mikrogözenekli membranların yapımındaki termal jelleşme metodu ilk olarak Akzo firması [16] tarafından geniş bir ölçekte ticari hale getirilmiştir. Sıcak polimer çözeltisinin soğutulmuş su üzerine dökülmesi ile soğumuş çözelti polimerin çökmesine neden olur.

Şekilde görülen P ve S noktaları sırasıyla saf polimer ve çözücü göstermektedir[15]. P-S doğrusu üzerindeki noktalar iki bileşenin karışımını tanımlar. Şekilde A noktasıyla gösterilen X_p bileşimindeki ve T_1 sıcaklığındaki homojen karışım B noktasıyla gösterilen T_2 sıcaklığına soğutulursa B' ve B'' ile gösterilen bileşimlerdeki iki farklı faz halinde ayrılacaktır. B' noktası polimerce zengin fazı gösterir ve membran matrisini oluşturan fazdır. B'' noktası ise çözücü

bakımından zengin fazı gösterir ve membran gözeneklerini oluşturan fazdır. B'-B doğrusu ve B-B" doğrusu karışımdaki iki fazın miktarlarının oranını gösterir [15].

Soğutma hızı membranın son yapısını belirleyen en önemli parametredir. Çökelme sonunda membran kurutulur ve laser denetim istasyonuna gönderilir, düzeltilir ve sarılır. Bu prosesin akım şeması (Şekil 1.21) 'de gösterilmektedir [1,11].

Çözelti Hazırlama



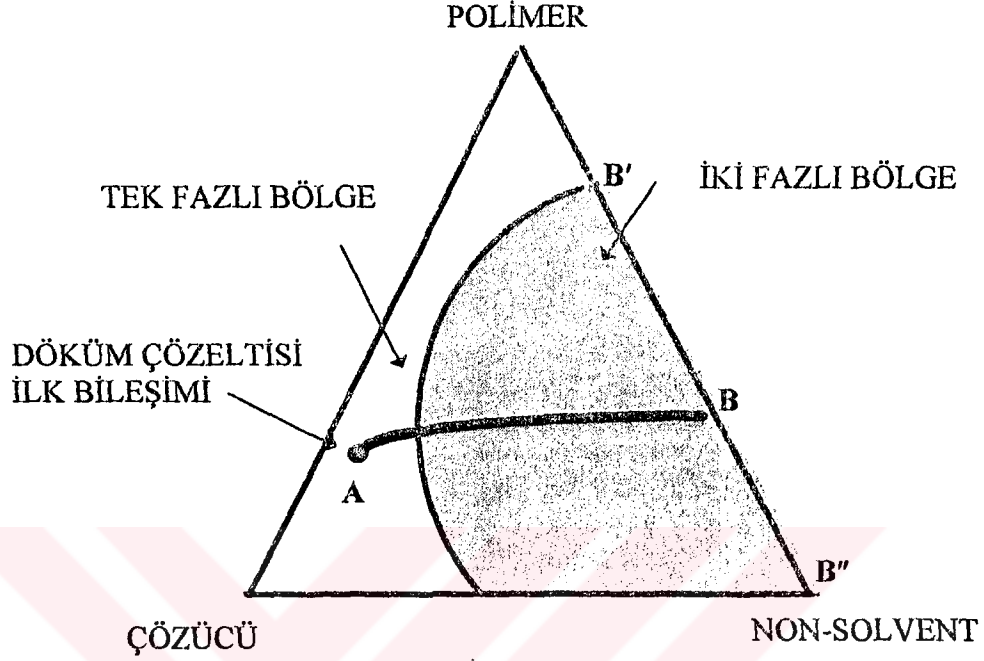
Şekil 1.21. Termal Jelleşmeyle Hazırlanan Membran Akım Şeması. [1,11]

1.2.7.2. Çözücü Buharlaştırmayla Polimer Çökeltme

Bu teknik 1920 ve 1930'larda Bechhold, Elford, Pierce, Ferry, Kesting ve diğerleri tarafından kullanılan mikrogözenekli membranların en eski yapım metodlarından birisidir. Prosesin temeli polimer, uçucu bir çözücü ve üçüncü bir bileşeni içeren üç bileşenli karışım şeklinde tanımlanmıştır. Burada üçüncü bileşen polimer için non-solvent (polimeri çözmeyen) özelliindedir.

Bu üç bileşenli karışım belirli bir bileşim aralığında tamamen karışabilir ve (Şekil 1.22) 'de gösterildiği gibi homojen ve iki fazlı bölgelerden ibaret olabilir. Burada üç bileşenli karışımların izotermik faz diyagramı bulunmaktadır. Üçgenin köşelerinde saf bileşikler bulunmaktadır. Her iki köşe arasındaki doğru üzerinde iki

bileşenin karışımı bulunmaktadır. Üçgenin içerisindeki her noktada tüm üç bileşenin karışımı vardır. [1,11,15,16]



Şekil 1.22. Çözücü buharlaştırmayla hazırlanan gözenekli membran faz diyagramı [1,11,16]

Bu teknikte iyi bir çözücü ve az non-solvent karışımında çözülmüş polimerlerden ibaret olan döküm çözeltisi kullanılır. Polimer iki bileşenli çözücü karışımında çözünür. Polimer döküm çözeltisi hazırlandıktan sonra filtre edilir. Cam gibi düzgün bir yüzey üzerine dökülür ve doktor bıçağıyla istenilen kalınlık ayarı yapılarak dağıtılır. Bu çözeltinin filmi döküldükten sonra buharlaşmasına izin verildiği zaman iyi bir uçucu çözücü ilk olarak ayrılır. (Şekil 1.22) 'de görüldüğü gibi eğer uçucu solvent "Polimer- Çözücü- Non solvent" homojen karışımından buharlaştırılırsa karışımın bileşimi A noktasından B ile gösterilen noktaya değişecektir. Film non-solvent bakımından gittikçe zenginleşir ve sonuçta çöker. Bu çökme prosesi (Şekil 1.22) 'deki gibi üçlü faz diyagramının içinden geçen kalın çizgiyle gösterilmiştir. Sistem B noktasında iken sadece iki bileşen içermektedir : Polimer ve non-solvent. Bu nokta iki fazlı bölge içerisinde bulunduğu için sistem iki faz içinde ayrılır. B' ile gösterilen polimerce zengin katı yapının oluştuğu faz ve B'' membran gözenegini dolduran sıvıyı oluşturan fazdır. [15]

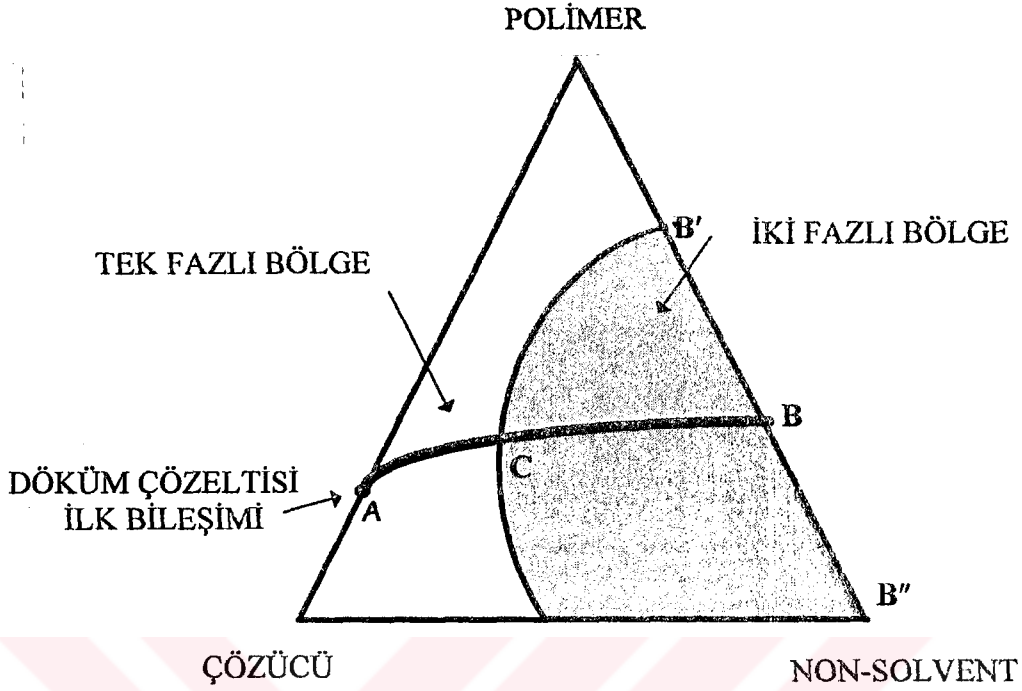
Tablo 1.14. Buharlaştırma zamanıyla döküm çözeltisinin ağırlığı ve kalınlığının azalması. [16]

Buharlaştırma zamanı (dak)	Çözelti ağırlığı (gr)	Oluşan Membran Kalınlığı (μm)
0	10.5	650
0.83	9.0	500
2.08	8.0	450
4.0	7.0	300
6.67	6.0	250
10.5	5.0	200
20.33	3.5	155
31.0	2.5	135
43.0	1.75	125
74.0	1.0	110
900.0	0.82	100

Genelde döküm çözeltisi içerisindeki non-solvent arttığında veya polimer konsantrasyonunda azalma olduğunda porozite artar. Eğer kısmen uygun non-solvent kullanılırsa, yeteri miktarda artan çözücü içeren polimer faz çökeltisi, buharlaşan çözücünün çökmesine ve akmasına izin verir.

1.2.7.3. Su Buharının Emilmesi veya Non-solvent Banyoya Daldırarak Polimer Çökeltme

Bu teknik UF veya RO membranların asimetric kabuk tipinin imali için olduğu kadar simetric MF membranlarının hazırlanmasında günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikro gözenekli membranların basit çözücü buharlaştırması ile tek başına hazırlanması oldukça pratik hale getirilmiştir. Bununla beraber atmosferik nemden su buharının emilerek çöktürülmesi ile çözücünün buharlaştırılması faz dönüşüm proseslerinin en ticari temelidir. Bu çökeltme işlemi (Şekil 1.23)'de gösterildiği gibi faz diyagramı içerisinde geçen yolla verilmektedir. [1,11,15]



Şekil 1.23. Su emme ile hazırlanan membranın faz diyagramı. [1,11,15]

Üç bileşenli karışımın faz diyagramı geniş bir bileşim aralığındadır. Eğer bir non-solvent; polimer ve çözücüden meydana gelen homojen çözeltiliye eklendiği zaman çözücü-polimer çizgisinde A noktasıyla gösterildiği gibi çözücü karışımdan uzaklaşır ve yerine yaklaşık aynı oranda non-solvent geçer. İşlem sırasında karışımın bileşimi A-B çizgisinde değişecektir. C noktasında sistemin bileşimi iki fazlı bölge içerisindeydir. Bunlardan birisi noktanın üst kısmındaki polimerce zengin faz ve diğeri ise noktanın altında kalan polimerce fakir faz olacaktır. [15]

Bu noktada membran yapısı az veya çok belirlenmiştir. Çözücü ve non-solventin daha ileriki aşamalarda yerdeğiştirmesiyle membranın son yapısı şekillenecektir. Gözeneklilik B noktasıyla gösterilmiş olup, bu nokta katı polimerce zengin faz ile sıvı fazdan ibarettir. Bu durum (Şekil 1.23) 'de sırasıyla B' ve B'' noktalarıyla gösterilmiştir. [15]

Döküm çözeltilisi tipik olarak aseton gibi uçucu çözücü içinde çözülmüş selüloz asetat karışımından ibarettir. Döküm filminin uçucu çözücüsü buharlaştırılır ve aynı anda atmosferden nem kapar. Çözücü uzaklaşırken onun boşalttığı yerlere

atmosferden su buharı geçer. Çökeltme prosesi yavaştır ve yaklaşık 10 dakika zaman alır. Tipik döküm hızları 0.5-1 cm/s dir. [11]

Loeb Sourirajan prosesi olarak bilinen en önemli membran hazırlama tekniklerinden [11] birisi de non-solvent banyoya daldırmadır. Hazırlanan döküm çözeltisi döküldükten sonra döküm filmi, su banyosuna daldırma ile çökeltilir. Su, döküm filminin en üst yüzeyine hızla çökerse son derece gözeneksiz permselektif tabaka şekillenir. Burada bu çökeltmeler çok fazla yavaşsa gözenekli yapı şekillenir. Polimerin çeşidine, döküm çözeltisine ve diğer parametrelere göre gözeneksiz membran tabakası 0.1-1.0 µm kalınlığında değişir.

Loeb Sourirajan prosesi ile yapılan gaz ayırma membranlarının en büyük dezavantajı küçük membran hatalarının olmasıdır. Bu hatalara neden olan toz taneciklerini ve destek yapı eksikliklerini ihmal etmek imkansızdır. Bu gibi hatalar ultrafiltrasyon, ters osmoz ve sıvı ayırma işlemlerinde kullanılan asimetric membranların performansını etkilemez. Fakat gaz ayırma proseslerinde kötü sonuçlar doğurabilir. [11]

1970'lerin öncesinde Browall, nisbeten geçirgen maddelerin ince bir tabakasıyla bu membran hatalarının kapatılabileceğini gösterdi. Eğer kaplama ince olursa en alttaki permselektif tabakanın özelliklerinde değişme olmaz. Daha sonraları Henis ve Tripodi [11] silikon kauçuklar ile polisülfon Loeb Sourirajan membranlarındaki hataların kapanabileceği fikrini ortaya atmışlar. Membrana bağlı hataların toplam alanı ihmal edilecek kadar küçüktür.

Aromatik poliamid, N-N' DMF ve 1,4 dioksandan hazırlanmış döküm çözeltisinden faz dönüşüm prosesiyle hazırlanan poliimid pervaporasyon membranları sulu etanol çözeltisinin ayırımı için kullanılmıştır. % 95' lik etanol çözeltisi gibi azeotropik karışımların ayırımı için oldukça önemli bir ayırma prosesidir. [17,18] Yine faz dönüşüm prosesiyle hazırlanan asimetric polikarbonat membranları havadan oksijen zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. [19]

1.2.8. Kompozit Membranlar

Ayırıcı aktif tabaka ile destek tabakasının farklı malzemelerden yapıldığı asimetrik membranlara kompozit adı verilir.[1] Kompozit membranların diğer önemli tipi de, uygun mikrogözenekli film üzerine 0.5-2.0 μm kalınlığında ince film çözeltisinin dökülmesi ile elde edilir. Bu tip membranlar ilk kez Ward, Browall ve diğerleri [11] tarafından hazırlanmıştır. Bu sistemde suda çözünmeyen uçucu bir solventteki seyreltik polimer çözeltisi tekneye doldurulmuş su yüzeyine dökülür. Su yüzeyinde oluşan ince mikrogözenekli polimer filmi destek üzerine kaplanır. [20]

Kompozit membranlar büyük miktarlarda inorganik oksit ve hidroksit içerirler ve sinterlenip karakterize edilirler. İlk olarak bu membranlar alkali su elektrolizi ve alkali piller gibi elektrokimyasal sistemlerde kullanılmak amacıyla geliştirilmiştir. Kompozit olarak anılan membranlar bir polimer matrisin metal oksit veya hidrate metal oksit gibi inorganik maddelerle doldurulmasıyla meydana gelir. Bu oksitler polimer matriste homojen olarak yayılırlar. [21]

Riley ve diğerlerinin önderliğindeki çalışma [16] bir polimer çözeltisi destek film üzerine dökülür. Destek filmin temiz, hatasız ve çok ince mikrogözenekli olması gerekir ki gözeneklere kaplama çözeltisinin sızması önlemlensin. Eğer bu şartlar yerine getirilirse 50-100 μm kalınlığındaki sıvı tabakası desteğin üzerine kaplanabilir. Burada buharlaşma tamamlandıktan sonra permselectif film 0.5-2.0 μm kalınlığında kalır.

1.2.9. Membran Hazırlamak İçin Optimum Polimer Seçimi

Asimetrik membranların hazırlanması için uygun olan polimerler [21] ;

- i. Uygun çözücü ile karıştırıldığında çözünmeli
- ii. Çözücünün buharlaştırılması üzerine katılmalıdır

Polimerler plastomerler olup, bunlar ısıtma ile çözünür ve soğutmayla katılaşır (kristallenir) ve tekrar işlenemezler. Optimum akışlar elastomerler gibi kristallenmeyen polimerlerde başarılmıştır. Örnek olarak PDMS (Polidimetil

siloksan) elastomerleri mineral yağ ve furfural karışımının ayrılmasında membran tercihan yağı geçirirken furfuralı tutar . Besleme karışımına non-solventin yeterli miktarda katılması ile polimer membranın şişmesi azalır. En uygun akışta yüksek selektivite elde edilir. Bu yolla florosilikon elastomerlerine dayanarak membranlar geliştirilebilir. Bu membran 40 bar geçiş basıncında günde $2 \text{ m}^3/\text{m}^2$ akış hızında mineral yağ fraksiyonundan hidrokarbon çözücülerini ayırma yeteneğine sahiptir. Ayırma faktörü 50 ile 140 arasında olup, istenilen hidrokarbonun molekül ağırlığı ve konsantrasyonuna bağlıdır. Gazların selektif membranlarla ayrılması genellikle zordur. Çünkü polimerle onların arasındaki ara yüzey alanı sıvıdan daha küçüktür. Diğer kabul edilen bir düşünce de camsı polimerlerin çoğu membranların hazırlanması için uygun olduğudur. Bu sürekli ayırmaları için doğru olabilir. Bununla birlikte gazların kritik sıcaklık ve çözünürlükleri altında (çevresinde) zamanla selektivitede azalma meydana gelir. Uygulanabilir membran teknikleri için öncelikle gerekli olan sıcaklığa birkaç yıl gibi uzun bir süre dayanıklı olmasıdır. Bu nedenle camsı polimerler uygun membran malzeme vasfını yerine getirmezler .[21]

Milipor filtreler uzun zamandan beri iyi bilinmektedir. Bu membranlara benzer şekilde Diaflo ultrafiltreleridir. Diaflo membranlarının ortalama gözenek boyutu milipor filtrelerin birbuçuk katıdır. Nucleopor membranların gözenek boyutları 0.03 ile 8 μm aralığında değişmektedir. Celgard membranlarının yapısı gözeneklerin düzenli olarak dağıldığı ince bir polipropilen filmiyle tanımlanmıştır. Film kalınlığı yaklaşık 1 mm ve gözeneklerin çapı 0.1 μm ' den azdır. 0.1 μm gözenek çapı gaz ayırmaları için değersizdir. Fakat ultrafiltrasyon gibi sıvı faz ayırma alanlarında hakikaten önemlidir. Mikrogözenekli membranların en son buluşu Sepco Company' nin Seprane tip örneğidir. 5 ile 10 mm kalınlığındaki membranlar % 30-32 gözeneğe sahiptir. Korozyona dirençli ve yaklaşık 205 °C da kullanılabilirler. [22]

Tablo1.15. Faz dönüşüm Membranlarının Son Kullanım Karakteristikleri ve Proses üzerine Döküm Çözeltisindeki Değişkenlerin Etkileri [16].

Bileşen	Değişiklik	Proses Değişkenlerinin Etkisi	Son Kullanım Karakteristiklerinin Etkisi
P O L İ M E R	Çözünürlüğün Arttırılması	Genellikle iyidir ; Akışkanlığı artırır, diğer bileşenlerin toleransını artırır	Artıstan önce ilk çözünürlüğe bağlı olarak değişir, çok kuvvetli çözücü kristallenme ve seçiciliği engeller.
	Konsantrasyonun Arttırılması	İlk viskozite çok düşük olduğunda proses daha iyi, viskozite çok yüksek olduğunda zararlıdır.	Asimetri ve şişme miktarında azalma, kabuk tabakasında meydana gelen bozulma, Geçirgenlik genellikle azalır
	Yapısal Düzgünlüğün Arttırılması	Çözünürlük azalır, döküm çözeltisi kararlılığını azaltır.	Kristallenme ve jelleşmedeki küçülme artar, selektivite artar geçirgenlik azalır
	Hidrofilik/Hidrofobik oranının arttırılması	Değişkendir ; eğer geniş ise çözücü sisteminin değişmesi gereklidir.	Geçirgenlik artar, şişme derecesi ve mukavemet kaybı artar
Ç Ö Z Ü C Ü	Konsantrasyonun arttırılması	Polimer konsantrasyonundaki artışa ters olarak bağlıdır	Geçirgenliği artırır
	Mukavemetin arttırılması	Polimer çözünürlüğünün arttırılmasıyla aynıdır	Geçirgenlik ve şişme artar kristallenme azalır.
	Uçuculuğun arttırılması	Optimum çözücü KN. 50 - 75 °C dir. Çok yüksek uçuculuk vaktinden önce jelleşmeye neden olur, çok düşük uçuculuk ise jelleşmeyi geciktirir.	Değişkendir ; Geçirgenlikteki artışa bağlı olarak kabuk oluşumunu başlatır.
	Nonsolvent banyo ile karışabilirliğinin azaltılması	Zararlıdır ; daldırmadan önce tamamen çözücü yerdeğişimi gerektirir	Nonsolvent banyosuna daldırılma zamanında kısa bir süre kalırsa küçülme ve deformasyon olur
S İ Ş İ R İ C İ	Polimerle ilgisinin arttırılması	Döküm çözeltisi kararlılığını artırır, işlemin kolaylaşmasını sağlar	Daha homojen jel yapısı
	Konsantrasyonun arttırılması	Daha hızlı jelleşme meydana gelir, jelleşmenin başlaması sebebiyle yüksek konsantrasyonlarda akışkanlığın azalması	Boşluk boyutu azalır, şişme ve geçirgenlik artar, mukavemet azalır
	Uçuculuğun arttırılması	Çözücü uçuculuğu daima şişirici maddeden daha üstündür şişirici madde uçucu olmamaktadır.	Birçok zararlı etkiler
NON SOL- VENT	Polimerle ilgisinin azaltılması ve/veya konsantrasyonun arttırılması	Vaktinden önce jelleşme ihtimalini ve hatta çökelmeyi artırır.	Homojenlik azalır, boşluk ve gözenek boyutu artar, geçirgenlik artar mukavemet azalır.

BÖLÜM II

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. DENEYSEL METOD

Günümüzde ayırma proseslerinde kullanılan birçok polimer membranlar asimetrik yapıdan oluşur. Asimetrik membranlar kalın ve büyük gözenekli destek tabakası üzerine çok ince ayırıcı tabakadan oluşurlar. Bu tip membranlar faz dönüşüm prosesi diye bilinen yöntemle mükemmel olarak üretilirler.

Bu prosesin aşamaları çözelti hazırlama, film dökümü, buharlaştırma süresi, koagülasyon banyosu ve son olarak membran kuru sayılabilir. Bu çalışmada faz dönüşüm prosesinin termal jelleşme, çözücü buharlaştırma ve non-solvente daldırma yöntemleri denenmiştir. Polimer olarak selüloz asetat (CA), poliakrilonitril (PAN) ve poliviniliden florür (PVDF) kullanılmıştır. Kuvvetli organik çözücülerde çözülen polimerler film haline getirilip, koagülasyon banyosunda nihai membranın oluşumu sağlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda membran morfolojisi üzerine döküm çözeltisinde çözücü, polimer ve katkıların bileşimlerinin, buharlaştırma süresinin, çökeltme yöntemi ve koagülasyon banyo ortamının etkisi incelenmiştir.

2.2. DENEYDE KULLANILAN MALZEMELER

Selüloz asetat (CA), poliakrilonitril (PAN) ve polivinilidenflorür (PVDF) gibi membran filmlerinin hazırlanmasında aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmıştır :

Selüloz Asetat	: CA (Fluka, M_w : 37000 gr/mol, % 40 Asetil grup)
Poliviniliden florür	: PVDF (Aldrich, M_w : 530000 gr/mol)
Poliakrilonitril	: PAN (Aldrich, M_w : 50000 gr/mol)

Dimetilsülfoksit	: DMSO (Fluka, M_w : 78.13 gr/mol, d = 1.10 gr/ml)
N,N-dimetilformamid	: DMF (Merck, M_w : 73.10 gr/mol, d = 0.95 gr/ml)
N,N-dimetilasetamid	: DMAc (Fluka, M_w : 87.12 gr/mol, d = 0.94 gr/ml)
N-metil-2-pirolidon	: NMP (Merck, % 99, d = 1.03 gr/ml)
Aseton	: (Fluka, % 99, M_w : 58.08 gr/mol, d = 0.79 gr/ml)
Formamid	: (Fluka, % 98, M_w : 45.04 gr/mol, d = 1.133 gr/ml)
Polietilenglikol 400	: (Merck, M_w : 380-420 gr/mol, d = 1.13 gr/ml)
Polietilenglikol 35000	: (Merck, M_w : 35000 gr/mol)
Lityumaklorür	: (Merck, M_w : 42.39 gr/mol)
ZnSO ₄ .7H ₂ O	: (Merck)

2.3. MEMBRAN MORFOLOJİSİ

CA, PVDF ve PAN polimerlerinin aseton, DMSO, DMF, DMAc, NMP gibi çözücülerde elde edilen çeşitli bileşimlere sahip polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Buharlaştırma süresi, koagülasyon ortamı ve sıcaklığı ile çökeltme metodu gibi parametrelerin membran morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2.3.1. Polimer ve Polimer Konsantrasyonu

CA, PVDF ve PAN polimerlerinden sırasıyla % 15-25, % 15 ve % 3-8 arasında değişen polimerlerin aseton, DMSO, DMF, DMAc ve NMP çözücülerinde çözeltileri hazırlanmıştır. % 3-7 PAN 'ın dimetilsülfoksitteki (DMSO) çözeltilisinden elde edilen membranlara ait formülasyonlar (Tablo 2.1-2) 'de verilmiştir.

Tablo 2.1. PAN Membranların Formülasyonu

Membran Formülasyonu	%	%	%
Döküm çözültisi PAN	3	5	7
DMSO	97	95	93
Çökeltme reaktifi	su	su	su
Döküm sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma süresi (sn)	30	30	30
Koagülasyon banyo sic.(°C)	15	15	15

CA, PVDF ve PAN gibi polimerlerin benzer şartlardaki membran formülasyonları (Tablo 2.2) 'de gösterilmektedir.

Tablo 2.2. Farklı Polimerlere ait Benzer Şartlardaki Membran Formülasyonları

Membran Formülasyonu	CA	PVDF	PAN
Döküm çözültisi %	15	15	15
Çökeltme reaktifi	su	su	su
Döküm sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma süresi (sn)	60	60	60
Koagülasyon banyo sic.(°C)	15	15	15

2.3.2. Çözücü

% 15 PVDF 'nin % 85 oranında çözücü (DMF, DMAc, DMSO, NMP) içeren membran formülasyonları (Tablo 2.3) 'de verilmektedir.

Tablo 2.3. % 15 PVDF polimerinin çeşitli çözücülerdeki membran formülasyonları

Membran Formülasyonu	ÇÖZÜCÜ			
	DMF	DMAc	DMSO	NMP
Döküm çözeltisi %	85	85	85	85
Çökeltme reaktifi	su	su	su	su
Döküm sıcaklığı (°C)	20	20	20	20
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	20	20	20	20
Buharlaştırma süresi (sn)	30	30	30	30
Koagülasyon banyo sic.(°C)	15	15	15	15

2.3.3. Döküm çözeltisine katkı maddesi

Bileşiminde 18 cc aseton bulunan ve 3.75 gr CA içeren bir döküm çözeltisinde formamid hacmi 0.75 cc ile 2.25 cc arasında değiştirilmiş olup, membran formülasyonları (Tablo 2.4) 'de verilmektedir.

Tablo 2.4. CA Polimeri İçin Membran Formülasyonu

Membran Formülasyonu	KATKI MADDESİ (Formamid)		
	0.75 cc	1.5 cc	2.25 cc
Döküm çözeltisi CA	3.75 gr	3.75 gr	3.75 gr
ASETON	18 cc	18 cc	18 cc
Çökeltme reaktifi	su	su	su
Döküm sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma süresi (sn)	30	30	30
Koagülasyon banyo sic.(°C)	15	15	15

% 15 PVDF + % 75 DMF içeren polimer çözeltilerine ilave edilen değişik molekül ağırlığına sahip polietilenglikol (PEG400-PEG35000) katkı maddelerinden elde edilen membran formülasyonları (Tablo 2.5) 'de verilmektedir.

Tablo 2.5. % 15 PVDF çözeltisine katılan farklı molekül ağırlığındaki PEG 'den elde edilen membranların formülasyonu

Membran Formülasyonu	KATKI MADDESİ (% 10 PEG)		
	PEG400	PEG35000	PEG35000
Döküm çözeltisi % Polimer	% 15	% 15	% 15
% Çözücü	% 75 DMF	% 75 DMF	% 75 NMP
Çökeltme reaktifi	su	su	su
Döküm sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma süresi (sn)	60	60	60
Koagülasyon banyo sıc.(°C)	20	20	20

Buna ilaveten döküm çözeltisinde bulunan inorganik katkı maddelerinin miktar ve cinsi membran formülasyonu ile (Tablo 2.6) 'da verilmektedir.

Tablo 2.6. CA polimer çözeltisinde farklı inorganik katkılı membran formülasyonu

Membran Formülasyonu	KATKI MADDESİ	
	% 3 Üre	% 2 Mg(ClO ₄) ₂
Döküm çözeltisi CA	% 21	% 23
ASETON	% 63	% 70
SU	% 3	% 5
Çökeltme reaktifi	su	su
Döküm sıcaklığı (°C)	20	20
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	20	20
Buharlaştırma süresi (sn)	30	30
Koagülasyon banyo sıc(°C)	15	15

2.3.4. Buharlaştırma Süresi

-% 15 (W/W) CA % 50 Aseton ve % 35 Formamiddeki çözeltilerinin farklı buharlaştırma sürelerinde elde edilen membranlarının formülasyonu (Tablo 2.7) 'de verilmektedir.

Tablo 2.7. CA polimerinin çözeltisinin farklı buharlaşma süresinde elde edilen membran formülasyonu

Membran Formülasyonu	BUHARLAŞTIRMA SÜRESİ (sn)		
	30	60	120
Döküm çözeltisi CA	% 15	% 15	% 15
ASETON	% 50	% 50	% 50
Çökeltme reaktifi	su	su	su
Döküm sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma süresi (sn)	30	60	120
Koagülasyon banyo sic.(°C)	20	20	20

2.3.5. Çökeltme Metodu

% 15 CA, % 50 aseton ve % 35 formamid içeren polimer çözeltisinden termal jelleşme, çözücü buharlaştırma, su buharı atmosferinde bekletme ve non-solvente daldırma dibi çökeltme metodları ile elde edilen membran formülasyonları (Tablo 2.8) 'de verilmektedir.

Tablo 2.8. CA polimerinin aseton+ formamiddeki çözeltilerinin çeşitli çökeltme metodlarıyla elde edilen membran formülasyonları

Membran Formülasyonu	ÇÖKELTME METODU			
	Termal Jelleşme	Çözücü Buharlaştırma	Subuharı atmosferi	Nonsolvente daldırma
Döküm çözeltisi CA	% 15	% 15	% 15	% 15
ASETON	% 50	% 50	% 50	% 50
FORMAMİD	% 35	% 35	% 35	% 35
Çökeltme reaktifi	su	hava nemi	subuharı	su
Döküm sıcaklığı (°C)	20	20	20	20
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	20	20	20	20
Buharlaştırma süresi (sn)	30	30	30	30
Koagülasyon banyo sic.(°C)	-10	oda sic.	95	20

2.3.6. Koagülasyon Banyo Sıcaklık ve Bileşimi

% 8 PAN ve % 92 DMSO içeren polimer çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki koagülasyon banyosuna daldırılmak suretiyle elde edilen membran formülasyonları (Tablo2.9) 'da verilmektedir.

Tablo 2.9. % 8 PAN çözeltisinin farklı koagülasyon sıcaklığında elde edilen membranlarının formülasyonu

Membran Formülasyonu	BANYO SICAKLIĞI (°C)		
	50	70	90
Döküm çözeltisi DMSO	% 92	% 92	% 92
Çökeltme reaktifi	su	su	su
Döküm sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	20	20	20
Buharlaştırma süresi (sn)	30	30	30
Koagülasyon banyo sic.(°C)	50	70	90

% 15 PVDF ve % 85 DMAc içeren bir polimer çözeltisinin su ile inorganik tuz çözeltisi (5 gr/lt ZnSO₄) içeren banyoda elde edilen membranların formülasyonları (Tablo 2.10) 'da verilmektedir.

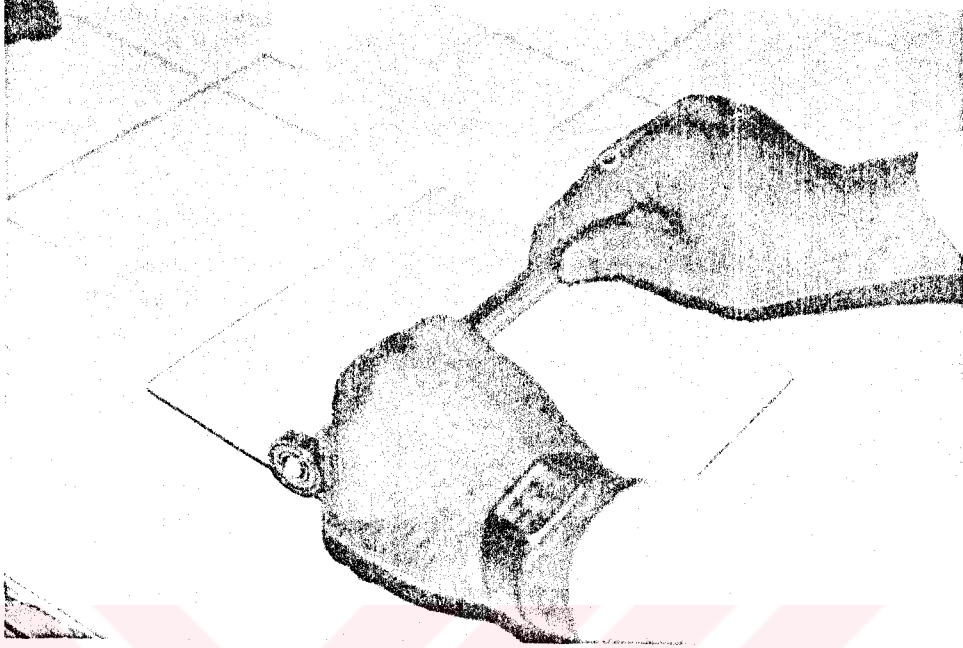
Tablo 2.10 PVDF polimer çözeltisinin farklı koagülasyon ortamındaki elde edilen membranlarının formülasyonu

Membran Formülasyonu	BANYO ORTAMI	
	Su	ZnSO ₄
Döküm çözeltisi PVDF	% 15	% 15
DMF	% 85	% 85
Çökeltme reaktifi	su	Tuzlu su
Döküm sıcaklığı (°C)	20	20
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	20	20
Buharlaştırma süresi (sn)	30	30
Koagülasyon banyo sic.(°C)	15	15

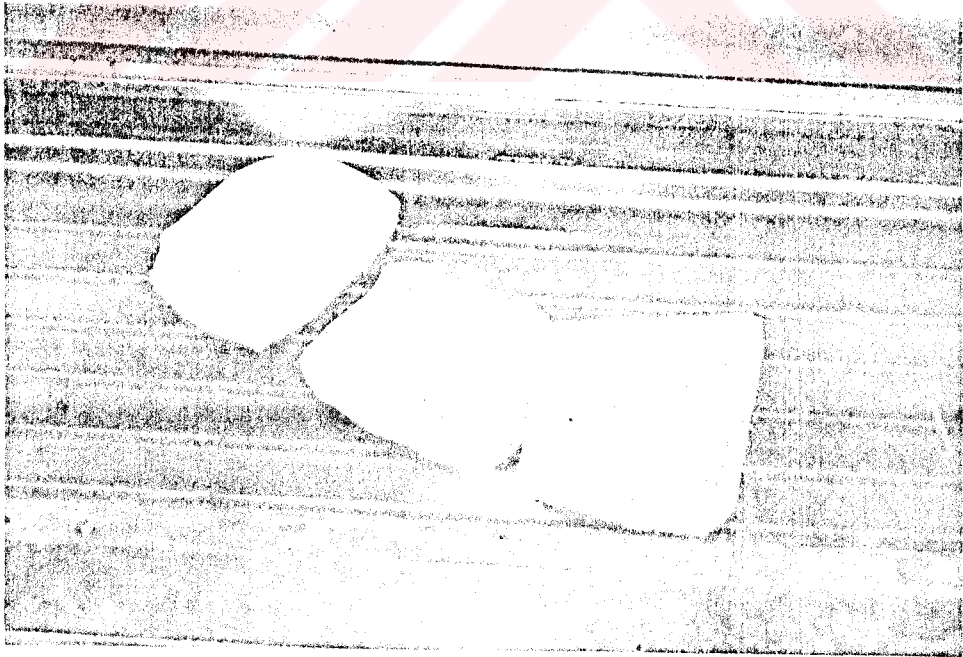
2.4. MEMBRAN HAZIRLAMA

Yukarıdaki farklı bileşimlerindeki CA ve PVDF döküm çözeltileri cam gibi çok düzgün yüzey üzerine dökülmüştür. Çözelti, raylar üzerinde hareket eden bıçak yardımıyla çekilerek film haline getirilmiştir. (Şekil 2.1) 'de laboratuvarında polimer filminin çekilerek film haline getirilmesi görülmektedir. Film döküm sıcaklığı oda sıcaklığında olup 24-25°C idi. Buharlaştırma periyodu 10 ile 180 sn arasında olmuştur.

Döküm çözeltisi bileşimine ve filmin döküldüğü sıcaklığa bağlı olarak, film koagülasyon banyosuna daldırılmıştır. (Şekil 2.2)'de laboratuvar şartlarında çökeltme banyosunda oluşan membranlar görülmektedir. Bu koagülasyon banyosunda çökeltici madde ile çözücü yer değiştirip jel oluşumu gerçekleşmiştir. Daldırma süresi 1 saat olup sıcaklığı yöntemine bağlı olarak -10 ile 90°C arasında olmuştur.



Şekil 2.1. Laboratuvarında polimer filminin çekilmesi.



Şekil 2.2. Labotratuvarında non-solvent banyonun görünüşü.

PAN membranlarında gözenekliliğin artması ile membran mukavemetinde azalmaya neden olduğu görüldüğünden membranda destek maddesi kullanılmasını denendi. Bu amaçla siyah bant filtre kağıtları kullanıldı. Ağırlıkça % 3- 5- 7' lik PAN çözeltisi oluşturmak amacıyla oda sıcaklığında PAN, DMSO içinde çözüldü. DMF, DMAc ve NMP gibi kuvvetli organik çözücülerin PAN' ı çözmediği görüldüğünden sadece DMSO kullanıldı.

Destek yapı olarak kullandığımız filtre kağıtları iki metodla PAN çözeltisiyle kaplandı. Bunlardan birincisinde filtre kağıdının kenarlarına yapışkan bant yapıştırılıp üzerine cam bagetle PAN çözeltisi döküldü. Döküm çözeltisinin kalınlığı bantla aynı olacak şekilde bagetle (ada bıçak) ayarlandı. İkincisi ise, filtre kağıdı PAN çözeltisi içeren kabın içerisine 20 dakika süreyle daldırıldı ve süre sonunda çıkarılıp fazla çözelti sıyrılarak koagülasyon banyosuna daldırıldı. Koagülasyon banyosu 50 - 70 - 90°C gibi farklı sıcaklıklarda olup etkisi gözlemlendi. Daldırma süresi 1 saattir.

BÖLÜM III

DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

3.1. GİRİŞ

Membran morfolojisine etki eden parametrelerin etkisini görmek amacıyla membranlar Polaron 100 cihazı ile altın kaplandı ve Leitz AMR-1000 marka taramalı elektron mikroskop (SEM) ile morfolojik yapısı incelendi.

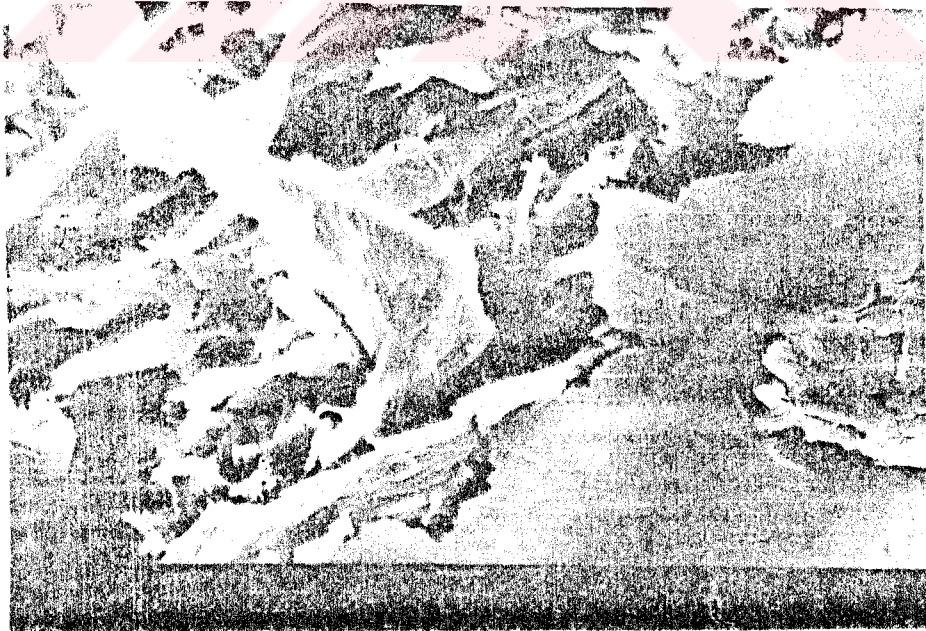
3.2. POLİMER CİNSİ VE POLİMER KONSANTRASYONUNUN MEMBRAN YAPISINA ETKİLERİ

(Tablo 2.1-2) 'de verilen membran formülasyonlarından hazırlanan membranların SEM fotoğrafları (Şekil 3.1-2) 'de görülmektedir. (Şekil 3.1) 'den görüldüğü gibi polimer cinsi ile membran morfolojisinde farklılıklar görülmektedir. Polimerin cinsi, çözücüsü ve döküm çözelti bileşimleri farklı olduğundan gözenek dağılım ve büyüklüklerinde farklı yapı ortaya çıkmaktadır. SEM fotoğrafları aynı büyültmede olmasına rağmen PVDF membranı daha küçük ve CA membranı ise daha büyük bir gözenek çapına sahiptir.

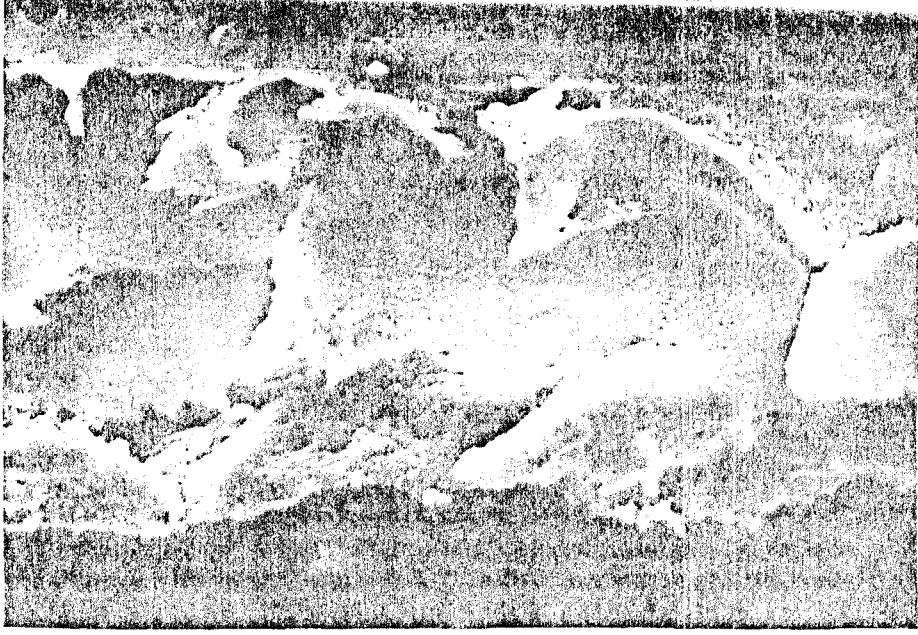
(Şekil 3.2) 'den görüldüğü gibi polimer konsantrasyonu ile membran morfolojisi arasındaki ilişki görülmektedir. Membranda polimer konsantrasyonu azalırken büyük gözenekler oluşmakta, buna karşılık polimer konsantrasyonunun artmasıyla gözenekler küçülmektedir. Ayrıca polimer konsantrasyonunun artmasıyla membran kalınlığında artma görülmektedir. Bu da polimer konsantrasyonu ve bileşiminin membran yapısını etkilediğini açıkça göstermektedir.



a



b



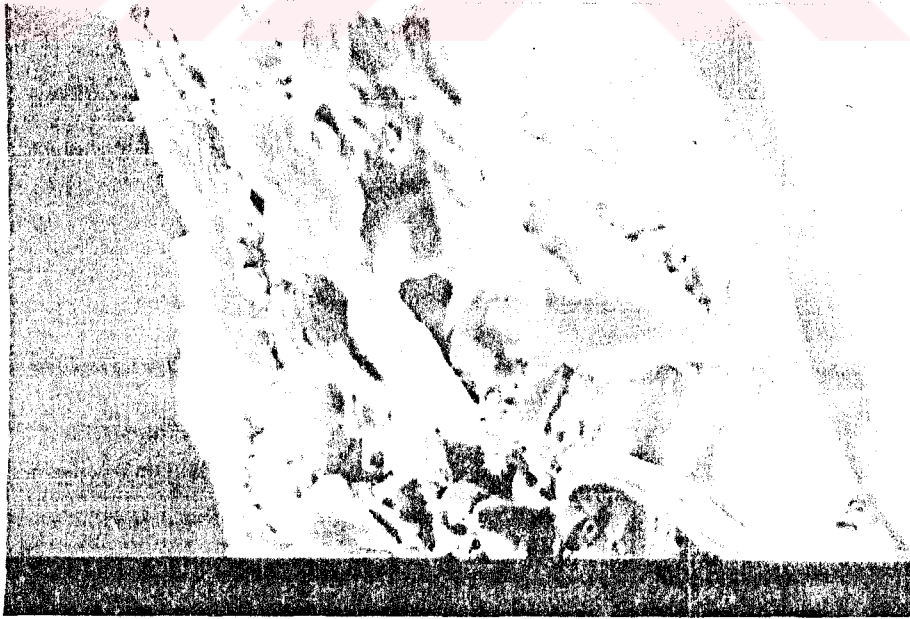
c

Şekil 3.1. Üç farklı polimer- çözücü sisteminin sudaki çökeltmeleri sonucu hazırlanan membranların arakesitlerinin SEM fotoğrafları

a : PVDF

b : PAN

c : CA



a



b



c

Şekil 3.2. Farklı bileşimlerdeki PAN 'in DMSO' daki çözeltisinden hazırlanan membranların arakesitlerinin SEM fotoğrafları.

a : % 3

b : % 5

c : % 7

Oluşum şartları : 20 dk. çözeltiye daldırma

Banyo sıcaklığı : 20°C su

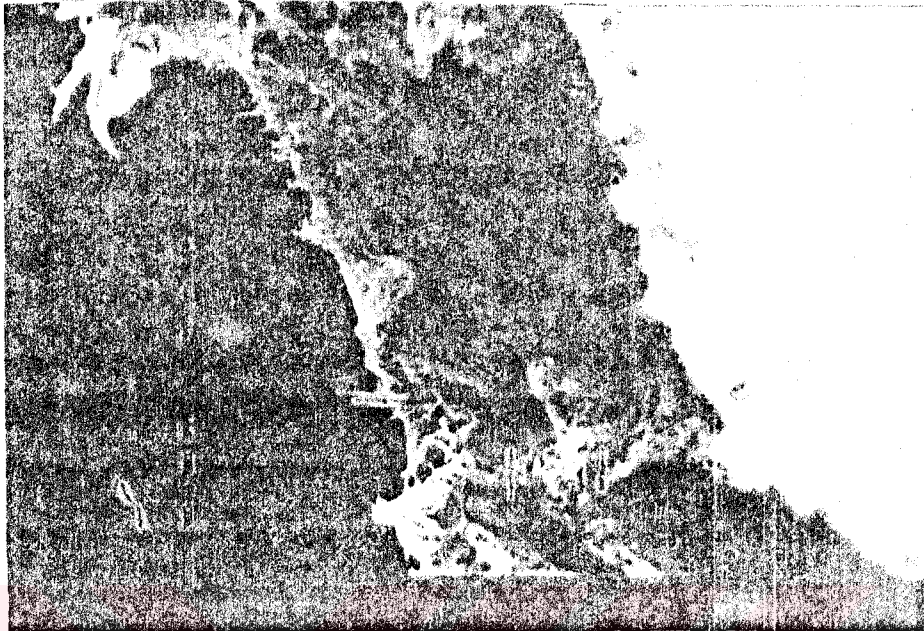
3.3. ÇÖZÜCÜNÜN MEMBRAN YAPISINA ETKİLERİ

Membran morfolojisi çözeltildeki çözücünün tipi tarafından son derece etkilenir. Bu olay farklı çözücülerdeki PVDF çözeltisinden elde edilen membranların (Şekil 3.3)'deki SEM fotoğrafında net olarak görülmektedir. Bütün membranlarda parmak gibi şekillenmiş (finger like) çukursu yapılar görülür. (Şekil 3.3) 'de görüleceği gibi % 15 PVDF' nin içeren DMAc çözeltisinden elde edilen membranda gözenekler diğerlerine göre daha büyük olmasına rağmen % 15 PVDF içeren NMP çözeltisinden elde edilen membranda ise gözenekler daha küçük ve miktar bakımından daha fazladır. Polimer, çözücü ve non-solvent arasındaki farklı etkileşimler sonucu çukur şekiller, boyutları ve membran kalınlığı çözücünün değişimiyle farklılaştığından çözücünün membran yapısını etkilediği görülmektedir.

3.4. DÖKÜM ÇÖZELTİSİNE KATILAN KATKILARIN MEMBRAN YAPISINA ETKİLERİ

(Tablo 2.4) 'de verilen bileşiminden hazırlanan CA membranlarının SEM fotoğrafları (Şekil 3.4) 'de görülmektedir. Şekil 3.4 'de görüleceği gibi döküm çözeltisine katılan formamid ile membran morfolojisi arasındaki ilişki görülmektedir. Formamid miktarının artması ile membran gözeneklerinde artma görülmektedir.

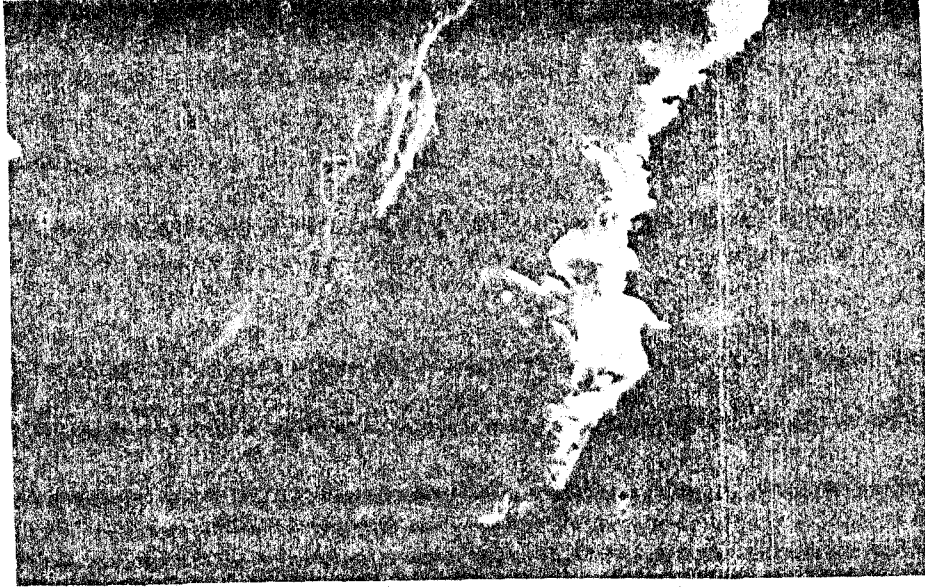
(Tablo 2.5) 'de verilen membran formülasyonlarından hazırlanan membranların SEM fotoğrafları (Şekil 3.5) 'de görülmektedir. % 15 PVDF ve % 75 DMF içeren döküm çözeltisine katılan PEG 'in molekül ağırlığının artmasıyla (Şekil 3.5b) ' de görüleceği gibi gözeneklerde artma ve süngersi yapı ortaya çıkmaktadır. % 15 PVDF ve % 75 NMP çözeltisine % 10 PEG 35000 katılmasıyla diğerlerinden farklı bir yapı ortaya çıkmaktadır. Bu da PEG 'in katkı olarak etkisini göstermektedir. (Tablo 2.6) 'da verilen membran formülasyonu ile hazırlanan membranların SEM fotoğrafları (Şekil 3.6) 'da verilmektedir. Üre ve magnezyumperklorat gibi inorganik tuzların döküm çözeltisine katılmasıyla membran yapısını etkilediği (Şekil 3.6) 'da görülmektedir.



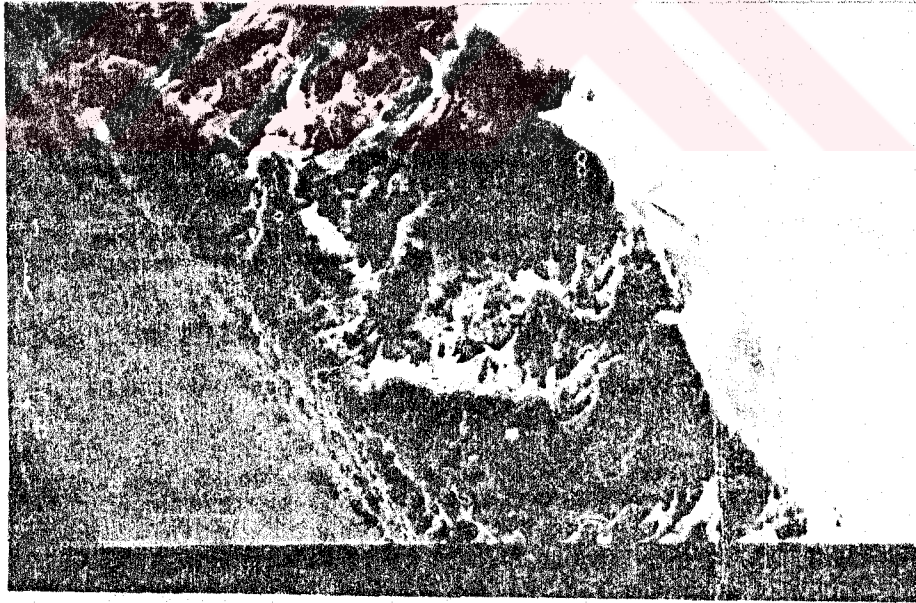
a



b



c



d

Şekil 3.3. Farklı çözücülerdeki % 15 PVDF çözeltisinden hazırlanan membranların arakesitlerinin SEM fotoğrafları.

a : DMAc b : DMF c : DMSO d : NMP

Oluşum şartları : 20°C suda 1 saat.



a

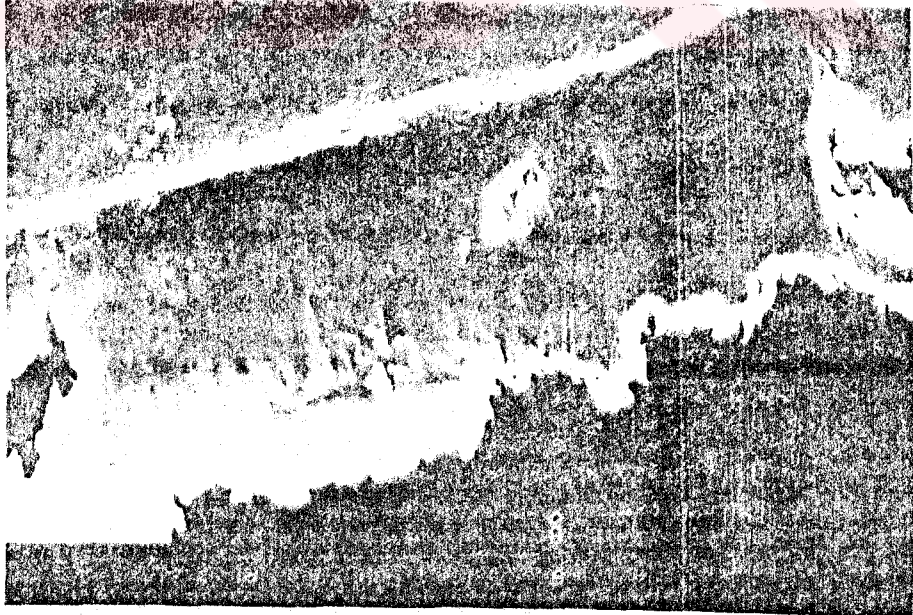


b

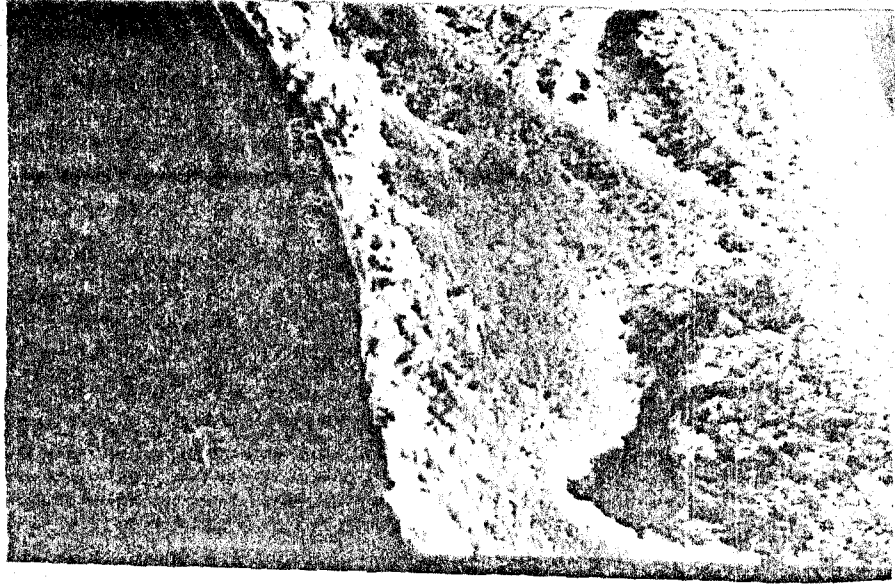


c

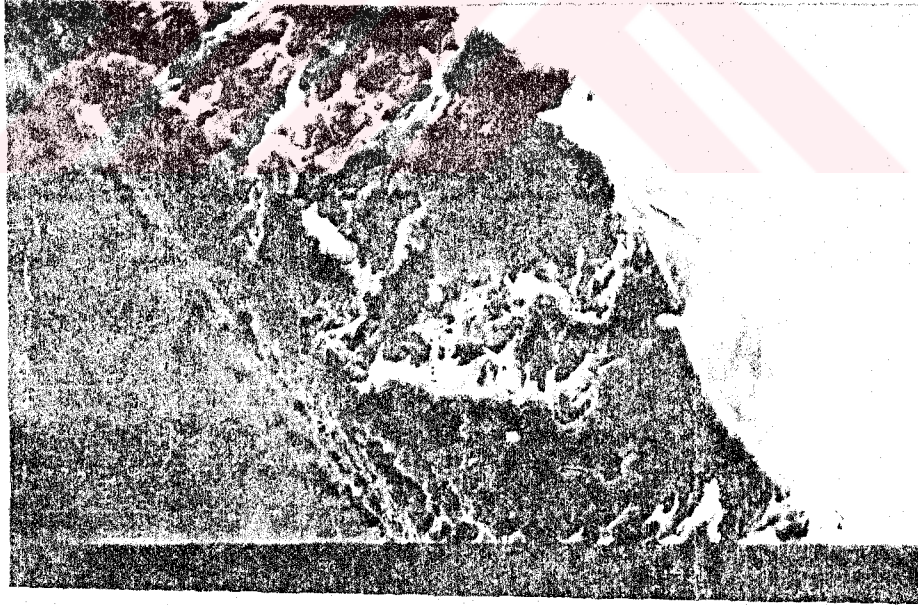
Şekil 3.4. (3.75 gr CA ve 18 cc Aseton) karışımına farklı miktarlardaki formamid katılmasıyla hazırlanan membranların arakesitlerinin SEM fotoğrafları
a : 0.75 gr Formamid b : 1.50 gr Formamid c : 2.25 gr Formamid
Oluşum Şartları : 20°C' de suda 1 saat.



a



b



c

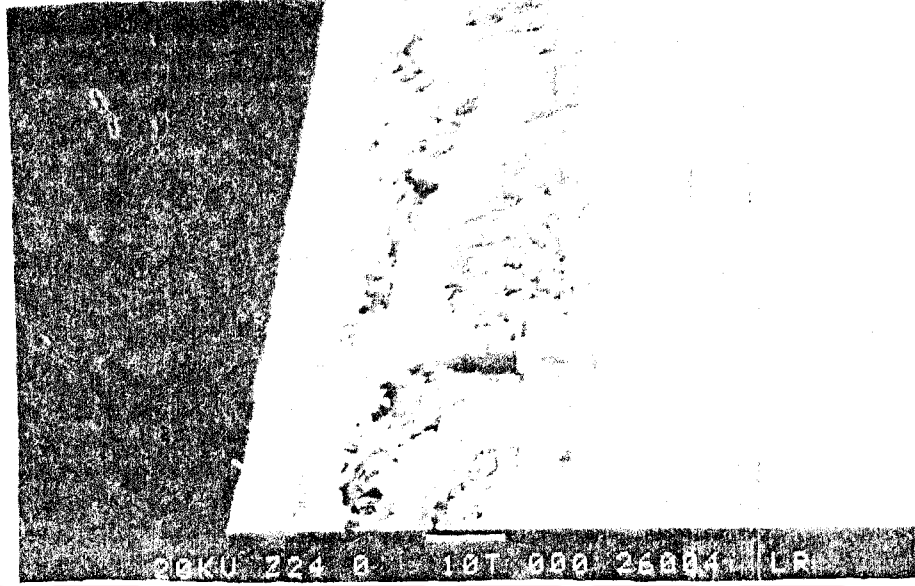
Şekil 3.5. % 15 PVDF içeren çözeltiliye farklı molekül ağırlığındaki PEG katılmasıyla

hazırlanan membranların SEM fotoğrafları

a : % 75 DMF % 10 PEG 400 b : % 75 DMF % 10 PEG 35000

c : % 75 NMP % 10 PEG 35000

Oluşum şartları : 20°C' de 1 saat.



a



b

Şekil 3.6. CA polimer çözeltisine inorganik tuz katılmasıyla hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları

a : % 21 CA % 63 Aseton % 13 Su % 3 Üre

b : % 23 CA % 70 Aseton % 5 Su % 2 $Mg(ClO_4)_2$

Oluşum Şartları : 20 °C suda 1 saat

3.5. BUHARLAŞTIRMA SÜRESİNİN MEMBRAN YAPISINA ETKİLERİ

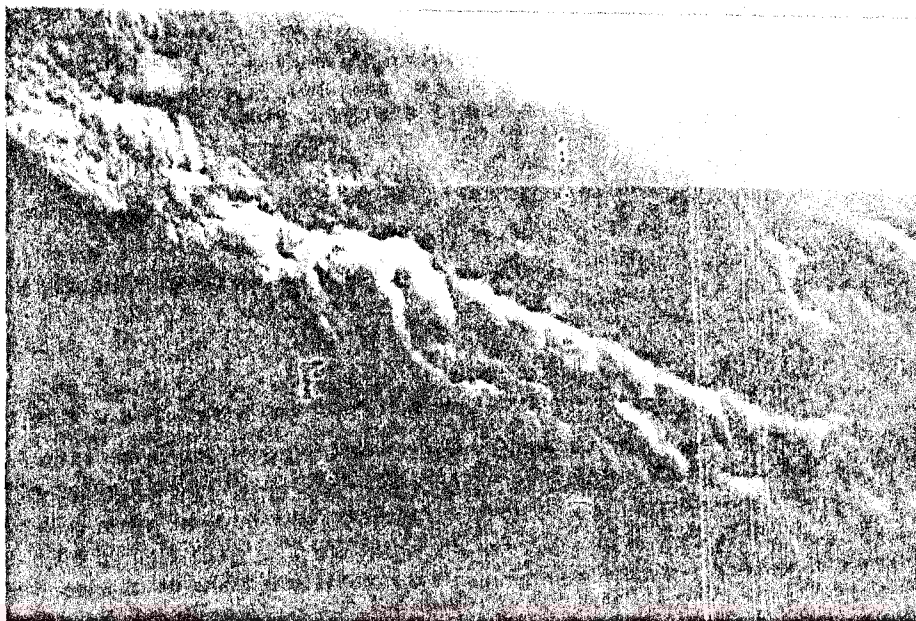
(Tablo 2.7) 'de verilen membran formülasyonlarından hazırlanan membranların SEM fotoğrafları (Şekil 3.7) 'de görülmektedir. Hazırlanan döküm çözeltilisinin bir non-solvente daldırılmadan önceki buharlaştırma süresinin artmasıyla (Şekil 3.7c) 'de görüldüğü gibi süngersi bir yapı ortaya çıkmaktadır.

3.6. ÇÖKELTME METODUNUN MEMBRAN YAPISINA ETKİSİ

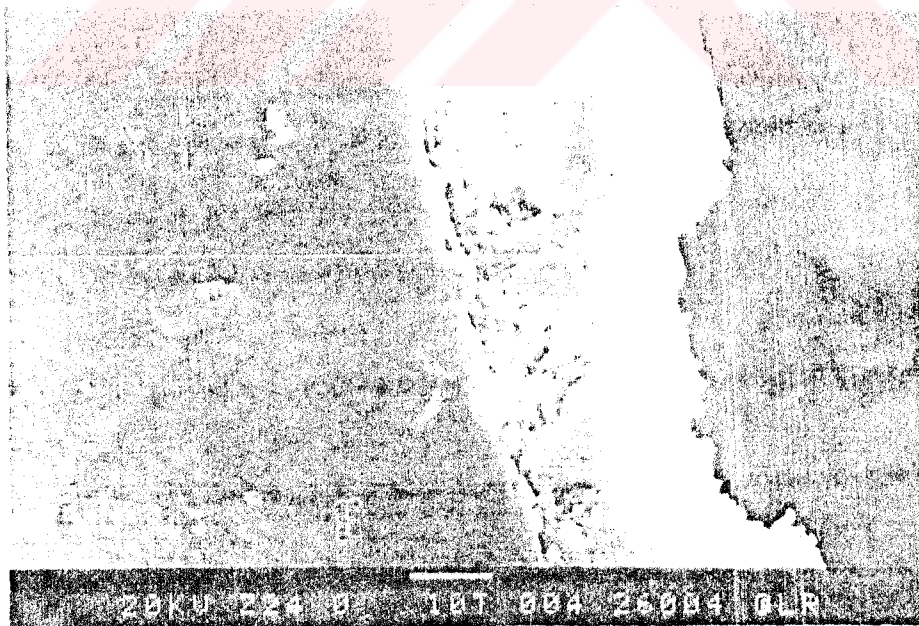
(Tablo 2.8) 'de verilen membran formülasyonlarından farklı çökeltme metodlarıyla hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları (Şekil 3.8) 'de verilmiştir. (Şekil 3.8) 'de görüleceği gibi dört ayrı şekilde hazırlanan membranların yapılarında farklılıklar vardır. Non-solvente daldırarak hazırlanan membran (Şekil 3.8d) 'de görüleceği gibi daha büyük gözeneklere sahiptir.

3.7. KOAGÜLASYON BANYO SICAKLIK VE BİLEŞİMİNİN MEMBRAN YAPISINA ETKİSİ

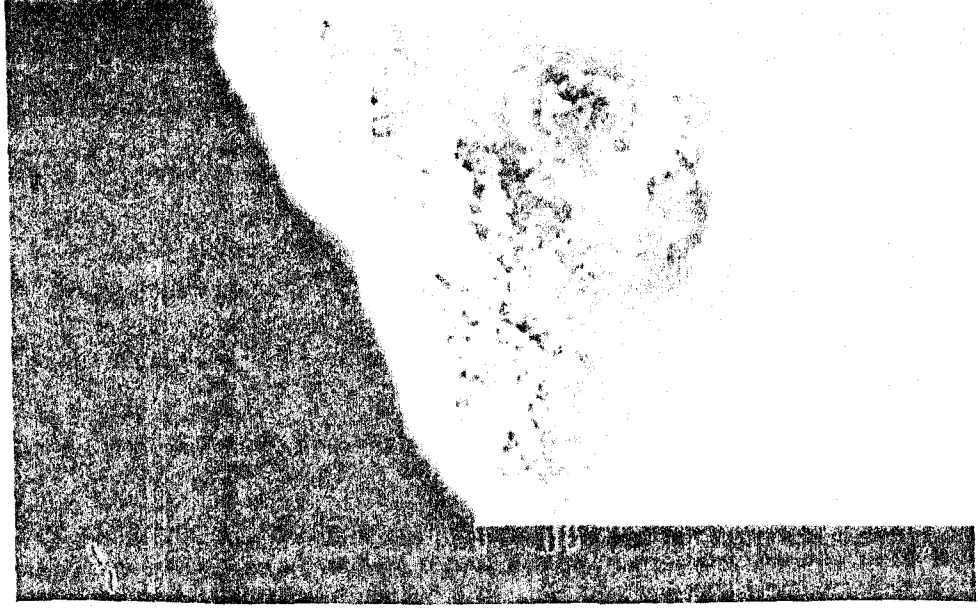
(Tablo 2.9) 'da verilen membran formülasyonlarından hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları Şekil 3.9 'da verilmiştir. (Şekil 3.9) 'da görüleceği gibi aynı döküm çözeltilisi bileşimine sahip membranlar koagülasyon banyo sıcaklıklarının farklı olması nedeniyle birbirinden farklı yapılar ortaya çıkmaktadır. Banyo sıcaklığının artması ile gözeneklerde büyüme görülmektedir. Ayrıca 90°C banyoda üretilen membranın alt ve üst kısımlarında peteksi ve daha küçük gözenek boyutu, kesitin orta kısmında ise daha büyük gözenek boyutu görülmektedir. (Tablo 2.10) 'da verilen membran formülasyonu ile hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları (Şekil 3.10) 'da görülmektedir. (Şekil 3.10a) 'da görüleceği gibi inorganik tuz içeren banyoda üretilen membran süngersi yapıda ve daha küçük gözenek boyutuna sahiptir.



a



b



c

Şekil 3.7. Farklı buharlaştırma sürelerinde hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları.

a : 30 sn b : 60 sn c : 120 sn

Döküm çözeltisi : % 15 CA % 50 Aseton % 35 Formamid

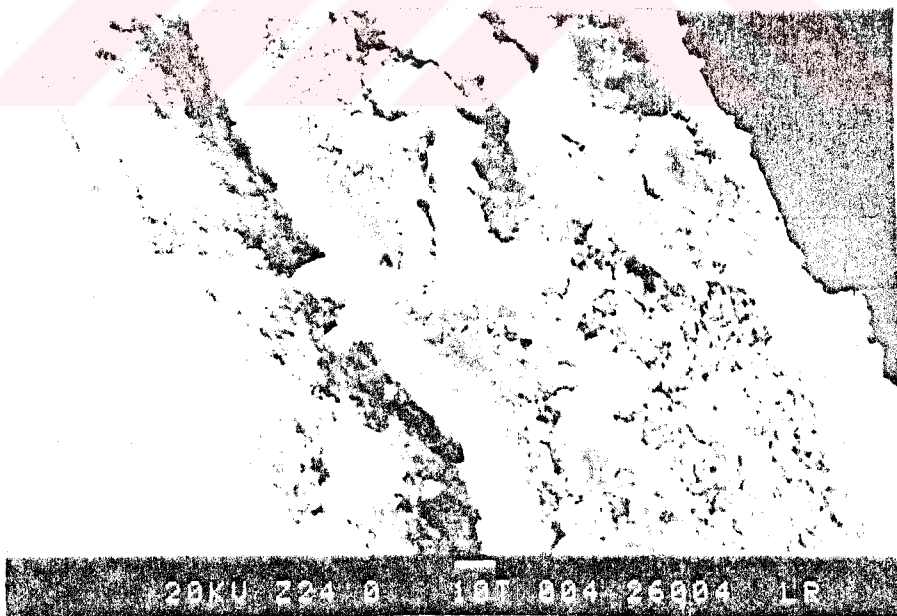
Oluşum şartları : 20°C' de 1 saat.



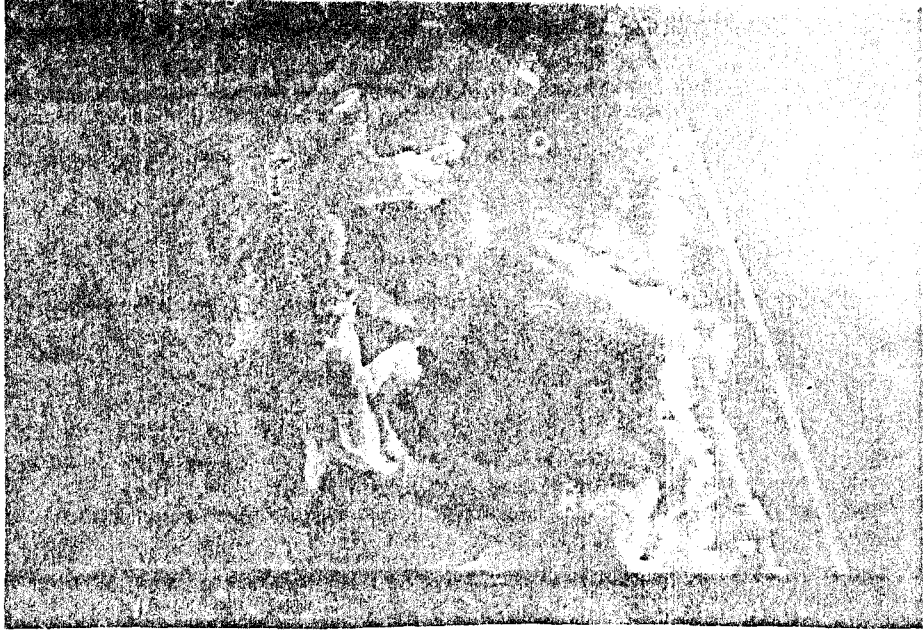
a



b



c



d

Şekil 3.8. CA polimerinin farklı çöktürme metodlarıyla hazırlanan membranlarının ara kesitlerinin SEM fotoğrafları.

a : Termal jelleşme

b : Çözücü buharlaştırma

c : Su buharı atmosferi

d : Non-solvente daldırma

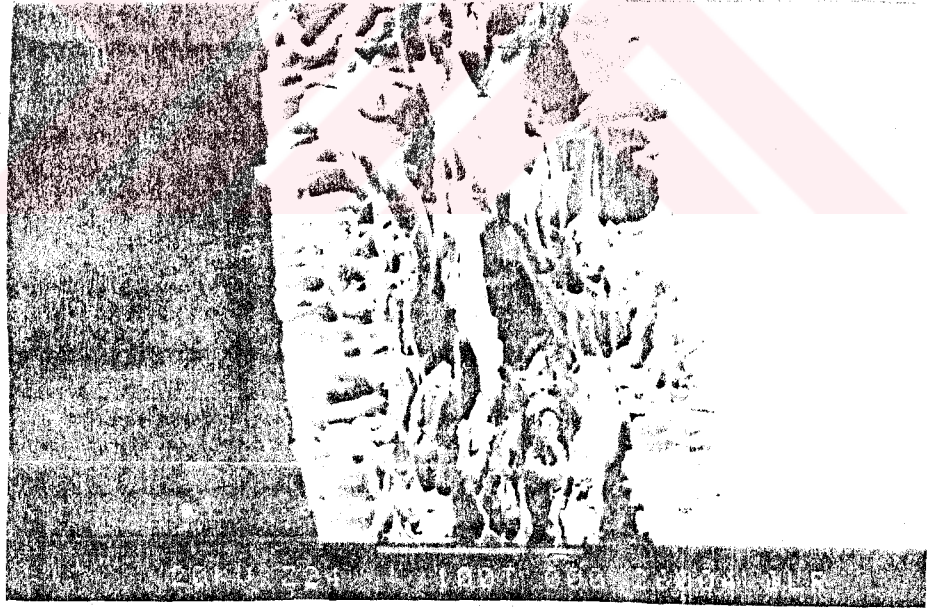
Döküm çözeltisi : % 15 CA % 50 Aseton % 35 Formamid



a



b



c

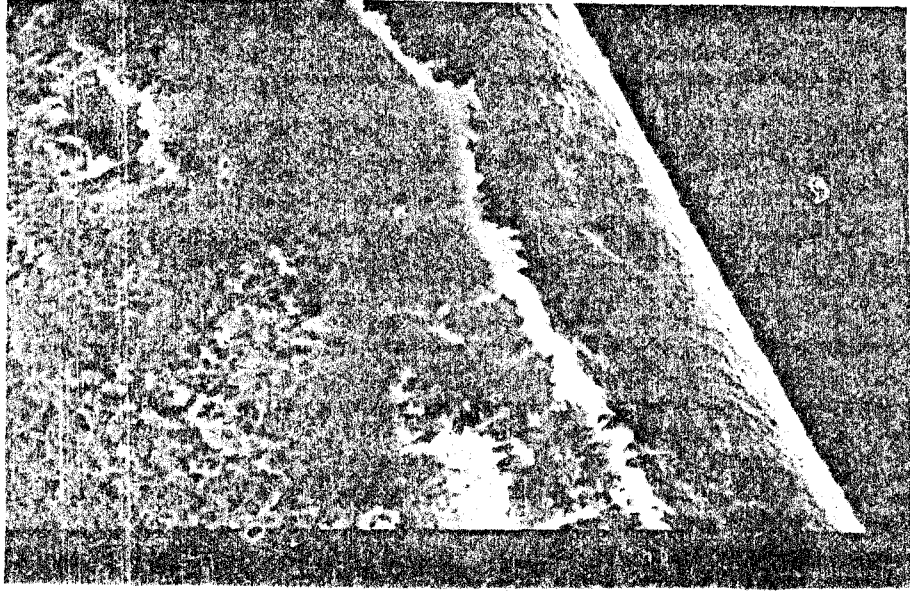
Şekil 3.9. % 8 PAN çözeltisinin farklı banyo sıcaklıklarında hazırlanan membran ara

kesitlerinin SEM fotoğrafları

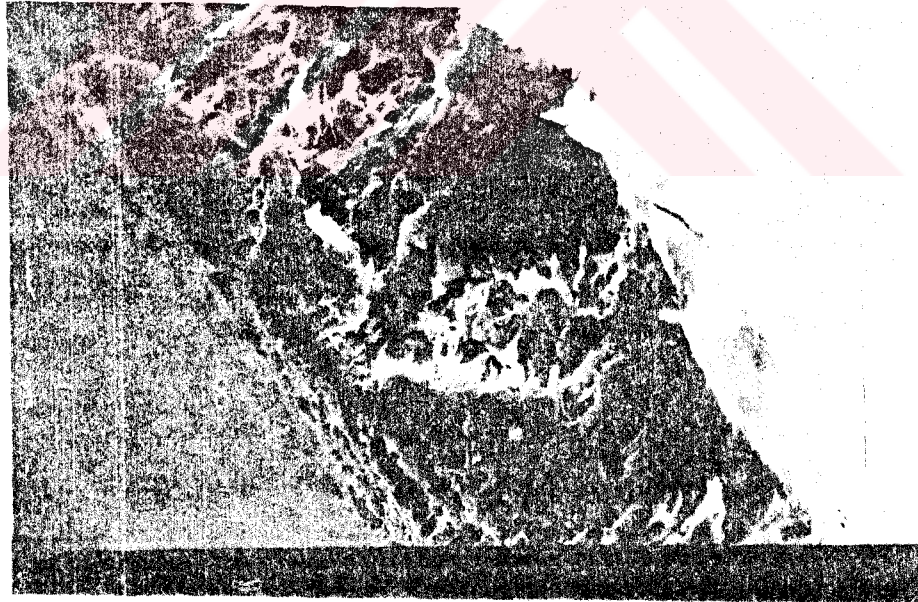
a : 50°C b : 70°C c : 90°C

Döküm çözeltisi : % 8 PAN % 92 DMSO

Oluşum şartları : 1 saat



a



b

Şekil 3.10. PVDF polimer çözeltisinin farklı koagülasyon banyolarında hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları.

a : $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ içeren banyoda b : Katkısız

Döküm çözeltisi : % 15 PVDF % 85 DMAc

Oluşum şartları : 20°C suda 1 saat

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Deneyle sonucunda polimer cinsi ve bileşiminin membran yapısına etkisi görülmüştür. Gözenekli bir yapı istenildiğinde çözücü oranı artırılmalı, gözeneksiz yapı istenildiğinde ise polimer oranı artırılmalıdır.

Çözücü cinsinin membran yapısına etkisi incelenildiğinde süngersi ve parmak gibi farklı yapılar ortaya çıkmıştır.

Döküm çözeltisine organik katkıların ilavesiyle gözeneklerde artma görülmüştür. Buna göre gözenek çapının büyük olması istenildiğinde katkı miktarı artırılmalıdır.

Değişik bileşim ve şartlarda hazırlanan membranlarda optimum selektivite ve geçirgenliğe sahip membranların tesbiti için bir ayırma prosesinde deneylerin yapıp optimum bileşim, polimer, çözücü, sıcaklık, süre ve şartların belirlenmesi gerekmektedir.

Laboratuvarda yapılan basit bir düzenele CA membran bu amaçla denenmiş ve Ca ve Mg içeren besleme karışımının vakum altında işlemi sonucunda membranın Ca iyonlarını % 75 oranında tuttuğu gözlenmiştir.

Element ve iyonları tuttuğu bilinen membranların ülkemizde kullanım alanlarının genişletilebilmesi ve endüstride uygulanabilirliğinin belirlenebilmesi için bu konudaki çalışmaların desteklenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **TUTKUN, OSMAN**, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Membran Prosesleri Ders Notları, 1995
- [2] **STRATHMANN, H.**, Economical Evaluation of Membrane Technology, (Ed) L.Cecille and J.C.Toussaint, in Future Industrial Prospects of Membrane Processes, The Universities Press Ltd., New York, 1989, pp 44-47
- [3] **GUTMAN, R.G., KNIBBS, R.H.**, Review of Nuclear and Non-nuclear Applications of Membrane Processes Present Problems and Future R & D Work, (Ed) L.Cecille and J.C.Toussaint, in Future Industrial Prospects of Membrane Processes, The Universities Press Ltd., New York, 1989, p 16
- [4] **RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R.**, Membrane Processes, John Wiley and Sons, New York, 1989, p.21
- [5] **KOROS, W.J., CHEM, R.T.**, Handbook of Separation Processes Technology, (Ed) R.W. Rousseau, John Wiley and Sons, USA, 1987, pp 868-869
- [6] **GAETA, S.N., SOGLIANO, M., PETROCCHI, E.**, (Ed) L.Cecille and J.C.Toussaint, in Future Industrial Prospects of Membrane Processes, The Universities Press Ltd., New York, 1989, p 191
- [7] **TSUJITA, Y.**, The physical Chemistry of Membranes, (Ed) Yoshihito Osada and Tsotomu Nakagawa, in Membrane Science and Technology, New York, 1992, pp 1-58
- [8] **NAKAGAWA, T.**, Gas Separation and Pervaporation, (Ed) Y. Osada and T. Nakagawa, in Membrane Sci. and Tech., New York, 1992, p 240
- [9] **STRATHMANN, H.**, Journal of Membrane Science, 9, 1981 ,p 121
- [10] **BETFORT, G.**, Journal of Membrane Science, 35, 1988, p 245
- [11] **BAKER, R.W., EYKAMP, W., KOROS, W.J., RILEY, R.L., CUSSLER, E.L., STRATHMANN, H.**, Membrane Separation Systems, A Research and Development Needs Assesment Final Report, Vol II, Mart, 1990, pp 1-40
- [12] **MEARES, P.**, Membrane Separation Processes, Amsterdam, 1976, p 191
- [13] **4.TH MEMBRANE TECHNOLOGY PLANNING CONFERENCE**, Kasım 5-7, New York, 1986

- [14] CHMIEL, H., STRATHMANN, H., Chem. Ing. Tech, 55, 1983, p 282
- [15] STRATHMANN, H., Preparation of Microporous Membranes by Phase Inversion Processes, in Membranes and Membrane Processes, (Ed) E.Drioli and M. Nakagaki, Plenum Press, New York, 1986, p 115
- [16] KESTING, R.E., Porous Phase Inversion Membranes, in Synthetic Polymeric Membranes, (Ed) William G. Salo, Mc Graw-Hill Book Com., New York, 1971, pp 116-156
- [17] YANAGISHITA, H., MAEJIMA, C., ET AL, Preparation of Asymmetric Polyimide Membrane for Water/Ethanol Separation in Pervaporation by The Phase Inversion Processes, J. of Membrane Science ,86, Amsterdam, 1994, pp 231-240
- [18] YANAGISHITA, H., NAKANE, T., WATANABE, S., YOSHITOME, H., Preparation of Asymmetric Polyimide UF Membranes, Maku (Membrane), 10, 1985, 365
- [19] LAI, J.Y., LIU, M.J., LEE, K.R., Polycarbonate Membrane Prepared Via a Wet Phase Inversion Method For Oxygen Enrichment From Air, J.of Membrane Science, 86, Amsterdam, 1994, pp 103-118
- [20] LEYSEN, R., DOYEN, W., Preparation and Application of Composite Membranes, (Ed) L.Cecille and J.C.Toussaint, in Future Industrial Prospects of Membrane Processes, The Universities Press Ltd., New York, 1989, p 268
- [21] BITTER, J.G.A., Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes, (Ed) Dan Luss, Plenum Press, New York, 1991, pp 127-128
- [22] HWANG, S.T., KAMMERMEYER, K., Membrane in Separations, (Ed) Arnold Weissberger, J.Wiley and Sons, New York, 1975
- [23] MANJIKIAN, S., Semipermeable Desalination Membranes From Organic Solution, UCLA Department of Engineering Report, No 65-13, Mayis, 1965
- [24] BOTTINO, A., CAPANELLI, G., MUNARI, S., Factors Affecting the Structure and Properties of Asymmetric Polymeric Membranes, in Membranes and Membrane Processes, (Ed) E. Drioli and M. Nakagaki, Plenum Press, New York, 1986, pp 163-175
- [25] HIRATA, S., MATSUMOTO, K., OHYA, H., TSUCHIHARA, T., Preparation of Nonwoven Fabric Reinforced PAN MF Membranes by Phase Inversion Method, J. of Chemical Engineering of Japan, vol 25, 6, 1992, pp 716-721

ÖZGEÇMİŞ

Atilla EVCİN 1967 yılında Gaziantep / Kilis'te doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini farklı şehirlerde tamamladıktan sonra 1989 yılında Eskişehir Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü 'nden mezun oldu. Mezuniyetinden sonra Siirt Meyanköku fabrikasında laboratuvar şefi olarak çalıştı. Vatani görevini yedek subay olarak Şırnak 'ta tamamladı. Afyon Sultandağı 'nda Kavala Konserve Sanayii 'nde imalat ve laboratuvar mühendisi olarak çalıştı. Daha sonra Bilecik Site Suni Kösele Deri Fabrikasında imalat mühendisi olarak görev yaptı. 1994 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesinde uzman olarak göreve başladı ve halen aynı kurumda öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır.

