

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HALLOYSİT KATKILI HOLLOW FİBER  
İLERİ OSMOZ MEMBRANLARININ  
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**AYŞE YÜKSEKDAĞ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE  
2016**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HALLOYSİT KATKILI HOLLOW FİBER**  
**İLERİ OSMOZ MEMBRANLARININ**  
**ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**AYŞE YÜKSEKDAĞ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR. EBUBEKİR YÜKSEL**

**GEBZE**  
**2016**

**T.R.**

**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**FABRICATION AND  
CHARACTERIZATION OF HOLLOW  
FIBER FORWARD OSMOSIS MEMBRANE  
WITH HALLOYSITE ADDITIVE**

**AYŞE YÜKSEKDAĞ**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE**

**DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. EBUBEKİR YÜKSEL

**GEBZE**

**2016**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/12/2015 tarih ve 2015/77 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/01/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ayşe YÜKSEKDAĞ'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ebubekir YÜKSEL

ÜYE

: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

ÜYE

: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Membran sistemlerinin günümüzde geliştirilmesiyle daha düşük enerji ihtiyacı ve daha yüksek arıtma performansı sunan yenilikçi membran sistemleri ortaya konmuştur. Bunlardan birisi de ileri osmoz (İO) prosesidir. Osmoz prosesinde madde taşınımını sağlayan sürücü kuvvet osmotik basınç olduğundan enerjiye ihtiyaç duyulmaz. Ancak ileri osmozun başlıca dezavantajları ters tuz akısı ve konsantrasyon polarizasyonudur. Bu çalışmada İO ve nanoparçacık kullanımı avantajlarının bir arada bulunduğu bir membran üretimi hedeflenmiştir.

Tez çalışması kapsamında, halloysit ile membran hidrofilitesinin artırması ve permabilitenin artması istenmektedir. Literatürde hem destek tabakada hem de aktif tabakada halloysit içeren İO membran üretimine ait bir çalışma bulunmamaktadır.

Üretilen İO membranı hollow fiber (HF) morfolojisindedir. Destek tabakası üretiminde polimer olarak polietersülfon (PES) ve polisülfon (PSf), katkı maddesi olarak da polivinilprolidon (PVP) kullanılmıştır. Membran performansını iyileştirmek amaçlı olarak halloysit (HNT) nanotüpleri belli oranlarda eklenmiştir. %0.01 HNT içerikli PSf HF membranı optimum seçilerek ince film kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İlk defa bu çalışmada kullanılan HNT katkısı, HF membranı destek tabaka özelliklerini iyileştirirken ince film kaplama verimini azalttığı görülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda HNT katkısız PSf membranı ile yaklaşık 12 LMH su akısı ve %99.5 tuz tutunum performansı ile literatürde ortalama değerler arasında yer alan bir HF İO membranı üretilmiştir.

**Anahtar Kelimeler: İleri Osmoz, Hollow Fiber, İnce Film Kaplama, Halloysit, Ara Yüzey Polimerizasyonu.**

## SUMMARY

Innovative membrane systems have been exhibited which have lower energy requirement and higher treatment performance nowadays. One of these systems is forward osmosis (FO) process. Due to the driving force of material transport in osmosis process is osmotic pressure, energy is not required. However, major drawbacks of this process are reverse salt flux and concentration polarization. In this thesis, a membrane fabrication which has advantages of both forward osmosis and nanomaterial usage has been purposed.

It is aimed to increase the water permeability and hydrophilicity of FO membranes under favour of halloysite additive in this study. There is not any FO membrane with halloysite additive in support and/or active layer in the literature.

FO membranes have been fabricated as hollow fiber (HF) morphology in this thesis. Polyethersulphone (PES) and polysulphone (PSf) have been used as polymer and PVP has been used as additive for fabrication of support layer. Halloysite nanotube (HNT) has been used in several proportion to enhance the performance of support layer membranes. PSf HF membrane with 0.01% HNT additive has been chosen as optimum support layer and thin film composite tests have been carried out on the outer surface of this membrane. Thus, a HF membrane with HNT additive both in support and active layer has been fabricated for the first time in the literature. As a result of this thesis, a HF FO membrane derived from pure PSf support membrane has been fabricated which has approximately 12 LMH pure water flux and 99.5% salt rejection.

**Key Words: Forward Osmosis, Hollow Fiber, Thin Film Composite, Halloysite, Interfacial Polymerization.**

## TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bu çalışmada bulunmamın yolunu açan tez danışmanım Prof. Dr. Sayın Ebubekir YÜKSEL'e, MEMTEK'te çalışmama imkân sağlayan ve bilgilerini paylaşıp yol gösteren Prof. Dr. Sayın İsmail KOYUNCU'ya, çalışmanın başından beri yardımlarını esirgemeyen Dr. Sayın Murat EYVAZ'a, her zaman yanımda olan Doç. Dr. Sayın Derya İMER'e, laboratuvardaki çalışmalarım sırasında hep destek olan Seda GAZİOĞLU'na, Reyhan ŞENGÜR'e, Serkan GÜÇLÜ' ye, Hajar Ghasemzadeh MOMEN'a, Taha ASLAN'a, Serkan ARSLAN'a ve MEMTEK'te bulunan diğer tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürleri bir borç bilirim.

Tez çalışmam TÜBİTAK 113Y340 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Maddi destekleri için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Son olarak beni bugünlere getirip hayatımın her anında verdikleri destekten ve gösterdikleri sabırdan dolayı canım ailemin her bir üyesine ayrı teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Anlam ve Önemi	1
1.2. Tezin Amaç ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Membran Teknolojisi	3
2.1.1. Tarihsel Gelişim	4
2.1.2. Bazı Temel Membran Terimleri	6
2.1.3. Membranlarda Taşınım Prosesi	7
2.2. Membranların Sınıflandırılması	8
2.3. Membran Üretim Yöntemleri	10
2.4. Hollow Fiber (İnce Boşluklu) Membranlar	14
2.4.1. Nozzle Tasarımı	17
2.4.2. Hollow Fiber Membran Üretim Prosesleri	20
2.5. Hollow Fiber Membran Üretimine Etki Eden Faktörler	22
2.5.1. Polimer Tipi ve Konsantrasyonu	22
2.5.2. Solvent Tipi ve Polimer Çözeltisi İçindeki Eklentiler	25
2.5.3. Polimer Çözeltisi Çekme Oranı	26
2.5.4. Hava Boşluğu Mesafesi	26
2.5.5. Germe Hızı (Take-Up)	27
2.5.6. Koagülasyon Banyosu Sıcaklığı	27
2.5.7. İç ve Dış Koagülant İçeriği	28
2.5.8. Çözelti Viskozitesi	28



2.6. Halloysit Nanotüp (HNT)	29
2.7. İleri Osmoz	31
2.7.1. İleri Osmoz ve Ters Osmoz Prosesi	33
2.7.2. İleri Osmoz Uygulamaları	34
2.7.3. İleri Osmoz Membranları	38
2.7.4. İleri Osmoz Membran Modülleri	39
2.7.5. Membran Oryantasyonu ve Konsantrasyon Polarizasyonu	40
2.7.6. Çekme Çözeltisi	43
2.7.7. Ters Tuz Akısı	46
2.8. İnce Film Kompozit Membranlar	46
2.8.1. İnce Film Kompozit Membran Üretimine Etki Eden Faktörler	48
2.8.2. İnce Film Kompozit Membranlar İçin Destek Tabakası Seçimi	54
2.9. İnce Film Nanokompozit Membranlar	56
2.9.1. İnce Film Nanokompozit Membranların Kullanım Alanları	57
3. MATERYAL ve METOD	58
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	58
3.2. Polimer Çözeltisi Hazırlama	59
3.2.1. Saf Polimer Çözeltisi Hazırlama	59
3.2.2. HNT Katkılı Polimer Çözeltisi Hazırlama	60
3.3. Hollow Fiber Destek Tabakası Membranlarının Üretimi	61
3.3.1. Geçirgenlik Deney Modüllerinin Hazırlanması	63
3.4. Destek Tabakası Karakterizasyonları	64
3.5. Hollow Fiber İleri Osmoz Membranlarının Üretimi	70
3.5.1. Kaplama Çözeltileri Hazırlama Prosedürü	71
3.5.2. İnce Film Kompozit/Nanokompozit Membran Üretim Prosedürü	72
3.5.3. İleri Osmoz Membran Modüllerinin Hazırlanması	73
3.5.4. Laboratuvar Ölçekli İleri Osmoz Deney Düzenğinde Denemeler	74
3.5.5. İO Prosesinde Su ve Tuz Akısı ile Tuz Tutunumu Hesaplamaları	75
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI	78
4.1. Polieter Sülfon (PES) Destek Tabakası Üretim Sonuçları	78
4.1.1. PVP (40K) Katkı Maddesi ile PES Membranı Üretimi	78
4.1.2. PVP (360K ve K90) Katkı Maddesi ile PES Membranı Üretimi	94
4.1.3. Halloysit Nanotüp Katkılı PES Membranı Üretimi	96
4.2. Polisülfon (PSf) Destek Tabakası Üretim Sonuçları	102

4.2.1. Halloysit Nanotüp Katkılı PSf Membranı Üretimi	109
4.3. İleri Osmoz Membran Üretimi ve Modül Tasarımı	112
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	132
KAYNAKLAR	134
ÖZGEÇMİŞ	144

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
AgNP	: Gümüş nanoparçacık
BGO	: Basınç geciktiricili osmoz
DMAc	: Dimetilasetamid
DMF	: Dimetilformamid
PEG	: Polietilen glikol
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
HNT	: Halloysit nanotüp
İFK	: İnce film kompozit
İOK	: İz organik kirletici
İOMBR	: İleri osmoz membran biyoreaktör
LMH	: Litre/m <sup>2</sup> saat
MD	: Membran distilasyonu
MNP	: Manyetik nanopartikül
MPD	: M-fenilen diamin
PA	: Poliamid
PAN	: Poliakrilo nitril
PEO	: Polietilen oksit
PES	: Polietersülfon
PIP	: Piperazin
PSf	: Polisülfon
PVDF	: Poliviniliden florür
PVP	: Polivinil prolidon
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEA	: Trietilen amin
TED	: Ters elektrodializ
TMC	: Trimesol klorür

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Membran ayırma prosesi.	4
2.2: Membran akış modelleri.	7
2.3: Membran proseslerde taşınım mekanizması.	8
2.4: Membranların sınıflandırılması.	9
2.5: Membran morfolojilerinin şematik gösterimi.	9
2.6: Membran proseslere ait filtrasyon spektrumu.	11
2.7: Tipik bir elde dökme bıçağı.	12
2.8: Su ile çöktürülen faz ayırma membranlarının oluşumu için gösterilen üç bileşenli faz diyagramı.	13
2.9: Hollow fiber membran modülü.	15
2.10: Hollow fiber membran tiplerinin şematik gösterimi.	16
2.11: Hollow fiber membran üretiminin şematik gösterimi.	17
2.12: Faz ayrımı esnasında nozzle yakınlarında ince boşluklu fiberin oluşumu.	17
2.13: Farklı akış açılı nozüllerin şematik gösterimi.	18
2.14: Hollow fiber membran üretimi ve nozül kesitleri.	19
2.15: TORLON 4000T' nin kimyasal yapısı.	24
2.16: BTDA-TDI/MDI ko-poliimid P84' ün kimyasal yapısı.	24
2.17: Matrimid' in kimyasal yapısı.	24
2.18: Çeşitli sarım hızlarında üretilmiş fiberlerin SEM görüntüleri.	27
2.19: Halloysit görüntüleri.	30
2.20: 2005 yılından 2015 yılına kadar olan yayın sayısındaki artış.	32
2.21: İleri osmoz prosesi.	33
2.22: İleri osmoz ve ters osmozun karşılaştırılması.	34
2.23: Basınç geciktiricili osmoz enerji üretim tesisinin şematik gösterimi.	37
2.24: Nehir suyu ve deniz suyunu kullanan ilk enerji tesisi.	38
2.25: Aquaporin membranlar.	39
2.26: İleri osmoz membran modül tipleri.	40

2.27:	Asimetrik İleri Osmoz Membran Oryantasyonu.	40
2.28:	Ara yüzey polimerizasyon metodunun şematik gösterimi.	47
2.29:	Arayüzey polimerizasyon tekniği.	54
2.30:	PSf destek tabakasının biçim ve kimyasının MPD-TMC ince film kompozit tabaka üzerine etkileri.	55
3.1:	Polimer ve çözelti hazırlama.	60
3.2:	Viskozite ölçümü.	60
3.3:	NMP içerisinde HNT' nin sonikatör ile homojenizasyonu.	61
3.4:	Hollow fiber membran üretiminde kullanılan cihaz.	62
3.5:	Üç kanallı (triple) nozzle şematik gösterimi.	62
3.6:	Farklı modül tasarımları.	64
3.7:	SEM görüntüleme cihazları.	66
3.8:	Stereo Mikroskop.	66
3.9:	Mekanik dayanım ölçme cihazı ve kopma anı.	67
3.10:	Quantachrome Porometer 3G cihazı.	68
3.11:	Temas açısı ölçüm cihazı.	68
3.12:	Destek tabakası için basınçlı saf su akışı ölçümü.	69
3.13:	Elektro kinetik analiz cihazı.	70
3.14:	Düz plaka membranların ince film kaplama prosedürü.	70
3.15:	İnce film kaplama deney düzeni.	73
3.16:	İleri osmoz membran modülü.	73
3.17:	Laboratuvar ölçekli İO düzeneği.	74
3.18:	İleri osmozun farklı işletim modları.	75
4.1:	PES ve PVP kimyasallarının yapı formülü.	78
4.2:	1-1 membranının SEM görüntüleri.	81
4.3:	2. Üretim membranlarının SEM görüntüleri.	82
4.4:	3. Üretim membranlarının SEM görüntüleri.	83
4.5:	1-1 membranının farklı akılarda geçirgenlik değerleri.	84
4.6:	2-1 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	85
4.7:	2-2 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	85
4.8:	2-3 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	86
4.9:	2-4 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	86

4.10:	Membran geçirgenliğinin son sarım hızına (take-up) bağlı olarak değişimi.	87
4.11:	3-1 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	87
4.12:	3-2 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	88
4.13:	3-3 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	88
4.14:	3-4 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	88
4.15:	Membran geçirgenliğinin hava boşluğu ve banyo sıcaklığına baağlı olarak değişimi.	89
4.16:	Temas açısının son sarım hızına (take-up) bağlı olarak değişimi.	90
4.17:	Temas açısının hava boşluğu mesafesi ve banyo sıcaklığına bağılı olarak değişimi.	90
4.18:	2. Döküm membranları ortalama por çapının son sarım (take-up) hızına bağılı olarak değişimi.	91
4.19:	3. Döküm membranları ortalama por çapının hava boşluğu ve banyo sıcaklığına bağılı olarak değişimi.	92
4.20:	2. Döküm membranları yüzey pürüzlülüğünün son sarım hızına bağılı olarak değişimi.	92
4.21:	3. Döküm membranları yüzey pürüzlülüğünün hava boşluğu ve banyo sıcaklığına bağılı olarak değişimi.	93
4.22:	2. Döküm membranları mekanik dayanımının son sarım hızına bağılı olarak değişimi.	94
4.23:	3. Döküm membranları mekanik dayanımının son sarım hızına bağılı olarak değişimi.	94
4.24:	4. Üretim membranlarının SEM görüntüleri.	96
4.25:	Halloysit katkılı PES hollow fiber membranlarına ait SEM görüntüleri.	100
4.26:	1-10 PSf membranına ait SEM görüntüleri.	105
4.27:	PSf 2-3 membranına ait SEM görüntüleri.	106
4.28:	PSf HNT 0.01 – 1 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	110
4.29:	PSf HNT 0.01 – 2 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	110

4.30:	PSf HNT 0.05 – 1 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	110
4.31:	PSf HNT 0.05 – 2 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.	111
4.32:	Saf PSf ve HNT katkılı PSf membranları için permeabilite sonuçları.	111
4.33:	Fiberlerin ince film kaplama denemelerine ait bazı fotoğraflar.	113
4.34:	PSf 1-10 membranının yüzeyindeki poliamid tabakasının SEM görüntüleri.	115
4.35:	PSf Polimeri 1. Döküm 1. Durum (PSf 1-1) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	115
4.36:	PSf Polimeri 1. Döküm 1. Durum (PSf 1-1) $J_s/J_w$ değişimi.	116
4.37:	PSf Polimeri 1. Döküm 2. Durum (PSf 1-2) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	116
4.38:	PSf Polimeri 1. Döküm 2. Durum (PSf 1-2) $J_s/J_w$ değişimi.	117
4.39:	PSf Polimeri 1. Döküm 4. Durum (PSf 1-4) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	117
4.40:	PSf Polimeri 1. Döküm 4. Durum (PSf 1-4) $J_s/J_w$ değişimi.	118
4.41:	PSf Polimeri 1. Döküm 5. Durum (PSf 1-5) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	118
4.42:	PSf Polimeri 1. Döküm 5. Durum (PSfv1-5) $J_s/J_w$ değişimi.	119
4.43:	PSf Polimeri 1. Döküm 6. Durum (PSf 1-6) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	119
4.44:	PSf Polimeri 1. Döküm 6. Durum (PSf 1-6) $J_s/J_w$ değişimi.	120
4.45:	PSf Polimeri 1. Döküm 7. Durum (PSf 1-7) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	120
4.46:	PSf Polimeri 1. Döküm 7. Durum (PSf 1-7) $J_s/J_w$ değişimi.	121
4.47:	PSf Polimeri 1. Döküm 8. Durum (PSf 1-8) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	121
4.48:	PSf Polimeri 1. Döküm 8. Durum (PSf 1-8) $J_s/J_w$ değişimi.	122
4.49:	PSf Polimeri 1. Döküm 9. Durum (PSf 1-9) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	122
4.50:	PSf Polimeri 1. Döküm 9. Durum (PSf 1-9) $J_s/J_w$ değişimi.	123

4.51:	PSf Polimeri 1. Döküm 10. Durum (PSf 1-10) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi .	123
4.52:	PSf Polimeri 1. Döküm 10. Durum (PSf 1-10) $J_s/J_w$ değişimi.	124
4.53:	İKf Şartı 1 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	126
4.54:	İKf Şartı 1 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) $J_s/J_w$ değişimi.	126
4.55:	İKf Şartı 2 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	127
4.56:	İKf Şartı 2 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) $J_s/J_w$ değişimi.	127
4.57:	İKf Şartı 3 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	128
4.58:	İKf Şartı 3 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) $J_s/J_w$ değişimi.	128
4.59:	İKf Şartı 4 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.	129
4.60:	İKf Şartı 4 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) $J_s/J_w$ değişimi.	129
4.61:	PSf 2-3 İleri osmoz membranının SEM görüntüleri.	130
4.62:	Destek tabakasında %0.01 HNT katkısı bulunan PSf-TFC membranının ileri osmoz performansı.	131



# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Membran filtrasyonunda önemli olaylar.	5
2.2: Hollow fiber membran üretimi için kullanılan polimer çeşitleri.	23
2.3: Polimer nanokompozitlerin oluşumu ile ilgili HNT'lerin tipik analizi.	31
2.4: Çeşitli ileri osmoz uygulamalarında kullanılan membran ve membran oryantasyonları.	42
2.5: İleri osmoz prosesinin etkileyen çekme çözeltisinin genel özellikleri ile proses performansı üzerindeki etkileri.	44
2.6: İleri osmoz prosesinde kullanılan çekme çözeltilerine ait su akıları ve fizikokimyasal özellikler.	45
2.7: İnce film kompozit membran üretimi için yaygın kullanılan ve yeni geliştirilen monomerler.	50
2.8: PA İFN membranların farklı proseslerde kullanımı.	56
3.1: Kullanılan kimyasallar.	58
3.2: Hollow fiber destek tabakası üretimine etki eden parametreler.	63
3.3: Membran destek tabakasının karakterizasyonunda gerçekleştirilecek analizler.	64
3.4: İnce kompozit film kaplama prosesi için optimizasyon parametreleri.	71
3.5: Membran aktif tabakasında gerçekleştirilen analizler.	72
4.1: LiCl kullanılmayan PVP 40K membran üretim şartları.	79
4.2: Ağırlıkça %1 LiCl kullanılan PVP 40K membran üretim şartları.	80
4.3: Ağırlıkça %2 LiCl kullanılan PVP 40K membran üretim şartları.	80
4.4: Ağırlıkça %1 LiCl kullanılan PVP 360K ve K90 membran üretim şartları.	95
4.5: PES polimeri ile üretilen hollow fiber membran destek tabakası karakterizasyonunun tüm sonuçları.	98
4.6: HNT katkılı PES polimeri ile üretilen hollow fiber membran destek tabakası karakterizasyonunun toplu sonuçları.	99

4.7:	Çeşitli konsantrasyonlarda HNT katkılı ve HNT'siz PES polimeri ile üretilen hollow fiber membran destek tabakalarının karakterizasyonlarının mukayesesi.	101
4.8:	PSf hollow fiber membranı 1. üretim şartları.	103
4.9:	PSf polimeri ile üretilen 1. üretim hollow fiber membran destek tabakası karakterizasyonunun toplu sonuçları.	104
4.10:	PSf hollow fiber membranı 2. üretim şartları.	107
4.11:	PSf polimeri ile üretilen 2. üretim hollow fiber membran destek tabakası karakterizasyonunun toplu sonuçları.	108
4.12:	HNT katkılı ve HNT' siz PSf membranı üretim şartları.	109
4.13:	Saf PSf ve HNT katkılı PSf hollow fiber membran destek tabakası karakterizasyonunun toplu sonuçları.	112
4.14:	Hollow fiber destek tabakalı membranın ince film kaplama prosesinde kullanılan parametreler ve deney şartları.	114
4.15:	Farklı işletme şartlarında üretilen ve ince film kaplanan hollow fiber ileri osmoz membranlarının (1. Üretim) performans göstergeleri.	124
4.16:	Hollow fiber destek tabakalı 2-3 membranının ince film kaplama prosesinde kullanılan parametreler ve deney şartları.	125
4.17:	Farklı işletme şartlarında üretilen ve ince film kaplanan hollow fiber ileri osmoz membranlarının (2. Üretim) performans göstergeleri.	130
4.18:	PSf HNT 0,01 – 1 membranının ince film kaplama prosesinde kullanılan parametreler ve deney şartları.	131

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Tezin Anlam ve Önemi

Su, küresel denklemden son on yılda önemli bir değişken olarak yerini almış ve giderek artan bir biçimde hayatın her alanına yönelik tehdit oluşturmaya başlamıştır. İnsanın dünya gezegeni üzerindeki hayatı göz önüne alındığında, havadan sonra su ikinci temel ihtiyaçtır.

Hızlı nüfus artışı, azalan su kaynakları, küresel ısınma gibi faktörler kullanılabilir su kaynaklarını azaltıp içinde bulunduğumuz medeniyetin devamı için önemli bir engel teşkil etmektedir. Bu sebeple dünyada su arıtımı ve su geri kazanımı teknolojilerine büyük ilgi duyulmaktadır. Ülkemizde de 2023 yılının ulusal hedeflerine katkı sağlamak amacıyla “Ulusal Bilim, Teknoloji ve Yenilik Stratejisi” hazırlanmış ve bu kapsamda su alanı “ivme kazanmamız gereken ihtiyaç odaklı konular” arasında belirlenmiştir. Bu konunun alt başlıklarından biri de membran teknolojileridir. Özellikle membran sistemleri su geri kazanımında ve zorlu atıksuların arıtımında ön plana çıkıp dikkat çekmektedirler.

Membran sistemleri 20. Yüzyılın başlarında icat edilmesine rağmen 70’lerin sonunda ticarileşmeye başlayan, artık günümüzde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaya ve konvansiyonel sistemlerin yerini almaya başlamıştır. Bahsi geçen bu teknoloji ile beraber atıksulardan tarımsal sulama hatta kullanma suyu elde edilebilmekte, deniz suyundan içme ve kullanma suyu temini mümkün olabilmektedir. Gittikçe azalan kaynaklara sahip dünyamızda bu tarz teknolojiler anahtar ve stratejik teknolojiler durumuna geçmektedirler.

Membran filtrasyonu teknolojisi henüz konvansiyonel sistemlere göre daha pahalıdır. Ancak yapılan ar-ge çalışmaları ile beraber neredeyse maliyet ve işletme olarak konvansiyonel sistemlerle eşit hale gelmiştir ve maliyetleri gittikçe daha da azalmaktadır.

Membran filtrasyon teknolojilerinin maliyetlerinin azaltılabilmesi için hem yeni ve düşük enerjili doğa dostu proseslerin geliştirilmesine hem de düşük maliyetli membran filtreler üretilmesine çalışılmaktadır. Daha düşük enerji ihtiyacı ve daha yüksek arıtma performansı sunan yenilikçi membran sistemlerinden birisi de ileri osmoz membran prosesleridir. Osmotik basınç prensibiyle çalışan bu proseslerin diğer

membran sistemlerine göre daha düşük enerjiye ihtiyaç duyması avantajı ile daha yaygın kullanılması için bir fırsat olabileceği ve dünyamızda yaşanan su problemine bir çözüm alternatifini sunabileceği düşünülmektedir.

## **1.2. Tezin Amaç ve Kapsamı**

Bu tezin amacı, ileri osmoz membran biyoreaktörlerde (İOMBR) gerçek atıksu arıtımında kullanılmak üzere halloysit nanotüpleri (HNT) kullanarak ince boşluklu fiber (Hollow Fiber) destek tabakalarından ileri osmoz membranları üretmektir. Halloysit nano tüpleri ile daha yüksek akıllı ve daha hidrofilik membranların üretilmesi amaçlanmıştır. İleri osmoz membran üretiminde ise ara yüzey polimerizasyon tekniği kullanılmıştır.

Birinci bölümde çalışmanın anlam ve önemi vurgulanmış, amaç ve kapsamı verilmiştir.

İkinci bölümde membran teknolojileri, membran üretim teknikleri, hollow fiber membran üretimi, ileri osmoz prosesi ve ileri osmoz membran üretimi ile ilgili literatür araştırması verilmiştir.

Üçüncü bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan pilot ölçekli hollow fiber membran üretim cihazının çalıştırılması ve işletilmesi, üretilen destek tabakalarından ince film kompozit membranların geliştirilmesine yönelik çalışmalara yer verilmiştir.

Dördüncü bölümde çalışmanın amacına yönelik yapılan deneylerin sonuçları bulunmaktadır. Deney sonuçlarına ait tablolar ve grafikler birbirleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Beşinci bölümde ise yapılan çalışmaların genel değerlendirilmesi yapılmış ve sonuçlara yer verilmiştir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Membran Teknolojisi

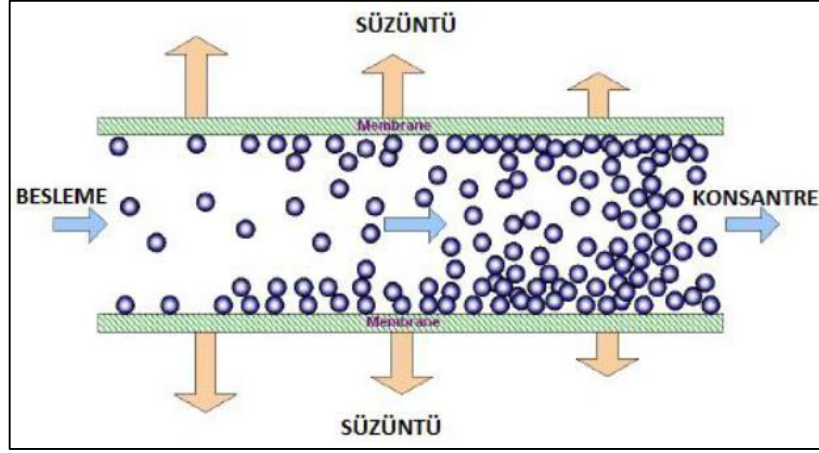
Günümüzde su ve atıksu arıtımına alternatif bir teknoloji olarak geliştirilen membran sistemler, 18. yüzyılın sonlarına doğru osmoz kavramının tanımlanmasıyla ortaya çıkmıştır. 19. ve 20. yüzyılın başlangıcında, membranlar kullanılarak sadece laboratuvar ölçekli çalışmalar gerçekleştirilmiş olup 1960'lı yıllardan itibaren laboratuvar ölçekli sistemlerden büyük ölçekli sistemlere geçiş olmuştur. 1980'li yıllardan sonra ise mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (TO) ve elektrodializ (ED) prosesleri yaygın olarak arıtma tesislerinde kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda, membran üretim teknolojisindeki gelişmeler, membranların, gıda, kimya, petrokimya, maden, metal işleme, biyoteknoloji, elektronik vb. endüstrilerde kullanımını artırmıştır. Başlangıçta çok pahalı bir proses olan membranlar, bu gelişmelerle beraber, diğer fiziksel ayırma yöntemleri olan adsorpsiyon, solvent ayırımı, distilasyon, kristalizasyon ve gaz ayırımı vb. proseslerle karşılaştırılabilir hale gelmiştir.

Membran sistemler ile su kalitesinin iyileştirilmesi son zamanlarda verimli ve etkin bir şekilde kullanılan ileri arıtma yöntemi olmuştur. İyon değiştirme, buharlaştırma, ters elektrodializ vb. tuzluluk giderme yöntemlerinin yerini membran sistemler almaya başlamıştır. Ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon yaygın kullanılan membran proseslerdir. Bu sistemler tek başına kullanılabildiği gibi kademeli sistemler olarak bir arada da uygulanabilmektedir.

Membran, iki fazı birbirinden ayıran seçici geçirgen özelliğe sahip bariyer olarak tanımlanabilir [1]. Loeb and Sourirajan 1950'lerin sonunda faz ayırımı yolu ile asimetric membran üretimini bulduklarından beri farklı materyaller ile mikro/nano/ultra-filtrasyon, ters osmoz, diyaliz, gaz ayırımı ve pervaporasyon gibi çeşitli uygulamalar için geliştirilmiştir. Şu anda, piyasada düz plaka kompozit membranlar, polimerik hollow fiberler ve inorganik tübüler membranlar gibi birçok membran konfigürasyonları mevcuttur. Polimerik malzemedan yapılmış hollow fiber membranlar geçtiğimiz 50 yıl içerisinde ilk olarak Mohan tarafından patentlenmiştir. Hollow fiber membranlar sahip oldukları yararlı özellikler bakımından düz plaka ve inorganik membranlar ile rekabet içerisinde. Diğer membran konfigürasyonlarına

göre hollow fiberler sahip oldukları geometri bakımından membran modüllerinin birim hacmi başına daha fazla yüzey alanı sağlarlar. Ek olarak hollow fiber membranlar kendinden mekanik desteklidir. Bu hollow fiber membranlara ters yıkama özelliği kazandırır. Modül olarak tasarlanmalarında ve işletilmelerinde kolaylık sağlar [2], [3].

Basit bir membran ayırma prosesi Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Membran ayırma prosesi.

### 2.1.1. Tarihsel Gelişim

Membran filtrasyonu bilimi ve teknolojisinin gelişimi Tablo 2.1’ de kısaca özetlenmiştir. Görüldüğü üzere ilk uğraş, hayvan membranlarını kullanarak doğal osmoz olayının keşfedilmesidir. Bu özet, bakteri sayımında kullanılan teknolojinin gelişimi sunarken, atıksu artımı için membranların gelişiminin anlatılmasında yetersiz kalmıştır.

Tablo 2.1’ de görüldüğü gibi, 19. yüzyılın ortalarında membranlar merak uyandıran bir konu idi. Osmoz, 19. yüzyıl boyunca membranlarla ilişkilendirilmiş doğal bir olay iken osmotik basınç kuralı van’t Hoff formülü ile zirveye ulaşmıştır [4].

Tablo 2.1: Membran filtrasyonunda önemli olaylar.

Yıl	Olay
1748	Abbe Nollet, hayvan membranlarını kullanarak osmoz araştırmalarını yürüttü
1827	Dutroelot, hayvan membranlarını kullanarak osmoz araştırmalarını yürüttü
1845	Schoenbein nitroselülozu sentezledi
1848	Vierirdt membranları kullanarak osmoz araştırmalarını yürüttü
1855	Fick nitroselülozdan yapılmış ilk membranı geliştirdi
1867	Traube sentetik membranları geliştirdi
1877	Pfeffer porselen gözenekleri üzerine çöktürölmüş demir ferrosiyanid sentetik membranı ile ilk kantitatif osmotik deneyleri yaptı.
1877 – 1920	Van't Hoff ve diğerleri Pfeffer'ın sonuçlarına dayanarak teorik ilişkileri geliştirdi
1910	Bechhold ilk defa ultrafiltrasyon terimini kullandı
1927	Zsigmondy selüloz nitrat membran üretimi için ticari prosesler geliştirdi
1939 – 1945	Mueller ve diğerleri bakteri filtrasyonu ve bakteri kültürü için membran filtreleri geliştirdiler
1947	Goetz, ABD Kimyasal A.ř. ile kontrat altına alınmış bakteri filtrasyonu ve bakteri kültürü için membranları inceledi
1951	Goetz bakteri kolonilerinin sayımını kolaylaştırmak için membranlar üzerine kılavuz çizgileri işledi
1952	Lovell Kimyasal şirketi membran ekimi ve filtrasyonu için ticari üretime başladı
1954	Millipore A.ř. membran ekimi ve filtrasyonu üretici haklarını satın aldı
1957	ABD Halk Sağlığı Hizmetleri membran ekimi ve filtrasyonu yöntemini benimsedi
1957	Reid ve Brenton Florida Üniversitesinde suları membran kullanarak tuzsuzlaştırdı
1958	Sourirajan, Kaliforniya Üniversitesinde suları membran kullanarak tuzsuzlaştırdı
1962	Leob, modern membran üretimi için bir esas oluşturan asimetric selüloz asetat membran üretimi için film dökme tekniğini geliştirdi
1962	Gelman Instruments şirketi selüloz triasetat membranları üretti
1963	Micheals polielektrolit kompleks hidrojellden ultrafiltrasyon membranları üretti
1963	Sartorius Co. üreticileri selüloz asetat membranları yeniden üretti
1963	Millipore, Gelman, Sartorius, S&S polivinil klorür ve poliamid membranları üretti
1963	General Elektrik polikarbonat membranları üretti
1964	Sela Flotronics gümüş membranları üretti
1965	Amicon ve Dorr-Oliver ilk laboratuvar ölçekli ultrafiltrasyon membranları ve hücreleri ticarileştirdi
1970	Teksaş – Dallas'ta bir imalatçı şirketinde ilk büyük ölçekli ters osmoz tesisinin endüstriyel uygulaması (378 m <sup>3</sup> /gün, 100000 gpd)
1970	Celanese polipropilen membranları üretti
1970	Gore Corp. Politetrafloroetilen membranları üretti
1975	Membran/Enka polipropilen membranları üretti
1976	Nanofiltrasyon Florida yer altı sularının yumuşatılması şeklinde ifade edildi
1979	Gelman polisülfon membranları üretti
1980	Millipore polivinilidin florür membranları üretti
1981	Nuclepore polyester membranları üretti
1984	Norton Co. alumina membranları üretti

İlk dönemlerde yani 1800'lerin başlarında difüzyon ve ultrafiltrasyon deneyleri için hayvanların ve bitkilerin doğal zarları kullanılmıştır. Matteucci ve Cima 1845'te osmotik çalışmalarda hayvan membranlarını kullanarak membran porlarının asimetrisini bildirmişlerdir.

1845'te Schoenbein' in tesadüfen nitroselülozu sentezlemesiyle sentetik membranların yolu açılmıştır. Fick ise, diyaliz deneyleri için ilk nitroselüloz membranları kullanmıştır. O zamana kadar, osmoz deneylerinde hayvansal zarlar kullanılmaktaydı. 1855'ten 1918 yılına kadar olan süre, membran filtreleri teknolojisinin deneysel sürecidir. İlk kullanımlar fizyolojik çalışmalarda makro moleküllerin boyutlandırılması ve difüzyon çalışmalarıdır.

Gelişim sürecinin, 1921'de Eggerth' in, yüksek geçirgenlikli membranları üretip ayrıca solvent kullanımı ve kurutma süresi teknikleri ile por çaplarını sınıflandırabilmesiyle başladığı kabul edilebilir. 1925'te Asheshov, por çapını kontrol etmek için uçucu reaktif kullanımına başladı ve böylece modern membran filtrasyonunun gelişimine katkıda bulunmuştur.

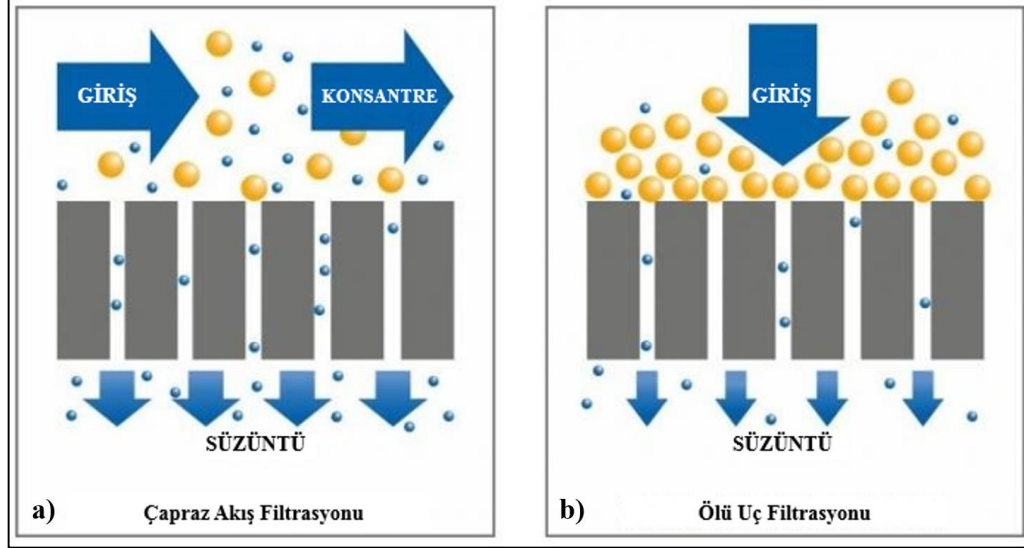
İkinci Dünya Savaşından önce membranlar çoğunlukla makro molekülleri sınıflandırmak, mikroorganizma ve partikülleri gidermek ve difüzyon çalışmaları için kullanılmaktaydı. Yüzey üzerinde bakteri kolonilerinin büyümesi için membran filtrelerini kullanma sanatı ise daha sonralarda ortaya çıktı. Bu fikir İkinci Dünya Savaşı sırasında Almanlar tarafından içme sularının bakteriyel karakteristiğini daha hızlı belirlemek için bir araç olarak geliştirildi. Mueller ve diğerleri membran filtrasyonunu geliştirmişlerdir. Bu prosesler günümüzde içme suyu kalitesini hızlı bir şekilde değerlendirmede yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [4].

### **2.1.2. Bazı Temel Membran Terimleri**

- Membran: Filtrasyon uygulamaları için kullanılan seçici özellikteki malzemelerdir. Basınç veya osmotik basınç gibi bir sürücü kuvvet altında, küçük partiküller membrandan geçerken daha büyük boyuttaki partiküller yüzeyde tutulurlar.
- Çapraz akış (cross flow): Konsantre akımının farklı bir akım olarak toplandığı filtrasyon sistemleridir.



- Ölü uç (dead end): Konsantre akımının farklı bir akım olarak toplanmadığı filtrasyon sistemleridir. Ölü uç ile çapraz akış modelleri Şekil 2.2' de gösterilmiştir [5].



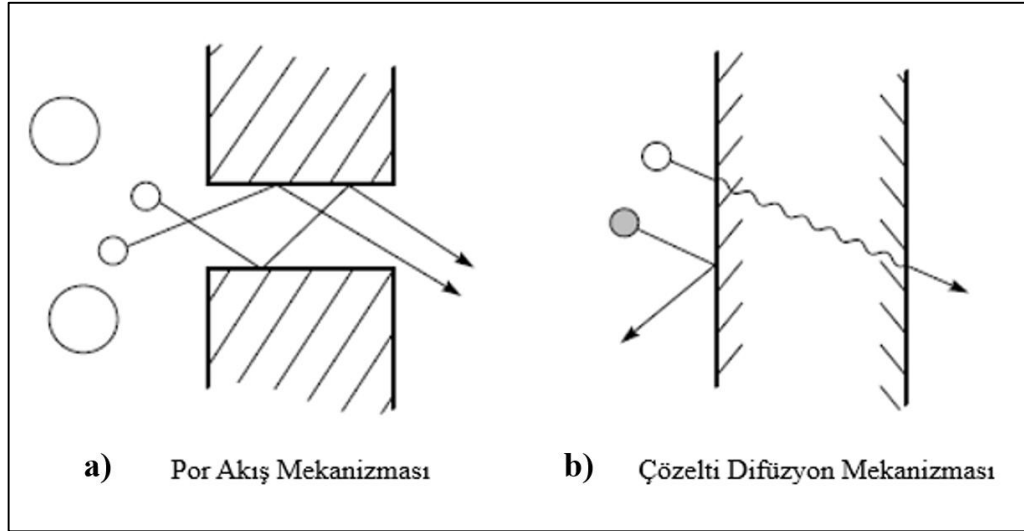
Şekil 2.2: Membran akış modelleri, a) Çapraz akış ve b) Ölü uç filtrasyonu şematik gösterimi.

- Akı: Membranın birim alanından birim zamanda geçen su miktarıdır.
- Süzüntü: Membrandan arıtılarak çıkan fazdır.
- Kirlenme (fouling): Askıda veya çözülmüş maddelerin membran yüzeyinde birikerek membranın performansını düşürmesidir. Membran proseslerinin en büyük dezavantajlarından birisi de kirlenmeye bağlı olarak akının azalmasıdır. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için, yüzey modifikasyonları (nanoparçacık ilavesiyle yüzey hidrofilitesinin artırılması vb.) , ön arıtma ve kimyasal veya fiziksel yıkama işlemleri uygulanabilir [6].
- Geri kazanım: Giriş debisinin çıkış debisine oranıdır.
- Konsantre akım: Filtre edilemeyen kısımdır.

### 2.1.3. Membranlarda Taşınım Prosesi

Membranların en önemli özelliği farklı türlerdeki akışkanlar için süzüntü oranını kontrol edebilmeleridir. Bu süzülme mekanizmasını tanımlamak için iki farklı model mevcuttur. Birinci model olan çözelti difüzyon mekanizmasında tutunulması istenen madde, membran materyali içinde çözünür ve düşük konsantrasyon grandyanının

olduğu tarafa doğru difüze olur. Bu mekanizma ile tutunma ise, membran materyalleri içindeki çözünürlük farkından ve membrana doğru difüze olan maddelerin hızlarındaki farklılıklardan dolayı gerçekleşir. Diğer bir model ise por akış mekanizmasıdır. Taşınım, basınç sürücülü konvektif akı ile porlara doğru hareket ederek gerçekleşir. Bu mekanizma ile tutunma ise, bazı maddelerin porlardan geçemeyip filtrelenmesiyle sağlanır. Taşınım prosesleri Şekil 2.3' te tasvir edilmiştir [7].



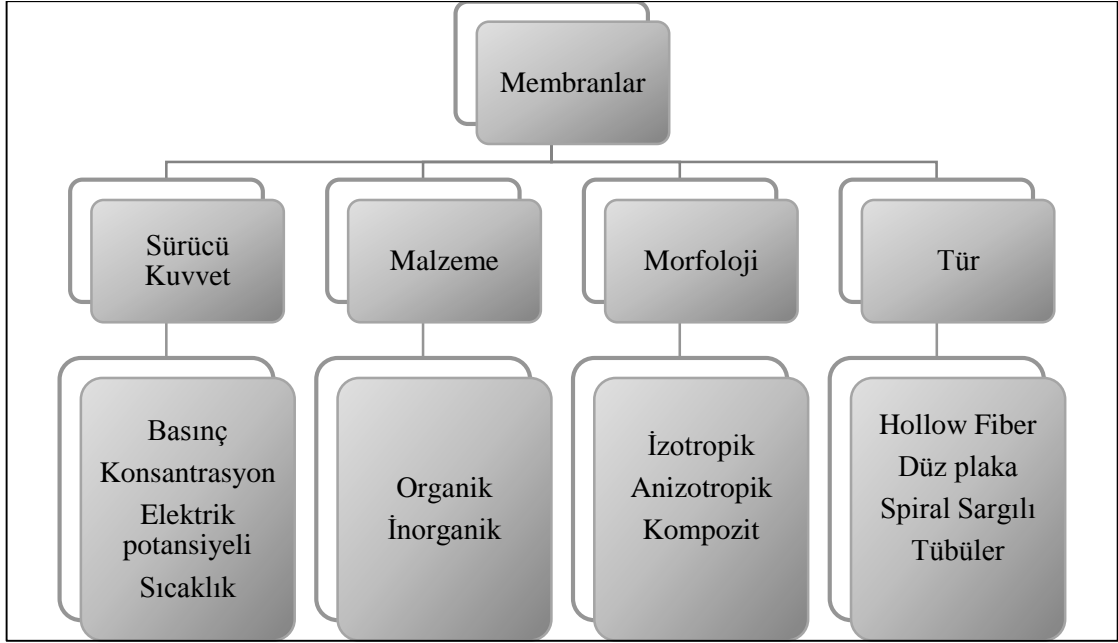
Şekil 2.3: Membran proseslerde taşınım mekanizması. a) Por akış ve b) Çözelti difüzyon mekanizması.

## 2.2. Membranların Sınıflandırılması

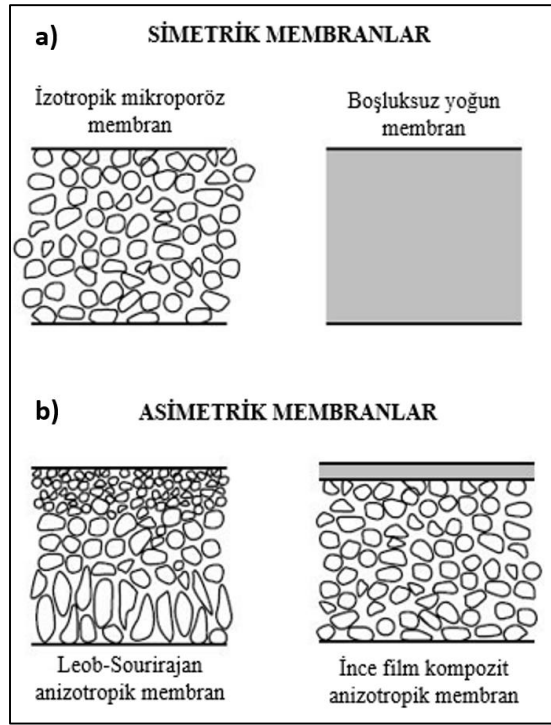
Membranlar, özelliklerine göre 4 farklı başlık altında sınıflandırılabilirler (Şekil 2.4). Her bir sınıf birbirleri ile yakından ilişki içerisindedir.

Membranlarda taşınım olayı için gerekli olan sürücü kuvvet, prosese göre değişiklik gösterebilmektedir. Ters osmoz, ultrafiltrasyon vb. önemli membran proseslerinde sürücü kuvvet basınç iken, elektrodializde elektrik potansiyeli, membran distilasyonunda (MD) sıcaklık ve ileri osmozda konsantrasyon farkı sürücü kuvveti oluşturmaktadır.

Membran üretiminde organik ve inorganik malzemeler kullanılmasına rağmen, inorganik malzemelerle karşılaştırıldığında daha kolay por oluşturması ve maliyetinin daha az olması sebepleri ile araştırmacılar daha çok polimerik (organik) malzemelere odaklanmışlardır [6].



Şekil 2.4: Membranların sınıflandırılması.



Şekil 2.5: Membran morfolojilerinin şematik gösterimi. a) Simetrik ve b) Asimetrik membranlar.

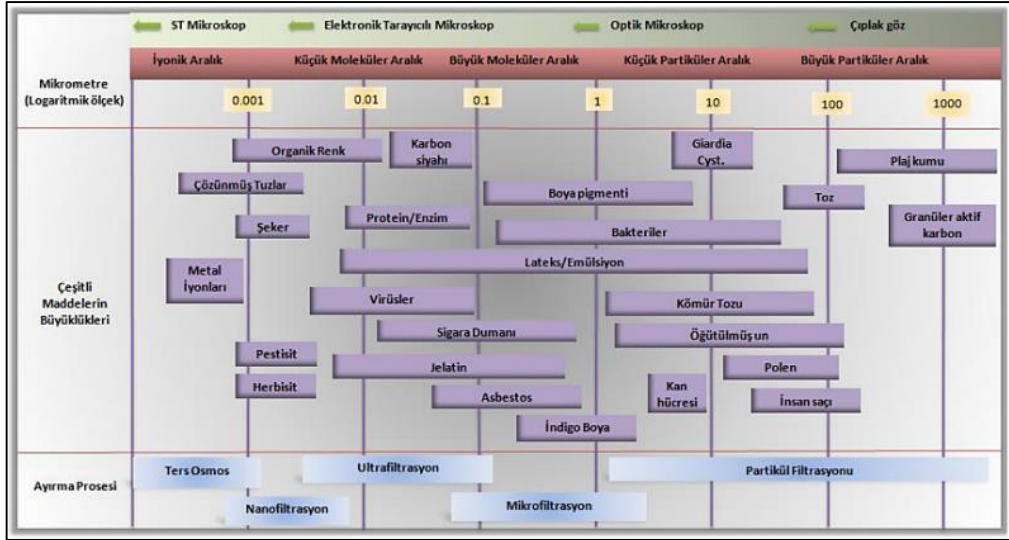
İzotropik membranlar düzgün bir bileşim ve yapıya sahiptir. Bu yüzden böyle membranlar poröz veya yoğun (dense) membranlar olarak adlandırılmaktadır. Anizotropik (ya da asimetric) membranlar, diğer taraftan, farklı yapılarda ve permeabilitelerde çok sayıda tabaka içermektedir. Tipik bir asimetric membran,

düzgün yoğunluklu, ince yüzey tabakası, daha kalın substrata açılan bir mikroporöz tabaka içerir. Yüzey tabakası ayırımın gerçekleştiği ve membran akımına karşı temel bariyer görevini görmektedir. Kompozit membranlar asimetrik membranlar olup farklı malzemelerden yapılmış bir aktif tabakadan (yoğun) bir de destek tabakadan meydana gelirler. Membran morfolojilerinin şematik gösterimi Şekil 2.5' te gösterilmiştir [7].

Membranlar, dışarıdan gelebilecek zararlara karşı korunması amacıyla modül olarak adlandırılan ünitelere yerleştirilmektedirler. Ne kadar çok membran alanı ne kadar ufak üniteye yerleştirilirse o kadar ekonomik olmaktadır. 1960 ve 1970'li yıllarda düşük ücretli membran modüllerinin oluşturulmasıyla membranlar endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [8]. Membran modülleri; ince boşluklu (hollow fiber), düz plaka, spiral sargılı ve tübüler olarak hazırlanabilirler. İnce boşluklu modüller özellikle içme suyu arıtımında mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlarında kullanılırlar [9]. Bu modül, esas olarak aynı liflerden oluşan paketin basınçlı bir kap içine yerleştirilmesiyle oluşur. Liflerin açık uçları bir baş levhası ile birleştirilmiştir. Geleneksel bir ince boşluklu modülün iç çapı 30-100 µm, dış çapı ise 50-200 µm aralığında yer almaktadır. Bu modüllerdeki membran alanı 0.2-1 m<sup>2</sup> arasında bulunur. Besleme çözeltisi liflerin dışından gönderilip, liflerden radyal veya paralel akabilmektedir. Membran proses sistemlerine ait filtrasyon spektrumu Şekil 2.6' da verilmiştir.

### **2.3. Membran Üretim Yöntemleri**

Membran ayırma işlemlerinde en ilgi çekici hareketlenme, 1960'ların sonlarına doğru şu iki gelişmeyle birlikte oldu: Birincisi, yüksek akı üretme yeteneği, büyük ölçeklerde hatasız membran üretilmesi; ikinci olarak ise, üretilen bu membranların ekonomik olarak yüksek yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı ekonomik olarak kullanılabilir olmalarıdır. Membran teknolojisindeki bu kırılma noktaları, 1970'lerde ters osmoz ve ultrafiltrasyon membranlarının üretilmesinde önemli rol oynamıştır. Bu membran teknolojilerine adaptasyon 1980'lerde olmuştur [7].



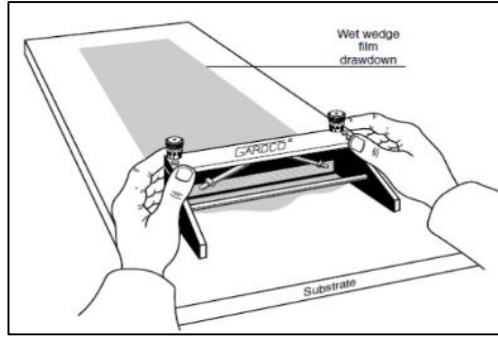
Şekil 2.6: Membran proselere ait filtrasyon spektrumu.

Sentetik membranlar silindirik ve düz tabaka olmak üzere iki temel geometride olup hem seramik hem de polimerik materyallerden üretilebilir. Seramik materyaller polimerik olanlara göre daha yüksek kimyasal ve termal dayanıklılık gibi bir kaç avantaja sahiptir. Ancak, polimerik membranların pazar payı seramik membranlara göre çok daha büyüktür. Çünkü polimerik membranları işletmek daha kolay ve daha ucuzlardır. Pratik uygulamaların % 95'inde kullanılmaktadırlar. Sentetik membranlar simetrik ve asimetrik olmak üzere iki farklı morfolojide üretilebilir. Sentetik membranların hazırlanması için farklı teknikler bulunmaktadır [10].

Çok sayıda membran üretim yöntemi olmasına rağmen her membran için tüm üretim yöntemleri kullanılamamaktadır. Membranların sınıflandırılmasında olduğu gibi üretim yöntemleri de morfolojilerine göre ayrılabilir. Bu kısımda izotropik ve anizotropik membran üretiminden bahsedilecektir.

Çözelti dökme, eriyik ekstrüzyon film, boşluk oluşturma, genişletilmiş film ve kalıp filtreleme yöntemleri izotropik membran üretiminde kullanılırken, anizotropik membran üretimi için faz ayırma, arayüzey polimerizasyonu ve çözelti kaplaması yöntemleri kullanılmaktadır.

Çözelti dökme (solution casting) yöntemi genellikle laboratuvar ölçekli membran üretiminde tercih edilip faz ayırma prensibi ile gerçekleştirilir. Uygun polimer çözeltisi, ince bir film tabakası halinde kalıp dökme bıçağıyla beraber cam levha üzerine yayılır. Daha sonra cam levha suya daldırılarak polimer film tabakası oluşturulur. Tipik bir elde dökme bıçağı Şekil 2.7' de gösterilmiştir [7].



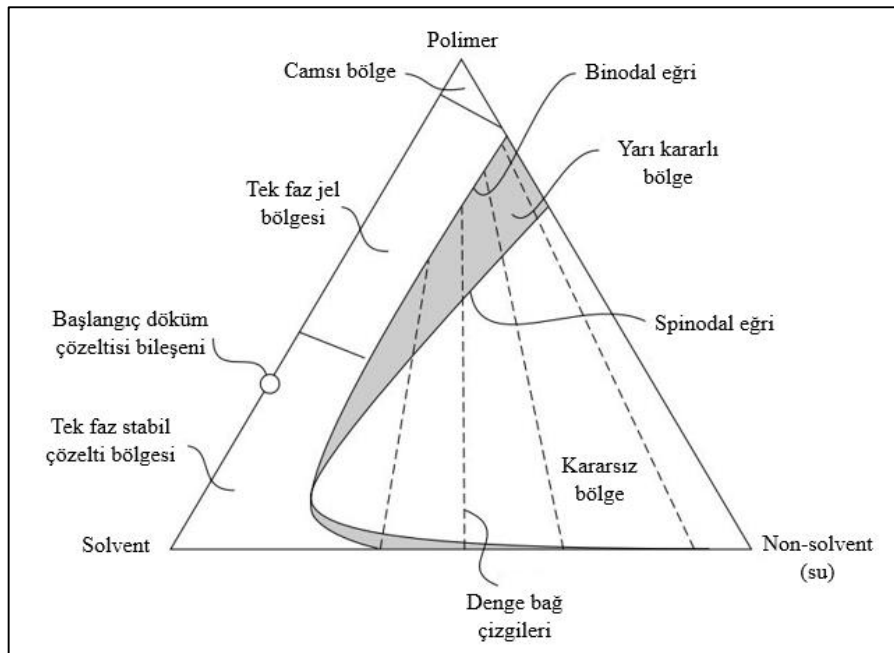
Şekil 2.7: Tipik bir elde dökme bıçağı.

Eriyik ekstrüzyon (melt extruded film) yöntemi genellikle polimerin solvent içinde çözünmediği zamanlarda kullanılır. Polimer, kaynama noktasının hemen altındaki sıcaklığa kadar ısıtılmış iki levha arasında sıkıştırılarak kalıptan geçirilir. Boşluk oluşturma (track-etching) yönteminde, gözenekleri açmak için radyasyon kaynağı kullanılır. Radyasyon filmin içinden geçerken polimer zincirlerini kırmakta ve arkalarında hassaslaştırılmış, zarar gördürülmüş polimer moleküllerinden oluşan bir yol bırakmaktadır. Bu yollar kimyasal ataklardan ana polimer maddelere göre çok daha kolay etkilenirler. Film polimeri aşındıran bir solüsyondan geçirildiğinde öncelikle nükleer olarak hassaslaştırılmış yolları aşındırır ve böylece delikler oluşur. Genişletilmiş yatak (expanded film) membranları gerdirme ve sertleştirme prosesleriyle kristalize polimerlerden yapılmaktadır. Prosesin ilk basamağında, erimeye yakın bir noktada polipropileni çok hızlı bir şekilde çekip uzatmak suretiyle gerdirme uygulanmaktadır. Daha sonra yarı kristalleşmiş polimer içindeki kristalitler germe yönüne doğru hizalanır. Kalıp filtrelemenin (template leaching) mantığı ise çözünmeyen polimer ile yıkanabilir bir bileşenden homojen bir eriyik hazırlayıp ince film halinde şekil vermektir. Filme şekil verdikten sonra, yıkanabilir bileşen uygun bir solvent yardımıyla uzaklaştırılır ve mikrogözenekli membran oluşturulur [7].

Faz ayırma terimi tek fazlı bir döküm çözeltisini iki farklı faza değiştirmeye yarayan prosesi ifade etmektedir. Bütün faz ayırma proseslerinde, sıvı bir polimer çözeltisi 2 faza ayrılır: polimer bakımından zengin, membran gövdesini (matrisini) oluşturan katı bir faz ve polimer bakımından zayıf membran gözeneklerini oluşturan sıvı bir faz [7]. Faz ayrımı iki farklı yolla yapılabilmektedir:

- i) Termal olarak başlatılmış faz ayrımı
- ii) Difüzyon ile başlatılmış faz ayrımı.

Loeb-Sourirajan membranlarının üretiminde kullanılan bileşenler için tipik bir üç bileşenli faz diyagramı Şekil 2.8’ de gösterilmiştir. Üçgenin köşeleri üç saf bileşeni temsil eder: polimer, solvent ve nonsolvent (su); üçgen içindeki noktalar da üç bileşenin karışımını gösterir. Diyagram iki esas bölgeye sahiptir: birincisi tek faz bölgesidir, burada tüm bileşenler karıştırılabilir, diğeri ise iki faz bölgesi olup katı (polimerce zengin) ve sıvı faz (polimerce zayıf) olmak üzere ikiye ayrılır. Membran döküm çözeltisinin çöktürülmesi süresince, çözelti solvent kaybedip su kazanır. Döküm çözeltisi, tek faz bölgesi içindeki bir yapıdan iki faz bölgesi içindeki yapıya doğru hareket eder.



Şekil 2.8: Su ile çöktürülen faz ayırma membranlarının oluşumu için gösterilen üç bileşenli faz diyagramı.

Çöktürme prosesi boyunca, döküm çözeltisi Binodal sınır olarak adlandırılan bölgeyi geçerek iki faz bölgesine girer. Bu da, döküm çözeltisini yarı kararlı bölgeye getirir. Bu bölgede polimer çözeltisi bileşeni termodinamik olarak kararsızdır fakat iyi bir şekilde çekirdeklenmediği müddetçe çökmeyecektir. Döküm çözeltisinden daha fazla solvent ayrılıp bu çözeltiliye su girişi oldukça, bileşen termodinamik olarak her zaman kararsız olan tek faz bölgesine geçiş yapar. Bu bölgede, polimer çözeltisi kendiliğinden bağ çizgileri tarafından bağlanmış bileşenli iki faza ayrılır. Yarı kararlı ve kararsız bölge arasında kalan sınıra spinodal eğri denir. Dolayısıyla membran çöktürme prosesi bir seri adımdan oluşur. Birinci olarak, çöktürme ortamında solvent

değişimi gerçekleşir. Ardından, bileşen iki fazlı bölgeye girerken, faz ayrımı veya çöktürme başlar. Çöktürme öncesinde gerçekleşen solvent-su değişiminin gerçekleştiği süre ölçülebilir çünkü çöktürme başlar başlamaz membran mat bir görünüm kazanır. Döküm çözeltisinin içeriğine bağlı olarak ilk çöktürme süresi 30 – 60 saniye kadar sürebilir. Çöktürme prosesinin son adımında, polimer çözeltisinden çözücünün uzaklaştırılmasıyla polimer nispeten daha katı bir faza dönüşür ve membran yapısı sabitlenir. Katı polimer fazı nihai membran yapısını, sıvı solvent-nonsolvent fazı ise porları oluşturur. Polimer – solvent karışımının çöktürme davranışı, polimer çözeltisinin viskozitesinden kaynaklanan yavaş hareketlerden ve termodinamik etkilerden dolayı daha kompleks hale gelir ve çöktürme olmadan önceki yarı kararlı çözeltinin var olma süresini arttırır. Faz dönüşümü boyunca membran oluşumunu tahmin etmek için birçok kütle transfer modeli öne sürülmüştür [2]. Cohen ve diğerleri [11] ile Reuvers ve diğerleri [12], [13], polimer çözeltisi ve koagülasyon banyosu arasında membran oluşumunu açıklamak için kütle transfer modellerini öne süren ilk araştırmacılarıdır. Kim ve diğerleri, [14], asimetric membran oluşumu süresince gerçekleşen spinodal dağılmanın kütle transferi esaslı bir modelini öne sürmüşlerdir. Termonia [15], Monte Carlo difüzyon modelini kullanarak polimer koagülasyon prosesini simüle etmiştir. Solvent – nonsolvent koagülantlar arasındaki karşılıklı etkileşim parametrelerinin değişmesiyle parmaksıdan süngerimsiyeye kadar uzanan membran morfolojilerini tahmin etmektedir.

## **2.4. Hollow Fiber (İnce Boşluklu) Membranlar**

Hollow fiber membranlar ile ayırma işlemi, son birkaç yüzyıldır hızla gelişen yeni teknolojilerden bir tanesi olmuştur ve özellikle ayırma teknolojisi alanında dünya çapında ilgi çekmiştir. Hollow fiber membranlar, sıvı faz ayrımı ve gaz ayırma işlemlerinin yanında biyolojik ayırma, içme suyu ve atıksu arıtıma işlemlerini gerçekleştirmek için araştırma konularında ön sırada olup büyük bir ticari öneme sahiptir. Hollow fiber membranlar gaz ayırma işlemlerinde ve özellikle diğer alanlarda yüksek yüzey alanı ve seçiciliğinden dolayı önemli bir rol oynamaktadır.

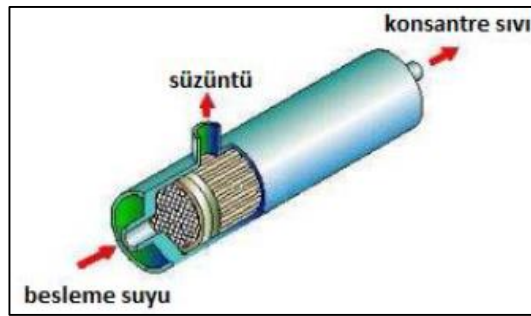
İnce boşluklu yapısı sayesinde mükemmel kütle transferi özelliklerine sahip olan bu membranlar tıp, suların iyileştirilmesi (safılaştırma ve tuzsuzlaştırma), ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz, sıvı/sıvı veya sıvı/katı ayrımı, gaz ayrımı,



hemodiyaliz, sulardan uçucu organik bileşenlerin giderimi gibi birçok alanda sayısız ticari uygulamalara yol açmıştır. Bu membranların biyokimya endüstrisi (biyolojik ayırma ve biyoreaktör) ve hidrokarbon ayırımı (pervaporasyon ile) gibi diğer uygulamaları geliştirilmektedir.

Hollow fiberler florinlenme sayesinde sahip oldukları inertlikleri ile diğer oksijen zenginleştirilen membranlardan yaklaşık 30 kez daha fazla verimliliğe sahiptir. Hollow fiber membranlar birçok gaz ayırma endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, oksijen zenginleştirilmesi ve inert gaz üretimi için  $O_2/N_2$  ayırımı, rafineri hidrojen geri kazanımı için  $H_2$ /hidrokarbon ayırımı, sentez gazı oranlarının ayarlanması için  $H_2/CO$  ayırımı, amonyak püskürtme gazı için  $H_2/N_2$  ayırımı, asit gazlarının arıtımı ve deponi sahası gaz arıtımı için  $CO_2$ /hidrokarbon arıtımı, doğalgaz susuzlaştırılması için  $H_2$ /hidrokarbon ayırımı, kükürlü doğal gaz arıtımı için  $H_2S$ /hidrokarbon ayırımı, helyum ayırımı gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [16]. Son 12 yılda, hollow fiber membranlar üzerine sayısız çalışmalar yapılmıştır.

Chung ve diğerleri tarafından yayımlanan “Sürdürülebilir bir teknoloji olan polimerik hollow fiber membranların gelişimi: Geçmiş, Bugünü ve Geleceği” adlı makalede ileri membran yapıları için gelecekteki imkanlar ve zorluklar tartışılmıştır [17]. Ana tema solvent olmayan- indüklenmiş faz inversiyonu ile üretilen polimerik boşluklu elyaf membran teknolojisinin bugünkü durumu ve sürdürülebilirlik için bu membran proseslerin potansiyelidir.



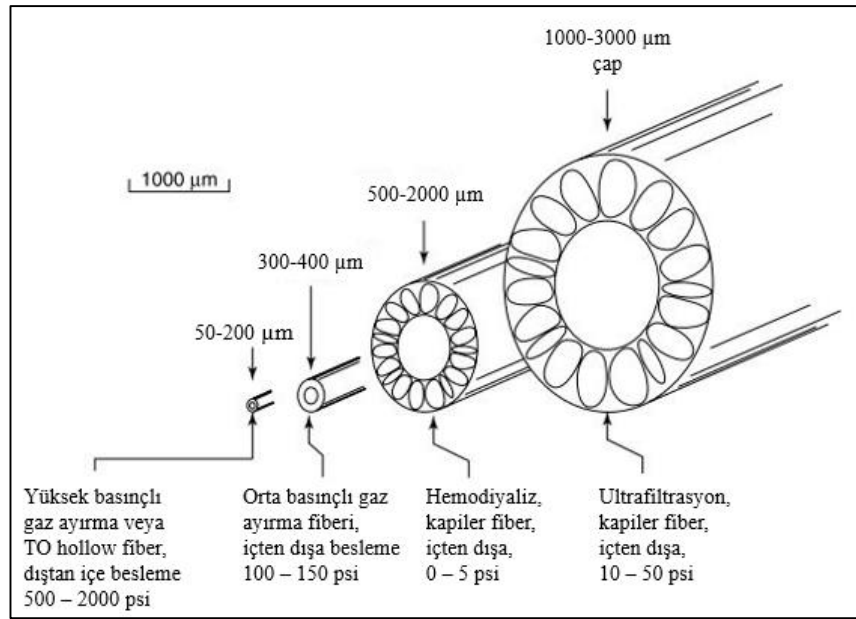
Şekil 2.9: Hollow fiber membran modülü.

Hollow fiber membranlar ölü uç veya çapraz akışlı olarak işletilebilirler. Şekil 2.9’ da filtrasyon esnasında çapraz akışlı olarak içten dışa çalışan bir hollow fiber membran modülü gösterilmektedir. Konsantre (membrandan geçmeyen kısım) fiber

içerisinden çıkışa giderken filtre edilmiş su membran duvarından geçerek süzüntü kısmına geçmektedir [10].

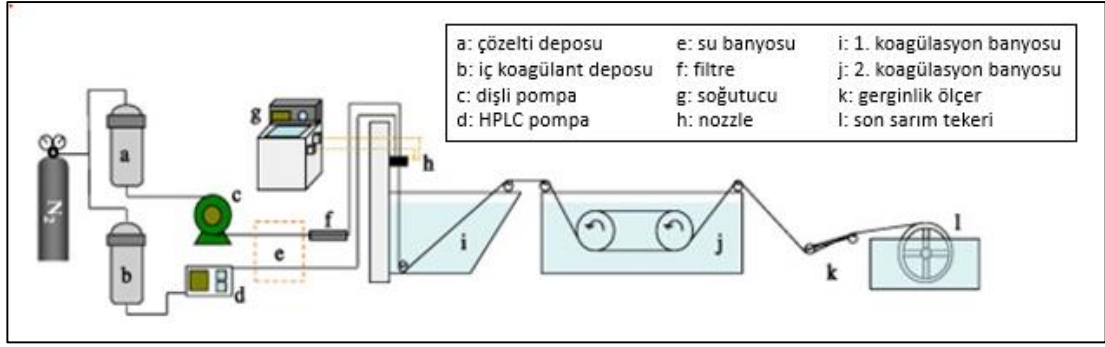
Fiber geometrisine bağlı olarak besleme ya dıştan içe ya da içten dışa doğru yapılabilir. 50-200  $\mu\text{m}$  çaplı ince boşluklu fiber genel olarak yüksek basınç gerektiren proseslerde kullanılır. Fiber çapı 200-500  $\mu\text{m}$  'den daha büyük olduğu durumlarda besleme genellikle fiberin iç kısmına yapılır. Düşük basınçlı gaz ayırımı, hemodiyaliz ve ultrafiltrasyon için bu besleme şekli en uygundur. Şekil 2.10'da ince boşluklu membranların tipleri arasındaki farklar şematik olarak gösterilmiştir [7].

Bir membranın yüksek performans vermesine katkıda bulunan bir kaç faktör bulunmaktadır. İlki ve en önemlisi yüksek mekanik ve kimyasal dayanım gösteren uygun membran materyalinin bulunmasıdır. Membran modüllerinin optimal performansına etki eden faktörler ise uygun sıcaklık ve basınçtaki işletme koşullarıdır.

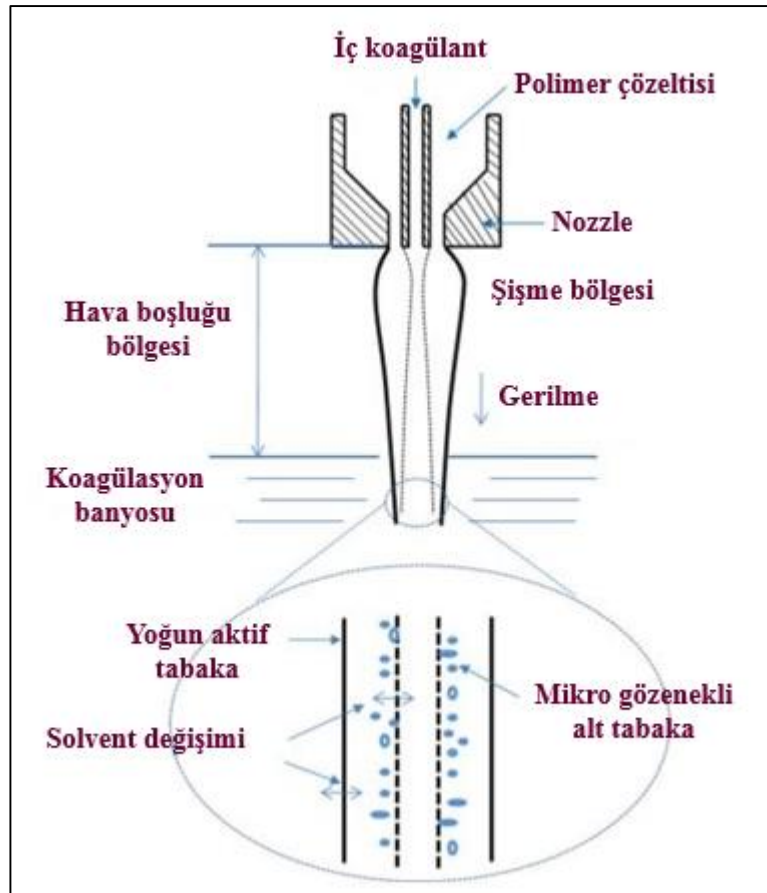


Şekil 2.10: Hollow fiber membran tiplerinin şematik gösterimi.

Ticari olarak piyasada bulunan hollow fiberler genellikle Şekil 2.11'de verilen akım şeması kullanılarak üretilir. Polimer çözeltisi spinneret diğer ismi ile nozzle'dan ayrıldıktan sonra dış (harici) bir koagülant içerisine girer. Nozzle dış orifisinden polimer pompalanır. İçteki boşluğu oluşturmak için ise nozzle merkezinden koagülant olarak su veya su-solvent karışımı pompalanır. Fiberin nozzle içerisinde nasıl oluştuğunu gösteren şematik gösterim Şekil 2.12'de verilmiştir [2].



Şekil 2.11: Hollow fiber membran üretiminin şematik gösterimi.



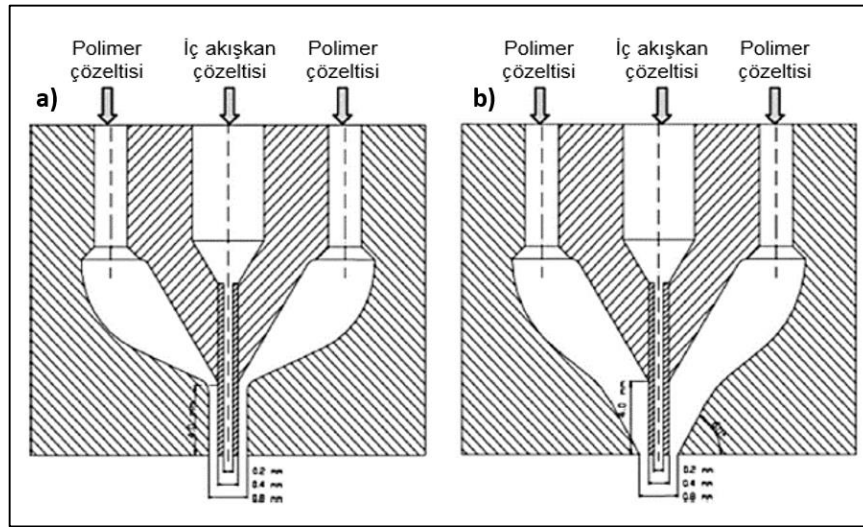
Şekil 2.12: Faz ayrımı esnasında nozzle yakınlığında ince boşluklu fiberin oluşumu.

#### 2.4.1. Nozzle Tasarımı

Hollow fiber membran üretimi boyunca birçok değişkenin olduğu ve bunların membran yapısını ve performansını önemli ölçüde etkilediği çok iyi bilinmektedir. Bazı değişkenler kalıp şişmesi olayı olarak adlandırılan viskoelastik polimer genişmesi olayına yol açabilirler. Kalıp şişmesi olayı membranın geçirgenlik

özelliğinin tekrarlanabilirliğini azalttığı için istenmeyen bir durum olarak kabul edilir. Pereira ve diğerleri, tarafından yapılan bir çalışmada, iç çözeltideki solvent konsantrasyonunun artmasıyla ve bununla beraber iç çözeltideki su konsantrasyonunun fazla olmasına rağmen nozül ile çöktürme banyosu arasındaki mesafeyi arttırarak kalıp şişmesi olayının önlenebileceği savunulmuştur [18]. Aynı zamanda polimer çözeltisi viskozitesinin artmasıyla kalıp şişmesi etkisinin azalabildiği kanıtlanmıştır. Tüm bu parametreler polimer çözeltisi ve koagülasyon banyosu arasındaki kütle transferinin azalmasına neden olur. Meydana gelen gecikmeli çöktürme, viskoelastik genişmeden oluşan gerilimin uyum sağlaması için gerekli zamanı sağlar. Böylece iç çevre uzunluğu deformasyonu önlenmiş olur.

Wang ve diğerleri, polimer çözeltisi akış hızının ve nozül içerisindeki akış açısının UF hollow fiber poli (etersülfon) membranların morfolojisi, su akışı ve ayırma performansı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Bu amaçla, iki farklı akış açılı nozül tasarlanmış ve kullanılmıştır. Şekil 2.13'te farklı akış açılı ( $90^\circ$  ve  $60^\circ$ ) nozzlelerin şematik çizimi gösterilmiştir [19].

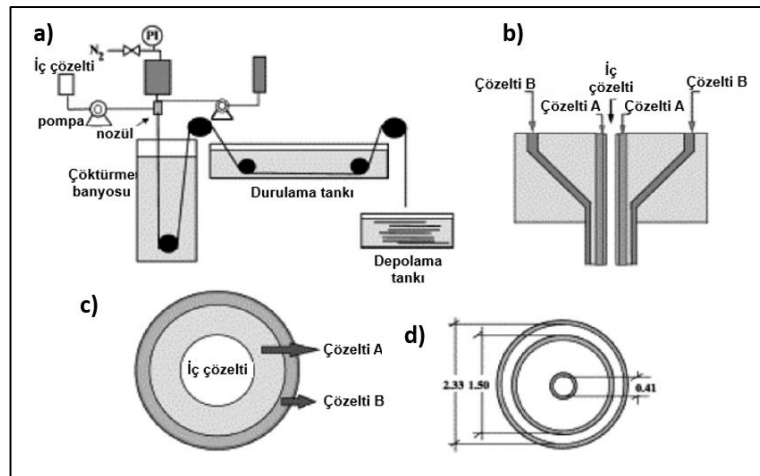


Şekil 2.13: Farklı akış açılı nozzlelerin şematik gösterimi. a)  $90^\circ$  ve b)  $60^\circ$ .

Nozzledan yeni çıkan membranın koagülasyonunu hızlandırmak ve böylece moleküler yönelimin üzerindeki gevşeme etkisini azaltmak için ağırlıkça 23/41/36 oranında PES/N-metil-2-prolidon (NMP)/dietilen glikol içeren ve bulanma noktasına yakın olan polimer çözeltisi kullanılmıştır. Yaş çekme prosesi, ekstra çekim etkisinin olmadığı hollow fiber membran üretimi için özellikle seçilmiştir. Böylece, yerçekimi ve uzama geriliminin membran oluşumu üzerindeki etkileri büyük ölçüde azaltılmış

ve kesme stresine bağılı nozzledaki oryantasyon ıslak hollow fiberlere dondurulabilir. Nozzle içerisindeki polimer çözeltisi hızının (kayma hızı) yükselmesiyle, arttırılmış moleküler yönelim sayesinde daha küçük por çaplı ve daha yoğun tabakalı boşluklu elyaf membranların üretildiği belirtilmiştir. Çözelti hızının artmasıyla 90° ve 60° lik konik şekilli nozzlelar için makro boşluk oluşumunun farklı olduğu SEM karakterizasyonları ile görülmüştür. 90°'lik nozzlede çözelti hızının artmasıyla makro boşluklar büyük ölçüde bastırılıp neredeyse görünmez olurken bu etkiye 60°'lik konik nozzlede rastlanılmamıştır. Ayrıca nozül içerisindeki akış açısı, hollow fiber membranların por çapı ve por çapı dağılımının kontrolünü sağlamaktadır.

Üçlü nozzle tekniğinin başlangıcı, asimetrik hollow fiber membran üretimi için yeni alternatifler sunan Henne ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [20], [21]. Son yıllarda polimer çözeltisi, iç akışkan çözeltisi ve bir de dış akışkanın aynı anda çıktığı üç orifisli nozzle geliştirilmiştir. Dış akışkanın değiştirilmesiyle gaz ayrımı için yoğun membranlar, pervaporasyon ve ultrafiltrasyon için poroz membranlar gibi farklı morfolojilerde membranlar elde edilmiştir [22]. Üçlü orifisin şematik diyagramı Şekil 2.14'te gösterilmiştir. Bu yöntem asimetrik hollow fiber membran üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.14: Hollow fiber membran üretimi ve nozzle kesitleri. a) Nozzle düzeni şeması, b) Nozzle enkesiti, c) Boşluklu elyaf membranın döküm sırasındaki enkesiti, d) Nozül boyutları (mm).

Pereira ve diğerleri, iki polimer çözeltisinin aynı anda döküldüğü boşluklu elyaf membranlar üzerinde morfolojik çalışmalar (iki tabakanın adhezyonu) yapmıştır [23]. Polimer olarak PEI ve PSf kullanılmıştır. Lewis asit: baz kompleksi (adipik asit-Lewis

asidi ve N-metil-2-prolidon-Lewis bazı) ve makromoleküler katkı maddesi (polivinilprolidon) içerikli bir polimer çözeltisi destek tabakası üretiminde kullanılmıştır. İki polimer çözeltisi arasında kalan bölgenin stabilite periyodu, çözeltilerinin birbiri içine geçmesindeki ve dolayısıyla adhezyonun kontrolündeki büyük faktörlerden biri olduğu görülmüştür. Sıralanan değişkenler de ayrıca önemlidir: (i) polimer çözeltisi ve iç çözelti bileşimi ve (ii) polimer çözeltisinin dış çöktürmesi ile nozzle arasındaki mesafe.

He ve diğerleri, üçlü nozzle tekniği ile PSf çözeltisi, iç çözelti ve nozulün dış orifisinde dış akışkan olarak NMP kullanarak yüksek yüzey poroziteli boşluklu elyaf mikrofiltrasyon membranlarını üretmişlerdir [22]. İç çözelti NMP ve suyun karışımıdır.

Zang ve arkadaşları, yoğun dış ve yoğun olmayan iç tabakalı PSf asimetrik hollow fiber membranları üçlü orifis nozzle ve kuru/ıslak çekme faz dönüşüm prosesi ile üretmişlerdir [24]. Dış tabaka polimeri ile iç tabaka polimeri özellikle uyumlu hale getirilmiştir. Dış tabakanın kalınlığı iç/dış polimer çözeltilerinin gönderim hızlarını düzenleyerek azaltılmış ve böylece hidrolik geçirgenlik de iyileştirmiştir. Bu yöntemle özel amaçlar için hem morfolojik hem de malzeme asimetrisi açısından çok çeşitli membranların geliştirilebileceğini öne sürmüşlerdir.

Liu ve arkadaşları, üçlü orifis ile bir ya da iki polimer çözeltisinden dış koagülasyon şartlarını değiştirerek iç tabakası ince hollow fiber UF membranlarını üretmişlerdir [25].

#### **2.4.2. Hollow Fiber Membran Üretim Prosesleri**

Hollow fiber membranların üretiminde esas olarak 4 farklı üretim yöntemi vardır. Bu yöntemler;

- Islak çekme yöntemi
- Kuru çekme yöntemi
- Kuru/ıslak çekme yöntemi
- Eriyik çekme yöntemidir.

Islak çekme yöntemi, solvent içerisinde çözünerek bir çözelti haline getirilmiş polimer çözeltisi ile fiber üretmek için kullanılabilir. Polimer-solvent çözeltisi

nozzledan geçmesi için basınç uygulanır. Nozzledan ayrılan fiber bir hava boşluğundan geçmeden doğrudan koagülasyon havuzu içerisine girerse bu yöntem ile anılır [10]. Nispeten daha geniş ve poroz hemodiyaliz ve UF (ultrafiltrasyon) fiberleri üretmek için bu yöntem kullanılır [7].

Kuru çekme yöntemi ile birçok polimer materyali (Asetat, triasetat, akrilik, polipropilen) kullanılarak hollow fiber membranlar bu yöntem yardımı ile üretilir. Uygun bir çözeltide polimer çözülerek çözelti hazırlanır. Sıcak çözelti nozzledan ayrıldıktan sonra çözelti içerisindeki solvent buharlaşmaya başlar. Membranın katılaşması hava akımı ile hızlandırılabilir. Böylece koagülasyon havuzu prosten elimine edilmiş olur [10].

Kuru ıslak çekme yöntemi asimetric membranların üretiminde kullanılan difüzyon ile başlatılan faz ayrımı yönteminin 3 farklı prosesi ile gerçekleşir:

- Hava boşluğunda dış yüzeye buharın difüzyonu
- Hava boşluğundan geçen fiberin su banyosuna girerek polimerin çöktürülmesi
- Çözelti içerisindeki solventin buharlaştırılması.

Nozzle ve koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğunda bol miktarda su buharı bulunur. Su buharı bu bölgede çözelti içerisine difüze olur. Aynı zamanda yine bu bölgede çözelti içerisindeki solvent çözeltiden buharlaşarak çöktürme süreci başlamış olur. Ardından fiber, koagülasyon banyosu içerisine girerek proses tamamlanmış olur [26].

Eriyik çökme yönteminde fiber oluşturmak istenen materyal ısıtılarak eritilir. Eritilmiş polimer viskoz bir sıvı olarak nozzle içerisine pompalanır. Nozzle çıkışında fiberler soğutularak katılaştırılır. Bu yöntemde solventin buharlaştırılması ve difüzyon prosesleri geçersizdir. Naylon ve polyester gibi polimerler bu yöntem ile membran üretiminde kullanılmaktadır [10].

## 2.5. Hollow Fiber Membran Üretimine Etki Eden Faktörler

Son yıllarda bilim insanları membranların ayırım performansını etkileyen fizikokimyasal özellikleri, yüksek ve ultra ince aktif tabakalı hollow fiber membranların üretilmesi için yenilikçi yaklaşımlar üzerinde yoğunlaşmışlardır. Öncelik düz plaka membranların üretilmesi için kullanılan şartlar hollow fiber membranların üretilmesinde kullanılmaya çalışılmıştır. Ancak hollow fiber membranların üretilmesinde çok daha karmaşık mekanizmalar söz konusudur. Öncelikli fark, polimer çözeltilerindedir. Hollow fiber oluşturmak için yüksek polimer konsantrasyonu gereklidir. Çünkü polimer çözeltisi viskozitesi hollow fiber üretim prosesinde önemli bir faktördür. Genellikle yüksek viskoziteli çözeltilerden hollow fiber oluşturmak çok daha komplike bir mekanizma gerektirir. Bununla birlikte düz plaka membranlarda faz ayrımı çoğunlukla koagülasyon banyosu içerisine girdiğinde polimer filminin üst tabakasından başlar. Halbuki hollow fiber üretiminde 2 farklı koagülant söz konusudur. Sistem ıslak-kuru çekme yöntemine göre düzenlenirse koagülant sayısı 3'e yükselmektedir. Hollow fiber membranların iç yüzey morfolojisi iç koagülant ile kontrol edilir. Dış koagülant ve koagülasyon banyosu içerisindeki koagülant fiberin dış yüzeyindeki morfolojiyi kontrol etmektedir. Hollow fiber membran üretiminde membran özelliklerine etki eden diğer parametreler hava boşluğu mesafesi, ortam nemi, uygulanan mekanik gerilme kuvveti, koagülasyon banyosu sıcaklığı olarak sıralanabilir [2].

### 2.5.1. Polimer Tipi ve Konsantrasyonu

Membranlar her geçen gün artan çeşitlilikte polimerlerin birçoğundan üretilebilir. Özellikle faz ayırım membranlarının üretilmesinde genel olarak Polisülfon (PS), Polietersülfon (PES), Polivinilidenflorür (PVDF) ve Poli akrilonitril (PAN) kullanılmaktadır.

Polimer konsantrasyonu toplam fiber performansını ve morfolojisini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Genellikle gaz ayrımı ve pervaporasyon için fiber üretimde ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon için gerekli olandan çok daha yüksek polimer konsantrasyonuna ihtiyaç vardır. Yüksek polimer konsantrasyonu viskoziteyi artırarak üretilen membranlarda meydana gelen mikro boşluk oluşumunu engellemektedir [2].



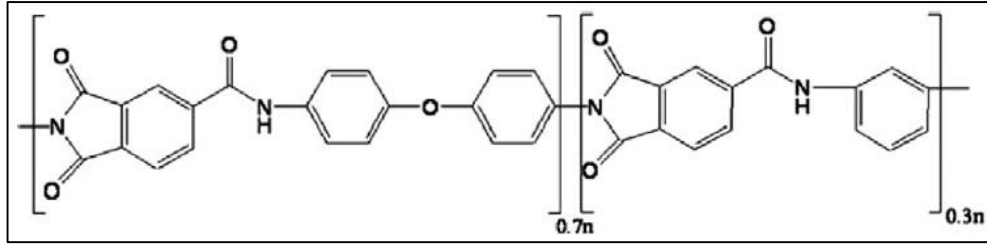
Tablo 2.2’ de hollow fiber membran üretimi için şimdiye kadar kullanılmış polimerler gösterilmiştir [2].

Tablo 2.2: Hollow fiber membran üretimi için kullanılan polimer çeşitleri.

<b>Polimer</b>	
Selüloz asetat	CA
Polivinilidin florür	PVDF
Poli(etersülfon)	PES
Poli(benzimidazol)	PBI
Polieterimid	PEI
Polipropilen	PP
Torlon	
Matrimid	
Polieterketon	PEK
Yüzeyi değiştiren makromoleküller	SMM
Polidimetilsiloksan	PDMS
Polianilin	PAni
Kitosan	Ch
Poli(tetrafloraetilen)	PTFE
Poli(4-metil-1-penten)	PMP
Silikon kauçuk	SR
Poli(etilen-ko-vinil alkol)	EVOH
Poliakrilonitril	PAN
Poli(4-vinilpiridin)	P4VP
Poli(vinilidin florür-ko-hekzafloropropilen)	PVDF-HFP

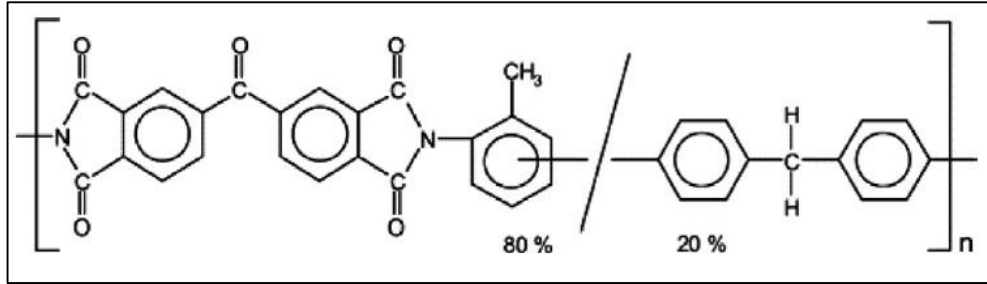
Son yüzyılda, hollow fiber membran üretiminde yeni polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu polimerlerden bazılarının yapısı aşağıda ele alınmıştır.

Teoh ve diğerleri (2008), izo-propanol (IPA) susuzlaştırılması için yeni bir malzeme olan kimyasal olarak modifiye edilmiş TORLON ve Torlon/P84 ko-poliamid-imid karışımını boşluklu elyaf membran üretiminde kullanmıştır. Polimer yapısı Şekil 2.15’te gösterilmiştir [27].



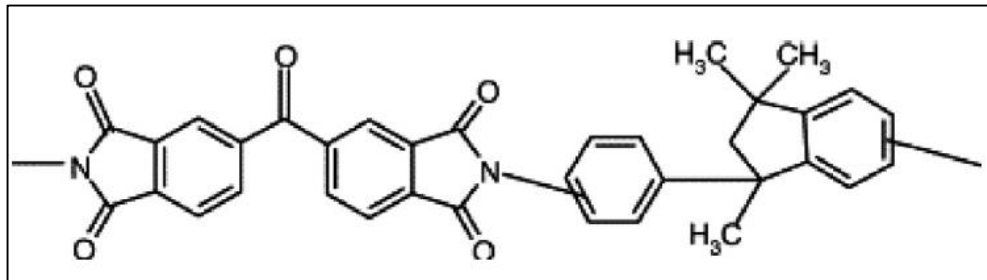
Şekil 2.15: TORLON 4000T' nin kimyasal yapısı.

Barsena ve diğerleri (2003), BTDA-TDI/MDI ko-poliimid P84 (Lenzing tarafından üretilen P84 isimli ticari polimer) içerikli asimetrik boşluklu elyaf membranı ortaya çıkarmışlardır. Bu polimerin kimyasal yapısı Şekil 2.16'da gösterilmiştir [27].



Şekil 2.16: BTDA-TDI/MDI ko-poliimid P84' ün kimyasal yapısı.

Matrimid-5218 üstün mekanik özellikleri ve yüksek camlaşma sıcaklığı ile beraber gaz geçirgenliği ve seçicilik özelliklerinin kombinasyonuna sahiptir [28]. Şekil 2.17'de Matrimid-5218' in (3,3',4,4'-benzofenon-tetrakarboksilik dianhidrid polimiidi ve diamino-fenilindan) yapısı gösterilmiştir [27].



Şekil 2.17: Matrimid' in kimyasal yapısı.

## 2.5.2. Solvent Tipi ve Polimer Çözeltisi İçindeki Eklentiler

Polimer çözeltisi hazırlamak için bir veya daha fazla solvent aynı anda kullanılabilir. Hem solvent hem de solvent olmayan bir sıvı karıştırılarak polimer çözeltisinin üniform ve stabil kalması sağlanabilir [29].

Solvent olmayan bir sıvının polimer çözeltisine eklenmesi membranların aktif tabakasına pozitif veya negatif etkide bulunabilir. Örneğin; kuru-ıslak faz ayırım prosesinde kuru evrede solvent ve/veya eklentinin fiber yüzeyinden buharlaşmasından dolayı lokal olarak polimer konsantrasyonu artar. Eğer ki solventin kaynama noktası eklentinin kaynama noktasından daha yüksek ise solvent olmayan sıvının buharlaşmasından dolayı kalın ve yoğun yapıları bir aktif tabaka oluşacaktır. Tersine, solvent molekülleri daha hızlı buharlaşır ise ince ve poroz bir aktif tabaka meydana gelecektir [24.]

Eklentilerin buharlaşma katsayısı uçuculuklarının yanı sıra polimer çözeltisi sıcaklığı ve atmosferik şartlara da bağlıdır. Etanol, metanol, propanol, bütanol, pentanol, etilen glikol, dietilen glikol gibi su ve solvent olarak kullanılan dimetilasetamid (DMAc) içerisinde tamamıyla çözünen iyi derecede uçucu özelliğe dahil olan eklentilerdir [29].

Yeow ve arkadaşları DMAc, dimetilformamid (DMF), metilprolidon (NMP) ve trietilfosfat gibi iyi derecede solvent özelliğine sahip dört farklı solventi kullanarak ürettikleri PVDF membranları karşılaştırmışlardır. Genel olarak, PVDF/DMAc sisteminde farklı eklentilerin (etanol, gliserol, LiCl, LiClO<sub>4</sub> ve su) morfoloji üzerine olan etkilerini incelemeye odaklanmışlardır [30]. Wienk ve arkadaşları PES polimer çözeltisinden membran üretilmesinde eklenti olarak polivinilprolidon (PVP) kullanımının membran morfolojisi ve performansı üzerine etkisini açıklamışlardır [26].

Genelde, PVP, polietilenglikol (PEG) ve polietilenoksit (PEO) gibi yüksek molekül ağırlıklı eklentiler membranlarda makro boşluklar oluşturmak için kullanılan eklentilerdir [31, 32]. Bu eklentilerin eklenmesi ile çözelti viskozitesi artar. PVP ve PEO gibi yüksek molekül ağırlıklı hidrofilik polimerlerin eklenmesi nihai membranların geçirgenliğini artırır [30].

### 2.5.3. Polimer Çözeltisi Çekme Oranı

Polimer çözeltisi çekme oranı hollow fiber membranların üretilmesi esnasında dikkate alınması gereken en önemli faktörlerden birisidir. Bu parametre doğrudan oluşturulan membranların yapısına etki etmektedir [29].

Qin ve diğerleri polimer çözeltisi çekme oranının nihai membranların performansı, termal ve mekanik özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, nozzledaki daha hızlı akış oranı UF hollow fiber membranlarda daha küçük gözenek çapına, daha yoğun aktif tabakaya neden olur. Çünkü daha yüksek hızda daha fazla iyi moleküler oryantasyon meydana gelecektir. Sonuç olarak çözelti çekme hızı arttığında gözenek çapı, su geçirgenliği ve nihai membranların elastikliği düşecek ama ayırma performansı ve mekanik dayanımları artacaktır [33].

### 2.5.4. Hava Boşluğu Mesafesi

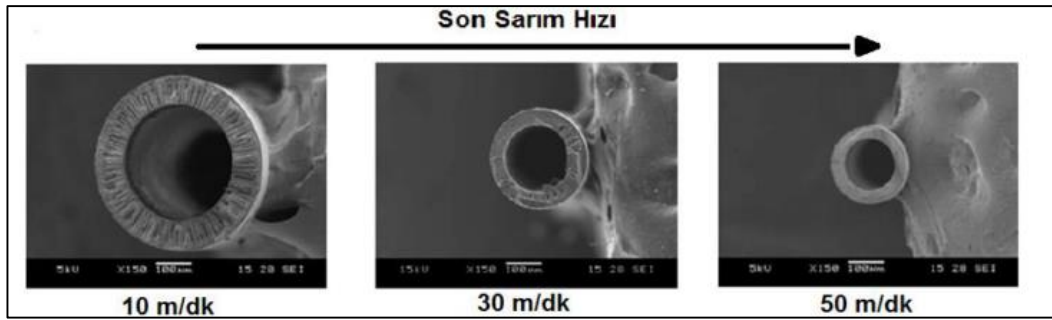
Hava boşluğu, hollow fiber membran oluşumu için en çok araştırılan ve membran morfolojisi ve performansı üzerindeki bariz etkilerinden dolayı üretimdeki en önemli parametrelerden birisidir.

Khayet yaptığı bir çalışmada, hava boşluğu mesafesinin artmasıyla, PVDF membranlarının süzüntü akısının azaldığını, katı ayırma performansının ise arttığını, iç ve dış yüzeyin pürüzlülük ve por çapı parametrelerinin de etkilendiğini göstermiştir [34]. Zhang ve arkadaşları, hava boşluğu mesafesi artarken PAN hollow fiber membranların iç ve dış çaplarının azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu sonucu ise hava boşluğu mesafesindeki yüzeysel gerilmeye bağlamışlardır [35]. Yapılan bir diğer çalışmada hava boşluğu mesafesinin polibenzimidazol / polieterimid hollow fiber membranlarının termal ve mekanik stabilitesine olan etkileri incelenmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, hava boşluğunun bir değere kadar artmasıyla gerilme modülünü artmakta ve daha sonra azalmaya başlamaktadır. Ayrıca hava boşluğunun artmasıyla membran porozitesindeki azalmadan dolayı camsı geçiş sıcaklığı değeri de düşmüştür [36].

### 2.5.5. Germe Hızı (Take-Up)

Son sarım silindiri tarafından uygulanan harici çekme kuvveti ve fiberlerin kütlesinden kaynaklanan yerçekimi kuvvetinin toplamı olan toplam çekme kuvveti özellikle yüksek hava boşluğu ve sarım hızlarında fiber yüzey ve kesit morfolojileri önemli ölçüde etkilenir [2].

Şekil 2.18’ de poli imid fiberlerde sarım hızının fiber morfolojisi üzerine etkisini göstermek için SEM görüntüleri verilmiştir. Boşluk oluşumunun sarım hızının artması ile süngerimsi yapıya doğru değişimi görülmektedir [2].



Şekil 2.18: Çeşitli sarım hızlarında üretilmiş fiberlerin SEM görüntüleri.

Chou ve arkadaşlarının germe hızının fiberlerin mekanik, termal, geçirgenlik ve yüzey karakterizasyonlarına nasıl etki ettiğini gözlemledikleri çalışmalarında germe hızının artırılması ile hem iç hem de dış çapların azaldığı görülmüştür. Germe hızı artırıldığında fiber yapısındaki makro boşluklar azalmış ve bu da mekanik özelliklerinin artmasına neden olmuştur [38].

### 2.5.6. Koagülasyon Banyosu Sıcaklığı

Araştırılan birçok üretim parametresi (çözelti viskozitesi, çözünürlük parametresi ve koagülasyon hızı) sıcaklığın bir fonksiyonudur. Koagülasyon banyosu sıcaklığı fiber morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan parametredir. Koagülasyon banyosundaki sıcaklık artışı solvent değişim hızında ve çözünürlük artışına neden olacaktır [39].

Koagülasyon banyosu sıcaklığı hava boşluğu uzunluğu ile birlikte UF membranlarının moleküler kesme sınırı üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Yeow, koagülasyon banyosu sıcaklığının nihai membranların geçirgenlik özellikleri

ve gözenek dağılımı üzerine etkilerini araştırmıştır. Bu çalışmanın sonucu olarak koagülasyon banyosu sıcaklığındaki artış daha yüksek geçirgenlik oranı sağlayarak sıcaklığın bir avantaj sağladığı anlaşılmıştır. Aynı zamanda daha düşük koagülasyon sıcaklığında üretilen membranlara göre daha yüksek ortalama gözenek çapı dağılımı göstermişlerdir [40].

Genel olarak, su banyosu sıcaklığı yüksek olduğunda difüzyon katsayısı da doğru orantılı olarak yükselmektedir. Bununla birlikte yüksek sıcaklıkta daha geniş gözenek çapları beklenmektedir [10].

### **2.5.7. İç ve Dış Koagülant İçeriği**

İç ve dış koagülantlar membran yapısını değiştirebilmektedirler. Özellikle iç çözelti, hollow fiber membranının boşluklu yapısını oluşturduğundan membran morfolojisi için oldukça önemlidir [41]. Diğer bir ifade ile fiber iç yüzeyinin yapısı ve özellikleri iç koagülantın özelliğine bağlıdır.

Faz ayrımı prosesi nonsolvent-solvent değişiminden etkilendiği için iç ve dış koagülantlarının çeşidi ve/veya konsantrasyonun değişmesi, membranın yapısını ya da en kesit morfolojisini değiştirebilmektedir [2].

Xu ve diğerleri, iç koagülantta solvent katkısı olarak DMAc kullanmışlardır. İç koagülanta DMAc eklenmesi ile membran iç yüzeyindeki yoğun tabakanın poroz yapı oluşturacak şekilde değiştiği gözlemlenmiştir. Fakat DMAc konsantrasyonunun artmasıyla membranın saf su akışı azalmıştır [42].

### **2.5.8. Çözelti Viskozitesi**

Literatürdeki birçok çalışmanın da gösterdiği gibi çözelti viskozitesi en önemli parametrelerden birisidir. Viskozitenin artırılması veya düşürülmesi membranların nihai yapısını değiştirerek fiberlerin performansını etkilemektedir. Çözeltideki polimerin konsantrasyonundaki artış çözeltinin viskozitesini artırır. Aksi durumda çözeltideki solventin yüzdesi arttırıldığında çözelti viskozitesi düşecektir [37]. Düşük çözelti viskozitesinde fiber üretimi yapıldığında fiberin iç çapı çok küçük olacak ve formu oluşturmak oldukça zorlaşacaktır. Yüzey gerilimi ve yer çekimi kuvvetlerinden dolayı nozzledan çıkan fiber kopacaktır. Diğer taraftan yüksek viskoziteye sahip

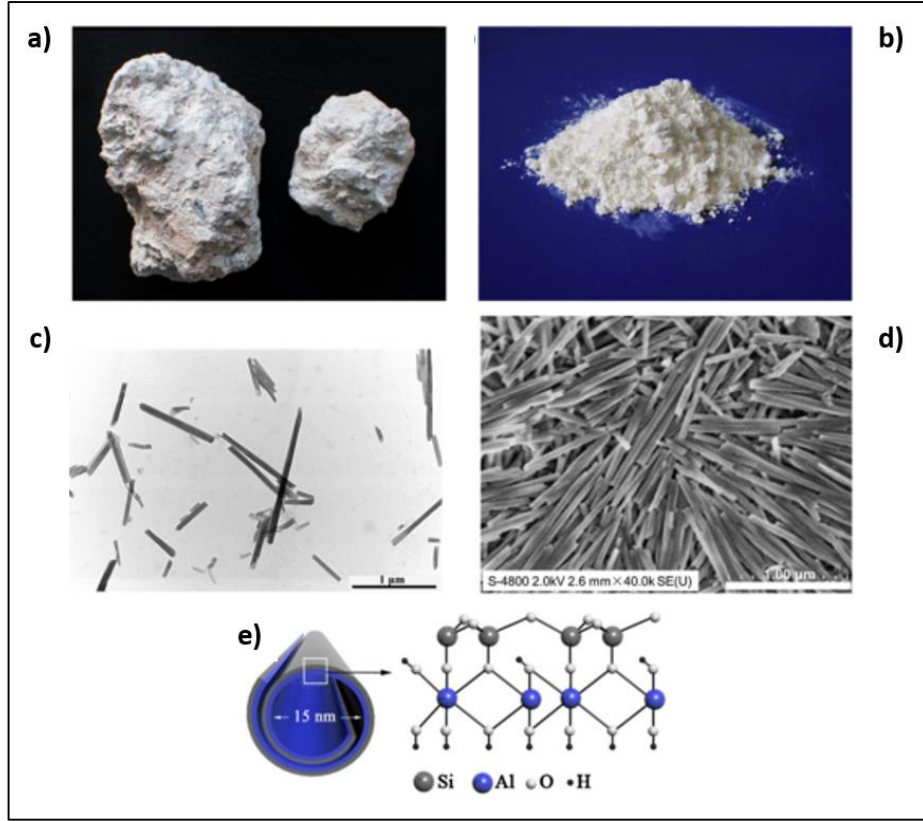
çözelti ile membran yapılması durumunda fiberin koagülasyon banyosu içerisinde iken suyun çözelti içerisine difüzyonu engellenir [29].

## 2.6. Halloysit Nanotüp (HNT)

Organik ve inorganik nano katkı malzemeleri içeren polimer nanokompozitler, geniş yüzey alanlı, yüksek yüzey reaktiviteli ve düşük maliyetli olması gibi eşsiz karakteristik özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel alanda oldukça ilgi çekmeye başlamıştır [43]. Geleneksel nano katkı malzemeleri siyah karbon, grafit, silika ve sikati içerir: bu malzemeler gaz permeabilitesinin azaltılması, termal direnç ve mekanik özelliklerin artırılması gibi polimerlerin özelliklerini iyileştirmektedir. Halloysit nanotüp (HNT), morfolojik olarak çok duvarlı karbon nanotüp (CNT)'e benzeyen daha uygun maliyetli bir alternatiftir [44].

Halloysit ismi ilk defa 1826 yılında Berthier tarafından kullanılmış olup bu isim, minerali 1 defa Belçika'da bulan Omalius d'Halloy' un isminden türetilmiştir. 1940'larda halloysit üzerine geniş çalışmalar başlamıştır. Son zamanlarda malzeme bilim ve teknolojisinde tüpsü nanoparçacıklara olan ilginin artmasıyla halloyiste olan ilgi tekrardan başlamıştır.

Ham halloysit doğal maden depolarından çıkarılmaktadır. Genellikle beyaz renkte olup bazen hafif kırmızı renkte de olabilmektedir (Şekil 2.19a). Taşa benzer yapılı ham halloysitler kolaylıkla toz haline öğütülebilirler (Şekil 2.19b) [44]. HNT' in moleküler yapısı  $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$  şeklindedir.  $n=2$  olduğunda, hidratlı durumdadır. Bu durumda HNTs-10Å olarak adlandırılırlar. Hafif şartlarda ısıtıldığında ise (30-110 °C) tabakalar arasındaki suyunu kaybeder ve geri dönüşsüz bir değişime uğrar (HNTs-7Å). Bu durumda  $n=0$ 'dır ve morfolojik olarak yüksek en/boy oranına sahip boşluklu tübüler yapıdadırlar (Şekil 2.19c ve d) [44]. HNT' ler aynı zamanda çok duvarlı inorganik nanotüplerdir.



Şekil 2.19: Halloysit görüntüleri. a) Ham halloysit, b) Öğütülmüş halloysit, c) TEM, d) SEM görünütüsü ve e) HNT'nin kristal yapısı.

HNT'lerin uzunlukları 0,2' den 2 µm' ye kadar değişirken; iç ve dış çapları sırasıyla 10-40 nm ve 40-70 nm, aralığında değişmektedirler. HNT'lerin iç yüzeyleri pozitif yüklü iken dış yüzeyleri negatif yüklüdür. HNT'ye ait tipik bilgiler Tablo 2.3'te gösterilmektedir [45]. Diğer nanokiller ve nanosilikalar ile kıyaslandığında, yüzeyinde daha az hidroksil grubu içermesi HNT'leri nispeten daha hidrofobik kılmaktadır.

Yeni Zelanda, Japonya, Güney Kore ve ABD'de büyük HNT yatakları bulunurken Türkiye'nin de aralarında bulunduğu Fransa, Çin, Fas ve Filipinler'de daha küçük yataklar bulunmaktadır. Yeni Zelanda, dünyanın en büyük halloysit rezervine sahiptir ve buradaki kaynak dünyanın en beyaz kili olarak kabul edilmektedir.



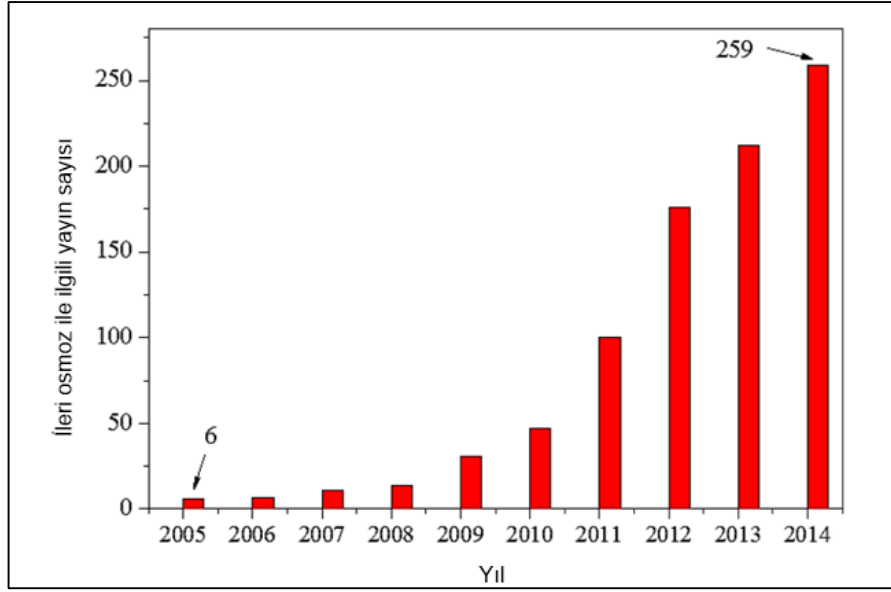
Tablo 2.3: Polimer nanokompozitlerin oluşumu ile ilgili HNT'lerin tipik analizi.

Parametre	Değer / Aralık
Uzunluk	0,2 – 2 µm
Dış çap	40 – 70 nm
İç çap	10 – 40 nm
Boy çap oranı	10 – 50
Elastisite modülü	140 GPa (230 – 340 GPa)
Sulu çözeltideki ortalama partikül boyutu	143 nm
Sulu çözeltideki partikül boyut aralığı	50 – 400 nm
Yoğunluk	2,14 – 2,59 g/cm <sup>3</sup>
Ortalama por çapı	79,7 – 100,2 Å
Yapısal suyu bırakma sıcaklığı	400 – 600 °C

Türkiye’de Kuzey Anadolu’da, özellikle Çanakkale ve Balıkesir’de halloysit yatakları bulunmakta ve yılda 5 bin ton halloysit çıkarılarak büyük bölümü ihraç edilmektedir. Türkiye’deki halloysitin yüksek saflıkta olması nedeniyle çeşitli işlemlerden geçmemiş olması, dünyadaki diğer rezervlerden elde edilen halloysite göre üstün özelliklere sahip olmasına yol açmaktadır [46]. Halloysit çok beyaz olmasından dolayı yüksek kalitedeki porselen yapımında, düşük demir içeriği ve titanyumun varlığından dolayı da beyaz ve saydam seramik yapımında kullanılmaktadır [46].

## 2.7. İleri Osmoz

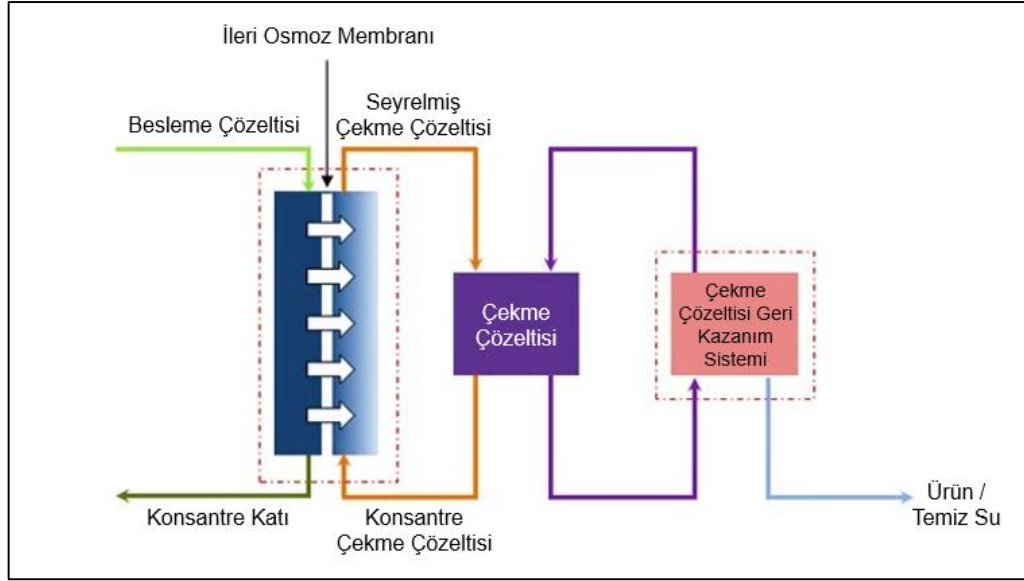
“Osmoz” kelimesi ilk olarak 1748 yılında Abb’e Nolet tarafından suyun bir zardan geçişini tanımlamak için kullanılmıştır [47]. Son zamanlarda “ileri osmoz” olarak adlandırılan bu proses uzun yıllardır araştırılan bir konu olmakla beraber 2000’li yılların başlarından itibaren ileri osmoza olan ilgi büyük oranda artış göstermiştir. Ters Osmoz (TO), Nanofiltrasyon (NF) ve Mikrofiltrasyon (MF) gibi klasik membran sistemleri ile karşılaştırıldığında desalinasyon, su ve atıksu arıtımı uygulamalarında daha düşük enerji tüketimi ve daha az tıkanma eğilimi gibi avantajlarından dolayı ileri osmoz prosesi 21. yüzyılın en umut verici teknolojileri arasında görülmüştür [48]. İleri osmoz prosesi ile ilgili yapılan yayın sayısındaki artış Şekil 2.20’de gösterilmiştir [49].



Şekil 2.20: 2005 yılından 2015 yılına kadar olan yayın sayısındaki artış.

Osmoz, fiziksel bir proses olup osmotik basınç etkisiyle çözücü maddenin seçici geçirgen zardan taşınması olarak açıklanır. Osmotik basınç, bir membran ile ayrılmış olan az mineralli (az tuzlu) suyun daha çok mineral içeren su tarafına (çekme çözeltisine) doğru geçişini engellemek için tuzlu su tarafına uygulanan basınçtır ve su içerisinde çözünen mineral konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Seçici geçirgen zar (membran) ise çözücü maddenin (suyun) geçişine izin verirken çözülmüş maddelerin geçişine izin vermeyen bir bariyer olarak davranır. Bu süreçte madde taşınımını sağlayan sürücü kuvvet osmotik basınç olduğundan enerjiye ihtiyaç duyulmaz.

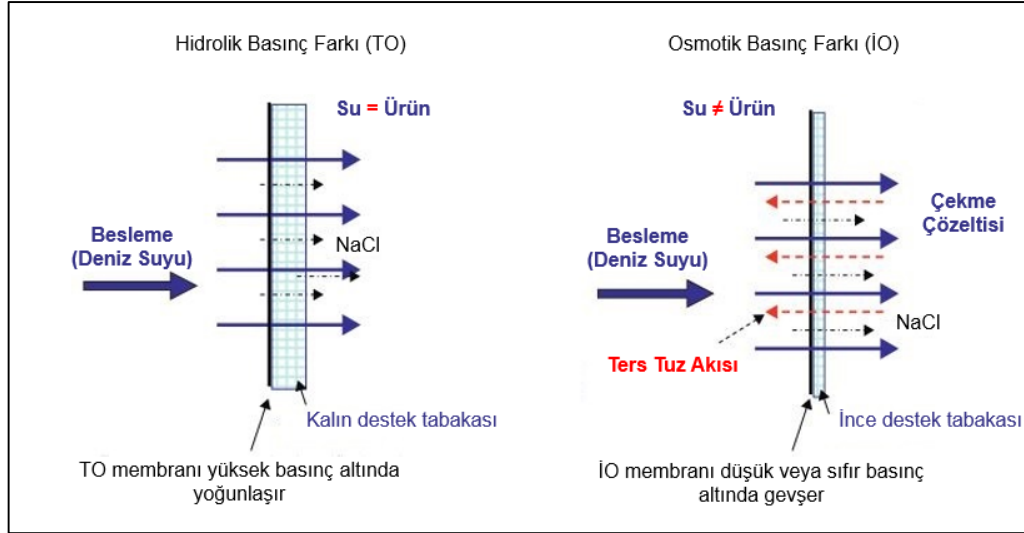
İleri osmoz sistemlerinde osmotik basınç etkisi ile su molekülleri çekme çözeltisine doğru hareket ettikleri için zamanla osmotik basınç azalır. Osmotik basıncı tekrardan arttırmak için çekme çözeltisinin konsantre edilmesi gerekir. Tüm ileri osmoz prosesleri için çekme çözeltisinin konsantre edilmesi gerekli değil iken (bazı gıda endüstrisi uygulamaları gibi) desalinasyon ve su/atıksu arıtımı gibi temel ileri osmoz proseslerinde suyun çekme çözeltisinden uzaklaştırılması gereklidir [48]. İleri osmoz prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.21’de gösterilmiştir [50].



Şekil 2.21: İleri osmoz prosesi.

### 2.7.1. İleri Osmoz ve Ters Osmoz Prosesi

İleri osmoz işleminin temel avantajları, düşük kirlenme eğilimine sahip olması, hidrolik basıncın oldukça küçük olmasından dolayı kirlenme etkisinin az olması, kirlenici maddeleri çok yüksek oranda reddetme kapasitesine sahip olması, besleme çözeltilerinin geniş aralıkta olması, enerji gereksiniminin ve tasarım maliyetlerinin az olması şeklinde sıralanabilir. Basınç sürücülü membran proseslerde, kirlenici maddelerin etkisinden dolayı membran üzerinde birikir ve membran yüzeyinde bir sıkışma meydana gelir. Bu nedenle ileri osmoz sistemlerinde, hidrolik basıncın etkin olduğu membran sistemlerine göre daha düşük membran problemlerinin görüldüğü rapor edilmektedir. İleri osmoz işleminde yer alan tek basınç, membran modülündeki akış direncinden kaynaklandığı için kullanılan malzemeler basittir ve membranın desteklenmesi pek sorun oluşturmaz. Besleme akışını konsantre etmede, besleme çözeltilerine zarar verecek yüksek basınç veya ısıya gereksinim duymaması ileri osmoz sisteminin kullanımını özellikle gıda endüstrisinde değerli hale getirmektedir [51] – [53]. İleri osmoz sisteminin en büyük dezavantajı, çekme çözeltisinin tekrar konsantre edilme ihtiyacıdır. Bu dezavantaj da ileri osmoz ve ters osmoz sistemlerinin kombine edilmesiyle ortadan kaldırılmaktadır [54]. Şekil 2.22’de ileri osmoz ve ters osmozun karşılaştırılması şematize edilmiştir [55].



Şekil 2.22: İleri osmoz ve ters osmozun karşılaştırılması.

## 2.7.2. İleri Osmoz Uygulamaları

Günümüzde ileri osmoz prosesi; enerji üretimi, deniz suyunun tuzsuzlaştırılması, su, atıksu, sızıntı suları ve endüstriyel atıksu arıtımı, gıda işleme ve anaerobik çamur çürütücü sıvılarının konsantre edilmesi gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Tüm bu uygulamalar; su, enerji ve yaşam bilimi olmak üzere üç temel alanda sınıflandırılabilir [56].

### 2.7.2.1. Atıksu Arıtımı

İleri osmoz, atıksu arıtımında yüksek kalitede çıkış suyu sağlayan alternatif bir membran prosesidir. Atıksu arıtımında membran proseslerin kullanılması durumunda konsantre akımın (çamurun) bertarafı ise işletme maliyetini arttıran büyük bir problemdir [57]. Ters osmoz sistemlerinde olduğu gibi ileri osmoz prosesi ile atıksu arıtımında oluşan çamur, daha yoğun olduğundan işlenmesi ve bertaraf edilmesi gereken çamur miktarı da daha az olur. Ayrıca oluşan çamur nütrient geri kazanımı ve enerji üretiminde de kullanılabilir [58]. Organik çamurdan elde edilen enerji, çekme çözeltisinin geri kazanımında kullanılarak sistemin toplam enerji ihtiyacını düşürür.

İleri osmoz prosesi kullanılarak yapılan toplam çözünmüş katı madde giderim çalışmasında kirleticilerin yüksek oranda membrandan geçişine izin verilmediği ve su geri kazanımının % 94-96 oranında sağlandığı görülmüştür. Ayrıca ham sızıntı suyunun işlenmesi boyunca akı azalması görülmezken konsantre sızıntı suyu için %

30-50 aralığında akı düşüşü gözlemlendiği kaydedilmiştir [59]. Diğer bir önemli husus olan iz organik kirleticilerin (İOK), ileri osmoz prosesi ile tamamen giderimi mümkün olmamakla beraber birçok İOK gideriminde yüksek verimler elde edilmiştir [60]. İnce film kaplamalı ileri osmoz membranı kullanılarak yapılan bir çalışmada ise ağır metal giderimi incelenmiştir. Çekme çözeltisi olarak 1M  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun kullanıldığı ileri osmoz prosesinde 11 L/m<sup>2</sup>/saat akı sağlanırken %99,5 ağır metal giderimi gerçekleştirilmiştir. Çekme çözeltisi 1,5 M' a çıkartıldığında ise akının 16,5 L/m<sup>2</sup>/saat' e, ağır metal gideriminin de %99,7' ye yükseldiği görülmüştür [61].

### 2.7.2.2. İçme Suyu Arıtımı ve Desalinasyon

İçme suyu genellikle yer altı suları gibi güvenilir kaynaklardan temin edilmektedir. Ancak hızlı nüfus artışı, ekonomik büyüme, endüstriyel faaliyetler ve yer altı su seviyelerinin azalması gibi sebeplerden dolayı alternatif su kaynakları arayışları başlamıştır. Alternatif bir kaynak olarak görülen atıksudan, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) veya ters osmoz (TO) gibi membran sistemleri ile içme suyu elde edilebilmektedir. İleri osmoz sistemi, atıksudan içme suyu eldesinde kullanılan düşük enerjili bir membran prosesidir [62]. İkinci alternatif olarak deniz suyu veya hafif tuzlu sulardan da içme suyu üretilmektedir. Ters osmoz membran sistemleri ile desalinasyon için gerekli enerji ihtiyacı çok fazla olduğundan son zamanlarda daha az enerjiye ihtiyaç duyan ileri osmoz ile desalinasyon çalışmaları araştırılmaktadır [56].

Genellikle ileri osmoz desalinasyon prosesi; çekme çözeltisinin seyrelmesi ve seyrelmiş çekme çözeltisinden temiz su üretimi olmak üzere iki aşamadan oluşur. Tüm ileri osmoz desalinasyon prosesleri ise nihai suyun üretim yöntemine göre kendi içinde ikiye ayrılır. Birinci yöntem, ısıtma ile uçucu gazlar ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  gibi) içinde dağılabilen termolitik çekme çözeltisinin kullanılmasıdır. Bu yöntemde içme suyu geri kazanılırken gazlar termol bozunma süresince sisteme geri devrettirilir. İkinci yöntemde ise çekme çözeltisi olarak suda eriyen tuzlar ya da partiküller kullanılır ve temiz su çeşitli yöntemlerle seyrelen çekme çözeltisinden ayrıştırılır [56]. McCutcheon ve diğ. yaptıkları ileri osmoz prosesi ile desalinasyon çalışmasında, çekme çözeltisi olarak amonyum bikarbonat kullanıp saf su elde etmişlerdir. Seyrelen

çekme çözeltisi, amonyum ve karbondioksiti geri kazanmak için ısıtılarak distilasyon yöntemi ile sudan sıyrılmıştır ve tekrardan sistemde kullanılmıştır [53].

### **2.7.2.3. Sıvı Gıda Konsantrasyonu**

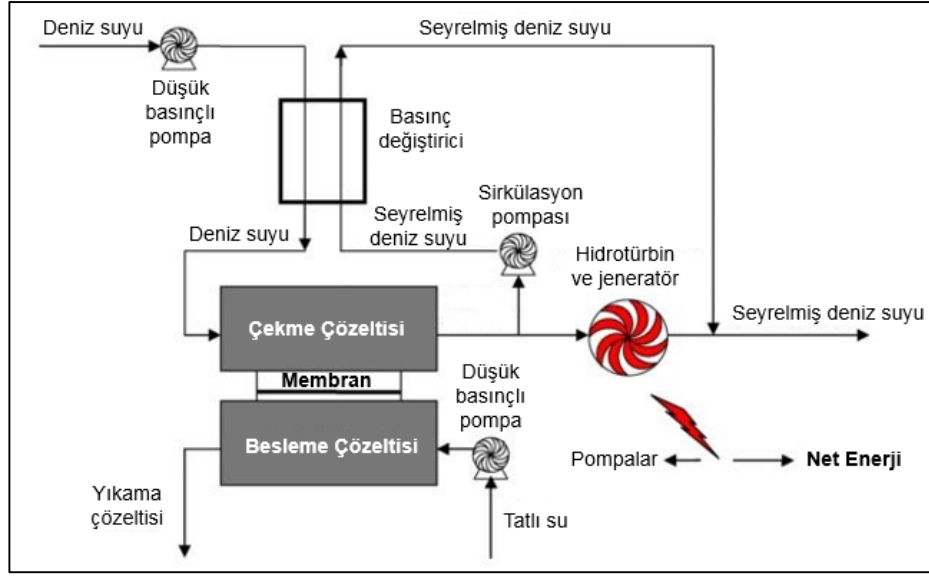
Gıda endüstrisinde sıvı gıdadan suyun uzaklaştırılması; ürünün stabilitesini arttırmak, raf ömrünü uzatmak, depolama ve taşıma maliyetlerini azaltmak için gereklidir. Klasik buharlaştırma teknikleri ile kıyaslandığında ileri osmoz prosesi sıvı gıdanın kalitesinin bozulmadan fiziksel özelliklerinin (tat, koku, renk, besin değeri vb.) korunmasını sağlar [62].

### **2.7.2.4. Enerji Geri Kazanımı – Yeşil Enerji**

İki çözelti arasındaki osmotik basınç farkını kullanarak enerji üretme fikri yeni değildir. İlk kez 1954'lerin başında tatlı su ile tuzlu suyu karıştırarak elektrik enerjisi üretimi amaçlanmıştır [63]. Fosil yakıt kaynaklarından elde edilen konvansiyonel enerjinin aksine tatlı ve tuzlu suyun karışımından üretilen tuzluluk farkı enerjisi veya “mavi enerji” olarak adlandırılan enerji yenilenebilir ve sürdürülebilirdir [64]. Sınırlı fosil yakıtlarına olan bağımlılık ve küresel ısınma tehdidi mavi enerjiye olan ilgiyi arttırmıştır. Teorik olarak 1 m<sup>3</sup> nehir suyu ile 1 m<sup>3</sup> veya daha fazla deniz suyu ile karıştırıldığında 1,7 – 2,5 MJ enerji elde edilebilmektedir [65].

Tuzluluk farkından enerji elde etmek için Basınç Geciktiricili Osmoz (BGO), Ters Elektrodializ (TED) ve buhar sıkıştırması olmak üzere üç temel yöntem vardır [66] – [68]. Son birkaç yılda basınç geciktiricili osmoz ile ters elektrodializ daha çok önem kazanmıştır. Basınç geciktiricili osmozun çalışma prensibi Şekil 2.23'te gösterilmiştir [69].

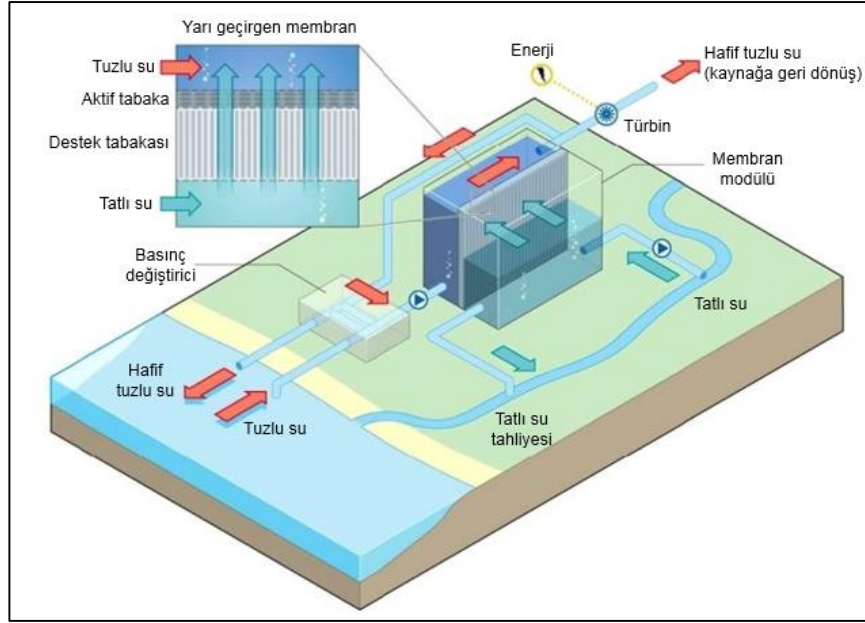
Konsantre deniz suyu (çekme çözeltisi) ile tatlı su (besleme çözeltisi) yarı geçirgen bir membran ile birbirlerinden ayrıldıklarında osmotik basınç etkisiyle tatlı sudaki su molekülleri önceden basınçlandırılmış tuzlu su tarafına doğru difüze olur. Seyrelen ve basınçlandırılmış deniz suyu iki farklı akıma bölünür: birinci akım seyrelmiş deniz suyunun basıncını azaltarak enerji üretmek için hidrotürbine giderken ikinci akım da deniz suyunun basınçlandırılmasına yardım etmek ve böylece sirkülasyonun devamını sağlamak için basınç değiştiriciye gider.



Şekil 2.23: Basınç geciktiricili osmoz enerji üretim tesisinin şematik gösterimi.

Basınç geciktiricili osmozda güç yoğunluğu ( $W$ ), birim membran alanı başına üretilen enerji olarak tanımlanır. Güç yoğunluğu, osmotik basınç farkı ile uygulanan hidrolik basınç farkına göre çeşitlilik göstermekle beraber esasen membran karakteristik özellikleri tarafından belirlenir. İlk yapılan çalışmalarda poliamid veya selüloz asetat TO membranları kullanılarak düşük güç yoğunluğu elde edilmiştir [70] – [72]. Achilli ve çalışma arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada ileri osmoz membranı kullanmışlardır ve daha yüksek güç yoğunluğu elde etmişlerdir [69]. Daha sonradan yapılan bir çalışmada ise enerji üretimi için özel tasarlanmış basınç geciktiricili membranlar kullanılarak en yüksek güç yoğunluğuna ulaşılmıştır ( $10.00 W/m^2$ ) [56].

Basınç geciktiricili osmoz, ilk defa Ben-Gurion Üniversitesi'nden (İsrail) Prof. Sidney Loeb tarafından 1973 yılında keşfedilmiştir [73]. Bu yöntem yıllarca geliştirildikten sonra 2009 yılında Norveçli devlet kurumu Statkraft tarafından açılan ilk prototip enerji tesisinin açılışıyla daha fazla önem kazanmıştır. Bu prototip, yeni BGO teknolojilerini ve özellikle yenilikçi yarı geçirgen membranları test etmek ve geliştirmek için tasarlanmıştır, ayrıca 2015 yılında dünya çapında ilk geniş ölçekli osmotik enerji tesisi olmayı amaçlamıştır. Bu tesis Şekil 2.24'te gösterildiği gibi deniz suyu ile nehir suyunu kullanmaktadır [74].



Şekil 2.24: Nehir suyu ve deniz suyunu kullanan ilk enerji tesisi.

### 2.7.3. İleri Osmoz Membranları

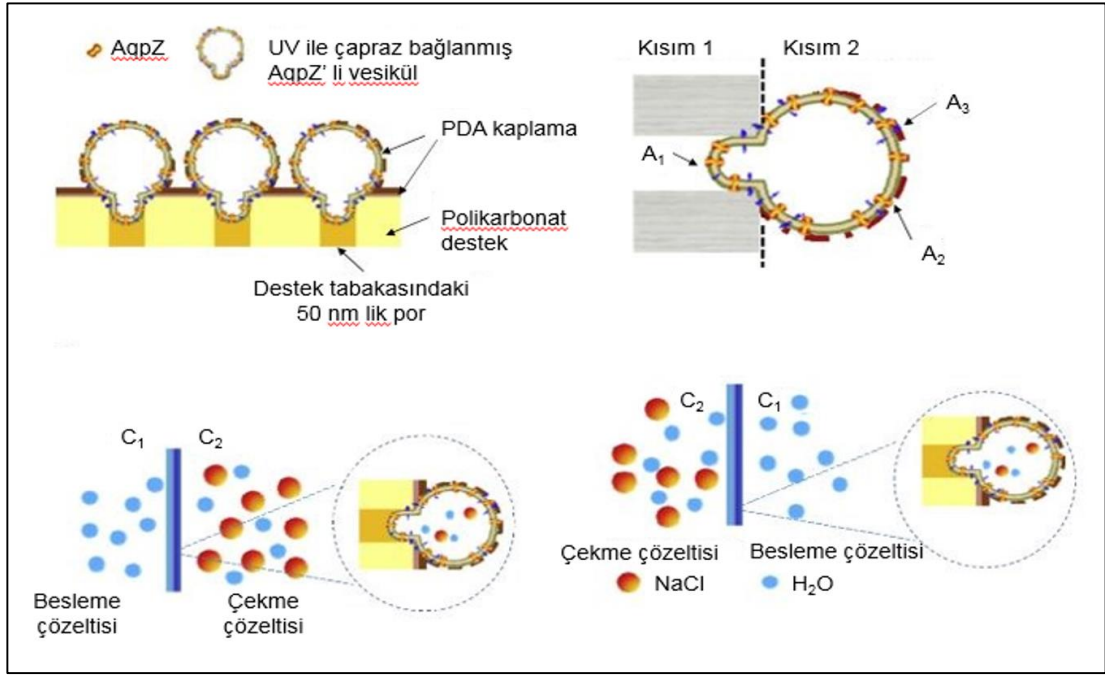
Yapılan ilk çalışmalarda; hayvan derileri, nitroselüloz, kauçuk ve porselen gibi çeşitli malzemeler ile ileri osmoz uygulamaları denenmiştir. Loeb–Sourirajan’ın ilk olarak membranı geliştirdiği 1960’lı yıllardan itibaren ileri osmoz uygulamalarında ters osmoz membranları kullanılmıştır. Hatta 2000 yılından önce ileri osmoz membran geliştirme hakkında yapılan çalışma sayıları çok azdır. Yeni geliştirilmiş ileri osmoz membran üretimleri; faz ayrımı selüloz asetat membranlar, ince film kaplamalı (İFK) membranlar ve kimyasal modifiye membranlar olarak üç kategoride sınıflandırılırlar [56].

İdeal bir ileri osmoz membranının taşıması gereken özellikler:

- Yüksek tuz tutunumu sağlaması için aktif tabakası çok ince ve yoğun olmalıdır
- Uzun süreli işletilebilir ve iç konsantrasyon polarizasyonu düşük olması için destek tabakası mümkün olduğunca ince, hidrofilik, poröz ve mekanik dayanımı yüksek olmalıdır
- Yüksek akı ve düşük tıkanma sağlanması için suya olan afinitesi yüksek olmalıdır [58].



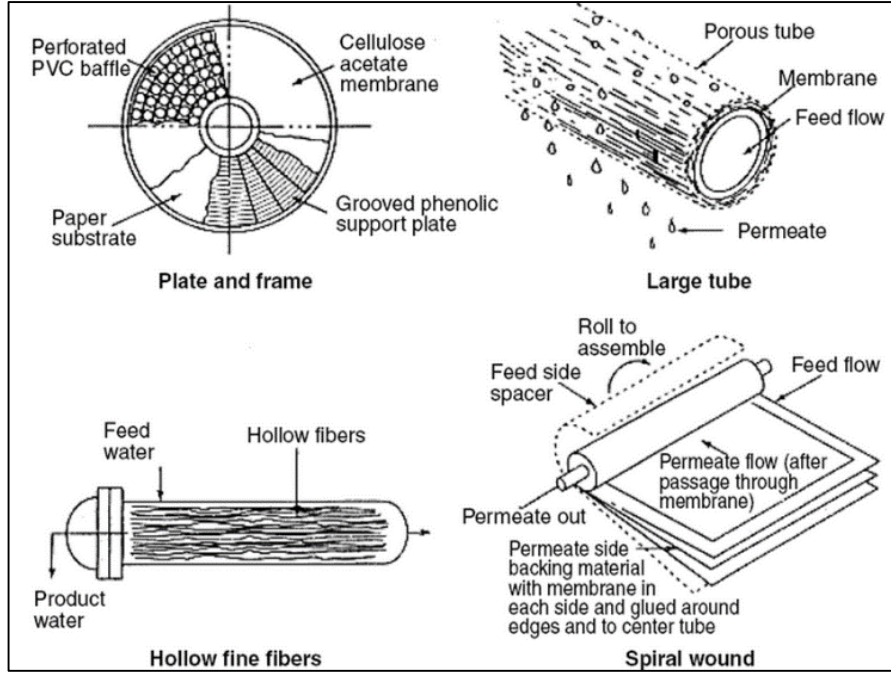
Ticari olarak ulaşılabilir ileri osmoz membran üreticileri HTI, Oasys Water, Porifera ve Aquaporin olarak sıralanabilir [75]. “Hydration Technology Innovations (HTI)” selüloz triasetat ve poliamid İFK membran, “Oasys Water” ve “Porifera” İFK membran ve “Aquaporin” ise biomimetik ileri osmoz membranlarını üretmektedir (Şekil 2.25) [76].



Şekil 2.25: Aquaporin membranlar.

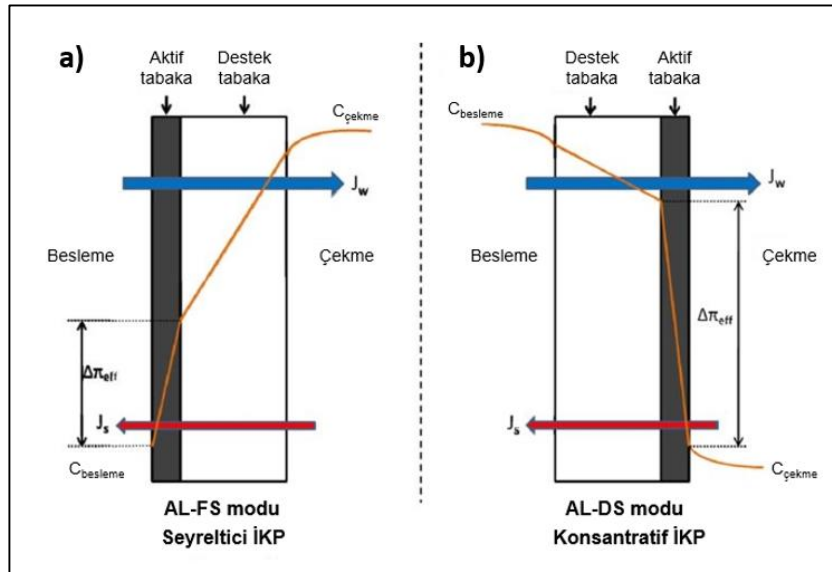
#### 2.7.4. İleri Osmoz Membran Modülleri

İleri osmoz prosesinde ters osmoz prosesinden farklı olarak besleme ve çekme çözeltisi olacak şekilde iki ayrı akım olduğu için modül tasarımları da daha farklıdır. Plakalı ve çerçevesi, spiral sargılı, Boşluklu elyaf fiber ve tübüler olmak üzere dört farklı modül çeşidi mevcuttur. Boşluklu elyaf fiber ve tübüler modül tasarımları birbirlerine çok benzemekle beraber aralarındaki tek fark içerdikleri membranların iç boşluk çaplarıdır [77]. Hollow fiber ve tübüler modüller daha yüksek paketleme yoğunluğunda sahip olsalar da tıkanma eğilimleri daha yüksek olduklarından plakalı-çerçevesi ve spiral sargılı modüller kadar fazla tercih edilmemektedirler [78]. Şekil 2.8’de farklı ileri ozmos membran modül tipleri gösterilmiştir [77].



Şekil 2.26: İleri osmoz membran modül tipleri.

## 2.7.5. Membran Oryantasyonu ve Konsantrasyon Polarizasyonu



Şekil 2.27: Asimetrik İleri Osmoz Membran Oryantasyonu. a) S-İKP ve b) K-İKP.

Çoğu ileri osmoz membranları aktif ve destek olmak üzere iki farklı tabakadan oluşan asimetrik yapıya sahiptir. Aktif tabaka genellikle yoğun ve seçici kısım olup, poröz destek tabakası mekanik dayanım sağlar. Bu asimetrik yapıdan dolayı ileri osmoz membranlarının aktif tabakası besleme çözeltisi ile temas halinde olabileceği gibi (AL-FS veya ileri osmoz modu) çekme çözeltisi ile de temas halinde olabilirler

(AL-DS veya basınç geciktiricili osmoz modu) [58]. Membran oryantasyonu Şekil 2.27' de gösterilmiştir [56].

Konsantrasyon polarizasyonu hem basınç sürücülü hem de osmotik sürücülü membranlar için kaçınılmaz bir durumdur. Osmotik sürücülü membran proseslerde konsantrasyon polarizasyonu çekme çözeltisi ile besleme çözeltisi arasındaki konsantrasyon farkı ile oluşur. İleri osmoz proseslerinde hem iç konsantrasyon polarizasyonu hem de dış konsantrasyon polarizasyonu oluşabilir. Genellikle dış konsantrasyon polarizasyonu yoğun aktif tabakanın yüzeyinde, iç konsantrasyon polarizasyonu da poröz destek tabakası içerisinde oluşur.

Basınç sürücülü membranlarda sadece konsantratif dış konsantrasyon polarizasyonu oluşurken osmotik sürücülü membranlarda membran oryantasyonuna bağlı olarak hem iç hem de dış konsantrasyon polarizasyonu oluşabilir. Konsantratif dış konsantrasyon polarizasyonu membran destek tabakasının çekme çözeltisiyle temas etmesi halinde, seyreltici dış konsantrasyon polarizasyonu ise destek tabakasının besleme çözeltisi ile temas etmesi halinde oluşur. Dış konsantrasyon polarizasyonu; membranın besleme tarafı üzerinde aktif tabaka ara yüzeyindeki artan osmotik basınçtan veya çekme çözeltisi tarafında membran aktif tabakası yüzeyindeki azalan osmotik basınç nedeniyle net sürücü kuvvetini azaltır. Dış konsantrasyon polarizasyonunun bu etkisi, akış türbülansını veya hızını arttırarak ya da su akışını optimize ederek giderilebilir.

İç konsantrasyon polarizasyonu osmotik sürücülü membranlardaki en önemli olgulardan birisidir. İç konsantrasyon polarizasyonu ile su akışı önemli ölçüde azalır. İleri osmoz ile yapılan ilk çalışmalarda iç konsantrasyon polarizasyonunun su akışını %80' den daha fazla düşürdüğü bulunmuştur. Membran oryantasyonuna bağlı olarak seyreltici ve konsantratif olacak şekilde iki çeşit iç konsantrasyon polarizasyonu membranın destek tabakasında oluşur, Şekil 2.27'de gösterilmiştir. Çekme çözeltisi membran destek tabakası tarafında olduğu zaman, besleme tarafından çekme çözeltisine doğru geçen su ile seyreltici iç konsantrasyon polarizasyonu oluşur. Diğer bir alternatifte yani besleme çözeltisinin membran destek tabakası tarafında olması durumunda ise besleme çözeltisinin içindeki katıların membran destek tabakası içinde birikmesiyle konsantratif iç konsantrasyon polarizasyonu oluşur. İç konsantrasyon polarizasyonu, membranın destek tabakasında olduğundan dolayı akış hızının ya da türbülansın arttırılması gibi hidrodinamik koşulların değiştirilmesiyle azaltılamamaktadır [56].

Membran oryantasyonu, ileri osmoz prosesinin performansını (su akışı ve tıkanma) önemli ölçüde etkilemektedir. Yapılan oryantasyon çalışmalarında, basınç geciktiricili osmoz modunda (BGO) daha az konsantratif iç konsantrasyon polarizasyonu oluşumuna bağlı olarak daha yüksek akı elde edildiği fakat daha fazla tıkanma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir [51], [79]. Fakat kirleticilerin destek tabakasında tutulmasından dolayı zamanla porozite azalır ve iç konsantrasyon polarizasyonu artar. Dolayısıyla membran oryantasyonu iç konsantrasyon polarizasyonunu etkilemektedir. İdeal bir ileri osmoz membran üretimi, çoğunlukla tuz birikmesinden kaynaklanan iç konsantrasyon polarizasyonu probleminin destek tabakasının kalınlığının azaltılmasıyla giderilmesine bağlıdır [58].

Osmotik membran biyoreaktörler gibi birçok ileri osmoz uygulamalarında basınç geciktiricili osmoz modu yüksek tıkanma eğiliminden dolayı uygun değildir [79]. Ticari ileri osmoz membranları da sadece ileri osmoz modu için üretilmektedirler [58].

Tablo 2.4'te literatürdeki çeşitli ileri osmoz uygulamalarında kullanılan membran ve membran oryantasyonları özetlenmiştir [56].

Tablo 2.4: Çeşitli ileri osmoz uygulamalarında kullanılan membran ve membran oryantasyonları.

İÖ Uygulaması	Membranlar <sup>a</sup>	Membran Oryantasyonu	Besleme Çözeltisi	Çekme Çözeltisi	Ref.
Domates suyu konsantrasyonu	Tübüler TFC TO membranı	İÖ modu	Domates suyu	NaCl	[80]
Tuzlu su desalinasyonu	TO ve İÖ membranları	İÖ modu	Tuzlu su	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	[53]
Atıksuyun tekrar kullanımı	İÖ membranı	İÖ modu	Atıksu	NaCl	[81]
Sentrat konsantrasyonu	İÖ membranı	İÖ modu	Sentrat	NaCl	[51]
Osmotik membran biyoreaktör	NF, TO ve İÖ membranları	İÖ ve BGO modu	Aktif çamur	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, NaCl, NaNO <sub>3</sub> ve ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	[82]

Tablo 2.4 : Devam.

Deniz suyu desalinasyonu	İO ve NF membranları	BGO modu	Temsili deniz suyu	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[83]
Tuzlu su konsantrasyonu	İO ve TO membranları	BGO modu	Tuzlu su	Fruktoz	[84]
Enerji üretimi	İO membranı	BGO modu	Deiyonize su	NaCl	[85]
Membran biyoreaktör	İO membranı	İO modu	Aktif çamur	NaCl	[59]
Deniz suyu desalinasyonu	İO membranı	İO modu	Temsili deniz suyu	NaCl	[86]
Protein zenginleştirme	İO membranı	İO ve BGO modu	Protein	Hidrofilik nanopartiküller	[87]
Bor giderimi	İO membranı	İO ve BGO modu	Borik asitli temsili deniz suyu	NaCl	[88]
a: tüm membranlar düz plakadır ve İO membranları, ticari HTI membranlarıdır.					

### 2.7.6. Çekme Çözeltisi

İleri osmoz prosesinde kullanılan çekme çözeltisi ve bundan kaynaklanan osmotik basınç, kütle taşınımını ve sistemin toplam verimini etkileyen önemli parametrelerdendir. Uygun bir çekme çözeltisi sadece sistemin verimliliğini arttırmaz, aynı zamanda çekme çözeltisinin geri kazanımı ve yenilenmesi maliyetlerini de azaltır [89]. İleri osmoz uygulamalarında, uygun çekme çözeltisinin seçimi için toksik etkisinin minimum ve düşük maliyetli olmasının yanı sıra üç temel ölçüt vardır. Birinci ölçüt yüksek osmotik basınç sağlamasıdır. Pozitif akı elde edebilmek için çekme çözeltisinin osmotik basıncı besleme çözeltisinden büyük olmalıdır. van't Hoff eşitliğinden türetilmiş Morse eşitliğine göre bir çözeltinin osmotik basıncı ( $\pi$ ) aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\pi = iMRT = i \left( \frac{n}{V} \right) RT \quad (2.1)$$

Burada  $i$  Van't Hoff faktörünü,  $M$  çözeltinin molaritesini,  $n$  çözeltinin mol sayısını,  $V$  çözelti hacmini,  $R$  gaz sabitini ( $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) ve  $T$  mutlak sıcaklığı

(°K) ifade etmektedir. Dolayısıyla yüksek bir osmotik basınç sağlamak için M veya n değerlerinin yüksek olması yani çekme katısının sudaki çözünürlüğünün yüksek olması gerekir. Ayrıca tamamen çözünen iyonik türler daha fazla iyonik tür üreterek *i* değerinin artmasını sağlar. Bu da çok değerlikli çözeltilerin seçiminin daha uygun olduğunun göstergesidir.

İkinci olarak çekme çözeltisinin ters tuz akısı minimum olmalıdır. Çoğu ileri osmoz membranları ideal yarı geçirgen özellikte olmadıklarından dolayı çekme çözeltisinden besleme çözeltisine tuz geçişi de mümkündür.

İleri osmoz prosesinin etkileyen çekme çözeltisinin genel özellikleri ile proses performansı üzerindeki etkileri Tablo 2.5'te listelenmiştir [90].

Tablo 2.5: İleri osmoz prosesinin etkileyen çekme çözeltisinin genel özellikleri ile proses performansı üzerindeki etkileri.

<b>Çekme çözeltisi özellikleri</b>	<b>İleri osmoz proses performansı üzerindeki etkisi</b>
Osmotik basınç	Yüksek çekme çözeltisi osmotik basıncı ve düşük besleme çözeltisi osmotik basıncı, yüksek su akısı sağlar
Suda çözünürlük	Yüksek çözünürlük, osmotik basıncı artırır ve böylece daha yüksek su akısı elde edilir
Viskozite / yayılma gücü	Yüksek yayılma gücü ile birlikte düşük viskozite, yüksek su akısına yol açar
Moleküler ağırlık	Eşit miktarda çekme çözeltileri için küçük moleküler ağırlıktaki katılar, yüksek moleküler ağırlıktaki katılara göre daha yüksek osmotik basınç oluştururken ters tuz akıları da daha yüksek olur
Konsantrasyon	Yüksek çekme çözeltisi konsantrasyonlarında su akısı artar fakat bu artış lineer değildir. Yüksek çekme çözeltisi konsantrasyonlarında seyreltici konsantrasyon polarizasyonu artarak su akısını azaltır.
Sıcaklık	Yüksek sıcaklık sadece yüksek akı ve yüksek geri kazanım oranı sağlamayacak ayrıca membran kimyasal tıkanma azaltarak, temizleme periyotlarına etki edecektir.
Diğer özellikler	Buna ek olarak partiküler çekme çözeltisinin spesifik özellikleri İO prosesinin performansına etki eder. Örnek olarak manyetik nanopartiküller gibi yeni nesil çekme çözeltileri, spesifik manyetik özelliklere bağlı olarak partikül büyüklüğü veya partikül aglomasyonu gibi özellikleri ile çok önemli bir rol oynayabilirler. Bazı çekme çözeltileri de ters difüzyon sırasında membran kimyasal ve biyolojik tıkanmayı azaltabilirler.

1960' lı yıllardan beri birçok farklı çekme çözeltisi önerilmiş ve test edilmiştir. Genel olarak organik, inorganik ve diğer bileşenler (manyetik nanopartikül (MNP) ile TO tuzlu suları) içeren diğer bileşenler olacak şekilde üç sınıfa ayrılırlar.

İleri osmoz uygulamalarında genel olarak inorganik çekme çözeltileri tercih edilmiştir ve günümüzde halen yaygın olarak kullanılmaktadırlar. İnorganik çözeltiler genel olarak elektrolit (iyonik) çözeltilerinden ibaret olsalar da non-elektrolit (non-iyonik) çözeltilerden de oluşabilirler. Gıda endüstrisi, su ve atıksu artımı gibi birçok çalışmada inorganik çekme çözeltisi olarak NaCl kullanılmıştır. NaCl' nin çokça kullanılmasının asıl sebebi doğal ve ucuz bir kaynak olmasıdır. Diğer sebebi de kireçlenme riski olmadan ters osmozla tekrar konsantre edilmesinin kolay, çözünürlüğünün yüksek olması ve yüksek osmotik basınç sağlamasıdır. Ayrıca NaCl' nin termodinamik özelliklerinin genişçe araştırılmış olması, çalışmaları kolaylaştırmaktadır [90]. Yaygın olarak kullanılan diğer inorganik çekme çözeltileri magnezyum klorür, potasyum klorür, amonyum bikarbonat ve nitratlar sayılabilir [58].

İleri osmoz prosesinde kullanılan bazı tipik çekme çözeltilerinin sağladığı su akıları ve fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.6'da gösterilmiştir [89].

Tablo 2.6: İleri osmoz prosesinde kullanılan çekme çözeltilerine ait su akıları ve fizikokimyasal özellikler.

Çekme Çözeltisi	Konsant-rasyon	Osmotik Basınç (atm)	MA (g/mol)	Besleme Çözeltisi	Su Akısı (LMH)	Modu	Ref.
NaCl	0.6 M	28	58.5	Distile su	9.6	İO	[92]
MgCl <sub>2</sub>	0.36 M	28	95	Distile su	8.4	İO	[92]
KCl	2 M	89.3	74.6	Distile su	22.6	İO	[93]
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	0.67 M	28	79	Distile su	7.3	İO	[92]
Sukroz	1 M	26.7	342.3	Distile su	12.9	İO	[94]
Sodyum Format	0.68 M	28	68	Distile su	9.4	İO	[95]

Diğer çekme çözeltilerine, manyetik nanopartiküller (MNP), ters osmoz konsantre tuzlu suları, iyonik polimer hidrojel partiküller, Krafft noktasına yakın miseller ve dendrimerler örnek olarak gösterilebilir. Nanopartiküllerin ilaç dağıtımı ve biyokatalizörler gibi birçok çeşitli biyomedikal uygulamaları olduğundan dolayı çekme çözeltisi olarak NP kullanımı son zamanlarda yoğun bir ilgi görmektedir. Ters osmoz desalinasyon tesislerinden çıkan yoğunlaştırılmış tuzlu suların bertarafı da önemli çevresel problemlerden biridir. TO konsantre akımı oldukça yüksek

konsantrasyonda organik ve inorganik içerikli atıktan oluşur. Dolayısıyla alıcı ortam üzerinde herhangi bir kötü etkinin olmasını önlemek için TO konsantre akımının sürdürülebilir yönetimine ihtiyaç vardır. Son yapılan çalışmalarda bu sorunu çözmek için TO konsantre akımının çekme çözeltisi olarak kullanımı araştırılmıştır [90].

### **2.7.7. Ters Tuz Akısı**

Osmotik basıncın sürücü kuvvet olarak kullanıldığı membran sistemlerinde prosesin etkin bir şekilde sürdürebilmesi için çekme çözeltisinden beslemeye geçen tuz akısının en aza indirilmesi gerekmektedir.

Hiçbir yarı geçirgen membran çekme çözeltisinin besleme tarafına geçmesini tamamen engelleyemez fakat bu akı ne kadar az tutulursa o kadar ideal bir ileri osmoz membrana yaklaşıldığı söylenebilir. Çekme çözeltisinde kullanılan çözünen madde pahalı ise besleme tarafına doğru olan akı ne kadar büyükse sistemin ekonomik olma özelliği o kadar azalır.

Bunun dışında birçok çekme çözeltisi sucul ortamlar için zehirli etkiler gösterebildiğinden ileri osmoz sistemlerinde oluşan seyrelmiş çekme çözeltilerinin de ayrıca bir arıtma sisteminden geçirilmesi gerekmektedir ki, kombine ileri osmoz uygulamalarında ters osmoz sistemi etkin bir şekilde bu amaç için kullanılmaktadır.

Bu anlatılanlar ışığında, ters tuz akısı (ileri osmoz sistemlerde çekme çözeltisinde genellikle tuz kullanıldığı için “ters tuz akısı” tanımı kullanılabilir), osmotik basınçlı sistemlerde çok kritik bir rol oynamaktadır. İleri osmoz sistemlerde sistemi verimli hale getirebilmek için bu olayın iyi anlaşılması gerekmektedir [56].

## **2.8. İnce Film Kompozit Membranlar**

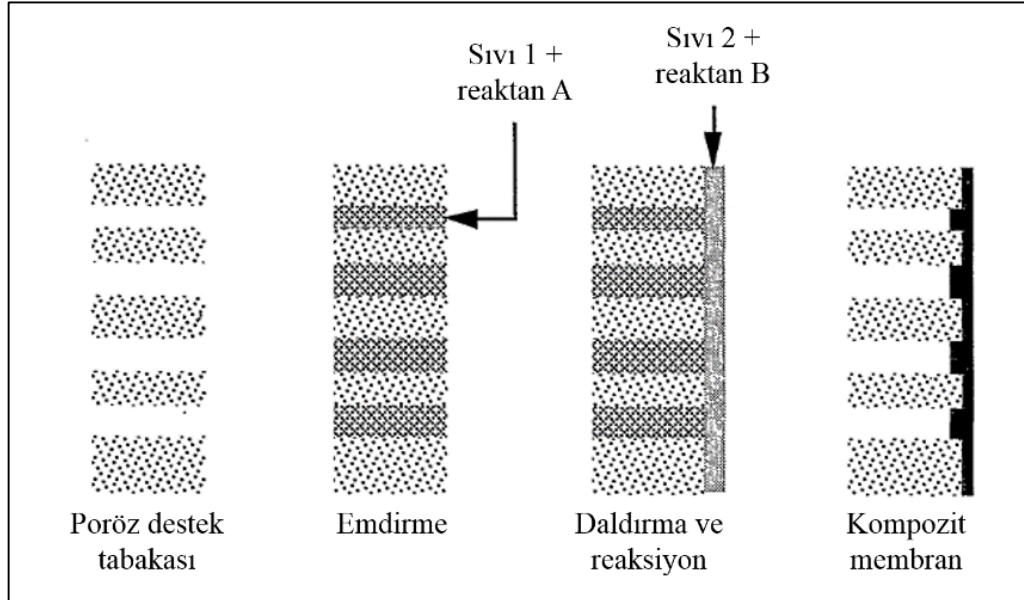
Ara yüzey polimerizasyonu (IP) Mogan tarafından 1965 yılında ilk kez tanıtıldığından beri ince film kompozit (İFK) membranları hakkında muazzam gelişmeler yaşanmıştır [96]. Genellikle, mikroporoz destek üzerinde ultra ince film oluşumunun geliştirilmesindeki bilimsel kırılma noktası Loeb- Sourirajan'ın doksan altıdaki asimetrik membranındaki tarihi açıklamadan sonra olduğu bilinmektedir. Ultra ince seçici tabaka sayesinde, ters ozmos (TO) ve nanofiltrasyon (NF) membranlarının kaplama tekniği ile hazırlanması, özellikle su ve atık su arıtma proseslerinde ayırma uygulamalarında bu membranları mükemmel birer aday olarak



ortaya çıkmalarını sağlamıştır [97], [98]. İFK membranların endüstri tarafından keşfedilmiş olmasına rağmen, bilim insanları halen tek adımlı üretim prosesleri ile asimetrik membran üretimine ilgilidirler [99]. Asimetrik membranlar; poliamid (PA) ile üretilen kompozit membranlar ile karşılaştırıldığında besleme suyundaki kloro karşı yüksek toleransa sahiptir [100]. İFK membranların esas avantajları, onları ticari piyasada diğer membranlar ile yarışır durumda tutmaktadır. Şunu söylemek gerekir ki; İFK membranların üzerindeki her tabaka (en seçici tabaka ve dip poröz madde) istenilen seçiciliği ve geçirimsizliği yüksek mekanik dayanım ve sıkıştırma direnci sağlamak için ayrı ayrı kontrol ve optimize edilebilir.

IP tekniğinden ayrı olarak, foto-grefti, dip kaplama, elektron ışınlanması ve plazma öncelikli polimerizasyon gibi kaplama teknikleri destek membranı üzerinde ultra ince bariyer katmanına uygulamak için tanıtılmıştır. Bunlardan, kayda değer bir araştırma sonucu şu kanıya varılmıştır ki kompozit membran hazırlanması için IP özellikle ilgi çekmiştir.

Ters osmoz, ileri osmoz ve nanofiltrasyon membranlarının üretimi için ince aktif tabaka oluşturmak istendiğinde ara yüzey polimerizasyonu oldukça kullanışlı ve pratik bir teknik haline gelmiştir. Membran yüzeyindeki ince tabaka iki monomerin reaksiyonu ve kopolimerizasyonu sonucunda elde edilir.



Şekil 2.28: Ara yüzey polimerizasyon metodunun şematik gösterimi.

Genellikle, arayüzey polimerize membranlar porlu bir ultrafiltrasyon membranına (genellikle polisülfon) emdirilerek, monomerik amin (Sıvı 1 +reaktan A) içeren bir çözeltiyle yapılırlar. Daha sonra, substrat akil klorit içeren (sıvı 2 + reaktan B) bir organik çözelti içine batırılır. Ara yüzey polikondansasyonu ile ince film yani asıl membran oluşur. Bu prosesin şematik çizimi Şekil 2.28’de verilmiştir [111].

İnce film kompozit olarak ara yüzey polimerizasyonu ile üretilen membranın kompozisyonu ve morfolojisi farklı parametrelere bağlıdır. Kullanılan reaktanlar, bunların dağılım katsayıları ve reaktiviteleri, kinetikleri ve reaktanların difüzyon oranları, ikincil ürünleri, rekabetçi yan reaksiyonlar, çapraz bağlanma reaksiyonları ve işlem sonrası iyileştirme gibi etmenler bu membranlardan istenilen verimi almak için oldukça önemlidir.

### **2.8.1. İnce Film Kompozit Membran Üretimine Etki Eden Faktörler**

İstenilen membran özellikleri ve ayırma performansını sağlamak için, temel olarak incelenen film yapısı (por çapı, kalınlık, pürüzlülük ve hidrofilite) ve kimyasal özelliklerinin yanında farklı monomerlerin etkilerini temel olarak anlamak da gereklidir. Tablo 2.7’ de ince film oluşumunda yaygın olarak kullanılan ve yeni geliştirilen monomerlerin organik yapıları ve moleküler ağırlıkları gösterilmektedir [101]. Yaygın olarak kullanılan reaktif monomerler; piperazin (PIP), m-fenilendiamin (MPD) ve p-fenilendiamin (PPD) gibi alifatik/aromatik diaminler ile trimesol klorür (TMC), izoftalol klorür (IPC) ve 5-izosiyanat izoftalol klorür (ICIC) gibi asit klorür monomerleridir. Bu maddelerin yanında, MPD ve TMC arayüzey polimerizasyonu ile üretilen çapraz bağlı aromatik poliamid kompozit membranlar en başarılı ticari ürünlerdir. Tablo 2.7’ de, iyi desalinasyon özelliklerine sahip ticari MPD/TMC poliamid membranların hazırlanması için sentetik yolları göstermektedir [101].

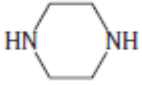
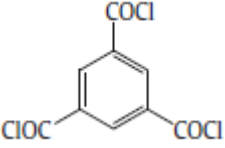
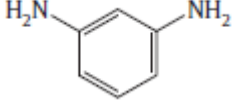
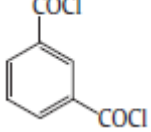
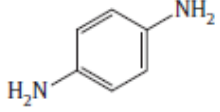
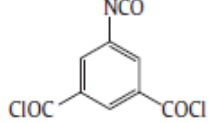
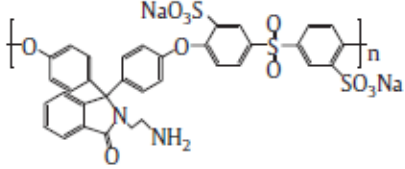
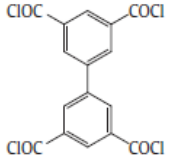
Su ayırma işleminde yüksek performanslı kompozit membranların asimetric membranlar ile karşılaştırılmasına rağmen, üst aktif tabaka özelliklerinin daha iyiye geliştirilmesi halen araştırmalarda yüksek öncelikli bir konu olarak kalmıştır [101].

Poliamid ticari membranlardaki temel kısıtlama klor (su ve atıksu arıtımında kullanılan temel dezenfektan) ile temasta membran bozunumudur. PA’ in kimyasal yapısındaki değişimlerin klora maruz kalması sonucu membran performansının etkilendiği ve membranın ömrünü kıstaldığı görülmüştür [102], [103]. Bu kısıtlamayı yenmek için, Buch ve diğerleri, farklı şartlar altında sulu ortamda hegzan içinde

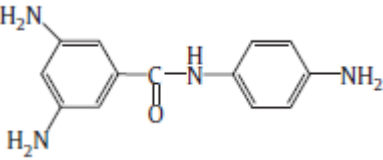
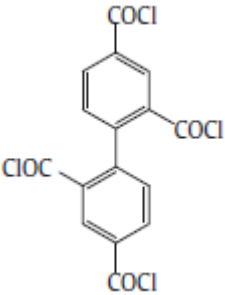
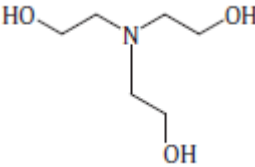
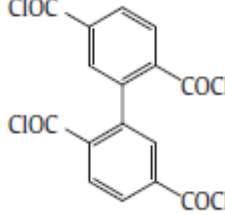
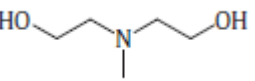
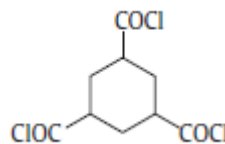
TMC ve 1,3-cyclohexanebis (methylamine) (CHMA) ara yüzey polimerasyonu ile klor dayanımını arttırmak için çalışmalar yapmıştır [104]. Klor etkisinin membran özellikleri üzerindeki etkisini görmek için aromatik siklo alifatik PA aktif yüzeyli membranlar NaOCl-NaCl karışık çözeltisine farklı NaOCl konsantrasyonlarında maruz bırakılmıştır. 24 saat boyunca 1 ppm klor maruziyetinde su akısı ve tuz tutunumu açısından kompozit membranlarda bir başarısızlık görülmüştür. Şu söylenebilir ki, amid N-H grubunun N-Cl grubuna dönüşümü klor maruziyetinde ana faktördür çünkü PA tabakasının hidrofobik özelliğinin artması önemli akı bozunmasıyla sonuçlanmaktadır. m-fenilendiamin-4-metil(MMPD) ve sikloheksan-1,3,5-trikarbonil klorür (HTC) ile geliştirilen aromatik siklo alifatik PA membranları CHMA-TMC membranları ile karşılaştırıldığında 3000 ppm-h Cl'den daha yüksek klor dayanımı göstermiştir [105]. Aromatik diamin bileşiklerinin mono CH<sub>3</sub>'in suda klor varlığındaki etkileri azaltan orto pozisyonunda kullanılması MMPD-HTC membranlarının dayanımının artmasına yol açmıştır. Klor dayanımından ayrı olarak, MMPD-HTC membranları yüksek su akısı ve bununla beraber yüksek derecede pendant grubu COOH 'ın PA yüzey tabakasında oluşumu göstermiştir [101].

Asimetrik membran üretiminde yüzey aktif madde eklenmesi daha önce gaz ayrımı ve pervaporasyon işlemlerinde kullanılmıştır. Ancak, TFC membranlar üzerinde yüzey aktif maddelerin etkisini içeren çalışmalar hakkında sadece birkaç makale yayınlanmıştır. PA tabaka oluşumunda polimerizasyon etkisini arttırmak için yüzey aktif maddelerin eğilimi monomerlerin su fazından organik tabakaya hareket etmesiyle sağlanmaktadır ve bu durum kompozit membranların özelliklerini iyileştirmektedir. Yüzey aktif madde, destek katmanı üst tabakasının ıslanabilirliğinin arttırılmasını ve polimerizasyon verimliliğinin arttırılmasını sağlar [101].

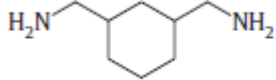
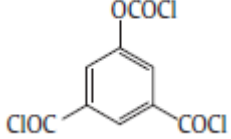
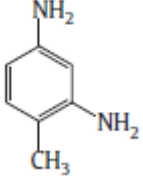
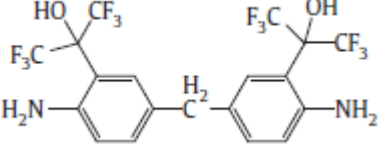
Tablo 2.7: İnce film kompozit membran üretimi için yaygın kullanılan ve yeni geliştirilen monomerler.

Amin monomeri	Kimyasal yapısı	Moleküler ağırlığı	Asit klorür monomeri	Kimyasal yapısı	Moleküler ağırlığı
Piperazin (PIP)		86.14	Trimesol klorür (TMC)		265.48
M-fenilendiamin (MPD)		108.10	İzoftalol klorür (IPC)		203.02
P-fenilendiamin (PPD)		108.10	5-izosiyanat-izoftalol klorür (ICIC)		244.04
Sülfonlamış kardo poli(arilen eter sülfon) (SPES-NH <sub>2</sub> )		774.71	mm-Bifenil tetra asit klorür (mm-BTEC)		404.03

Tablo 2.7: Devam.

<p>3,5-diamino-N-(4-aminofenil) benzamid (DABA)</p>		<p>242.27</p>	<p>om- Bifenil tetra asit klorür</p>		<p>404.03</p>
<p>Trietanolamin (TEOA)</p>		<p>149.19</p>	<p>op- Bifenil tetra asit klorür (om-BTEC)</p>		<p>404.03</p>
<p>Metil-dietanolamin (MDEOA)</p>		<p>119.16</p>	<p>Sikloheksan-1,3,5-trikarbonil klorür (HTC)</p>		<p>271.53</p>

Tablo 2.7: Devam.

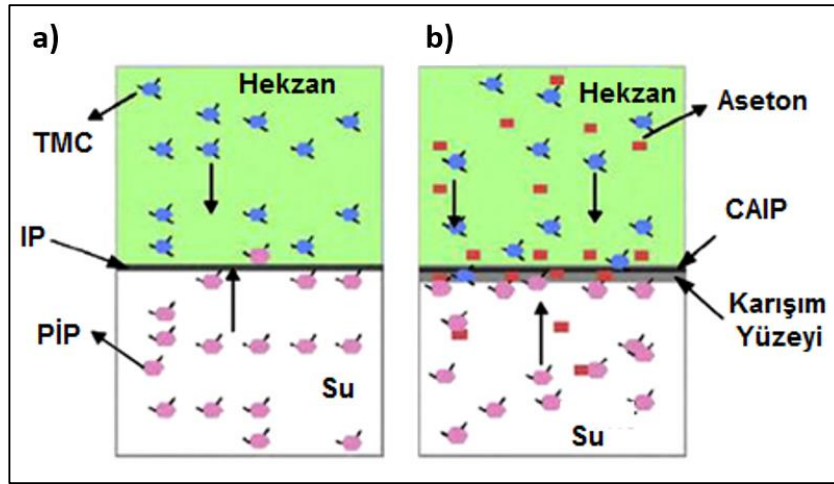
<p>1,3-sikloheksanebis (metilamin) (CHMA) (</p>		<p>142.24</p>	<p>5-kloroformiloksi-izofitalol klorür (CFIC)</p>		<p>281.48</p>
<p>m-fenilendiamin-4-metil (MMPD)</p>		<p>122.17</p>			
<p>Hekzafloroalkol-m-fenilendiamin (HFA-MPD)</p>		<p>530.31</p>			

Saha ve Joshi, sodyum lauryl sülfat (SLS)'nin konsantrasyonunu ağırlıkça 0,1'den 0.5'e yükselterek membran karakteristiğini incelemiştir. Düşük konsantrasyon SLS eklendiğinde membran performansı aynı kalmıştır. Daha sonra konsantrasyonun ağırlıkça %0.125'ten 0.5'e arttırılmasıyla NaCl tutunumu %48'den %10'a düşmüştür. Değişimler hakkında detaylı bilgi yazarlar tarafından verilmemiştir ancak amin moleküllerinin organik faza kütle transferini hipoklorit ile reaksiyonuyla etkileyen ara yüzey tansiyonunun azalmasında yüzey aktif maddelerin rol oynadığına inanılmıştır [107].

Daha önceki literatürde, iyi PA membranların üretimi için yüzey aktif madde eklemesinin gerekli olduğu önerilmiştir. Ancak bu öneri, geniş çalışmalar olmadan söylenmiştir. Ara yüzey polimerizasyon prosesi boyunca farklı özelliklere sahip yüzey aktif maddelerin bulunması, değişimin temelini oluşturacak PA ince tabakanın geliştirilmesini sağlayabilir. Kısıtlı kaynaklara dayanan genel yargıları geri çekmek zordur. Yüzey aktif maddelerin ara yüzey polimerizasyonunun verimine nasıl etki ettiğini açıklamak için halen geniş bir çalışma gereklidir [101]. Tang ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada, ara yüzey polimerizasyon işlemi sırasında sulu faz çözeltisine LiBr inorganik tuzu eklenerek polyester kompozit NF membranları üretimine dikkat çekilmiştir. LiBr içeriği ağırlıkça % 0'dan 3'e çıktıkça kompozit membran yüzeyi daha pürüzlü hale gelmiştir. Membran performansına bakılarak, saf su ve tuz tutunum performansı LiBr içeriğinin artmasıyla asimetric artış göstermiştir. Bu durum temel olarak LiBr ve hem alkol amin ve karbonil TMC etkileşiminden dolayı gelişmiştir. Li<sup>+</sup> iyonları alkol aminin hidroksil oksijen atomuyla etkileşimi, OH gruplarının sulu çözeltide yoğunluk ve reaktivite artışı ve sonuç olarak kompozit membranlarda yoğun tabaka oluşmasıyla bilinir. Fazla yüzey tabakası oluşumu Li<sup>+</sup> iyonu ve TMC karbonili arasındaki etkileşiminden kaynaklanmış olabilir çünkü TMC'nin asit klorür grubu sulu çözeltide Li<sup>+</sup> iyonu varlığında hidroliz olmuş olabilir [108].

Kong ve diğerleri, organik faza yardımcı solvent (aseton) eklemesiyle kontrol edilebilir aktif tabaka kalınlığı ve etkili nano por oluşumu sağlanmış İFK-NF membranlarının sentezlenmesinde yeni bir konsept geliştirmişlerdir. Şekil 2.29, asetonun hegzan ve suyun karışmamasına neden olan boşluğun giderilmesini sağladığı ve ara yüzey polimerizasyon reaksiyon alanının kontrol edilebilir hale getirilebildiği gösterilmiştir [109]. Bu sonuç, konvansiyonel ara yüzey polimerizasyon prosesi ile üretilen membranlara göre ( $2.1 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ ) yüksek akı ( $8.0 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ )

ve ciddiye alınmayacak bir tuz kaçağı sağlamıştır. Ayrıca, uygun yardımcı çözücü katkısıyla, ince yoğunluklu tabakalı ve pürüzlü üst yüzeyli kompozit membran üretilir, suya karşı geçirim dayanımı azaltarak su geçirimliliği artırılabilir [109] Dimetil sülfoksit (DMSO) çözücü kullanımıyla TO kompozit membranlarında akı iyileştirilmesi Kim ve diğerleri tarafından rapor edilmiştir [110]. Asetona benzer olarak DMSO iki karışmayan çözelti arasındaki çözünürlük farkını azaltmada önemli rol oynar. Diamin iyonlarının organik faz içine penetrasyonunu artırarak çapraz bağlı PA tabakasının oluşmasını sağlar [101].



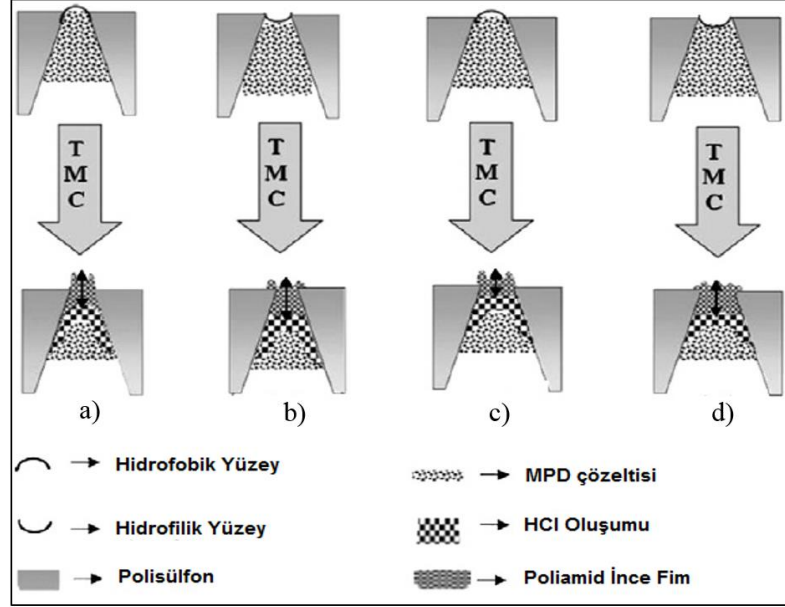
Şekil 2.29: Arayüzey polimerizasyon tekniği. a) Konvansiyonel ara yüzey polimerizasyon tekniği ve b) Yenilikçi yardımcı-çözücü ile uygulanmış ara yüzey polimerizasyon tekniği.

## 2.8.2. İnce Film Kompozit Membranlar İçin Destek Tabakası Seçimi

İFK destek tabakası olarak yıllardır birçok çeşit porlu membran kullanılmıştır. Ancak en çok polisülfon (PSf) esaslı destek tabakası ticari TFC membranların üretiminde kullanılmaktadır. PSf genel olarak ince film oluşumu için oldukça iyidir, ancak yine de bazı hassas noktaları bulunmaktadır. Örneğin hidrofobik olması ve özellikle solvent içeren besleme suyunu ayırmaya çalışıldığında ortaya çıkan çözücü hassaslığı en temel sorunlardandır. Dahası PSf membranlar 50 C<sup>0</sup>'nin üstündeki sıcaklıklara dayanıksızlardır [112]. Bu sıkıntılardan dolayı kimyasal ve termal dayanıklılığı yüksek PSf destek tabakalarının üretimi için birçok araştırma yapılmaktadır. Ba ve Economy; 2010, çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>) varlığında öncü poliamik asit (PPA) temelli poli (pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline) (PMDA/ODA



PI)'yi geliştirmişlerdir. PAA'nın karboksil grupları ve çinko iyonunun etkileşimi iyonik çapraz bağlı yapıları oluşturmaya eğilimlidir. Ticari PSf temelli kompozit membranlara kıyasla 95 C<sup>0</sup>'nin üstündeki işleme sıcaklıklarında tuz verimini düşürmeden membranın geçirgenliğini oldukça arttırmışlardır [113].



Şekil 2.30: PSf destek tabakasının biçim ve kimyasının MPD-TMC ince film kompozit tabaka üzerine etkileri. a) Daha iyi geçirgenlik ve daha pürüzlü yüzey, b) Göreceli geçirgenlik ve orta derecede pürüzlü yüzey, c) En az geçirgenlik ve orta derecede pürüzlü yüzey, d) Yüksek geçirgenlik ve orta yüzey pürüzlülüğü.

Singh ve arkadaşları 2006, farklı por çapı dağılımlarına sahip destek tabakaları üzerine yapılan ince film kaplamanın poliamid tabaka üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. 0.07  $\mu\text{m}$  gibi küçük por çapı dağılımına sahip destek tabakası membranlarının 0.15  $\mu\text{m}$  gibi büyük por çapı dağılımlarına sahip destek tabakası membranlarına göre daha iyi tuz tutunumu sağladıklarını görmüşlerdir. Bunun da temel olarak poliamid tabakanın, büyük por çapı dağılımına sahip membranların porlarının içine nüfus etme eğiliminden kaynaklandığını öne sürmüşlerdir [114]. Daha sonra Ghosh ve Hoek, yaptıkları çalışma sonucun da bu tezi desteklemişlerdir. Polisülfon destek tabakası üretirlerken birçok parametreyi karşılaştırabilmek adına destek tabakasının birçok özelliklerini değiştirerek poliamid kaplamayı yapmışlardır. Por çapı dağılımının etkisini daha iyi açıklamak için kavramsal bir çizim yapmışlardır (Şekil 2.30). Bu şekilde por çapı dağılımını 30 ile 70 nm arasında, temas açıları 60° ile 80° arasında ve de RMS pürüzlülük değerleri 5-10 nm arasında değişen dört farklı

senaryoyu açıklamışlardır. Şekilden görüldüğü üzere, farklı su geçirgenliği ve biçimi olan ince tabaka membranlar PSf temelli membranların kimyası ve biçimini değiştirerek elde edilebileceğidir [115].

## 2.9. İnce Film Nanokompozit Membranlar

İnce film nanokompozit (İFN) membranlar ara yüzey polimerizasyon prosesi ile hazırlanmış yeni bir kompozit membran çeşididir. Nanoparçacıklar, ara yüzey polimerize tabakasının karakteristik özelliklerini iyileştirmek amacıyla ince film kompozit membranın poliamid (PA) yoğun tabakası içerisinde birleştirilirler. İyileştirilmek istenen karakteristik özelliklere hidrofilite ve/veya yüzey yük yoğunluğu örnek gösterilebilir [116].

“İnce film nanokompozit membran” terimi ilk defa Hoek ve arkadaşları tarafından bu alandaki öncü çalışmalarında kullanılmıştır [117]. Tablo 2. De ise poliamid İFN membranların farklı proseslerde kullanımı özetlenmiştir [116].

Tablo 2.8: PA İFN membranların farklı proseslerde kullanımı.

Proses <sup>a</sup>	PA tabakası içindeki nanoparçacık ve ortalama partikül boyutu <sup>b</sup>	Kullanılan PA monomerleri	Destek Tabakası	İFN yüzey karakteristiği <sup>c</sup>
NF	Aminsilanlı AgNP (mevcut değil)	MPD – TMC	PES	TA: 75.8° R <sub>a</sub> : ~79.2 nm
	Modifiye SiO <sub>2</sub> NP (100 nm)	PIP – TMC	PSf	TA: mevcut değil R <sub>a</sub> : mevcut değil
SDNF	MOY NP – MIL 101 (Cr) (47 nm)	MPD – TMC	Çapraz bağlı poliimid	TA: 50° R <sub>a</sub> : mevcut değil
TO	NaZ Zeolit (100 nm)	MPD – TMC	PSf	TA: 38° R <sub>a</sub> : ~57 nm
	AgNp (15.3 nm)	MPD – TMC	PSf	TA: 38° R <sub>a</sub> : mevcut değil
	Alüminosilikat TDNT (mevcut değil)	MPD – TMC	PSf	TA: 41.6° R <sub>a</sub> : 50.8 nm

Tablo 2.8 : Devam.

İO	Fonksiyonlu ÇDCNT (1.3 nm x 2 nm x 50 µm)	MPD – TMC	PSf	TA: mevcut değil R <sub>a</sub> : 97.2 nm
PRVP	NaX Zeolit (105 nm)	MPD – TMC	Modifiye PAN	TA: 32° R <sub>a</sub> : 29.8 nm
<sup>a</sup> : SDFN: solvent dirençli NF, PRVP: pervoporasyon, NP: nanoparçacık <sup>b</sup> : MOY: metal organik yapı, TDNT: tek duvarlı nanotüp, ÇDCNT: çok duvarlı karbon nanotüp <sup>c</sup> : TA: temas açısı, R <sub>a</sub> : ortalama pürüzlülük değeri				

### 2.9.1. İnce Film Nanokompozit Membranların Kullanım Alanları

İnce film nanokompozit membranlar Tablo 2.8’de de görüldüğü gibi ters osmoz, nanofiltrasyon, iler, osmoz ve pervoporasyon gibi çeşitli membran proseslerinde kullanılabilir.

İnce film nanokompozit membranlarla ilgili ilk çalışma Hoek ve çalışma arkadaşları tarafından ters osmoz membran üretimi ile ilgili olmuştur. Bu çalışmada PA seçici tabaka içerisine zeolit nanoparçacıkları ilave edilerek yeni bir kompozit ters osmoz membran konsepti geliştirmişlerdir. Çalışmanın sonucunda ise ince film kompozit ve ince film nanokompozit membranlar aynı şartlar altında test edildiğinde ince film nanokompozit membranın NaCl tutma verimini kaybetmeksizin akısının arttığı görülmüştür [117]. Zeolit nanopartiküllerinin yanı sıra alüminosilikat tek duvarlı nanotüpler, silika (SiO<sub>2</sub>), titanyum nanotüp (TiO<sub>2</sub>), halloysit nanotüp (HNT), gümüş (Ag) ve metal alkoksitler gibi diğer nanoparçacıklar da ters osmoz İFN membran üretiminde denenmiştir [116].

İFN TO/NF membranları ile kıyaslandığında İO TFN membran üretim çalışmaları daha geç başlamıştır. Bu konu ile ilgili ilk yayın 2009 yılında Tang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Yapılan çalışmada % 0.02 - 0.4 aralığında zeolit NaY parçacıkları ilavesi denenmiştir. Çalışmanın sonucuna göre % 0.02’ den % 0.1’ e kadar ileri osmoz akısının arttığı fakat nanoparçacık konsantrasyonunun daha fazla artmasıyla akının azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç ise zeolitin poroz yapısına ve poliamid tabakasının kalınlaşmasına bağlanmıştır [116].

### 3. MATERYAL ve METOD

Bu çalışmada MEMTEK Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan pilot ölçekli hollow fiber membran üretim ünitesi kullanılmıştır. Ayrıca üretim sonrasında yapılan membran performans ve karakterizasyon çalışmaları da MEMTEK’ te gerçekleştirilmiştir.

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Bu çalışmada polimer olarak kullanılan polietersülfon ve polisülfon BASF, solvent olarak kullanılan N-metil-prolidon (NMP) ise ASHLAND firmasından temin edilmiştir. Halloysit nanotüpler ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasallar kullanılmadan önce herhangi bir işlemde geçirilmemiştir. Kullanımda dikkat edilmesi gereken nokta ise polimerler nemden arındırılmış olmalıdır. Bu sebeple polimerler kullanılmadan önce 90 °C sıcaklıkta 2 saat bekletildikten sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’ de listelenmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasallar.

Kimyasal adı	Molekül formülü	Temin edilen firma	Safılık (%)
Polietersülfon	$C_{12}H_8O_3S$	BASF	
N-Metilpirolidon (NMP)	$C_5H_9NO$	ASHLAND	99.8
Polivinilpirolidon (PVP) 40K (MW:40000 Da)	$(C_6H_9NO)_n$	Sigma Aldrich	-
PVP K30 (MW: 65000 Da)	-	International Speciality Products	-
PVP 360K (MW: 360000 Da)	-	Sigma Life Science	-
PVP K90 (MW:1000000 Da)	-	International Speciality Products	-
Lityum Klorür	LiCl	Merck	99

Tablo 3.1 : Devam.

Halloysit nanotüpleri	$H_4Al_2O_9Si_2.2H_2O$	Sigma Aldrich	-
M-fenilen diamin (MPD)	$C_6H_8N_2$	Merck	98
Trimesol Klorür (TMC)	$C_6H_3(COCl)_3$	Sigma Aldrich	98
Hekzan	$C_6H_{14}$	Sigma Aldrich	99
Polisülfon	$C_{81}H_{66}O_{12}S_3$	BASF	-
Sodyum klorür	NaCl	Merck	99
Sodyum hipoklorit	NaOCl	Tekkim	6-14
Metanol	$CH_3OH$	Tekkim	99.8
Etanol	$C_2H_5OH$	Tekkim	96

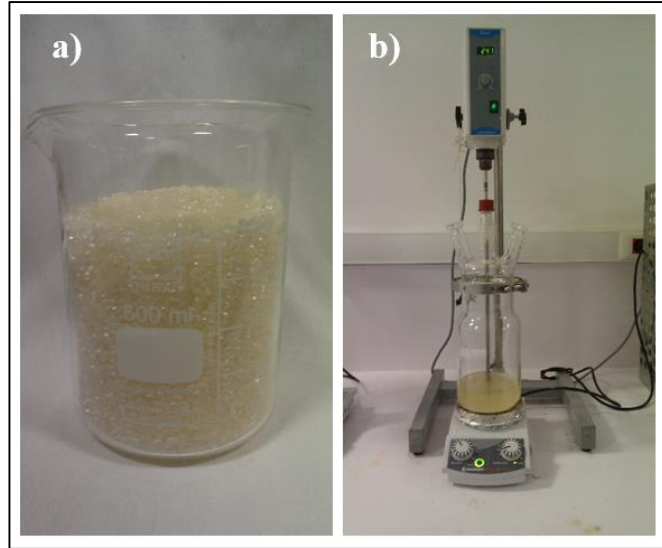
### 3.2. Polimer Çözeltisi Hazırlama

Bu çalışmada halloysit nanoparçacığı içeren ve içermeyen farklı destek tabakaları üretilmiştir.

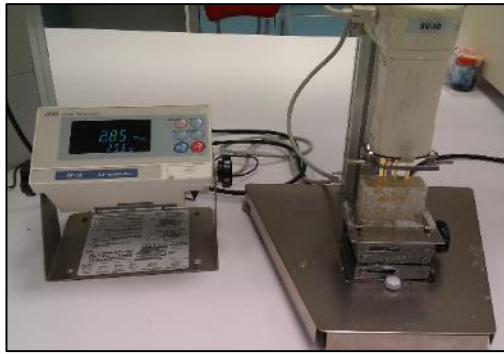
#### 3.2.1. Saf Polimer Çözeltisi Hazırlama

Çalışmalarda polietersülfon (PES) ve polisülfon (PSU) polimeri kullanılmış iken organik çözücü olarak ise N-metil piroldon (NMP) kimyasalı kullanılmıştır. Bu iki temel hammadde yanında katkı maddesi olarak polivinilpirolidon (PVP) ve lityum klorür (LiCl) tuzu da denenmiştir.

Polietersülfon (PES) ve polisülfon (PSf) polimeri kullanılmadan önce  $70^\circ C$ 'de en az 2 saat boyunca kurutulmuştur. Her iki polimer de aynı metod izlenerek döküm için hazır hale getirilmiştir. Çözeltiyi hazırlamak için solvent olarak n-metil-prolidon (NMP) kullanılmıştır. Membran çözeltisi hazırlanmasında ilk olarak belirli miktarda polimer NMP solventi içerisine eklenmiş ve  $70^\circ C$ 'de 250 rpm'de karıştırılmıştır. Ardından PVP yavaş yavaş eklenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Polimer ve çözelti hazırlama. a) Ham polimer, b) Polimer çözeltisinin karıştırılması.



Şekil 3.2: Viskozite ölçümü.

Hazırlanan çözelti bir gece boyunca 250 rpm’de karıştıktan sonra 1 gün boyunca 120 rpm’de ve 70°C’de karıştırılmıştır. Döküme hazır hale gelen çözeltinin viskozitesi Şekil 3.82’ de gösterilen cihaz ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. Her ölçüm öncesinde cihaz saf su ile kalibre edilmiştir.

### 3.2.2. HNT Katkılı Polimer Çözeltisi Hazırlama

Halloysit naoparçağı (HNT) ilave edilen çalışmalarda, nanoparçacık kullanılmadan önce 105°C’de 1 saat kurutulup desikatörde 30 dakika bekletilmiştir. Çözeltiyi hazırlamak için solvent olarak n-metil-prolidon (NMP) kullanılmıştır. Nanoparçacıklı membran çözeltisinin hazırlanmasında ilk olarak belirli miktarda HNT’in solvent içinde homojen bir şekilde dağıtılması sağlanmıştır. Bunun için HNT-

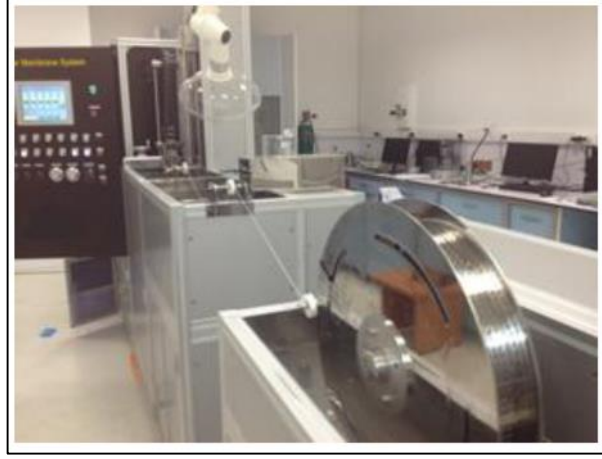
solvent karışımı sırasıyla 1 saat sonikatör, 30 dakika su banyosu ve 1 saat 600 rpm'de karıştırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Çözelti kabına alınan HNT-solvent karışımına önceden 70°C'de en az 2 saat kurutulmuş polimer kademeli olarak eklenmiş ve bu aşamadan sonra 3.2.1 bölümünde belirtilen nanoparçacık içermeyen çözelti hazırlama prosedürü aynen uygulanmıştır. Nanoparçacığın solvent içerisinde sonikatör ile dağıtımı Şekil 3.3' te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: NMP içerisinde HNT' nin sonikatör ile homojenizasyonu.

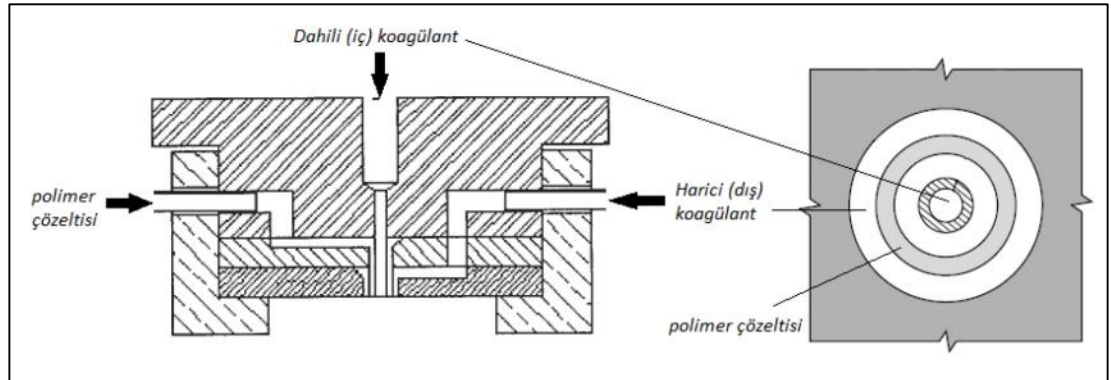
### 3.3. Hollow Fiber Destek Tabakası Membranlarının Üretimi

Bu çalışmada hollow fiber membranlar faz değişimi metodu ile üretilmiştir. Fiberlerin üretilmesi için Şekil 3.4 'te verilen membran üretim cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz sırası ile basınç kaynağı, çözelti tankları, pompalar, nozzle ve koagülasyon banyoları gibi sistem parçalarından oluşmaktadır. Nozzle olarak Şekil 3.5'te detayları verilen 3 gözlü (triple) nozzle kullanılmıştır [10]. Fiber çekme oranı, dahili koagülant ve dış koagülant hızları pompalar yardımı ile kontrol edilmektedir. Polimer çözeltisi ile dahili koagülant aynı anda nozzle'a doğru pompalanmaktadır. Hava boşluğundan geçtiği sırada fiber dış yüzeyinde membran oluşma mekanizması başlatılmıştır. Koagülasyon banyosundan sonra fiberler ikinci bir havuza alınır. Burada fiber içerisinde tutulmuş olan solventin yıkanması amaçlanmaktadır. Ayrıca ikinci koagülasyon banyosunda bulunan silindirlerle de fiberler sarılmaktadır. Son sarım (take-up) ile ikinci banyodaki silindirler arasındaki hızın kontrolüyle fiberler gerdirilip daha küçük gözenekli ve daha küçük çaplı fiberler üretmek mümkün olmaktadır.



Şekil 3.4: Hollow fiber membran üretiminde kullanılan cihaz.

Hazırlanan polimer çözeltisi içerisindeki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için membran dökümünden önce hazırlanan çözelti 30 dakika boyunca vakum altında bırakılmıştır. Hollow fiber membran dökümü için iç çözelti olarak 70:30 NMP/su karışımı, çöz kullanılmıştır. Farklı üretim şartlarında hazırlanan membranlar saf suya koyulup 1 gece bekletildikten sonra post treatment için 4000 ppm'lik NaOCl çözeltisinde 2 gece bekletilmişlerdir. 2 gün sonunda post treatment dan çıkan membranlar saf suya daldırılmıştır. Permeabilite ve TFC çalışmaları için ayrılan membranlar saf suda bekletilirken diğer karakterizasyon çalışmaları için ayrılan membranlar oda sıcaklığında kurutulmuştur.



Şekil 3.5: Üç kanallı (triple) nozzle şematik gösterimi.

İstenilen karakteristikte membranın sağlanması için sadece bahsedilen çözelti içeriği değiştirilmekle kalmayıp diğer dış şartlar da optimize edilmiştir. Optimizasyonda kullanılacak kimyasallar ve etken proses şartları özet halinde Tablo 3.2'de verilmiştir.



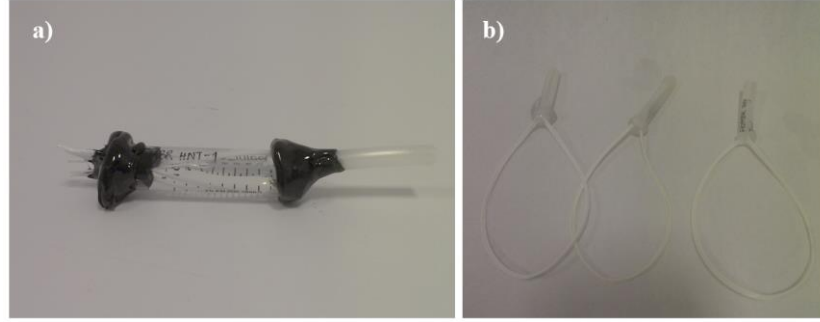
Tablo 3.2: Hollow fiber destek tabakası üretimine etki eden parametreler.

Parametre	Açıklama	İşletme Aralığı
Polimer tipi	Çalışmalarda polimer olarak polietersülfon (PES) ve polisülfon (PSf) ayrı ayrı denenmiştir.	% 16
Poli vinil pirolidon (PVP)	Polivinil pirolidon hem membranın por çapının ayarlanmasında hem de hidrofiliğeştirilmesinde kullanılmakta olup sağladığı viskozite etkisi ile membranın morfolojisinde de önemli bir yere sahiptir. Bu sebeple farklı moleküler ağırlıkta PVP polimerleri denenmiştir.	40K, K30, 360K, K90
Lityum klorür	LiCl tuzu suda ve organik çözücüde çözünen bir tuz olup membranın su geçirgenliğini arttırmakta kullanılmaktadır.	%0, %1, %2
HNT	Optimize edilmiş membran üretim şartlarında çözelti içerisinde performans arttırımında kullanılacak olan halloysit nanopartikülleri katılmıştır. Membran yapısına konulan bu hidrofilik halloysit nanotüplerinin membranın su geçirgenliğini arttırması, temas açısını düşürmesi, iç konsantrasyon polarizasyonunu azaltması ve membran porları arasında bağlantılar kurması hedeflenmektedir.	%0.01-0.05-0,1-0,5-1
Çözelti hızı	Polimer çözeltisinin gönderim hızıdır, ortalama por çapı üzerinde etkilidir.	36
İç koagülan hızı	Membranın iç boşluk yapısını oluşturan akışkanın hızıdır. Hızın değişimiyle farklı et kalınlıklarında ve geçirgenlikte membranlar üretilmektedir.	18
1.germe hızı	Birinci koagülasyon banyosundaki germe hızıdır.	8,82
2.germe hızı	İkinci koagülasyon banyosundaki germe hızıdır.	15
Son Sarım Hızı	Birinci ve ikinci koagülasyon banyolarındaki gerilmelere bağlı oluşan bir germe hızıdır. Membran porozitesini, iç yapısını ve yüzey pürüzlülüğünü etkilemektedir.	4, 5, 6, 7
Hava boşluğu	Nozül çıkışı ile çöktürme banyosu arasındaki mesafe membranın dıştaki seçici tabakasının kalınlığını etkilemektedir.	0, 3
Çöktürme banyosunun sıcaklığı	Çöktürme banyosunun sıcaklığı membranın morfolojisini doğrudan etkilemektedir. Daha sıcak banyolarda membran daha süngerimsi yapıda olmaktadır.	25°, 35°, 50°

### 3.3.1. Geçirgenlik Deney Modüllerinin Hazırlanması

Bütün üretim ve sonrası işlemler tamamlandıktan sonra, karakterizasyon çalışmasının bir parçası olan saf su permeabilitesini test etmek için üretilen membranlardan modül yapılmıştır. Modüller dıştan içe çalışma prensibine göre hazırlanmıştır. Her bir modül için dört fiber kullanılmıştır. Yaklaşık 20-25 cm

uzunluğundaki fiberler U şekline getirilip uç kısımları dışarıda kalacak şekilde boş bir enjektöre yerleştirilmiştir. Ardından enjektörün ucu silikonla kapatılıp kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra enjektörün baş kısmına da Sterlitech sistemine uyacak bir boru ile bağlantı yapılmıştır. Hazırlanan dıştan içe modül ile içten dışa çalışan modül, Şekil 3.6’ da karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.6: Farklı modül tasarımları. a) Dıştan içe çalışan modül, b) İçten dışa çalışan modül.

### 3.4. Destek Tabakası Karakterizasyonları

İleri osmoz membranında destek tabakası olarak kullanılmasına yönelik optimizasyonu gerçekleştirilen hollow fiber destek tabakasının karakterizasyonu için yapılan analizler Tablo 3.3’te sunulmuştur.

Tablo 3.3: Membran destek tabakasının karakterizasyonunda gerçekleştirilecek analizler.

Analiz	Gözlemlenen Parametre
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Üretilecek olan membranların morfolojileri incelenmiştir. Kesit görüntüsü ve yüzey görüntüsü alınarak optimizasyonun sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilmiştir.
Optik Profilometre (Yüzey Pürüzlülüğü)	Üretilen membranların yüzeylerinin pürüzlülüğü incelenmiştir. Çok pürüzlü bir yüzey istenmemektedir.

Tablo 3.3 : Devam.

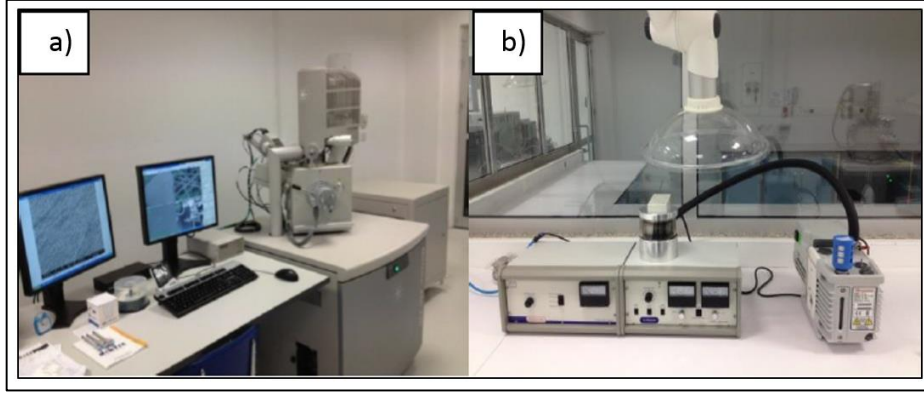
Saf su akısı	Üretilecek membranlarda distile su akısına bakılmıştır. Yüksek permeabiliteli membranlar üretilmeye çalışılmıştır.
Por çapı analizi	Porozimetre cihazı kullanılarak üretilen membranların por çapları analiz edilmiştir.
Temas açısı	Membranların hidrofilitesi incelenmiştir. Membranların su sever olması istenmektedir.
Yüzey yükü	Membranların yüzey elektrik yüklerine bakılmıştır. Negatif yüklü membranlar daha az organik kirlenme eğilimi göstereceği için tercih sebebidir. Her bir hollow fiber membran üretiminde hazırlanan tek bir polimer çözeltisinden cihazın farklı durumlarda üretim yapıldığından sadece tek bir membran numunesinin zeta potansiyeli ölçülmüştür (Anton Paar SurPASS Katı Yüzey Analizi için Elektro Kinetik Analiz Cihazı) pH 4-10 arasında alınan ölçümler negatif ve birbiri ile benzer değerlerde ölçüldüğünden membran seçiminin optimizasyonunda önceliğe alınmamıştır.
Mekanik Dayanım	Membranların elastisite ve young modülü parametreleri incelenmiştir.

Membran destek tabaka yüzeylerinin yakın görünüşleri ve pürüzlülükleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM) ve optik profilometre cihazları kullanılarak gözlemlenmiştir.

Membranların morfoloji ve yüzey görüntülerinin alınması için FEI Quanta FEG 250 SEM cihazı kullanılmıştır. Membranlar görüntülenmeden önce üzerleri 3-4 nm kadar altın-paladyum (Pd-Au) ile kaplanmıştır. Kaplama için Quorum SC7620 model sputter kaplama cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.7).

Hollow fiber membran üretiminden sonra membran dış çapı, et kalınlığı ve boşluk çapının hızlı bir şekilde görüntülenebilmesi için stereo mikroskop

görüntülerinden yararlanılmıştır. Görüntüleme için kullanılan cihaz Leica S8APO  
Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.7: SEM görüntüleme cihazları. a) SEM Cihazı, b) Sputter kaplama cihazı.



Şekil 3.8: Stereo Mikroskop.

Üretilen hollow fiberlerin mekanik dayanımlarının test edilebilmesi için SII DMS 6100 Exstar cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.9). Hollow fiber membranlar iki sıkıştırma haznesi arasında sıkıştırılmış ve çok küçük miktarda çekme kuvveti uygulanarak membran kopana kadar uzama miktarı, uygulanan kuvvet ve kopma anındaki toplam kuvvet verileri kaydedilmiştir. Bu veriler yardımı ile mekanik dayanım değerleri hesaplanmaktadır. Hesaplamalarda kullanılmak için elde edilen veriler 3 farklı ölçüm alındıktan sonra ortalamaları alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9: Mekanik dayanım ölçme cihazı ve kopma anı.

Gerilme direnci, kopma anındaki yüzdece uzama ve Young Modülü olarak bilinen sertlik ölçüm değerleri hesaplama yöntemi denklem (3.1), (3.2) ve (3.3)'de verilmiştir.

$$\text{Gerilme Direnci} = \frac{F}{AO} \quad (3.1)$$

$$\text{Çekme Deformasyonu} = \frac{\Delta L}{LO} \quad (3.2)$$

$$\text{Young's Modülü (E)} = \frac{\text{Gerilme Direnci}}{\text{Çekme Deformasyonu}} \quad (3.3)$$

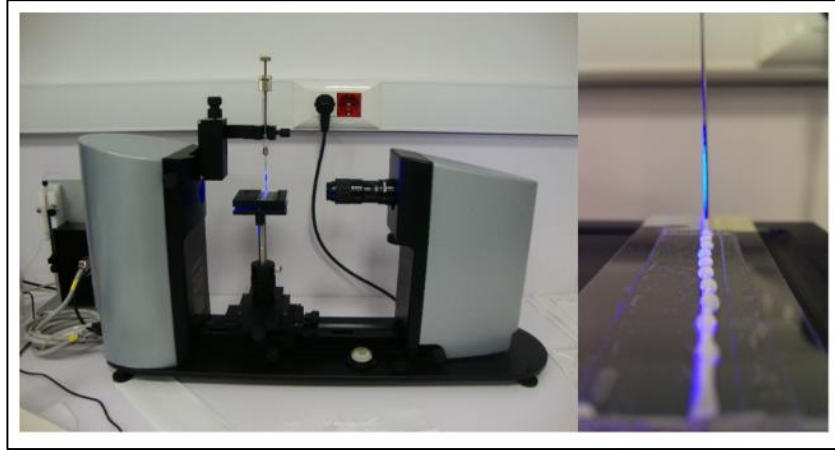
- F: Örneğe uygulanan kuvvet (N)
- AO: Uzamadan önceki yanal alan
- $\Delta L$ : Maksimum kuvvetteki uzama (mm)
- LO: Örneğin başlangıçtaki uzunluğu

Por çapı analizi Quantachrome Porometer 3G cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10). Bir ucu silikon ile kapatılmış hollow fiber membran membranının/membranlarının açık ucu modül aparatı içine koyularak silikonla doldurulmuştur. Hazırlanan modüldeki membran yüzey alanı hesaplandıktan sonra özel sıvısıyla tamamen ıslatılmış ve ölçüm yapılmıştır.



Şekil 3.10: Quantachrome Porometer 3G cihazı.

Membranların ıslanabilirliğinin bir göstergesi olan hidrofilik veya hidrofobik özelliğin (Temas Açısı) ölçümü için Şekil 3.11’de gösterilmiş olan KSV Attension Theta marka temas açısı cihazı kullanılmış ve damlatma yöntemi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bir şırınga sistemi ile 2-5 µl hacmindeki su damlası membran yüzeyine bırakılmış ve su damlasının membran yüzeyi ile yaptığı açı ölçülmüştür. Yüzeydeki damlanın yüzey ile yaptığı açı arttıkça hidrofobik özelliği artmaktadır. Temas açısının azalması ise membranın hidrofilik özelliğinin arttığını göstermektedir. Ölçümler 5 farklı noktadan yapılarak ortalamalar alınmıştır.



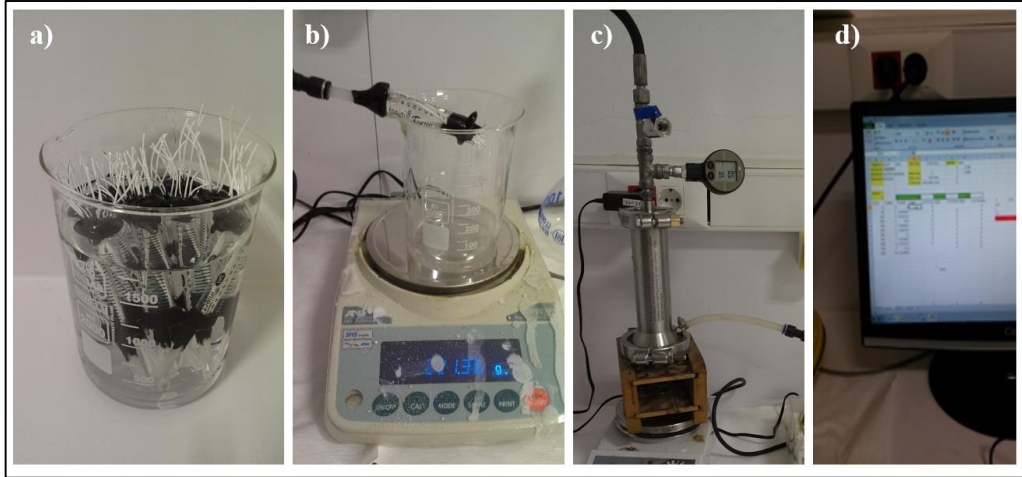
Şekil 3.11: Temas açısı ölçüm cihazı.

Destek tabakanın geçirgenlikleri basınçlı test sisteminde (Sterlitech HP4750 Stirred Cell) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.12). Geçirgenlik deneyi öncesinde reaksiyona girmemiş polimer ve solvent kalıntılarının giderilmesi ve gözenek yapılarının son şeklini alması amacıyla membranlardan 1 saat süreyle 1 bar basınç altında distile su

filtre edilmiştir. Bu deney literatürde sıkıştırma olarak isimlendirilmektedir. Sıkıştırma deneyinin ardından filtrasyon hücresine tekrar distile su doldurulmuş ve üç farklı basınç altında aşağıdaki formüle göre distile su akıları hesaplanmıştır. Daha sonra Excel programında hesaplanan distile su akıları ile basınç arasında grafik çizilmiştir. Grafikteki noktalar arasında lineer regresyon yöntemi ile bir doğru çizilerek  $y=mx$  şeklinde doğru denklemi elde edilmiştir. Bu doğrunun eğimi geçirgenlik değerini vermektedir. Eşitlik (3.4)'te saf su akısının formülü verilmiştir.

$$J_{su} = \frac{V}{A \times T} \quad (3.4)$$

- $J_{su}$ : Akı ( $L/m^2$ saat)
- A: Membranın efektif alanı ( $m^2$ )
- T: Süre (saat)
- V: Süzüntü hacmi



Şekil 3.12: Destek tabakası için basınçlı saf su akısı ölçümü. a) Hazırlanan modüller, b) Modülün sisteme montajı, c) Sterlitech basınç kabı, d) Anlık akı ölçümlerinin gözlemlendiği bilgisayar.

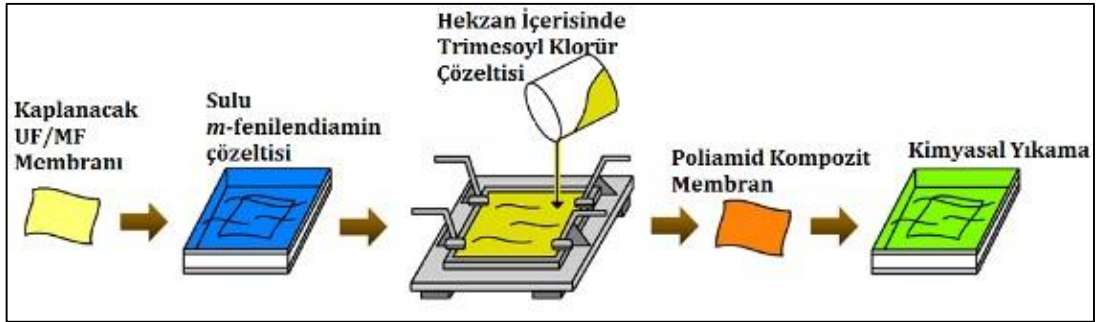
Elektro kinetik analiz cihazı ile membranların yüzey yükleri ölçülmüştür. Bu ölçümler için Anton Paar Surpaas cihazı kullanılmıştır. Yüzey karakterizasyonu yapmak ve membran yüzeyindeki fonksiyonel grupların yüzey özelliklerini elektriksel yük açısından ne şekilde değiştirdiğini değerlendirmek amacı ile elektro kinetik analizleri yapılmaktadır. Şekil 3.13'te kullanılan cihazın görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.13: Elektro kinetik analiz cihazı.

### 3.5. Hollow Fiber İleri Osmoz Membranlarının Üretimi

Optimizasyonu gerçekleştirilen ve karakterizasyonu yapılan membranların yüzeyi, arayüzey polimerizasyonu yöntemi ile ince kompozit film (İKF) kaplanmıştır. Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 3.14’te verilmiştir.



Şekil 3.14: Düz plaka membranların ince film kaplama prosedürü.

İnce kompozit film kaplamada arayüzey polimerizasyonu (interfacial polymerization) tekniği kullanılmıştır. Arayüzey polimerizasyonunda ince kompozit film kaplanacak yüzey monomer çözeltisi içerisine daldırılarak ıslatıldıktan sonra bu monomer kaplı ıslak yüzey çapraz bağlayıcı ajan içerisinde bulunan çözeltiyle temas ettirilmiştir. Monomer tabakalarının birbirlerine temas ettikleri yerde çaprazlayıcı ajan sayesinde reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon sonucu yüzey üzerinde çok ince (yaklaşık 500 nm) kalınlığında bir film tabakası meydana gelir. Literatürde bu ince



kompozit filmleri oluşturmak için çok sayıda monomer kombinasyonu mevcuttur. Ancak bu çalışmada en yaygın olarak kullanılan m-fenilen diamin (MPD) ve trimesol klorür (TMC) monomerleri denenecektir. Kaplama prosesinin adımları aşağıdaki şekilde şematize edilmiştir. Kullanılan kimyasalların etkileri Tablo 3.4' te sunulmuştur. En dış katmanda kompozit ince film tabakanın oluşması ile birlikte hollow fiber ileri osmoz membranının üretimi de tamamlanmış olmaktadır.

Tablo 3.4: İnce kompozit film kaplama prosesi için optimizasyon parametreleri.

Parametre/Kimyasal	Açıklama
M-fenilen diamin (MPD)	Membran yüzeyi bu monomerin sulu çözeltisi ile ıslatılır.
Trimesol klorür (TMC)	Hegzan içerisinde bulunan diğer monomerdir.
Hekzan	Çapraz bağlayıcı olarak görev yapmaktadır.
Reaksiyon süresi	Reaksiyon süresi oluşan filmin kalınlığını ve çapraz bağlanma derecesini belirlemektedir. Bu parametreler de tuz giderimi ve akı gibi parametreleri doğrudan etkilemektedir.
Kurutma süresi	Membran yüzeyi monomer ile ıslatıldıktan sonra bir süre kurutulur ve yüzeydeki suyun bir kısmı buharlaştırılır. Morfolojiyi ve film kalınlığını dolayısıyla su akışı ve tuz giderimini etkilemektedir.

### 3.5.1. Kaplama Çözeltileri Hazırlama Prosedürü

İnce kompozit film çalışmasında organik ve inorganik çözücülü iki farklı çözelti kullanılmaktadır. Birinci çözeltide inorganik çözücü olarak ultra saf su kullanılıp amin çözeltisi hazırlanmıştır. Amin monomeri eklenmeden önce ultra saf suya basınçla N<sub>2</sub> gazı verilerek su, çözülmüş oksijenden arındırılmıştır. Azotla muamele gören ultra saf suya amin monomeri eklenerek çalışma sonuna kadar karıştırılır.

İkinci çözeltide ise organik çözücü olarak %99 saflıkta hekzan kullanılmıştır. Yüksek rpm' de karışan hekzana asit klorür monomeri olarak TMC eklenerek çözelti hazırlanmıştır. Çözelti, çalışma sonuna kadar yüksek rpm' de karıştırılmıştır.

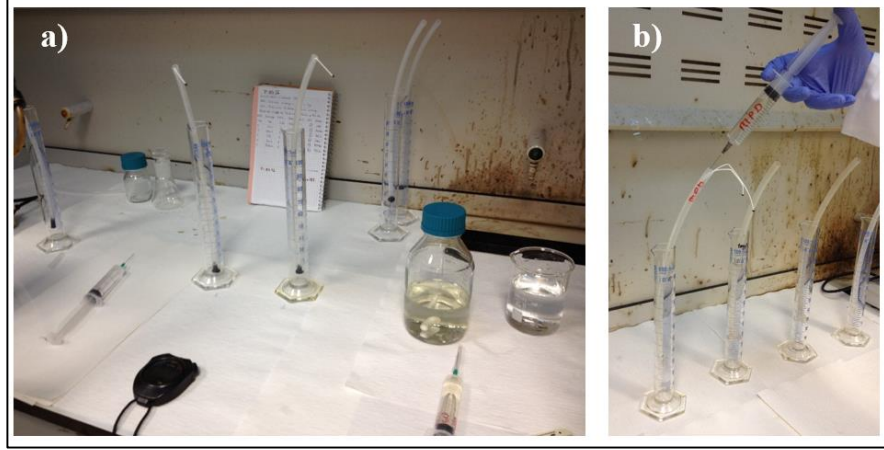
İnce film kaplı membranların karakterizasyonu için yapılan analizler Tablo 3.5'te listelenmiştir.

Tablo 3.5: Membran aktif tabakasında gerçekleştirilen analizler.

<b>Analiz</b>	<b>Gözlemlenecek Parametre</b>
Taramalı Elektron Mikroskobu	Kaplanacak filmin kalitesi kontrol edilmiştir. Kaplamanın gerçekleşip gerçekleşmediği ve yüzeyde defo olup olmadığı gözlemlenmiştir. Membranların defosuz ve üniform kaplanması istenmektedir.
Geçirgenlik	Üretilen membranlarda saf su geçirgenliğine bakılmıştır. Bunun için 2 tane 10 cm uzunluğunda hollow fiber İO membranı alınarak ufak ve basit bir modül haline getirilmiştir. Daha sonra çekme çözeltisi ile oluşan osmotik basınç sonucunda besleme çözeltisinden çekme çözeltisine geçen su miktarı incelenmiştir. Membranların mümkün mertebe geçirgen olması istenmektedir. Üretilen membranların birbirileri ile kıyaslanmasında önemli bir parametredir.
Ters tuz akısı	Üretilen ileri osmoz membranlarında tuz giderme oranlarına bakılmıştır. Bunun için geçirgenlik deneyinin yapıldığı laboratuvar ölçekli ileri osmoz düzeneğinde besleme çözeltisindeki artış incelenerek ters tuz akısı hesaplanmıştır.
Temas açısı	Membranların hidrofilitesi incelenmiştir. Membranların su sever olması istenmektedir. Membranın su sever olması akıya katkıda bulunup biyotıkanmayı geciktirecektir.

### **3.5.2. İnce Film Kompozit/Nanokompozit Membran Üretim Prosedürü**

Hollow fiber membranlar kaplama öncesine kadar saf suda bekletilmişlerdir. Kaplama yapılacak membranlardan 30 – 35 cm uzunluğunda fiberler kesilip her iki ucu silikon ile kapatılmıştır. Bu işlemin amacı çözeltilere daldırılan membranların iç yüzeylerinin kaplanmasını önlemektir. Uçları kapatılan fiberlerin yüzeyinde oluşan biyofilm tabakasını bozmak için membranlar yaklaşık %50' lik etanol çözeltisinde 3 saat bekletilmiş, ardından membranda kalan fazla alkolü uzaklaştırmak için bir gece ultra saf suda bekletilmiştir.

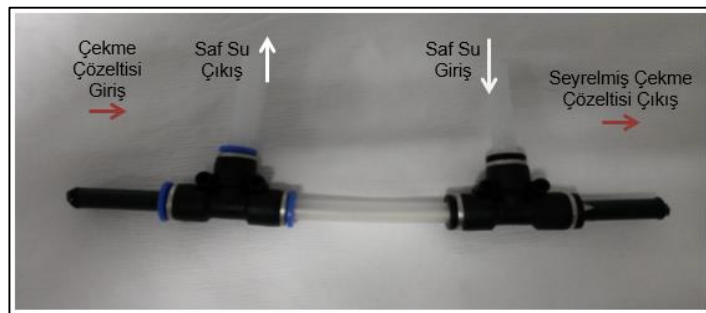


Şekil 3.15: İnce film kaplama deney düzeni. a) Deney düzeni, b) Membranların çözeltiye emdirilmesi.

Membranları çözeltiye daldırmak için bir ucu kapatılmış polietilen borular kullanılmıştır. Her bir fiber kaplamasında yeni çözelti kullanılmıştır. Membranlar öncelikle MPD çözeltisine daldırılıp belirli süre bekletildikten sonra kurutulup TMC çözeltisine daldırılmıştır. Deney düzeni Şekil 3.15’ te gösterilmiştir. TMC çözeltisinden sonra ise 70°C’ de etüvde bekletilmişlerdir. Kaplama işlemi tamamlanan membranlar modül yapılına kadar saf suda bekletilmişlerdir.

### 3.5.3. İleri Osmoz Membran Modüllerinin Hazırlanması

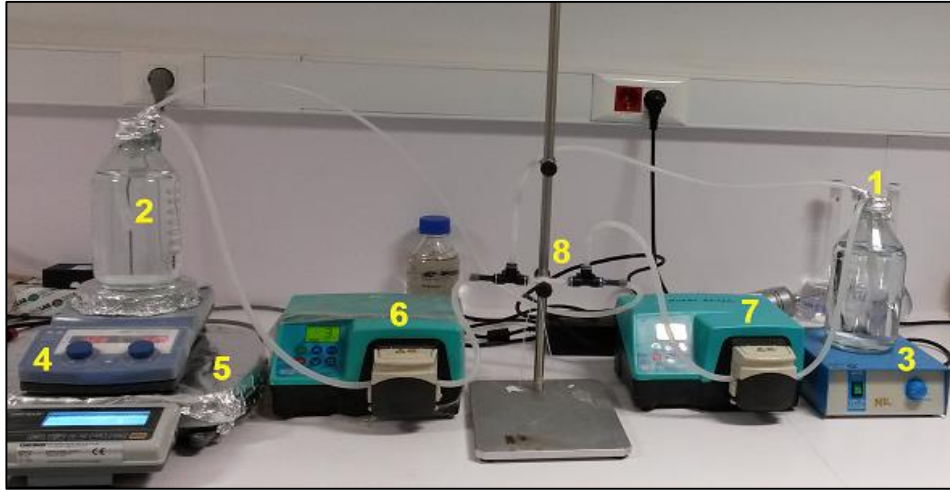
Modül için iki adet ince kompozit film kaplanmış membran polietilen borunun içine yerleştirilip modül hazırlanmıştır. Modülde çekme çözeltisi ve besleme çözeltisi için iki farklı giriş ve iki farklı çıkış mevcuttur. Hazırlanmış ileri osmoz hollow fiber membran modülü Şekil 3.16’ da gösterilmiştir.



Şekil 3.16: İleri osmoz membran modülü.

### 3.5.4. Laboratuvar Ölçekli İleri Osmoz Deney Düzeneninde Denemeler

İnce film kaplanan membranların denenmesi için yukarıdaki analizlerin yanında, saf su akısı, tuz akısı ve İO membranının ters tuz akısını bir arada ölçmeye imkan tanıyan bir de İO düzeneği kurulmuştur. Düzenekte, birisi saf su, diğeri çekme çözeltisi iletimini sağlayacak iki adet eşdeğer özellikte peristaltik pompa, çekme çözeltisinin ağırlık değişimini takip etmek için bir adet analitik terazi ve saf suyun (besleme çözeltisi) iletkenliğini sürekli olarak analiz eden bir adet iletkenlik ölçer yer almaktadır. İO düzeneğinin fotoğrafları aşağıda yer almaktadır (Şekil 3.15). İçinde iki adet fiber bulunan bir membran modülünün detayları ise Şekil 3.16'da verilmiştir. Fiber membranlar dıştan-içe besleme çözeltisi, içten-dışa çekme çözeltisi geçişi olacak şekilde işletilmiştir. Bu konfigürasyon bazı araştırmacılar tarafından AL-FS (active layer facing feed solution) olarak adlandırılmakta ve İO prosesi olarak tanımlanmaktadır. Modül içerisine aynı anda 1-3 fiber yerleştirilerek İO testleri yapılmış, akı hesabında membran alanı buna göre hesaplanmıştır. İO modülü besleme ve çekme çözeltisinin zıt/karşı akış (counter current) prensibine göre işletilmiştir. Modül üretiminde polietilen hortum kullanılmış, fiberin uç kısımlarının sabitlenmesi için siyah sıcak silikon tercih edilmiştir.

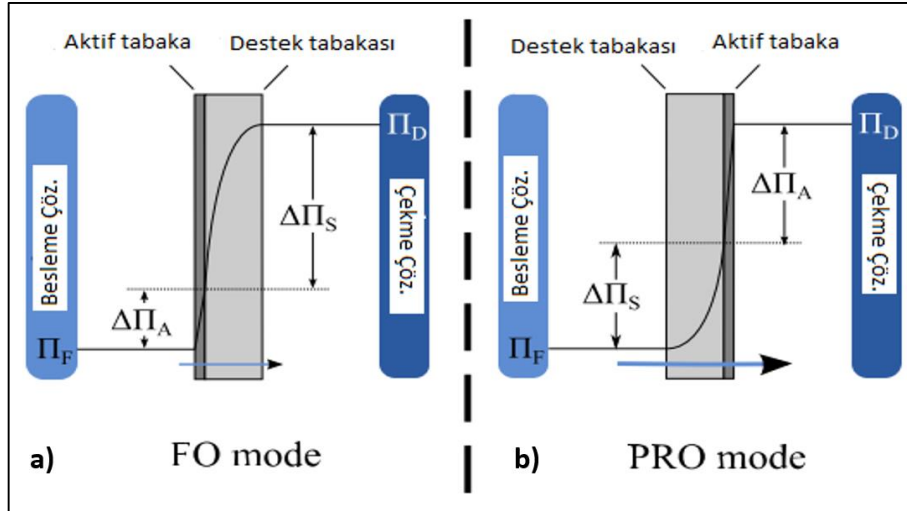


Şekil 3.17: Laboratuvar ölçekli İO düzeneği. 1. Besleme çözeltisi (saf su), 2. Çekme çözeltisi (NaCl), 3. ve 4. manyetik karıştırıcılar, 5. Hassas terazi, 6. ve 7. Peristaltik pompalar, 8. Hollow fiber İO modülü.

### 3.5.5. İO Prosesinde Su ve Tuz Akısı ile Tuz Tutunumu Hesaplamaları

İleri osmoz akı ve ters tuz akısı değerleri daha önce yapılmış çalışmalarda belirtildiği gibi cross flow ileri osmoz sistemi işletilerek belirlenmiştir. Bu sistemde kullanılan hollow fiber membran alanı  $10 \text{ cm}^2$  olarak çalışılmıştır. İleri osmoz düzeneği counter current (zıt yönlü) çapraz akış olarak işletilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan pompalar çekme ve besleme çözeltilerinin sirkülasyonunu sağlamak için kullanılmıştır. Ayrıca bu sistem çapraz akış hızı  $30 \text{ cm/s}$  olarak işletilmiştir. İleri osmoz hollow fiber denemelerinde çekme çözeltisi/besleme çözeltisi geçiş hızı oranı 1:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Besleme ve çekme çözeltisi sıcaklığı  $25^\circ \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  olacak şekilde oda sıcaklığında çalışılmıştır. Bütün denemeler literatürde İO mod olarak bilinen besleme çözeltisinin aktif tabakaya karşı geldiği (AL-FW) sistem tercih edilmiştir. İO ve BGO modu Şekil 3.18'de detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.18: İleri osmozun farklı işletim modları. a) İO (FO) ve b) BGO (PRO) modunun şematik gösterimi.

Literatürde her ne kadar BGO modunda elde edilen akı değerleri daha yüksek olsa da İO modunda daha az membran tıkanma eğilimi gözlemlenmiştir. Hangi modda çalışılacağına bu tıkanma-akı ilişkisi değerlendirilerek karar verilmesi gereklidir.

İO düzeneğinde çekme çözeltisi olarak ultra saf su ile hazırlanmış  $42500 \mu\text{S/cm}$  iletkenliğe sahip (yaklaşık  $0.5 \text{ M}$ ) NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

Deneyin başlangıcında ilk önce çekme çözeltisi 10 dk boyunca çalıştırılmış daha sonra besleme çözeltisi sirkülasyonu da aktif hale getirilip sistem dengeye ulaşana kadar 30 dk çalıştırılmıştır. Sistem dengeye ulaştıktan sonra su akısı çekme çözeltisindeki ağırlık değişimi göz önüne alınarak belirlenmiştir. Beslemeye doğru gerçekleşen ters tuz akısı ise iletkenlik probu daldırılarak belirlenen aralıklarda takip edilmiştir.

Temel olarak su akısı 3.5 denklemi ile ifade edilmektedir:

$$J_w = A \times (\pi_{d,w} - \pi_{f,w}) \quad (3.5)$$

Bu denklemde A, saf su geçirgenlik katsayısını, parantez içerisinde belirtilen ifade ise aktif tabakadaki etkili basınç farkını ifade etmektedir.

Ters tuz akısı ise;

$$J_s = -B \times (\pi C_{d,w} - \pi C_{f,w}) \quad (3.6)$$

ile ifade edilmektedir.

İleri osmoz düzeneğinde ters tuz akısı kütle denkleğinden yola çıkılarak bulunabilmektedir:

$$c_F(V_{F0} - J_w \times A_m \times t) = J_s \times A_m \times t \quad (3.7)$$

- $c_F$ =Besleme çözeltisindeki NaCl konsantrasyonu (g/l)
- $V_{F0}$ =Besleme çözeltisinin ilk hacmi (lt)
- $J_w$ =Ölçülen su akısı (LMH)
- $A_m$ =Membran alanı (m<sup>2</sup>)
- $J_s$ =Ters tuz akısı (GMH)

Tuz tutunumları;

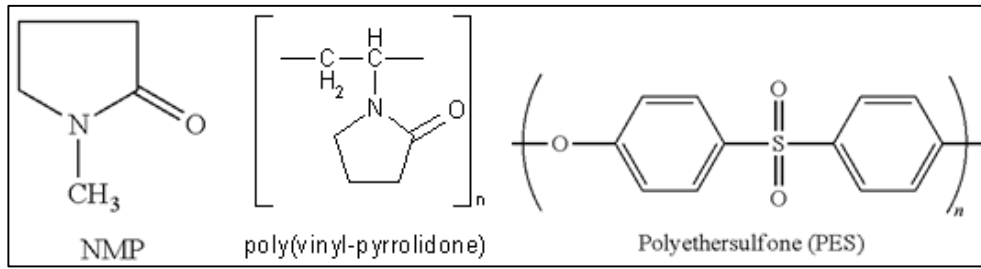
$$x = 1 - \frac{(\text{Besleme çözeltisine transfer olan mol NaCl})}{\text{Üretilen Su}(L) / (0.5 M)} \quad (3.8)$$

Formülü yardımı ile her bir döngü için birim zamanda besleme çözeltisine transfer olan tuz miktarının üretilen su miktarına oranlarının ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

### 4.1. Polieter Sülfon (PES) Destek Tabakası Üretim Sonuçları

Hidrofilik ve düşük kirlenme eğilimli membranlar üretebilmek için polimerlerin karıştırılması (blend) sıklıkla uygulanan bir yöntemdir. PES polimeri de uygun kimyasal ve termal stabilitesi ile membran oluşturmada tercih edilen bir polimerdir. Poli (vinil prolidon) (PVP) de suda çözünen bir polimer olup PES ile homojen bir karışım meydana getirebilmektedir. Her iki polimer için de yaygın olarak kullanılan çözücülerden birisi ise N-metilprolidon (NMP)'dur. NMP ayrıca çöktürme sıvısı olan su ile çok iyi karışabilmektedir. Bu materyaller Şekil 4.1' de sunulmuştur.



Şekil 4.1: PES ve PVP kimyasallarının yapı formülü.

Proje kapsamında PES-PVP-NMP destek tabaka hollow fiber membranı üretilirken PES ve PVP polimerlerinin ağırlıkça yüzdeleri sabit tutulmuş (16 ve 10), çözeltinin kalan ağırlığı NMP veya NMP+LiCl'den oluşturulmuştur. Ayrıca PVP'nin 40K (MW:40000 Da), 360K (MW: 360000 Da) ve K90 (MW:1000000 Da) farklı molekül ağırlıkları kullanılmıştır. Faz değişimi metodu ile üretilen hollow fiber membran, ince film kaplama prosesi için optimize edilmeye çalışılmıştır. Optimum olarak belirlenen destek membranı farklı konsantrasyonlarda HNT katkısıyla yeniden üretilmiştir.

#### 4.1.1. PVP (40K) Katkı Maddesi ile PES Membranı Üretimi

Polimer çözeltisi içerisine ikincil polimer olarak eklenen PVP, gözenek oluşturmak amacı ile kullanılmaktadır. PVP hem membranın por çapının ayarlanmasında hem de hidrofilikleştirilmesinde kullanılmakta olup sağladığı



viskozite etkisi ile membranın morfolojisinde de önemli bir yere sahiptir. Bu sebeple destek tabaka optimizasyonu çalışmalarında farklı moleküler ağırlıkta PVP polimerleri denenmiştir. İlk membran üretimi deneyinde PES, PVP ve NMP kullanılmış, LiCl ilavesi yapılmamıştır. Membran üretim parametreleri tek bir durum için Tablo 4.1’ de verilmiştir. İleri osmoz membranlarında destek tabaka olarak kullanılan hollow fiber membranlarda dış et kalınlığı 100-200 µm olarak seçilirken, tipik olarak poröz destek tabakanın 200 LMH ve üzerinde olması tercih edilmektedir.

Tablo 4.1: LiCl kullanılmayan PVP 40K membran üretim şartları.

ÇÖZELTİ İÇERİĞİ	ÜRETİM ŞARTLARI	
% 16 PES % 10 PVP % 74 NMP	Çözelti gönderme hızı (hertz)	36
	İç koagülan hızı (hertz)	18
	Dış koagülan hızı	0
	1. Koagülasyon banyosundaki germe hızı (hertz)	8.82
	2. Koagülasyon banyosundaki germe hızı (hertz)	15
Viskozite: 3,27 Pa.Sn Sıcaklık: 33,3°C	Son Sarım Hızı (Take-up) (hertz.)	7
	Hava boşluğu (cm)	0
	Koagülan banyosu sıcaklığı (°C)	35

PVP 40K kullanılarak üretilen membranın bazı denemelerinde çözelti içerisine lityum klorür (LiCl) tuzu eklenmiştir. LiCl tuzu suda ve organik çözücüde çözünen bir tuz olup membranın gözenek yapılarının şekillerini düzenlemektedir. Bu yapılar dolaylı olarak ince film kaplama prosesine de etki etmektedir. Aynı zamanda molekül ağırlıkları küçük olduğundan mikro gözenek yapılarını oluşturup membranların akılarına katkıda bulunmaktadır [118], [119]. Bu amaçla bazı denemelerde LiCl kullanılmıştır. Çözelti %1’i ağırlığınca LiCl kullanılan hollow fiber üretim şartları Tablo 4.2’de verilmiştir. Ayrıca bu denemelerde son sarım hızı (Take-up) değerleri değiştirilmiştir.

Son sarım hızı (take-up) da önemli ölçüde membran morfolojisini etkilemektedir. Bu hızın artmasıyla membranın geçirgenlik özelliğinin azaldığı belirtilmektedir [119]. Bu nedenle 2. Membran üretiminde 4-7 hertz arasında son sarım hızları seçilmiştir.

PVP 40K katkı maddesi kullanılan 3. Membran üretiminde ise 2. Membran üretimindeki şartlardan akı değerinin en yüksek olduğu 4 hertz take-up değeri seçilmiş ve LiCl’nin solventteki miktarı ağırlıkça %2’ye çıkarılmıştır. Bu üretimde de 4 durum

araştırılmış, nozül ile çöktürme banyosu arasındaki uzaklık ve koagülasyon banyosu sıcaklığının etkisi incelenmiştir. 3. Membran döküm şartları Tablo 4.3’ te verilmiştir.

Tablo 4.2: Ağırlıkça %1 LiCl kullanılan PVP 40K membran üretim şartları.

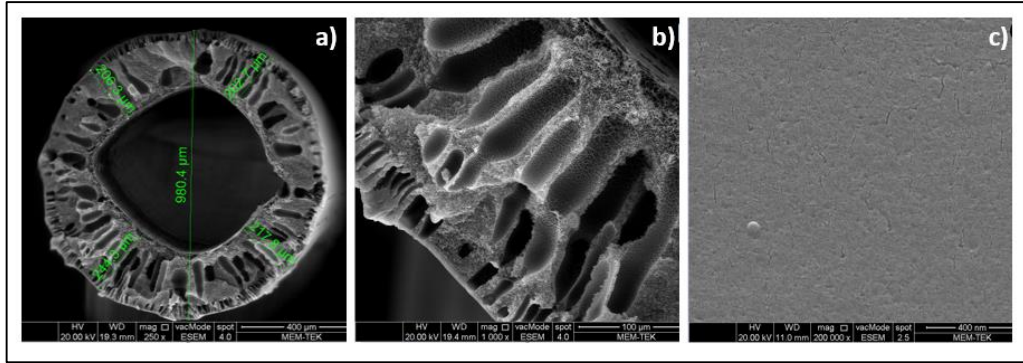
ÇÖZELTİ İÇERİĞİ	ÜRETİM ŞARTLARI				
	DURUM	2-1	2-2	2-3	2-4
% 16 PES % 10 PVP % 1 LiCl % 73 NMP	Çözelti gönderme hızı	36	36	36	36
	İç Koagülan Hızı	18	18	18	18
	Outer	0	0	0	0
	1. Koagülasyon banyosundaki germe hızı	8.82	8.82	8.82	8.82
	2. Koagülasyon banyosundaki germe hızı	15	15	15	15
Viskozite: 3,45 Pa.Sec Sıcaklık: 29,7°C	Son Sarım Hızı (Take-up)	4	5	6	7
	Hava boşluğu (cm)	0	0	0	0
	Koagülan banyosu sıcaklığı (°C)	35	35	35	35

Tablo 4.3: Ağırlıkça %2 LiCl kullanıla PVP 40K membran üretim şartları.

ÇÖZELTİ İÇERİĞİ	ÜRETİM ŞARTLARI				
	DURUM	3-1	3-2	3-3	3-4
% 16 PES % 10 PVP % 2 LiCl % 72 NMP	Çözelti gönderim hızı	36	36	36	36
	İç Koagülan Hızı	18	18	18	18
	Outer	0	0	0	0
	1. Koagülasyon banyosundaki germe hızı	8.82	8.82	8.82	8.82
	2. Koagülasyon banyosundaki germe hızı	15	15	15	15
Viskozite: 7,66 Pa.Sec Sıcaklık: 31 °C	Son Sarım Hızı (Take-up)	4	4	4	4
	Hava boşluğu (cm)	0	3	0	3
	Koagülan banyosu sıcaklığı (°C)	35	35	50	50

#### 4.1.1.1. SEM Görüntülerinin Analizi

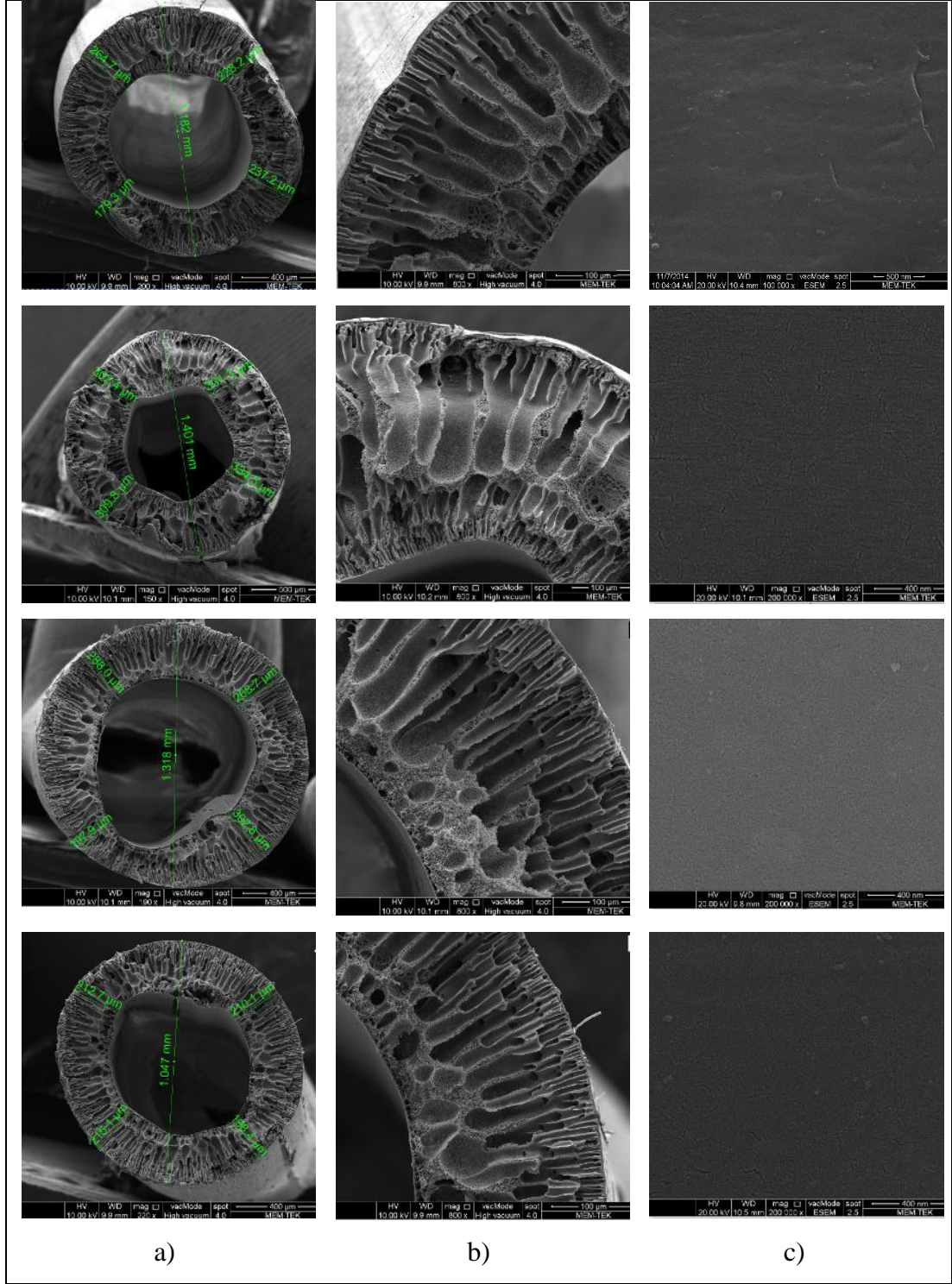
Membran morfolojisinin değerlendirilebilmesi için SEM görüntülerine bakılmıştır. 1. üretimde üretilen membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Üretilen membran ilk olduğu için 1 olarak adlandırılmış ve işletme parametrelerinde sadece tek şart kullanıldığından 1-1 (1. üretim, 1. durum) olarak kodlanmış, takip eden membran üretimlerinde de aynı kodlama kullanılmıştır.



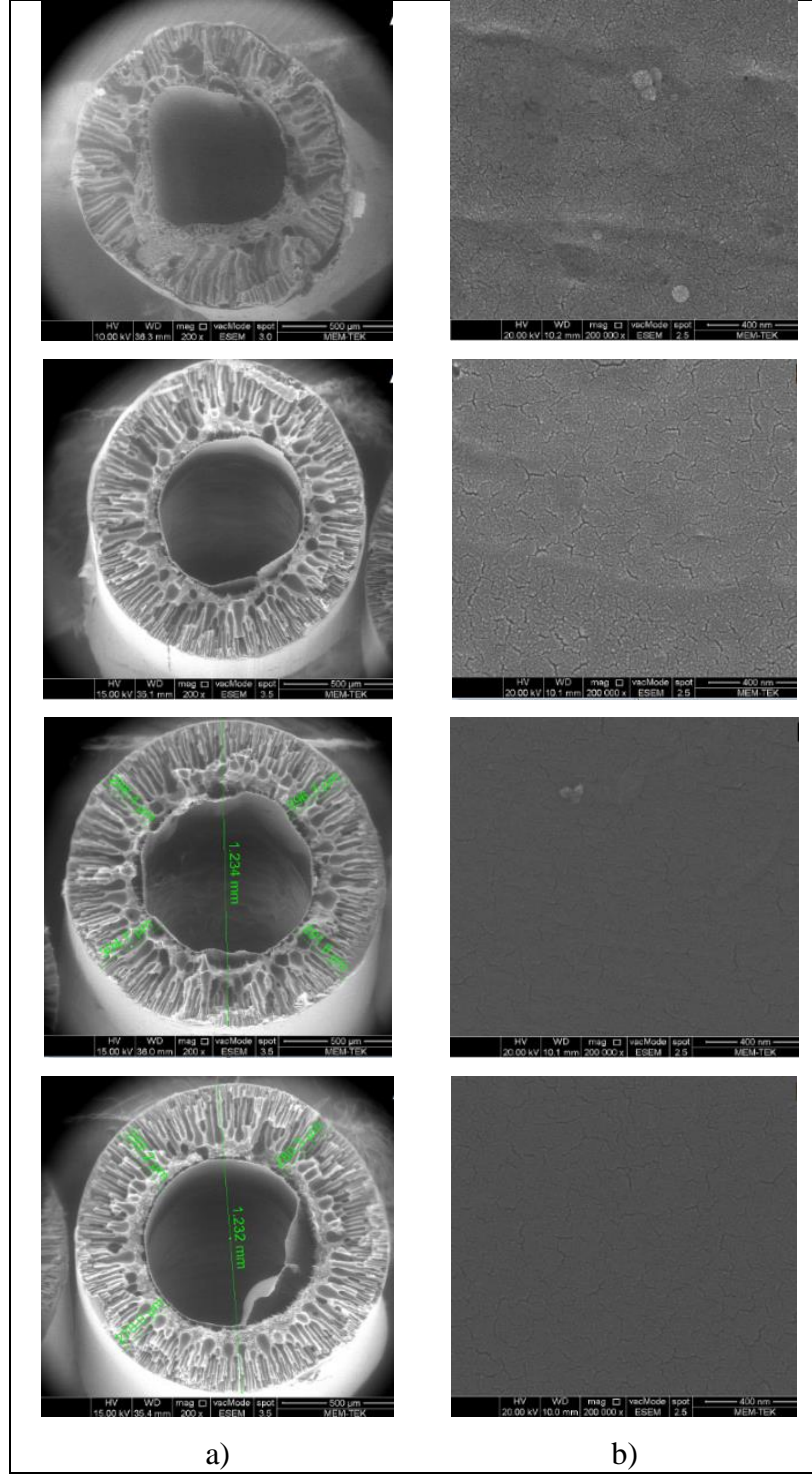
Şekil 4.2: 1-1 membranının SEM görüntüleri. a) Kesit, b) Kesit detayı, c) Yüzey.

Şekil 4.2’den görülebileceği gibi membran kesitinde makro boşluklar yer almakta ve dış ve iç tabakalara doğru süngerimsi yapılar meydana geldiği görülmektedir. Makro boşluklar membran dayanımını azaltan bir parametre iken, süngerimsi yapı ise akıyı etkileyen bir parametredir. Membranın süngerimsi bir morfolojiye sahip olması koagülasyon banyosu sıcaklığı ve son sarım hızının (take-up) yüksekliği gibi parametrelerle doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle takip eden denemelerde üretim parametreleri değiştirilerek denemeler yürütülmüştür.

İkinci membran üretiminde 4 farklı durumda son sarım hızları değiştirilerek %1 LiCl katkılı hollow fiber membranlar üretilmiştir. Membranların SEM görüntüleri Şekil 4.3’te verilmiştir. Düşük sargı hızlarında (2-1, 2-2, 2-3) membranlarında parmaklı yapı elde edilmiştir. 2-4 membranı ise 1-1 süngerimsi yapıdaki membranın çözeltisine %1 LiCl ilave edilmiş halidir. 2-4 membranında da parmaklı bir yapı meydana gelmiştir.



Şekil 4.3: 2. Üretim membranlarının SEM görüntüleri. Yukarıdan aşağı 2-1 – 2-4, membranları. a) Kesit, b) Kesit detayı, c) Yüzey.



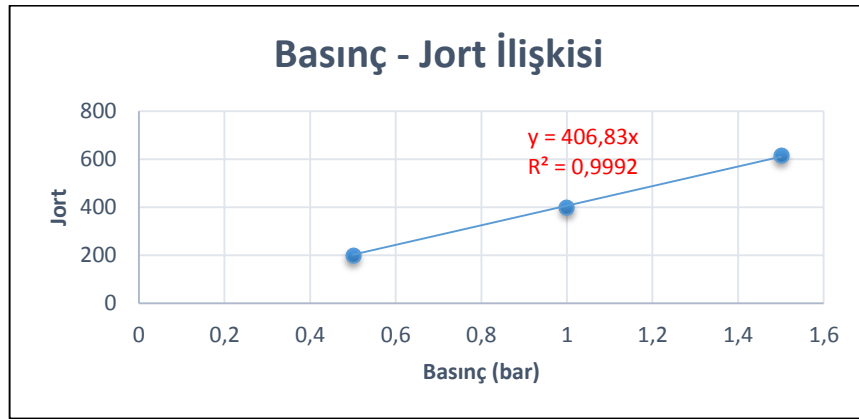
Şekil 4.4: 3. Üretim membranlarının SEM görüntüleri. Yukarıdan aşağı 3-1 – 3-4, membranları. a) Kesit, b) Yüzey.

İleri osmoz membranının destek tabakasında parmakı ya da iğnemi yapı tercih edilirken, Sukitpaneent ve Chung (2012), çalışmalarında makroboşluk içermeyen süngerimsi yapıda hollow fiber membranının iç konsantrasyon polarizasyonunu minimize ettiği ve su akışını artırdığını raporlamışlardır [120]. Bu durum gözönüne

alınarak üretim parametrelerinin optimizasyonunda, 3. membran üretiminde koagülasyon banyosu sıcaklığı değiştirilmiş, 3-3 ve 3-4 membranlarında 50 °C'ye yükseltilmiştir. Koagülasyon banyosu sıcaklığının yüksek olması koagülantın membran içerisine difüzyonunu solventin banyoya difüze olmasından daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu durum süngerimsi yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Ancak solventin membran dışına difüzyonu hızlandığında ince kanallar oluşmaktadır. Şekil 4.4' e göre 3-3 ve 3-4 membranlarında sadece membranın iç kısımlarında süngerimsi yapı göze çarpmaktadır. 3. Üretim membranları da daha çok parmaklı yapı içermektedirler. Bu membranların filtrasyon performansları ve diğer karakterizasyonları da takip eden başlıklarda verilmiştir.

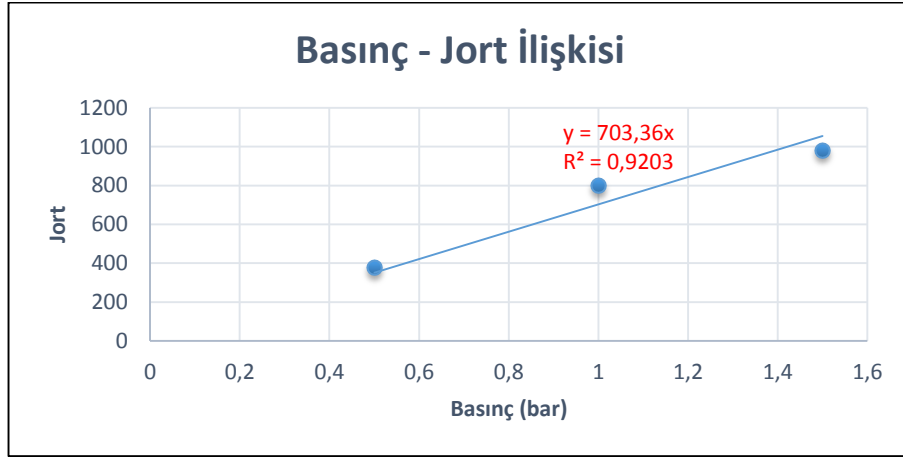
#### 4.1.1.2. Geçirgenlik Analizleri

Geçirgenlik deneyleri Materyal ve Metot'ta anlatılan basınçlı süzme seti ile gerçekleştirilmiştir. Denemeler saf su ile 0,5, 1 ve 1,5 bar basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Üretilen membranın farklı yerlerinden 3 numune alınarak 3 modül yapılmış ve geçirgenlik testi 3 kez tekrarlanmıştır. Akılar eşitlik (3.5)'e göre hesaplanmıştır. 1-1 membranına ait olan saf su geçirgenlik grafiği Şekil 4.5' te verilmiştir.

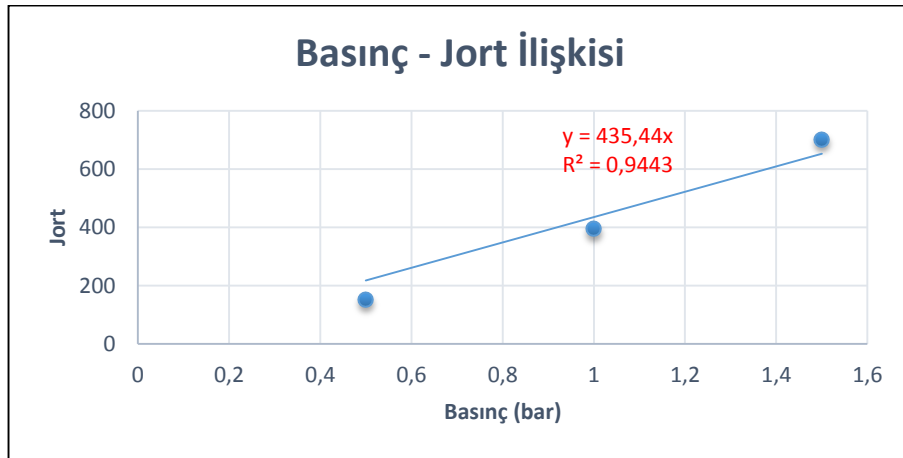


Şekil 4.5: 1-1 membranının farklı akılarda geçirgenlik değerleri.

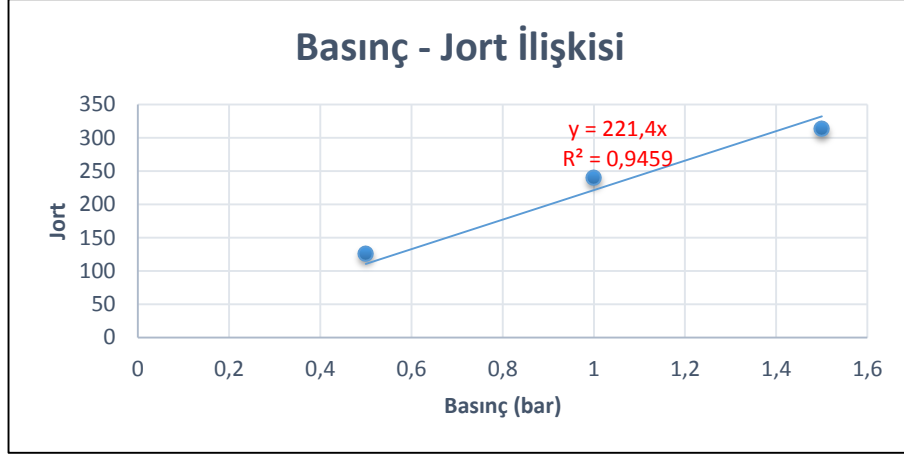
Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi farklı basınçlarda yapılan denemelerde oldukça yüksek korelasyon elde edilmiş, membranın permeabilitesi  $406 \text{ L/m}^2\text{sa.bar}$  bulunmuştur. Oldukça yüksek akı elde edilen bu membran ve diğer üretilen hollow fiber membranlar porlarında biriken PVP'nin giderilmesi için kimyasal iyileştirmeye tabi (NaOCl) tutulmuşlardır.



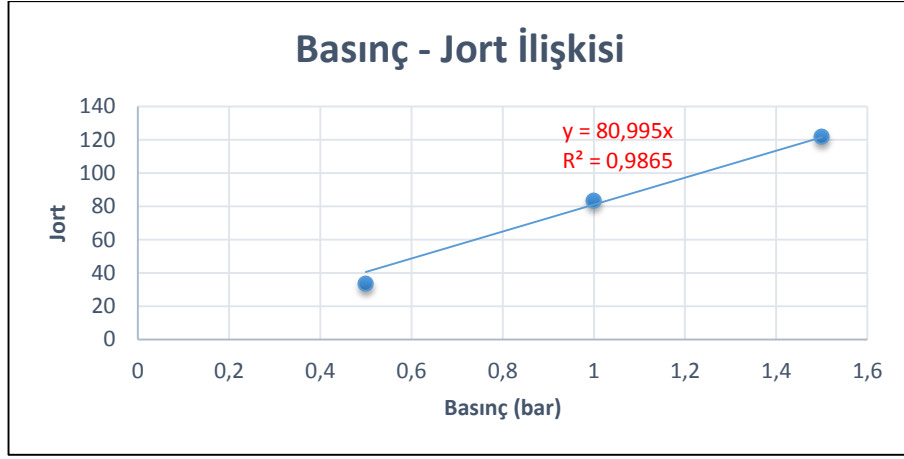
Şekil 4.6: 2-1 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.



Şekil 4.7: 2-2 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.



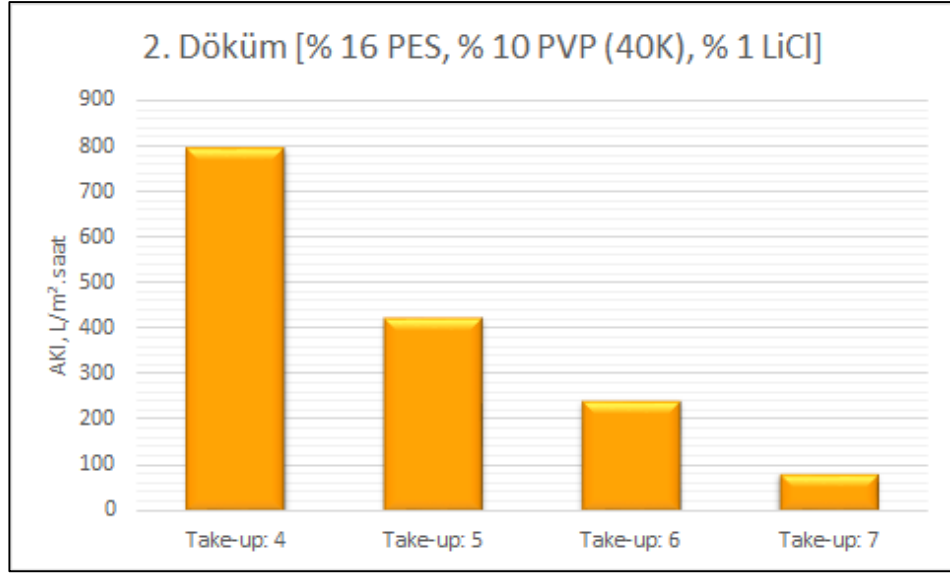
Şekil 4.8: 2-3 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.



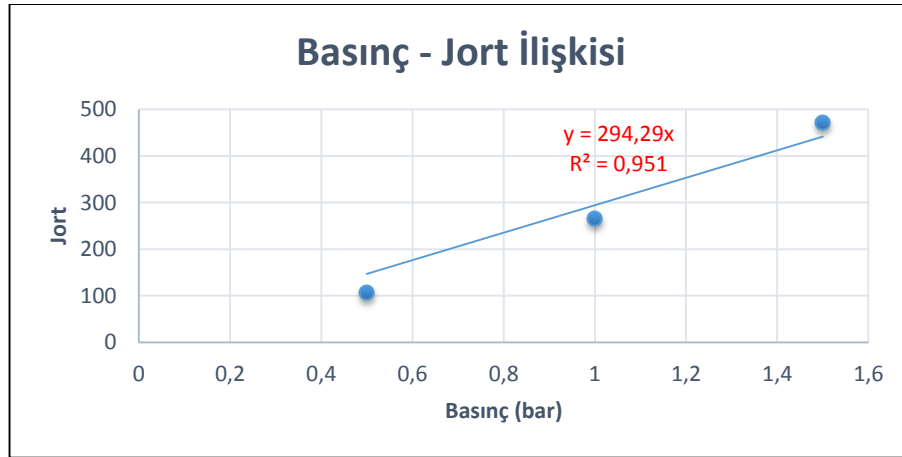
Şekil 4.9: 2-4 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.

Şekil 4.6 - 4.9'dan görülebileceği gibi 2. membran üretimindeki dört farklı durumda farklı basınçlardaki geçirgenlik değerlerinde oldukça yüksek korelasyon elde edilmiştir. Literatürde take-up terimi ile adlandırılan son sarım hızı arttıkça membran geçirgenliği literatürle uyumlu şekilde azalmaktadır (Şekil 4.10). Bununla birlikte geçirgenliğin azalması katı madde tutunum oranını da artırmaktadır [119].

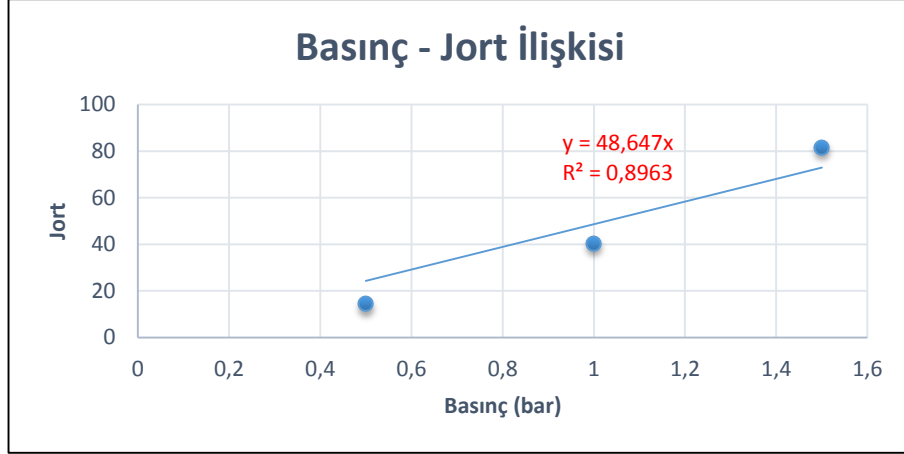




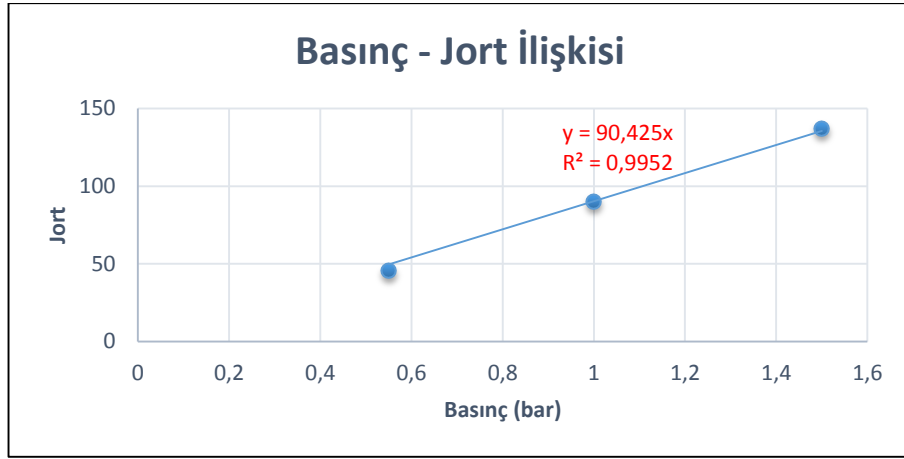
Şekil 4.10: Membran geçirgenliğinin son sarım hızına (take-up) bağlı olarak değişimi.



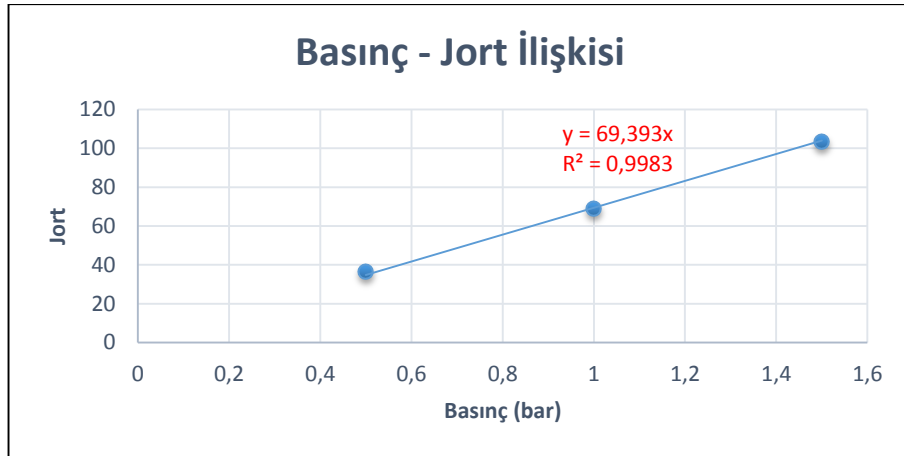
Şekil 4.11: 3-1 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.



Şekil 4.12: 3-2 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.

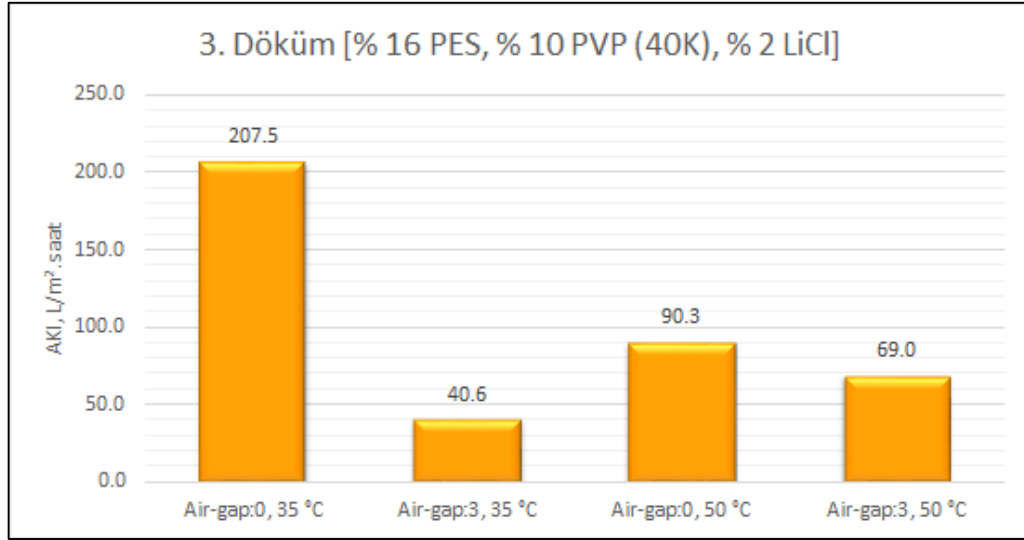


Şekil 4.13: 3-3 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.



Şekil 4.14: 3-4 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.

Şekil 4.11-4.14'ten görülebileceği gibi üç farklı basınç değerinde dört hollow fiber membranı da basınçla artan akı performansı sergilemişlerdir. 3-1 ve 3-2 membranları aynı koagülasyon banyosu sıcaklığında (35 °C) farklı air-gap (0 ve 3) üretilmişken, 3-3 ve 3-4 membranları da benzer şekilde (0 ve 3) air-gap değerlerinde 50 °C koagülasyon banyosu sıcaklığında üretilmişlerdir. Membranların filtrasyon performansları açısından karşılaştırılmaları Şekil 4.15' te gösterilmiştir.

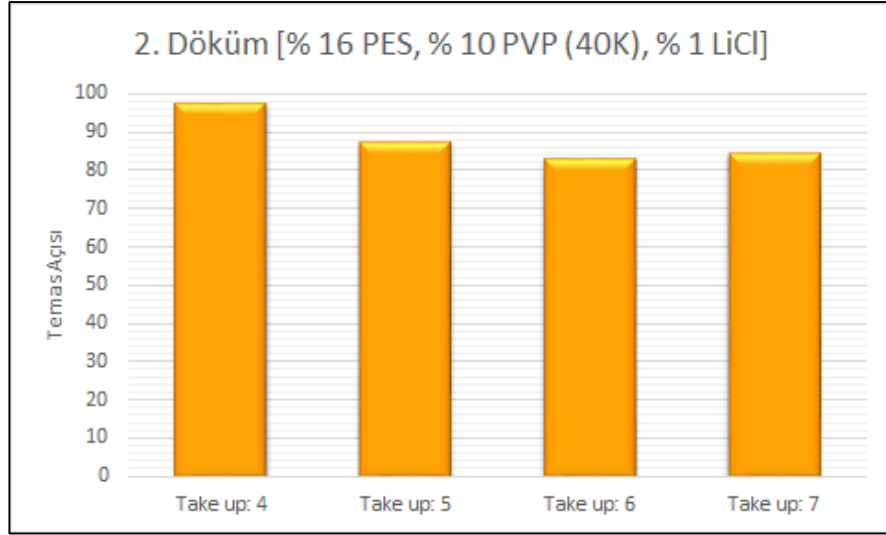


Şekil 4.15: Membran geçirgenliğinin hava boşluğu ve banyo sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.15' ten görülebileceği gibi nozül mesafesinin ve banyo sıcaklığın artması literatürle uyumlu şekilde akı değerlerini azaltmıştır.

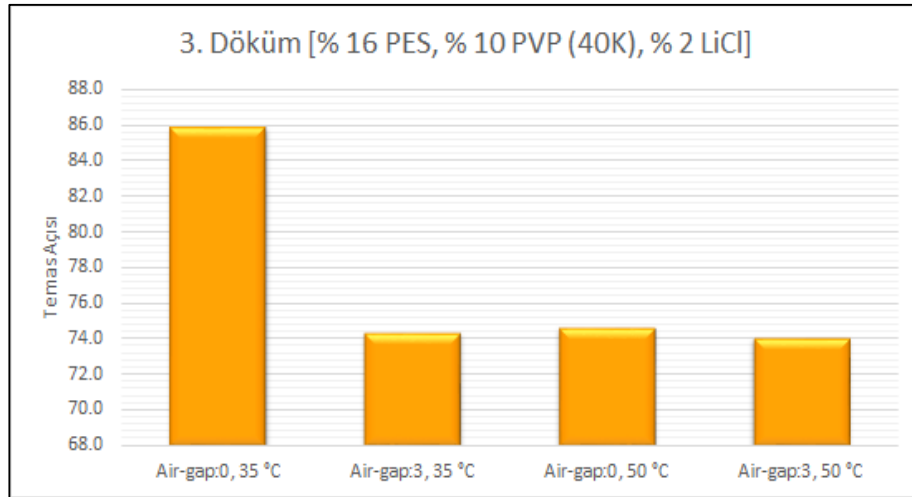
#### 4.1.1.3. Temas Açısı Analizleri

Temas açısı değeri yükseldikçe membranlar hidrofobik özelliğe, temas açısı azaldıkça hidrofilik özelliğe sahip olmaktadır. LiCl kullanılmayan 1-1 membranında temas açısı 78 derece olarak ölçülmüşken 2-1 – 2-4 membranlarında bu değerin artarak membranın bir miktar hidrofobikleştiği görülmektedir (Şekil 4.16). Bununla beraber aynı şekle göre bu deney şartlarında son sarım hızının artırılmasının temas açısını hemen hemen değiştirmedeği söylenebilir.



Şekil 4.16: Temas açısının son sarım hızına (take-up) bağlı olarak değişimi.

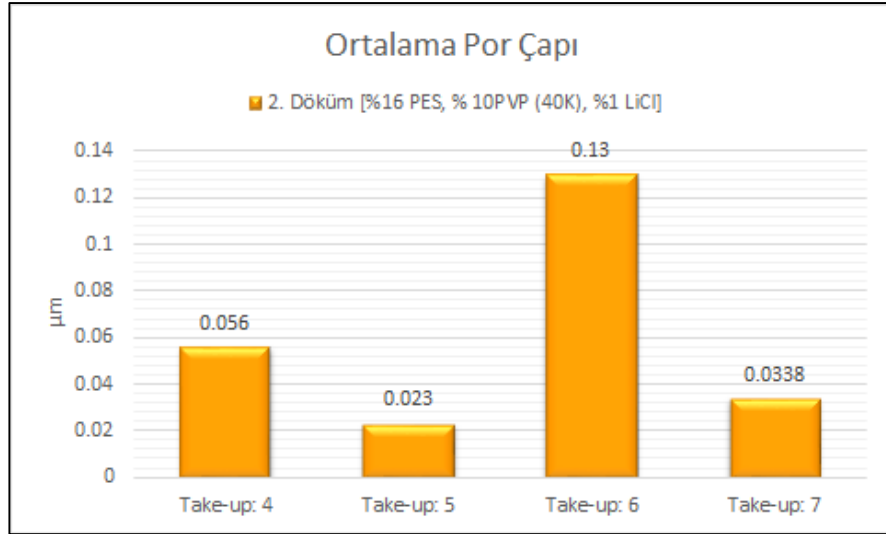
Üçüncü üretimdeki hollow fiber membranlarının temas açlarına bakılarak hidrofilik olduğu söylenebilir. Hava boşluğu mesafesinin artışı fiberin çevre şartlarına maruz kalma süresini artıracaktır. Ancak burada hava boşluğundaki 3 cm'lik değişimin membranın hidrofilik özelliğini fazla etkilemediği söylenebilir. Ancak LiCl' nin ağırlıkça %2 konsantrasyonuna (diğer işletme şartları sabit tutulduğunda 2-1 membranında %1 iken, 3-1 membranında %2'ye yükseltilmiştir) çıkarılmasının saf su akısını ciddi oranda düşürdüğü görülmektedir (Şekil 4.14 ve 4.15).



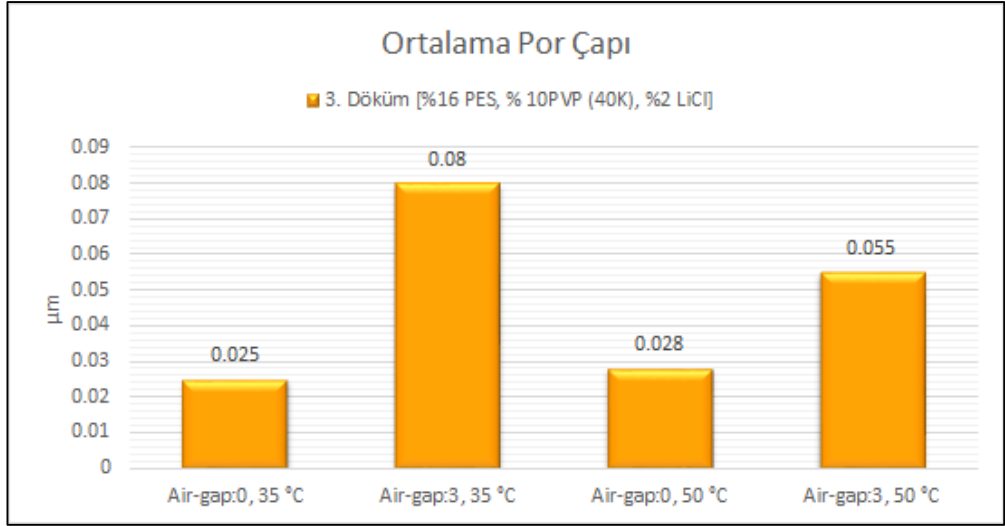
Şekil 4.17: Temas açısının hava boşluğu mesafesi ve banyo sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

#### 4.1.1.4. Por apı Analizleri

Membran ortalama por çap değerleri ikinci üretim membranları için Şekil 4.18’de, üçüncü üretim membranları için ise Şekil 4.19’ da gösterilmektedir. Akısı en yüksek olarak elde edilen 2-1 membranı 0.056 µm ortalama gözenek çapı ile ultrafiltrasyon gözenekliliğine yakın bir mikrofiltrasyon membranı olarak değerlendirilebilir. Bu gözenek çapıyla da ileri osmoz membranı destek tabakası olarak literatürde kullanılan membranlarla uyumludur [52]. Şekil 4.18’den de görülebileceği gibi bu deney şartlarında son sarım hızı ile ortalama por çapı arasında bir doğrusal ilişki bulunamamıştır. Benzer şekilde çalışmamızdaki deney şartlarında air-gap değerinin 3 cm’ye yükseltilmesi, koagülasyon sıcaklığı banyosunun 50 C’ye çıkarılması ve LiCl tuzu katkısının ağırlıkça yüzde konsantrasyonunun artırılması ile ikinci ve üçüncü membranlar arasındaki por çapı değişimlerinde doğrusal bir ilişki elde edilmemiştir.



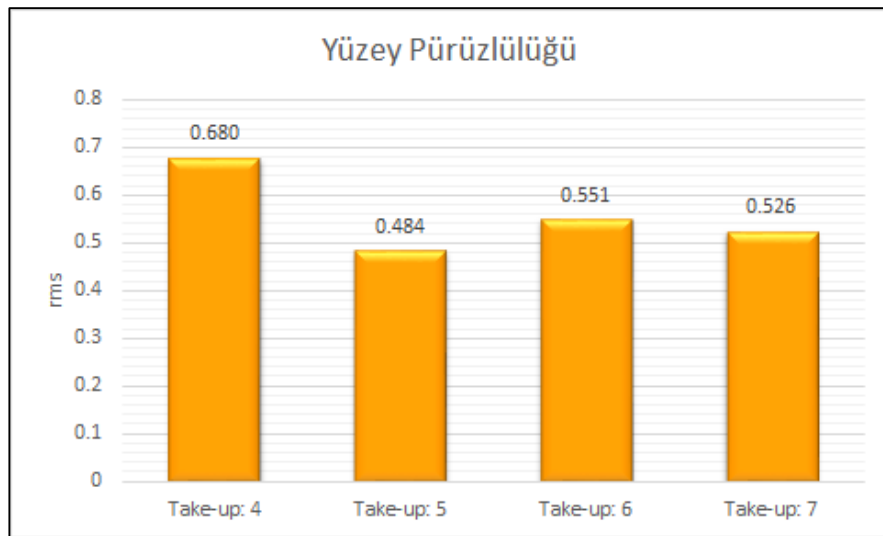
Şekil 4.18: 2. Döküm membranları ortalama por çapının son sarım (take-up) hızına bağlı olarak değişimi.



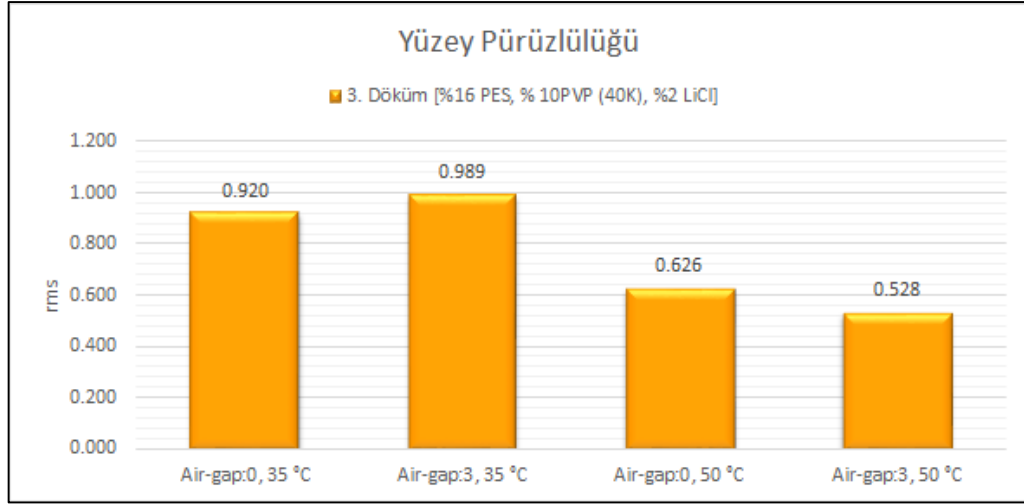
Şekil 4.19: 3. Döküm membranları ortalama por çapının hava boşluğu ve banyo sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

#### 4.1.1.5. Yüzey Pürüzlülüğü Analizleri

Yüzey pürüzlülüğü optik profilometre ile belirlenmiştir. Pürüzlülüğün yüksek olması veya membran yüzey morfolojisinin homojen dağılım göstermemesi ince film kaplama prosesini de olumsuz etkilemektedir. Şekil 4.20'den görülebileceği gibi bu deney şartlarında son sarım hızı ile yüzey pürüzlülüğü arasında bir doğrusal ilişki bulunmadığı söylenebilir.



Şekil 4.20: 2. Döküm membranları yüzey pürüzlülüğünün son sarım hızına bağlı olarak değişimi.

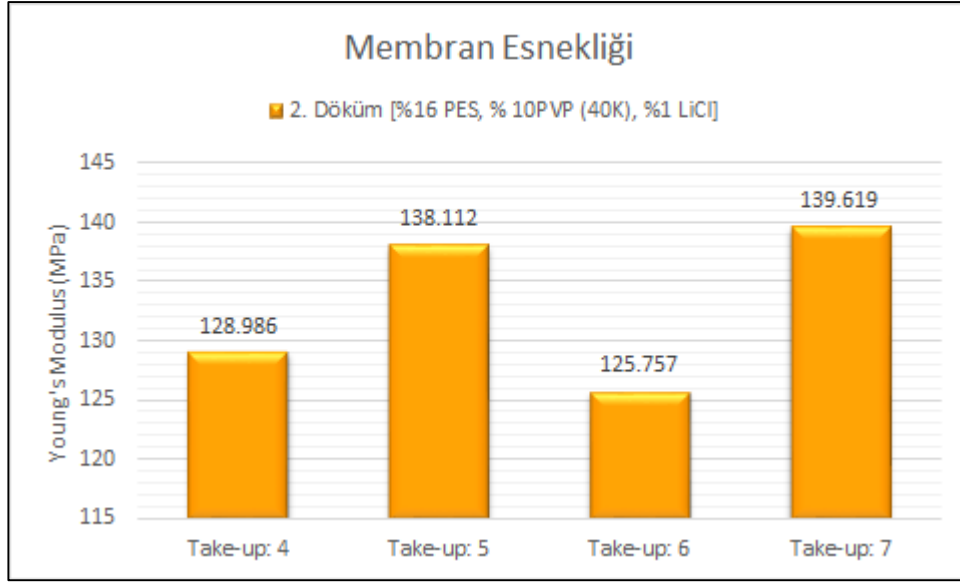


Şekil 4.21: 3. Döküm membranları yüzey pürüzlülüğünün hava boşluğu ve banyo sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

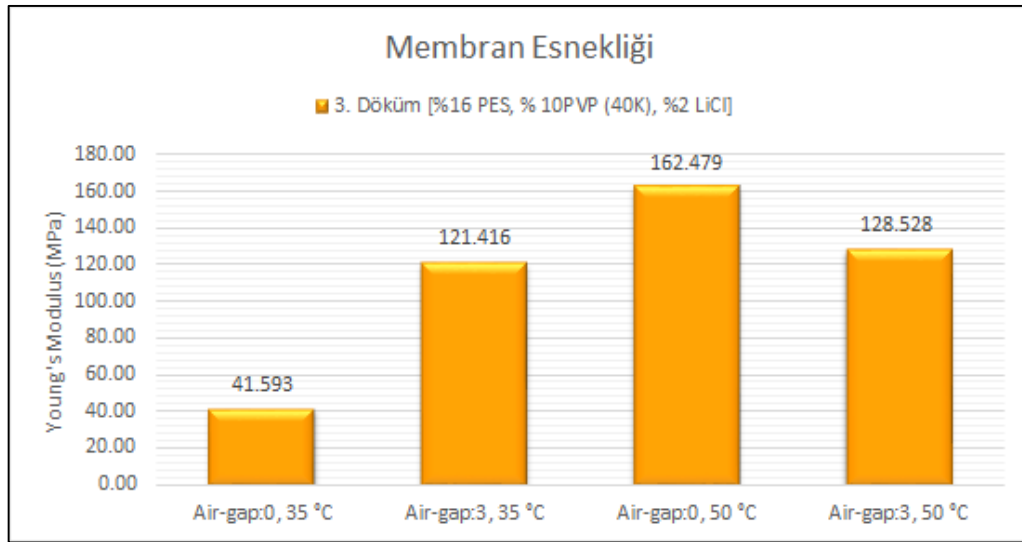
LiCl yüzdesi artırıldığında (üçüncü üretim membranları) temas açısı değerleri azalma ve yüzey pürüzlülüğü genel olarak artma göstermiştir. LiCl, membranları daha hidrofilik yapmaktadır. Bunun nedeninin pürüzlülüğün artmasıyla membran yüzey alanının artırmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Ancak yüzeyin ince film kaplanacağı düşünüldüğünde daha homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olan ikinci üretim membranları daha avantajlı gözükmemektedir.

#### 4.1.1.6. Mekanik Dayanım Analizleri

Membranların sertlik derecesini değerlendirebilmek amacı ile mekanik dayanım testleri yapılmıştır. Malzemenin sertlik derecesi ne kadar yüksekse elastisitesi o kadar düşüktür. Elastisite, membran uygulamalarının bazı noktalarında membranlara avantaj sağlarken dezavantajı da vardır. Mekanik dayanımı yüksek olan membranların basınç dayanımları da yüksektir. Ancak sert malzemelerin elastik özellikleri düşüktür. Sert malzemeler çekme kuvvetine karşı direnç gösteriyor olsalar bile kesme kuvvetlerine karşı dirençleri düşüktür. İkinci ve üçüncü üretim membranlarının Young Modülü değerleri Şekil 4.22 – 4.23'te verilmiştir. Grafiğe göre en esnek iki membran düşük Young Modülü değerleriyle 2-1 ve 2-3 membranıdır. Bu çalışma kapsamında son sarım hızı değişiminin membranın mekanik dayanımı üzerine doğrusal bir etkisi saptanmamıştır. Üçüncü membran üretiminde ise membran elastisiteyi 3-1 membranı hariç genelde düşüktür, en yüksek akı da bu membranında elde edilmiştir.



Şekil 4.22: 2. Döküm membranları mekanik dayanımının son sarım hızına bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.23: 3. Döküm membranları mekanik dayanımının son sarım hızına bağlı olarak değişimi.

#### 4.1.2. PVP (360K ve K90) Katkı Maddesi ile PES Membranı Üretimi

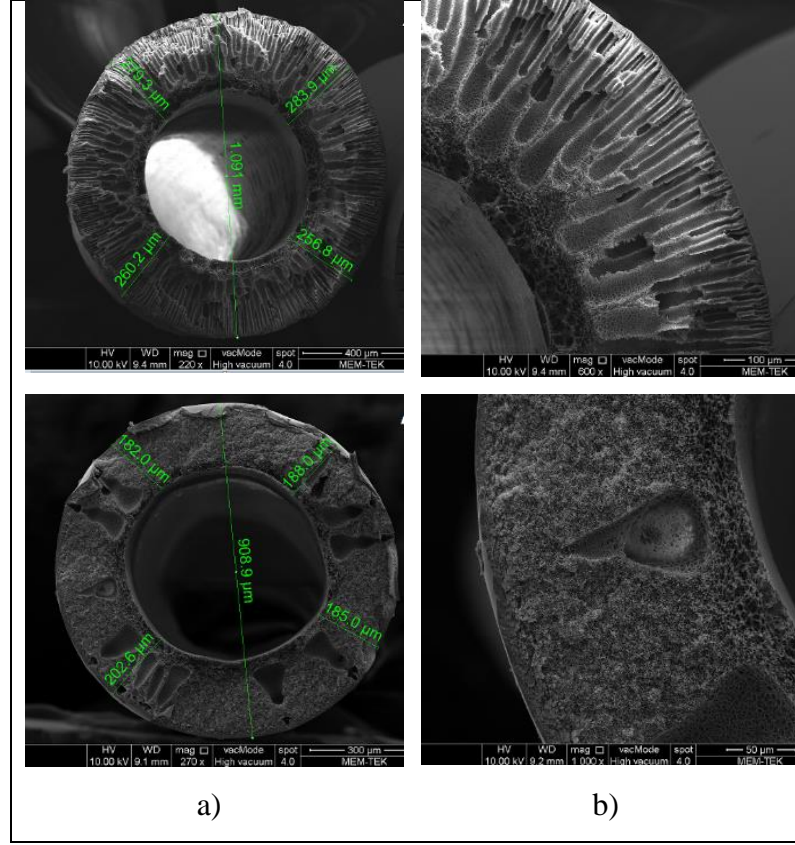
PVP gibi yüksek moleköl ağırlıklı eklentiler genellikle membranlarda makroboşluklar oluşturmak için kullanılan eklentilerdir [31]. Bu hidrofilik polimerlerin eklenmesi ile membranların geçirgenliğinin arttığı bildirilmektedir [30]. Ancak literatürde ileri osmoz membranlarında destek tabakası olarak kullanılan hollow fiber membranlarının et kalınlığının 100-200 µm civarında olduğu görülmektedir [52]. PVP moleköl ağırlığının artırılması hollow fiber membranının et



kalınlığını da artırmaktadır. Bu alışma kapsamında PVP farklı moleköl ağırlıklarının da membran destek tabakası optimizasyonuna etkilerinin göröllebilmesi için 4. Membran üretimi gerçekleştirilmiş ve şartları Tablo 4.4'te verilmiştir. Üretilen bu iki membranın SEM görüntüleri şekil 4.24'te gösterilmektedir. Özellikle 4-2 membranı çok yüksek moleköl ağırlığında PVP (PVP K90: 1000000 Da) katkısıyla üretildiğinden yüksek süngerimsi yapıya dönüşmüştür.

Tablo 4.4: Ağırlıkça %1 LiCl kullanılan PVP 360K ve K90 membran üretim şartları.

ÇÖZELTİ İÇERİĞİ	ÜRETİM şARTLARI		
	DURUM	4-1	4-2
% 16 PES % 10 PVP (360K veya 90K) % 1 LiCl % 73 NMP	özelti gönderim hızı	36	36
	İ Koagölün Hızı	18	18
	Outer	0	0
	1. Koagölasyon banyosundaki germe hızı	8.82	8.82
	2. Koagölasyon banyosundaki germe hızı	15	15
Viskozite: 10,11 Pa.Sec Sıcaklık: 31,5 °C veya Viskozite: 7,54 Pa.Sec Sıcaklık: 38,7 °C	Son Sarım Hızı (Take-up)	4	4
	Hava boşluğu (cm)	0	0
	Koagölün banyosu sıcaklığı (°C)	35	35



Şekil 4.24: 4. Üretim membranlarının SEM görüntüleri. Yukarıdan aşağı doğru 4-1 ve 4-2. a) kesit, b) kesit detayı.

PES + PVP + NMP ana polimerleriyle üretilen hollow fiber membranlarının toplu sonuçları Tablo 4.5’ te sunulmuştur. Buna göre sonraki adımda destek tabaka içerisine halloysit (HNT) eklenecek optimum membran (çözelti şartları) olarak 2-1 membranı seçilmiştir. 2-1 membranı yüksek permeabilitesi, düşük yüzey pürüzlülüğü ve uygun fiber et kalınlığı ile tercih edilmiştir. Bu membranın optimum değerlerine bakıldığında hava boşluğu bırakmamanın ve LiCl katkısının ağırlıkça %1 konsantrasyonda seçilmesinin uygun olduğuna karar verilmiştir. Yine son sarım hızının (take-up) yavaş olmasının membran performansını artırdığı görülmüştür.

#### 4.1.3. Halloysit Nanotüp Katkılı PES Membranı Üretimi

Bu bölümde morfolojileri optimize edilen hollow fiber membrana nanopartiküller ilave edilerek yüksek poroziteli, düşük temas açılı membranlar üretilmesi hedeflenmiştir. Literatürde halloysit nanopartikülleri içeren hollow fiber ileri osmoz membranları ile ilgili bir çalışma mevcut değildir. İnce film kaplama prosesinde kullanılan monomerler ve katkı maddeleri membran performansında

belirleyici olmaktadır. Bu aşamada aktif tabaka içeriğine halloysit nanopartikülü ilavesi denenmiştir. Literatürde halloysit içeren ince film kaplamalı İO membranı çalışması yoktur. Halloysitin hidrofilikliği artırması, iç konsantrasyon polarizasyonunu gidermesi ve akıyı arttırması hedeflenmektedir. Membranların yapılarına nanopartiküller katılarak performanslarında iyileştirmeler yapılabilmektedir.

Bu sebeple önceki bölümde üretimi anlatılan PES membranlarından optimum olarak belirlenen 2-1 membranı seçilerek destek tabaka içerisine HNT ilâvesi yapılmıştır. Yani deney şartları olarak 2-1 membranının hollow fiber üretim şartları uygulanmış, hazırlanan PES + PVP + NMP çözeltisinin ağırlıkça % 0.01-1 aralığında beş farklı membran üretilmiştir. HNT katkılı çözelti hazırlanması 3. Bölüm’de detaylarıyla verilmiştir. HNT konsantrasyonları ve karakterizasyon sonuçları Tablo 4.6’da sunulmuştur. Bu beş HNT’li membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.25 ’te gösterilmiştir.

Tablo 4.5: PES polimeri ile üretilen hollow fiber membran destek tabakası karakterizasyonunun tüm sonuçları.

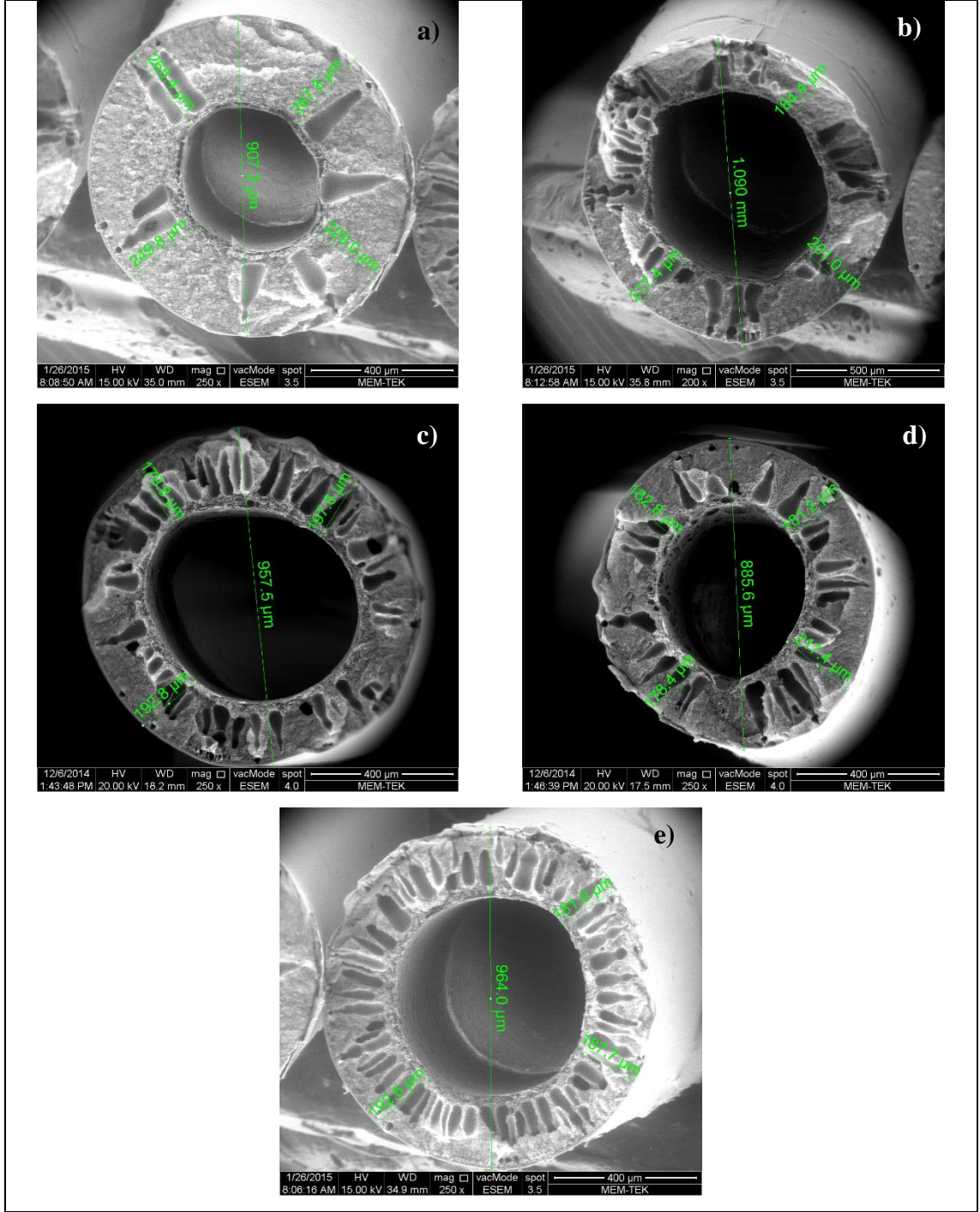
<i>Parametreler/Membran Üretim Kodları</i>	1-1	<b>2 - 1</b>	2 - 2	2 - 3	2 - 4	3 - 1	3 - 2	3 - 3	3-4	4-1	4-2
Permeabilite (L/m <sup>2</sup> .saat.bar)	407	<b>703</b>	529	221	81	205	49	90	63	143	262
Temas Açısı	80.04	<b>98.02</b>	87.55	83.31	84.99	85.96	74.32	74.70	74.12	90.75	81.54
Ortalama Por Çapı (µm)	0.09	<b>0.06</b>	0.02	0.04	0.03	0.03	0.08	0.03	0.06	0.09	Ölçülemedi.
Young Modülü (Mpa)	36.12	<b>34.91</b>	32.25	34.53	31.44	10.40	30.35	40.62	32.13	33.92	29.25
Uzama Katsayısı (%)	7.415	<b>6.350</b>	7.333	5.657	6.112	8.027	7.180	4.795	6.963	7.010	11.313
Kopma Noktasında Uyg. Kuv. (N/mm <sup>2</sup> )	3.481	<b>2.550</b>	2.928	2.051	1.976	1.074	3.225	1.983	2.598	2.830	5.178
Pürüzlülük (rms)	0.485	<b>0.526</b>	0.68	1.103	0.551	0.92	0.989	0.626	0.528	0.617	0.403
Fiber çapı (mm)	1.086	<b>1.047</b>	1.182	1.386	1.318	1.175	1.091	1.287	1.248	1.091	0.909
Et Kalınlığı (µm)	223	<b>209</b>	227	228	264	276	267	298	271	270	189

Tablo 4.6: HNT katkılı PES polimeri ile üretilen hollow fiber membran destek tabakası karakterizasyonunun toplu sonuçları.

İşletme Parametreleri ve HNT Yüzdeleri	%0,01	%0,05	%0,1	%0,5	%1
Permeabilite (L/m <sup>2</sup> .saat.bar)	369	609	245	178	338
Temas Açısı	65.04	73.62	83.52	77.92	85.74
Ortalama Por Çapı (µm)	0.029	0.150	0.094	0.043	0.082
Young Modülü (Mpa)	28.12	61.86	29.74	10.13	41.04
Uzama Katsayısı (%)	8.60	5.07	14.13	17.30	8.28
Kopma Noktasında Uyg. Kuv. (N/mm <sup>2</sup> )	3.28	4.63	4.45	5.15	3.19
Pürüzlülük (rms)	0.057	0.322	0.079	0.873	0.44
Dış Kalınlık (mm)	0.907	1.090	0.958	0.886	0.964
Et Kalınlığı (mm)	0.226	0.207	0.254	0.184	0.193

SEM görüntülerinden görülebileceği gibi, HNT ilavesi hemen hemen bütün konsantrasyonlarında membranın parmaklı yapısını süngerimsi yapıya çevirmiştir. Tablo 4.5'te yer alan HNT'siz optimum (2-1) membranı ile maksimum akı elde edilen HNT'li membranın (%0.05 katkılı) mukayesesinde aşağıdaki sonuçlar maddeler halinde söylenebilir:

- HNT ilavesi temas açısını düşürmüştür, yani hidrofilisiteyi artırmıştır.
- HNT katkısı ortalama por çapını artırmıştır. 150 nm'lik ortalama por çapı literatürde kullanılan ileri osmoz membran destek tabakalarıyla karşılaştırıldığında oldukça yüksektir.
- HNT katkısı membranın mekanik dayanımını artırmıştır.



Şekil 4.25: Halloysit katkılı PES hollow fiber membranlarına ait SEM görüntüleri. a) %0.01 HNT, b) %0.05 HNT, c) %0.1 HNT, d) %0.5 HNT ve e) %1 HNT katkılı.

Yine Tablo 4.5’ te yer alan HNT’siz optimum (2-1) membranı ile optimum olarak seçilen HNT’li membranın (0.01 katkılı) mukayesesinde aşağıdaki sonuçlar ve optimum olarak seçilme nedeni maddeler halinde söylenebilir:

- HNT'li membranlar arasında en hidrofilik olanıdır. İleri osmoz membranında kullanılacak destek tabakanın hidrofilitesi arttıkça iç konsantrasyon polarizasyonu da düşmekte ve akı artmaktadır.
- HNT'li membranlar arasında en düşük por çaplı ve literatüre göre uygun bir destek tabakası permeabilitesine sahiptir. Çünkü UF veya UF-MF arası por büyüklüğüne sahip membranların ince film kaplanması neticesinde filmin oluşturduğu direnç akıyı azaltmaktadır.
- Membranın elastisitesini artırmıştır.
- Yüzey pürüzlülüğünü düşürmüştür. İnce film kaplama prosesinde destek tabakanın homojen ve düşük pürüzlülüğe sahip bir yüzey olması istenmektedir.

Tablo 4.7: Çeşitli konsantrasyonlarda HNT katkılı ve HNT'siz PES polimeri ile üretilen hollow fiber membran destek tabakalarının karakterizasyonlarının mukayesesi.

Parametreler/ Membran Üretim Kodları	HNT'siz PES Membranı	% 0.05 HNT'li PES Membranı (Akısı en yüksek olan)	% 0.01 HNT'li PES Membranı (Optimum olarak seçilen)
Permeabilite (L/m <sup>2</sup> .saat.bar)	703	609	369
Temas Açısı	<b>98.02</b>	73.62	<b>65.04</b>
Ortalama Por Çapı (µm)	<b>0.060</b>	0.150	<b>0.029</b>
Young Modülü (Mpa)	<b>34.91</b>	61.86	<b>28.12</b>
Uzama Katsayısı (%)	6.35	5.07	8.60
Kopma Noktasında Uyg. Kuv. (N/mm <sup>2</sup> )	2.55	4.63	3.28
Pürüzlülük (rms)	<b>0.526</b>	<b>0.322</b>	<b>0.057</b>
Fiber çapı (mm)	1.047	1.090	0.907
Et Kalınlığı (µm)	209	0.207	0.226

Çalışmada üretilen HNT'li membranlardan %0.01 konsantrasyonunda olanı optimum olarak seçilmiş ve HNT'siz olanlardan seçilen 2-1 membranı ile birlikte ince film kaplanarak ileri osmoz düzeneğinde test edilmişlerdir. Tuz tutunumunun çok düşük ve ters tuz akısının çok yüksek olması sebebiyle PSf polimeri ile tekrar hollow

fiber membranı üretilmiş, buradan da optimum destek tabaka membranı seçilerek tekrardan HNT katkısı ile membran üretimi gerçekleştirilmiştir.

## **4.2. Polisülfon (PSf) Destek Tabakası Üretim Sonuçları**

Polisülfon sentetik bir polimer olup, PES'e benzer şekilde uygun kimyasal ve mekanik direnci sayesinde membran üretimi uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca bir çok endüstriyel solventlere karşı da stabil direnç göstermektedir. Polisülfon ilk defa 1966'da Udel ticari ismiyle piyasada kullanılmaya başlanmıştır. Membran araştırmalarında özellikle TFC membranlarında destek tabaka olarak çoğunlukla tercih edilen bir polimerdir.

Bu çalışmada PSf polimer çözeltisi ile 2 ayrı üretim gerçekleştirilmiştir. Her üretimde proses şartlarının değiştirildiği 10 farklı durum oluşturulmuştur. Birinci üretimde membranlar 1-1'den 1-10'a kadar kodlanmış ve proses parametreleri Tablo 4.8'de verilmiştir. Değişken parametreler kalın punto ile belirtilmiştir.

Birinci üretimden her bir duruma ait karakterizasyon sonuçları ise Tablo 4.9'da gösterilmektedir. Bu tabloda yer alan her bir durum membranına ince film kaplama yapılmış ve ileri osmoz düzeneğinde test edilmiştir. 1. üretimden 5, 6 ve 10. durum membranlarında su akısı, ters tuz akısından daha yüksek elde edilmiştir. Sonuçlar, sonraki 4. bölümde sunulmuştur. En yüksek permeabilite ve en düşük ters tuz akısını ortaya çıkaran hollow fiber destek tabaka membranı, 10. durumda elde edildiğinden (Tablo 4.9) PSf polimeriyle ikinci bir membran üretimi yapılmış, yani 1-10 membranı modifiye edilmiştir. 1-10 membranına ait SEM görüntüleri Şekil 4.26'da verilmiştir. Böylece 2. üretimde de 10 durum oluşturulmuştur. Membranlar 2-1'den 2-10'a kadar kodlanmıştır. İkinci üretimin deney şartları Tablo 4.11'de gösterilmiş, değişken parametreler kalın punto ile belirtilmiştir.

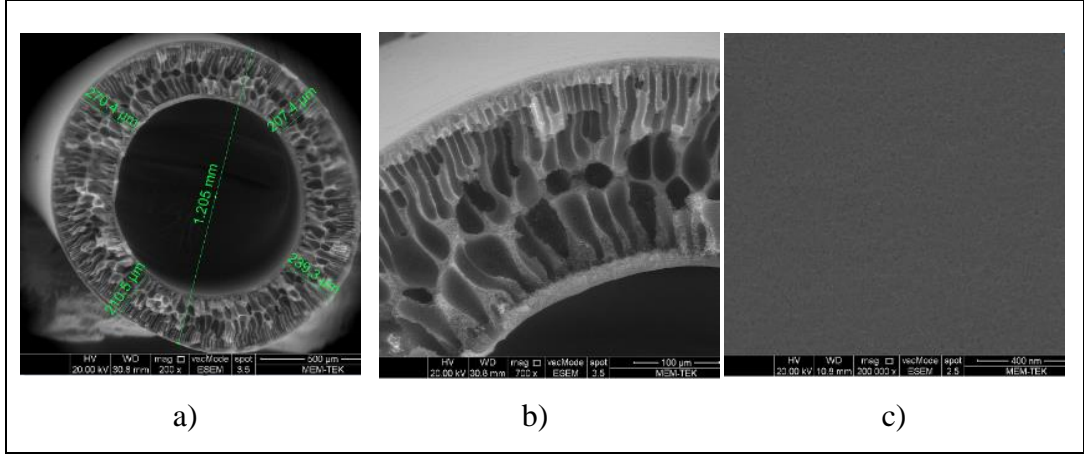


Tablo 4.8: PSf hollow fiber membranı 1. üretim şartları.

ÇÖZELTİ İÇERİĞİ	ÜRETİM ŞARTLARI										
	DURUM	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
% 16 PSf % 10 PVP	Çözelti gönderim hızı	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	İç koagülan hızı	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>24</b>	<b>36</b>
	Outer	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
% 74 NMP	1. germe hızı	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82
	2. germe hızı	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Viskozite: 2,86 Pa.Sn Sıcaklık 26,3 °C	Son sarım hızı (Take-up)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	Hava boşluğu (cm)	<b>0</b>	<b>2.5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>0</b>	<b>2.5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
	Koagülan banyosu sıc. (°C)	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>35</b>

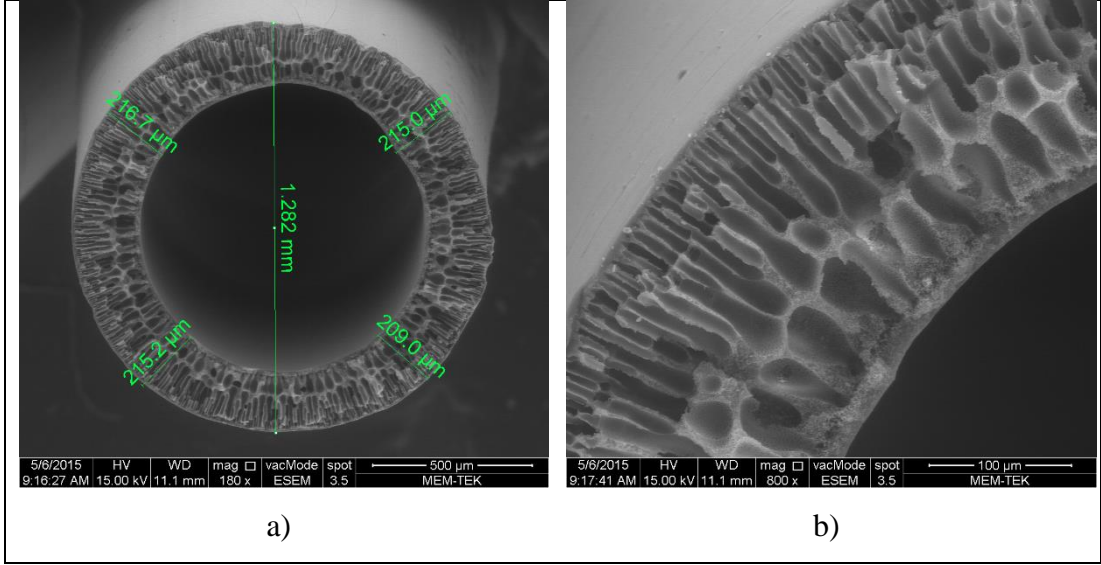
Tablo 4.9: PSf polimeri ile üretilen 1. üretim hollow fiber membran destek tabakası karakterizasyonunun toplu sonuçları.

<b>Parametre:/Membran Kodu</b>	<b>1-1</b>	<b>1-2</b>	<b>1-3</b>	<b>1-4</b>	<b>1-5</b>	<b>1-6</b>	<b>1-7</b>	<b>1-8</b>	<b>1-9</b>	<b>1-10</b>
Permeabilite (L/m <sup>2</sup> .saat.bar)	36	39	25	19	25	38	23	18	57	<b>190</b>
Temas Açısı	86	84	83	77	84	85	80	80	83	<b>81</b>
Ortalama Por Çapı (µm)	0.047	0.046	0.039	0.044	0.068	0.062	0.057	0.046	0.085	<b>0.082</b>
Young Modülü (MPa)	39	27	30	33	28	29	27	24	26	<b>32</b>
Uzama Katsayısı (%)	6.66	5.87	5.91	5.88	5.77	6.20	5.94	9.23	6.36	<b>5.94</b>
Kopma Noktasında Uyg. Kuv. (N/mm <sup>2</sup> )	3.08	3.02	2.94	3.13	2.60	2.78	2.91	3.20	2.88	<b>2.73</b>
Pürüzlülük (rms)	0.66	0.97	0.39	0.19	0.17	0.18	0.15	0.17	0.23	<b>0.17</b>
Dış Kalınlık (mm)	1.069	1.050	1.044	1.044	1.090	1.057	1.054	1.026	1.084	<b>1.194</b>
Et Kalınlığı (µm)	0.264	0.249	0.239	0.245	0.270	0.254	0.256	0.250	0.243	<b>0.207</b>



Şekil 4.26: 1-10 PSf membranına ait SEM görüntüleri. a) Kesit, b) Kesit detayı, c) Yüzey.

İkinci üretimin karakterizasyonunun toplu sonuçları da Tablo 4.12’de verilmiştir. Bu üretimdeki membranların hepsine ince film kaplama uygulanmamıştır. SEM görüntüleri de dikkate alınarak parmaklı ve iğnemsî yapısı en belirgin olan ve tabloya göre en hidrofilik durum olan 2-3 membranı seçilmiş ve ince film kaplama optimizasyonu bu membran üzerinden yürütülmüştür. 2-3 membranına ait SEM görüntüleri Şekil 4.27’de verilmiştir. Ayrıca seçilen PSf 2-3 membranına farklı konsantrasyonlarda HNT ilave ederek hollow fiber destek tabakası membran üretimleri yapılmıştır.



Şekil 4.27: PSf 2-3 membranına ait SEM görüntüleri. a) Kesit , b) Kesit detayı.

Tablo 4.10: PSf hollow fiber membranı 2. üretim şartları.

ÇÖZELTİ İÇERİĞİ	ÜRETİM ŞARTLARI										
	DURUM	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
% 16 PSf % 10 PVP	Çözelti gönderim hızı	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	İç koagülan hızı	<b>36</b>	<b>36</b>	<b>42</b>	<b>42</b>	<b>42</b>	<b>36</b>	<b>36</b>	<b>36</b>	<b>42</b>	<b>42</b>
	Outer	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
% 74 NMP	1. germe hızı	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82	8.82
	2. germe hızı	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Viskozite: 2,86 Pa.Sn Sıcaklık 26,3 °C	Son sarım hızı (Take-up)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	Hava boşluğu (cm)	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>10</b>
	Koagülan banyosu sıc. (°C)	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>35</b>

Tablo 4.11: PSf polimeri ile üretilen 2. üretim hollow fiber membran destek tabakası karakterizasyonunun toplu sonuçları.

<b>Parametre:/Membran Kodu</b>	<b>2-1</b>	<b>2-2</b>	<b>2-3</b>	<b>2-4</b>	<b>2-5</b>	<b>2-6</b>	<b>2-7</b>	<b>2-8</b>	<b>2-9</b>	<b>2-10</b>
Permeabilite (L/m <sup>2</sup> .saat.bar)	328	327	316	321	274	348	336	225	269	244
Temas Açısı	81	75	73	76	77	82	80	74	77	77
Ortalama Por Çapı (µm)	0.2	0.1	0.13	0.25	0.1	0.09	0.105	0.087	0.095	0.15
Young Modülü (MPa)	20.00	31.75	31.02	35.80	32.85	27.84	36.32	27.09	33.15	0.12
Uzama Katsayısı (%)	9.76	6.00	5.72	6.19	5.70	6.66	4.80	6.45	5.25	4.76
Kopma Noktasında Uyg. Kuv. (N/mm <sup>2</sup> )	2.42	2.67	2.87	3.23	2.81	2.84	2.32	2.56	2.30	1.95
Pürüzlülük (rms)	0.39	0.37	0.30	0.18	0.35	0.20	0.25	0.24	0.28	0.25
Dış Kalınlık (mm)	1.13	1.167	1.175	1.16	1.203	1.151	1.194	1.178	1.18	1.181
Et Kalınlığı (µm)	0.237	0.213	0.191	0.192	0.191	0.189	0.208	0.222	0.197	0.224

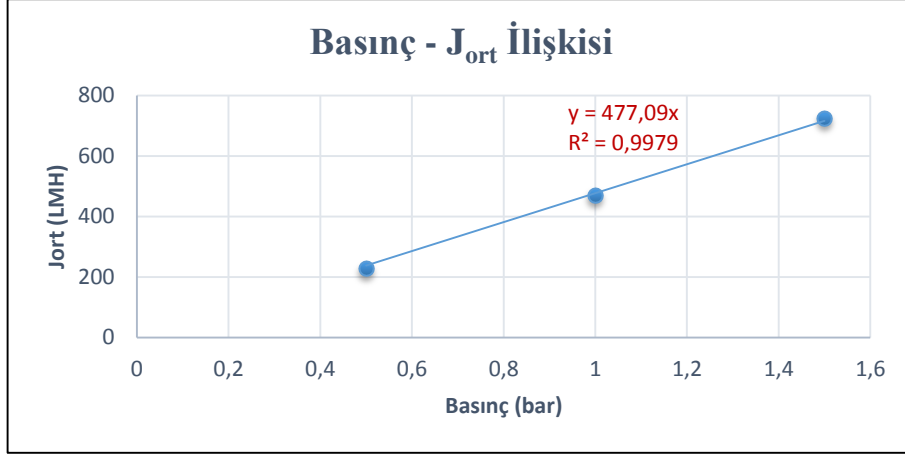
#### 4.2.1. Halloysit Nanotüp Katkılı PSf Membranı Üretimi

Halloysit katkıli PSf hollow fiber membran üretiminde saf su akısı, membran kalınlığı ve İFK' dan sonra en az ters tuz akısına sahip membran 2-3 olmasına rağmen, 2-3 membranına yakın özellikte olan 2-6 membranının üretim şartlarında da HNT katkıli PSf membranı üretilmiştir. Dolayısıyla %0.01 ve 0.05 HNT katkıli PSf hollow fiber membranları hem 2-3 hem de 2-6 üretim şartlarında denenmiştir. HNT katkıli PSf hollow fiber membran döküm bilgileri ile optimize edilen saf PSf membran döküm bilgileri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.12' de verilmiştir.

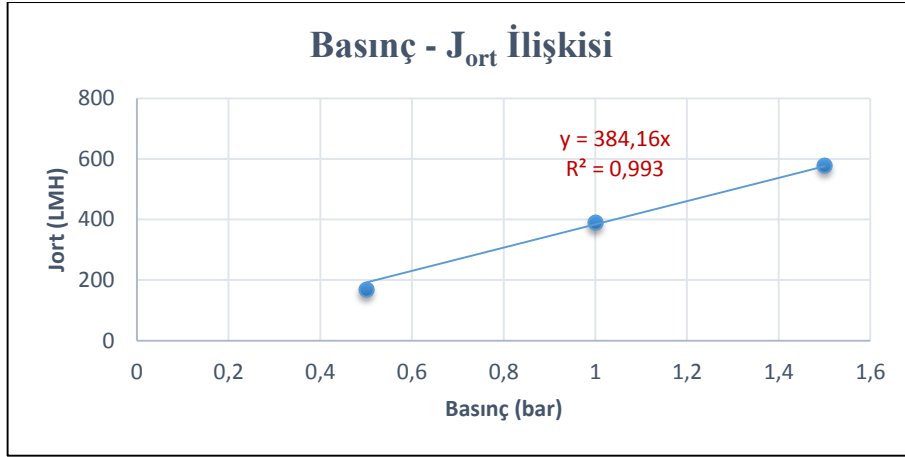
Tablo 4.12: HNT katkıli ve HNT' siz PSf membranı üretim şartları.

	Saf PSf		HNT 0,01 (%)		HNT 0,05 (%)	
	2-3	2-6	1	2	1	2
Çözelti gönderim hızı	36	36	<b>36</b>	36	36	36
İç koagülan hızı	42	36	<b>42</b>	36	42	36
Dış koagülan hızı	0	0	<b>0</b>	0	0	0
1. germe hızı	8,82	8,82	<b>8,82</b>	8,82	8,82	8,82
2. germe hızı	15	15	<b>15</b>	15	15	15
Son sarım hızı (Take-up)	7	7	<b>7</b>	7	7	7
Hava boşluğu (cm)	15	20	<b>15</b>	20	15	20
Koagülan banyosu sic. (°C)	25	25	<b>25</b>	25	25	25

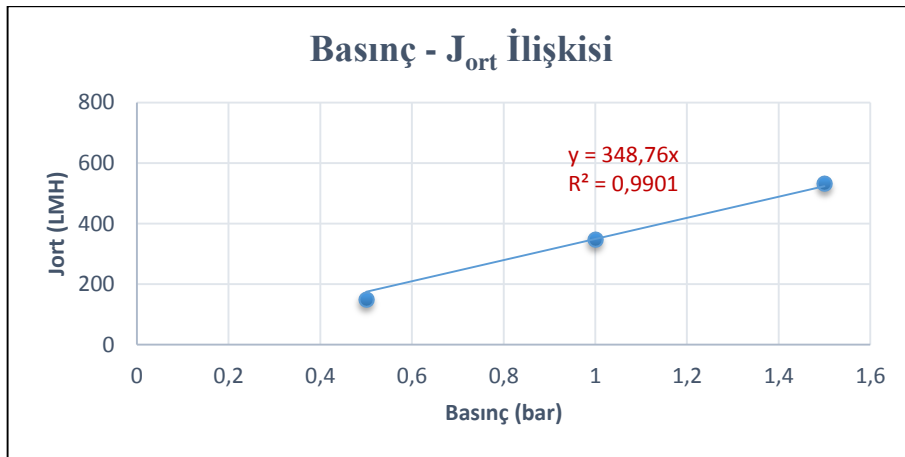
Tablo 4.12'de döküm şartları verilen membranlar ile 0.5, 1 ve 1.5 bar basınç altında dıştan içe saf su süzölmüş ve akı-basınç değişimleri Şekil 4.28 – 4.31'de gösterilmiştir. 0.01 HNT katkıli (%16 PSf + %10 PVP (K30) + %0,01 HNT + %73,99 NMP) membran ile en yüksek saf su akısı elde edilmiştir. Her durum için hesaplanan permeabiliteler Şekil 4.32'de gösterilmektedir. Diğer karakterizasyon sonuçları da Tablo 4.13' te sunulmuştur.



Şekil 4.28: PSf HNT 0.01 – 1 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.

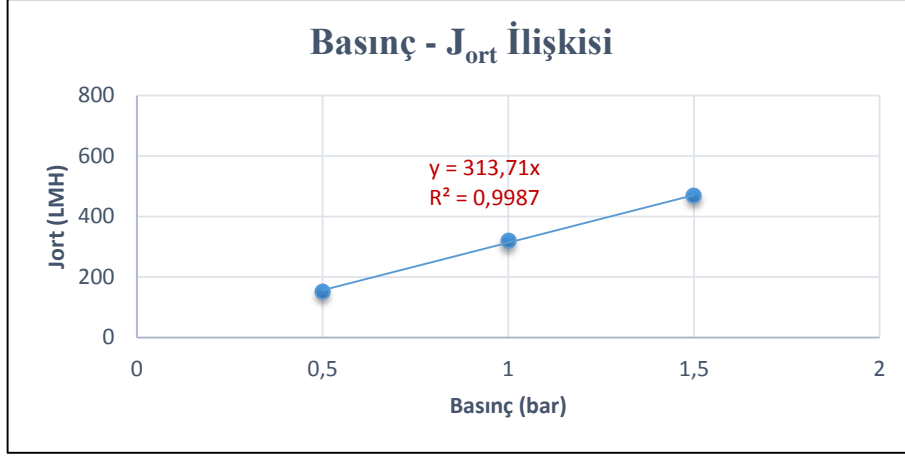


Şekil 4.29: PSf HNT 0.01 – 2 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.

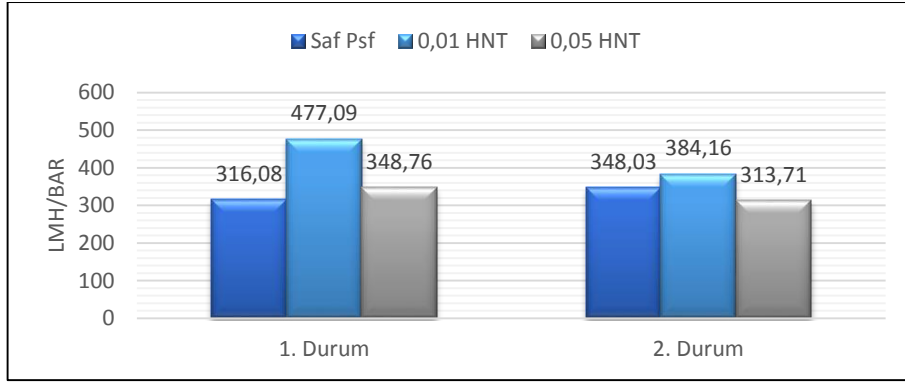


Şekil 4.30: PSf HNT 0.05 – 1 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.





Şekil 4.31: PSf HNT 0.05 – 2 membranının farklı basınçlarda geçirgenlik değerleri.



Şekil 4.32: Saf PSf ve HNT katkılı PSf membranları için permeabilite sonuçları.

Bu çalışmalar sonucunda, permeabilitesi en yüksek ve pürüzlülük değeri en düşük olan HNT 0.01 membranının 1. durum üretimi (PSf 2-3 üretim şartları ile aynı) optimum destek tabakası olarak seçilmiş ve destek tabakası HNT katkılı olan ileri osmoz membran üretim çalışmaları, bu membran üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.13: Saf PSf ve HNT katkılı PSf hollow fiber membran destek tabakası karakterizasyonunun toplu sonuçları.

Durum	HNT'siz PSf		% 0,01 HNT		% 0,05 HNT	
	1	2	1	2	1	2
Permeabilite (L/m <sup>2</sup> .saat.bar)	316,08	348,03	<b>477,09</b>	384,16	348,76	313,71
Temas Açısı	72,66	81,9	<b>82,08</b>	82,35	83,58	85,92
Ortalama Por Çapı (µm)	0,13	0,09	<b>0,132</b>	0,088	0,085	0,095
Young Modülü (Mpa)	31,022	27,835	<b>24,465</b>	34,278	39,088	34,693
Uzama Katsayısı (%)	5,717	6,658	<b>7,399</b>	7,145	5,59	7,762
Kopma Noktasında Uyg. Kuv. (N/mm <sup>2</sup> )	2,869	2,839	<b>2,754</b>	3,085	2,6	2,819
Pürüzlülük (rms)	0,296	0,2	<b>0,293</b>	0,581	0,453	0,299
Dış Kalınlık (mm)	1,175	1,151	<b>1,208</b>	1,088	1,092	1,178
Et Kalınlığı (mm)	0,191	0,189	<b>0,186</b>	0,202	0,214	0,217

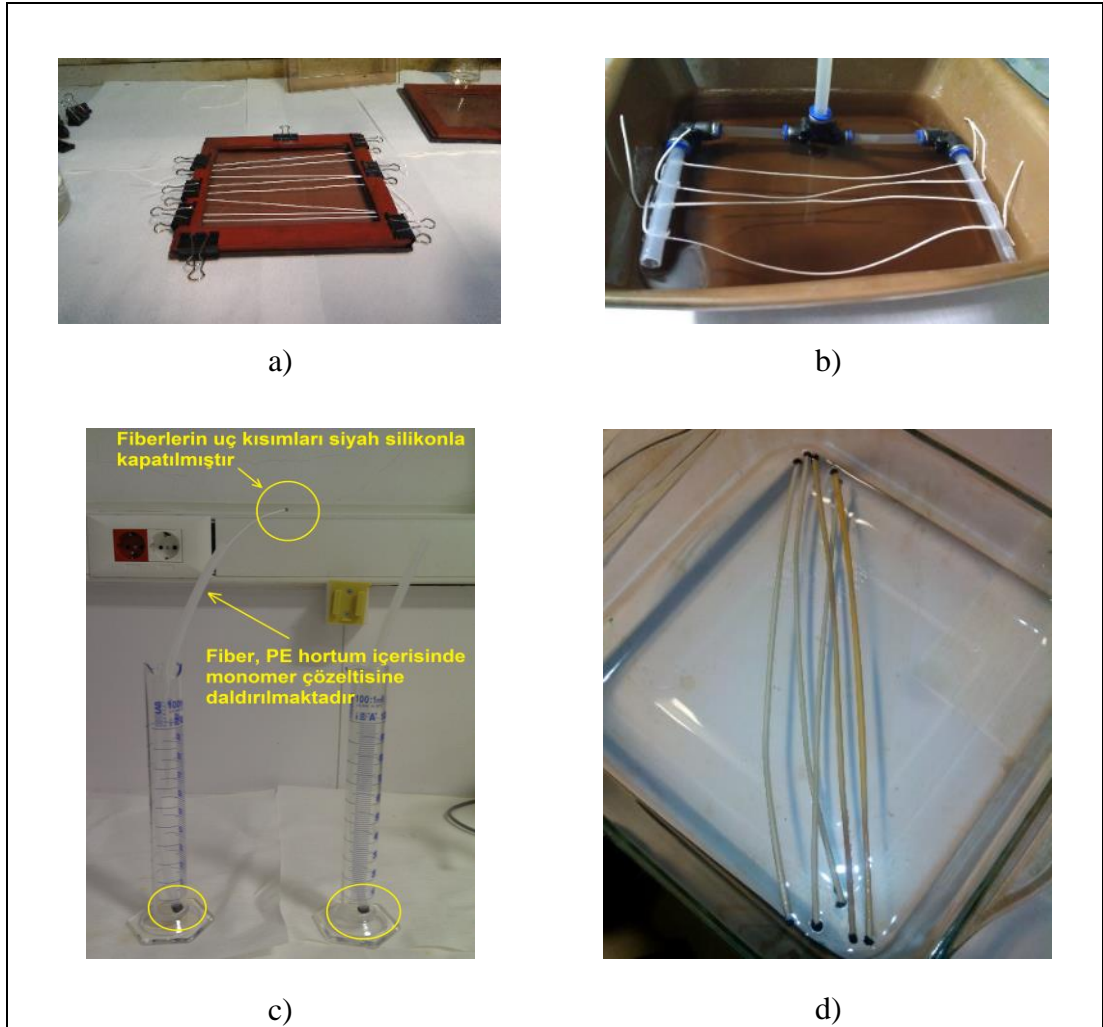
### 4.3. İleri Osmoz Membran Üretimi ve Modül Tasarımı

PSf polimerinden üretilen hollow fiber membranları literatürde yaygın olarak kullanılan ve bu tezin üçüncü bölümünde detayları verilen ara yüzey polimerizasyonu yöntemine göre ince film kaplanmıştır. Kaplanan destek tabaka membran türünün fiziksel yapı olarak düz tabaka (flat-sheet) membranlardan farklı olduğundan kaplama prosesi de farklı olmaktadır. Fiberin yüzeyinin her bir monomerle tam olarak ıslatılması gerekmektedir.

Polisülfon tabakanın üzerine poliamid aktif tabakanın hazırlanması esnasında polisülfon tabakanın amin çözeltisi içerisine daldırıldıktan sonraki durumu poliamid tabakanın düzgün bir şekilde oluşması açısından çok önemlidir. Kırılğan ve sabit olmayan, dağılan bir PA tabakası oluşmaması için PSf tabakanın MPD içerisine daldırıldıktan hemen sonra çıkarılıp TMC içerisine daldırılmaması, bu daldırma işleminin de optimize edilmesi gerekmektedir. Membran MPD çözeltisi ile optimum bir şekilde doyurulduğunda, MPD çözeltisi PSf destek üzerinde çok ince bir şekilde bulunacak ve sadece bu yüzeyde TMC ile reaksiyona girip PA tabaka oluşturacaktır.

Bu nedenle fiberin her bir monomerde bekletme süresinden monomerin konsantrasyonuna kadar bir dizi parametrenin optimize edilmesi gerekmektedir. Burada zamandan kazanmak için literatürde yaygın kullanılan çözelti konsantrasyonları ile ince film kaplama prosesine başlanmış, laboratuvar ölçekli ileri osmoz düzeneğinde kaplanmış ve membranın test edilmesi sonucuna göre kaplama veya son işlem (post-treatment) parametreleri değiştirilmiştir.

Her bir fiber tek tek monomer çözeltilerine daldırılarak ıslatılmıştır. Kaplama prosesine ait bazı denemeler Şekil 4.33'te sunulmuştur.

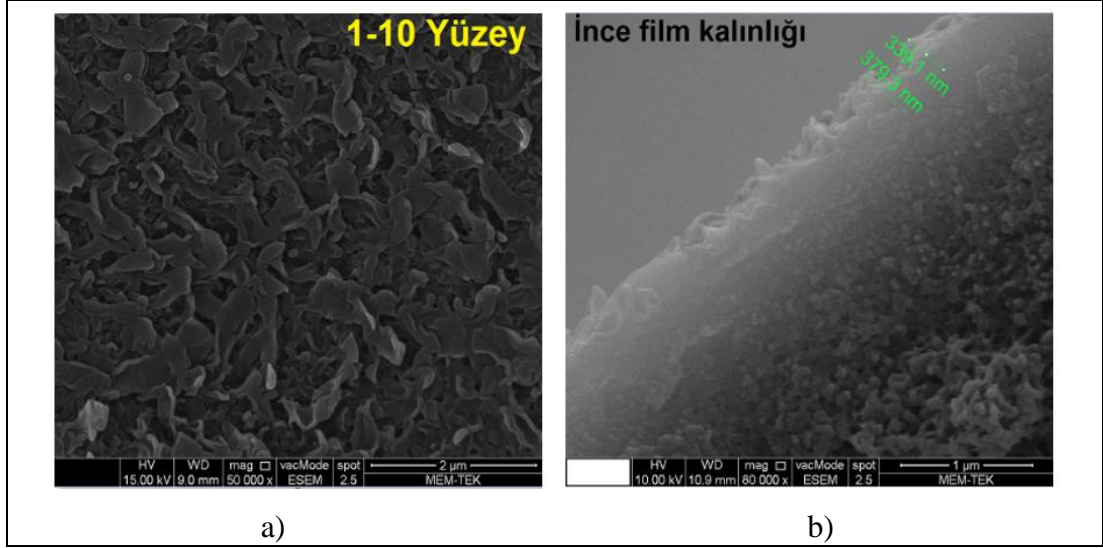


Şekil 4.33: Fiberlerin ince film kaplama denemelerine ait bazı fotoğraflar. a) ve b) Fiberleri düz bir çözelti haznesinde kaplama denemeleri, c) Fiberi tübüler bir hazne içerisinde kaplama denemeleri, d) Kaplama sonrası saf suda bekleyen membranlar.

İki üretim yapılan PSf membranlarının birinci dökümündeki membranların tamamı ince film kaplanmaya çalışılmış ve ileri osmoz düzeneğinde test edilmiştir. Bu membranlardan sadece 1-6 ve 1-10 membranları literatürle uyumlu su ve ters tuz akısı performansı sergilemiş, diğer membranlar daha yüksek oranlarda ters tuz akısı açığa çıkarmış ve tuz tutunum yüzdesi değerleri de düşük olmuştur. 1-10 membranının ince film kaplanmış SEM görüntüleri Şekil 4.34'te gösterilmektedir. En küçük  $J_s/J_w$  değerine (0.24) sahip 1-10 membranı (en iyi performans gösteren ileri osmoz membranı) 2. PSf membranı üretiminde optimize edilmeye çalışılmış, buradan seçilen 2-3 membranının da ince film kaplama şartlarının optimize edilmesiyle  $J_s/J_w$  değeri (0.1)'e düşürülmüştür. İnce film kaplama şartları PSf 1. üretim membranlarının hepsi için aynı seçilmiştir (Tablo 4.14). Bu tabloda belirtilen ince film kaplama şartlarına göre elde edilen PSf hollow fiber destekli ileri osmoz membranlarının laboratuvar ölçekli ileri osmoz düzeneğinde test edilmesiyle elde edilen ve (3.5), (3.7) ve (3.8) denklemlerine göre hesaplanan su akısı ( $J_w$ ), ters tuz akısı ( $J_s$ ) ve  $J_s/J_w$  değerlerinin gösterildiği grafikler sırasıyla aşağıda verilmiştir. Bütün denemelerde çekme çözeltisi olarak 0.5 M NaCl kullanılırken düzenekte kullanılan eşdeğer peristaltik pompalardan çekme çözeltisi için kullanılanı 7 rpm'e, besleme çözeltisi için kullanılanı ise 161 rpm'e ayarlanmıştır. Her bir deneme için düzeneğe 3 saat işletilmiş, veriler 15 dakikada bir toplanmıştır. Hesaplama için kullanılan (3.5), (3.7) ve (3.8) denklemlerindeki parametrelerin hesaplanması için çekme çözeltisinin tartımını almak üzere bir analitik terazi ve besleme çözeltisinin iletkenliğini ölçmek için de bir iletkenlik ölçer kullanılmıştır. İşletme sonundaki su akısı, ters tuz akısı, ortalama tuz tutunumu ve literatürde ileri osmoz membranlarının performans kriterlerinden biri olan  $J_s/J_w$  (su akısı/ters tuz akısı) değerleri Tablo 4.15'te verilmiştir.

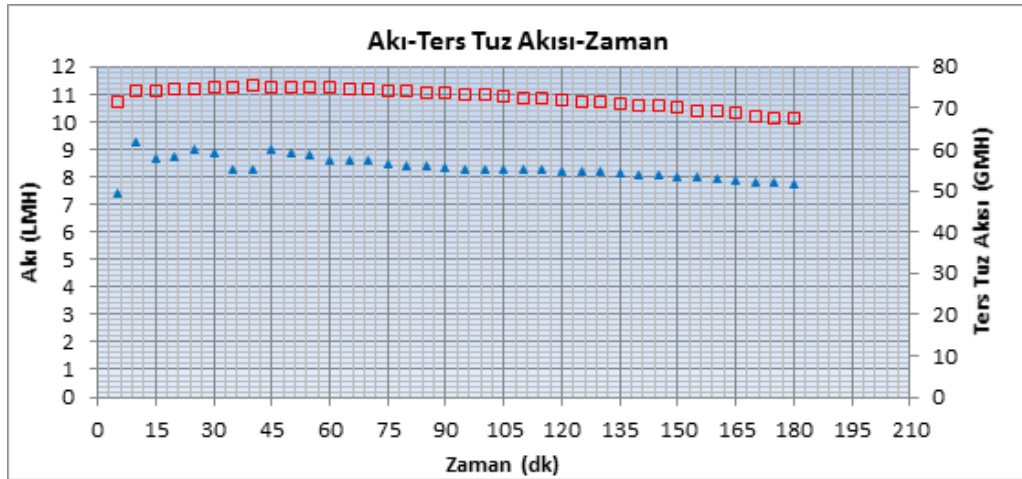
Tablo 4.14: Hollow fiber destek tabakalı membranın ince film kaplama prosesinde kullanılan parametreler ve deney şartları.

Membran İçeriği	Membran Çeşidi & Üretim Şartı	MPD Kons.	TMC Kons.	MPD Bekletme Süresi	Kurutma Süresi	TMC Bekletme Süresi	Isıl İşlem	Diğer İşlemler
16 PSf 10 PVP K30	1-10	%1,5 w/w	%0,05 w/v	5 dk	1,5 dk hava ile	1 dk	70°C 10 dk	Saf suda bekletme

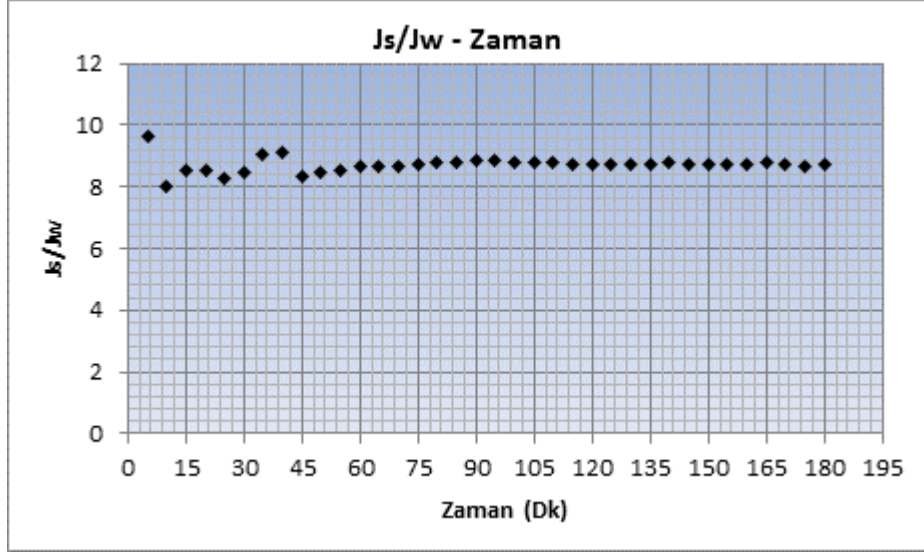


Şekil 4.34: PSf 1-10 membranının yüzeyindeki poliamid tabakasının SEM görüntüleri. a) Yüzey ve b) İnce film kalınlığı.

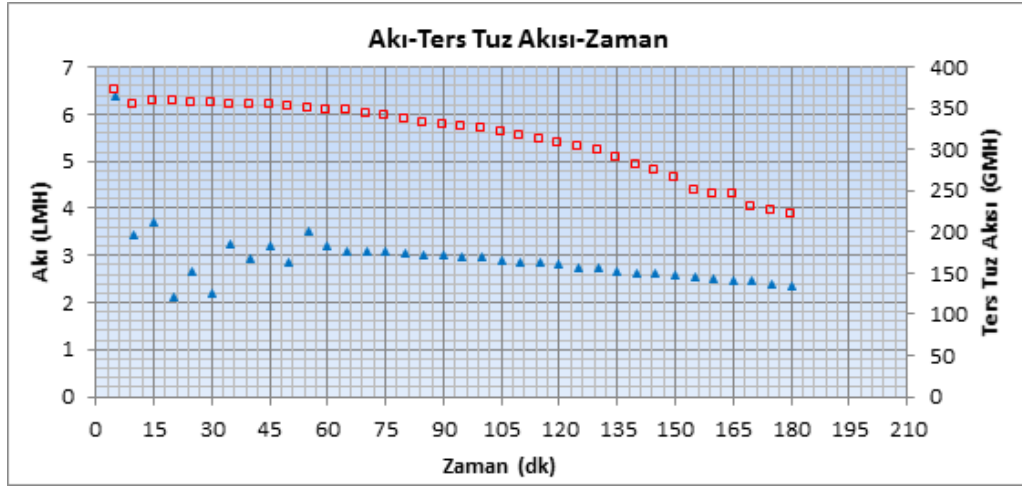
Birinci üretim polisülfon membranlarının ileri osmoz performansları su ve ters tuz akıları ile  $J_s/J_w$  değerleri açısından da Şekil 4.35-4.52’de sunulmuştur. PSf 1-3 membranı için üç defa üretilen modül, her seferinde sızdırmazlık sağlanamadığı için ileri osmoz düzeneğinde test edilememiştir. Diğer dokuz membrana ait işletme sonundaki su akısı, ters tuz akısı, ortalama tuz tutunumu ve literatürde ileri osmoz membranlarının performans kriterlerinden biri olan  $J_s/J_w$  (su akısı/ters tuz akısı) değerleri de Tablo 4.15’te verilmiştir.



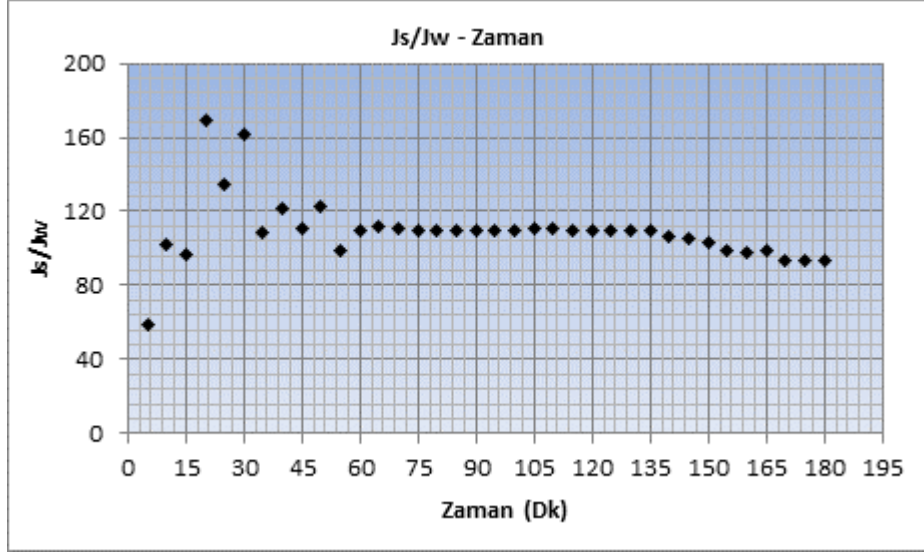
Şekil 4.35: PSf Polimeri 1. Döküm 1. Durum (PSf 1-1) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).



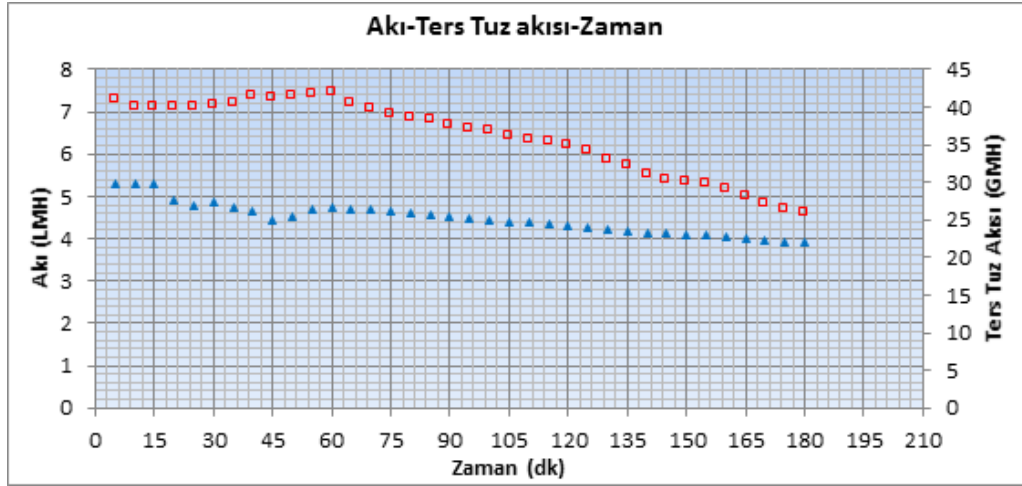
Şekil 4.36: PSf Polimeri 1. Döküm 1. Durum (PSf 1-1)  $J_s/J_w$  değişimi.



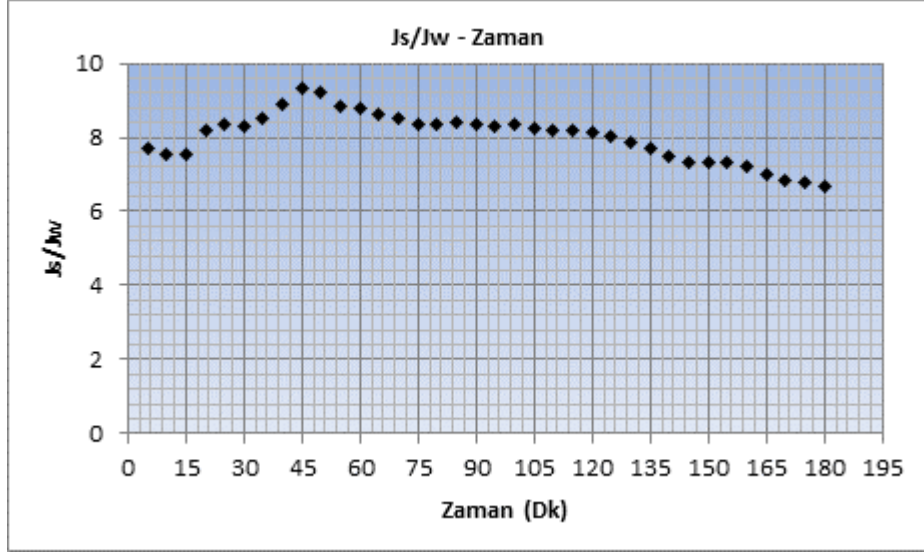
Şekil 4.37: PSf Polimeri 1. Döküm 2. Durum (PSf 1-2) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).



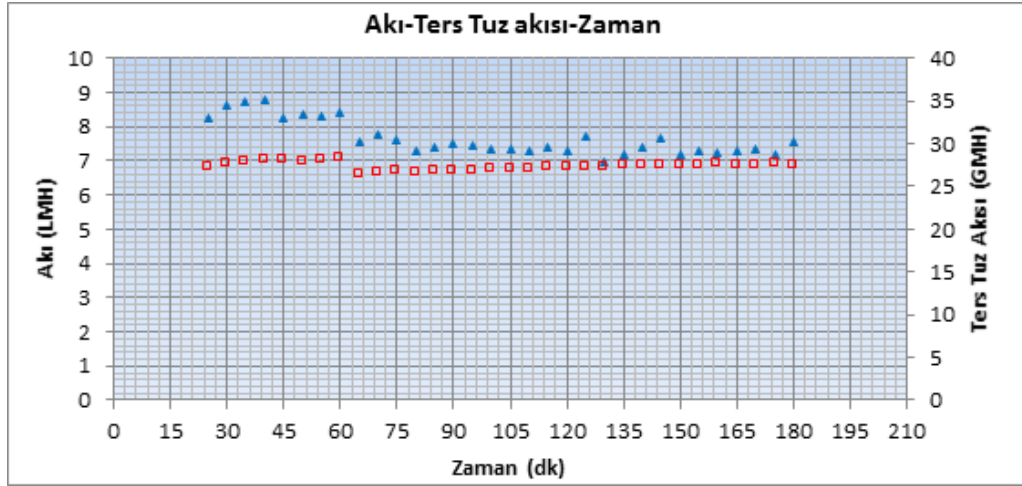
Şekil 4.38: PSf Polimeri 1. Döküm 2. Durum (PSf 1-2)  $J_s/J_w$  değişimi.



Şekil 4.39: PSf Polimeri 1. Döküm 4. Durum (PSf 1-4) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).

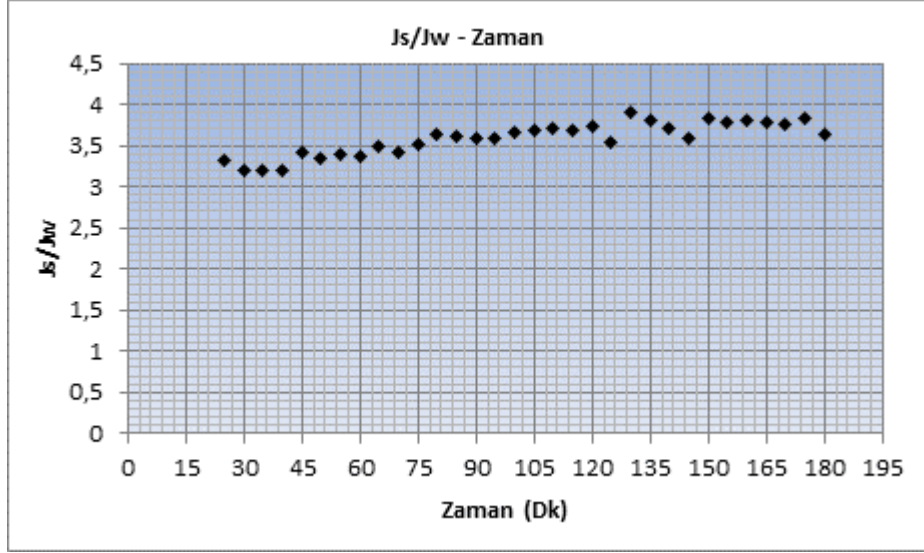


Şekil 4.40: PSf Polimeri 1. Döküm 4. Durum (PSf 1-4)  $J_s/J_w$  değişimi.

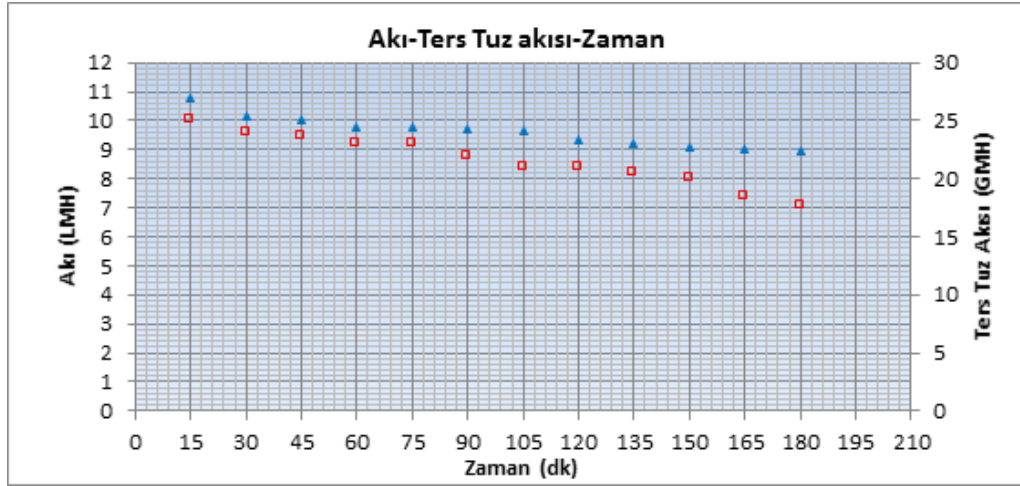


Şekil 4.41: PSf Polimeri 1. Döküm 5. Durum (PSf 1-5) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi.  
(Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).

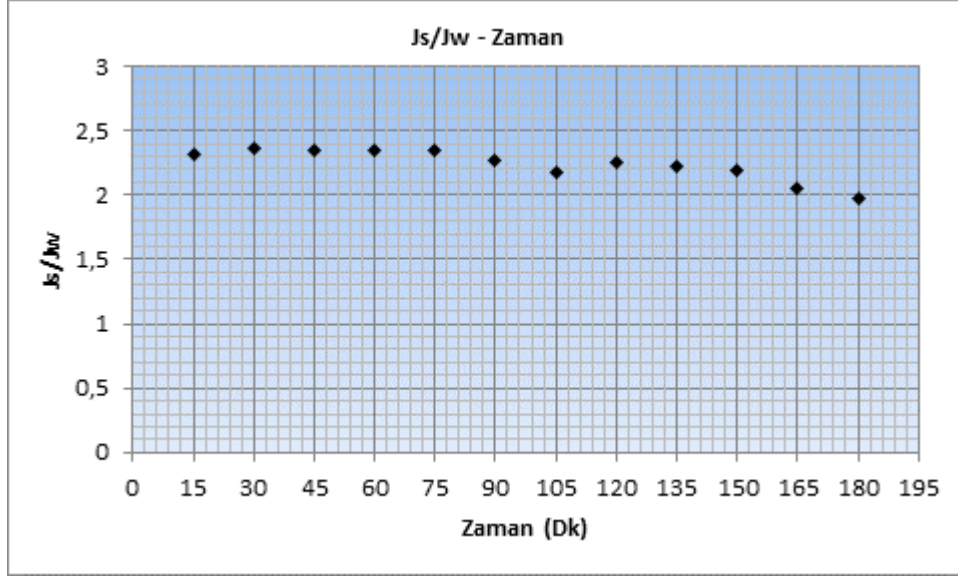




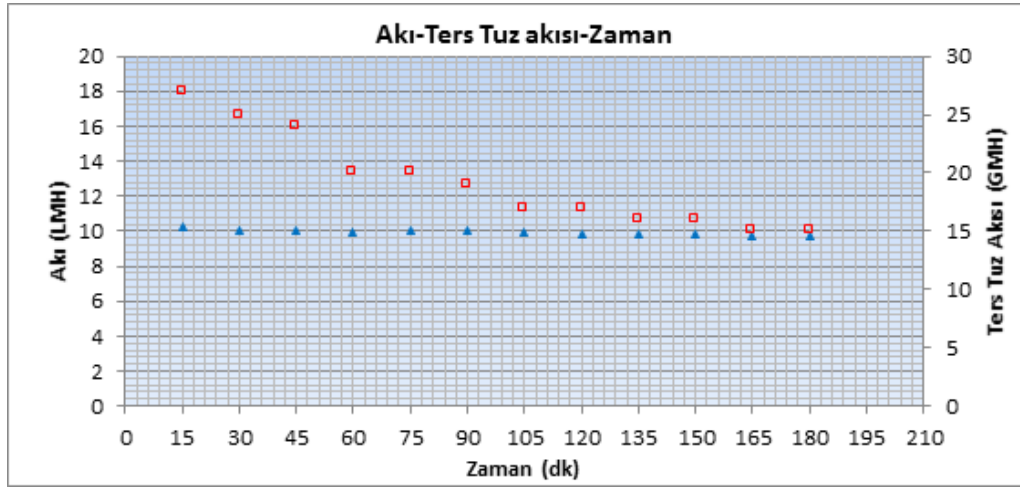
Şekil 4.42: PSf Polimeri 1. Döküm 5. Durum (PSfv1-5)  $J_s/J_w$  değişimi.



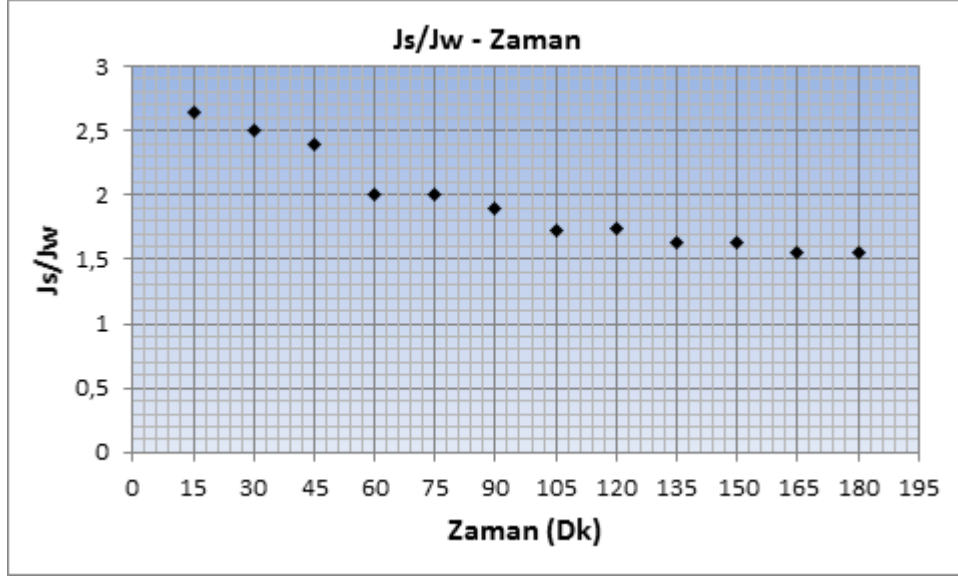
Şekil 4.43: PSf Polimeri 1. Döküm 6. Durum (PSf 1-6) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).



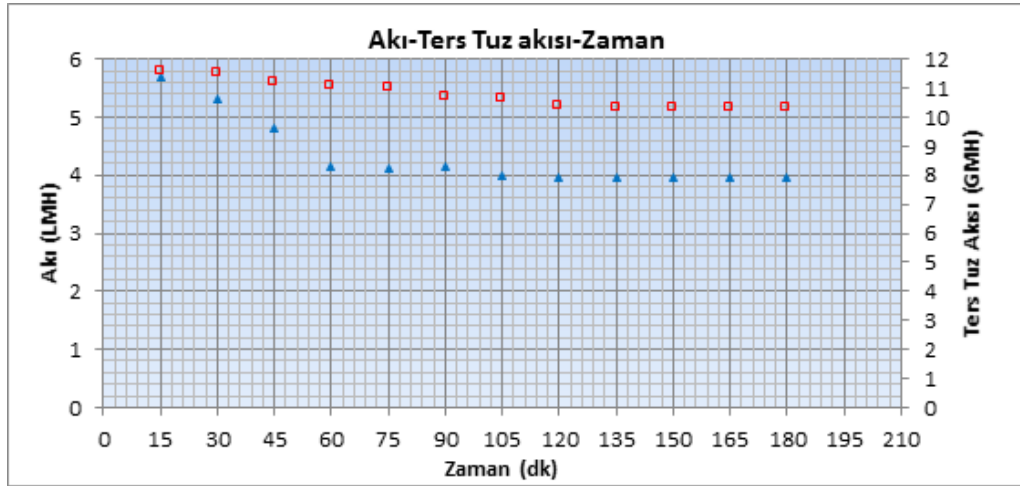
Şekil 4.44: PSf Polimeri 1. Döküm 6. Durum (PSf 1-6)  $J_s/J_w$  değişimi.



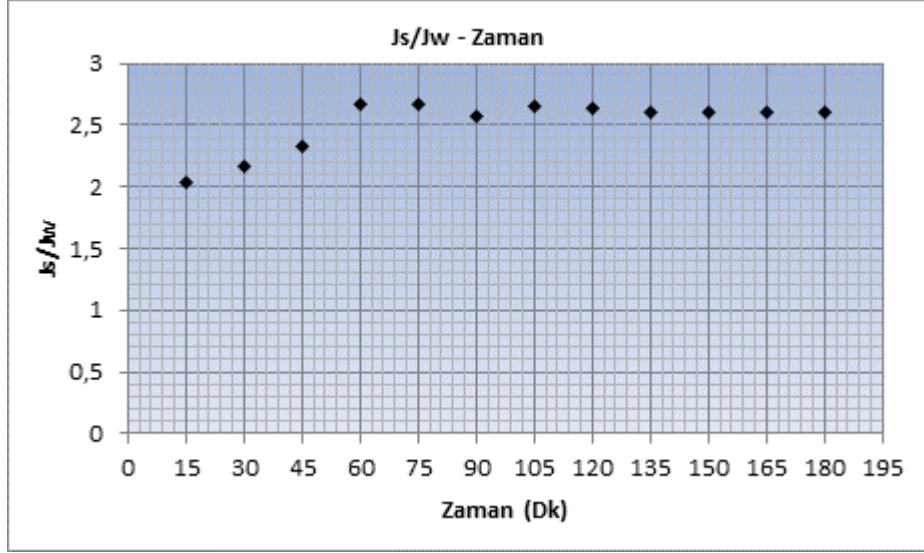
Şekil 4.45: PSf Polimeri 1. Döküm 7. Durum (PSf 1-7) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).



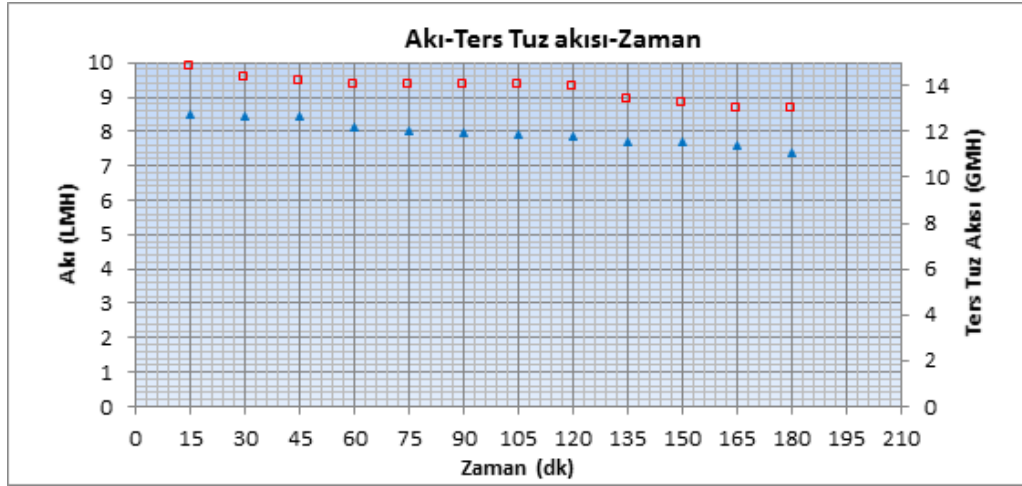
Şekil 4.46: PSf Polimeri 1. Döküm 7. Durum (PSf 1-7)  $J_s/J_w$  değışimi.



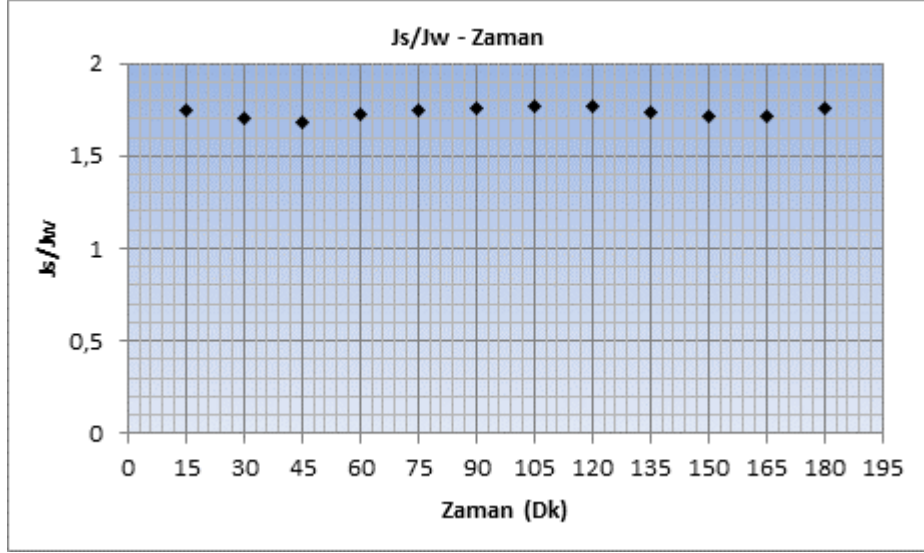
Şekil 4.47: PSf Polimeri 1. Döküm 8. Durum (PSf 1-8) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).



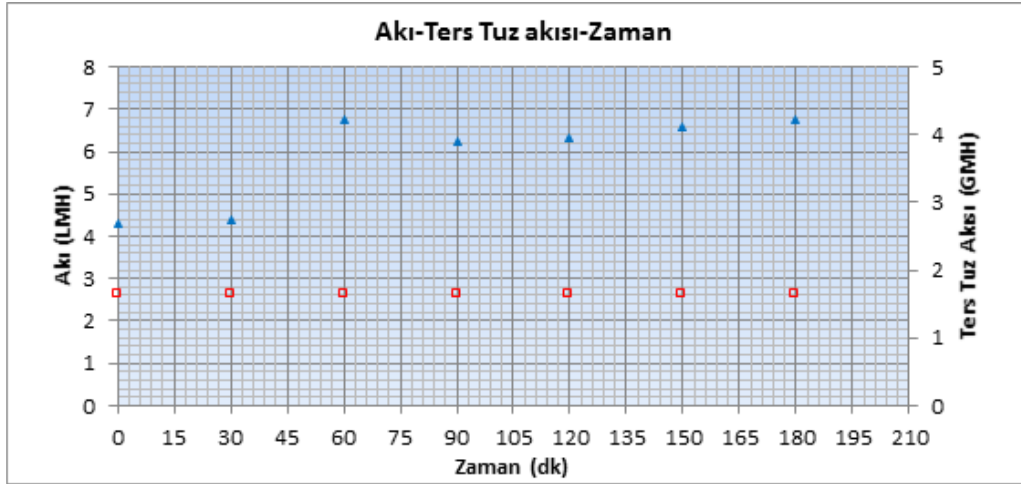
Şekil 4.48: PSf Polimeri 1. Döküm 8. Durum (PSf 1-8)  $J_s/J_w$  değişimi.



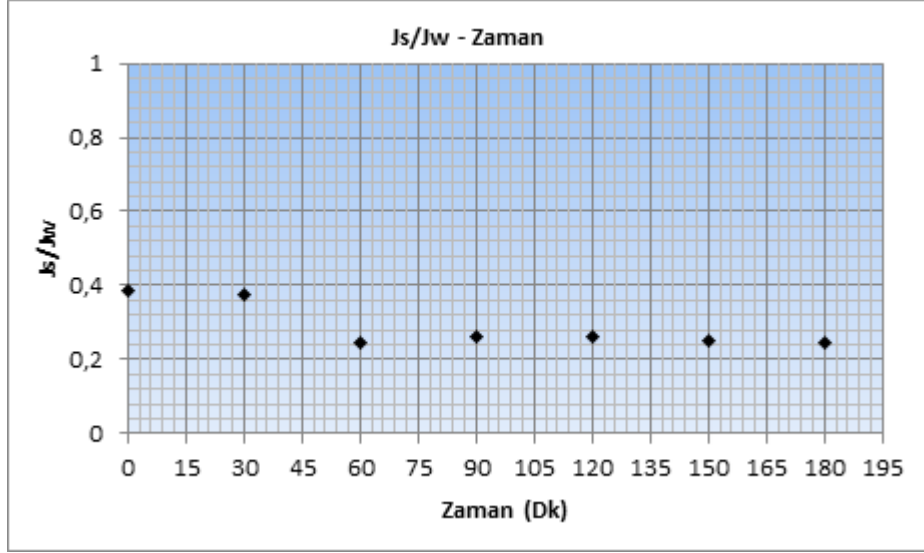
Şekil 4.49: PSf Polimeri 1. Döküm 9. Durum (PSf 1-9) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).



Şekil 4.50: PSf Polimeri 1. Döküm 9. Durum (PSf 1-9)  $J_s/J_w$  değişimi.



Şekil 4.51: PSf Polimeri 1. Döküm 10. Durum (PSf 1-10) Akı-Ters Tuz Akısı ilişkisi. (Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).



Şekil 4.52: PSf Polimeri 1. Döküm 10. Durum (PSf 1-10)  $J_s/J_w$  değişimi.

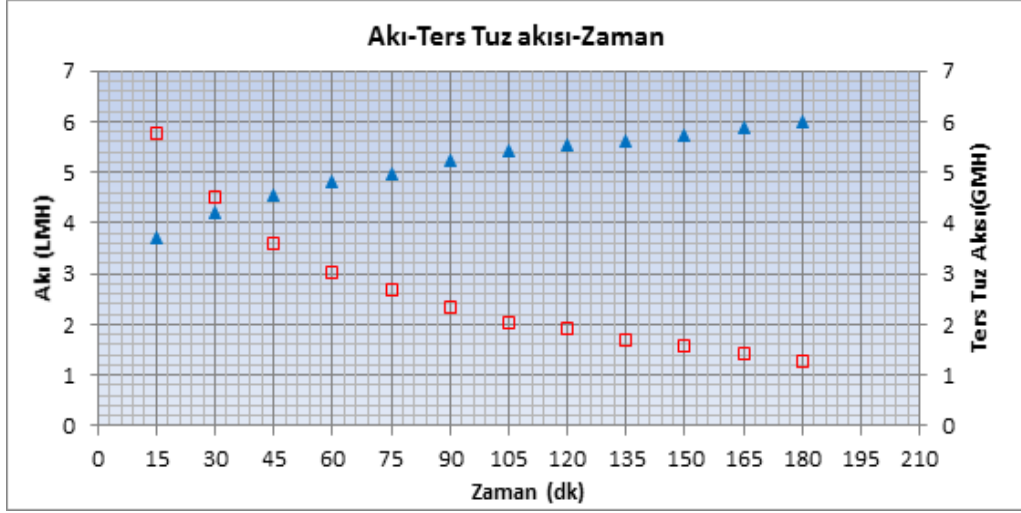
İkinci üretim polisülfon membranlarının ileri osmoz performansları su ve ters tuz akıları ile  $J_s/J_w$  değerleri açısından da Şekil 4.53 – 4.60'ta sunulmuştur. Bu üretimden seçilen 2-3 membranı 4 farklı ince film kaplama koşulunda ileri osmoz düzeneğinde test edilmiştir. 2-3 membranına ait işletme sonundaki su akısı, ters tuz akısı, ortalama tuz tutunumu ve literatürde ileri osmoz membranlarının performans kriterlerinden biri olan  $J_s/J_w$  (su akısı/ters tuz akısı) değerleri de Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.15: Farklı işletme şartlarında üretilen ve ince film kaplanan hollow fiber ileri osmoz membranlarının (1. üretim) performans göstergeleri.

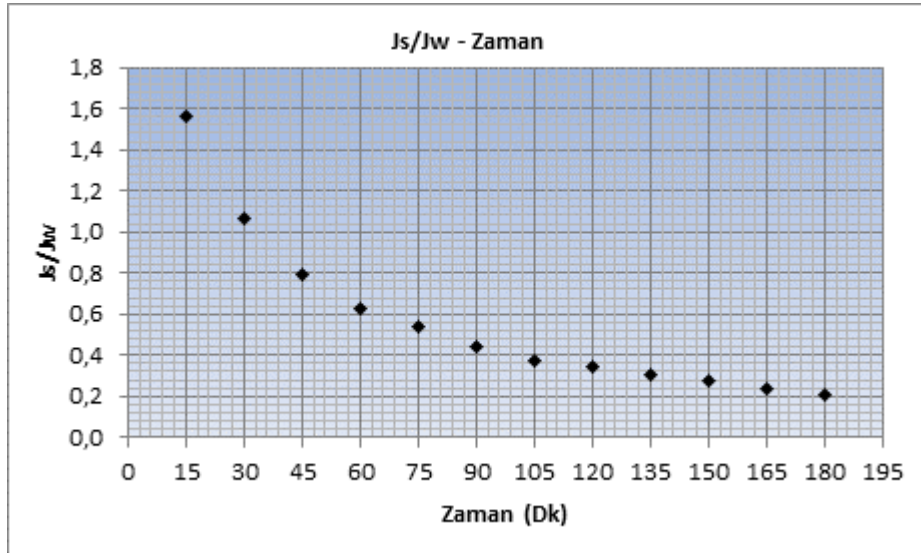
HF İFK Şartı	İşletme Süresinin Sonundaki Su Akısı (LMH)	İşletme Süresinin Sonundaki Ters Tuz Akısı (GMH)	% Ortalama Tuz Tutunumu	İşletme Süresinin Sonundaki $J_s/J_w$
1	7.75	67.5	78	8.70
2	2.35	220	-	93.75
3	-	-	-	-
4	3.9	26	86	6.75
5	7.56	27.56	93	3.64
6	8.95	17.7	98.3	1.97
7	9.70	15	97	1.54
8	3.95	10.3	96.2	2.60
9	7.4	13	98.2	1.75
<b>10</b>	<b>6.76</b>	<b>1.65</b>	<b>99.27</b>	<b>0.24</b>

Tablo 4.16: Hollow fiber destek tabakalı 2-3 membranının ince film kaplama prosesinde kullanılan parametreler ve deney şartları.

<b>TFC Şartı Kodlama</b>	<b>Membran İçeriği</b>	<b>MPD Kons.</b>	<b>TMC Kons.</b>	<b>MPD Bekletme Süresi</b>	<b>Kurutma Süresi</b>	<b>TMC Bekletme Süresi</b>	<b>Isıl İşlem</b>	<b>Diğer İşlemler</b>
1	PSf 2-3	% 3 w/w	%0,1 w/v	5 dk	1 dk hava ve kaba filtre	1 dk	100°C ultra saf suda 2 dk	Saf suda bekletme
2	PSf 2-3	% 3 w/w	%0,1 w/v	5 dk	1 dk hava ve kaba filtre	1 dk	70°C 10 dk etüv	Saf suda bekletme
3	PSf 2-3	% 3 w/w	%0,1 w/v	5 dk	1 dk hava ve kaba filtre	2 dk	100°C ultra saf suda 2 dk	Saf suda bekletme
4	PSf 2-3	% 3 w/w	%0,1 w/v	5 dk	1 dk hava ve kaba filtre	2 dk	70°C 10 dk etüv	Saf suda bekletme

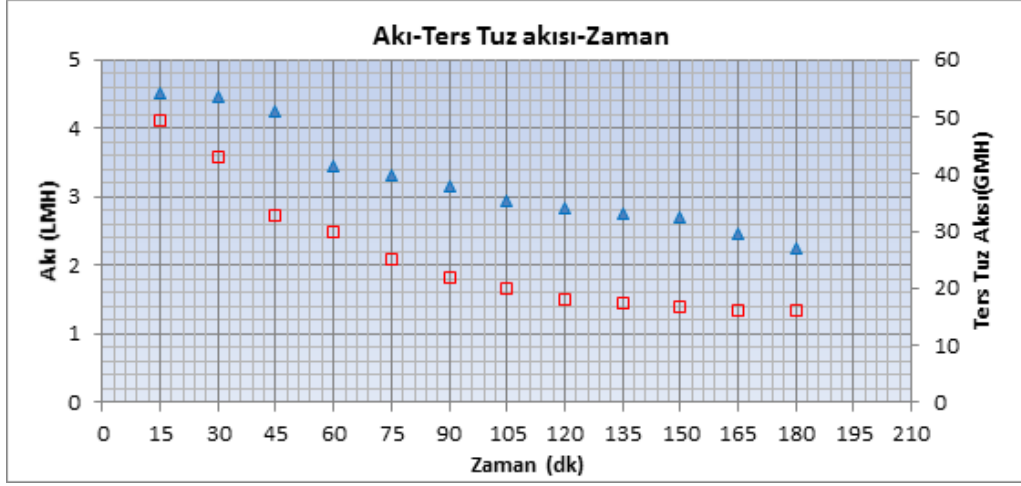


Şekil 4.53: İKF Şartı 1 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).

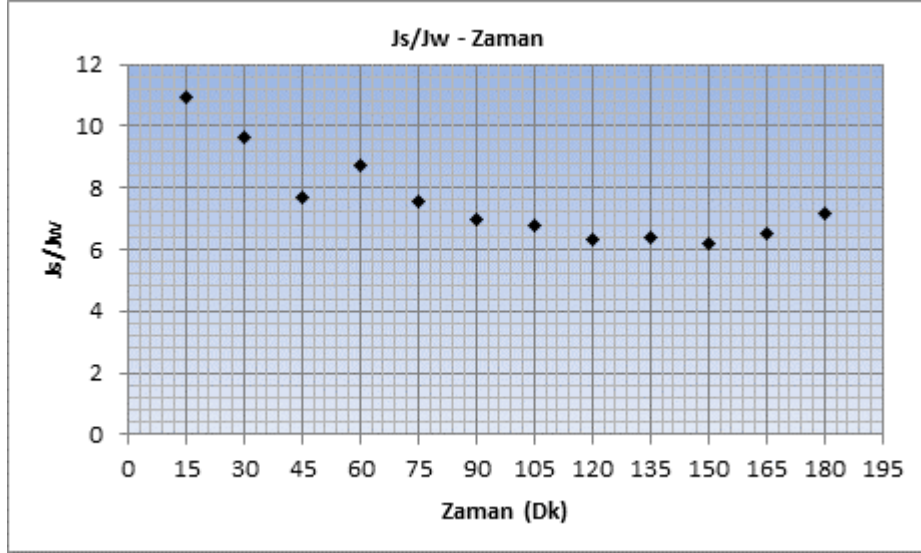


Şekil 4.54: İKF Şartı 1 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3)  $J_s/J_w$  değişimi.

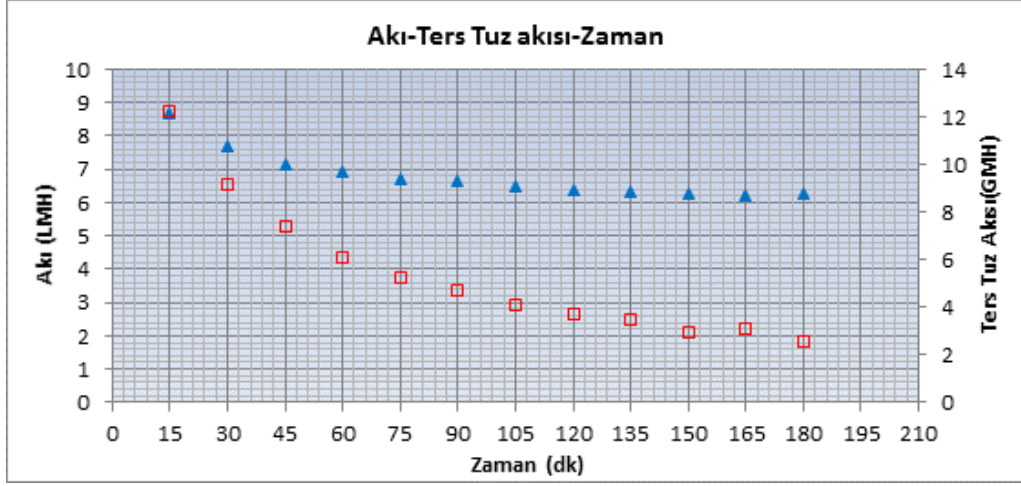




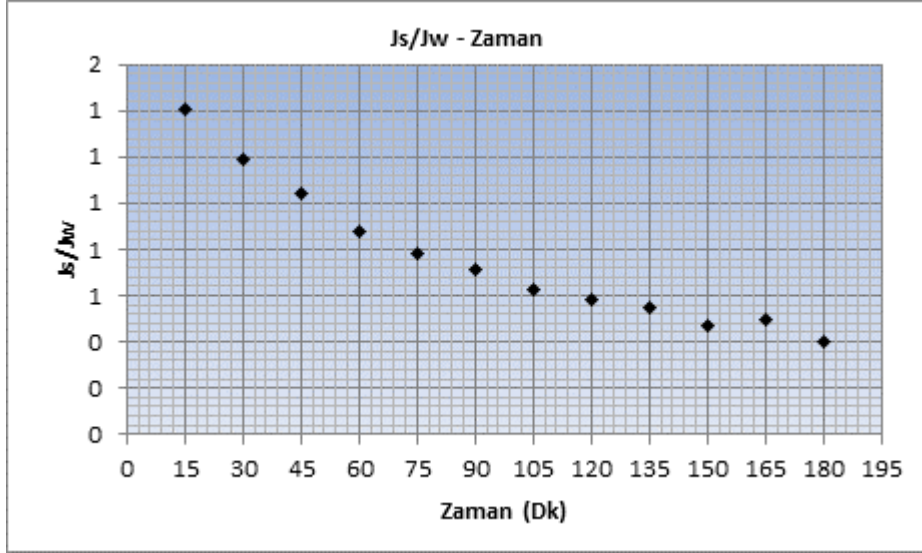
Şekil 4.55: İKF Şartı 2 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı "▲", Ters Tuz Akısı "□" simgesi ile gösterilmiştir).



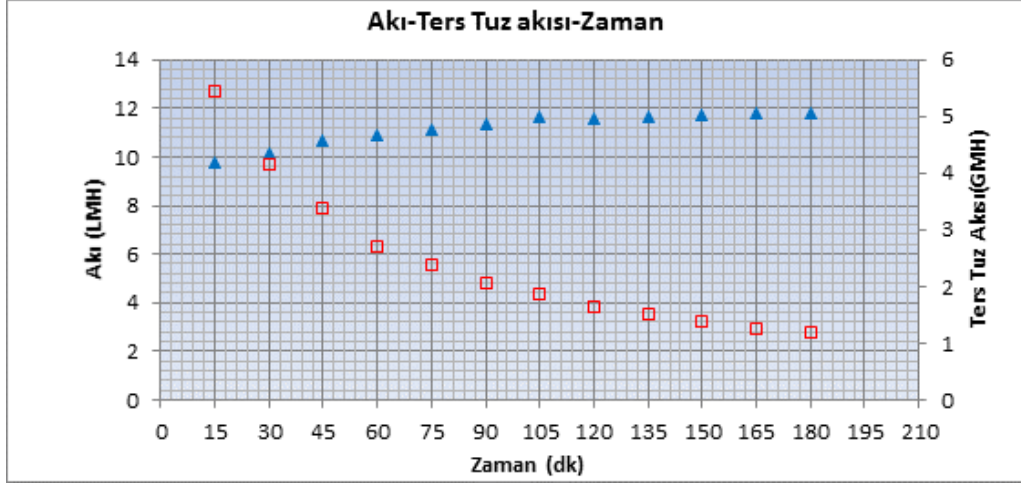
Şekil 4.56: İKF Şartı 2 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3)  $J_s/J_w$  değişimi.



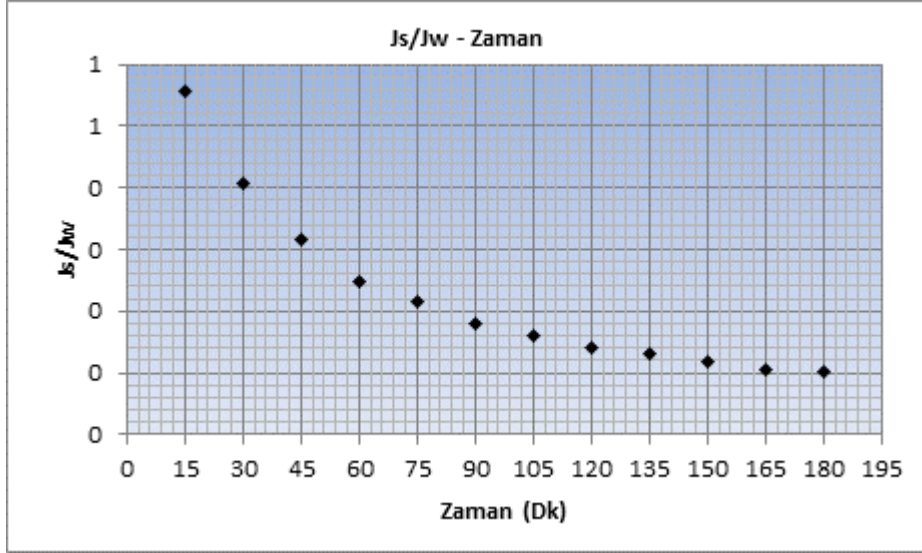
Şekil 4.57: İKF Şartı 3 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı "▲", Ters Tuz Akısı "□" simgesi ile gösterilmiştir).



Şekil 4.58: İKF Şartı 3 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3)  $J_s/J_w$  değışimi.



Şekil 4.59: İKF Şartı 4 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3) Akı-Ters Tuz Akısı İlişkisi. (Akı “▲”, Ters Tuz Akısı “□” simgesi ile gösterilmiştir).

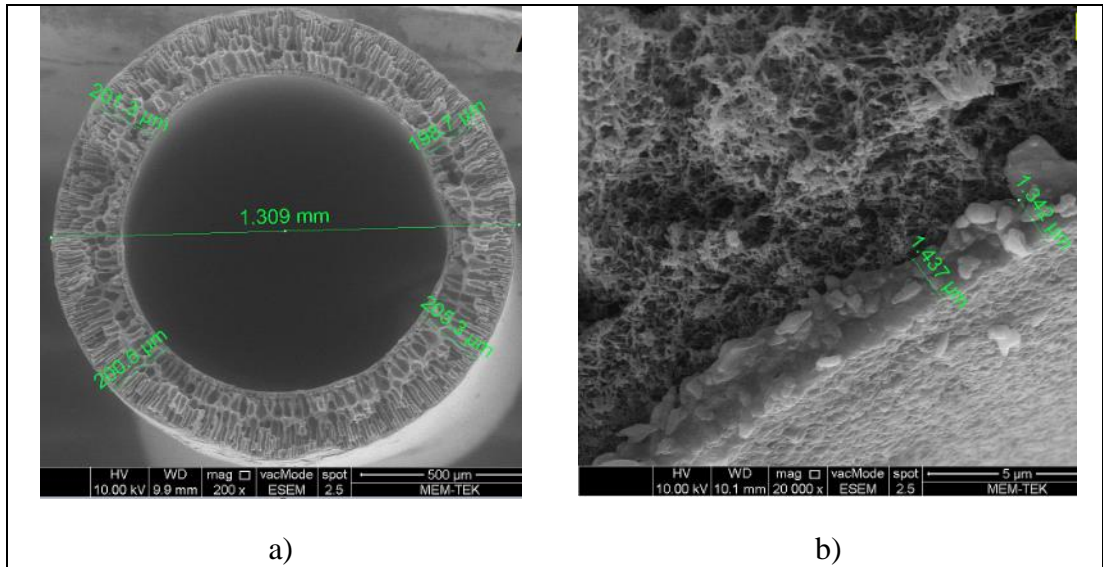


Şekil 4.60: İKF Şartı 4 Kod'lu kaplama PSf Polimeri 2. Döküm 3. Durum (PSf 2-3)  $J_s/J_w$  değişimi.

Tablo 4.17: Farklı işletme şartlarında üretilen ve ince film kaplanan hollow fiber ileri osmoz membranlarının (2. Üretim) performans göstergeleri.

Hollow fiber İKF Şartı	İşletme Süresinin Sonundaki Su Akısı (LMH)	İşletme Süresinin Sonundaki Ters Tuz Akısı (GMH)	% Ortalama Tuz Tutunumu	İşletme Süresinin Sonundaki $J_s/J_w$
1 (PSf 2-3)	5.99	1.25	98.7	0.20
2 (PSf 2-3)	2.24	16	82	7.14
3 (PSf 2-3)	6.27	2.53	98.5	0.40
<b>4 (PSf 2-3)</b>	<b>11.8</b>	<b>1.18</b>	<b>99.51</b>	<b>0.1</b>

İleri osmoz düzeneğindeki denemelerde en yüksek tuz tutunumu ve en yüksek su akısına sahip 4 no'lu ince film kaplama şartlarıyla üretilen PSf 2-3 ileri osmoz membranının SEM görüntüleri Şekil 4.61'de gösterilmiştir.

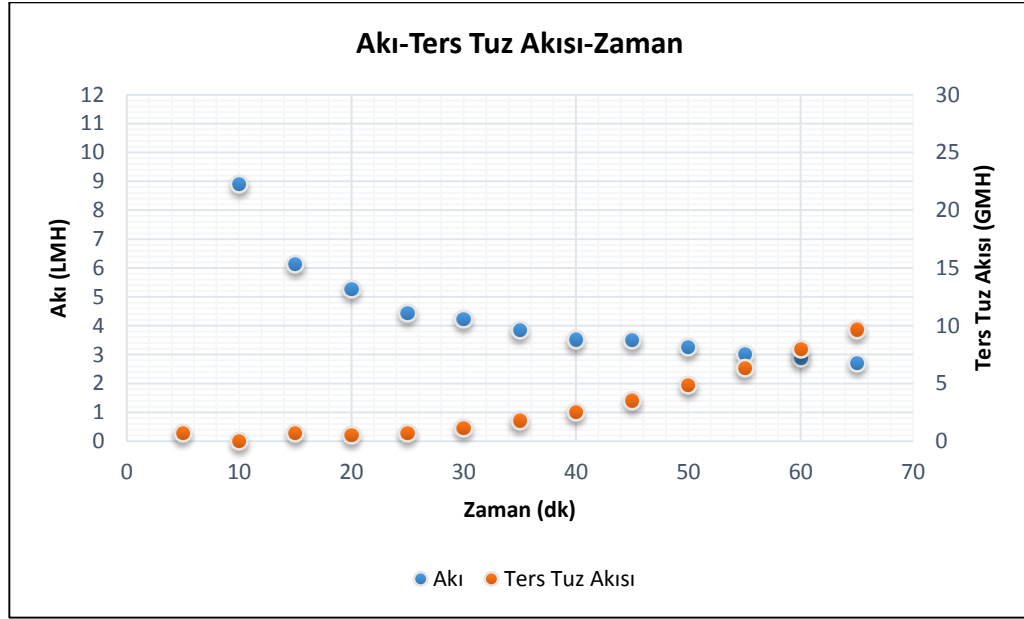


Şekil 4.61: PSf 2-3 İleri osmoz membranının SEM görüntüleri. a) Kesit, b) İnce film detayı.

HNT katkılı PSf destek tabakası üretimlerinden optimize edilen % 0.01 HNT içeren 1. durum üretim hollow fiber (HNT 0.01 – 1) için de ince film kaplama çalışması yapılmıştır. İnce film kaplama şartları Tablo 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.18: PSf HNT 0,01 – 1 membranının ince film kaplama prosesinde kullanılan parametreler ve deney şartları.

Membran İçeriği	Membran Çeşidi & Üretim Şartı	MPD Kons.	TMC Kons.	MPD Bekletme Süresi	Kurutma Süresi	TMC Bekletme Süresi	Isıl İşlem	Diğer İşlemler
PSf HNT 0,01	1	%2 w/w	%0,1 w/v	1 dk	Kaba filtre	30 sn	70°C 10 dk	Saf suda bekletme



Şekil 4.62: Destek tabakasında %0.01 HNT katkısı bulunan PSf-TFC membranının ileri osmoz performansı.

Aktif tabaka üretiminde HNT ilave edilmesi durumunda (İFN), saf su akısı ve tuz tutunumunda çok düşük değerler elde edildiğinden İFN çalışmalarına ait kaplama prosesi ile ileri osmoz performans grafikleri verilmemiştir.

## 5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Osmoz, madde taşınımını sağlayan sürücü kuvvetin osmotik basınç olduğu ve enerjiye ihtiyacının duyulmadığı doğal bir prosestir. Bu nedenle su arıtımı ve desalinasyon (tuzsuzlaştırma) proseslerinde kullanılmakta olan ters osmoz prosesine karşı bir alternatif olarak kullanılmaya başlanmış ve bu alanda ileri osmoz (gerçek osmoz) olarak adlandırılmıştır.

İleri osmozun temel avantajları, düşük kirlenme eğilimine sahip olması, hidrolik basıncın oldukça küçük olmasından dolayı kirlenme etkisinin az olması, kirlenici maddeleri çok yüksek oranda reddetme kapasitesine sahip olması, besleme çözeltilerinin geniş aralıkta olması, enerji gereksiniminin ve tasarım maliyetlerinin az olması şeklinde sıralanabilir. Ayrıca, basınç sürücülü membran proseslerinde, kirlenici basınç etkisiyle membran üzerinde birikir ve membran yüzeyinde bir sıkışma meydana gelir. Bu nedenle ileri osmoz sistemlerinde, hidrolik basıncın etkin olduğu membran sistemlerine göre daha düşük membran problemlerinin görüldüğü rapor edilmektedir. Ancak ileri osmozun başlıca dezavantajları ters tuz akışı ve konsantrasyon polarizasyonudur. Membranın bu kısıtlamalarını kısmen azaltmak veya tamamen ortadan kaldırabilmek için membran üretiminde yeni materyaller kullanılmakta ve/veya membran yüzeyleri modifiye edilmektedir. Literatürdeki üretim ve modifikasyon uygulamalarında son zamanlarda; membran hidrofilitasını artırmak, konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak ve biyokirlenmeyi önlemek gibi amaçlarla nanoparçacıkların kullanıldığı görülmektedir. Bu tez kapsamında da ileri osmoz ve nanoparçacık kullanımı avantajlarının bir arada bulunduğu bir membran üretimi hedeflenmiştir.

Bu çalışmada ileri osmoz ve nanoparçacık kullanımı avantajlarının bir arada bulunduğu bir membran üretimi düşünülmüş olup bu tez kapsamında halloysit ilavesi ile membran hidrofilitasının artırılması ve düşük su permabilitesinin giderilmesi hedeflemiştir. Literatürde hem destek tabakada hem de aktif tabakada halloysit içeren ileri osmoz membranları bulunmamaktadır. Bu proje kapsamında literatürde bulunmayan ve ilk defa bu çalışmada üretilen hollow fiber destek tabaka çözeltilisine çeşitli konsantrasyonlarda HNT ilavesi yapılarak PES membranının hidrofilitası araştırılmış ve elastisitesi artırılmıştır. Parmaksı yapıya sahip PES membranlarına HNT ilave edildiğinde ise membran yapısı süngerimsi bir yapıya

dönüşmüş ve UF seviyesinde membranlar üretilmiştir. PES destek tabakalarında PVP 40K, 360K, K90 katkı maddeleri ile LiCl tuzu kullanılmış olup optimum polimer çözeltisi %16 PES %1 LiCl, %10 PVP 40 K olarak seçilmiştir. Bu çözeltiliye %0.01, %0.05, %0.1, %0.5 ve %1 HNT ilave edilerek destek tabaka üretimleri yapılmıştır. Üretilen membran karakterizasyonları sonucunda HNT ilavesi ile membran yapısının parmaklı yapıdan süngerimsi yapıya doğru değiştiği görülmüştür. Ayrıca yapılan ince film kaplama çalışmaları sonucunda çok düşük tuz tutunumları elde edilmiştir. Tuz tutunumlarının çok düşük olmasından dolayı bu sefer destek tabakasında PES yerine PSf polimeri denenmiştir. Bunun için %16 PSf, %10 PVP K30 ile polimer çözeltisi hazırlanıp iki farklı membran dökümü yapılarak üretim parametreleri optimize edilmiştir. Optimize edilen üretim parametrelerinde %0.01 ve %0.05 oranlarında HNT içeren membranlar üretilmiştir. Bu üretimin karakterizasyonları yapılarak optimum membran çözeltisi %16 PSf %10 PVP K30 ve %0.01 HNT olarak seçilmiştir. Bu aşamadan sonra hem HNT katkılı hem de saf PSf hollow fiber membranlara arayüzey polimerizasyon tekniğini kullanarak MPD ve TMC monomerleri ile ince film kaplama çalışmaları yapılmıştır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde literatürde ilk kez hollow fiber destek tabakasında HNT katkısı kullanılmış olup, PES destek tabakası membran karakteristikleri iyileştirilmiş; HNT içermeyen PES membranına göre daha yüksek permeabiliteye ve hidrofilitelere sahip bir %0.01 HNT içerikli PES UF membranı elde edilmiştir. Aynı performans artışı PSf membranında görülmemiş, kullanılan HNT miktarları ile membran karakteristikleri arasında bir ilişki kurulamamıştır.

Destek tabakasına HNT ilavesi ince film kaplama verimini azaltmıştır. İnce film kaplama çalışmaları sonunda ise sadece HNT kullanılmayan PSf membranından üretilen ileri osmoz membranı ile yaklaşık 12 LMH su akışı ve %99.5 tuz tutunum performansına ulaşılmıştır. Hollow fiber ileri osmoz membranı üretiminden elde edilen bu değer, literatürde şimdiye kadar elde edilen ortalama değerler arasında yer almıştır.

Hollow fiber membranlarında HNT ilavesi ile akının artması, bu çalışmanın en önemli sonuçlarından birisidir. Ayrıca bu çalışma, ileri osmoz membranlarının en büyük problemlerinden biri olan düşük su geçirgenliğini iyileştirme amaçlı yapılacak yeni çalışmalar için, yol gösterici bir ufuk niteliği taşımaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] Chen H. Li, A. G. Fane, (2004), “Non-Invasive Observation of Synthetic Membrane Processes - A Review of Methods”, *Journal of Membranes Science*, 241 (1), 1.
- [2] Peng N., Widjojo N., Sukitpaneelit P., Teoh M. M., Lipscomb G. G., Chung T., Lai J. Y., (2012), “Evolution of Polymeric Hollow Fibers as Sustainable Technologies: Past, Present and Future”, *Progress in Polymer Science*, 37 (10), 1401-1424.
- [3] Kesting R. E., (1986), “Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective”, New York: John Wiley & Sons Inc, 18 (3), 211.
- [4] Hendricks D. W., (2006), “Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical”, 1st Edition, Taylor&Francis.
- [5] Web 1, (2015), <http://www.hussgroup.com/cdc-liquid/en/infocenter/Dead-End.php>, (Erişim tarihi: 03.10.2015).
- [6] Ng L. Y., Mohammad A. W., Leo C. P., Hilal N., (2013), “Polymeric Membranes Incorporated With Metal/Metal Oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review”, *Desalination*, 308, 15-33.
- [7] Baker R. W., (2012), “Membrane Technology and Applications”, 3th Edition, Wiley.
- [8] Güçlü S., (2012), “İki Farklı Polimerden Simultane Olarak Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif ve Membran Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [9] EPA, (2005), “Membrane Filtration Guidance Manual”, Environmental Protection Agency.
- [10] Türken T., (2013), “Gümüş Nanopartiküller ile Kompozit İnce Boşluklu Fiber (Hollow Fiber) Membran Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [11] Cohen C., Tanny G. B., Prager S., (1979), “Diffusion-Controlled Formation of Porous Structures in Ternary Polymer Systems”, *Journal of Polymer Science*, 17 (3), 477–89.
- [12] Reuvers A. J., van den Berg J. W. A., Smolders C. A., (1987), “Formation of Membranes by Means of Immersion Precipitation, Part I, A Model to Describe Mass Transfer During Immersion Precipitation”, *Journal of Membrane Science*, 34 (1), 45–65.



- [13] Reuvers A. J., Smolders C. A., (1987), "Formation of Membranes by Means of Immersion Precipitation. Part II. The Mechanism of Formation of Membranes Prepared From the System Cellulose Acetate–Acetone–Water", *Journal of Membrane Science*, 34 (1), 67–86.
- [14] Kim Y. D., Kim J. Y., Lee H. K., Kim S. C., (2001), "A New Modeling of Asymmetric Membrane Formation in Rapid Mass Transfer System", *Journal of Membrane Science.*, 190 (1), 69–77.
- [15] Termonia Y., (1994), "Monte Carlo Diffusion Model of Polymer Coagulation", *Physical Review Letters*, 72 (23), 3678–81.
- [16] Spillman R. W., (1989), "Economics of Gas Separation Membranes", *Chemical Engineering Progress*, 85, 41–62.
- [17] Peng N., Widjojo N., Sukitpaneelit P., Teoh M. M., Lipscomb G. G., Chung T. S., Lai J. Y., (2012), "Evolution of Polymeric Hollow Fibers as Sustainable Technologies: Past, Present and Future", *Progress in Polymer Science*, 37 (10), 1401–1424.
- [18] Pereira C. C., Nobrega R., Borges C. P., (2000), "Spinning Process Variables and Polymer Solution Effects in The Die-Swell Phenomenon During Hollow Fiber Membranes Formation", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 17, 4–7.
- [19] Wang K. Y., Matsuura T., Chung T. S., Guo W. F., (2004), "The Effects off Low Angle and Shear Rate Within the Spinneret on the Separation Performance of Poly(Ethersulfone) (PES) Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes", *Journal of Membrane Science*, 240 (1), 67–79,
- [20] Henne W., (1975), "Cellulosic Membrane for Blood Dialysis", *UsPatent*, 2,705,733.
- [21] Henne W., Dünweg G., Schmitz W., Pohle R., Lawitxki F., (1981), "Dialyzing Membrane with Adsorbent Layer", *UsPatent*, 4,267,047.
- [22] He T., Mulder M. H. V., Wessling M., (2003), "Preparation of Porous Hollow Fiber Membranes with a Triple-Orifice Spinneret", *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (13), 2151–2157.
- [23] Pereira C. C., Nobrega R., Peinemann K. V., Borges C. P., (2003), "Hollow Fiber Membranes Obtained by Spinning of Two Polymer Solutions: A Morphological Study", *Journal of Membrane Science*, 226 (1-2), 35–50.
- [24] Zhang Y., Du Q., Wu Y., Wang P., Wu J., (2004), "Fabrication of Polysulfone Asymmetric Hollow-Fiber Membranes by Coextrusion Through a Triple-Orifice Spinneret", *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (1), 259–266.

- [25] Liu Y. L., Yu C. H., Ma L. C., Lin G. C., Tsai H. A., Lai J. Y., (2008), "The Effects of Surface Modifications of Preparation and Pervaporation Dehydration Performance of Chitosan/Polysulfone Composite Hollow-Fiber Membranes", *Journal of Membrane Science*, 311 (1-2), 243–250.
- [26] Wienk I. M. (1993), "Ultrafiltration Membranes from a Polymer Blend", Doctorate Thesis, University of Twente, Netherlands.
- [27] Feng C. Y., Khulbe K. C., Matsuura T., Ismail A. F., (2013), "Recent Progresses in Polymeric Hollow Fiber Membrane Preparation, Characterization and Applications", *Separation and Purification Technology*, 111, 43–71.
- [28] Bateman J., Gordon D. A., (1974), "Soluble Polyimides Derived From Phenylindane Diamines and Dianhydrides", USPatent, US 3856752 A.
- [29] Rugbani A., (2009), "Investigating the Influence of Fabrication Parameters on The Diameter and Mechanical Properties of Polysulfone Ultrafiltration Hollow-Fibre Membranes", MSc Engineering Thesis, Mechanical and Mechatronic Engineering Department of the University of Stellenbosh.
- [30] Yeow M. L., Liu Y. T., Li K., (2003), "Isothermal Phase Diagrams and Phase-Inversion Behavior of Poly (vinylidene fluoride) / Solvents / Additives / Water Systems", *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (8), 2150-2155.
- [31] Simone S., Figoli A., Criscuoli A., Carnevale M. C., Rosselli A., Drioli E., (2010), "Preparation of Hollow Fibre Membranes From PVDF/PVP Blends And Their Application in VMD", *Journal of Membrane Science*, 364 (1-2), 219-232.
- [32] Mansourizadeh A., Ismail A. F., (2010), "Effect of LiCl Concentration in The Polymer Dope on the Structure and Performance of Hydrophobic PVDF Hollow Fiber Membranes For CO<sub>2</sub> Absorption", *Chemical Engineering Journal*, 165 (3), 980–988.
- [33] Qin J., Chung T. S., (1999), "Effect of Dope Flow Rate on the Morphology, Separation Performance, Thermal and Mechanical Properties of Ultrafiltration Hollow Fibre Membranes", *Journal of Membrane Science*, 157 (1), 35-51.
- [34] Khayet M. (2003), "The Effects of Air Gap Length on the Internal and External Morphology of Hollow Fiber Membranes", *Chemical Engineering Science*, 58, 3091-3104.
- [35] Zhang X., Wen Y., Yang Y., Liu L., (2008), "Effect of Air-Gap Distance on the Formation and Characterization of Hollow Polyacrylonitrile (PAN) Nascent Fibers", *Journal of Macromolecular Science*, 47 (6), 1039-1049.
- [36] Chung T. S., Xu Z. L., Lin W., (1999), "Fundamental Understanding of the Effect of Air-Gap Distance on the Fabrication of Hollow Fiber Membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, 72 (3), 379–395.

- [37] Munari S., Bottino A., Capannelli G., (1983), "Casting and Performance of Polyvinylidene Fluoride Based Membranes", *Journal of Membrane Science*, 16, 181-193.
- [38] Chou W. L., Yang M. C., (2005), "Effect of Take-Up Speed on Physical Properties and Permeation Performance of Cellulose Acetate Hollow Fibers", *Journal of Membrane Science*, 250 (1-2), 259-267.
- [39] Chung T. S., Kafchinski E. R., (1997), "The Effects of Spinning Conditions on Asymmetric 6FDA/6FDAM Polyimide Hollow Fibers For Air Separation", *Journal Applied Polymer Science*, 65 (8), 1555–1569.
- [40] Yeow M. L., Liu Y., Li K., (2005), "Preparation of Porous PVDF Hollow Fibre Membrane Via a Phase Inversion Method Using Lithium Perchlorate (LiClO<sub>4</sub>) as an Additive", *Journal of Membrane Science*, 258 (1), 16-22.
- [41] Şengür R., (2013), "Fabrication and Characterization of Polyethersulfone (Pes)/Multiwalled Carbon Nanotube Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes", Master of Science Thesis, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [42] Xu Z. K., Shen L. Q., Yang Q., Liu F., Wang S. Y., Xu Y. Y., (2003), "Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes From Poly(etherimide): Preparation, Morphologies and Properties", *Journal of Membrane Science*, 223 (1-2), 105–118.
- [43] Sinha R. S., Okamoto M. (2003), "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing", *Progress in Polymer Science*, 28 (11), 1539–1641.
- [44] Liu M., Jia Z., Jia D., Zhou C., (2014), "Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-Polymer Nanocomposite", *Progress in Polymer Science*, 39 (8), 1498-1525.
- [45] Pasbakhsh P., Churchman G. J., Keeling J. L., (2013), "Characterization of Properties of Various Halloysites Relevant to Their Use as Nanotubes and Microfibre Fillers", *Applied Clay Science*, 74, 47–57.
- [46] Eser N., (2013), "Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.
- [47] Judd S., "The MBR Book", 2nd Edition, Elsevier.
- [48] Luo L., Wang P., Zhang S., Han G., Chung T., (2014), "Novel Thin Film Composite Tri-Bore Hollow Fiber Membrane Fabrication For Forward Osmosis", *Journal of Membrane Science*, 461, 28–38,.
- [49] Web 2, (2015), [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), (Erişim Tarihi: 30.03.2015).
- [50] Web 3, (2015), <http://www.stxhi.co.kr/>, (Erişim Tarihi: 26.02.2015).

- [51] Holloway R. W., Childress A. E., Dennett K. E., Cath T. Y., (2007), "Forward Osmosis For Concentration of Anaerobic Digester Centrate", *Water Research*, 41 (17), 4005-4014.
- [52] Wang K. Y., Chung T. S., Qin J. J., (2007), "Polybenzimidazole (PBI) Nanofiltration Hollow Fiber Membranes Applied in Forward Osmosis Process", *Journal of Membrane Science*, 300 (1-2), 6-12.
- [53] McCutcheon J. R., McGinnis R. L., Elimelech M., (2005), "A Novel Ammonia-Carbon Dioxide Forward (Direct) Osmosis Desalination Process", *Desalination*, 174 (1), 1-11.
- [54] Aydın C., (2012), "İleri Osmoz Kullanılarak Peynir Altı Atıksularından Su Geri Kazanımı ve Peynir Altı Suyu Tozu Üretimi", TÜBİTAK Proje No: 109Y300, Çevre Mühendisliği, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [55] Chung T., Li X., Ong R., Ge Q., Wang H., Han G., (2012), "Emerging Forward Osmosis (FO) Technologies and Challenges Ahead For Clean Water and Clean Energy Applications", *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1 (3), 246 – 257.
- [56] Zhao S., Zou L., Tang C. Y., Mulcahy D., (2012), "Recent Developments in Forward Osmosis: Opportunities and Challenges", *Journal of Membrane Science*, 396, 1-21.
- [57] York R. J., Thiel R. S., Beaudry E. G., (1999), "Full-Scale Experience of Direct Osmosis Concentration Applied to Leachate Management", 6th, International Waste Management and Landfill Symposium; Sardinia, Cagliari, Italy.
- [58] Lutchmia K., Verliefe R. D., Roest K., Rietveld L. C., Cornelissen E. R., (2014), "Forward Osmosis For Application in Wastewater Treatment: A Review", *Water Research*, 58, 179-97.
- [59] Cath T. Y., Childress A. E., Elimelech M., (2006), "Forward Osmosis: Principles, Applications and Recent Developments", *Journal of Membrane Science*, 281 (1-2), 70-87.
- [60] Hancock N. T., Xu P., Heil D. M., Bellona C., Cath T. Y., (2011), "Comprehensive Bench - and Pilot-Scale Investigation of Trace Organic Compounds Rejection by Forward Osmosis", *Environmental Science and Technology*, 45 (19), 8483-8490.
- [61] Cui Y., Ge Q., Liu X., Chung T., (2014), "Novel Forward Osmosis Process to Effectively Remove Heavy Metal Ions", *Journal of Membrane Science*, 467, 188-194.
- [62] Petrotos K. B., Lazarides H. N., (2001), "Osmotic Concentration of Liquid Foods", *Journal of Food Engineering*, 49 (2-3), 201-206.

- [63] Pattle R. E., (1954), "Production of Electric Power by Mixing Fresh and Salt Water in the Hydroelectric Pile", *Nature*, 174, 660.
- [64] Post J. W., Hamelers H. V. M., Buisman C. J. N., (2008), "Energy Recovery From Controlled Mixing Salt and Fresh Water With a Reverse Electrodialysis System", *Environmental Science and Technology*, 42 (15), 5785–5790.
- [65] Veerman J., Saakes M., Metz S. J., Harmsen G. J., (2009), "Reverse Electrodialysis: Performance of a Stack With 50 Cells on the Mixing of Sea and River Water", *Journal of Membrane Science*, 327 (1-2), 136–144.
- [66] Post J. W., Veerman J., Hamelers H. V. M., Euverink G. J. W., Metz S. J., Nymeijer K., Buisman C. J. N., (2007), "Salinity-Gradient Power: Evaluation of Pressure-Retarded Osmosis and Reverse Electrodialysis", *Journal of Membrane Science*, 288 (1-2), 218–230.
- [67] Olsson M., Wick G. L., Isaacs J. D., (1979), "Salinity Gradient Power: Utilizing Vapor Pressure Differences", *Science*, 206 (4417), 452–454.
- [68] Loeb S., (1976), "Production of Energy From Concentrated Brines by Pressure-Retarded Osmosis: I. Preliminary Technical and Economic Correlations", *Journal of Membrane Science*, 1, 49–63.
- [69] Achilli A., Cath T. Y., Marchand E. A., Childress A. E., (1976), "The Forward Osmosis Membrane Bioreactor: A Low Fouling Alternative to MBR Processes", *Desalination*, 239 (1-3), 10–21.
- [70] Loeb S., Van H. F., Shahaf D., (1976), "Production of Energy From Concentrated Brines by Pressure-Retarded Osmosis: II. Experimental Results and Projected Energy Costs", *Journal of Membrane Science*, 1, 249–269.
- [71] Loeb S., Mehta G. D., (1978), "A Two-Coefficient Water Transport Equation For Pressure-Retarded Osmosis", *Journal of Membrane Science*, 4 (1978-1979), 351–362.
- [72] Mehta G. D., (1982), "Further Results on The Performance of Present-Day Osmotic Membranes in Various Osmotic Regions", *Journal of Membrane Science*, 10 (1), 3–19.
- [73] Loeb S., (1975), "Osmotic Power Plants", *Science*, 189, 654–655.
- [74] Helfer F., Lemckert C., & Anissimov Y. G., (2014), "Osmotic Power With Pressure Retarded Osmosis: Theory, Performance And Trends – A review", *Journal of Membrane Science*, 453, 337–358.
- [75] Web 4, (2015), [www.filtsep.com](http://www.filtsep.com) , (Erişim tarihi: 01.03.2015).
- [76] Wang H., Chung T. S., Tong Y. W., (2013), "Study on Water Transport Through a Mechanically Robust Aquaporin Z Biomimetic Membrane", *Journal of Membrane Science*, 445, 47–52.

- [77] Web 5, (2015), [www.forwardosmosistech.com](http://www.forwardosmosistech.com) , (Erişim Tarihi: 07.03.2015).
- [78] Gu B., Kim D. Y., Kim J. H., Yang D. R., (2011), “Mathematical Model of Flat Sheet Membrane Modules For FO Process: Plate-and-Frame Module and Spiral-Wound Module”, *Journal of Membrane Science*, 379, 403–415.
- [79] Tang C. Y., She Q., Lay W. C. L., Wang R., Fane A. G., (2010), “Coupled Effects of Internal Concentration Polarization and Fouling on Flux Behavior of Forward Osmosis Membranes During Humic Acid Filtration”, *Journal of Membrane Science*, 354 (1-2), 123-133.
- [80] Petrotos K. B., Quantick P., Petropakis H., (1998), “A Study of the Direct Osmotic Concentration of Tomato Juice in Tubular Membrane—Module Configuration. I. The Effect of Certain Basic Process Parameters on The Process Performance”, *Journal of Membrane Science*, 150 (1), 99–110.
- [81] Cartinella J. L., Cath T. Y., Flynn M. T., Miller G. C., Hunter K. W., Childress A. E., (2006), “Removal of Natural Steroid Hormones From Wastewater Using Membrane Contactor Processes”, *Environmental Science and Technology*, 40 (23), 7381– 7386.
- [82] Cornelissen E. R., Harmsen D., Korte K. F. de, Ruiken C.J ., Qin J. J., Oo H., Wessels L. P., (2008), “Membrane Fouling and Process Performance of Forward Osmosis Membranes on Activated Sludge”, *Journal of Membrane Science*, 319 (1-2), 158–168.
- [83] Low S. C., (2009), “Preliminary Studies of Seawater Desalination Using Forward Osmosis”, *Desalination and Water Treatment*, 7 (1-3), 41–46.
- [84] Tan C. H., Ng H. Y., (2008), “Modified Models to Predict Flux Behavior in Forward Osmosis in Consideration of External and Internal Concentration Polarizations”, *Journal of Membrane Science*, 324 (1-2), 209–219.
- [85] Achilli A., Cath T. Y., Childress A. E., (2009), “Power Generation With Pressure Retarded Osmosis: An Experimental and Theoretical Investigation”, *Journal of Membrane Science*, 343 (1-2), 42–52.
- [86] Choi Y.J ., Choi J. S., Oh H. J., Lee S., Yang D. R., Kim J. H., (2009), “Toward a Combined System of Forward Osmosis and Reverse Osmosis for Seawater Desalination”, *Desalination*, 247 (1-3), 239–246.
- [87] Ling M. M., Chung T. S., (2011), “Novel Dual-Stage FO System for Sustainable Protein Enrichment Using Nanoparticles as Intermediate Draw Solutes”, *Journal of Membrane Science*, 372 (1-2), 201–209.
- [88] Jin X., Tang C. Y., Gu Y., She Q., Qi S., (2011), “Boric Acid Permeation in Forward Osmosis Membrane Processes: Modeling, Experiments and Implications”, *Environmental Science and Technology*, 45 (6), 2323–2330.

- [89] Ge Q., Ling M., Chung T. S., (2013), “Draw Solution For Forward Osmosis Process: Developments, Challenges and Prospects For The Future”, *Journal of Membrane Science*, 442, 225-237.
- [90] Chekli L., Phuntsho S., Shon H. K., Vigneswaran S., Kandasamy J., Chanan A., (2012), “A Review of Draw Solutes in Forward Osmosis Process and Their Use in Modern Applications”, *Desalination and Water Treatment*, 43 (1-3), 167-184.
- [91] McCormick P., Pellegrino J., Mantovani F., Sarti G., (2008), “Water, Salt and Ethanol Diffusion Through Membranes For Water Recovery by Forward (Direct) Osmosis Processes”, *Journal of Membrane Science*, 325 (1), 467–478.
- [92] Achilli A., Cath T. Y., Childress A. E., (2010), “Selection of Inorganic-Based Draw Solutions For Forward Osmosis Applications”, *Journal of Membrane Science*, 364 (1-2), 233–241.
- [93] Phuntsho S., Shon H. K., Hong S. K., Lee S. Y., Vigneswaran S., (2011), “A Novel Low Energy Fertilizer Driven Forward Osmosis Desalination For Direct Fertigation: Evaluating The Performance of Fertilizer Draw Solutions”, *Journal of Membrane Science*, 375 (1-2), 172-181.
- [94] Su J. C., Chung T. S., Helmer B.J ., de Wit J. S., (2012), “Enhanced Double-Skinned FO Membranes With Inner Dense Layer For Wastewater Treatment and Macromolecule Recycle Using Sucrose As Draw Solute”, *Journal of Membrane Science*, 396, 92–100.
- [95] Bowden K. S., Achilli A., Childress A. E., (2012), “Organic Ionic Salt Draw Solutions For Osmotic Membrane Bioreactors”, *Bioresource Technology*, 122, 207–216.
- [96] Morgan P. W., (1965), “Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods”, *Polymer Reviews*, 10, 19–64.
- [97] Nataraj S. K., Hosamani K. M., Aminabhavi T. M., (2009), “Nanofiltration and Reverse Osmosis Thin Film Composite Membrane Module For The Removal of Dye and Salts From The Simulated Mixtures”, *Desalination*, 249 (1), 12–17.
- [98] Harisha R. S., Hosamani K. M., Keri R. S., Nataraj S. K., Aminabhavi T. M., (2010), “Arsenic Removal From Drinking Water Using Thin Film Composite Nanofiltration Membrane”, *Desalination*, 252 (1-3), 75–80.
- [99] Wang K. Y., Chung T. S., (2006), “Fabrication of Polybenzimidazole (PBI) Nanofiltration Hollow Fiber Membranes For Removal of Chromate”, *Journal of Membrane Science*, 281 (1-2), 307–315.
- [100] Schafer A. I., Fane A. G., Waite T. D., (2004). “Nanofiltration: Principles and Applications”, 1st Edition, Elsevier.
- [101] 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.

- [102] Koo J. Y., Petersen R. J., Cadotte J. E., (1987), "ESCA Characterization of Chlorine-Damaged Polyamide Reverse Osmosis Membrane", Preprints of ICOM, 87, 350–351.
- [103] Tessaro I. C., da Silva J. B. A., Wada K., (2005). "Investigation of Some Aspects Related to the Degradation of Polyamide Membranes: Aqueous Chlorine Oxidation Catalyzed by Aluminum and Sodium Lauryl Sulfate Oxidation During Cleaning", *Desalination*, 181, 275–282.
- [104] Buch P. R., Jagan M. D., Reddy A. V. R., (2008), "Preparation, Characterization and Chlorine Stability of Aromatic–Cycloaliphatic Polyamide Thin Film Composite Membranes", *Journal of Membrane Science*, 309 (1-2), 36–44.
- [105] Yu S., Liu M., Lu Z., Zhou Y., Gao C., (2009), "Aromatic–Cycloaliphatic Polyamide Thin-Film Composite Membrane With Improved Chlorine Resistance Prepared From Mphenylenediamine-4-Methyl and Cyclohexane-1,3,5-Tricarbonyl Chloride", *Journal of Membrane Science*, 344 (1-2), 155–164.
- [106] Chen G., Li S., Zhang S., Zheng X., (2008), "Novel Thin-Film Composite Membranes With Improved Water Flux From Sulfonated Cardo Poly (Arylene Ether Sulfone) Bearing Pendant Amino Groups", *Journal of Membrane Science*, 310 (1-2), 102–109.
- [107] Saha N. K., Joshi S. V., (2009), "Performance Evaluation of Thin Film Composite Polyamide Nanofiltration Membrane With Variation in Monomer Type", *Journal of Membrane Science*, 342 (1-2), 60–69.
- [108] Tang B., Zou C., Wu P., (2010), "Study on a Novel Polyester Composite Nanofiltration Membrane by Interfacial Polymerization. II. The Role of Lithium Bromide in the Performance and Formation of Composite Membrane", *Journal of Membrane Science*, 365 (1-2), 276–285.
- [109] Kong C., Kanezashi M., Yamamoto T., Shintani T., Tsuru T., (2010), "Controlled Synthesis of High Performance Polyamide Membrane With Thin Dense Layer For Water Desalination", *Journal of Membrane Science*, 362 (1-2), 76–80.
- [110] Kim S. H., Kwak E. Y., Suzuki T., (2005), "Positron Annihilation Spectroscopic Evidence to Demonstrate the Flux-Enhancement Mechanism in Morphology-Controlled Thin Film Composite (TFC) Membrane", *Environmental Science and Technology*, 39 (6), 1764–1770.
- [111] Petersen R. J., (1993), "Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes", *Journal of Membrane Science*, 83 (1), 81-150.
- [112] Snow M. J. H., de Winter D., Buckingham R., Campbell J., Wagner J., (1996), "New Techniques For Extreme Conditions: High Temperature Reverse Osmosis and Nanofiltration", *Desalination*, 105 (1-2), 81–86.



- [113] Ba C., Economy J., (2010), "Preparation of PMDA/ODA Polyimide Membrane For Use as Substrate in a Thermally Stable Composite Reverse Osmosis Membrane", *Journal of Membrane Science*, 363 (1-2), 140–148.
- [114] Singh P. S., Joshi S. V., Trivedi J. J., Devmurari C. V., Rao A. P., Ghosh P. K., (2006), "Probing the Structural Variations of Thin Film Composite RO Membranes Obtained by Coating Polyamide Over Polysulfone Membranes of Different Pore Dimensions", *Journal of Membrane Science*, 278 (1-2), 19–25.
- [115] Ghosh A. K., Hoek E. M. V., (2009), "Impacts of Support Membrane Structure and Chemistry on Polyamide–Polysulfone Interfacial Composite Membranes", *Journal of Membrane Science*, 336 (1-2), 140–148.
- [116] Lau W. J., Gray S., Matsuura T., Emadzadeh D., Chen J. P., Ismail A. F., (2015), "A Review on Polyamide Thin Film Nanocomposite (TFN) Membranes: History, Applications, Challenges and Approaches", *Water Research*, 80, 306-324.
- [117] Jeong B. H., Hoek E. M. V., Yan Y., Subramani A., Huang X., Hurwitz G., Ghosh A. K., Jawor A., (2007), "Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites: A New Concept For Reverse Osmosis Membranes", *Journal of Membrane Science*, 294 (1-2), 1-7.
- [118] Yeowa M. L., Liu Y., Li K., (2005), "Preparation of Porous PVDF Hollow Fibre Membrane Via A Phase Inversion Method Using Lithium Perchlorate (LiClO<sub>4</sub>) as an Additive", *Journal of Membrane Science*, 258 (1-2), 16-22.
- [119] Khayet M., Matsuura T., (2011), "Formation of Hollow Fibre MD Membranes", *Membrane Distillation*, 59-87.
- [120] Sukitpaneent P., Chung T. S., (2012), "High Performance Thin-Film Composite Forward Osmosis Hollow Fiber Membranes with Macrovoid-Free and Highly Porous Structure for Sustainable Water Production", *Environmental Science and Technology*, 46 (13), 7358–7365.

## ÖZGEÇMİŞ

Ayşe Yüksekdağ 1987 yılında İstanbul'da doğdu. 2006 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2011 yılında tamamladıktan sonra yüksek lisans eğitimine 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında başlamıştır.