

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERS OSMOZ MEMBRANLARINDA  
YENİLİKÇİ AKTİF TABAKALARIN GELİŞTİRİLMESİ**



**DOKTORA TEZİ**

**Serkan GÜÇLÜ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Bilimleri Mühendisliği ve Yönetimi Programı**

**OCAK 2019**





**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERS OSMOZ MEMBRANLARINDA  
YENİLİKÇİ AKTİF TABAKALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Serkan GÜÇLÜ  
(501122706)**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Bilimleri Mühendisliği ve Yönetimi Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**

**OCAK 2019**

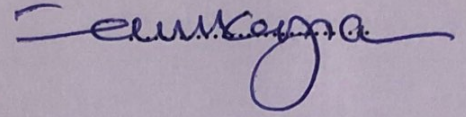


İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501122706 numaralı Doktora Öğrencisi Serkan GÜÇLÜ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "TERS OSMOZ MEMBRANLARINDA YENİLİKÇİ AKTİF TABAKALARIN GELİŞTİRİLMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**

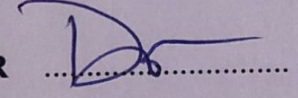
**Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**

İstanbul Teknik Üniversitesi

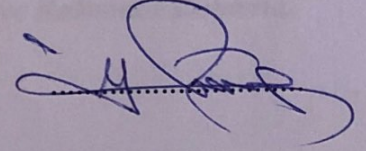


**Jüri Üyeleri :**

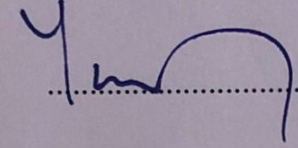
**Doç. Dr. Derya Y. KÖSEOĞLU-İMER**  
İstanbul Teknik Üniversitesi



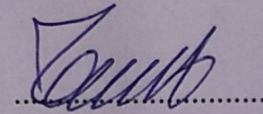
**Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK**  
İstanbul Teknik Üniversitesi



**Prof. Dr. Yusuf MENCELOĞLU**  
Sabancı Üniversitesi



**Prof. Dr. Bülent KESKİNLER**  
Gebze Teknik Üniversitesi



**Teslim Tarihi : 13 Aralık 2018**  
**Savunma Tarihi : 2 Ocak 2019**





*Anneme ve Rahmetli Babama,*



## ÖNSÖZ

Öncelikle çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. İsmail Koyuncu'ya geniş bilgi ve rehberliğiyle ve sunduğu her türlü imkanla birlikte, gösterdiği sabır, hassasiyet ve desteği için teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmalarım kapsamında yardımlarını esirgemeyen gösterdiği üstün hassasiyet, ilgi ve yardımlarıyla çalışmalarına yön veren Prof. Dr. Yusuf Menceloğlu, Doç. Dr. Derya Y. Köseoğlu-İmer ve Öğr. Gör. Dr. Serkan Ünal'a özel bir teşekkürü borç bilirim.

Çalışmaktan büyük zevk aldığım MEM-TEK ailesine ve özellikle Recep Kaya, Mehmet E. Paşaoğlu, Türker Türken, Reyhan Şengür-Taşdemir ve Börte Köse-Mutlu'ya özel sevgilerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Tez çalışmalarım kapsamında laboratuvarında beraber mesai geçirdiğimiz Jalal Al Din Sharabati, Farzin Saffarimaindoab, Buket Alkan-Taş, Başak Keskin ve Sevde Korkut'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) bu tez kapsamındaki çalışmaların gerçekleştirildiği 113Y356 nolu "Yeni Nesil İleri Osmoz (İO) ve Düşük Basıncılı Ters Osmoz (TO) Desalinasyon Membranlarının Üretilmesi, Modül Haline Getirilmesi ve İçme Suyu Eldesinde Kullanılması" isimli projeye verdiği finansal desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu tezin deneylerinin yapımı ve yazımı aşamasında her türlü sabrı ve desteği gösteren aileme de sabır ve desteklerinden dolayı en özel teşekkürlerimi belirtmek istiyorum

Aralık 2018

Serkan Güçlü  
(Çevre Yüksek Mühendisi)





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY.....	xxiii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı.....	2
1.2 Tezin Anahatları.....	2
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>5</b>
2.1 Membran Otopsi.....	5
2.1.1 Membran otopsi hakkında.....	5
2.1.2 Membran otopsisinde karşılaşılan genel problemler.....	6
2.1.2.1 Biyotıkanma.....	9
2.1.2.2 Oksidasyon.....	10
2.1.2.3 Metal Oksitler.....	11
2.1.2.4 Aşınma.....	12
2.1.2.5 Silika ve Alüminyum.....	13
2.1.2.6 Mineral Çökelekleri.....	14
2.1.3 Otopsi Örnekleri.....	15
2.2 Ters Osmoz İçin Polisülfon Destek Membranlarının Faz Ayrımı Metoduyla Üretimi.....	17
2.2.1 Giriş.....	17
2.2.2 Çözücü olmayan (nonsolvent) ile başlatılan faz ayrımı prosesinin mekanizması.....	19
2.2.3 Membran ayırma performansına ve kimyasal özelliklerine etki eden parametreler.....	22
2.2.3.1 Solvent Seçimi.....	22
2.2.3.2 Polimer Seçimi.....	23
2.2.3.3 Nonsolvent Seçimi.....	25
2.2.3.4 Katkı maddelerinin kullanılması.....	26
2.2.3.5 Sıcaklık.....	30
2.3 İnce Film Kompozit Ters Osmoz Membranları.....	30
2.3.1 Antitıkanma özellikli ters osmoz membran geliştirilmesi.....	32
2.3.1.1 Membran modifikasyonu.....	32
2.3.1.2 Membran modifikasyonu.....	32
2.3.1.3 Membran modifikasyonu.....	34
2.3.1.4 Membran modifikasyonu.....	37
2.3.2 Klora dayanıklı membranların geliştirilmesi.....	39

2.3.2.1 Klorlamanın membran performansına etkisi .....	40
2.3.2.2 Klor dirençli poliamid ters osmoz membranlarının geliştirilmesi .....	42
<b>3. MEMBRAN OTOPSİSİ: TÜRKİYE'DEKİ MEVCUT DURUM VE DEĞERLENDİRME .....</b>	<b>49</b>
3.1 Giriş.....	49
3.2 Analiz Yöntemleri ve Test Metodolojisi.....	50
3.2.1 Filtrasyon sistemi ve hesaplamaları.....	50
3.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizi .....	50
3.2.3 Fourier İnfrared Spektroskopisi (FTIR).....	51
3.2.4 Fujiwara testi .....	51
3.2.5 ICP analizleri .....	51
3.3 Otopsi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	52
3.3.1 Fiziki Gözlemler .....	52
3.3.2 SEM görüntülerinin değerlendirilmesi.....	58
3.3.3 EDS sonuçlarının değerlendirilmesi .....	60
3.3.4 Fujiwara testi .....	62
3.3.5 FTIR Analizi Sonuçları.....	65
3.3.6 Filtrasyon testi sonuçları .....	67
3.4 Sonuçlar ve Tartışma .....	68
<b>4. TERS OSMOZ MEMBRANLARINDA KULLANILAN POLİSÜLFON (PSf) DESTEK MEMBRANLARININ PİLOT ÖLÇEKLİ OLARAK FAZ DÖNÜŞÜMÜ METODUYLA ÜRETİLMESİ.....</b>	<b>71</b>
4.1 Giriş.....	71
4.2 Materyal ve Metod.....	71
4.2.1 Kullanılan malzemeler ve kimyasallar.....	71
4.2.2 Pilot ölçekli membran üretimi .....	72
4.2.3 Membranların karakterizasyonu .....	74
4.2.3.1 SEM analizi ve SEM görüntülerinden por çapı analizi.....	74
4.2.3.2 Su geçirgenliği ölçümü.....	74
4.3 Sonuçlar ve Değerlendirmeler .....	74
4.3.1 Membranların karakterizasyonu .....	74
4.3.2 Membranların por çapı dağılımı .....	79
4.3.3 Membranların su geçirgenliği.....	81
4.4 Sonuçlar ve Tartışma .....	81
<b>5. ENTEGRE POLİMER AĞLI YENİLİKÇİ AKTİF TABAKA ÇALIŞMALARI .....</b>	<b>83</b>
5.1 Giriş.....	83
5.2 Analiz Yöntemleri ve Test Metodolojisi.....	84
5.2.1 Membranların üretimi .....	84
5.2.1.1 Destek membranlarının üretimi .....	84
5.2.1.2 Aktif tabakanın üretilmesi .....	84
5.2.2 Üretilen membranların testleri.....	87
5.2.2.1 Temas açısı ölçümleri.....	87
5.2.2.2 SEM analizleri .....	88
5.2.2.3 Filtrasyon testleri.....	89
5.2.2.4 Konfokal mikroskop analizi .....	90
5.2.2.5 FTIR .....	90
5.2.2.6 Biyolojik tıkanma testleri .....	91
5.2.2.7 Klor dayanım testleri.....	92
5.2.2.8 Yüzey yükü ölçümü .....	93

5.3 Sonuçlar ve değerlendirme .....	93
5.3.1 FTIR analizi sonuçları .....	93
5.3.2 SEM analizi sonuçları.....	96
5.3.3 Yüzey yükü analizi sonuçları.....	103
5.3.4 Temas açısı analizi sonuçları .....	105
5.3.5 Su akısı ve tuz giderme sonuçları.....	105
5.3.6 Biyotıkanma testi sonuçları .....	107
5.3.7 Klor dayanımı testi sonuçları.....	112
5.4 Sonuçlar ve Tartışma.....	113
<b>6. GENEL DEğERLENDİRME, SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>115</b>
6.1 Membran otopsisı sonuçlarının genel değerlendirmesi.....	115
6.2 Ters Osmoz Membranlarının PSf Destek Tabakalarının Pilot Ölçekli Olarak Üretilmesi Sonuçlarının Genel Değerlendirmesi.....	117
6.3 Entegre Polimer Yapılı yenilikçi Aktif Tabaka Üretilmesi Sonuçlarının Değerlendirmesi.....	118
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>121</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>137</b>



## **KISALTMALAR**

<b>AA</b>	: Akrilik asit
<b>ATRP</b>	: Atom transfer radikal polimerizasyon
<b>CNT</b>	: Karbon nanotüp
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>DMMSA</b>	: N, N-dimetil-N-metakriloksietil-N- (3-sülfopropil)
<b>GO</b>	: Grafen oksit
<b>HNT</b>	: Haloysit nanotüp
<b>MPD</b>	: m-fenilen diamin
<b>MWCNT</b>	: Çoklu duvarlı karbon nanotüp
<b>PAN</b>	: Poliakrilonitril
<b>PEG</b>	: Polietilen glikol
<b>PES</b>	: Polietersülfon
<b>PSf</b>	: Polisülfon
<b>PVDF</b>	: Polivinilidenflorür
<b>TMC</b>	: trimesoyl klorür



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : İncelenen 99 adet otopsi sonucunda karşılaşılan problemler [5].....	6
Çizelge 2.2 : Otopsi sonuçları değerlendirilen 150 membranın üretici bilgileri [6].....	7
Çizelge 2.3 : İncelenen 99 adet otopsi sonucunda karşılaşılan problemler [6].....	8
Çizelge 2.4 : Selüloz asetat ve polisülfon ile uyumlu solventler [21].....	22
Çizelge 2.5 : Aktif klor dayanımlı membranların geliştirmesi için kullanılan kimyasalların genel listesi [121].....	43
Çizelge 3.1 : Otopsi uygulanan modül tipleri ve membrane türleri.....	49
Çizelge 3.2 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.....	50
Çizelge 3.3 : Spiral sargılı modüllere ait EDS ağırlıkça (wt%) element dağılım sonuçları.....	63
Çizelge 3.4 : Membranların farklı noktalarındaki NaCl tuz tutunumu değerleri.....	67
Çizelge 3.5 : Membranlar için akı ve giderim değerleri.....	68
Çizelge 4.1 : Membran üretim parametreleri.....	72
Çizelge 4.2 : Ortalama sıcaklık ve bağıl nem değerleri .....	78
Çizelge 4.3 : Ortalama por çapları .....	80
Çizelge 5.1 : Arayüzey polimerizasyonu çözelti içerikleri.....	85
Çizelge 5.2 : Arayüzey polimerizasyonu ile TO membranı oluşturulmasında kullanılan parametreler .....	85
Çizelge 5.3 : Entegre TFC aktif tabaka üretim reaksiyonunda kullanılan reaktant miktarları .....	87
Çizelge 5.4 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.....	89
Çizelge 5.5 : Üçüncü set membranları için FTIR analizi sonucu elde edilen pikler..	94
Çizelge 5.6 : Beşinci set membranları için FTIR analizi sonucu elde edilen pikler..	96





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 2.1</b> : 150 adet otopsi incelemesinin sonuçları [6].....	9
<b>Şekil 2.2</b> : Soldan sağa sırayla; demir ile tıkanmış kartuş filtre, demir ile tıkanmış membran [5].....	12
<b>Şekil 2.3</b> : Besleme boşluk oluşturucusu kaynaklı oyuk, kum partikülü aşındırması, çökelek kaynaklı oyuk (soldan sağa) [5].....	13
<b>Şekil 2.4</b> : Membran üzerindeki kil kirlenmesi (solda) ve tetrahedron kil halkaları [5].....	14
<b>Şekil 2.5</b> : Kalsiyum karbonat çökeleği (solda) ve kalsiyum sülfat çökeleği (sağda) [5].....	14
<b>Şekil 2.6</b> : Çöktürme banyosuna daldırmadan hemen sonraki bileşim yolu ( $t < 1$ s) (a) Hızlı karışma (b) Gecikmeli karışma; T filmin üstünü ve B filmin altını ifade etmektedir [25].....	19
<b>Şekil 2.7</b> : Farklı karışım tipleri sonucu oluşmuş çeşitli yapıdaki membran morfolojileri [29].....	20
<b>Şekil 2.8</b> : İnce film kompozit membranların şematik gösterimi [87].....	31
<b>Şekil 2.9</b> : MPD ve TMC'nin arayüzey polimerizasyonu ile oluşturulmuş poliamid aktif tabakanın yapısı [88].....	31
<b>Şekil 2.10</b> : Yüzey modifikasyon işleminin şematik diyagramı (a) yüzey kaplama ve (b) yüzey aşılama [94].....	33
<b>Şekil 2.11</b> : MWCNT ilave edilmiş membranların şematik görüntüsü [99].....	35
<b>Şekil 2.12</b> : (a) Bovin serum albümin (BSA) ve (b) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ kirleticilerine bağlı olarak % 0.1 MWCNT içeren RO membranları için akı düşüşünün karşılaştırılması [101].....	35
<b>Şekil 2.13</b> : (a) Halloysitin kristal yapısı (b) halloysit nanotüpün yapısı [107].....	36
<b>Şekil 2.14</b> : Poliamid aktif tabakanın klorlanması ve performansının düşmesi [121].....	40
<b>Şekil 3.1</b> : Filtrasyon sistemi ve filtrasyon düzeneği.....	50
<b>Şekil 3.2</b> : (A)Taramalı Elektron Mikroskobu ve (B) Au-Pd kaplama cihazı.....	51
<b>Şekil 3.3</b> : FTIR cihazı görünümü.....	51
<b>Şekil 3.4</b> : B otopsisine ait membran yapısında görülen bozukluk.....	53
<b>Şekil 3.5</b> : G otopsisine ait membran yapısında görülen bozukluk.....	54
<b>Şekil 3.6</b> : J otopsisine ait membran yapısında görülen bozukluk.....	54
<b>Şekil 3.7</b> : M kodlu otopsiye ait deformasyonun görüntüleri.....	55
<b>Şekil 3.8</b> : Membran yapıştırma yerleri (sol taraftaki mevcut otopsisi yapılan modül, sağ taraftaki bugüne kadar karşılaşılanlara benzer).....	55
<b>Şekil 3.9</b> : Yapıştırma yerlerinin kuru (solda) ve ıslak (sağda) halleri.....	56
<b>Şekil 3.10</b> : D otopsisinden elde edilen modül içerisindeki defolu ve yamalı bölge.....	56
<b>Şekil 3.11</b> : Mangan kirlenmesine maruz kalmış bir membran ve modül.....	57
<b>Şekil 3.12</b> : Ağırlıklı silisyum kirlenmiş yüzey (sol) silisyum ve demir kirliliği beraber bulunan yüzey (sağ).....	57
<b>Şekil 3.13</b> : Ağırlıklı olarak alüminyum ile kirlenmiş bir membran görüntüsü.....	58

<b>Şekil 3.14</b> : Sol tarafta su geri kazanımında kullanılan sağ tarafta ise sızıntı suyu arıtımında kullanılan bir membran görüntüsü .....	<b>58</b>
<b>Şekil 3.15</b> : C kodlu otopsiye ait membran yüzeyinden alınan mangan kirliliği SEM görüntüleri .....	<b>59</b>
<b>Şekil 3.16</b> : E kodlu otopsiye ait membran yüzeyinden alınan alüminyum kirliliği SEM görüntüleri .....	<b>59</b>
<b>Şekil 3.17</b> : H kodlu otopsiye ait membran yüzeyinden alınan biyokirlenme SEM görüntüleri .....	<b>60</b>
<b>Şekil 3.18</b> : L kodlu otopsiye ait membran yüzeyinden alınan silika kirlenmesi SEM görüntüleri .....	<b>60</b>
<b>Şekil 3.19</b> : Spiral sargılı membran yüzeylerinde karşılaşılan kirlleticilerin kendi içlerindeki oranları .....	<b>61</b>
<b>Şekil 3.20</b> : E otopsisine ait 1000x büyütmede alınmış yüzey EDS haritalama görüntüleri.(hangi resmin hangi malzemeye ait olduğu sol alt köşelerinde yazmaktadır) .....	<b>64</b>
<b>Şekil 3.21</b> : Fujiwara testi uygulanan numuneler F kodlu numune (sol taraftaki modülden alınan membran, sağ taraftaki kontrol membranı) .....	<b>65</b>
<b>Şekil 3.22</b> : E, B ve F otopsislerine ait kirli ve yıkanmış membranların FTIR pikleri	<b>66</b>
<b>Şekil 4.1</b> : Pilot ölçekli üretim sistemi kullanılarak PSf destek tabakası membranlarının üretilmesi .....	<b>73</b>
<b>Şekil 4.2</b> : Pilot ölçekli membran üretiminde etkili olan parametreler .....	<b>73</b>
<b>Şekil 4.3</b> : Membran yüzeylerinin SEM görüntüleri ve ekstrakte edilmiş por görüntüleri .....	<b>77</b>
<b>Şekil 4.4</b> : Membranların kesit SEM görüntüleri .....	<b>79</b>
<b>Şekil 4.5</b> : Membranların por çapı dağılımı .....	<b>80</b>
<b>Şekil 4.6</b> : Membranların geçirgenlikleri .....	<b>81</b>
<b>Şekil 5.1</b> : Entegre TFC konsept şeması .....	<b>84</b>
<b>Şekil 5.2</b> : Arayüzey polimerizasyon şeması [194] .....	<b>85</b>
<b>Şekil 5.3</b> : Birbiri içine geçmiş polimer ağı sentezi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar. ....	<b>86</b>
<b>Şekil 5.4</b> : Temas açısı ölçüm cihazı .....	<b>88</b>
<b>Şekil 5.5</b> : Ölçümlerde kullanılan Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri .....	<b>88</b>
<b>Şekil 5.6</b> : Filtrasyon sistemi ve filtrasyon düzeneği .....	<b>89</b>
<b>Şekil 5.7</b> : Konfokal mikroskopu .....	<b>90</b>
<b>Şekil 5.8</b> : FTIR cihazı görünümü .....	<b>91</b>
<b>Şekil 5.9</b> : İzole edilen biyotıkanmaya neden olan deniz bakterilerinin saf kültür agar resimleri [195] .....	<b>92</b>
<b>Şekil 5.10</b> : Beş yeni izolata ait 16S rRNA temelli filolojik ağaç [195] .....	<b>92</b>
<b>Şekil 5.11</b> : Farklı DMMSA içeriklerinin kıyaslamalı FTIR analizleri (tam spektrum) .....	<b>93</b>
<b>Şekil 5.12</b> : Farklı DMMSA içeriklerinin kıyaslamalı FTIR analizleri (2200-700 $\text{cm}^{-1}$ bölgesi) .....	<b>94</b>
<b>Şekil 5.13</b> : Üçüncü set çalışmalarının $-\text{SO}_3^-$ simetrik titreşim piki alanı kıyaslamalı FTIR analizleri (2200-700 $\text{cm}^{-1}$ bölgesi) .....	<b>95</b>
<b>Şekil 5.14</b> : Farklı akrilik asit içerikli membranların kıyaslamalı FTIR analizleri (Tam spektrum) .....	<b>95</b>
<b>Şekil 5.15</b> : Farklı akrilik asit içerikli membranların kıyaslamalı FT-IR analizleri (2200-700 $\text{cm}^{-1}$ bölgesi) .....	<b>96</b>
<b>Şekil 5.16</b> : Referans membranının SEM görüntüsü .....	<b>97</b>

<b>Şekil 5.17</b> : EnTFC_1 membranının SEM görüntüsü .....	<b>97</b>
<b>Şekil 5.18</b> : EnTFC_2 membranının SEM görüntüsü .....	<b>98</b>
<b>Şekil 5.19</b> : EnTFC_3 membranının SEM görüntüsü .....	<b>98</b>
<b>Şekil 5.20</b> : EnTFC_4 membranının SEM görüntüsü .....	<b>98</b>
<b>Şekil 5.21</b> : EnTFC_5 membranının SEM görüntüsü .....	<b>99</b>
<b>Şekil 5.22</b> : EnTFC_6 membranının SEM görüntüsü .....	<b>99</b>
<b>Şekil 5.23</b> : EnTFC_7 membranının SEM görüntüsü .....	<b>99</b>
<b>Şekil 5.24</b> : Membranların kesit SEM görüntüleri ve aktif tabaka kalınlıkları .....	<b>100</b>
<b>Şekil 5.25</b> : Membran yüzeylerinden alınan EDS spektrumları ve element dağılım oranları.....	<b>102</b>
<b>Şekil 5.26</b> : Membranların pH'a bağlı görülen yüzey yükü değerleri.....	<b>104</b>
<b>Şekil 5.27</b> : Entegre TFC membranların temas açısı değerleri.....	<b>105</b>
<b>Şekil 5.28</b> : Entegre TFC membranların 2000 ppm NaCl tuz tutma oranları.....	<b>106</b>
<b>Şekil 5.29</b> : Entegre TFC membranların filtrasyon esnasında gösterdikleri su akıları .....	<b>107</b>
<b>Şekil 5.30</b> : Entegre TFC kaplamalı membranların biyotıkanma testi sonrası yüzey konfokal mikroskop görüntüleri ve akı azalma oranları (AAO).....	<b>108</b>
<b>Şekil 5.31</b> : Biyotıkanma testi sonrası membran yüzeylerinin 25000X büyütme SEM görüntüleri.....	<b>109</b>
<b>Şekil 5.32</b> : Biyotıkanma testi sonrası membran yüzeylerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri.....	<b>110</b>
<b>Şekil 5.33</b> : Biyotıkanma testi sonrası membran yüzeylerinin 1000X büyütme SEM görüntüleri.....	<b>111</b>
<b>Şekil 5.34</b> : Entegre TFC membranların klorlama sonrası akı değişim oranları .....	<b>112</b>
<b>Şekil 5.35</b> : Entegre TFC membranların klorlama öncesi ve sonrası tuz tutma değerlerinin değişimi.....	<b>113</b>



## TERS OSMOZ MEMBRANLARINDA YENİLİKÇİ AKTİF TABAKALARIN GELİŞTİRİLMESİ

### ÖZET

Türkiye’de membran sistemlerin uygulanması yaygın hale gelmeye başlamıştır. Özellikle ters osmoz membranları ile desalinasyon prosesi sanayiden, insani tüketime kadar her geçen gün kullanım alanını genişletmektedir. Sağladığı avantajlardan dolayı membran biyoreaktörler de kendilerine pazarda yer bulmaya başlamıştır. Bu sebeplerden dolayı ülkemizde membran teknolojileri alanında Ar-Ge yapılması büyük önem kazanmıştır. Bu doktora çalışması da bu Ar-Ge ihtiyacını karşılamak üzere atılmış adımlardan birisidir. Çalışmalar kapsamında öncelikle ülkemizde yapılan 8040 boyutlu spiral sargılı modüllerin otopsi sonuçları incelenmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen veriler ve literatürde görülen problemler ışığında yenilikçi ters osmoz membranları için biyotıkanma ve aktif klor dayanımı yüksek ters osmoz membranlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Hedeflenen membranlara ve aktif tabaka özelliklerine ulaşabilmek için öncelikle destek tabakası optimizasyonu pilot ölçekli olarak yapılmıştır. Daha sonra aktif tabaka üretme aşamasına geçilmiştir.

Otopsi çalışmalarının sonuçları incelendiğinde, membran yüzeyinde bulunan toplam kirleticilerin %40 civarını silisyumun oluşturduğu görülmüştür. Silisyum ciddi anlamda problem yaratan bir kirleticidir ve gerekli önlem alınmazsa çok kısa sürede membranın ömrünü doldurmasına sebebiyet verebilir. Silisyumu takip eden elementler %14, %12 ve %8 oranları ile alüminyum, demir ve kalsiyum olmuştur. Alüminyum genelde silika ile alüminyum silikatlar halinde çökelmektedir. Yapılan otopsielerde uygulanan 10 farklı fujiwara testinden 6 tanesi pozitif çıkmıştır. Yani otopsi için gelen membranlarda %60 oranında oksitlenme görüldüğü söylenebilir. Membran yüzeyi oksitlenmesinin en çok bilinen sebebi suda bulunan serbest aktif klor iyonlarının poliamid aktif tabakayı oksitlemesidir. Bunun yanında yüksek oranda demir içeriği ve brom varlığı da oksitlenmeyi sağlayabilir. Otopsi yapılan bazı membranlara FTIR analizi uygulanmıştır. Bu analiz hem kirli hem de temizlenmiş membranlara uygulanmıştır. Membran yüzeylerinde karbonhidrat ve protein varlığına rastlanmıştır. Ters osmoz membranları öncesi her ne kadar ön arıtma yapılsa ve organik kirlilik beklenmese de çözünür mikrobiyal maddeler ve doğal organik maddeler UF filtreyi aştıktan sonra membran yüzeyinde birikebilmektedir. Otopsi için gelen 2 adet membran modülünde modül kılıfı giriş ve çıkışı arası basınç düşmesi kaynaklı kırıklar gözlemlenmiştir. Bu basınç düşmesi membran modülü tarafından absorbe edilip membran modülü üzerinde eksenel bir basınç kuvvetine çevrilmektedir. Basınç düşmesi yeterince yüksek olursa membran modülünü kırarak zarar verir.

Membran otopsisi sonuçları incelenip, geliştirilmesi gereken membranlar için hedefler belirlendikten sonra bu membranların üretimine geçilmiştir. Bu kapsamda öncelikle ters osmoz membranlarının destek tabakalarının pilot ölçekli olarak üretimi amaçlanmıştır. Ters osmoz membranlarında performansı her ne kadar aktif tabaka belirlese de destek tabakasının hem performans hem de aktif tabakanın morfolojisi

üzerine etkisi büyüktür. Pilot ölçekli üretim için gerekli koşulların bulunması, sürecin optimizasyonu ve çeşitli por çaplarında membranların üretimi hedeflenmiştir. Ülkemizde pilot ölçekli polisülfon ters osmoz destek membranları ilk defa bu tez kapsamında üretilmiştir. Bu çalışmada bulunan en temel sonuç lab ölçekli üretim ile pilot ölçekli üretim arasında bulunan farklar olmuştur. Lab ölçekteki şartlar ve ortam her zaman pilot ölçekli şartlar için uygulanabilir ve geçerli değildir. Yapılan bu çalışmada artan koagülasyon banyosu sıcaklığının banyo çevresindeki nemi arttırdığı ve bu nemin membran yapısını etkilediği ortaya çıkarılmıştır. Yani daha fazla su molekülü polimer filmi ile temas etmekte ve oluşan nihai membran yapısını etkilemektedir. Normalde lab ölçekli çalışmalarda, soğuk çöktürme banyolarında daha yavaş faz dönüşümü ve süngerimsi bir yapı beklenmektedir. Ancak pilot ölçekli çalışmalarda tam tersi şekilde sıcaklık arttıkça süngerimsi yapının arttığı ve por çaplarının büyüdüğü görülmüştür. Çünkü çöktürme banyosuna girene kadar su buharı sebebiyle yüzeyde oluşan ince film faz dönüşümü hızını yavaşlatmaktadır. Koagülasyon banyosu sıcaklığının yanında çekme hızı ve çözelti içeriği de membranın özellikleri üzerinde etki göstermiştir. PVP konsantrasyonu azaldıkça çözeltinin viskozitesi de azalmakta ve faz dönüşümü hızı artmakta, böylece daha düşük yüzey por çaplı membranlar oluşmaktadır. Çekme hızı yavaşladıkça dökümü yapılan çözeltinin üzerinden buharlaşan solvent miktarı artmakta ve oluşan jelimsi tabaka faz dönüşümü hızını yavaşlatarak daha süngerimsi yapıların oluşmasına sebep olmaktadır. Toplamda 11 membran üretim denemesi yapılırken bunlardan 9 tanesinde kullanılabilir şekilde gözenek görülmüştür. Çok farklı morfolojide ve gözenek çapında membran üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Destek membranının da başarılı bir şekilde elde edilmesi sonrası aktif tabakaların oluşturulması aşamasına geçilmiştir. Tez kapsamında hem organik kirliliğe olan dayanımı yüksek hem de aktif klor karşı dirençli yenilikçi aktif tabakaların oluşturulması amaçlanmıştır. Bu kapsamda arayüzey polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu simultane olarak eş zamanlı gerçekleştirilip birbirine entegre iki polimer ağı oluşturulmuştur. Bu iki polimerizasyon tekniği ilk defa simultane olarak bir arada denenmiştir. Hem DMMSA'nın hem de AA'nın antibiyotikanma özellikleri membran aktif tabakasına kazandırılırken hem de aktif klor direnci yüksek bir membran elde edilmiştir. Ancak tüm bu olumlu gelişmelerin yanında tuz tutma ve akı oranlarında düşüşler görülmüştür. Bu doktora çalışması yeni bir metoda kapı açmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda yeni malzeme ve farklı koşullar ile bu metodun iyileştirilebileceği düşünülmektedir.

## **DEVELOPMENT OF NOVEL ACTIVE LAYERS IN REVERSE OSMOSIS MEMBRANES**

### **SUMMARY**

The application of membrane system in Turkey has started to become widespread. Especially, the desalination process using reverse osmosis membranes extends the field of usage every day from industry to human consumption. In addition, membrane bioreactors have started to find a place in the market due to the advantages they provide. For these reasons, R&D in membrane technologies in our country has gained great importance. This doctoral study is one of the steps taken to meet this R&D requirement. Firstly, autopsy results of 8040 sized spiral wound modules which conducted in Turkey have been examined. It is aimed to develop novel reverse osmosis membranes having high antibiofouling and chlorine resistance capability using the data obtained from autopsy results and using common problems reported in literature. Firstly, the support layer optimization was done on a pilot scale, in order to reach the target membranes and the active layer properties. Novel active layer production step was started after support layer optimization.

It was seen that 40% of total pollutant elements on the membrane surfaces were composed of silica. Silica is a serious pollutant and, if necessary precautions are not taken, may cause the membrane to run out of service life. It is normal to see that silica is the most common pollutant, because usually membranes which ended service life are sent to autopsy in Turkey. This is because silica fouling is not removable by chemical cleaning, and will certainly cause the membrane to run out of service life. Other foulant elements following the silica were aluminum, iron and calcium with 14%, 12% and 8% percents respectively. Aluminum generally precipitates as aluminum silicates with silica. It is estimated that the presence of 3-valent cations such as  $Al^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  supports silica precipitation. It is known that  $Al^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  are used as coagulants especially in large applications. High amount of aluminium and iron fouling can be connected to silica. Calcium and iron scalings can be prevented by the use of suitable antiscalant. Silica scalings can be prevented by optimized process conditions and pH adjustment. In addition to all these common foulants, specific foulants have been observed in some autopsies. For example, C coded autopsy results revealed high levels of manganese foulant. Therefore, inlet water characteristics should be examined particularly before reverse osmosis system design and appropriate pre-treatment should be selected.

Six out of ten different Fujiwara tests performed in autopsies were positive. In other words, it can be said that there is 60% oxidation of membranes coming for autopsy. The most common reason for the oxidation of the membrane surface is the free active chlorine ions present in the water. In addition, the presence of high content of iron and bromine may also lead to oxidation. However, if there is free chlorine in the water fed to the treatment system, may result oxidation generally. In order to prevent oxidation, free chlorine should be inhibited by SMBS dosing at the entrance of the treatment

system. If oxidation is seen despite dosing of SMBS, it is likely that there is a problem with the dosing system or the ORP probe. If there is no fault in these systems, the content of bromine may be suspected. The most common problem is reported as biofouling in literature based on membrane autopsy. However, autopsies performed in Turkey did not show any problem with biofouling except for special cases. However, organic pollutants were found on the surface of some membranes which were applied FTIR analysis. FTIR analysis was applied to both fouled and cleaned membranes. Carbohydrates and proteins were found on membrane surfaces. Although there is pre-treatment before reverse osmosis membranes and organic pollution is not expected, soluble microbial materials and natural organic substances can accumulate on membrane surface after passing UF filter. Sometimes bacteria or unicellular organisms can cross the membrane filter through a pin hole defect that can be found on the membrane, and can accumulate on the reverse osmosis membrane.

2 membrane modules showed module deformation caused by pressure drop. Foulants accumulate on membrane surface and form an extra barrier layer which lead to higher drive pressure to achieve desired flow. In general, operators in plant directly increase the pressure to increase water flow. But this is not always right solution. If effective chemical cleaning is not applied, foulant layer becomes more persistent due to applied pressure. These foulant layers lead to increase the resistance to cross flow. The increased resistance causes a pressure drop between the inlet and outlet of the pressure vessel. This pressure drop is absorbed by the membrane module and converted to an axial pressure force on the membrane module. If the pressure drop is high enough, it will break the membrane module and damage it. Membrane manufacturers provide the maximum amount of pressure drop between inlet and output in their catalog. It is necessary to operate the plant by paying attention to these values.

When the results of the autopsy analysis performed in Turkey are evaluated, it is seen that 3 different ways of improvement are needed for a better reverse osmosis process. These are;

- Good system design, detailed consideration of raw water quality and proper selection of pre-treatment
- The technicians or engineers who operate the plant should know the process well, understand that membrane systems are living systems and right interventions should be applied at the right time.
- Development of more advanced membrane, modules, process chemicals or process equipment

In the context of this doctoral study, it has been decided to develop more advanced special membranes and innovative active layers by considering these problems in the reverse osmosis membrane processes in our country and the common problems in the literature.

Polysulfone (PSf) membranes are used to support the active layer in thin film composite membranes. Although salt retention and performance parameters are mainly dependent on the active layer, the support membranes also have significant effects on flux, salt retention, morphology and strength against compression by pressure. In this study, it was aimed to produce membranes with sponge-like morphology and with pore size below 20 micrometer in pilot scale system.



There are no studies on the production of pilot scale membranes even though there are many laboratory scale studies in the literature on the production of polysulfone support layer.

This thesis provides a detailed overview of the pilot scale production of asymmetric membranes used as support layers in thin film composite membranes. The most important result in this study was the differences found between lab scale production and pilot scale production. The conditions in the lab scale are not always applicable to the pilot scale. In the studies, it was revealed that various parameters affecting the membrane structure were seen together on a pilot scale and had a complex effect. In this study, it has been revealed that increased temperature of the coagulation bath increases the humidity around the bath and this moisture affects the membrane structure. When the coagulation bath temperature rises from 15°C to 30°C, the relative humidity on the coagulation bath increases from 35% to 49%. So, more water molecules in air contact with the polymer film and affects the final structure of the membrane.

Normally, it is expected slower phase inversion and more spong-like structure in cold coagulation baths in lab scale studies. However, in pilot scale studies, it was observed that as the temperature increased, sponge-like structure and pore diameters were increased too. Because thin gel layer formed on the surface due to water vapor until polymer solution enters into coagulation bath, and this gel layer slows down the phase inversion rate. In addition to the temperature of the coagulation bath, casting speed and the solution content also had an effect on the properties of the membrane. As the PVP concentration decreases, the viscosity of the solution decreases too and the phase inversion rate increases and so that smaller surface porous membranes are formed. As the casting speed slows down, the amount of solvent that evaporates from top of casted solution increases and resulting gel-like layer slows down the speed of the phase inversion, resulting in more sponge-like structures. In total, 11 membranes were produced and 9 of them were having regular porous structure. M11 coded membrane selected from membranes produced in this study is used as support layer in active layer development studies.

Both literature and results of the membrane autopsies performed in Turkey were investigated and it was decided to carry out studies on the development of novel membranes with biofouling and chlorine resistance. In this context, copolymers containing zwitterionic segment have been added to the polyamide active layers. The copolymers containing zwitterionic segment have advantages such as high chlorine resistance and low organic tendency but have disability to be used as active layers alone. A new active layer was formed by integrating these two different polymeric network structures. In addition, polyamide matrix was formed by interfacial polymerization method, while zwitterionic segment containing copolymers formed by free radical polymerization. These two polymerization techniques were tried simultaneously together for the first time in literature.

When FTIR results, SEM images and EDS spectra are examined, it is understood that the active layers are formed successfully. The lowest contact angle was found in the EnTFC\_4 membrane with 57.2°. In this membrane, 2.2% acrylic acid and 4.8% DMMSA were added to the polyamide active layer. In addition, the lowest surface zeta potential value was found in the EnTFC\_4 membrane too. This is followed by membrane EnTFC\_3. Addition of DMMSA contributed more to the negative surface formation rather than the addition of AA. However, the addition of these substances

reduced both salt retention rates and water fluxes. It was understood that thickness of the active layer increased as the extra material was added to the PA layer when cross section SEM images were examined. It can be said that the increase in the thickness of the active layer increases the resistance against the passage of the water and thus decreases the water flux. In fact, it is expected to increase salt retention with increasing active layer thickness. However, the salt retention rate decreased in the opposite way. Salt may escape from gaps between polyamide and zwitterionic silane copolymers, or from defects that cannot be seen on the surface by SEM. When the flux change rates after chlorination were examined, the least change was observed in EnTFC\_4 membrane with 22% and the most change was seen in the reference membrane with 64%. The lowest reduction in salt retention after chlorination was seen in EnTFC\_6 with a ratio of 2,65%. There is no general correlation in salt retention rate reduction, but it can be said that the resistance to chlorination increased compared to the reference membrane (6,83% reduction).

When confocal microscope images, biofouling flux reduction rates and SEM images after biofouling test are examined, it is seen that the membranes are given antibiofouling properties.

In summary, interfacial polymerization and free radical polymerization were successfully applied simultaneously for the first time. Antibiofouling properties of both DMMSA and AA have been added to membrane and chlorine resistance was increased. However, along with all these positive developments, decreases in salt retention and flux ratios were observed. This doctoral study opened the door to a new method. It is thought that this method can be improved with new materials and different conditions in the following studies.

## 1. GİRİŞ

Dünyamızda bulunan suyun %97'si okyanus ve denizleri oluşturan tuzlu su, %3'ü ise tatlı sudur. Tatlı suyun hepsi kullanılabilir durumda olmayıp, toplam tatlı su miktarının ancak %3'lük bir kısmı içme ve kullanma maksatlı olarak tüketilebilmektedir. Son zamanlarda hızlı nüfus artışı, çarpık şehirleşme ve küresel ısınma sebebiyle, mevcut kullanılabilir kaynaklarda hızla tükenip azalma eğilimindedir. Bu sebeplerden dolayı, su geri kazanımı, ileri derece su arıtma ve deniz suyunun tuzsuzlaştırılması gibi proseslerin önemi her geçen gün artmaktadır. Bu proseslerin odak noktasında ise membran teknolojileri bulunmaktadır. Membranlar, mikron boyutundan başlayıp angstrom boyutuna kadar inebilen, iki fazı birbirinden ayıran çok küçük gözenekli filtrelerdir. Membran prosesleri içme suyu arıtımından atıksu arıtımına ve atıksu geri kazanımına kadar hem kamu kuruluşları hem de özel sektör tarafından kullanılmaktadır. Özellikle deniz suyundan içme ve kullanma suyu eldesinde ters osmoz (RO) membranları kullanılmaktadır. Atıksular arıtılarak arıtılma derecesine bağlı olarak kullanma ve sulama suyu olarak kullanılabilir.

En yaygın olarak kullanılan proses ters osmoz prosesidir. Uygulama yüzdesi toplam içinde %45'ler seviyelerindedir. Ters osmoz membranları genel olarak deniz suyundan içme suyunun elde edildiği desalinasyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Az tuzlu veya mineralli kuyu suyu arıtımında da ters osmoz membranları ve nanofiltrasyon membranları kullanılmaktadır. Daha sonra sırasıyla, MF, UF ve NF membranları gelmektedir. Dünyada 2017 yılında ters osmoz prosesi pazar büyüklüğü 6,5 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir ve bu pazarın yıllık büyüme oranı %7,25'tir.

Türkiye'de membran sistemlerin uygulanması yaygın hale gelmeye başlamıştır. Özellikle ters osmoz membranları ile desalinasyon prosesi sanayiden, insani tüketime kadar her geçen gün kullanım alanını genişletmektedir. Sağladığı avantajlardan dolayı membran biyoreaktörler de kendilerine pazarda yer bulmaya başlamıştır. Bu sebeplerden dolayı ülkemizde membran teknolojileri alanında Ar-Ge yapılması büyük önem kazanmıştır. Bu doktora çalışması da bu Ar-Ge ihtiyacını karşılamak üzere atılmış adımlardan birisidir.

## **1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı**

Bu tez kapsamında, öncelikle ülkemizde membran otopsisini ile ilgili eksikliklerin giderilmesi ve bu işlemlerin oturtulması amaçlanmıştır. Çünkü ters osmoz prosesini kullanan firmalar membran otopsisine ihtiyaç duyduğunda membranlarını yurtdışına göndermekteydi ve bu durum süre ve maliyet açısından kayıp oluşturmaktaydı. Gerekli literatür ve teknik araştırmaları sonrası membran otopsisini prosedürleri belirlenmiş ve Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK) tarafından uygulamaya geçirilmiştir. Bu tez kapsamında, bugüne kadar uygulaması yapılan membran otopsisini sonuçları incelenmiş ve ülkemizde görülen yaygın problemler ortaya konulmuştur.

Ülkemizde yapılan membran otopsislerinin sonuçları incelendiğinde ve literatürde bulunan veriler ile birleştirildiğinde inorganik çökelekler haricinde en büyük problemlerin biyotıkanma ve ters osmoz aktif tabakalarının zamanla oksitlenmesi olduğu görülmüş ve geliştirilmesi gereken membranlar için hedefler belirlendikten sonra bu membranların üretimine geçilmiştir. Bu kapsamda öncelikle ters osmoz membranlarının destek tabakalarının pilot ölçekli olarak üretimi amaçlanmıştır. Ters osmoz membranlarında performansı her ne kadar aktif tabaka belirlese de, destek tabakasının hem performans hem de aktif tabakanın morfolojisi üzerinde etkisi büyüktür. Pilot ölçekli üretim için gerekli koşulların bulunması, sürecin optimizasyonu ve çeşitli por çaplarında membranların üretimi hedeflenmiştir. Ülkemizde pilot ölçekli polisülfon ters osmoz destek membranları ilk defa bu tez kapsamında optimize edilmiş ve üretilmiştir.

Destek membranının da başarılı bir şekilde elde edilmesi sonrası aktif tabakaların oluşturulması aşamasına geçilmiştir. Tez kapsamında hem organik kirliliğe olan dayanımı yüksek hem de aktif klorla karşı dirençli yenilikçi aktif tabakaların oluşturulması amaçlanmıştır. Bu kapsamda arayüzey polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu simultane olarak eş zamanlı gerçekleştirilip birbirine entegre iki polimer ağı oluşturulmuştur.

## **1.2 Tezin Anahatları**

Bölüm 2’de konu ile ilgili geniş ve kapsayıcı bir literatür araştırması yapılmıştır. Bu bölüm içerisinde membran otopsisini, faz dönüşümü yöntemi ile membran üretimi ve

ters osmoz membranlarında aktif tabakalar konusundaki genel bilgiler ve güncel literatür verileri paylaşılmıştır.

Bölüm 3'te ülkemizde yapılan ters osmoz membran otopsislerinin sonuçları değerlendirilerek paylaşılmıştır. Yapılan otopsilere ait fiziksel gözlemler, SEM analizleri, element analizi, oksitlenme durumu testi, performans testleri gibi sonuçlar derlenerek genel problemler ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Bölüm 4'te aktif tabakalar için ihtiyaç duyulan polisülfon destek membranlarının üretimine ait bilgiler verilmiştir. Destek membranlarının üretimi pilot ölçekli yapılmış olup çözelti içeriği, koagülasyon banyosu sıcaklığı ve çekme hızı şartları optimize edilmiştir. Yapılan çalışmalarda SEM ile yüzey ve kesit görüntülemesi yapılmış, ImageJ yazılımı ile por çapı boyutları çıkarılmıştır. Ayrıca membranların su geçirgenliklerine de bakılmıştır. Pilot ölçek ile lab ölçekli çalışmalar arasında görülen farklılıklar bu bölümde değerlendirilmiştir.

Bölüm 5'te yenilikçi aktif tabaka üretimi ile ilgili çalışmalar sunulmuştur. Zwitteriyonik segment içeren kopolimerler poliamid aktif tabaka içerisine entegre edilmiştir. Poliamid matriksi arayüzey polimerizasyonu ile oluşturulurken zwitteriyonik kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu ile oluşturulmuştur. Aktif tabakanın poliamid kısmı için kullanılan temel monomerler m-fenilen diamin ve trimesoyl klorür konsantrasyonları sabit iken zwitteriyonik kopolimer kısmı için akrilik asit ve DMMSA'nın farklı konsantrasyonları denenmiştir. Membranların performanslarının belirlenebilmesi için SEM ile görüntüleme, FTIR, yüzey yükü, temas açısı, tuz tutma oranı, su akısı, biyolojik tıkanma testi ve aktif klor dayanımı analizleri uygulanmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar bu bölümde sunulmuştur.

Bölüm 6'da tüm çalışmalardan elde edilen sonuçlar bütüncül olarak değerlendirilmiş ve elde edilen nihai gözlemler ve sonuçlar paylaşılmıştır. Membran otopsis, pilot ölçekli destek membranı üretimi ve yenilikçi aktif tabaka üretimi ile ilgili sonuçlar burada özet olarak verilmiştir.



## **2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI**

### **2.1 Membran Otopsi**

#### **2.1.1 Membran otopsi hakkında**

Membran prosesleri modüler tasarımları, az yer kaplamaları ve otomasyonlu kolay işletim özellikleri sayesinde pek çok avantaj içermektedir [1]. Bu avantajlar sayesinde membranların su ve atıksu arıtımında uygulama alanları artmaktadır. Bu geniş kullanım alanına rağmen membranların ömür limitleri membran proseslerin sürdürülebilirliğini negatif etkilemektedir. Membranların daha yaygın olarak kullanılmalarının önündeki en önemli engel membranların kirlenmesi ve tıkanmasıdır [2]. Membran ömrü ve performansı doğru membran malzemesi ve uygun işletme parametreleri gibi pek çok parametreden etkilenmektedir. Membran performans kayıpları azalan ürün suyu debisinden, kötüleşen giderme veriminden, modül giriş ve çıkışı arasındaki basınç farkından ve sıklaşan kimyasal yıkama ihtiyacından anlaşılabilir. Membran sistemlerinde optimum işletme koşullarının sağlanması membranların performansını artırırken malzeme değişim periyotlarını ve işletme giderlerini azaltmaktadır. Membranların ömrünü arttırmak için yapılması gereken bir diğer önemli işlem ön arıtmadır [3]. Membran performansını etkileyen en önemli problem membranların tıkanmasıdır. Membran otopsi ile membran tıkanmasının sebepleri belirlenip membran tıkanması daha kontrol edilebilir hale getirilebilir [4].

Membranların yenilenmesi membranların ömürlerini doldurması veya membranların tekrar kullanılmayacak derecede tıkanması sebebiyle olabilir. Membranların yenilenmesi esnasında eski membranlara yapılacak olan otopsi, membranların ömürlerini uzatmasına yardımcı olabilir. Membran otopsi, problemin belirlenmesi için başlangıç noktasıdır. Membran otopsisinde elde edilen bilgilerle kimyasal yıkamanın etkinliği, işletme parametrelerinin doğruluğu ve su karakteristiğinin membran üzerine etkisi ile ilgili yorumlar yapılabilir.

### 2.1.2 Membran otopsisinde karşılaşılan genel problemler

Membranlar pek çok durumda önemli performans düşmelerinden veya bozulmalarından dolayı otopsiye gönderilmektedirler. Tuz geçişi, akı, debi ve basınç farkı değerlerinin tesisin tasarım özelliklerinden farklı olması ile membranlardaki bozulma veya performans düşmeleri anlaşılabilir [5]. Darton ve Fazel (2001) ise membranların otopsi analizine gönderilmeleri için sistem performansında düşüş (%90), membranın durumu için genel bir kontrol yapılması (%5), temizleyici ve antiskalantların performanslarının belirlenmesi (%2) ve diğer sebepler (%3) olmak üzere 4 temel sebebi olduğunu söylemiştir [6].

Literatürde görülen çalışmalarda membranlar genellikle biyotıkanma, metal oksit tıkanması, oksidasyon, aşınma, kil ve mineral çökmesi problemleri ile karşılaşmaktadır [5]. Mikrobiyal biyotıkanma akı ve reddetme oranının azalmasının en önemli sebeplerindendir. Besleme suyu parametreleri, sistem tasarımındaki hatalar ve ön arıtma sistemindeki kusurlar mikrobiyal büyümeye katkı sağlayabilir [7].

Chesters ve diğ. (2011), 2002 ve 2010 yılları arasında 400 tane membran otopsişi yapmışlardır [5]. Bu otopsiyer içerisinde 99 tane deniz suyu ters osmoz membranının sonuçları ayrıca değerlendirilmiştir. Membranlar yarısı İspanya, %12'si Birleşik Arap Emirlikleri ve %9'u Şili'den olmak üzere 13 farklı ülkeden gönderilmiştir. Buldukları membran tıkanma sebepleri tablo olarak Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1 :** İncelenen 99 adet otopsi sonucunda karşılaşılan problemler [5].

Temel Problem	Görülme Sayısı
Biyotıkanma	27
Kil	10
Metal Oksitler	12
• Demir oksit	• 6
• Mangan oksit	• 4
• Alüminyum	• 2
Çökelekler	8
• Kalsiyum karbonat	• 4
• Kalsiyum sülfat	• 1
• Silika	• 3
Oksidasyon	18
Aşınma	11
Temiz	10
Tanımlanamamış	3
Toplam	99



Chesters ve diğ. (2011) inceledikleri 99 otopsi sonucunda en çok görülen problemleri azalan sırayla şu şekilde sıralamışlardır; biyotıkanma, oksidasyon, metal oksit kirlenmesi, aşınma, kil ve mineral çökelekleri [5]. Bu problemleri çözmeye çalışırken bazı kimyasalların kullanımı yeni problemlere sebep olacak veya çeşitli yan etkiler doğuracaktır. Bu ek problemler veya yan etkiler şu şekilde özetlenebilir;

- Klorlama işlemi bakteriler için ek besin kaynağı oluşturabilir ve membran yüzeyindeki biyofilmin büyümesine katkı sağlayabilir.
- Klorlama poliamid membranın okside olmasına ve yapısının bozulmasına sebep olmaktadır.
- Demir ve alüminyum tuzu koagülanlar kartuş filtreyi ve membranları tıkayabilir.
- Sülfirik asit ve demir klorür kimyasalları geçiş metali impüriteleri içerebilir ve membranın oksidasyonunu katalize edebilir.
- pH değerinin sülfirik asit ile düşürülmesi alüminyum tuzlarının koagülasyonu prosesine katkıda bulunabilir ancak demir tuzları üzerinde çok az etkileri vardır.
- Fosfonat antiskalantına ek olarak sülfirik asit kullanımı gerekemeyebilir.
- Sülfirik asit dozlanması ürün suyu TÇM ve bor değerlerini yükseltmektedir.

Darton ve Fazel (2001) ise 150 tane 8 inçlik modülün otopsi sonuçlarını incelemişlerdir [6]. Otopsi için gelen membranların geldiği ülkeler ve marka bilgileri Çizelge 2.2 Ve Çizelge 2.3’de verilmiştir.

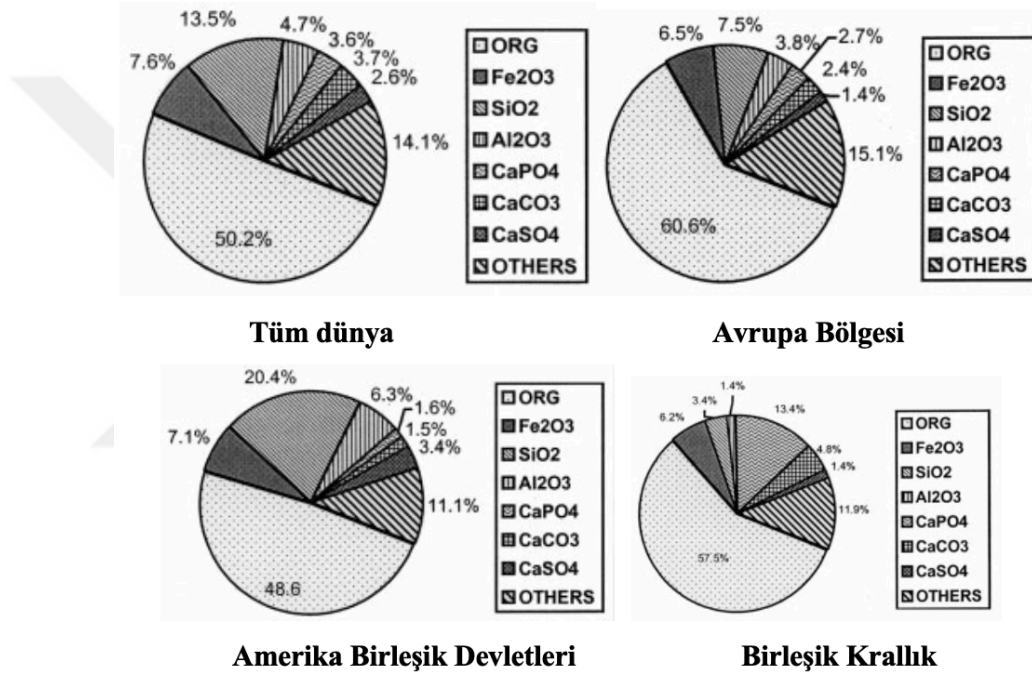
**Çizelge 2.2 :** Otopsi sonuçları değerlendirilen 150 membranın üretici bilgileri [6].

<b>Otopsi yapılan 150 membranın üretici bilgileri</b>	
DOW (FilmTec)	65
Hydranautics	36
Fluid Systems/Koch	30
Desal/Osmonics	10
Toray	7
Trisep	1
Ionics	1



bağlıdır. Biyokirlenme, membran yüzeyindeki bakteri varlığı  $>10^4$  cfu/cm<sup>2</sup> olduğunda problem olmaktadır.

- Klorlama ve klordan arındırma işleminin membran yüzeyinde biyokütle oluşumuna etkisi yoktur.
- Membran yüzeyinde alüminyum ve demir mevcutken genel olarak silikada bulunmaktadır ve daha iyi bir ön arıtma yapılması gerektiğini göstermektedir.
- Demir genel bir problemdir ancak kolay bir şekilde uzaklaştırılabilir.
- Otopsi sonuçları genelde sistem tasarımını iyileştirmek ve tıkanma problemlerinin üstesinden gelmek için fikir verir.



Şekil 2.1 : 150 adet otopsi incelemesinin sonuçları [6].

### 2.1.2.1 Biyotıkanma

Membranlarda en çok karşılaşılan problemlerden birisi biyotıkanmadır. Genel olarak bakteri ile bağlantılı biyofilm oluşumu görülse de mantar, alg ve nematod kurtları varlığı da görülebilmektedir. Tüm membranlar canlı biyofilm oluşumunu destekleyebilir. Genel bir kural olarak, biyofilm tabakası koruyucu polisakarit filmi yaymadıkça stabil olacak ve sistem performansını ters yönde etkilemeyecektir [8]. Tesisteki sistemlerde cam fiber takviyeli plastik boru kullanımı alg büyümesini arttıracaktır. Bu durum, sadece borunun ışık geçirmeyen bir boya ile boyanmasıyla çözülebilmektedir. Biyolojik oluşuma karşı alınabilecek en etkili çözüm besin

kaynaklarının kısıtlanmasıdır. Bu genellikle filtrasyon ve biyosit kullanımı kombinasyonu ile sağlanmaktadır.

150 otopsinin incelenmesi çalışmasında, yapılan otopsielerde tüm membranların yüzeylerinde işletme problemlerine yol açmasa da biyofilm olduğu görülmüştür [6]. Yapılan çalışmalarda her membran yüzeyinde  $10^2$ - $10^4$  cfu/cm<sup>2</sup> oranlarında bakteri bulunabileceği, problem olan miktarların  $10^4$  cfu/cm<sup>2</sup> üzeri oranlar olduğu sonucuna varılmıştır. İncelenen membranlarda biyotıkanma görülen 49 tanesinde yüzeydeki bakteri varlığı oranı  $10^5$  cfu/cm<sup>2</sup> üzerinde görülmüştür. Mikrobiyolojik analizlerin sonuçları incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır [6];

- Organik kirlenme ve biyolojik kirlenmenin coğrafik sınırları yoktur
- Tüm işletilen membranlarda bir miktar biyofilm görülmüştür.
- % 40 ve üzeri organik içeren membranların %67'sinde yüzeyde tortu görülmüştür.
- Çoğu biyofilm salgı oluşturan *Pseudomonas* benzeri bakterileri içermektedir.
- Yüzeysel suyun görülme sıklığı şu sıralamada daha yaygındır: Yüzeysel acı su, deniz suyu, çeşme suyu, kuyu suyu.
- Klorinasyon/deklorinasyon prosesinin bakteriyel kontaminasyonu azalttığına dair bir kanıt bulunamamıştır.
- Modül içerisindeki akış şartları değişmemiş kalırsa biyofilm varlığı inorganik çökelek oluşumunu etkilememektedir.
- $10^3$  cfu/cm<sup>2</sup> seviyelerinde bir biyofilm varlığı normal olarak karşılanmakta ve önemli bir problem yaratmamaktadır.
- Membranların % 34'ü  $10^5$  cfu/cm<sup>2</sup> üzerinde bakteriye sahiptir.
- Probleme yol açan biyofilm oluşumu  $10^5$  cfu/cm<sup>2</sup> bakteri varlığı üzerindedir.
- $10^7$  cfu/cm<sup>2</sup> ve yukarısı bakteri varlığında biyokirleticileri görünür bir şekilde temizlemek mümkün değildir. Membranı temizlemenin akıyı ve tuz giderme oranını arttırmasına karşın, bu iyileşme kısa sürelidir ve basınç farkında minimal bir iyileşme sağlar.

### 2.1.2.2 Oksidasyon

Membran otopsisinde gözlemlenen önemli problemlerden birisi de membranların oksitlenerek özelliklerini yitirmeleridir. Poliamid membranları ile temas eden aktif klor, poliamid aktif tabakayı oksitleyip tuz geçişini arttırmaktadır. DOW Filmtec ters

osmoz membranları için oksidasyon kabaca 1 mg/lt serbest klor içeriğine 200-1000 saat arası kalmasıyla oluşur. Su içerisinde bulunan serbest klor suya membran ile teması öncesi sodyum meta-bisülfid (SMBS) ilavesi ile kolayca giderilebilmektedir [5].

Membran oksidasyonu genellikle SMBS pompasının arızalanması, operatör hatası, veya toplam ve serbest klorun yanlış ölçümü neticesinde gerçekleşebilir. Selülöz ve tri-selülöz asetat membranlar kloru karşı dayanıklıdır ancak membranı bir besin kaynağı olarak kullanan bakterilere karşı dayanıksızdırlar. Oksidasyon bazen perasetik asit ve hidrojen peroksit veya potasyum permanganat gibi oksitleyicilerle sistem borulamalarının temizlendiği durumlarda gerçekleşebilmektedir. Dezenfeksiyon çözültisi membrana ulaştığında oksidasyon hasarı görülebilmektedir [5].

### **2.1.2.3 Metal Oksitler**

Membranların tıkanmasında görülen önemli sebeplerden bir diğeri metal oksitler olmuştur. Bu çökelekler demir oksit, mangan oksit ve alüminyum içermektedir. Bunların yanında yapılan SEM-EDX analizlerinde test edilen membranların %40'ında demir çıkmıştır. Demir kirlenmesi sadece ham su içeriği kaynaklı değildir. Özellikle ön arıtmada koagülant kullanımı kaynaklı demir de sisteme girebilir. Demir içerikli koagülantlara örnek olarak Demir (III) klorür ( $FeCl_3$ ), demir (II) klorür ( $FeCl_2$ ), demir (III) sülfat ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) ve demir (II) sülfat ( $Fe_2SO_4$ ) gibi kimyasallar verilebilir. Demir, Şekil 2.2'de görülebileceği üzere hem membranlara hem de kartuş filtreye zarar verebilmektedir [5].

Engellemesi bakımından deniz suyu ters osmoz tesislerinde kullanımları yaygındır. Antiskalant seçimi demir kirlenmesi açısından çok önemlidir. Polimer bazlı antiskalantlar demir ile reaksiyona girip demir akrilat oluşturmaktadır. Bu oluşan demir akrilatlar membranı tıkayıp geri dönüşü olmayacak şekilde zarar verebilmektedir. Düşük kalite demir klorür koagülantı kullanıldığında, oksidasyon reaksiyonunu katalize eden geçiş metalleri içermesine bağlı olarak, membranın okside olabilirliğini arttırdığı belirtilmiştir [5].

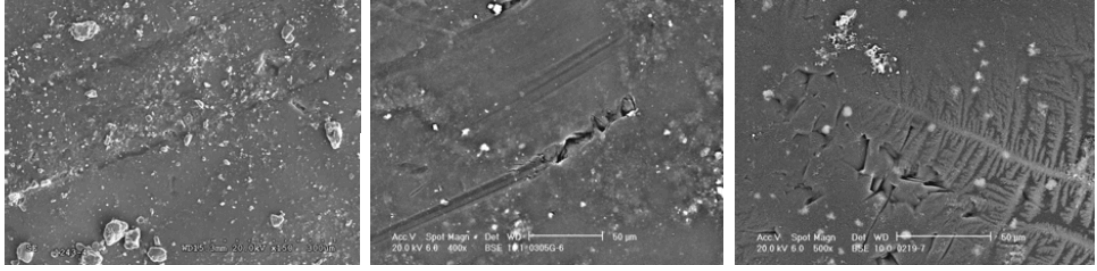


**Şekil 2.2 :** Soldan sağa sırayla; demir ile tıkanmış kartuş filtre, demir ile tıkanmış membran [5].

Darton ve Fazel, (2001) inceledikleri 150 membran otopsi sonucunda demir kirlenmesinin biyokirlenme kadar yaygın görüldüğüne karar vermişlerdir [6]. Düşük konsantrasyonlarda demir içeriği bile sistemde ciddi problemlere yol açabilmektedir. 150 otopsi sonucunun 33'ünde yani %22'sinde demir oranı toplam kirleticilerin %30'undan fazla çıkmıştır. Demir içerikli çökeleklerin membran yüzeyinden sitrik asit ile uzaklaştırılabilmelerine rağmen demir tuzları beklenenden fazla şekilde membran performansını etkilemektedir. Çok az membranda (%14,8) demir varlığına rastlanmazken çoğunda düşük oranlarda bulunmaktadır [6].

#### **2.1.2.4 Aşınma**

Deniz suyu ters osmoz tesislerinin 50-70 bar gibi çok yüksek basınçlarda çalıştırılmalarından dolayı membran yüzeyinde aşınma problemi görülmesi yüksek olasılıklıdır. Genellikle membranların tıkanması kaynaklı basınç artışı ile besleme boşluk oluşturucusunun membran üzerine bastırılması sonucu membranlarda fiziksel hasarlar meydana gelebilmektedir. Şekil 2.3'de besleme boşluk oluşturucusu kaynaklı aşınma görülmektedir. Bu durum muhtemelen akının yükselmesine, çıkış suyu kalitesinin düşmesine ve tuz geçişinin artmasına sebep olacaktır. Ön arıtmadan kaçan kum ve antrasit taneleri, aşınma kaynaklı parçacıklar, kaynak parçacıkları ve korozyon yan ürünleri de membran yüzeyinde aşınma etkisi oluşturmaktadır. 5 mikron boyutundan küçük bazı alglerde kum filtreden geçtiğinde dış iskeletlerindeki kalsit veya silika membran yüzeyine zarar verebilmektedir. Şekil 2.3'deki en sağdaki resimde kalsiyum karbonatın asidik yıkama sonucu uzaklaştırılmasından sonra ardında bıraktığı oyuk yani fiziksel hasar görülmektedir. Bu hasar membranın performansını etkileyebilmektedir [5].



**Şekil 2.3 :** Besleme boşluk oluşturucusu kaynaklı oyuk, kum partikülü aşındırması, çökelek kaynaklı oyuk (soldan sağa) [5].

### 2.1.2.5 Silika ve Alüminyum

Darton ve Fazel (2001), inceledikleri 150 otopsi sonucuna göre en çok görülen ikinci kirleticinin silika olduğunu ve silikanın da alüminyum ile bağlantılı olduğunu belirtmişlerdir [6]. Silika içeriğinin %20'den fazla olduğu 40 otopsi sonucu incelendiğinde ortalama silika içeriğinin %37,6 olduğu ve ortalama alüminyum içeriğinin %9,9 olduğu görülmüştür. Silika kirliliği görülen sadece 7 otopsi sonucunda düşük alüminyum içeriği görülmüştür ve sadece 3 otopsi sonucunda %0-1 arası alüminyum içeriği görülmüştür. 40 silika içeren otopsi sonucunun sadece birisinde demir varlığı görülmemiştir.  $Al^{3+}$  ve  $Fe^{3+}$  gibi 3 değerlikli katyonların varlığının silika çökmesini desteklediği tahmin edilmektedir.  $Al^{3+}$  ve  $Fe^{3+}$ 'ün özellikle büyük uygulamalarda koagülant olarak kullanıldıkları bilinmektedir. İstenmemesine rağmen bu elementler membran sistemlerine giriş yapıp membran yüzeyine fiziksel olarak bağlanabilirler. Hiç şüphe yoktur ki, membran üzerinde bulunan alüminyum silikat çökeleklerinin çoğu kum, kil ve alg iskeleti kaynaklı silisli topraktır. Bazı bilinen bileşikler şu şekildedir;

Kil	$Al_2O_3SiO_2 \cdot xH_2O$
Mullit	$3 Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Andalusit	$Al_2OSiO_4$
Feldspat	$KAlSi_3O_8$ (Ca, Na ve Ba silikatlarıyla benzerdir)

Otopsi uygulanan membranların üçte birinde alumino silikat kirlenmesi görülmüştür. Ayrıca yaptıkları çalışmalardaki membranların %10'u kil sebebiyle kullanılamaz hale gelmiştir. Kil kayaların aşınması sonucu suya geçen ve dünyada her yerde, tüm sularda bulunabilen bir maddedir. Kil mineralleri filosilikat (yapraksı yapılar) alt sınıfına aittir. Yapısal olarak, birbirine benzer bir yapı oluşturan iki boyutlu bir düzlemde, diğer halkalara ortak oksijen atomları ile bağlı tetrahedron halkalarından oluşurlar (Şekil 2.4). Bu tabakalar genellikle aralarında su ve diğer nötral atomların hapsediği

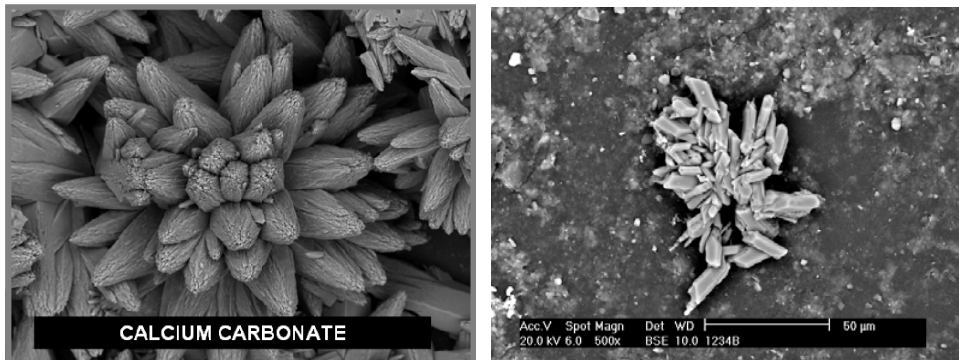
birbirlerine zayıf bağlı katyon katmanları ile bağlıdır. Bu durum kile yumuşak ve sıkıştırılabilir yapısını vermektedir. Ortaya çıkan en son yapı düz ve tabaka benzeridir. Membran yüzeyindeki kil birikmesi membrana aşındırma benzeri zarar verip membranın tuz tutma performansını olumsuz etkileyebilmektedir. Ters osmozda kil kirlenmesi ön arıtmanın iyileştirilmesi ve uygun flokülantların kullanılması ile azaltılabilir [5].



**Şekil 2.4 :** Membran üzerindeki kil kirlenmesi (solda) ve tetrahedron kil halkaları [5].

#### 2.1.2.6 Mineral Çökelekleri

Mineral çökelekleri otopsi yapılan membranların %8'inde ana kirlenici olarak görülmüştür. Ancak kalsiyum ve magnezyum çökelekleri otopsi yapılan membranların %21'inde mevcuttur. Çökelen maddelerin çoğunlukla kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat ve silika oldukları görülmüştür. Deniz suyu ters osmoz tesislerinin antiskalant ve asit dozlaması ile çalıştırılması tavsiye edilmesine rağmen mineral çökmesi kaynaklı tıkanmaların görülmesi tamamen bu tavsiyelere uyulmaması ile ilgilidir. Genelde tesis işletmecileri masraftan kaçınmak için bu tavsiyelere uymamaktadırlar [5].



**Şekil 2.5 :** Kalsiyum karbonat çökeleği (solda) ve kalsiyum sülfat çökeleği (sağda) [5].



Darton ve Fazel (2001)'de inceledikleri 150 otopsi analizi sonucunda kalsiyum karbonat ve kalsiyum sülfat çökeleklerinin varlığının düşük olduğunu bulmuşlardır ve bu problemler sadece %7'sinde görülmüştür [6]. Sadece 6 otopsi sonucunda %30 ve üzeri kalsiyum karbonat çıkarken, yalnızca 3 otopsi sonucunda %30 ve üzeri kalsiyum sülfat çıkmıştır. Kalsiyum karbonat ve kalsiyum sülfat varlığının aynı modülde beraber çıkması durumuna ise yalnızca iki defa rastlanmıştır. Her iki durumda da sülfatın varlığı karbonatın varlığından yüksek çıkmıştır. Kalsiyum karbonat ve kalsiyum sülfat çökeleklerine ait SEM görüntüleri Şekil 2.5'te verilmiştir.

Kalsiyum karbonatın problem yarattığı tesis sayısının ise %4 olarak bulunduğu bildirilmiştir ve genelde bu tesisler eski tesisler olup yıkama prosedürlerinin olmadığı veya yetersiz uygulandığı yerlerdir. Kalsiyum karbonat çökmesi, pH kontrolü ve çeşitli çökeltme engelleyici kimyasallar ile kontrol edilebilmektedir ve sistem bu çökelekten tamamen korunabilmektedir [6].

Kalsiyum sülfat ise tüm problemler içerisinde ana sebep olarak %2 oranında görülmüştür. Kalsiyum sülfatı gidermek zor olduğu için problem yaratma potansiyeli kalsiyum karbonattan daha fazladır ve çoğu tesis işletmecisi sistemlerini sülfat doygunluk değerinin altında çalıştırmaktadır. Kalsiyum sülfat problemi ile çoğunlukla sistem geri kazanım oranı arttırıldığında veya uygun bir antiskalant kullanılmadığında karşılaşmaktadır. Çeşitli organik kirlenmelerde ve suyun akış rejiminin değiştiği durumlarda, kalsiyum sülfatın düşük debi olan yerlerde veya yüksek giderim veriminin olduğu bölgelerde çökeldiği de raporlanmıştır [6].

Darton ve Fazel (2001), inceledikleri 150 otopsi sonucunun sadece birinde, proses suyu arıtımında kalsiyum florür problemiyle karşılaşmışlar. Baryum sülfat problemi ise hiç görülmemiştir [6].

### **2.1.3 Otopsi Örnekleri**

Literatürde çeşitli otopsi çalışmaları yayınlanmıştır. Bunlardan birisinde Boubakri ve Bouguecha (2008) kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) çökmesinin kartuş filtrenin içerisinde tıkanmasına sebep olduğunu belirtmişlerdir [9]. Zayıf organofosfat içerikli antiskalantlar alüminyum ile etkileşime girerek çökelmişlerdir ve membran üzerinde birikmişlerdir. Yaptıkları otopsi analizinin sonucuna göre daha güçlü antiskalantlar kullanılmasını tavsiye etmişlerdir [9].

Fernandez-Alvarez ve diğ. (2010) 8 yıldır kullanılan spiral sargılı bir membran modülüne otopsi işlemi uygulamışlardır [10]. Membranların alındığı sistemde membran arıtma öncesi konvansiyonel bir ön arıtma sistemi kullanılmaktaydı. Yaptıkları otopsi çalışması konvansiyonel ön arıtma sisteminin bir ters osmoz desalinasyon tesisini 8 yıl işletilecek derecede yeterli arıtma sağladığını göstermektedir. Konvansiyonel ön arıtmada hipoklorit kullanımının biyofilm oluşumunu engellemede etkili olduğu ancak ufak partikülleri gidermede etkili olmadıkları belirtilmiştir. Membranlar kuvars, kil, muskovit ve klorit ile tıkanmıştır [10].

Butt ve diğ. (2007), yürüttükleri membran otopsi çalışmasında demir ve kalsiyum-alumina-silikatların membran ömrünün kısılmasında temel sebep olduğunu bulmuşlardır [11].

Discart ve diğ. (2014), tam ölçekli bir ultrafiltrasyon (UF) tesisinin tıkanma prosesini incelemiştir [12]. Yaptıkları otopsi çalışmasında transparan ekzopolimer parçacıklarının (TEP) etkisini incelemiştir ve demir (Fe) flokülantı, alg ve TEP arasında etkileşim olduğunu bulmuşlardır. Otopsi sonuçları membran yüzeyinde oldukça kalın ve demir zengini bir kirletici tabaka olduğunu göstermiştir. Değişik tipte flokülantların ve kimyasal yıkama maddelerinin kullanılmasını tavsiye etmişlerdir [12].

Lee ve Kim (2012), içme suyu arıtımında kullanılan pilot ölçekli bir sisteme daldırılmış içi boşluklu fiber membranlarda bölgesel kirlenmeyi belirlemek için membran otopsi uygulamışlardır. Havalandırma difüzörlerine yakın yerleştirilen membranlar kimyasal yıkama sonrasında en yüksek akı geri kazanım oranını göstermişlerdir. Geri dönüşü olmayan tıkanma fiberlerin açık uçlarına yakın yerlerde görülmüştür [13].

Membran otopsi ayrıca tesis işletme tipleri arasındaki farkların belirlenmesi içinde kullanılabilir. Örneğin Kim ve diğ. (2008), mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon ön arıtmanın etkisini incelemek için membran otopsi uygulamışlardır [14]. UF ön arıtmanın MF ön arıtmadan daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Çünkü UF membranları MF membranlarından daha küçük gözeneklere sahiptir ve bu durum kolloidal kirleticilerin daha fazla giderilmesine ve ters osmoz sisteminin daha çok korunmasına sebep olmaktadır [14].

Membran otopsisini sadece UF ve RO prosesleri için değildir ve membran distilasyonu gibi diğer proseslerde de uygulanabilir. Zarebska ve diğ. (2014), membran otopsisini hayvansal çiftlik atıklarından amonyak geri kazanımı ve konsantre edilmesinde kullanılan membran distilasyonu prosesine kirletici içeriklerini belirlemek ve kirlenme mekanizmasını bulmak için uygulamışlardır [15]. Temel kirleticilerin organik maddeler olduğunu ve kirlenme oranı arttıkça membranın hidrofobitesinin düştüğünü ve böylece distilasyon performansının da düştüğünü bulmuşlardır [15].

Demir ve diğ. (2015), yaptıkları çalışmada İstanbul Kömürçüoda'da işletilmekte sızıntı suyu arıtma tesisinde kullanılan NF membranlarına otopsi yapmışlardır [16]. Ani akı düşmelerinin ve membran tıkanmasının sebebinin kullanılan difüzör havalandırma sisteminin değişimi sonrası arıtılan su içerisindeki demirin okside olması ve membranları tıkanması olduğunu anlamışlardır. Uygun antiskalant seçimi ile bu problemle bir daha karşılaşmamışlardır [16].

## **2.2 Ters Osmoz İçin Polisülfon Destek Membranlarının Faz Ayrımı Metoduyla Üretimi**

### **2.2.1 Giriş**

Filtrasyon prosesi, katı parçacıkların ve sıvının boyut farklılıklarından faydalanarak katı fazı sıvı fazdan ayırmak için kullanılan bir prosestir. Filtrasyon, genel olarak partikül maddelerin sıvı veya gaz fazdan ayrılması için kullanılır. Membran filtrasyonunda katı sıvı ayrımları kolloidal parçacıkların, makromoleküllerin, çözülmüş gaz moleküllerinin seçici ayrımı ve çoklu bileşiklerin ayrımı için kullanılır [17]. Membranlar moleküler ayırma açısından birçok avantaj sağlamaktadır. Bunlar; 1) çözücü veya taşıyıcı solvent için faz ayrımı gerektirmemesi, 2) seçicilik ve verimlilik açısından mükemmel bir kombinasyon oluşturması, 3) Sıvı veya katı sorbentlerin rejenere edilmesi gerekliliğinin olmamasıdır. Bu sebeplerle membranlar birçok kimyasal, biyolojik ve çevre uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır.

Membran üretimi için seramik, cam, metal ve polimer gibi birçok sentetik malzeme kullanılmaktadır. Malzeme seçimi, üretilen membranın uygulanacağı amaca göre istenilen morfolojiyi verecek şekilde seçilmektedir. Sinterleme, gerdirme, daldırma kaplama, faz ayrımı vb. gibi birçok membran üretme tekniği bulunmaktadır. Faz

ayırımı metodu tüm bu metodlar arasında en fazla kullanılan olup, birden fazla çeşit polimerle üretim gerçekleştirilebilmektedir.

Çok ince ve yoğun üst katmana sahip asimetric membranlar solvent uçurma, gaz fazında çöktürme, kontrollü evaporasyon ile çöktürme, ısı çöktürme, daldırma ile çöktürme vb. gibi kuru ve ıslak faz ayırımı yöntemleriyle üretmek mümkündür. Tüm bu teknikler arasında daldırma ile çöktürme yöntemi kullanılarak çeşitli morfolojiler elde etmek mümkün olduğu için sıklıkla tercih edilmektedir.

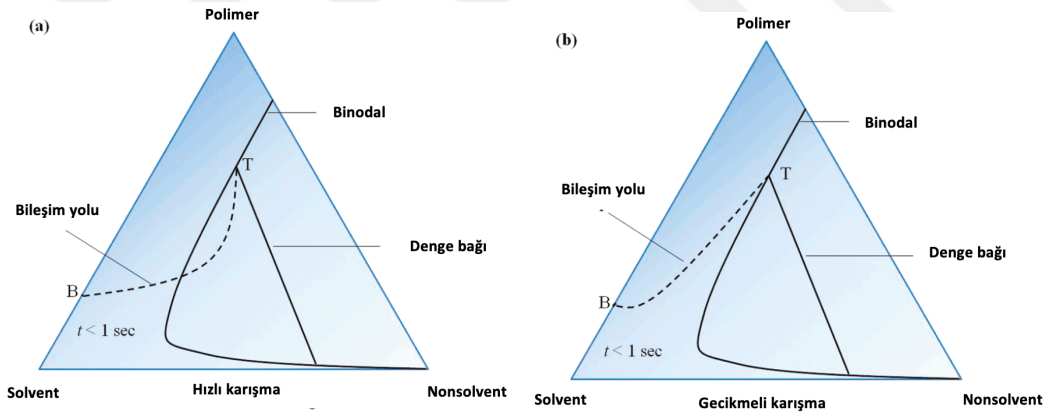
Loeb ve Sourirajan tarafından 1960'lı yıllarda asimetric membranların üretilmesi membran teknolojilerinin gelişmesindeki en büyük adımdır [18]. Çalışmalarında sıvı çözelti içerisindeki polimer, faz ayırımı metodu ile katı bir filme dönüştürülmüştür. Son yarım yüzyılda konu hakkında büyük ilerlemeler sağlanmıştır.

Genellikle düz plaka membranlar dokunmamış kumaş “non-woven” adı verilen bir destek tabakası üzerine üretilmektedir. Polimer ya da dökme çözeltisi, en azından bir çeşit polimer ve bir çözücü ile opsiyonel olarak çeşitli katkı maddeleri içerebilir. İnce bir film halinde dökülen çözelti, koagülasyon banyosu içerisine daldırılır. Bu koagülasyon banyosu genellikle çözücü olmayan (nonsolvent) içeren bir ortamdır (su gibi) veya bazı katkı maddeleri de içerebilir. Polimer filmi çözücü ile çözücü olmayan maddelerin yer değişmesi ile oluşur. Bu sebeple solvent ve nonsolvent ortamın birbirine karışabilir olması önemlidir [19,20]. İçi boşluklu fiber (çap <0.5 mm), kapiler fiber (0.5 mm < çap < 5mm) ve tübüler membranlar (çap >5mm) gibi tübüler yapılar ise alternatif geometrilere sahiptir [21]. Tübüler membranlar için genelde bir destek tabakası gerekirken, içi boşluklu ve kapiler fiberler kendinden desteklidir. İçi boşluklu ve kapiler fiberler; ıslak faz ayırımı, kuru faz ayırımı ve eriyik faz ayırımı yöntemleriyle üretilmektedir. Üretim parametreleri ve fiber boyutları membran performansının belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır [22–25].

Farklı ayırım prosesleri için farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gereklidir. Uygun kimyasal dayanıma ve geçirgenlik özelliklerine sahip membran üretmek için döküm çözeltisi hazırlarken bazı önemli noktalar bulunmaktadır. Bu önemli noktalar solvent - nonsolvent seçimi, polimer çözeltisinin içeriği ve döküm parametreleridir [24].

## 2.2.2 Çözücü olmayan (nonsolvent) ile başlatılan faz ayrımı prosesinin mekanizması

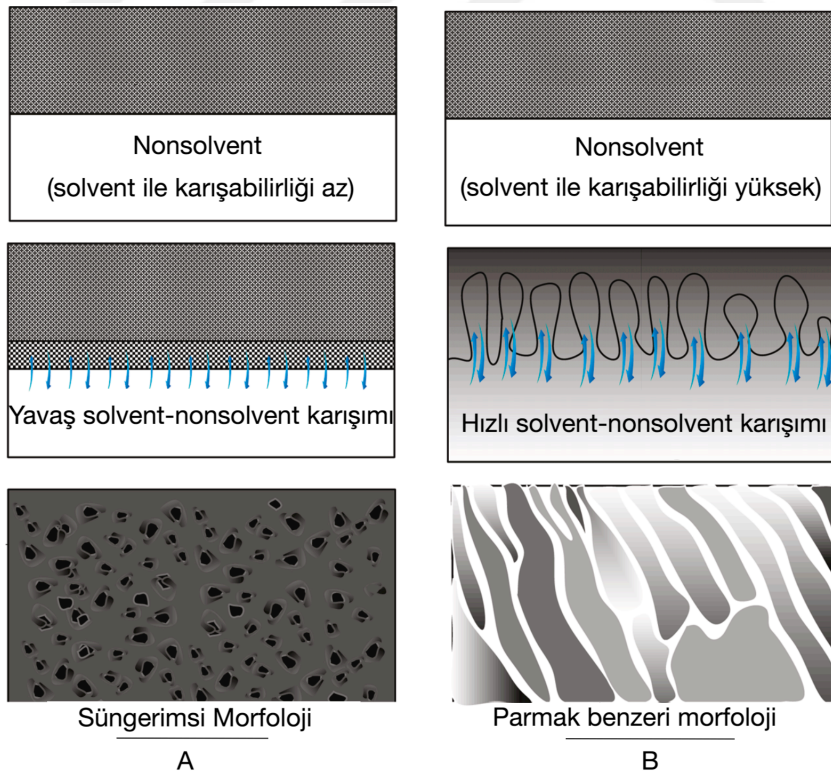
Strathmann ve diğ. (1977) yaptığı çalışmada üçlü faz diyagramları kullanarak ani karışma ve geciktirilmiş karışma proseslerini termodinamik açıdan inceleyerek membran özelliklerindeki değişimleri açıklamıştır [25]. Bu faz diyagramı sayesinde membran oluşumu sırasında meydana gelen termodinamik değişimler açıklanabilir. Tipik bir faz diyagramı Şekil 2.6'da verilmiştir. Üçgenin köşeleri üç farklı bileşeni göstermektedir ve diyagram içerisindeki herhangi bir nokta ise üç bileşenin karışımıdır. Sistem iki farklı bölgeden oluşmaktadır. Bunlardan ilki bütün bileşiklerin çözülmüş olduğu tek-fazlı faz ilen diğeri ise iki-fazlı sistem olup polimerce zengin ve polimerce fakir fazlardan oluşmaktadır. Faz diyagramındaki denge içeriğine sahip çizgiye “denge bağı” adı verilmektedir. Sıvı-sıvı faz çizgisi ise binodal olarak adlandırılmaktadır. Binodal eğri içindeki her türlü içerik iki fazlı fazda olmakla birlikte termodinamik açıdan birbiriyle denge konumundadır. Wijmans ve diğ. (1985) çalışmalarında hızlı bir titrasyon uygulayarak binodal çizgiyi belirlemek için bulanma noktasını ölçmüştür [26].



**Şekil 2.6 :** Çöktürme banyosuna daldırmadan hemen sonraki bileşim yolu ( $t < 1$  s) (a) Hızlı karışma (b) Gecikmeli karışma; T filmin üstünü ve B filmin altını ifade etmektedir [25].

Polimer filminin belirli bir süre çözücü olmayan (nonsolvent) ortama daldırıldığında gerçekleşecek değişimler üçlü faz diyagramı kullanılarak açıklanabilir [21]. Şekil 2.6-a'ya göre  $t < 1$  s noktasında çözeltinin izlediği yol binodal eğriyi geçmektedir ve bu sıvı-sıvı karışımının daldırma başladığı gibi gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Şekil 2.6-b'ye göre ise çözeltinin üst katmanın altında tek-fazlı olarak kaldığı görülmekte olup, daldırma sonrasında hemen karışımın başlamadığını göstermektedir. Uzun bir

süre geçtikten sonra çözelti binodal eğriye ulaşır ve karışım başlamaktadır. Bu diyagramlar sayesinde birbirinden farklı karışım süreçleri görülebilmekte ve buna bağlı olarak üretilen membranların farklı morfolojilere sahip olacağı anlaşılabilmektedir [27]. Strathmann ve diğ. (1975), non-solvent ile başlatılmış faz ayrımı yöntemini kullanarak polimerin çökmesiyle veya koagüle olması yöntemiyle farklı yapılar elde edilebileceğini çalışmıştır [28]. Koagülasyon hızı, membran dökme çözeltisinin koagülasyon banyosuna daldırıldıktan sonra çözeltinin opak olması veya membranın cam tabakadan ayrıldığı süre ile belirlenir. Çalışmaları sonucunda geciktirilmiş karışımla üretilmiş membranların süngerimsi yapıda morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Bu yapıdaki membranların, ters osmoz membranı olarak test edildiğinde genelde yüksek tuz giderimi ve düşük su akısına sahip olduğu görülmüştür. Ani karışımla oluşan membranlar ise parmaklı yapıda morfolojide olup, düşük tuz giderimi ve yüksek su akısına sahip olmaktadır. Şekil 2.6-a'ya göre üretilen membranlar gözenekli yapıca zengin, ince gözenekli üst katmana sahiptir. Şekil 2.6-b'ye göre üretilen membranlar ise göreceli olarak yoğun üst katmana sahip olup, süngerimsi yapıdadır. Her iki türde de üretilmiş membranlar ile Şekil 2.7'de verilmiştir.



**Şekil 2.7 :** Farklı karışım tipleri sonucu oluşmuş çeşitli yapıdaki membran morfolojileri [29].

Asimetrik membranlar ince bir üst katmana sahipken, gözenekli yapıda olan alt katman büyük boşluklu yapıda olup makroboşluklar içermektedir. Bu makro gözenekler faz ayrımı kinetiklerine ve termodinamik özelliklere göre süngerimsi ya da parmaklı yapıda olabilmektedir. Membranda makro gözeneklerin olması avantajların yanında dezavantajda barındırır. Ters osmoz membranlarında makrogözeneklerin bulunması yüksek basınçlar altında sıkıştırıldıklarında membranların bozulmasına sebep olması açısından dezavantaj olabilmektedir. Öte yandan makro gözeneklerin varlığı ultrafiltrasyon membranları için uygundur.

Makro gözeneklerin oluşumu için birkaç farklı mekanizma mevcuttur. Matz (1972), makro gözenek oluşumunu yüzeylerin hidrodinamik açıdan stabil olmaması sebebiyle meydana gelen yüzey geriliminin tetiklediğini önermiştir [30]. Ray ve diğ. (1985), ise yüzeyde meydana gelen konsantrasyon gradyanının başlatmış olduğu moleküller arası potansiyel gradyanının makro gözenek oluşumunu başlattığını söylemiştir [31]. Strathmann ve diğ. (1975) göre ise koagülasyon hızının makro gözenek oluşumuna etkisi bulunmaktadır [28]. Boom ve diğ. (1992) ise çekirdek oluşumuna bağlı olarak ve bu çekirdeğin çözelti içeriğine karşı uzun süre stabil kalmasıyla makro gözeneklerin oluştuğunu söylemişlerdir [32]. Polimer çözeltisi civarında bulunan solventin uzak tutulması makro gözenek oluşumuna sebep olmaktadır. Makro gözenekler genelde ani karışımın gerçekleştiği durumlarda daha sık oluşmaktadır. Fakat katkı maddelerinin ve çözücü olmayan ortamın konsantrasyonuna bağlı olarak da gerçekleşebilmektedir.

Cohen ve diğ. (1979) üçlü faz diyagramı kullanarak çözeltinin izleyeceği difüzyon yolunu hesaplamıştır [33]. Daha sonra bu hesap birçok membran oluşum mekanizmasını çalışan araştırmacı tarafından geliştirilmiştir [34–37]. Hesaplanmış difüzyon yoluna göre, makro gözeneklerin oluşumunu ani sıvı-sıvı karışım ile açıklamak mümkündür. Ani karışım gerçekleşebilmesi için solvent ve nonsolvent arasındaki karışabilirlikte membran oluşumu için önemlidir.

Buharla başlatılmış faz ayrımı prosesinde ise nonsolventin daha yavaş hareket etmesi söz konusudur. Bu katı sıvı karışımını destekler ve yarı kristal yapıdaki poliviniliden florür (PVDF) gibi polimerler membran üretilmesi için kullanılır [38]. Li ve diğ. (2010) göre PVDF membran morfolojisi polimerin çözünme sıcaklığını ayarlayarak kontrol edilebilir [39]. İki farklı jelleşme prosesi gerçekleşmektedir. Bunlar; kristalleşmenin başlaması ve kristal yapıda olmayan jelleşme başlaması. Kritik bir

çözünme sıcaklığının üstünde, kristalleşme başlaması jelleşmesi ile nodüler yapılar elde edilir. Kritik sıcaklığın altında ise kristal yapıda olmayan jelleşme gerçekleşir ve ipliksi yapılar elde edilir. İki jelleşme prosesi arasındaki rekabet membran yapısını belirler.

Özetlemek gerekirse, sıvı-sıvı ve katı-sıvı karışımı veya polimer çökmesi gibi faktörler çözücüsüz başlatılmış faz ayrımı prosesinde membranların fiziksel yapısını belirler. Değişik morfolojilere sahip membranlar ise farklı ayırma özelliklerine sahip olup, sonuç olarak farklı uygulamalarda kullanılır.

### **2.2.3 Membran ayırma performansına ve kimyasal özelliklerine etki eden parametreler**

#### **2.2.3.1 Solvent Seçimi**

Solvent ve nonsolvent seçimi faz ayrımı membranlarının morfolojilerinin, mekanik özelliklerinin, ara yüzey karakteristiklerinin ve ayırma performanslarının belirlenmesinde önemli bir yer oluşturmaktadır. Polimer, seçilen solvent içerisinde kolaylıkla çözünebilir olmalıdır. Ayrıca solvent ve çözücü olmayan madde de birbiriyle karışabilir olmalıdır. Kullanılan polimere göre kullanılacak solventler bellidir ve Çizelge 2.4'te polisülfon ve selüloz asetat ile uyumlu olan solventler verilmiştir [21].

**Çizelge 2.4 :** Selüloz asetat ve polisülfon ile uyumlu solventler [21].

<b>Selüloz Asetat</b>	<b>Polisülfon</b>
Dimetilformamid (DMF)	Dimetilformamid (DMF)
Dimetilasetamid (DMAc)	Dimetilasetamid (DMAc)
Aseton	Dimetilsülfoksit (DMSO)
Dioksan	Formilpiperidin (FP)
Tetrahidrofuran (THF)	Morfolin (MP)
Asetik asit (Hac)	N-metilpirolidon (NMP)
Dimetilsülfoksit (DMSO)	

Birbiriyle uyum içerisinde olan birçok solvent-nonsolvent madde bulunmaktadır. Her birinin termodinamik davranışları ve karışabilirlikleri birbirinden farklıdır. Solvent-nonsolvent arasındaki etkileşim ne kadar fazlaysa, karışım o kadar hızlı olur ve buna



bağlı olarak o kadar fazla gözenekli membran üretilebilmesi mümkün olur. Etkileşimin düşük olduğu durumlarda ise yoğun gözeneksiz asimetric membranlar elde edilir. Her ne kadar diğer parametrelerin de önemi büyük olsa da solvent-nonsolvent maddenin seçimi kritiktir [21].

### **2.2.3.2 Polimer Seçimi**

Gözenekli membranlar için polimer seçimi çözücü adsorpsiyonunu, membran hidrofiliğini, ısı ve kimyasal dayanımını etkileyecektir. Gözeneksiz membranlar için ise polimer seçimi doğrudan membranın çözünürlük ve geçirgenlik gibi içsel ayırım özelliklerini etkilemektedir. Çünkü bu özellikler polimerin kimyasal yapısıyla alakalıdır. Ayrıca solvent de polimer konsantrasyonunun yanı sıra membran oluşumunu etkilemektedir.

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarının üretimi için birçok polimer kullanılmaktadır. Polisülfon (PSf), polietersülfon (PES), poliakrilonitril (PAN), poliviniliden florür (PVDF), politetrafloroetilen (PTFE), poliimid (PI) ve poliamid (PA) polimerik membranların üretiminde sıklıkla kullanılan polimerlerdir.

#### **Polisülfon (PSf)**

Faz ayırımı yöntemiyle membran üretiminde PSf sıklıkla kullanılır. Sıklıkla tercih edilmesinin sebebi ticari olarak kolay bulunması, proses edilebilmesindeki kolaylık, seçicilik-geirgenlik özelliklerinin iyi olması ve camısı geçiş sıcaklığının 190°C olması sebebiyledir. Mekanik, ısı ve kimyasal özellikleri iyidir. PSf polimeri için n-metilprolidon (NMP) [40–44], n-n-dimetilformamid (DMF) [45,46] solventleri iyi birer çözücüdür.

#### **Polietersülfon (PES)**

Polietersülfon oldukça iyi kimyasal ve ısı dayanım özelliklerine sahip olup camısı geçiş sıcaklığı 230°C'dir. Ayrıca bu polimer kompozit membranların üretilmesinde destek tabakası olarak da kullanılır. PSf gibi, PES de asimetric membranların üretiminde kullanılır. PES polimeri için n-metilprolidon (NMP) [47,48], n-n-dimetilformamid (DMF) [29,46,49] ve n-n-dimetilasetamid (DMAc) [48,50,51] solventleri iyi birer çözücüdür.

## **Poliakrilonitril (PAN)**

PAN polimeri reçine, ipliksi ya da kauçuk yapıda organik bir yapıdadır ve yeterli miktarda kimyasal dayanıma sahip olup, hidrofiliktir. PSf ve PES ise hidrofobik yapıda olup düşük tıkanma dirençlidir. Öte yandan hidrofilik yapıda olan PAN, düşük tıkanma eğilimi göstermektedir ve ticari olarak üretilmektedir. Poliakrilonitrilin solventlere ve sodyum hipoklorit veya klor gibi temizleme kimyasallarına karşı direnci iyidir. Poliakrilonitril MF, UF, NF, TO ve pervaporasyon membranlarına destek tabakası olarak kullanılmaktadır [52–55]. PAN membranların gözenek çaplarını küçültmek oldukça zordur, zira NMP [53], DMF [56] ve DMAc [57] gibi polar solventler dışında diğer solventlerdeki çözünürlüğü düşüktür.

## **Selülozik malzemeler**

Selüloz asetat, selüloz asetat bütirat, selüloz propionat vb. gibi selüloz esterleri selülozik malzemeler olarak bilinir. Selüloz asetat faz dönüşümü membranlarında kullanılan ilk selülozik polimerdir [30] ve membran üretiminde en sık olarak tercih edilen polimerlerden birisidir. Selüloz asetatın kimyasal, ısıl ve mekanik dayanımı düşüktür. Selülozik malzemeler ultrafiltrasyon membranlarında veya TO membranlarının üretiminde destek tabakası olarak kullanılabilir. Selüloz asetatı düz plaka veya içi boşluklu fiber şeklinde işlemek mümkündür fakat termoplastik malzeme olabilmesi için kimyasal olarak modifiye edilmesi gerekmektedir. Diyaliz membranlarında kullanılan ana malzemedir. Selüloz triasetat klora dayanıklı TO ve içi boşluklu fiber membranların üretilmesinde kullanılabilir [58].

## **Poliimid / poliamid**

Poliimid iyi gaz geçirgenliğine ve kimyasal dayanıma sahip; mükemmel ısıl özellikler gösteren malzemedir. Son dönemlerde membran üretimi için kullanılmaya başlanmıştır. Poliamid membranlar ise yüksek mekanik dayanıma ve ıslak-kuru ortamda mükemmel kuvvete sahiptir. Her iki polimer için de sıklıkla kullanılan solvent NMP'dir [59].

## **Florlu polimerler**

Politetrafloroetilen (PTFE) ve polivinilidenflorür (PVDF) gibi florlu polimerler membran üretimi için sıklıkla kullanılmaktadır. Her iki polimer de hidrofobik olup,

kimyasal yapıları itibariyle iyi kimyasal ve ısı dayanıma sahiptir. Hidrofobik oluşları bu malzemeleri membran distilasyonu membranlarında kullanılmak üzere uygun yapmaktadır . PTFE kullanarak mikrofiltrasyon membranı üretimi sinterleme ve gerdirme vb. gibi yöntemlerle mümkün olabilmektedir. Öte yandan PVDF membranlarını faz dönüşümü yöntemiyle üretmek mümkündür [21,60]. PVDF iyi ısı ve kimyasal dayanıma sahip olmakla birlikte bu özellikler PTFE membranlarda daha iyidir. PVDF polimeri DMf, DMAc, NMP ve trietilfosfat (TEP) vb. gibi aprotik solventlerde çözünebilmektedir.

Membran morfolojisini etkileyen bir diğer parametre ise polimer konsantrasyonudur. Çözelti içerisindeki polimer konsantrasyonu genel olarak %15 ile %25 arasında değişmektedir. Dökme çözeltisindeki polimer konsantrasyonu arttıkça solvent olmayan faz yüzeyinde daha yüksek polimer konsantrasyonu elde edilmektedir [61]. Bu da polimer hacmi arttıkça daha düşük gözeneklilik elde edilmesi demektir. Polimer konsantrasyonunun belirli bir eşik değerinin üstüne çıkması, ani karışım sebebiyle gözeneksiz ve sıfır akıya sahip membranların üretilebileceği anlamına gelmektedir. Strathmann ve diğ. (1977), polimer konsantrasyonu etkisi üzerine eğilmiştir [25]. Yaptıkları araştırmalar sonucu başlangıçtaki polimer konsantrasyonunu değiştirmek faz dönüşümü diyagramındaki çökme yolunu değiştirmektedir. Çökmenin izleyeceği yola göre iki farklı yapı elde edilmesi mümkündür.

### **2.2.3.3 Nonsolvent Seçimi**

Çöktürme banyosundaki nonsolventin seçimi çökme yani koagülasyon hızını etkileyecektir. Polimer çözeltisi bir yüzey üzerine dökülüp de nonsolventin bulunduğu ortama konduğunda, polimer ile nonsolventin birbiriyle olan uyumu karışım hızını, dolayısıyla da membran yapısını etkilemektedir [21]. Nonsolvent olarak genellikle su kullanılmakta olup, aseton ve alifatik alkoller de tercih edilmektedir [62]. Koagülasyon banyosuna solvent eklenmesi bir diğer uygulamadır. Fakat eklenebilecek maksimum solvent miktarını faz diyagramındaki binodal eğrinin bulunduğu konum belirlemektedir. Koagülasyon banyosuna solvent eklenerek ani karışım gerçekleşmesi önlenmektedir. Koagülasyon banyosuna solvent eklendiğinde nonsolventin maruz kalacağı polimer miktarında azalma olacaktır. Bu da daha gözenekli membranların üretimini sağlayacaktır [21,63]. Koagülasyon banyosuna solvent eklenerek nonsolventin aktivitesi azaltılarak polimer filminin içine girmesi bir müddet

geciktirilebilmektedir. Ghosh ve diğ.(2008)'lerinin yaptığı bir çalışmada koagülasyon banyosu içerisine sadece %3 oranında NMP katılmasıyla birlikte membran akılarında %25 artış sağlanmıştır [24]. Bunların dışında metanol, izopropanol ve tuzların koagülasyon banyosuna eklenmesinin karışım hızını değiştirdiği görülmüştür [64,65].

#### **2.2.3.4 Katkı maddelerinin kullanılması**

Bazı araştırmacılar katkı maddeleri (gözenek oluşturucu) kullanımının membran yapısı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Birçok membran dökme çözeltisinde düşük veya yüksek moleküler ağırlık gözenek oluşturucu eklenerek membran morfolojisi iyileştirilebilir. Bu durumda solvent-nonsolvent analizi karışık hale gelmektedir. Membran üretiminde organik veya inorganik bileşenlerin üçüncü bir bileşik olarak membran dökme çözeltisine eklenmesi önemli bir tekniktir. Bu katkı maddelerinin eklenmesi süngerimsi yapının iyileşmesini ve parmaklı yapı oluşumunu önlemektedir. Bu sayede de gözenek oluşumu, gözeneklerin birbiriyle olan bağlantıları ve membran hidrofiliği artırılabilir. Örneğin; parması yapıda makrogözeneklerin oluşumu çözeltiye poliviniliden prolidon (PVP) eklenmesiyle birlikte bastırılabilir. Diğer sıklıkla kullanılan katkı maddeleri PEG, propionik asit (PA), sorbitan monoleat (Span-80) gibi deterjanlar, alkoller, dialkoller, su, polietilen oksit (PEO), LiCl ve ZnCl<sub>2</sub>'dir. Bu literatür taraması kapsamında PVP, PA, PEG ve deterjan katkı maddeleri detaylıca incelenecektir.

#### **PVP**

Boom ve diğ. (1992) PES/NMP çözeltisine PVP eklenmesinin membran üzerindeki etkisini incelemiştir [32]. Yaptıkları çalışmada PVP eklentisinin makrogözenek oluşumunu engellediğini görmüşlerdir. PVP polimerik filmlerin içine hapsolabilir ve membrana hidrofilik özellik kazandırabilir [66]. Bu hidrofilik özellik membranların uzun süre işletilmesinden sonra PVP'nin membran matrisi içinden akmasıyla azalabilir[67]. Membran morfolojisinin ve işlevinin değiştirilmesine yönelik literatürde PVP'nin moleküler ağırlığının ve konsantrasyonunun etkisinin incelendiği birçok çalışma bulunmaktadır.

PSF/DMF membran çözeltisi içerisine PVP'nin eklenmesiyle beklenildiği gibi makrogözeneklerin bastırılmadığı aksine membranda daha büyük makrogözeneklerin

oluşturduğunu görülmüştür. Bu bulgu Jimenez ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmayla da doğrulanmıştır [61].

Yoo ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada farklı moleküler ağırlıkta PVP'lerin kullanılmasıyla birlikte membran morfolojisinde önemli değişiklikler meydana gelmiştir [59]. 40 kDa'luk PVP'nin eklenmesi makrogözenek oluşumunu artırırken, 360 kDa'luk PVP'nin eklenmesi ile birlikte parmaklı yapıdaki makrogözeneklerin oluşumu önlenmiştir. Araştırmayı gerçekleştiren araştırmacılara göre PVP'nin moleküler ağırlığının değişmesi çözelti viskozitesini değiştirmektedir, bu da faz dönüşümü hızını etkilemektedir ve buna bağlı olarak da oluşan membranların morfolojisinin değişmesine sebebiyet vermektedir. Chakrabarty ve diğ. (2008) PVP'nin membran dökme çözeltisi içerisindeki moleküler ağırlığını 25 kDa ile 360 kDa arasında değiştirmiştir [40]. PVP moleküler ağırlığı artırıldıkça membran yapısının daha yoğun hale geldiği, makrogözeneklerin azaldığı, gözenek sayısı ve gözenekliliğin arttığı görülmüştür. PVP'nin oranının artmasına bağlı olarak membranın üst tabakası daha kalın hale gelmiştir ve parmaklı yapıdaki makrogözeneklerin azalması en sonunda hiç kalmadığı görülmüştür. Jung ve diğ. (2004) yaptıkları çalışmada Chakrabarty'nin yaptığı çalışmayı doğrulamıştır. Ayrıca PVP'nin membran matrisi içerisinde uzaklaştırılması için hipoklorit çözeltisi kullanılmaktadır [68].

### **Polietilen glikol**

PEG kimyasalı da membran üretimi için sıklıkla katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Birçok çalışmada farklı moleküler ağırlıktaki PEG'in membran üzerine etkileri incelenmiştir.

PEG gözenek oluşturucu malzemedir. Faz dönüşümü prosesinin termodinamiğini ve kinetiğini etkilemektedir. Kim ve diğ. (1998) PEG'in membran oluşumu üzerine etkilerini sistematik bir biçimde incelemiştir [69]. Çalışmaya göre PEG'in NMP'ye bağlı oranı artırıldığında, çözelti termodinamik açıdan stabilliğini kaybetmektedir. Membran yüzeyindeki gözeneklerin boyutu artmakta, ve membran üst katmanı daha gözenekli hale gelmektedir. Shieh ve diğ. (2001) ise PEG'in hidrofilik olması sebebiyle membranda seçiciliği arttırabileceğini ve gözenek oluşturucu olarak kullanılabilirliğini göstermiştir [70]. Kim ve Lee (2004), farklı moleküler ağırlıkta PEG kullanımının polieterimid asimetrik membran oluşumu üzerine etkilerini

incelemiştir [71]. Küçük moleküler ağırlıkta PEG kullanımının (PEG 200) PEI membranlar için gözenek azaltıcı etkisi olduğunu göstermişlerdir. Zhen ve diğ. (2006) PEG eklentisinin PSf çözeltisinin termodinamiğini iyileştirip, reolojik açıdan PSf çözeltisinin karışımını geciktirdiğini bulmuştur [42]. Ayrıca farklı bir çalışmada farklı koagülasyon banyosu sıcaklıklarının membran morfolojisi üzerine olan etkisini de incelemişlerdir [43]. PSf konsantrasyonu %18'de iken koagülasyon banyosu sıcaklığı 20°C'ye ayarlandığında parmaklı yapıdaki makrogözeneklerin arttığını, fakat PEG konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak bu yapıların azaldığını göstermişlerdir.

Farklı solvent sistemleri kullanılarak da PEG eklentisinin etkisi incelenmiştir. Liu ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada PEG'in PES çözeltisi içerisine eklenmesiyle birlikte çözelti viskozitesi artış göstermiştir, gözenekler arası bağlantının iyileştiği görülmüştür [72]. Idris ve diğ. (2007) ile Chakrabarty ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada ise moleküler ağırlığı 400 ile 20000 Da arasında değişen PEG'in PSf membran performansı üzerindeki etkisini incelemiştir ve PEG 6000'in yoğun üst tabakaya ve göreceli olarak süngerimsi yapıya sahip asimetric membranların üretiminde kullanılabileceğini bulmuşlardır [41,49]. PEG'in moleküler ağırlığı değiştirilerek membranların gözenekliliği ve gözenek sayısı değiştirilebilir.

### **Propiyonik Asit**

Han (1999), koagülasyon banyosuna PA eklenmesi ile birlikte faz dönüşümü sonucu oluşan membranların paketlenme yoğunluğunun önemli bir oranda düşmekte olduğunu göstermiştir [73]. Bu düşüşü, polimer agregatları ile gözenek oluşumu arasında nodül yapılarının azalmasına bağlamışlardır. PA eklentisi ile üretilen membranların su akılarının katkı maddesi eklenmeden üretilen membranlara göre daha az olduğu görülmüştür.

### **Yüzey aktif maddeler**

Membran dökme çözeltisine yüzey aktif madde eklenmesi, koagülant ile polimer çözeltisi arasındaki arayüzey özelliklerine etki etmesiyle membran yapısını değiştirmektedir. Lin ve diğ. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada uygun yüzey aktif maddenin eklenmesiyle birlikte solvent ve koagülant madde arasındaki çekim artarak geciktirilmiş karışım ani karışıma dönüştürülmüş ve membranda makrogözeneklerin oluşması sağlanmıştır [74]. Sonrasında çalışmayı genişletip iki farklı koagülasyon

banyosu kullanmışlardır. İlk koagülasyon banyosuna çözelti çok kısa sürelerde batırılıp, sonrasında farklı bir koagülant içeren ikinci bir koagülasyon banyosu kullanılmıştır. Bu durumda membranda meydana gelen boşluk yapısı, makrogözeneklerin büyüme mekanizması etkilendiği için farklı olmuştur. Polimetilmetakrilat (PMMA)/NMP/su içeren sistemde makrogözeneklerin oluşumu konveksiyonla gerçekleşir. PMMA/aseton/Tween80/su içeren bir sistemde ise makrogözeneklerin oluşması difüzyonla gerçekleşir [75,76].

### **Diğer Kimyasallar**

PVP, PA, PEG ve deterjanlar dışında diğer bazı küçük boyutlu moleküller de katkı maddesi olarak kullanılabilir. Kim ve diğ. (2001) PEI/NMP/su'dan oluşan bir sistem içerisine tri-asetik asit (AA) eklemiştir [77]. AA'nın içeriğinin artırılmasıyla birlikte membran kesitlerinin birbirine daha düzgün bir biçimde bağlandığı, süngerimsi yapısı fazla bir yapı elde edildiği görülmüştür. Aseton da PSF/DMF, PSF/DMF/su ve PSf/NMP gibi membran çözeltileri içerisine PES ve PSf membranlarında oluşan parmaksı yapının değişimini incelemek amaçlı eklenmiştir [46,78]. Butanol, propanol, kloroform da çalışılmış eklentilerdendir. Polar eklentilerin hatalı bölgeci membranların üretilmesine sebep olduğu, öte yandan nonpolar eklentilerin karışma hızını arttırdığı görülmüştür [78].

### **Nanoparçacıklar**

Inorganik parçacıklar giyimden tenis racketlerinin üretilmesine kadar birçok uygulamada sertliğin, tokluğun, kimyasal dayanımın, elektrik iletiminin ve benzeri özelliklerin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır [79]. Genellikle dolgu malzemesi olarak kullanılan bu malzemeler nanometre mertebesinde olmaktadır. Kompozit malzemelerin üretilmesi amaçlı sıklıkla kullanılmaktadırlar. Nanokompozitler bu açıdan çözümlerden biridir.

Üç boyutlu bir parçacığın örneğin dairesel bir parçacığın boyutları nanometre mertebesinde olduğunda, buna eşboyutlu nanoparçacık denmektedir [80]. Eğer sadece iki boyutla nanometre mertebeleri olursa, oluşan yapılar nanotüp, nanofiber, veya fibril yapılar olarak adlandırılmaktadır. Eğer tek bir boyutta nanometre mertebeleri varsa bu durumda düz tabaka yapılar olarak adlandırılmaktadır. Her üç kategori de farklı uygulamalarda kullanılmaktadır.

Polimerik membranlarda nanoparçacık kullanılması polimerik nanokompozit membranları oluşturur ve bu konsept geride bıraktığımız birkaç yılda membranların elektriksel, mekaniksel özelliklerini arttırmak için kullanılmıştır [81]. Eş boyutlu nanoparçacıklar en iyi yüzey alanı hacim oranını verdiği için sıklıkla kullanılmaktadır. Kil, zeolit, karbon nanotüp, metaller ve oksitler vb. gibi nanoparçacıklar polimerik membranlarda incelenmiştir fakat desalinasyon amaçlı ince film kompozit membranların üretimi için nanoparçacıkların kullanılması son dönem popüler hale gelen bir konudur [82].

### **2.2.3.5 Sıcaklık**

Sıcaklık, çözelti viskozitesini etkileyen bir parametredir. Çözelti viskozitesi de solvent ve nonsolventin değişme hızını etkilemektedir. Bu sebeple de sıcaklık, membran oluşma kinetiği ve yüzey ve içsel membran morfolojisini etkileyen bir parametredir.

Tsai ve diğ. (2000), koagülasyon banyosu sıcaklığının yüzey aktif madde eklentisi yapıldıktan sonra polisülfon membran çözeltisine etkisi olduğunu göstermiştir [83]. Sıcaklığın koagülasyon banyosu viskozitesini etkilediği buna bağlı olarak da makrogözeneklerin boyutlarının değiştiğini göstermiştir. Zheng ve diğ. (2006) sıcaklığın çözelti viskozitesi üzerine etkisini incelemiştir [42]. Membran çözeltisi sıcaklığı arttırıldığında çözelti viskozitesi artmıştır ve buna bağlı olarak solvent-nonsolvent maddenin birbiri içindeki çözünürlüğü artmıştır. Ayrıca sıcaklık artışına bağlı olarak membran üretimindeki kinetik parametrelerin arttığı görülmüştür. Zheng ve diğ. (2006) farklı koagülasyon banyosu sıcaklıklarında membran kesitlerindeki değişimleri incelemiştir [43]. Koagülasyon banyosu sıcaklığının artmasıyla birlikte parmaklı yapıdaki makrogözeneklerin boyutunun arttığı görülmüştür.

## **2.3 İnce Film Kompozit Ters Osmoz Membranları**

Nüfusta görülen artış ve su kaynaklarında görülen azalma sebebiyle alternatif su kaynaklarına olan ilgi giderek artmaktadır. Alternatif temiz su kaynağı olarak desalinasyon sistemlerinin kullanımı geçtiğimiz yıllarda önemini giderek arttırmıştır. Her yıl pek çok ülkede yeni desalinasyon tesisleri kurulmaktadır. Desalinasyon teknikleri arasında tüm dünyada en çok tercih edilen teknik ters osmoz prosesisidir [84].





üretimi için kullanılmaktadır [89]. İnce film, m-fenilen diamin (MPD) ve trimesoyl klorür'ün (TMC) membran yüzeyinde arayüzey polimerizasyonu reaksiyonuyla oluşturulmaktadır (Şekil 2.9) [88]. Farklı özelliklerde TFC membranları geliştirmek için farklı aminler ve asil klorür türevleri de kullanılabilir [90].

### **2.3.1 Antitıkanma özellikli ters osmoz membran geliştirilmesi**

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi membran kirlenmesi çeşitli kirleticilerin beraber etkisi sonucu gerçekleşebilir ve membran tıkanması bu kirlenmenin sebepleri ile alakalı yeterli bilgiyi sağlayabilir. Membran tıkanmasını engellemeye yönelik membran modifikasyonu, işletme koşullarının optimizasyonu ve ön arıtma uygulanması olmak üzere 3 temel yaklaşım olduğu söylenebilir.

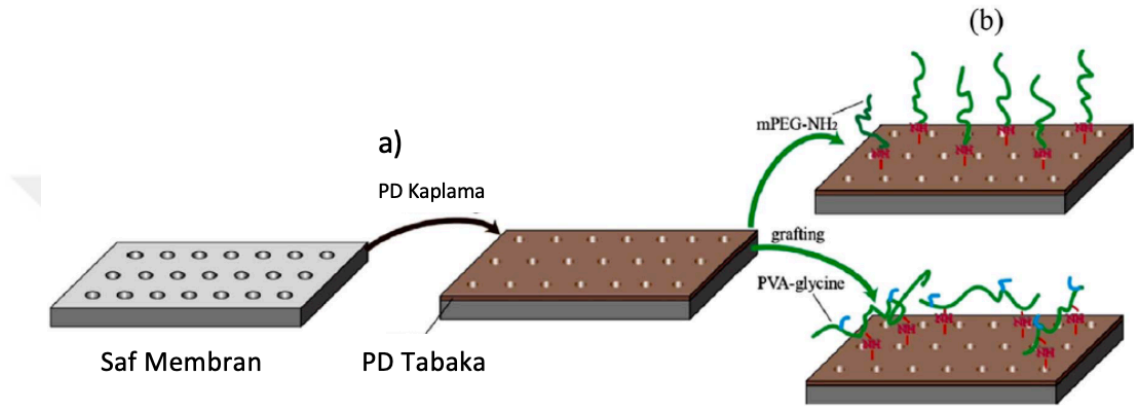
#### **2.3.1.1 Membran modifikasyonu**

Membran modifikasyonu membran tıkanmasını engellemek için araştırılan ve uygulanan en yaygın stratejilerden birisidir. Desalinasyon sistemlerinde membran tıkanması ağırlıklı olarak yüzey hidrofilitesi ve yüzey pürüzlülüğü gibi yüzey karakterizasyonuna bağlıdır [91]. Hidrofilik ve pürüzsüz yüzeyli membranlar, hidrofobik ve pürüzlü yüzeyli membranlara göre daha az kirlenme eğilimi gösterir [92]. Membran modifikasyonu yaklaşımı olarak bu bölümde yüzey modifikasyonu, nano iyileştirilmiş membranlar, polimer ilavesi ile TFC modifikasyonu ve nanopartiküllerin TFC yapısına ilavesi konuları ele alınmıştır.

#### **2.3.1.2 Membran modifikasyonu**

Yüzey modifikasyonu işlemi, yüzey kaplaması (fiziksel modifikasyon) ve yüzey aşılama (kimyasal modifikasyon) işlemlerini içermekte olup Şekil 2.10'da a ve b sırasıyla verilmiştir. Bu iki modifikasyon yöntemi arasında, membran yüzey kaplaması için en umut verici teknik plazma işlemidir. Plazma işleminin avantajı, çözücünün veya herhangi bir tehlikeli sıvının olmamasıdır [92]. Nikolaeva ve diğ. (2015), arayüzey polimerizasyonundan hemen sonra membran yüzeyine %10'luk bir PAMAM çözeltisini püskürtmek suretiyle membranın aktif tabakasına hidrofilik hiper dallanmış poli (amido amin) (PAMAM) bağlanmasını önermişlerdir [93]. Modifiye edilen membranlar modifiye edilmeyenlere göre %20-25 oranında su geçirgenliğinde artış göstermiştir. Yüzey aşılama oldukça iyi bilinen, istenilen fonksiyonlara sahip yüzeyi

oluşturmak için kullanılan evrensel bir metottur. Yüzey aşılması tek bir monomer veya çoklu monomer karışımları ile sağlanabilir. UV ışması ve membran yüzeyinin plazmayla işlenmesi ile kimyasal olarak başlatılabilir [91]. Pek çok araştırma çalışmasında RO membranları plazma polimerizasyonu ile modifiye edilmiştir. Örneğin Zou ve diğ., (2011), poli etilen glikol (PEG) benzeri olan trietilen glikol dimetil eter (tri-glyme) polimerini düz plaka membran üzerine kaplamışlardır ve yüzey hidrofiliğini ve yüzey temas açısını 32°'den 7°'ye düşürmüşlerdir [92].



**Şekil 2.10 :** Yüzey modifikasyon işleminin şematik diyagramı (a) yüzey kaplama ve (b) yüzey aşılama [94].

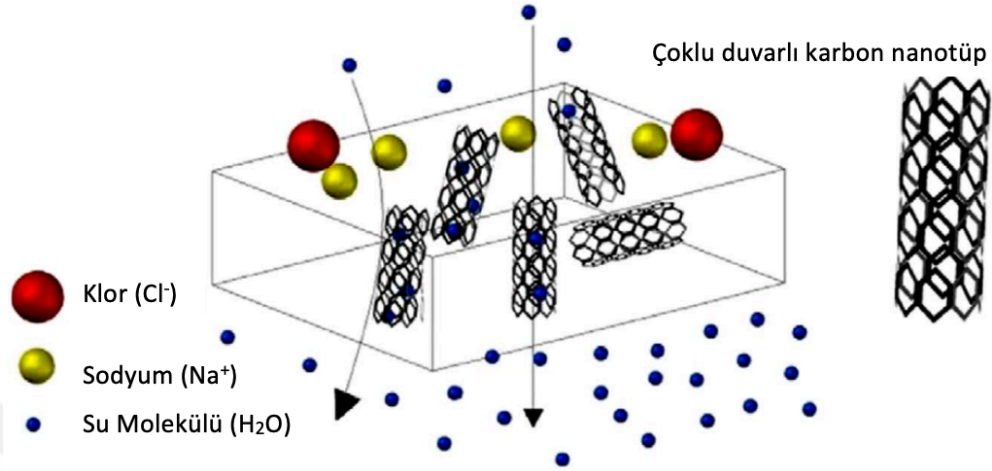
Radikal polimerizasyon, membran yüzey modifikasyonu için etkili yollardan biridir. Genel olarak, bu işlem, başlatıcılardan serbest radikallerin üretilmesi ve radikallerin reaksiyona girmesi için polimere aktarılması olan iki aşamayı içerir. Saeki ve diğ. (2014), yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemini kullanarak, modifiye membranı modifiye edilmemiş olana kıyaslamış ve modifikasyon sonucu yüksek antibiyotiklenme performansı gözlemlemişlerdir [95]. Her ne kadar membran yüzeyinde değişiklik yapmak için bugüne kadar çok sayıda çalışma yapılmış olsa da araştırmacılar membran kirlenmesine karşı yeni yüzeyler için pek çok yeni monomerler bulmaktadırlar. Örneğin, ticari PA'nın modifikasyonu, ardışık iki aşamalı polimerizasyon işlemi yoluyla membran yüzeyine antibiyotiklenme özellikleri kazandırmak için uygulanmıştır [96]. Proses 2-bromoizobutiril bromür başlatıcı PDA (BiBBr-başlatıcı-PDA) tabakasının membran üzerine biriktirilmesi ile başlar ve daha sonra 1 ila 24 saat arasında elektron transferi-ATRP ile aşılama işlemi takip eder.

### 2.3.1.3 Membran modifikasyonu

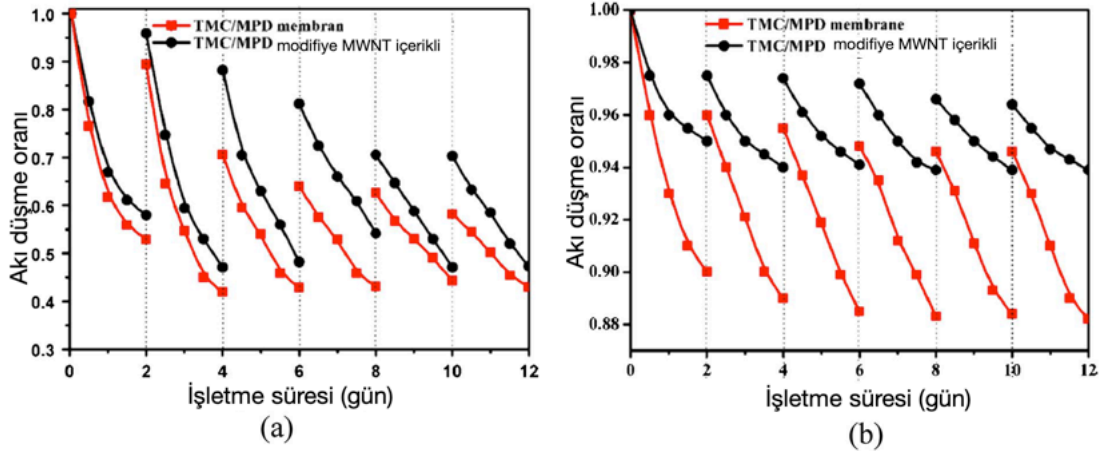
Bazı araştırmalar membranların yüzeý hidrofilisitelerini iyileştirmek için nano parçacıkların veya nanotüplerin kullanımına yoğunlaşmıştır. Karbon nanotüpler (KNT) sağladığı antitıkanma özellikleri ve etkileyici sıvı iletme özelliklerine bağlı olarak çok sık bir şekilde araştırma çalışmalarında kullanılmaktadırlar. KNT yüzeyinin doğal düzgünlüğü, yüksek en-boy oranı, düşük yoğunluk, etkileyici mekanik özellikleri ve su moleküllerinin olağanüstü taşıma davranışından yararlanan birçok araştırmacı, KNT nanokompozit membranların geliştirilmesini denemiştir [97,98]. Çoklu duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), dar gözenek boyutu dağılımları nedeniyle ayırma seçiciliğini geliştirmek için membran yüzeyleri üzerinde katkı maddeleri olarak da kullanılmıştır. Farahbaksh ve diė. (2017) tarafından MWCNT ilave edilmiş membranlar ilave edilmemiş olanlara göre daha yüksek su akısı göstermiştir ve antitıkanma özellikleri iyileşmiştir [99]. Őekil 2.11, önemli ölçüde arttırılmış su akışıyla sonuçlanan MWCNT'ler ilave edilmiş PA tabakasının Őematik çizimini göstermektedir. Bunların yanında Vatanpour ve Zoqi (2017), ayrıca ağırlıkça %0,025 oranında -COOH grupları ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT ilave ettikleri membranda saf membrana göre daha az tıkanma eğilimi ve su akısı artışı gözlemlemişlerdir [100]. Zhao ve diė. (2014), MPD ve TMC'nin arayüzey polimerizasyonu reaksiyonuna COOH<sup>-</sup> fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'leri katarak RO membranlarının poliamid tabakalarını işlevselleştirmişlerdir [101]. Modifiye edilmiş membranlar, modifiye edilmemiş membranlardan daha iyi antitıkanma özellikleri göstermiştir. Bu da membranlardaki modifiye edilmiş MWCNT'lerin dahil edilmesinin membran performansını etkili bir şekilde arttırabileceğini düşündürmüştür [101]. Őekil 2.12, protein kirleticisinin su akı düşüşü üzerindeki etkisinin inorganik foulantın etkisinden daha önemli olduğunu açıkça göstermektedir.

Desalinasyon membranında yaygın olarak kullanılan nanotüplerin bir başka türü, halloysit nanotüplerdir (HNT). HNT'ler doğal kil silikat minerallerinin bir türüdür. HNT'ler içi boşluklu nanotübüler yapılarına bağlı olarak yeni fonksiyonel materyaller olarak davranmaktadır. HNT şu belirtilen avantajları sayesinde membran modifikasyonu için son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir; (1) HNT'ler yüzeylerinde membranların hidrofiliklerini arttırmaya yardım eden çok sayıda hidrofilik grup (-OH) barındırırlar ve (2) özel yüzey alanları ve poröz mikro yapılarına bağlı olarak HNTler

sulardan boya ve ağır metallerin adsorbsiyon ile giderimine katkıda bulunurlar [102]. HNT'ler mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak kataliz [103], fonksiyonel materyaller [104] ve çevre koruma [105] alanlarında kullanılmaktadırlar.



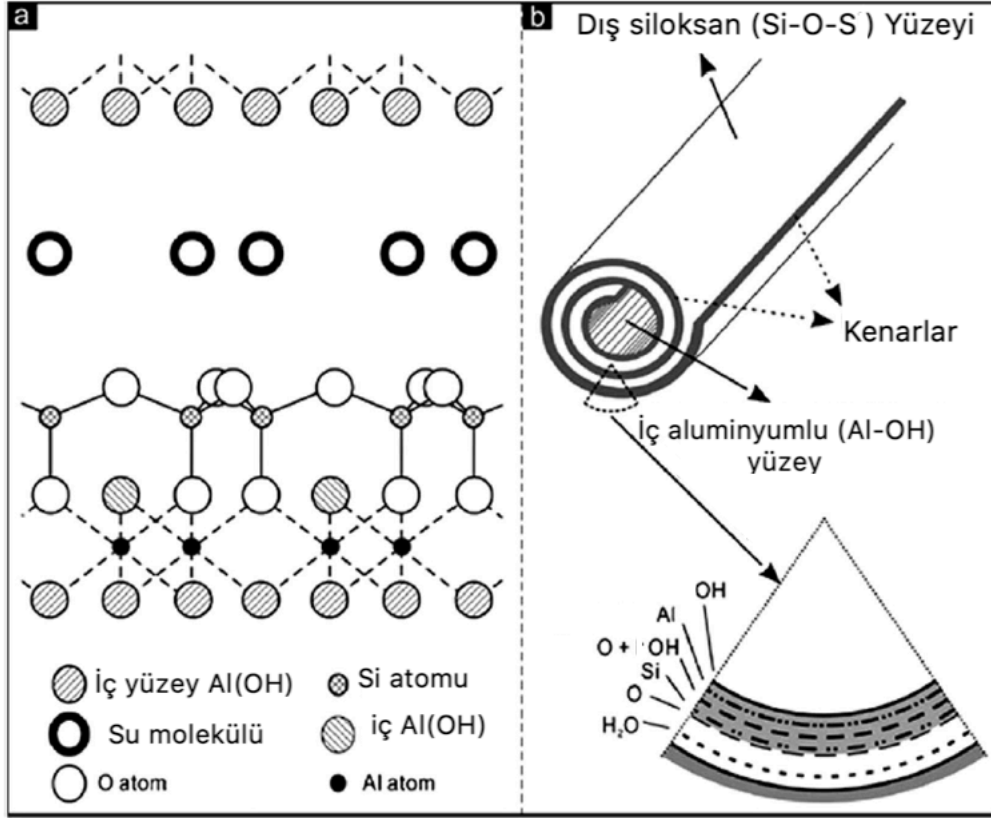
Şekil 2.11 : MWCNT ilave edilmiş membranların şematik görüntüsü [99].



Şekil 2.12 : (a) Bovin serum albümin (BSA) ve (b) Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kirleticilerine bağlı olarak % 0.1 MWCNT içeren RO membranları için akı düşüşünün karşılaştırılması [101].

HNT'lerin membran yapısına ilavesi membran yüzey yapısının daha düz olmasına katkı sağlamaktadır. Silan birleştirici olarak 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) kullanılarak yapılan kimyasal modifikasyon sonucu membran ve HNT arasındaki arayüzey etkileşiminin güçlendiği görülmüştür. daha düz bir membran yüzeyinin ve düşük yüzey enerjisinin daha iyi antitıkanma özellikleri gösterdiği bilinmektedir[106]. HNT'lerin ilavesi membranların hidrofiliğini arttırabilmektedir. Şekil 2.13'de

HNT'nin kristal yapısı şematik olarak gösterilmiştir ve tekli tübüler bir HNT'nin yapısı verilmiştir. Ghanbari ve diğ. (2015) HNT'nin üretim esnasında PA aktif tabakayı 0,05 wt/v% oranında ilave edilmesinin akı performansını potansiyel olarak iyileştirdiğini bulmuşlardır. 15 bar basınç altında 36 LMH akı %95,6 oranında NaCl giderimi değerleri elde etmişlerdir [107].



**Şekil 2.13 :** (a) Halloysitin kristal yapısı (b) halloysit nanotüpünün yapısı [107].

Modifiye edilen HNT'ler, doğal polisakkarit olan ve güçlü hidrofiliğe sahip dextran ile de denenmişlerdir. Yu ve diğ. (2014), HNT üzerine aşılınmış dextranların PES membranlarının hidrofiliğini arttırdığını bulmuşlardır [108]. Bazı diğer çalışmalar HNT ve CNT'lerin yerine TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları kullanılarak yapılan titanat nanotüpler (TNTs) gibi yeni tip nanotüplerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadırlar. TNT'ler TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları ile hidrotermal metodlar kullanılarak üretilmektedirler. TiO<sub>2</sub>'nin hidrofilik özelliği bir avantaj olarak kullanılmaktadır. Ayrıca verimli ve efektif bir membran için gerekli olan yüksek yüzey alanı ve gözenek miktarı da sunmaktadır. CNT'ler ile karşılaştırıldığında, TNT'ler birbirlerine daha az yapışmaktadırlar ve tüp uçları açık kalmaktadır. Ayrıca

hidrofiliklikte bol bulunan hidroksil grupları varlığı sayesinde iyileştirilebilir (ortalama 5,8 OH/nm<sup>2</sup>) [109].

Membranların antitıkanma özelliklerini iyileştirmek için uygulanan bir diğer metod nano boyutlu seramik ve metal parçaların membran yapısına ilave edilmesidir. Membran hazırlama çözeltisi içerisine nanomateryallerin ilavesi hidrofiliklik, porozite ve mekanik stabilite gibi membranın yapısal ve fizikokimyasal özelliklerini kolay bir şekilde değiştirebilmektedir [97]. Membran yapıları içerisinde nanopartiküllerin kullanımına olan ilgi genellikle akı ve tıkanma dayanımına dair olan pozitif faydalarına odaklanır.

TiO<sub>2</sub>, silika, gümüş ve zeolit gibi nanoparçacıkların ilavesi üretilen membranların difüzyon özelliklerinde iyileşme sağlar ve ayrıcatıkanma dayanımı ile hidrofiliklik gibi özelliklerini güçlendirir. Nanoparçacıkların ilavesi gözle görülür bir biçimde geçirgenliği ve membranların tıkanma direncini arttırır.

#### **2.3.1.4 Membran modifikasyonu**

Genellikle gözenekli bir destek membranı üzerinde ultra ince bir PA tabakasından oluşan TFC membranları, mükemmel kimyasal, termal ve mekanik kararlılıkları nedeniyle RO membranı için en çok tercih edilen membran tipidir.

Bununla birlikte, membranların kirlenmesi ve tıkanması fenomeni, TFC RO membranının sunduğu büyük avantajlara rağmen daha geniş alanlara yayılmasına yönelik büyük bir engeldir.

Bugüne kadar yüzey modifikasyonu, RO sistemi içinde biyolojik kirlilik kontrolünün en ümit vaat eden yolu olmuştur. Yüzey modifikasyonu fiziksel adsorpsiyon veya kaplama ile antitıkanma özellikli polimer zincirlerinin TFC RO membranına kovalent olarak bağlanması şeklinde ikiye ayrılabilir [110]. Membran yüzeyine kovalent bağlama yöntemi kimyasal bağlantı, serbest radikal aşılama polimerizasyonu, ATRP ve başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) gibi çeşitli yöntemlerden oluşur.

PEG bazlı malzemeler, çok dallı polimerler, PDA ve zwitteriyonik polimerler gibi hidrofilik polimerler kullanılarak TFC RO membranlarının hidrofilikleştirilmesi sadece organik kirlenmeyi azaltma yönünde değil ayrıca organik ve bakterilerin membran yüzeyine yapışmasını azaltabilmeleri sayesinde de ilgi çekmektedir. Çünkü

bu faydaları ekstra temizleme adımı ihtiyacını ortadan kaldırarak işletme maliyetini düşürmekte ve sabit süzüntü akısı sağlamaktadır [110]. TFC ters osmoz membranlarının PA aktif tabakaları içerisinde nanopartiküllerin ilavesi membranların antitıkanma özelliklerini iyileştirmek için bir diğer önemli yöntemdir [111]. Bu teknik ilk olarak Hoek ve ekibi tarafından “ince film nanokompozit (TFN) membranları” olarak adlandırılmıştır ve nanomateriyallerin poliamid aktif tabaka içerisine eklenmesini ifade etmektedir. Yaygın bir şekilde kullanılan biyosidal maddelere örnek olarak gümüş [112], bakır [113], grafen oksit (GO) [114], CNT’ler [115] ve killer [116] örnek olarak verilebilir.

### **Zwitteriyonik Polimer İlavesi**

Zwitteriyonlar üstün antitıkanma özellikleri ile umut verici maddeler olarak ortaya çıkmışlardır. Zwitteriyonlar hidrofilik özellik gösteren ve biyoyumluluğu geliştiren eşit sayıda pozitif ve negatif yüklü fonksiyonel grup içeren nötral moleküllerden oluşmaktadır [117]. Zwitteriyonlar ayrıca, yüksek tuzluluk koşullarında PEG bazlı materyallere kıyasla oldukça stabil antitıkanma özellikleri göstermektedir. Asılı gruplardan (fosfobetain, sülfobetain ve karboksibetain) oluşan zwitteriyonik polimerler yeni nesil antitıkanma malzemeleri olarak geniş ilgi görmüşlerdir [118]. Sülfobetain grubu, hidrojen tabakası ile elektrostatik etkileşimden dolayı bir hidrasyon tabakasının oluşmasıyla membran yüzeyinin suyu kolaylıkla absorblamasını sağlamaktadır [119]. Li ve arkadaşları poli (viniliden florür) (PVDF) içi boş fiber membranın yüzeyini poli (3- (metakrilamino) propil-dimetil- (3-sülfopropil) amonyum hidroksit) ile aşılattır [119]. Sülfobetain ile modifiye edilmiş PVDF membranlar, yüksek mekanik mukavemet, iyi anti-protein tıkanması performansı ve uzun süreli stabilite göstermiştir.

Zwitteriyonik polimerler ayrıca kimyasal olarakta yüzeye bağlanabilirler. Örneğin Azari ve diğ. [B139] ticari TFC aromatik PA ters osmoz membranlarını zwitteriyonik amino acid L-cysteine ile modifiye etmişlerdir. Bu aktivasyonu önce membran yüzeyini bir tür epoksi içeriği (alil glisidil eter [AGE]) ile aktive edip ardından L-cysteine’i AGE aktive edilmiş yüzeye tiyolen reaksiyonu ile bağlamışlardır [120]. Modifiye membran daha pürüzsüz bir yüzey, daha düşük kirlenme eğilimi ve daha iyi tuz giderme oranı göstermiştir. Başka bir çalışmada, zwitteriyonik fosforilkolin polimeri, yüzey başlatımlı ATRP aracılığıyla bir PA ters osmoz membranı üzerine

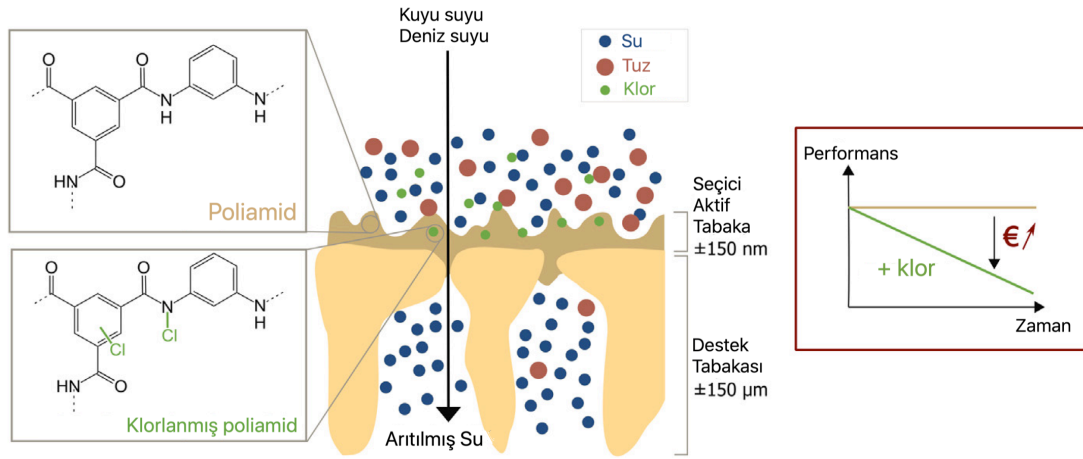


kovalent olarak aşılmiştir [95]. PA ters osmoz membranlarının modifikasyonunda membranlar arayüzey polimerizasyonu ile ATRP başlatıcısıyla 2-bromoizobutiril bromüre (BIBB) maruz kalmışlardır. Aşılınmış membranın morfolojisi daha pürüzsüz olmuştur ve *Sphingomonas paucimobilis* gram negatif model bakterisine karşı yüksek antibiyotik direnç özelliği göstermiştir. Başka bir çalışmada, zwitteriyonik polimerlerin ince filmleri, serbest radikal polimerizasyonu yoluyla membran yüzeyinde oluşturulmuştur. Bengani ve diğ. (2015), Zwitteriyon içeren trifloroetil metakrilat-sülfobetain metakrilat (PTFEMA-r-SBMA), metil metakrilat-sülfobetain metakrilat (PMMA-r-SBMA) ve akrilonitril-sülfobetain metakrilat (PAN-r-SBMA) ile kendi kendine oluşan yeni bir membran sınıfını başarıyla rapor etmişlerdir [117]. Bu polimerler biyomakromoleküler kirlenmeye karşı dirençlidir ve serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmişlerdir. Kopolimerlerle kaplanmış ince film kompozit membranı, su ile yüksek bir afinite göstererek yüksek saf su geçirgenliği sergilemiş ve ayrıca geri dönüşümsüz kirlenmeye karşı tamamen dirençli olmuştur [117]. Başka bir çalışmada, poli (4-vinilpiridin-ko-etilen glikol diakrilat) (p [4-VP-co-EGDA]) kopolimer filmleri, membran kirlenmesini azaltmak için iCVD yoluyla RO membranları üzerine kaplanmıştır. Modifiye edilmiş membran, bakteriyel yapışmaya karşı iyileştirilmiştir ve tuz giderme oranı da üstün performans göstermiştir (%98) [118].

### **2.3.2 Aktif kloro dayanıklı membranların geliştirilmesi**

PA aktif tabakalar okside edici kimyasallara karşı aşırı hassastırlar ve bu sebeple endüstriyel arıtma uygulamalarında oksitleyici maddelere karşı korunmaları önemlidir. Klor gibi kimyasallar su arıtımında su dezenfektanı ve bakterisit olarak kullanılmaktadırlar. Besleme suyuna filtrasyon öncesi deklorinasyon uygulansa dahi membranlar çok düşük klor dozlarına maruz kalmaya devam etmektedirler. Aktif klor daha sonra PA aktif tabakaya zarar vermeye ve membranın bütüncül yapısını bozmaya başlar, bu durum da membranları geri dönüşsüz tahribata uğratarak performansının düşmesine sebep olur (Şekil 2.14). Ayrıca bu tahribatın boyutu büyükse tüm modüllerin geri dönüşsüz bir biçimde değiştirilmesine sebep olur. Ek olarak, içme ve kullanma suyu durumlarında membran filtrasyonu adımı sonrasında su tekrar klorlanmalıdır. Sıralı şekilde süregelen bu klorsuzlaştırma ve klorlama adımları RO/NF sistemlerinin etkinliğini düşürmekte, işletme ve bakımı zorlaştırmakta ve

ayrıca ekstra maliyet oluşturmaktadır. Poliamid aktif tabakanın oksitleyici kimyasallara karşı dayanıksızlığı ayrıca hipokloritin membran temizleme kimyasalı olarak kullanımını engellemektedir [121]. Bu bölümde ters osmoz membranlarının serbest klor dayanımını arttırmak için yapılan çalışmalara örnekler verilmiştir.



**Şekil 2.14 :** Poliamid aktif tabakanın klorlanması ve performansının düşmesi [121].

### 2.3.2.1 Klorlamanın membran performansına etkisi

Klorlama işleminin çapraz bağlı PA TFC membranların performansı üzerindeki etkisi yoğun bir şekilde araştırılmıştır, ancak literatürde bildirilen bulgular tutarsız görünmektedir. Bu tutarsızlık farklı deney düzeneklerinden (filtrasyon ve maruz kalma süresi, daldırma veya aktif tabaka teması, çapraz akış veya ölü-uç metodu), incelenen membranların kimyasal farklarından (kaplama varlığı, çapraz bağlanma derecesi, vb.) veya PA aktif tabakanın üniform olmamasından kaynaklanabilir [122]. Özellikle analiz edilen membranın seçimi, klorinasyonun membran performansı üzerindeki nihai etkisinde önemli bir rol oynar. Aromatik veya doğrusal PA'lar ve zayıf veya güçlü çapraz bağlı PA'lar, farklı bir klor direncine sahiplerdir. Küçük serbest hacimli malzeme yarıçaplarına sahip üst katmanlar, PA içermeyen serbest hacimli malzemelerden daha az ölçüde bozunurlar [123]. Ek olarak, literatürde bildirilen sonuçlar çoğu endüstrideki gerçek maruziyetlerden farklıdır, çünkü çoğu makale yüksek oksidant konsantrasyonları kullanarak PA'nın hızlandırılmış yaşlanmasını incelemektedir [124].

Ayrıca, klor maruziyetini ölçmek için en geleneksel yaklaşım, maruz kalma süresiyle birlikte toplam klor konsantrasyonunun çarpımı olup, bu da [ppm.st] ile gösterilmektedir.

Bu gösterme biçimi maruz kalma süresinin ve membrandaki klor konsantrasyonunun sonuçlarının eşdeğer olduğunu belirtir. Bununla birlikte, araştırmalar bunun tutarlı bir şekilde doğru olmadığını ve ppm.st konseptinin klorlu membranların performans değerlendirmesini doğru bir şekilde tanımlayamadığını göstermiştir [125–128] Bu durum klorinasyonun membran performansı üzerindeki etkileri hakkında genel sonuçlar çıkarmayı daha da zorlaştırır. Bu sebeple farklı çalışmalardan elde edilen veriler karşılaştırılırken dikkatli olunmalıdır.

### **N-klorlama ve halka klorlama**

N-klorlama ve halka-klorinasyon moleküller arası hidrojen bağlarını bozar ve polimerin simetrisini yok eder [129–131]. Sonuç olarak, polimer içerisinde boşluk ve esneklikte bir artış gözlenir. Akı, daha fazla akış yolu oluşması kaynaklı artacak iken tuz tutma oranı azalacaktır. Bununla beraber azalan akılarda görülmektedir. Bununla ilgili şöyle bir açıklama vardır; bozularak gevşeyen polimer bağları basınç uygulandığında çökmeye karşı daha savunmasız olurlar ve basınç altında çökerek su geçişinde azalmaya sebep olurlar [122,130,132–135]. Ayrıca, PA'nın üst katmanına klorun katılmasının, membranın hidrofobikliğini arttırdığı, membran ıslanmasını daha zor hale getirdiği ve böylece su geçirgenliğini azalttığı da literatürde bildirilmiştir [125].

### **Klorlama destekli hidroliz**

Literatürde ayrıca karboksilik grupların artan miktarına bağlı olarak membranın daha fazla hidrofilik hale geldiği ve klorinasyon-destekli hidrolizin dominant olduğu zaman daha az çapraz bağlandıkları bildirilmiştir. Eşzamanlı olarak, yüzey yükü yoğunluğu artar ve sonuç olarak çapraz bağlanma derecesindeki azalmanın çok şiddetli olmaması koşuluyla yüklü türlerin reddedilmesi de artar. Aslında, bazı klor maruziyet koşulları, membran performansında (hem reddetme hem de akı artışı) artırabilmektedir, bu nedenle membran üretiminde post-iyileştirme olarak kullanılmaktadır [125,129,132,136]. Bununla birlikte, klorinasyon ile indüklenen hidrolizin çok şiddetli olduğu hallerde poliamid tamamen çözülür veya destek tabakasından ayrılır, sonuçta tam bir seçicilik kaybı olur [125,137,138].

## **Sıkılaşıma ve Şişme-Kabarma Etkileri**

Membranlardaki sıkılaşıma etkisiyle su akısı düşerken daha çapraz bağlı bir membran oluştuğu için tuz tutma oranı artar [139,140].

### **2.3.2.2 Aktif klor dirençli poliamid ters osmoz membranlarının geliştirilmesi**

Klora dayanıklılığı arttırmak, membran ömrünü uzatmak, bakım ve işletimi kolaylaştırmak ve deklorinasyon ihtiyacını ortadan kaldırarak RO sistemlerinin verimliliğini arttırmak ve bu sayede maliyetleri düşürmek için pek çok yaklaşım sunulmuştur [141,142]. Klor dirençli polimerleri elde etmek için aşağıdaki yapısal özellikler göz önünde bulundurulmalıdır: sadece oksijen ve kükürt içeren fonksiyonel gruplar, üçüncül amid bağları, amid bağının karbonil grubuna bağlı aromatik halkalar veya amidik azota bağlı alkil grupları. Selüloz asetat (CA), polisülfon, poliimid, polimetakrilat, polibenzimidazol ve polistiren esaslı polimerik membranların klor dirençleri bilinmektedir. Örneğin, 1960-70'lerde endüstri standardı olan CA membranları, PA membranlara göre daha iyi bir serbest klor direncine sahiptir. Ancak yüksek tuzlu suları arıtmakta başarılı değildirler, pH ve sıcaklık dayanımı iyi değildir ve biyolojik saldırıya yatkındırlar [143,144]. Genel olarak, ayırma performansını ve yapısal bütünlüğünü korurken yukarıda belirtilen özellikleri ve polimerleri RO membranlarına dahil etmek oldukça güç bir iştir [143,145]. Bu nedenle poliamid TFC membranları NF, RO ve ileri osmoz (FO) uygulamaları için altın standarttır [146]. PA membranların aktif klor dirençlerini arttırmak için çok çeşitli stratejiler araştırılmaktadır. Bu bölümde kullanılan kısaltmaların açıklamaları Çizelge 2.5'de verilmiştir.

### **Arayüzey Polimerizasyonu Sırasında Diğer Monomerlerin Kullanımı**

Arayüzey polimerizasyonunda sulu ve organik fazın geleneksel monomerleri sırasıyla MPD ve TMC'dir. Monomerleri değiştirince, klor türleriyle farklı şekilde etkileşime giren başka polimerler ortaya çıkmaktadır [147]. Üçüncül poliamidler söz konusu olduğunda hiçbir N-klorinasyon meydana gelmez. Tersinir N-klorlama, alifatik primer diaminlerden ikincil PA durumunda ortaya çıkar. Aromatik primer diaminlerden PA'ların olduğu durumlarda geri dönüşümsüz klorklama meydana gelir [148,149].

**Çizelge 2.5 :** Aktif klor dayanımlı membranların geliştirmesi için kullanılan kimyasalların genel listesi [121].

<b>Aminler</b>	
bHTFMDA	3,30-bis (1-hidroksi-1-triflorometil-2,2,2-trifloroetil) -4,40-metilendianilin
DMMPD	N, N'-dimetil-m-fenilendiamin
MMPD	m-fenilendiamin-4-metil
MPD	m-fenilendiamin
PIP	Piperazin
<b>Asil Klorürler</b>	
CFIC	5-kloroformil oksizoftaloil klorür
TMC	trimesoyl klorür
<b>Diğer Monomerler</b>	
SDCDPS	3,3-disülfonato-4,4-diklorodifenil sülfon
DCDPS	4,4-diklorodifenil sülfon
<b>Katkı / kaplamalar / nanomateryaller</b>	
ADMH	3-alil-5,5-dimetilhidantoin
dAdPSF	diamino difenilsülfon
dFA	3, 4-difloro anilin
GO	Grafen oksit
IPAA	N-izopropil akrilamid
IU	imidazolidinil üre
MAOEMBACI-AAHEMA	poli (metil akriloksietil dimetilbenzil amonyum klorür-r-akrilamid-r-2 hidroksietil metakrilat)
MBAA	metilen-bis-akrilamid
MWNT	çok duvarlı karbon nanotüp
PDMAEMA	poli (N, N-dimetilaminoetil metakrilat)
PVA	Polivinil alkol
P(NiPAM-co-Am)	poli (N-izopropil akrilamid-ko-akrilamid)
SPGE	sorbitol poligliseril eter
SPMA	3-sülfopropil metakrilat

Farklı (fonksiyonelleştirilmiş) aminlerin ve farklı asil klorürlerin PA'nın klor direncine olan etkisinin araştırılması bazı eğilimlerin ortaya çıkmasını mümkün kılmıştır. Klor'a karşı polimer direnci genellikle şu sırayla artmaktadır: aromatik, siklo alifatik ve alifatik diaminler. Aromatik diaminler üzerindeki elektron çeken gruplara bağlı olarak amid bağının elektron yoğunluğunun azaltılması amid grubunun daha kolay bölünmesine neden olurken, aktif klor saldırısına karşı direnci arttırmıştır [121]. Buna ek olarak, para-, meta- amino grupları, ve orto-pozisyonlu diaminlerden oluşan poliamidler arasındaki aktif klor dayanımı, bu verildiği sırada artmıştır. Bu, orto-konumlu grupların aktif klor saldırısı için daha yüksek sterik engellemesinden kaynaklanır [150]. Ayrıca ikincil diaminlerin, birincil aminlerden daha az klor saldırısına eğilimli olduğu da gözlenmiştir [K40]. NCO ve NCOOH grupları içeren

poliasil klorürlere gelince, bu membranlar klor saldırısına karşı daha yatkın hale gelmektedir [135,143]. Monomer karışımlarının kullanımının (örneğin aromatik aminli alifatikler veya triklorürlü diklorürler) klor direncinde faydalı bir etkisi olduğu kanıtlanmıştır [150,151].

Piperazin bazlı (PIP) PA-membranları, aromatik olmayan alifatik diaminler ile birlikte üçüncül amid bağları içerir. Bu özelliklerin N-ve halka-klorinasyona karşı iyi derece bir dirence yol açtığına inanılmaktadır, fakat tam tersine, aromatik MPD-TMC-bazlı PA-membranları ile karşılaştırıldığında, klor-destekli hidrolize daha duyarlıdırlar. Ancak, bunun kanıtlanması için sistematik bir çalışma yapılmamıştır. PIP, 3.3' veya 4.4'-dAdPSf ile modifiye edildiğinde aktif klor dayanımı daha yüksek membranlar elde edilmiştir [152]. Diğer bildirilen aktif klor-dirençli PIP bazlı membranların ayırma verimi NF sınıfına girmektedir [153,154].

PA oluşturmeyen diğer monomerler de klor dayanımı sebebiyle denenmişlerdir. Bunlar arasında en umut vadedenleri sülfonlanmış monomerler olmuştur. Arayüzey polimerizasyonu sırasında sülfonatlı monomerlerin SDCDPS ve DCDPS'nin kullanımı, yüksek derecede aktif klor dirençli poliarilen eter sülfon TFC membranları ile sonuçlanmıştır. Aşırı klor maruziyetinden sonra dahi % 90-95'lik NaCl reddi korunmuştur [155]. Membranın çapraz bağlanmasıyla, yüksek su geçirgenliği korunurken, %97'nin üzerinde tuz tutunumu elde edildi [156]. SDCDPS'nin m-aminofenol ile ara yüzey polimerizasyonu, klasik MPD-TMC polimerizasyonuna kıyasla daha yüksek su akılı ve daha düşük tuz giderme oranlı TFC membranları ile sonuçlanmıştır. Klorlamadan sonra tuz giderme oranı ve su akısında daha küçük dalgalanmalar gözlemlenmiştir, ancak performansları yine de önemli ölçüde bozulmuştur [157]. Aynı kimyaya dayanan TFC membranları NF-aralığında olup daha düşük bir aktif klor direnci ve tuz tutma oranı göstermiştir [158].

### **Yüzey Kaplama**

İnce üst tabakanın yüzey özelliklerini değiştirmek için RO membranlarını kaplamak yaygın bir metottür. Polivinil alkol (PVA) kaplamalar genellikle hidrofiliği arttırmak, yüzey pürüzlülüğünü azaltmak veya yüzey yükünü azaltmak için uygulanır [159]. Membranın üst katman kimyasındaki değişimler membrana temas eden kimyasallarla ve dolayısıyla klor ile etkileşimleri değiştirir. Klorun aynı zamanda PVA

kaplamasına da yapıştığı, fakat aktif bölgeleri tıkayarak saf PA'dan daha az ölçüde olduğu bildirilmiştir [137]. Bununla birlikte, PVA kaplamalar genellikle çok üniform değildir [160]. Bu yüzden altındaki PA katmanını koruyamaz [161]. Yüksek aktif klor maruz kaldıklarında yüzeyden ayrılabilirler [125].

PA-TFC membranı üzerine bir hidrofilik kopolimer MAOEMBACI-AAHEMA'nın daldırma-kaplama metoduyla kaplanması ve çapraz bağlanması sonrası aktif klor direncinde 7 ila 10 kat artış görülmüştür. Çünkü kaplama tercihen fiziksel bir bariyer olarak çalışmak yerine klor ile reaksiyona girer. Bununla birlikte, kaplama uygulanırken membran geçirgenliği azalmaktadır [162]. Kopolimer P(NiPAM-co-Am)'ye dayanan bir başka hidrofilik kaplamada, kapsamlı klorlama sonrası tuz tutma ve su akısında hemen hemen hiç bir değişim görülmemiştir. Kaplaması yapılan bu ek katman moleküller arası hidrojen bağına güçlendirmiş koruyucu ve gözden çıkarılabilir tabaka olarak hareket etmiştir [163].

Sol-jel yöntemiyle bir silan tabakasının kaplanması sonrası, uzun süre boyunca yüksek aktif klor dozlarına maruz kaldıktan sonra bile çok yüksek tuz tutma oranı görülmüştür [164]. Oksidatif ortamlara karşı mükemmel dirence sahip olan PDMAEMA, kaplama tabakası olarak bildirilmiş ve yüksek klor direncine ulaşılmıştır ancak akısı düşük olmuştur ve asidik koşullarda stabilite problemi vardır [132].

Katman katman biriktirme yoluyla grafen oksit tabakasının kaplanması sonrası, saf membranın performansı korunurken klor dayanımında artış görülmüştür. Bu durumda aktif klor türlerinin PA katmana ulaşmasının gecikmesinin ve engellenmesinin sebep olduğu düşünülmektedir. Klorlama sonrası, grafen oksit kaplı PA-membranları tuz tutma oranında az bir kayıp gösterirken akıda ufak artış görülmüştür [165]. PA membranların yüzeylerinin GO ile dönel kaplama metoduyla kaplanması sonrası da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tabaka sayısı arttıkça aktif klor direnci de artmıştır. Bunun yanında kaplanmamış membranın su akısı kaplanmış membranlara göre daha yüksek çıkmıştır [166].

### **Membran Modifikasyonları**

Aktif klor direncini arttırmak için, ara yüzey polimerizasyonundan hemen sonra, SPGE, TFC membran yüzeyi üzerine yerinde halka açma polimerizasyonu ile kaplanmıştır [167]. PA membran üzerindeki SPGE kaplaması, aktif klor ile PA yüzeyi

arasında doğrudan teması önlemiştir. PVA'yı yeni oluşan PA tabakasına kovalent olarak bağlayan yöntem ile membran performansı gelişirken aktif klor direnci de birlikte iyileşmiştir [168]. Aynı etki, kuaterner amonyum katyonları ve salisilaldehit ünitelerinin PA yüzeyinde post-reaksiyon ile oluşturulması sonrası da gözlemlenmiştir. Çünkü bu gruplar harcanacak, gözden çıkarılacak bir malzeme olarak hareket ederler [169]. Son zamanlarda, iki katmanlı RO membranları sıralı arayüzey polimerizasyonu ile geliştirilmiştir. MMPD-CFIC @ CFIC-DMMPD membranının performansı, yüksek klor dozajlarında stabil kalmıştır, ancak başlangıçta geleneksel PA kimyası yoluyla hazırlanan membrana kıyasla daha zayıf performansa sahiptir [170]. Formaldehit ve glutaraldehit ile bir başka hafif, iki aşamalı yüzey modifikasyon yöntemi bildirilmiş ve hem asidik hem de alkali ortamlarda klor direncinin arttığı görülmüştür [171].

### **Aşı Polimerizasyonu**

SPMA ve MBAA'nın aşı kopolimerizasyonu [172] veya ADMH'nin [173] MBAA [174] ile çapraz bağlanması yoluyla ekstra koruyucu bir bariyer geliştirilmiştir ve hem tıkanma hem de klor direnci sağlanmıştır. PVA aşılansın bir tabakanın, klor saldırısını engellediği ve geciktirdiği iddia edilen aynı koruyucu işlevi vardır [175]. Diğer bir yaklaşım ise, üst tabakaya gözden çıkarılabilecek – NH grupları içeren tabakanın oluşturulmasıdır. Bu iPAA, epoksi reçinesi veya IU'nun PA üzerine aşılması ile elde edilebilir [176].

### **Nanopartiküllerin İlavesi**

2007'de tanıtılan yeni bir membran sınıfı, TFC membranlarının ince üst tabakasına nanopartiküllerin (NP'ler) dahil edilmesinden oluşur [177]. İnce film nanokompozit (TFN) membranlar olarak da adlandırılan bu membranlar üzerine yoğun araştırma geliştirme çalışmaları devam etmektedir. NP'lerin dahil edilmesi, aynı zamanda, membranın (yüzey) özelliklerini ve morfolojisini değiştirebilir, böylece klor ve kirlenmeye karşı daha dayanıklı olabilir.

Arayüzey polimerizasyonunda kullanılan sulu MPD çözeltisine parçalara ayrılmış GO eklenerek, klor performansının yanı sıra klor direncinin ve anti-biyolojik kirlenme özelliklerinin geliştirilmesi sağlanmıştır. Bu geliştirilmiş performansın, GO ve PA arasındaki hidrojen bağının, amidik hidrojenin klorinasyonundan kaçınmasından



kaynaklandığı düşünülmektedir. Ek olarak, GO muhtemelen altındaki PA'nın klor saldırısından korunmasına yardımcı olabilir [178].

Membran aktif tabakasına GO/TiO<sub>2</sub> ilave edildikten sonra yapılan klorlama testi sonrası nanopartikül ilaveli membranlar %3 giderme verimi kaybı yaşarken, nanopartikül ilavesiz membranlar %30 giderme verimi kaybı yaşamıştır. Bu geliştirilmiş klor direncinin nedeninin, hem membran yüzeyinin artan hidrofilitesi ile hem de saf GO membranları ile aynı sebepli olduğuna inanılmaktadır [179].

Membran klor direncinde ayrıca, kendiliğinden elektron bakımından zengin olan ve amidik bölgelerin klor tarafından saldırıya uğramasını engellediği iddia edilen MWNT'lerin dahil edilmesiyle iyileşme sağlanmıştır [101].

Sülfonlanmış poli(arilen etersülfon) bazlı membranlara NP'lerin dahil edilmesi, klora dirençli TFN membranları elde etmek için başarılı bir strateji olduğunu kanıtlamıştır. Hiper-dallı PA-aşılansız silis NP eklenmesi ko-polimer içinde serbest amin ve ilave amid grupları içine ve H-bağı içinde bir artış ile sonuçlanmıştır. Bunun kopolimerin yüksek zincir sertliği ve yüksek çapraz bağlanma derecesi ile birlikte, membran klor direncini arttırdığına inanılmaktadır [180]. Arayüzey polimerizasyonundan önce substrat üzerine saf ve aminlenmiş GO tabakalarının çökeltilmesi ile oluşturulan TFN membranları saf TFC membranlarına göre daha yüksek su akışı ve tuz tutma verimi göstermişlerdir. Klor maruziyetinden sonra, TFN membran performansı daha sabit kalmıştır, yani tuz tutma oranı daha az azalmıştır ve su akışı daha az artmıştır. Bu daha yüksek klor direncinin, membranın H-bağlanması ve hidrofilitesindeki artışın neden olduğu ve ek amit bağlarının ve NP'ler tarafından başlatılan reaksiyona girmemiş amino gruplarının koruyucu fonksiyonu tarafından meydana getirildiği iddia edilmektedir [181].



### 3. MEMBRAN OTOPSİSİ: TÜRKİYE’DEKİ MEVCUT DURUM VE DEĞERLENDİRME

#### 3.1 Giriş

Otopsi analizinde kullanılan teknikler ve dünyadaki mevcut durum bu doktora çalışması kapsamında araştırılarak uygulamaya geçirilmiş ve ülkemizdeki ilk membran otopsi hizmeti 2012 yılından itibaren MEM-TEK tarafından vermeye başlanmıştır. Geçen süre zarfında özel sektöre 18 tane membran otopsi hizmeti verilmiştir. Özel sektöre verilen hizmetler haricinde pek çok Ar-Ge projesinin membranlarına da otopsi işlemi uygulanmıştır. Bu tez kapsamında özel sektöre verilen otopsi hizmetlerinden ters osmoz ve nanofiltrasyon membranı içeren 8040 boyutlu spiral sargılı modüllere ait 14 tane otopsinin sonuçları analiz edilmiş ve incelenmiştir. Bu otopsi çalışmalarında firma isimleri gizli tutulmuş olmakla beraber otopsi uygulanan membranlar ve membranların türleri Çizelge 3.1’de sunulmuştur. Membran otopsileri A-N harfleri arasında kodlanmıştır. Her bir otopsi kendi içerisinde değerlendirilmiş olup ayrıca son bölümde ise tüm otopsi sonuçları beraber değerlendirilmiş ve ülkemizde görülen yaygın problemler anlaşılmasına çalışılmıştır.

**Çizelge 3.1 :** Otopsi uygulanan modül tipleri ve membrane türleri.

Otopsi Kodu	Membran Türü
A	Kuyu suyu ters osmoz membranı
B	Deniz suyu ters osmoz membranı
C	Kuyu suyu ters osmoz membranı
D	Kuyu suyu ters osmoz membranı
E	Kuyu suyu ters osmoz membranı
F	Kuyu suyu ters osmoz membranı
G	Kuyu suyu ters osmoz membranı
H	Kuyu suyu ters osmoz membranı
I	Nanofiltrasyon membranı
J	Nanofiltrasyon membranı
K	Deniz suyu ters osmoz membranı
L	Kuyu suyu ters osmoz membranı
M	Deniz suyu ters osmoz membranı
N	Kuyu suyu ters osmoz membranı

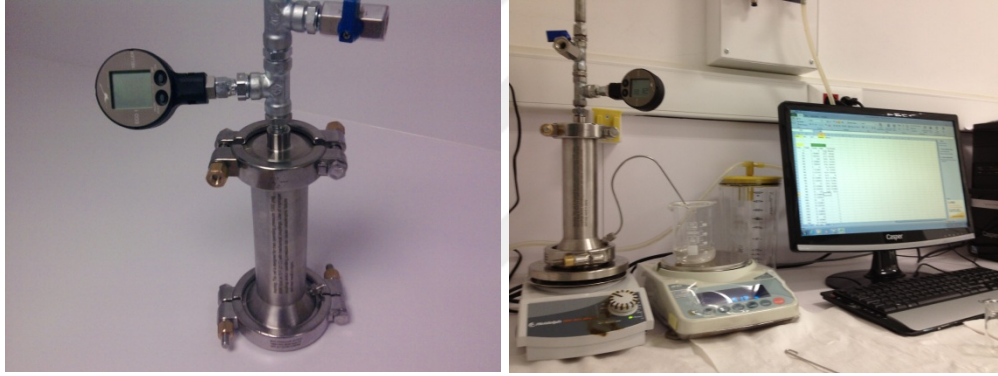
### 3.2 Analiz Yöntemleri ve Test Metodolojisi

#### 3.2.1 Filtrasyon sistemi ve hesaplamaları

L Filtrasyon deneylerinde Sterlitech marka basınç sürücülü, çapraz akış hızı yaratmak için karıştırmalı filtrasyon hücresi kullanılmıştır (Şekil 3.1). Kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen özellikleri Çizelge 3.2’de özetlenmiştir.

**Çizelge 3.2 :** Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.

Membran çapı	49 mm
Aktif membran alanı	14.6 cm <sup>2</sup>
Hacim	300 ml
Maksimum basınç	69 bar
Maksimum sıcaklık	121°C

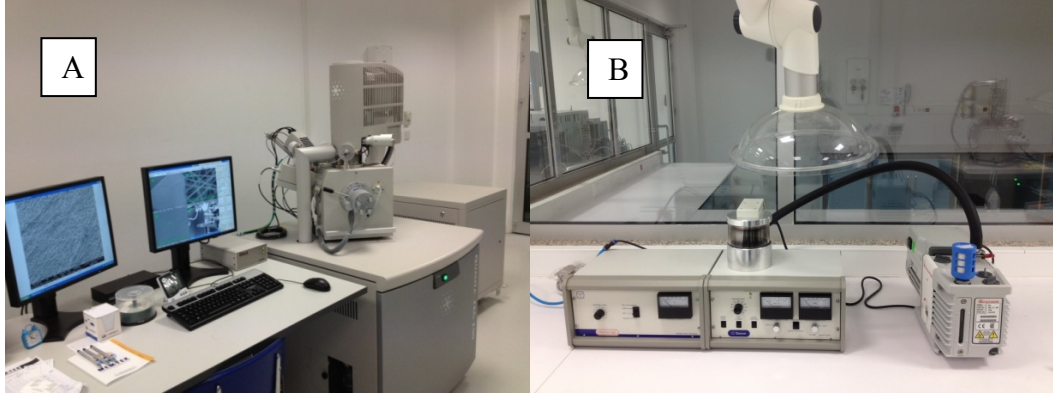


**Şekil 3.1 :** Filtrasyon sistemi ve filtrasyon düzeneği.

Modülden kesilen örnek membran parçalarının reddetme oranlarındaki değişimi belirleyebilmek amacıyla, giderme testleri yapılmıştır. Giderme verimi testinde membran üreticisi firmanın belirlediği tuzluluk ve giderme oranı koşulları kullanılmıştır.

#### 3.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizi

Membranların morfolojik karakterizasyonu FEI Quanta FEG 200 marka elektron mikroskobu ile yapılmıştır (Şekil 3.2-A). Elektron mikroskobu ile görüntülerine bakılmadan önce, numuneler altın-palladyum ile 3-4 nm civarı bir kalınlıkta kaplanmıştır. Kaplama işlemi Quorum SC7620 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2-B). EDS ve EDS haritalama analizleri için SEM cihazı üzerinde bulunan AMETEK EDAX markasının Apollo X modeli EDS eklentisi kullanılmıştır.



**Şekil 3.2 :** (A)Taramalı Elektron Mikroskobu ve (B) Au-Pd kaplama cihazı .

### 3.2.3 Fourier İnfared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR çalışmaları, Perkin Elmer Universal ATR Sampling Accessory FT-IR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3'te FTIR analizleri için kullanılan cihazın görünümü verilmiştir.



**Şekil 3.3 :** FTIR cihazı görünümü.

### 3.2.4 Fujiwara testi

10 M sodyum hidroksit çözeltisinden 10 ml alınır ve eşit miktarda piridin ile bir test tübü içerisine konulur. Daha sonra bu tüp içerisine membranlar atılır ve tüpün ağzı iyice kapatıldıktan sonra kaynar suyun içerisinde 2 dakika bekletilir. Soğuma sonrası renk değişimine göre oksitlenme olup olmadığına karar verilir. Pembe benzeri renk dönüşümü oksitlenmeye işaret etmektedir.

### 3.2.5 ICP analizleri

C kodlu otopside mangan miktarını belirlemek için Perkin Elmer Optima DV 3000 ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Toplamda 75 cm<sup>2</sup>'lik membran parçaları alınıp

ekstraksiyon işlemi için hazırlanan 100 ml'lik 0,8 M HNO<sub>3</sub> içerisine konulmuştur. Ekstraksiyonun daha verimli olması için membran parçaları ve çözeltiler 210 dakika boyunca ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir. Numune 0,45 mikronluk filtrelerden süzölmüş ve ICP cihazında analiz edilmiştir.

### **3.3 Otopsi Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

#### **3.3.1 Fiziki Gözlemler**

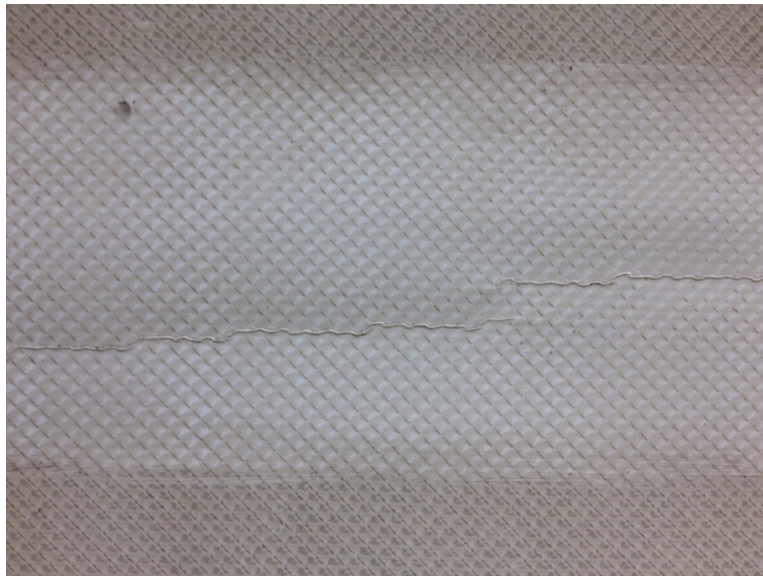
Otopsi işleminde ilk olarak fiziksel gözlemler yapılmaktadır. Bu işleminde modöllerin bağlantı noktalarına, membran yapıştırma yerlerine, süzöntü toplama ünitelerine detaylıca bakılır ve fiziki bir hasar olup olmadığı gözlemlenir. Daha sonra modölin koruyucu kabuğı kesilip membranlar ortaya çıkarıldığında membranlar da incelenerek fiziki gözlem tamamlanır. Fiziki gözlemler hem membran ve modölin üretiminde hata olup olmadığına dair bilgi verebilirken hem de tesisin işletilmesinde bir hata olup olmadığına dair bilgi verebilmektedir.

14 tane spiral sargılı modölin 4 tanesinde fiziksel hasar gözlemlenmiştir. B, G, J ve M kodlu otopsilerde görölen bu durumlara ait resimler Şekil 3.4 ile Şekil 3.7 arasında verilmiştir. B, G ve J otopsilerinde görölen fiziksel hasarların işletme kaynaklı olduğı düşünölmektedir. Özellikle J otopsisinde, Şekil 3.7'de gözle görölebilir bir biçimde boydan boya çatlaklar mevcuttur. Bu çatlaklar modöllerin yanlış işletilmesi kaynaklıdır. Modölin kullanımı esnasında kirleticiler membran üzerinde biriktikçe ekstra bir bariyer tabakası oluşturmaktadır. Bu ek bariyer ise suyun geçişini engelleyerek istenilen akının sağlanabilmesi için daha yüksek sürücü basıncı gerekmesine yol açmaktadır. Bu durum daha yüksek işletme basınçlarına sebep olur. Eğer etkin kimyasal yıkama yapılmazsa, artan basınç ile beraber bu tabaka sıkışarak giderilemez hale gelir. Bu kirletici tabakalar ise çapraz akışa olan direncin artışına sebebiyet verir. Artan direnç basınç düşmelerine sebep vererek basınç kabının giriş ve çıkışı arasında bir basınç farkı oluşturmaktadır. Bu basınç düşmesi membran modölin tarafından absorbe edilip membran modölin üzerinde eksenel bir basınç kuvvetine çevrilmiştir. Basınç düşmesi yeterince yüksek olursa membran modöline bu şekilde zarar verir. Örneğın 200 psi basıncında işletilen, 6 modölin içeren bir basınç kabında 24 psi değerinde bir basınç düşmesi, basınç kabı içerisinde bulunan en sondaki modölinde 1150 psi'lık bir eksenel yük yaratmaktadır. [182]. Bu eksenel yük modöllerin koruyucu kabuklarını kırabilmekte veya membranları iyice sıkıştırıp yapılarını

bozabilmektedir. G otopsisinde aksel kırılma yerine modül koruyucu kabuğunun bir noktasında enlemesine kırılma görülmüştür. Koruyucu kabuğun üretimi esnasında kullanılan cam elyaf ipler burada çaprazlama sarılmamış olup mukavemetsiz kalmış bir bölgesi olabilir.

Membran sistemi giriş ve çıkış arası basınç düşmesi, bir RO/NF sisteminin ne zaman temizlenmesi gerektiği hakkında bir indikatördür. Basınç düşmesi membran üzerindeki ve boşluk oluşturuçulardaki (spacer) kirlenmelerin veya çökeleklerin yarattığı sürtünmenin yarattığı basınç kaybının doğrudan ölçümüdür. Ürün suyu debisi belirli oranda düştüğünde kimyasal yıkama ile membran performansı geri kazanılacağı yerde çoğu işletmede basınç artırılması yolu ile ürün suyu geri kazanımı yolu tercih edilmektedir. Bu kısa vadeli bir çözüm olsa da membranın daha inatçı bir şekilde tıkanmasına sebep olmaktadır. Tıkanan membranlar modül kılıfı giriş çıkışı arasında yük kaybı yaratmaktadır. Basınçlandırılmış sudan kaybolan enerji membran modülü ve materyalleri tarafından absorbe edilmektedir. Bu membranın teleskop şeklini almasına veya fiziksel hasara sebebiyet vermektedir.

M kodlu otopside görülen problem hakkında net bir hüküm verilememektedir. İşletme yanlışı olabilir veya modülün üretiminde görülen bir hata olabilir. Ancak sebebi ne olursa olsun membran sıyrılmış ve modül tüm tuz tutma özelliklerini kaybetmiştir.



**Şekil 3.4 :** B otopsisine ait membranın yapısında görülen bozukluk.





**Şekil 3.5 :** G otopsisine ait membranın yapısında görülen bozukluk.



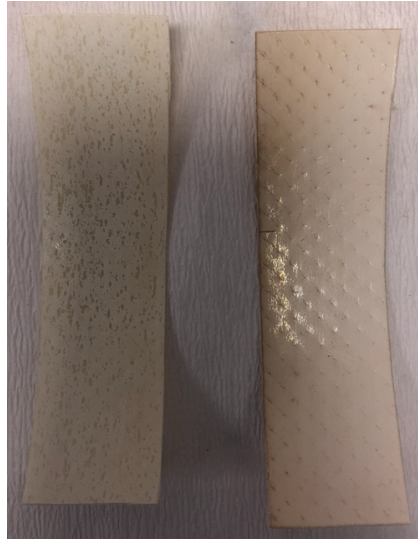
**Şekil 3.6 :** J otopsisine ait membranın yapısında görülen bozukluk.





**Şekil 3.7 :** M kodlu otopsiye ait deformasyonun görüntüleri.

Fiziki incelemede bazı olağan dışı durumlar gözlemlenebilmektedir. Mesela A kodlu otopside yapıştırma yerlerinde olağan dışı bir görüntü olduğu dikkatleri çekmiştir (Şekil 3.8). Verilen görüntüde sol taraftaki, bu modül içerisinden çıkan membranlara ait yapıştırma yeri iken, sağ taraftaki, bugüne kadar tüm otopsielerde karşılaşılanlara benzer bir yapıştırma biçimine aittir. Eğer bilinen teknik ve yapıştırıcılardan başka bir şey kullanılmadıysa, firmanın özel bir üretim tekniği yok ise bugüne kadar karşılaşılan yapıştırıcılardan farklı bir görüntü görüldüğü için teslim edilen ve otopsi yapılan membranlardaki yapıştırıcılarda sorun olduğu düşünülmüştür. Şekil 3.9’da yapıştırıcı yerlerin hem ıslak hem de kuru hallerinin ışık altında incelemesi verilmiştir. Hem kuru hem de ıslak yapıştırıcı yerleri ışık varlığında incelendiğinde yapıştırıcı yerlerde bir miktar su tutulduğu şüphesi oluşmaktadır. Eğer yapıştırıcı yerlerin arasına su girebiliyorsa sızıntı tarafına sızma ihtimali de olmaktadır.



**Şekil 3.8 :** Membran yapıştırma yerleri (sol taraftaki mevcut otopsi yapılan modül, sağ taraftaki bugüne kadar karşılaşılanlara benzer).



**Şekil 3.9 :** Yapıştırma yerlerinin kuru (solda) ve ıslak (sağda) halleri.

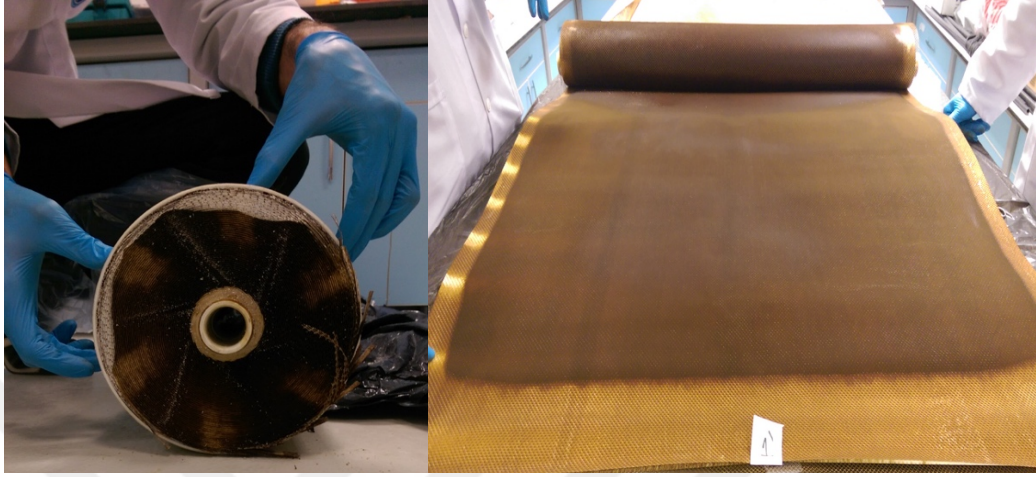
D kodlu otopside membran üzerinde yama olduğu gözlemlenmiştir. Membranlar üretildikten sonra ışıklı bir levha üzerinden geçirilmektedirler. Bu tabla üzerinde ışık yoğunluğuna göre üzerlerinde delik olup olmadığına ve kaplamanın üniformluğuna bakılmaktadır. Üniform olmadığı belirlenen bölgeler ya kesilip atılmaktadır ya da yamanmaktadır. Muhtemelen yama bulunan bölgede bulunan bir delik bu yöntem ile kapatılmıştır. Bu yapılan yamanın görüntüsü Şekil 3.10’da verilmiştir.



**Şekil 3.10 :** D otopsisinden elde edilen modül içerisindeki defolu ve yamalı bölge.

Fiziksel gözlemlerde kirleticinin içeriği modülün ve membranların görüntüsünden de tahmin edilebilmektedir. Demir ve mangan kirlenmeleri genelde kahverengi bir görüntü verirken silisyum kirlenmesi gri ağırlıklı bir ton oluşturmaktadır. Örneğin

Şekil 3.11’de C kodlu otopsiye ait yoğun bir biçimde mangan kirlenmesine maruz kalmış modül ve membran yüzeyi görüntüsü görülmektedir. Hem membran yüzeyleri hem de modül girişi bu kahverengi kirletici ile dolmuştur. C kodlu otopside temel kirletici mangan olarak çıkmıştır.



**Şekil 3.11 :** Mangan kirlenmesine maruz kalmış bir membran ve modül.

Şekil 3.12’de silisyum ve demir kirlenmeleri görülen membran yüzeylerine at görüntüler verilmiştir. Sol tarafta verilen görüntü ağırlıklı olarak silisyum kirlenmesi bulunan B kodlu otopsiye ait bir yüzey iken sağ taraftaki görüntü F kodlu otopsiye ait ağırlıklı olarak silisyum ancak yüksek oranda demir de içeren bir yüzey görüntüsüdür. Demir kirliliğinin sağladığı kahverengi görüntü açık bir biçimde görülebilmektedir.



**Şekil 3.12 :** Ağırlıklı silisyum kirlenmiş yüzey (sol) silisyum ve demir kirliliği beraber bulunan yüzey (sağ).

Çeşitli alüminyum tuzlarının çökelmiş olduğu bir membran yüzeyi görüntüsü ise Şekil 3.13’de verilmiştir. Alüminyum kirlenmesi de silisyum gibi grimsi tonda bir görüntü vermektedir.





**Şekil 3.13 :** Ağır olarak alüminyum ile kirlenmiş bir membran görüntüsü.

Yüzeyinde biyokirlenme bulunan membran görüntüleri Şekil 3.14’de verilmiştir. Sol taraftaki görüntü H kodlu otopsiye ait iken sağ taraftaki görüntü J kodlu otopsiye aittir. H kodlu otopside kullanılan modül su geri kazanımı uygulamasından gelmiştir. J kodlu otopsi ise sızıntı suyu arıtma tesisinden gelmiştir. Her iki modülde de siyah bölgeler muhtemelen anaerobik bakterilerin yoğun olduğu bölgeleri göstermektedir. Yüzeyde bulunan biyofilm tabakasının varlığı ayrıca yüzeyin yapışkanlığı ve jelimsi kayganlığı ile de hızlıca anlaşılabilir.



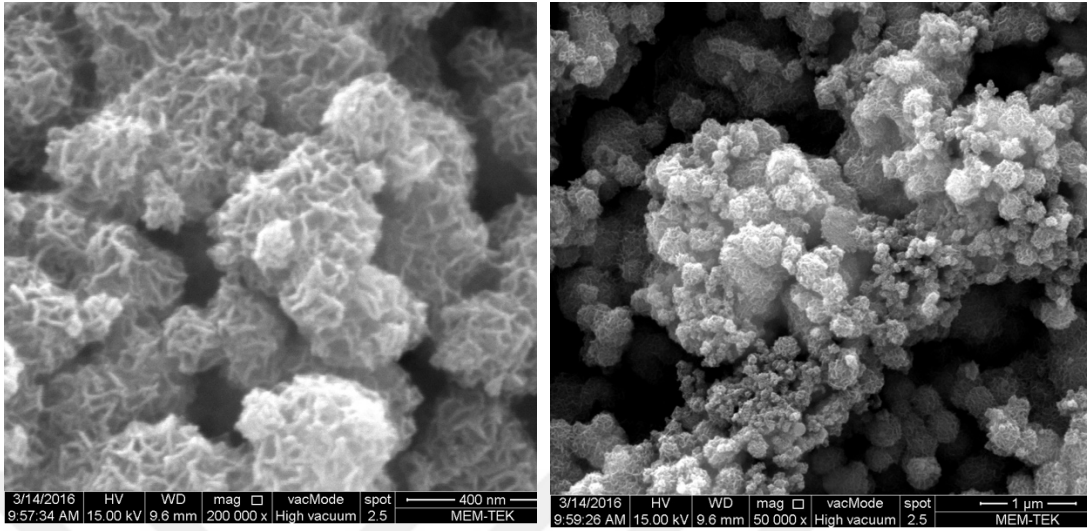
**Şekil 3.14 :** Sol tarafta su geri kazanımında kullanılan sağ tarafta ise sızıntı suyu arıtımında kullanılan bir membran görüntüsü.

### 3.3.2 SEM görüntülerinin değerlendirilmesi

Membran yüzeyindeki kirleticilerin varlığını inceleyebilmek için SEM ile yüzey görüntülemesi analizleri gerçekleştirilmektedir. SEM analizi, ışık mikroskopunun yeterli olmadığı büyütmelemlerde aldığı görüntülerle yüzeydeki kirleticilerin durumu hakkında çok önemli bilgiler sunmaktadır. Bu kısımda farklı kirliliklere ait görüntüler verilmiştir.

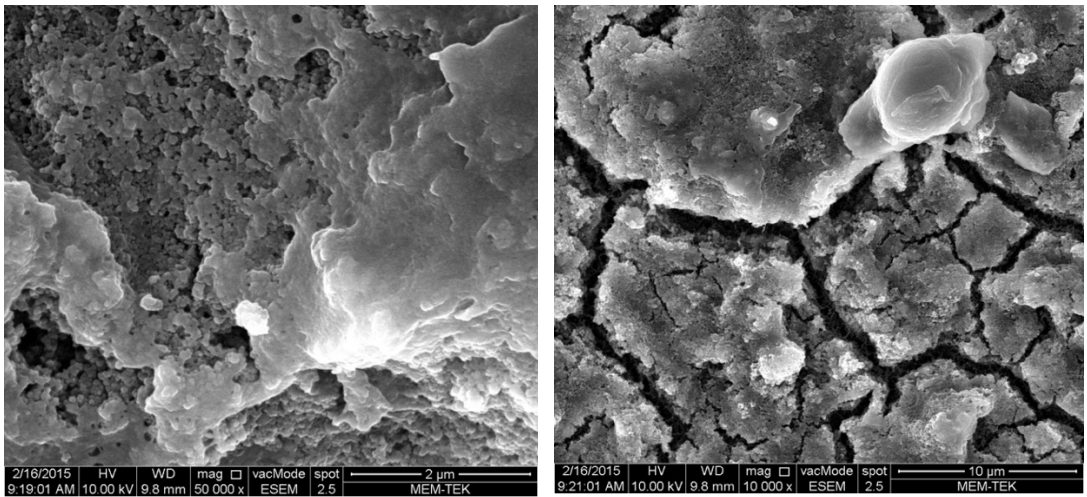
Şekil 3.15’te C kodlu otopsiye ait mangan kirliliğine sahip bir yüzeyin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüldüğü üzere tüm membran yüzeyi bu kirletici ile kaplıdır. Manganın yapraksı bir yapısı bulunmaktadır. Bu otopsi çalışmasında kirleticiler yüzeyden

ekstrakte edilmiş ve ICP analizi sonucu yaklaşık 1065 mg/m<sup>2</sup> mangan yoğunluğu tespit edilmiştir.



**Şekil 3.15 :** C kodlu otopsiye ait membran yüzeyinden alınan mangan kirliliği SEM görüntüleri.

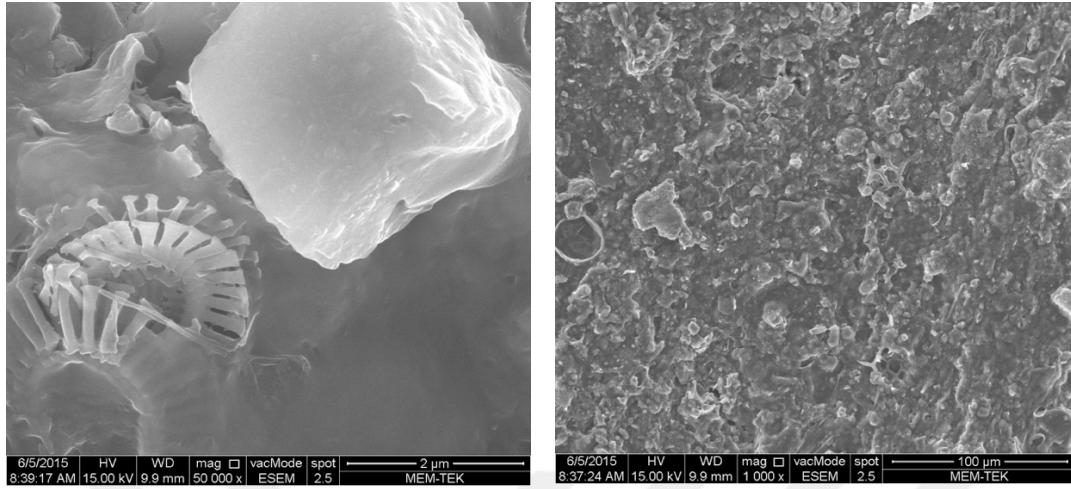
Şekil 3.16'da ise alüminyum ağırlıklı bir kirlenmeye ait SEM görüntüsü verilmiştir. Alüminyum maddesi membran yüzeyinde sülfat, silikat ve fosfat tuzları halinde çökebilmektedir. Görüldüğü üzere membran yüzeyi tamamen kirlenmiş ve kaplanmıştır. E kodlu otopsinin bu görüntülere ait EDS elementer madde analizi sonuçlarında görülen diğer önemli kirlenmeler fosfat ve silisyum olmuştur.



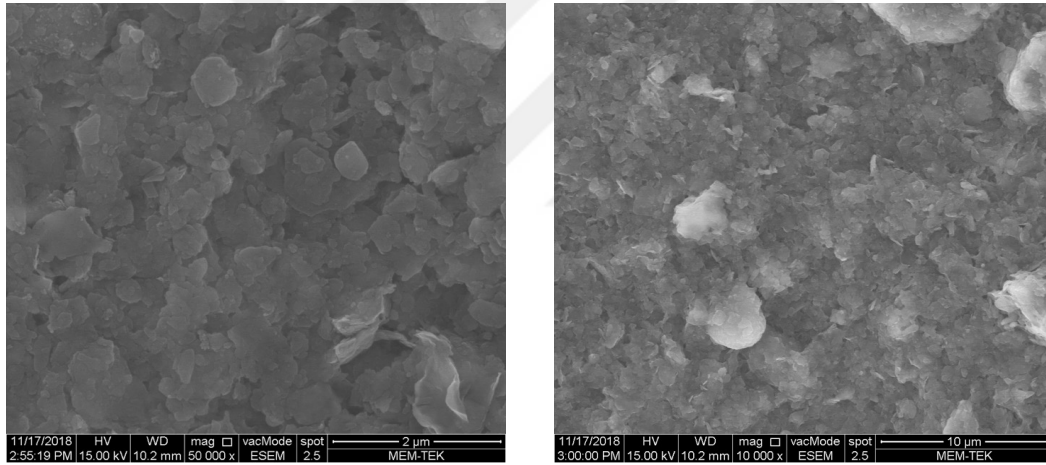
**Şekil 3.16 :** E kodlu otopsiye ait membran yüzeyinden alınan alüminyum kirliliği SEM görüntüleri.

Şekil 3.17'de ise biyolojik olarak kirlenmiş bir membrana ait görüntüler sunulmuştur. H kodlu otopsiye ait bu membran yüzeyinde mikrobiyolojik canlılar açık bir şekilde

görülmektedir. Şekil 3.18’de ise silika ağırlıklı bir kirlenmenin SEM görüntüsü verilmiştir.



**Şekil 3.17 :** H kodlu otopsiye ait membran yüzeyinden alınan biyokirlenme SEM görüntüleri.

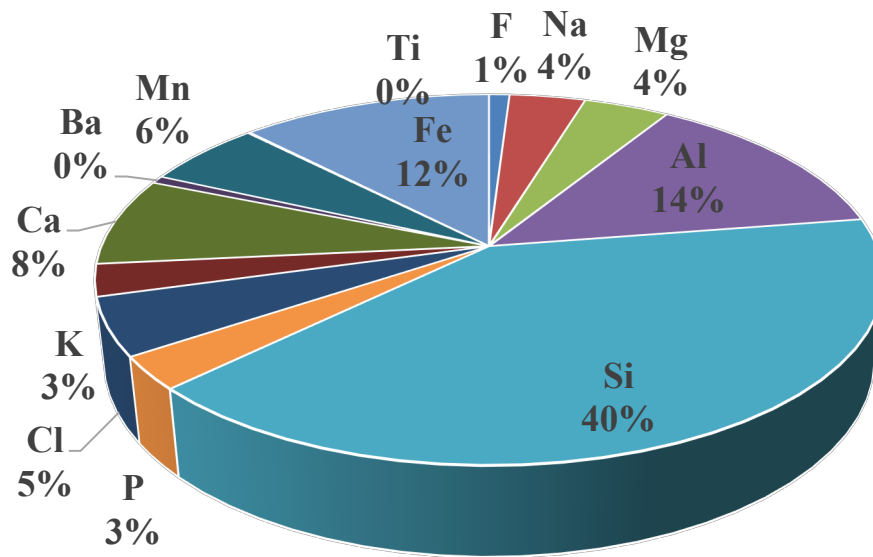


**Şekil 3.18 :** L kodlu otopsiye ait membran yüzeyinden alınan silika kirlenmesi SEM görüntüleri.

### 3.3.3 EDS sonuçlarının değerlendirilmesi

Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) analizi ile membran yüzeyinde bulunan kirleticilerin içeriği hakkında bilgiler elde edilmeye çalışılmıştır. EDS analizinde SEM cihazından membran yüzeyine gönderilen elektronların görüntülenecek maddeye çarptığında yayılan X ışınları toplanarak element içeriği hakkında bilgi elde edilmektedir. Her bir elementin kendine ait özel bir dalga boyunda X ışını vardır. Bu yüzden elde edilen sonuçlar birleşik halinde olmayıp elementer haldedir.

Yapılan otopsilere ait EDS ağırlıkça element dağılım sonuçları Çizelge 3.3'te verilmiştir. Her bir otopside en çok görülen ilk 3 kirletici renklendirilerek sıralanmıştır. Bu sıralamada membranın kendi malzemesinden gelebilecek olan C, N, O ve S pikleri gözardı edilmiştir. Sıralama en çok görülden en az görülene doğru mavi, yeşil ve sarı şeklindedir. Şekil 3.19'da ise membran üzerindeki kirleticilerin kendi içlerinde olan yüzdesel dağılımları verilmiştir. Tıkanan ve kullanılamaz hale geldiği için otopsiye gönderilen membranların üzerlerinde %40 oranıyla en çok rastlanan kirletici element silisyum olmuştur. Silisyum kalıcı bir şekilde kirlilik yarattığı ve membran üzerinden temizlenemediği için otopsi sonucunda silisyumun görülmesi normal bulunmuştur. Çünkü otopsiye genelde ömürlerini tamamlamış membranlar gönderilmektedir. Diğer karşılaşılan önemli kirletici %14 oranıyla alüminyum olmuştur. Bu iki kirletici de eğer uygun ön arıtma veya uygun antiskalant kullanımı olmazsa membranı geri dönüşsüz şekilde tıkayabilmektedir. Özellikle silisyum kirlenmesini temizleyebilecek bir kimyasal bulunmamaktadır. Alüminyumunu ise %12 oranı ile demir takip etmiştir. Demir elementi ayrıca membran yüzeyinin oksitlenmesi problemi de yarattığı için önemli bir kirleticidir. Demir kirleticisi membran yüzeyinden asidik yıkama giderilebilir. Membranları tıkaması açısından sularda en çok karşılaşılan potansiyel kirletici olan kalsiyum elementi ise %8 oranında görülmüştür. Kalsiyum tuzları asidik yıkama ile kolay giderilebildiği ya da ön arıtmada gelişmiş antiskalant opsiyonlarıyla çökmesi engellenebildiği için membranın tamamen tıkanması açısından ön sıralarda değildir.



**Şekil 3.19** : Spiral sargılı membran yüzeylerinde karşılaşılan kirleticilerin kendi içlerindeki oranları.

EDS element haritalama tekniğinde ise görüntüsü alınan yüzeyde renklendirme ile hangi elementin görüntünün neresinde yoğun olduğu anlaşılabilir. Elementer haritalamada üst üste binen renklendirmelerden o bölgede görülen kirlenici bileşiği hakkında tahminler yapılabilmektedir. Örneğin Şekil 3.20’de E kodlu otopsiye ait elementer haritalama verilmiştir. Bu haritalama sonucu özellikle alüminyum ve fosfor elementlerinin aynı bölgelerde yoğunlaştığı anlaşılmaktadır. Yani yüzeyde alüminyum fosfat tuzları bulunduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bazı bölgelerde alüminyum ve silisyum çökelekleri beraber bulunmaktadır. Bu bölgelerde de alüminyum silikat tuzlarının olduğu söylenebilir. Tüm bu veriler XRD gibi analizlere gerek kalmadan yeterli bir ön bilgi sunabilmektedir.

### **3.3.4 Fujiwara testi**

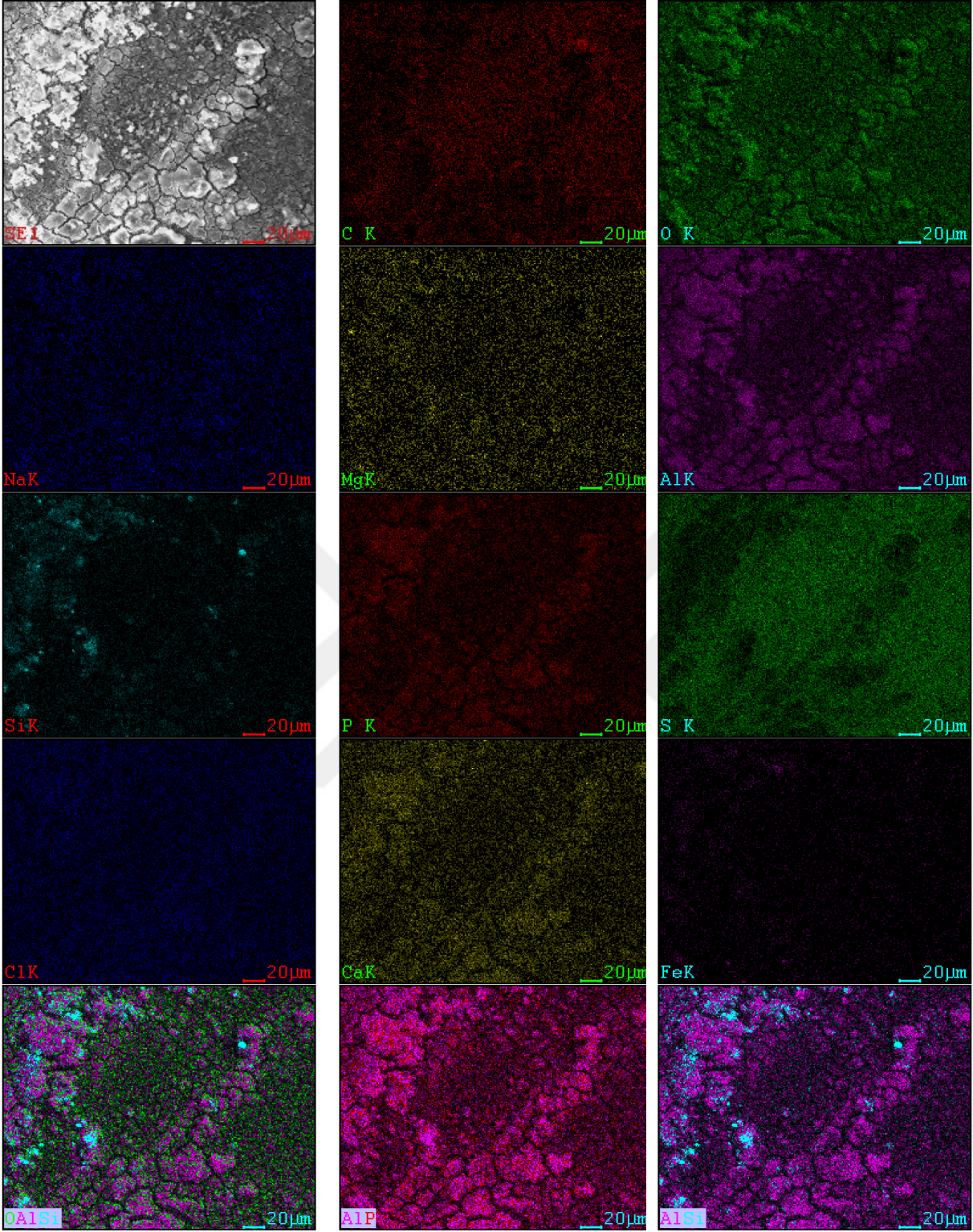
Fujiwara testi TFC poliamid membranların aktif yüzeylerinin klor, brom veya iyot gibi oksitleyici halojenler tarafından zarar görüp görmediğini belirlemek için uygulanır. Bu test tipik olarak biyokirlenme engelleme için ön arıtmada kullanılan veya temizleme solüsyonunun parçası olan serbest klorun verdiği hasarı tanımlamak için kullanılır. Oksidatif hasarlar genelde transmembran basınçlarında büyük değişiklik olmadan ürün suyundaki beklenmedik iletkenlik yükselmeleri gerçekleştiğinde farkına varılır. Membrandaki oksidatif hasar Fujiwara testi sonucu piridin tabakasındaki pembe renk dönüşümü ile anlaşılır. Pembe renk dönüşümü olmuş yani pozitif çıkan bir fujiwara testine ait sonuç görüntüsü Şekil 3.21’de verilmiştir. Dünyada otopsi yapan tüm firmalar fujiwara testini uygulamaktadır ve fujiwara testi literatürde iyi derecede bilinmektedir. Ancak fujiwara testi kalitatif bir analizdir. Yüksek alkali ortamda halojen varlığına bağlı olarak pembe renk verir ve sadece membran oksitlenmiştir veya oksitlenmemiştir denilebilir. Eğer oksitlenmeden şüphelenilmesine rağmen fujiwarada pozitif sonuç çıkmadıysa diğer analiz metodları denenebilir. Özellikle deniz suyu arıtımında oksitleyicinin bromür olduğu durumlarda fujiwara testi sonuç vermeyebilmektedir. Hem bu ihtimali boşa çıkarmak hem de oksitlenmenin tam sebebini (iyodür, klor, bromür) bulmak için XRF uygulanabilir. Ayrıca FTIR-ATR ve XPS gibi analizlerde bu konuda yardımcı olmaktadır.



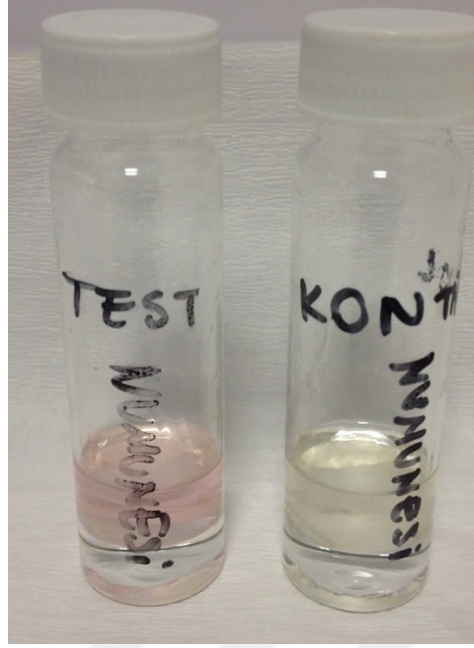
**Çizelge 3.3 : Spiral sargılı modüllere ait EDS ağırlıkça (wt%) element dağılım sonuçları.**

<i>Otopsi No:</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>
<i>C</i>	71±2,2	7,2±1,5	20,46	9,0±0,43	24,14	17,79	7,33	27,22	43,38	52,32±19,88	70,69±7,15	2,87±0,68	64,195	44,54±26,41
<i>N</i>	-	1±0,1	1,59	-	-	-	1,5	3,4	4,95	-	2,4±0,02	-	2,215	-
<i>O</i>	17±1,3	44,5±3,7	35,8	43,2±0,64	43,36	34,93	42,18	32,16	28,1	16,44±9,72	17,22±1,74	38,75±0,25	18,01	27,81±7,05
<i>F</i>	-	0,8±0,3	-	0	-	0,67	1,93	0,47	0,12	-	0,12±0,03	-	-	-
<i>Na</i>	0,1±0,03	0,3±0,1	0,38	0,7±0,07	2,35	-	0,29	4,53	1,28	1,27±0,28	0,57±0,2	0,19±0,01	2,625	0,64±0,53
<i>Mg</i>	0,14±0,03	2,5±0,3	1,91	0,4±0,01	1,06	3,07	0,77	1,96	2,02	1,02±0,06	0,12±0,04	1,41±0,01	0,21	0,52±0,47
<i>Al</i>	0,27±0,01	5,8±0,5	0,93	4,7±0,25	9,11	8,89	3,27	3,48	0,68	0,73±0,07	0,37±0,17	16,87±0,18	0,395	0,64±0,57
<i>Si</i>	0,14±0,08	27±10,6	0,51	34,2±1,19	2,36	24,83	30,94	9,26	0,9	2,28±0,67	0,41±0,19	28,37±0,04	0,43	3,58±4,21
<i>P</i>	0,1±0,01	-	0,71	0,05±0,01	3,91	0,39	1,15	0,55	0,31	0,77±0,34	-	-	-	3,87±4,99
<i>S</i>	10,47±0,2	6,3±5,5	7,37	1,2±0,74	7,03	0,95	0,74	1,46	5,81	2,09±1,32	6,96±3,90	0,39±0,06	9,23	6,77±5,59
<i>Cl</i>	0,4±0,05	0,2±0,1	0,44	0,3±0,09	2,99	-	0,17	6,54	3,48	3,58±3,97	0,1±0,06	0,06±0,01	1,95	0,44±0,01
<i>K</i>	0	1±0,2	0,04	0,5±0,1	-	1,83	0,39	1,07	1,51	1,74±1	-	3,27±0,08	0,04	0,09±0,12
<i>Ca</i>	0,14±0,1	1,3±0,2	3,06	1,8±0,25	3,21	1,14	1,06	5,11	5,84	4,12±2,5	0,64±0,44	0,58±0,02	0,01	3,71±4,75
<i>Ba</i>	-	-	2,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Mn</i>	0,1±0,04	-	23,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Ti</i>	-	-	-	-	-	0,42	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Fe</i>	0,5±0,4	2,3±0,3	-	0,2±0,09	0,47	5,09	8,26	2,79	1,62	13,65±19,69	0,71±0,3	7,26±0,23	0,69	6,9±8,75

	Birincil kirlenici element		İkincil kirlenici element		Üçüncül kirlenici element
--	----------------------------	--	---------------------------	--	---------------------------



**Şekil 3.20** : E otopsisine ait 1000x büyütmede alınmış yüzey EDS haritalama görüntüleri.(hangi resmin hangi malzemeye ait olduğu sol alt köşelerinde yazmaktadır).



**Şekil 3.21 :** Fujiwara testi uygulanan numuneler F kodlu numune (sol taraftaki modülden alınan membran, sağ taraftaki kontrol membranı).

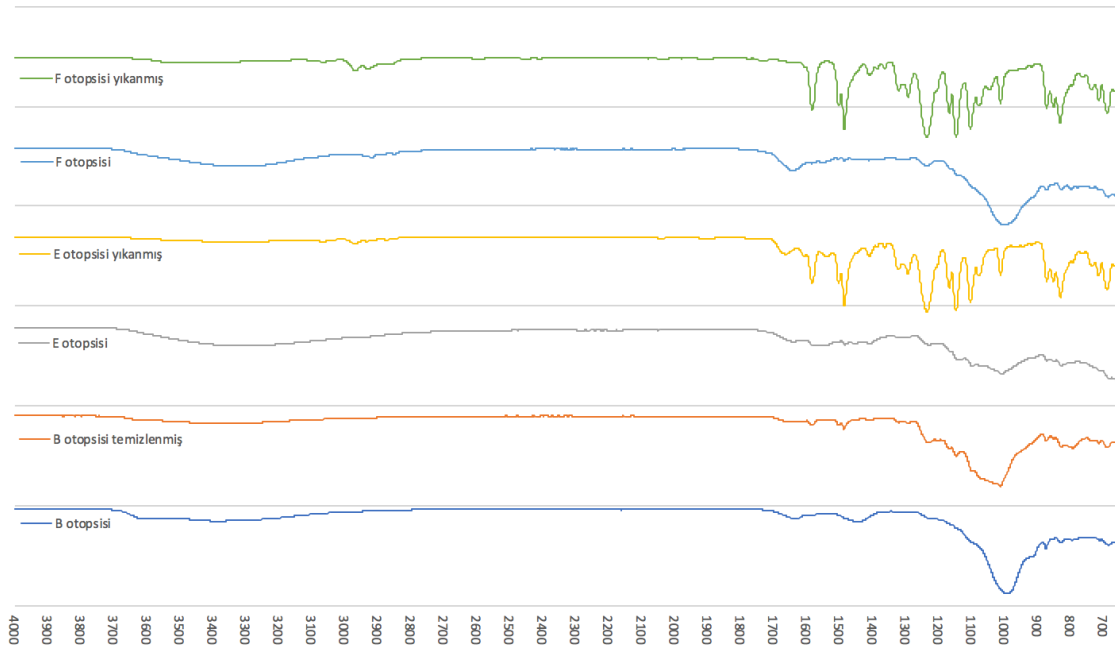
Fujiwara testinde Yapılan otopsilerde uygulanan 10 farklı fujiwara testinden 6 tanesi pozitif çıkmıştır. Yani otopsi için gelen membranlarda %60 oranında oksitlenme görüldüğü söylenebilir. Membran yüzeyi oksitlenmesinin en bilinen sebebi suda bulunan serbest klor iyonlarının poliamid aktif tabakayı oksitlemesidir. Eğer arıtma sistemine beslenen su içerisinde serbest klor varsa bu sonucu doğurabilir. Bu durumu önlemek için arıtma sistemi girişinde serbest klor SMBS ile inhibe edilmelidir. SMBS dozlanmasına rağmen bu sonuç görülüyorsa dozlamada veya ORP probunda problem olması muhtemeldir. Ayrıca yüksek demir oranı membran yüzeyindeki aktif filtrasyon tabakasının oksidasyon sürecini hızlandırmaktadır. Demirin bu etkisi hem düşük akıya, hem de düşük reddetme oranına sebebiyet verebilmektedir. Ayrıca özellikle deniz suyu arıtımında besleme suyundaki brom içeriği membranları oksitleyebilmektedir. Demir ve brom içeriği de oksitlenmeyi engellemek için takip edilmesi gereken diğer parametrelerdendir.

### 3.3.5 FTIR Analizi Sonuçları

FTIR analizi için seçilen 3 otopsiye ait grafikler Şekil 3.22’de verilmiştir. Verilerin değerlendirilmesinde şu bulgulara rastlanılmıştır. 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$  civarı görülen pikler polisakkarit varlığına birer işaretidir [183]. Polisakkaritler polimerik karbonhidratlardır ve mikroorganizma, bitki veya yosun kaynaklı olarak suya geçebilirler. Bu geniş pik her 3 membranda da görülürken yıkanmış membranlarda ortadan kalkmaktadır.

Yıkama ile bu maddelerin uzaklaştığı söylenebilir. Karbonhidrat kaynaklı içerikler genelde 900-1100  $\text{cm}^{-1}$  geniş bandında görülürken, 1040  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pikler C-O bağlarına aittir ve bu bağlar karbonhidrat ve polisakkarit varlığının diğer göstergeleridir [184]. Otopsi yapılan membranlarda bu piklerin varlığı yüzeyde organik kirlilik olduğunu göstermektedir. Membranların yıkanması ile bu piklerin yoğunluğu azalmıştır. 1630 ve 1540  $\text{cm}^{-1}$  civarı görülen pikler sırasıyla amid I ve amid II bağlarını göstermektedir. Amid I piki genelde protein varlığına işaret etmektedir [185]. Yıkanmış membranlarda bu pikin silinmesi veya zayıflaması yüzeyde protein olabileceğine işaretler. Amid II bağı ise membran yıkanınca görünür olmaktadır. Yani kirletici tabakayla görülmeyip sonra görülmeye başlıyorsa poliamid tabakadan gelen pikler olduğu söylenebilir.

Ters osmoz membranları öncesi her ne kadar ön arıtma yapılsa ve organik kirlilik beklenmese de çözünür mikrobiyal maddeler ve doğal organik maddeler UF filtreyi aştıktan sonra membran yüzeyinde birikebilmektedir. Bazen bakteriler veya tek hücreli canlılar membran filtreyi membran üzerinde bulunabilen iğne deliği diye tabir edilen defolardan geçerek aşabilmekte ve ters osmoz membranı üzerinde birikebilmektedir.



**Şekil 3.22 :** E, B ve F otopsislerine ait kirli ve yıkanmış membranların FTIR pikleri.



### 3.3.6 Filtrasyon testi sonuçları

Tuz tutma oranı düşüklüğü şikayeti ile gelen bazı otopsielerde filtrasyon testleri de uygulanmıştır. Filtrasyon testlerinde membran üreticisi firmanın kataloglarında belirttiği test şartları uygulanmıştır.

Örneğin E kodlu otopsiye ait tuz tutunumu sonuçları Çizelge 3.4'te verilmiştir. Modülün 4 farklı yerinden numune alınarak denemeler gerçekleştirilmiştir. 3 denemede sonuçlar %20 civarı çıkarken, 1 denemede %98 civarı çıkmıştır. Bu durum membran yüzeyinde lokal olarak oksitlenmeler olduğunu göstermektedir. Bu oksitlenmeler serbest klor, iyot ve brom kaynaklı olabilir. Ayrıca membranın akısı da çok yüksek çıkmıştır. Bu durum membran yüzeyinin oldukça yüksek oranda tahrip olduğunu göstermektedir. Suyu karşı gösterilen membran direnci oldukça düşmüştür.

**Çizelge 3.4 :** Membranların farklı noktalarındaki NaCl tuz tutunumu değerleri.

Ortalama Giriş İletkenliği	Ortalama Çıkış İletkenliği	Yüzde Giderim	Akı
4132,75 $\mu\text{S/cm}$	78 $\mu\text{S/cm}$	%98,1	15,34 $\text{lt/m}^2.\text{sa}$
4757,37 $\mu\text{S/cm}$	3714,25 $\mu\text{S/cm}$	%21,9	1292,3 $\text{lt/m}^2.\text{sa}$
4525,86 $\mu\text{S/cm}$	3501,71 $\mu\text{S/cm}$	%22,6	1027,1 $\text{lt/m}^2.\text{sa}$
4799,33 $\mu\text{S/cm}$	3739,33 $\mu\text{S/cm}$	%22,1	987,1 $\text{lt/m}^2.\text{sa}$

F kodlu opsi için açılan modülden tuz tutunumu testi için membran numunesi alınmıştır. Modülün üretici firma test koşullarında analizleri gerçekleştirilmiştir. Giriş iletkenliği 15,49  $\text{mS/cm}$  iken çıkış iletkenliği 1,38  $\text{mS/cm}$  çıkmıştır. Yani tuz tutunum oranı yaklaşık %91 oranında gözlemlenmiştir. Tuz tutunumundaki bu düşüklük aktif tabakanın etkinliğini yitirmesi ile alakalı olduğu düşünülmektedir.

J kodlu opsi için gelen modüllerden alınan membran numunelerinin hem saf su akılarına hem de giderim verimlerine bakılmıştır. Akılar saf su ile ölçülürken, giderme verimi için magnezyum sülfat içeren çözelti hazırlanmış, giriş ve çıkış suyu iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır.

Akı deneyleri 12 bar altında gerçekleştirilirken giderim verimi deneyleri 5 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Giderme performansı deneylerinde %15 geri kazanım oranı ile filtrasyon yapılmıştır. 200 ml su konulup 30 ml süzüntü alınmıştır. Toplanan veriler Çizelge 3.6'da verilmiştir.

**Çizelge 3.5 : Membranlar için akı ve giderim değerleri.**

	A	B	C	D	E	F
Akı (lt/m <sup>2</sup> .st)*	11,4	7,8	10,5	69,2	62,5	24,2
Giderme Verimi (%)	%21,2	%28	%19,5	%49,6	%57,4	%55,4
Giderme esnasında akı (lt/m <sup>2</sup> .st)	1,87	4,45	4,94	5,35	21,48	11,55

\*12 bar basınç altında

Membranın teknik bilgilerine göre %97 magnezyum gideriyor olması gerekirdi. Ancak test sonucu görülmüştür ki membranlarda giderim %20 ile %50 arası civardadır. Bu membran üzerinde bulunan ince kompozit film tabakanın yapısının bozulduğuna işarettir.

### 3.4 Sonuçlar ve Tartışma

Ülkemizde yapılan otopsi çalışmalarında, membran yüzeyinde bulunan kirletici elementler incelendiğinde toplam kirleticilerin %40 civarını silisyumun oluşturduğu görülmüştür. Chesters ve diğ. (2011) yaptıkları 99 otopsi çalışmasının sadece 3'ünde ciddi silika kirlenmesi ile karşılaşmıştı [5]. Darton ve Fazel (2001) ise yaptıkları 150 otopsi analizi sonucu en çok görülen ikinci kirleticinin silisyum olduğunu belirtmişlerdir [6]. Silisyum ciddi anlamda problem yaratan bir kirleticidir ve gerekli önlem alınmazsa çok kısa sürede membranın ömrünü doldurmasına sebebiyet verebilir. Ülkemizde otopsiye genelde ömrünü dolduran membranlar gönderildiği için en çok karşılaşılan kirleticinin silisyum olması normaldir. Çünkü silisyum kirlenmesi kimyasal yıkamayla giderilebilir değildir ve kesin bir şekilde membranın ömrünü doldurmasına sebebiyet verir. Silisyumu takip eden elementler %14, %12 ve %8 oranları ile alüminyum, demir ve kalsiyum olmuştur. Alüminyum genelde silika ile alüminyum silikatlar halinde çökelmektedir. Al<sup>3+</sup>ve Fe<sup>3+</sup> gibi 3 değerlikli katyonların varlığının silika çökmesini desteklediği tahmin edilmektedir (Darton ve Fazel). Al<sup>3+</sup>ve Fe<sup>3+</sup>ün özellikle büyük uygulamalarda koagülant olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Silisyumdan sonra alüminyum ve demirin ciddi oranda çıkması yine silisyum ile bağlantılı olabilir. Özellikle kalsiyum ve demir çökelekleri uygun antiskalant kullanımı ile engellenebilmektedir. Silika çökmesi ise uygun proses şartları ve pH ayarı ile engellenebilir. Tüm bu genel görülenlerin yanında bazı otopsilerde özel kirletici durumları da görülmüştür. Örneğin C kodlu otopside yüksek miktarda mangan kirliliği çıkmıştır. Bu sebeple ters osmoz sistemlerinin tasarımları

yapılırken giriş su kalitesi özellikle incelenmeli ve hem tasarımlarda hem de ön arıtma seçiminde dikkate alınmalıdır.

Yapılan otopsilerde uygulanan 10 farklı fujiwara testinden 6 tanesi pozitif çıkmıştır. Yani otopsi için gelen membranlarda %60 oranında oksitlenme görüldüğü söylenebilir. Chesters ve diğ. (2011) ise yaptıkları 99 otopsi analizinin 18'inde oksidasyon ile karşılaşmıştır ve bunu biyotıkanmadan sonra en çok görülen ikinci problem olarak bildirmişlerdir [5]. Membran yüzeyi oksitlenmesinin en bilinen sebebi suda bulunan aktif klor iyonlarının poliamid aktif tabakayı oksitlemesidir. Bunun yanında yüksek oranda demir içeriği ve brom varlığı da oksitlenmeyi sağlayabilir. Ancak genelde arıtma sistemine beslenen su içerisinde aktif klor varsa bu sonucu doğurabilir. Bu durumu önlemek için arıtma sistemi girişinde aktif klor SMBS ile inhibe edilmelidir. SMBS dozlanmasına rağmen bu sonuç görülüyorsa dozlamada veya ORP probunda problem olması muhtemeldir. Eğer bu sistemlerde arıza yoksa brom içeriğinden şüphelenebilir.

Chesters ve diğ. (2011) ile Darton ve Fazel (2001) otopsi analizlerinde en çok karşılaşılan problemin biyotıkanma olduğunu belirtmişlerdir [5,6]. Ancak ülkemizde yapılan otopsilerde özel uygulamalar haricinde ağırlıklı olarak biyotıkanma problemi görülmemiştir. Ancak yine de FTIR analizi uygulanan bazı membranların yüzeyinde organik kirleticilere rastlanmıştır. FTIR analizi hem kirli hem de temizlenmiş membranlara uygulanmıştır. Membran yüzeylerinde karbonhidrat ve protein varlığına rastlanmıştır. Ters osmoz membranları öncesi her ne kadar ön arıtma yapılsa ve organik kirlilik beklenmese de çözünür mikrobiyal maddeler ve doğal organik maddeler UF filtreyi aştıktan sonra membran yüzeyinde birikebilmektedir. Bazen bakteriler veya tek hücreli canlılar membran filtreyi membran üzerinde bulunabilen iğne deliği diye tabir edilen defolardan geçerek aşabilmekte ve ters osmoz membranı üzerinde birikebilmektedir. Özellikle H kodlu otopside olduğu gibi su geri kazanımında kullanılan membranlarda biyolojik tıkanma görülebilirken, diğer analizlerde ağırlıklı kirletici inorganikler olsa dahi organik kirletici varlığı görülmüştür.

Otopsi için gelen 2 adet membran modülünde basınç düşmesi kaynaklı kırıklar gözlemlenmiştir. Kirleticiler membran üzerinde biriktikçe ekstra bir bariyer tabakası oluşturmakta ve istenilen akının sağlanabilmesi için daha yüksek sürücü basıncı gerekmesine yol açmaktadır. Genelde tesisi işleten operatörler su akısını arttırmak için

doğrudan basıncı arttırmaktadırlar. Ancak bu her zaman için doğru bir yaklaşım değildir. Eğer etkin kimyasal yıkama yapılmazsa, artan basınç ile beraber kirletici tabaka sıkışarak giderilemez hale gelir. Bu kirletici tabakalar ise çapraz akışa olan direncin artmasına sebebiyet vermektedir. Artan direnç basınç düşmelerine sebep vererek basınç kabının giriş ve çıkışı arasında bir basınç farkı oluşturmaktadır. Bu basınç düşmesi membran modülü tarafından absorbe edilip membran modülü üzerinde aksenel bir basınç kuvvetine çevrilmiştir. Basınç düşmesi yeterince yüksek olursa membran modülünü kırarak zarar verir. Üreticiler kataloglarında giriş çıkış arasındaki maksimum basınç düşüşü miktarını vermektedirler. Bu değerlere dikkat edilerek tesisin işletilmesi gerekmektedir.





## **4. TERS OSMOZ MEMBRANLARINDA KULLANILAN POLİSÜLFON (PSf) DESTEK MEMBRANLARININ PİLOT ÖLÇEKLİ OLARAK FAZ DÖNÜŞÜMÜ METODUYLA ÜRETİLMESİ**

### **4.1 Giriş**

İnce film kompozit membranlarda polisülfon (PSf) membranları aktif tabakaya destek olarak kullanılmaktadır. Asıl tuz tutma ve performans parametreleri aktif tabakaya bağlı olsa da destek membranlarının da akı, tuz tutma, morfoloji ve basınç dayanımı üzerinde önemli etkileri vardır. Polisülfon destek tabakası üretimi üzerine Literatürde laboratuvar ölçekli pek çok çalışma olsa dahi pilot ölçekli membran üretimi üzerine bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada polisülfon destek membranlarının pilot ölçekli üretimi incelenmiştir. Koagülasyon banyosu sıcaklığı, döküm hızı ve çözelti içeriği parametreleri çeşitli kombinasyonlarda denenerek optimum membran yapısına ulaşılmaya çalışılmıştır.

Literatürde destek membranlarının yüzey porozitesinin ince film kompozit membranlarının geçirgenliği üzerine önemli etkisi olduğu belirtilmiştir [186]. Ayrıca destek membranı porozitesinin ters osmoz membranlarının ayırma performansı üzerine de etkisi olduğu açıklanmıştır [187,188]. Yüzey gözenek karakteristiği aktif tabaka ve destek membranı arasındaki tutunmayı da etkilemektedir [189]. Cadotte ve diğ. defosuz ters osmoz membranı üretmek için ortalama por çapının 20 nm civarında olmasını tavsiye etmektedir. Bu çalışmada 20 nm ve daha düşük por çaplı süngerimsi yapıda membran üretimi amaçlanmıştır. Bu üretim pilot ölçekli olarak gerçekleştirilerek literatürde bilinen laboratuvar ölçekli çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

### **4.2 Materyal ve Metod**

#### **4.2.1 Kullanılan malzemeler ve kimyasallar**

Udel P3500 LCD MB Polisülfon (Mw: 80000-86000 Da) Solvay kimyasal firmasından temin edilmiştir. Solvent olarak kullanılan Dimetilformamid (DMF) AKSA kimyasaldan alınmıştır. Nonwoven destek tabakası olarak Neenah Papers firmasının 1 m genişliğinde PET malzemeli CU424 modeli kullanılmıştır. PVP10

(Mw: 10000 Da) ve PVP 40 (Mw: 40000 Da) (Sigma Aldrich) olarak iki farklı tip Polivinilpirolidon (PVP) polimeri kullanılmıştır.

#### 4.2.2 Pilot ölçekli membran üretimi

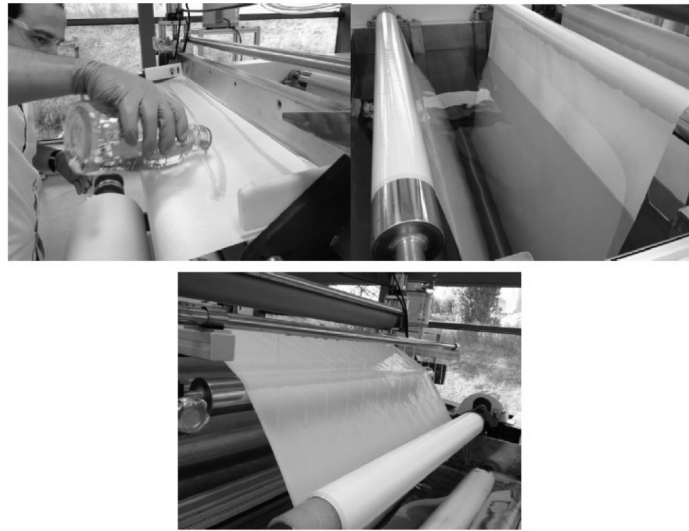
Düz plaka destek membranlarını üretmek için non-solvent başlatıcılı faz ayrımı metodu kullanılmıştır. Kullanılan çözelti içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Membran döküm çözeltileri hazırlanırken öncelikle PVP polimeri eklenmiştir ve herhangi bir topak kalmayıp tamamen çözünene kadar karıştırma işlemi yapılmıştır. Daha sonra polisülfon polimeri çözeltilere eklenmiş ve 65 °C’de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Polisülfon konsantrasyonu tüm çözeltilerde %18 olarak ayarlanmıştır. Çözelti karıştırıldıktan sonra dökülmeden önce içerisindeki mikro hava baloncuklarının uzaklaştırılması için ultrasonik banyo kullanılmıştır.

**Çizelge 4.1 : Membran üretim parametreleri.**

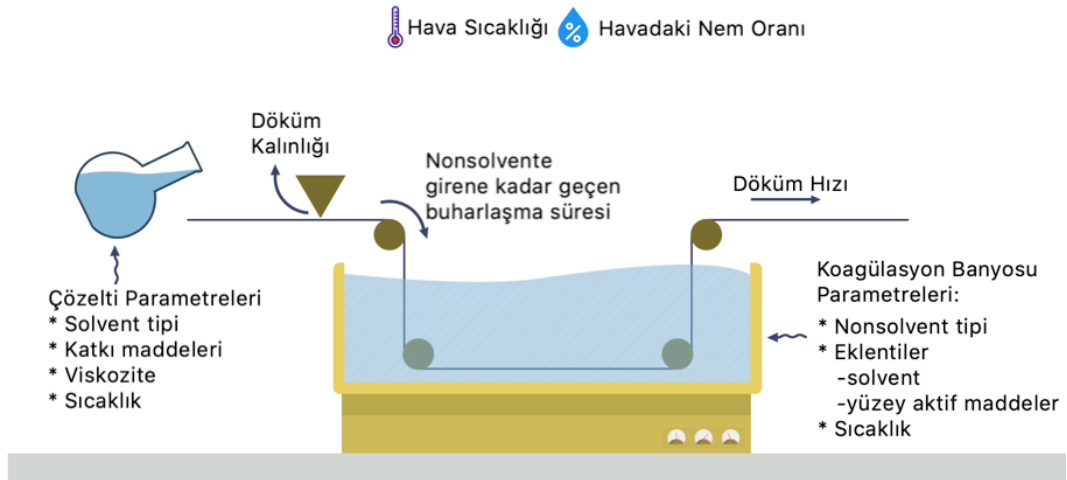
No	PVP10 (%)	PVP40 (%)	Döküm Hızı m/dk	Solvent Buharlaşma Süresi	Banyo Sıcaklığı
M1	4,5	1,5	0,5	53 sn	30
M2	4,5	1,5	1	26 sn	30
M3	4,5	1,5	1,5	18 sn	30
M4	4,5	1,5	2	13 sn	30
M5	4,5	1,5	2	13 sn	25
M6	4,5	-	2	13 sn	25
M7	2,5	-	2	13 sn	25
M8	2,5	-	3	9 sn	25
M9	2,5	-	3	9 sn	15
M10	4,5	-	3	9 sn	25
M11	4,5	-	3	9 sn	15

Membranların üretimi için pilot ölçekli bir membran üretim sistemi kullanılmıştır (Şekil 4.1). Sistem 1 metre genişliğinde ve istenilen uzunlukta membran üretimine izin verirken membranların kalınlığı hassas bir mikrometre ile ayarlanabilmektedir. Sistemde iki tane su banyosu olup ilk banyo 1 metreküp kapasitelidir ve koagülasyon için kullanılmaktadır. İkinci banyonun kapasitesi 0,5 metreküp olup yıkama işlemi için kullanılmaktadır. Koagülasyon banyosu solvent – nonsolvent değişiminden çıkan solventi uzaklaştırmak için devamlı olarak taze su ile beslenmektedir. Şekil 4.2’de pilot ölçekli membran üretimi esnasında kontrol edilmesi gereken parametreler şekil üzerinde gösterilmiştir.

Banyo hacimleri çok yüksek olduğu için ekonomik açıdan uygulanabilir olması için çöktürme ve yıkama banyolarında çeşme suyu harici herhangi solvent, nonsolvent veya bir katkı maddesi kullanılmamıştır. Çizelge 4.1’de membran döküm parametreleri de verilmiştir. Hedeflenen por çaplarını elde etmek için döküm hızı, buharlaştırma süresi, banyo sıcaklığı ve çözelti içeriğinde değişiklikler ve denemeler yapılmıştır. Nonwoven destek tabakası ve döküm bıçağı arasındaki mesafe 50 µm’ye sabitlenmiştir. 15°C, 25°C ve 30°C olmak üzere 3 farklı sıcaklık çalışılmıştır. Membranlar saklanacağı zaman %10 gliserol içeren sulu çözelti ile yıkayıp saklanmıştır [190].



**Şekil 4.1 :** Pilot ölçekli üretim sistemi kullanılarak PSf destek tabakası membranlarının üretilmesi.



**Şekil 4.2 :** Pilot ölçekli membran üretiminde etkili olan parametreler.

### 4.2.3 Membranların karakterizasyonu

#### 4.2.3.1 SEM analizi ve SEM görüntülerinden por çapı analizi

Membranların kesit ve yüzey morfolojilerinin analizi Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm membranlar kurutulduktan sonra Quorum SC7620 iyon püskürtücü cihaz ile yaklaşık 5 nm kalınlığında Au-Pd kaplanmıştır. Membranların por çapı dağılımları Image J yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

#### 4.2.3.2 Su geçirgenliği ölçümü

Filtrasyon hücresine distile su doldurulur ve üç farklı basınç altında 4.1'deki formüle göre distile su akıları hesaplanır. Daha sonra Excel programında hesaplanan distile su akıları ile basınç arasında grafik çizilir. Grafikteki noktalar arasında lineer bir doğru çizilir ve  $y=mx$  şeklinde doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi geçirgenlik değerini vermektedir.

$$J = \frac{V}{A.T} \quad (4.1)$$

### 4.3 Sonuçlar ve Değerlendirmeler

#### 4.3.1 Membranların karakterizasyonu

Membran yüzeylerinin SEM görüntüleri ve bu görüntülerin ImageJ yazılımı ile işlenmiş hallerinin görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Bu işlenen görüntüler membranların por çaplarını ve por çapı dağılımlarını bulmak için kullanılmıştır. Ayrıca Şekil 4.4'te membranların kesit morfolojisi görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te bulunan renklendirilmiş oklar kullanılan parametrelerin etkilerini göstermektedir. Kırmızı oklar solvent buharlaşma süresini ve membran döküm hızını göstermektedir. Kırmızı ok yönünde, membran döküm hızı artmakta ve solvent buharlaşması için geçen süre azalmaktadır. Mavi ok yönünde çöktürme banyosu sıcaklığı azalmaktadır. Yeşil ok ise çözelti içerisinde azalan PVP konsantrasyonunun membran morfolojisine etkisini göstermektedir. M1 ve M2 membranları ilerleyen bölümlerde anlatıldığı üzere daha fazla süngerimsi bir yapıda oluşmuştur ve herhangi bir kabul edilebilir por yapısı oluşmamıştır. M3'ten M4'e, M7'den M8'e ve M6'dan

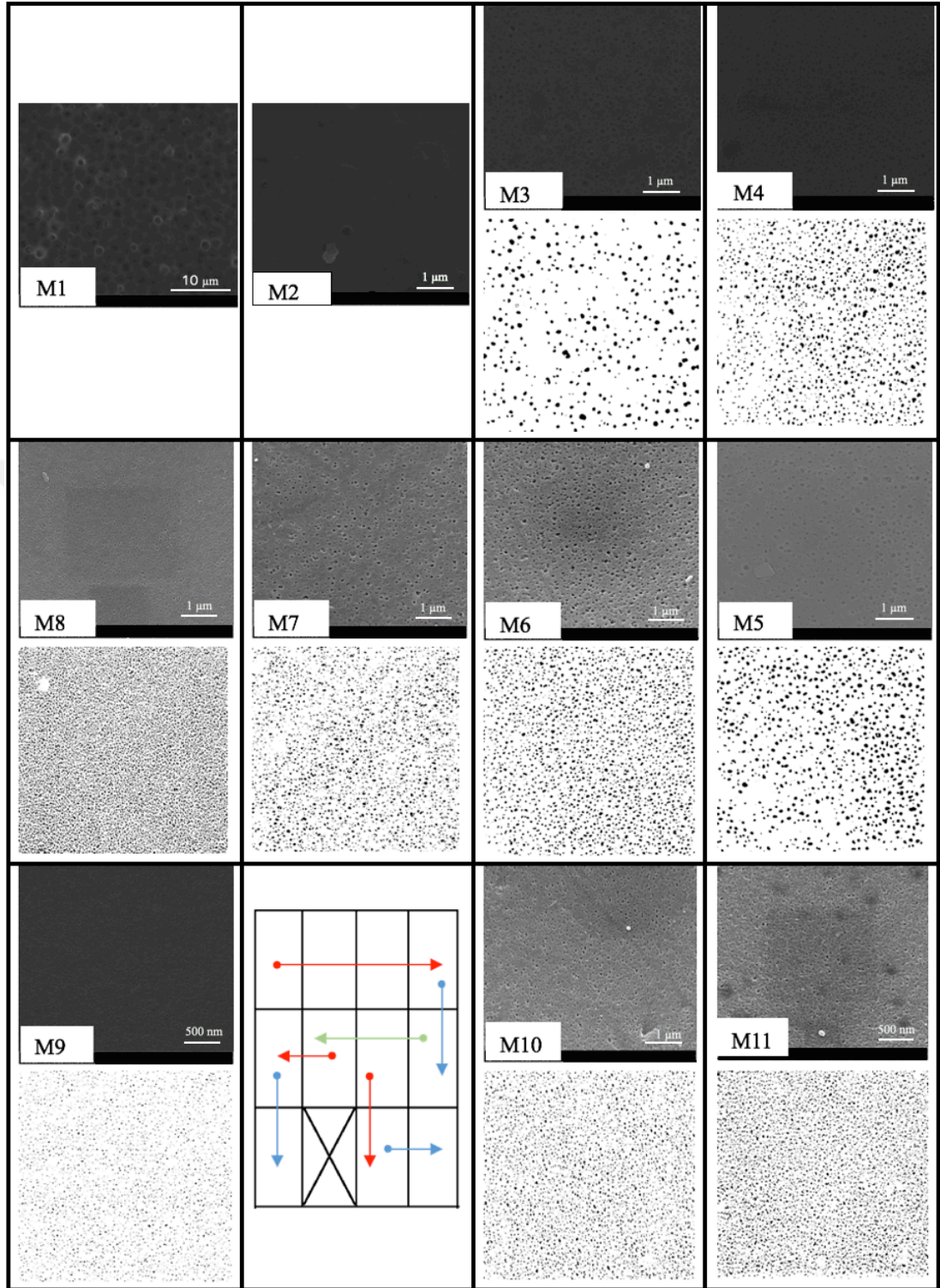
M10'a solvent buharlaşması için geçen süre azalırken por çaplarının da azaldığı SEM görüntülerinden anlaşılabilmektedir.

Şekil 4.3'e göre membranları üretirken solvent buharlaştırma süresini arttırınca yani membran döküm hızını yavaşlatınca daha yoğun yapılar gözlemlenmektedir (M1 ve M2). Diğer taraftan buharlaşma süresi azaldığında ve döküm hızı arttığında poröz bir üst tabaka oluşumu gözlemlenmektedir (M3 ve M4). Membranın nihai morfolojisini ağırlıklı olmak üzere dökülen çözelti filminin en üst tabakası belirlediği için solvent buharlaşma süresi membran oluşumunu doğrudan etkilemektedir [191]. Buharlaşma süresi arttığında membran yüzeyinden daha çok solventin buharlaşması beklenmektedir. Daha düşük membran döküm hızlarının kullanılması döküm bıçağı ile yayılan membran çözeltisi üzerinden daha çok solvent buharlaşmasına imkan sağlamakta ve böylece çözeltinin üzerinde daha yüksek polimer yoğunluklu bir ince tabaka oluşmaktadır. Çözelti suya daldırıldığında yüzeydeki bu yoğun tabaka suyun çözelti içerisine doğru girmesini ve çözelti içerisindeki solventin suya doğru çıkmasını yavaşlatarak solvent-nonsolvent değişimi hızını yavaşlatmakta ve faz dönüşümü hızını yavaşlatmaktadır. Tüm bunların yanında düşük membran döküm hızları membran çözeltisinin ortam nemine maruz kalma süresini de arttırmaktadır ve bu da membran üretimi için önemli bir parametredir. Havada bulunan neme bağlı olarak çözelti üzerinde polimer çökmesi olup polimerce zengin ince bir tabaka oluşmaktadır. Bu jel tabaka dökülen çözeltinin diğer taraflarından daha viskozdur. Bu viskoz jelimsi tabaka solvent-nonsolvent değişim hızını yavaşlatmaktadır [29]. Yani buharlaşma süresinin azalmasıyla, solvent-nonsolvent değişim hızının artacağı da söylenebilir. Bu durumda membran yüzeyinde polimer açısından zengin bir faz ve küçük ve daha sıkı gözenekli bir membran yüzeyi oluşmaktadır. Tam tersi durumda ise yoğun bir üst tabaka ve süngerimsi bir yapı oluşması beklenmektedir. Yeşil renkli ok PVP'nin membran morfolojisi üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 4.3'teki görüntülerden de anlaşılacağı üzere çözelti içerisindeki PVP oranı azaltıldıkça membran yüzeyinde daha ufak gözenekler oluşmuştur. Guillen ve diğ. (2011), çözelti içerisindeki PVP oranının arttırılmasının süngerimsi yapı oluşmasına katkı sağladığını belirtmişlerdir [29].

Mavi renkli oklar koagülasyon banyosu sıcaklığının membran morfolojisi üzerine etkisini göstermektedir. Çöktürme banyosunun sıcaklığının düşürülmesinin faz dönüşümü hızını yavaşlattığı ve daha süngerimsi yapıda ve daha büyük gözenekli

membran oluşturmasına sebep olduğu bilinmektedir [43]. Ancak Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'e göre elde edilen sonuçların beklenen ve literatürde belirtilenlerden farklı olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlarda daha yüksek sıcaklıkta koagülasyon banyosunda üretilen membranların daha çok süngerimsi yapıda oldukları görülmektedir. M4'ten M5'e, M8'den M9'a ve M10'dan M11'e membranların üretimi esnasında koagülasyon banyosu sıcaklığı düşürüldüğünde, membran gözenek çaplarının düştüğü ve kesit yapısında daha asimetrik membran morfolojilerinin oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu durumda beklenenin aksine faz dönüşümü yavaş değil, hızlı gerçekleşmiştir. Membran zeltisinin çöktürme banyosuna daldırılmasından sonra membran oluşuma kadar geçen süre polimerin çökelme hızını vermektedir. Eğer membran daha hızlı bir şekilde oluşuyorsa ve çözelti opak renge daha hızlı dönüyorsa bu çökme hızının daha hızlı olduğunu göstermektedir. Süngerimsi yapıda morfolojilerin oluşumu daha düşük çökelme hızlarında gerçekleşmektedir [28]. Böylece koagülasyon banyosu sıcaklığı yükseldikçe daha çok asimetrik yapıda membran morfolojisi oluşması beklenmektedir. Ancak literatüre ve biline tam tersi şekilde bu çalışmada koagülasyon banyosu sıcaklığının düşmesiyle asimetrik yapının arttığı gözlemlenmiştir. Literatürde artan koagülasyon banyosu sıcaklığının daha geniş parmaklı boşluklar oluşturduğu belirtilmiştir [43]. Bu durum pilot ölçekli membran retimiyile lab ölçekli membran üretimi arasında fark olmasıyla açıklanabilir.

Pilot lekli ve lab ölçekli membran üretimi arasındaki farkları anlamak için koagülasyon banyosu üzerinde farklı noktalardan nem ölçümü gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar izelge 4.2'de verilmiştir. Han ve diğ. (1995), %1-2 oranında suyun PSf-DMF-Su sistemlerinde bulutlanma noktasına erişmesi için geçen süreyi kısalttığını belirtmişlerdir [191]. Bu sebeple PSf-DMF zeltilerinin hızlıca koagüle olacakları ve faz dönüşümünü hızlıca tamamlayacakları söylenbilir. Koagülasyon banyosunun sıcaklığı yükseldikçe koagülasyon banyosunun çevresindeki nem de artmaktadır. Havadaki nem, membran çözeltisinin yüzeyinde polimer kelmesinde ve daha viskoz bir tabaka oluşmasına sebep olmaktadır. Bu viskoz üst tabaka sebebiyle faz dönüşümü hızı da yavaşlamaktadır ve ortaya daha süngerimsi yapıda bir membran morfolojisi ortaya çıkmaktadır.



**Şekil 4.3 :** Membran yüzeylerinin SEM görüntüleri ve ekstrakte edilmiş por görüntüleri.

Membran çözeltilisinin dökümü ile çöktürme banyosuna daldırma işleminin farklı yerlerde gerçekleştirildiği lab ölçekli üretimlerde çöktürme banyosunun sıcaklığının artmasıyla daha asimetrik yapıda veya parmaklı gözenekli membran morfolojilerinin oluşması beklenir. Ancak çözeltilinin döküldüğü ve çöktürme banyosuna girdiği yerlerin yakın olduğu pilot ve gerçek ölçekli sistemlerde çöktürme banyosundan yükselen nem doğrudan çözelti ile temas etmektedir ve bu durum faz dönüşümü kinetiğini de etkilemektedir.

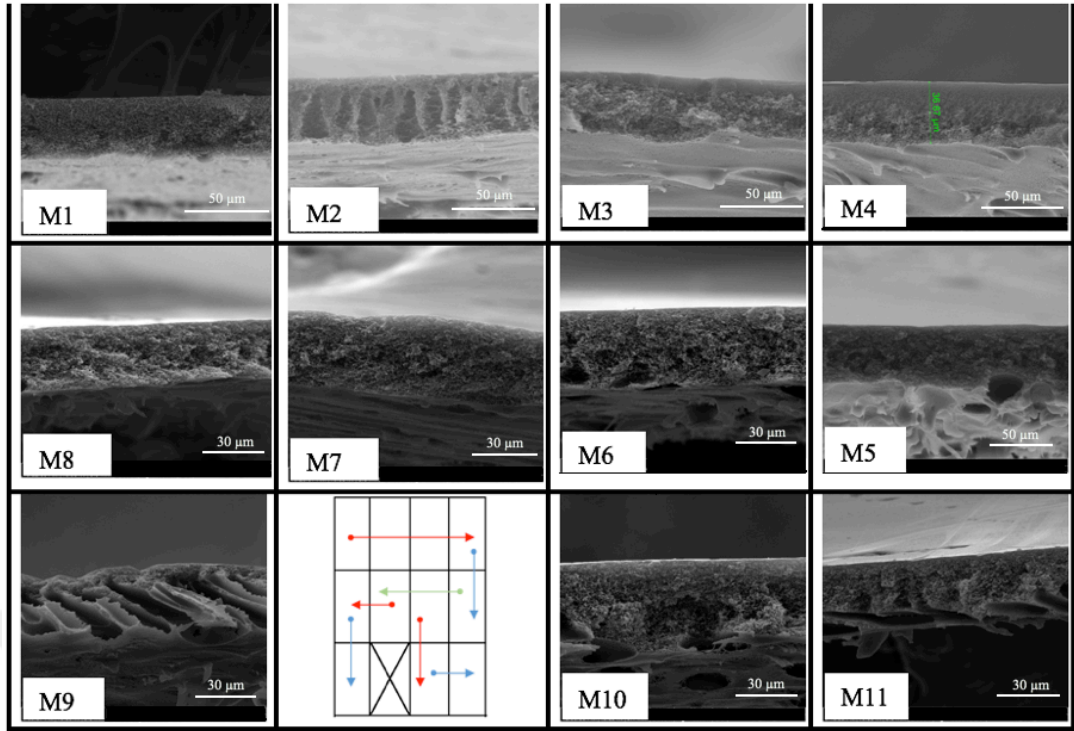
Özellikle M9 ve M11 membranlarının kesit görüntülerinde görüldüğü üzere makro boşluklar içerdikleri görülmektedir. Bu makro boşluklar genellikle katkı malzemesi konsantrasyonunun veya nonsolvent konsantrasyonunun çözelti içerisinde belirli bir değeri geçmediği durumlarda hızlı faz dönüşümü olduğunda gözlenmektedir [27,32,192,193].

M9 ve M11 membranlarında olduğu gibi düşük koagülasyon banyosu sıcaklıklarında membran çözeltisi havadaki nemden daha az etkilenmektedir ve daha hızlı faz dönüşümü gerçekleşmektedir. Bu sebeple daha süngerimsi bir yapı beklenirken daha asimetrik ve makro boşluklu bir yapı oluşmuştur.

**Çizelge 4.2 :** Ortalama sıcaklık ve bağıl nem değerleri.

Ölçüm Noktası ⇒ Koagülasyon banyosu sıcaklığı ↓	Döküm Bıçağı Yüksekliği		Banyo üzerinden 5 cm yükseklik	
	Ortalama sıcaklık (C°)	Nem (%)	Ortalama sıcaklık (C°)	Nem(%)
15	23.9	34	23.8	35
25	24.1	36	24.7	41
30	24.2	36	26.1	49





**Şekil 4.4 :** Membranların kesit SEM görüntüleri.

#### 4.3.2 Membranların por çapı dağılımı

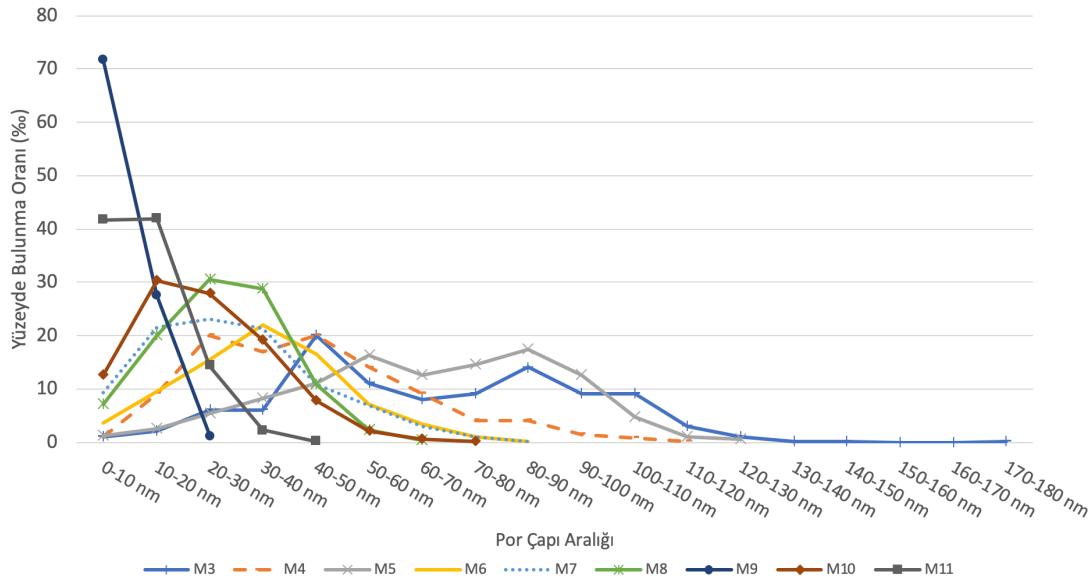
Üretilen membranların por çapı dağılımları Şekil 4.5'te verilmiştir. Hesaplanan ortalama gözenek çapları Tablo 4.3'te verilmiştir. M1 ve M2 membranlarında gözenek görülmediği için bu membranlar hesaplamalara dahil edilmemiştir. Önceki kısımlarda bahsedildiği üzere gözenek çapı ve gözenek dağılımı faz dönüşümü hızıyla bağlantılıdır. Faz dönüşümü hızı yükseldiğinde daha küçük gözenekler oluşurken ve daha dar gözenek çapı dağılımı aralığı beklenmektedir.

Bu fenomen artan döküm hızlarında ve düşürülen koagülasyon banyosu sıcaklıklarında gözlemlenebilmektedir. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda düşük koagülasyon banyosu sıcaklıkları daha büyük ve daha süngerimsi yapıda membran üretimine sebep olurken, pilot ölçekli üretimde koagülasyon banyosu etrafındaki sıcaklık ve nem daha önceden detaylıca bahsedildiği gibi faz dönüşümünü etkilemektedir.

Membran döküm çözeltisine PVP eklenmesi membran morfolojisinde ve gözenek yapısında değişikliklere sebep olmaktadır [59]. Çözeltiye PVP ilavesi viskoziteyi arttırmaktadır. Çözelti viskozitesi solvent-nonsolvent değişim hızını etkilemektedir. Jung ve diğ. (2004), PVP oranının artmasıyla membranın üst kısmının daha kalın olduğunu ve membran içerisindeki parmaklı boşlukların azaldığını belirtmişlerdir

[68]. M5'ten M7'ye yeşil renkli ok yönünde çözelti içerisindeki PVP konsantrasyonu azalmaktadır. Yeşil ok yönünde membran gözenek çapları düşmekte ve daha dar bir gözenek çapı dağılım aralığı gözlemlenmektedir. Çözeltinin viskozitesinin düşmesiyle faz dönüşümünün hızlandığı ve polimer açısından zengin ve sıkı bir üst tabaka oluştuğu söylenebilir. bir diğer açıklama ise membran matriksinden suda çözünerek uzaklaşan PVP'lerin boşluk oluşturarak gözenekliliği arttırması olabilir. M6 membranında 40 kDa moleküler ağırlıklı PVP40 varken M5 membranında yoktur. PVP40 polimeri daha büyük gözenek oluşumuna katkıda bulunmaktadır.

Chakrabarty ve diğ., PVP konsantrasyonunun yükselmesiyle membranın üst tabakasının daha kalın olduğunu ve membran matriksinde daha az boşluk olduğunu bildirmişlerdir. PVP membran matriksinden hipoklorit kullanılarak başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir [68]. Ancak bu çalışmada PVP oranları düşük olduğu için, hipoklorit muamesesi uygulanmamıştır.



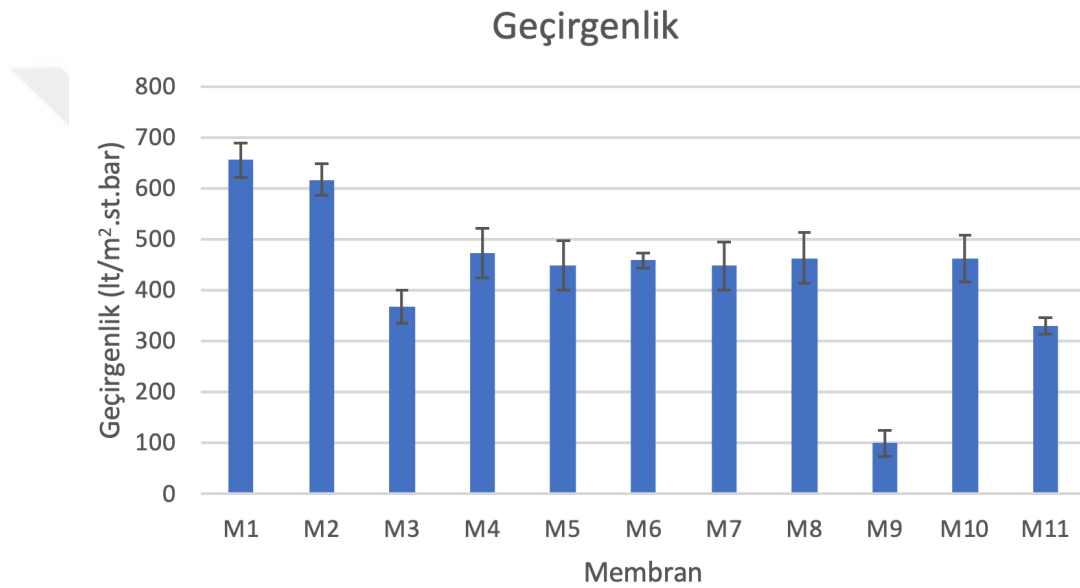
Şekil 4.5 : Membranların por çapı dağılımı.

Çizelge 4.3 : Ortalama por çapları.

Membran	Ortalama por çapı (nm)	+/- (nm)
M3	63	28
M4	42	21
M5	60	25
M6	40	17
M7	29	15
M8	27	11
M9	8	4
M10	24	12
M11	13	7

### 4.3.3 Membranların su geçirgenliği

Membranların su geçirgenliği Şekil 4.6’da verilmiştir. Membran geçirgenlikleri M1’den M4’e yani membran döküm hızının artırıldığı ve buharlaştırma süresinin düştüğü durumlarda azalmıştır. Geçirgenlik temel olarak membranın su geçişine karşı gösterdiği dirençten etkilenmektedir. Eğer membran gözenek çapı düşer ve süngerimsi yapı artarsa membranın su geçişine gösterdiği direnç artar. Membran geçirgenliği genellikle M10’dan M11’e, M4’ten M5’e ve M8’den M9’a olduğu gibi koagülasyon banyosunun sıcaklığının azaldığı durumlarda düşmüştür. Artan membran döküm hızının üretilen membranlarda su geçirgenliği azalttığı söylenebilir.



**Şekil 4.6 :** Membranların geçirgenlikleri.

### 4.4 Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada bulunan en temel sonuç lab ölçekli üretim ile pilot ölçekli üretim arasında bulunan farklar olmuştur. Lab ölçekteki şartlar ve ortam her zaman pilot ölçekli için uygulanabilir ve geçerli değildir. Yapılan çalışmalarda membran yapısını etkileyen çeşitli parametrelerin pilot ölçekte bir arada görüldüğü ve kompleks bir etki oluşturduğu ortaya konulmuştur. Yapılan bu çalışmada artan koagülasyon banyosu sıcaklığının banyo çevresindeki nemi arttırdığı ve bu nemin membran yapısını etkilediği ortaya çıkarılmıştır. Koagülasyon banyosu sıcaklığı 15°C’den 30°C’ye çıktığında çöktürme banyosu üzerindeki bağıl nem oranı %35’ten %49’a çıkmaktadır. Yani daha fazla su molekülü polimer filmi ile temas etmekte ve oluşan nihai membran

yapısını etkilemektedir. Normalde lab ölçekli çalışmalarda, soğuk çöktürme banyolarında daha yavaş faz dönüşümü ve süngerimsi bir yapı beklenmektedir [28,43]. Ancak pilot ölçekli çalışmalarda tam tersi şekilde sıcaklık arttıkça süngerimsi yapının arttığı ve por çaplarının büyüdüğü görülmüştür. Çünkü çöktürme banyosuna girene kadar su buharı sebebiyle yüzeyde oluşan ince film faz dönüşümü hızını yavaşlatmaktadır. Koagülasyon banyosu sıcaklığının yanında çekme hızı ve çözelti içeriği de membranın özellikleri üzerinde etki göstermiştir. PVP konsantrasyonu azaldıkça çözeltinin viskozitesi de azalmakta ve faz dönüşümü hızı artmakta, böylece daha düşük yüzey por çaplı membranlar oluşmaktadır. Çekme hızı yavaşladıkça dökümü yapılan çözeltinin üzerinden buharlaşan solvent miktarı artmakta ve oluşan jelimsi tabaka faz dönüşümü hızını yavaşlatarak daha süngerimsi yapıların oluşmasına sebep olmaktadır. Toplamda 11 membran üretim denemesi yapılırken bunlardan 9 tanesinde kullanılabilir şekilde gözenek görülmüştür. Çok farklı morfolojide ve gözenek çapında membran üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada üretilen membranlardan seçilen M11 kodlu membran aktif tabaka geliştirme çalışmalarında destek tabakası olarak kullanılmıştır

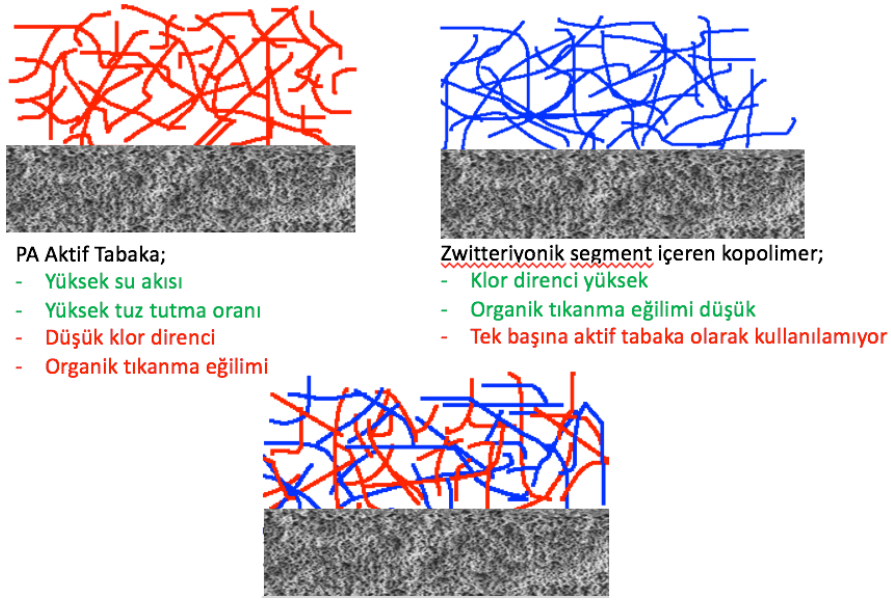
## 5. ENTEGRE POLİMER AĞLI YENİLİKÇİ AKTİF TABAKA ÇALIŞMALARI

### 5.1 Giriş

Ticari olarak kullanılan poliamid aktif tabakaların yüksek tuz tutma oranı, yüksek akı gibi avantajlarının yanında organik tıkanma eğilimi ve düşük aktif klor direnci gibi dezavantajlarının olduğu bilinmektedir. Literatürde görülen veya ülkemizde yapılan otopsi çalışmaları da bu yönde problemler olduğunu ortaya koymuştur. Ülkemizdeki membran otopsi sonuçları incelendiğinde %60 civarı bir oksitlenme oranı görülmektedir. Ayrıca membran yüzeyinde organik madde birikmesi de görülen diğer problemler arasındaydı. Bu yenilikçi aktif tabaka ile ülkemizde ve dünyada ters osmoz membranlarında görülen bu problemlerin aşılmasına ve daha dayanıklı membran geliştirilmesine çalışılmıştır.

Bu amaçla zwitteriyonik segment içeren kopolimerler, poliamid aktif tabakalara ilave edilmeye çalışılmıştır. Zwitteriyonik segment içeren kopolimerlerin ise klor direncinin yüksek, organik eğiliminin düşük olmasına karşın tek başlarına aktif tabaka olarak kullanılamaması gibi dezavantajları vardır.

İşte bu iki farklı polimerik ağ yapısının birbirine entegre edilmesiyle yeni bir aktif tabaka oluşturulması amaçlanmıştır. Böylece PA aktif tabakanın düşük aktif klor direnci ve organik tıkanma eğilimi dezavantajlarının zwitteriyonik segment içeren kopolimer ile azaltılması hedeflenmiştir. Elde edilmesi planlanan aktif tabakanın ve hedeflenen çalışmanın şematik görüntüsü Şekil 5.1'de verilmiştir. Poliamid matriks arayüzey polimerizasyonu ile oluşturulurken, zwitteriyonik segment içeren kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu ile oluşturulmuştur. Bu iki polimerizasyon tekniği ilk defa simultane olarak bir arada denenmiştir.



Şekil 5.1 : Entegre TFC konsept şeması.

## 5.2 Analiz Yöntemleri ve Test Metodolojisi

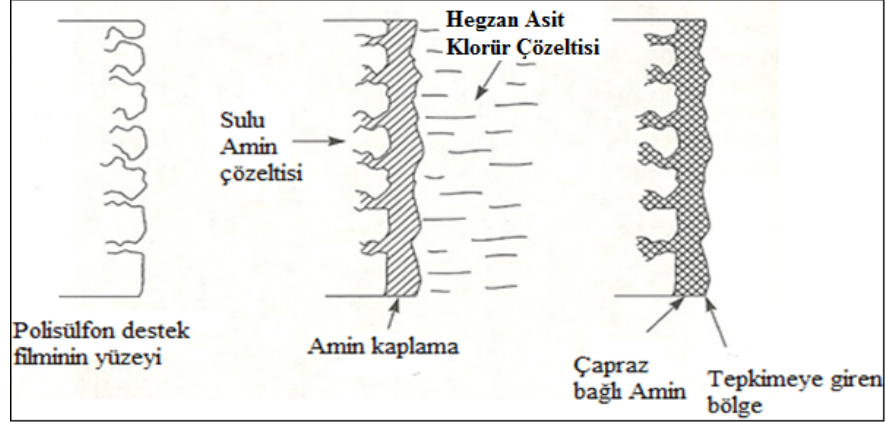
### 5.2.1 Membranların üretimi

#### 5.2.1.1 Destek membranlarının üretimi

Destek membranları Bölüm 4.2.2’de verilen methodla üretilmiştir. Üretilen membranlardan M11 kodlu olanı bu çalışmalarda destek membranı olarak kullanılmıştır.

#### 5.2.1.2 Aktif tabakanın üretilmesi

Entegre TFC’ler ile karşılaştırmak adına öncelikle sadece klasik yöntem ile aktif yüzeyler oluşturulmuştur. Arayüzey polimerizasyonu yönteminde bir diğer bilinen adıyla ince film kompozit kaplama yönteminde önce MF veya UF düzeyinde mikrogözenekli bir membran alınarak sulu amin çözeltisi içerisine daldırılır. Destek membranının yüzeyi ve porları amin çözeltisine doyduktan sonra çıkarılarak bu membran daha sonra asit klorür içerisine daldırılır. Asit klorür çözeltisi genelde su ile karışmayan hegzan gibi bir çözücü ile hazırlanır. Amin ve asit klorür bu birbirleri ile karışmayan iki çözeltilerin ara yüzeyinde tepkimeye girer ve yoğun çapraz bağlı oldukça ince bir poliamid film tabakası oluştururlar (Şekil 5.2) [194].



**Şekil 5.2 :** Arayüzey polimerizasyon şeması [194].

Kullanılan çözeltilerden sulu fazın ve organik fazın içeriği Çizelge 5.1’de verilmiştir. Destek membranı olarak Bölüm 4’te detaylı üretim bilgileri verilen M11 kodlu membran kullanılmıştır. Arayüzey polimerizasyonuna ait parametreler Çizelge 5.2’de verilmiştir.

**Çizelge 5.1 :** Arayüzey polimerizasyonu çözelti içerikleri.

Sulu Faz İçeriği			Organik Faz İçeriği	
MPD	Trietilamin (TEA)	CSA(Camphorsulfonic Acid)	SDS (Sodyum Dodesil Sülfat)	TMC/Hegzan
%2	%2	pH=7 olana kadar	%0,1	0.1 v/v

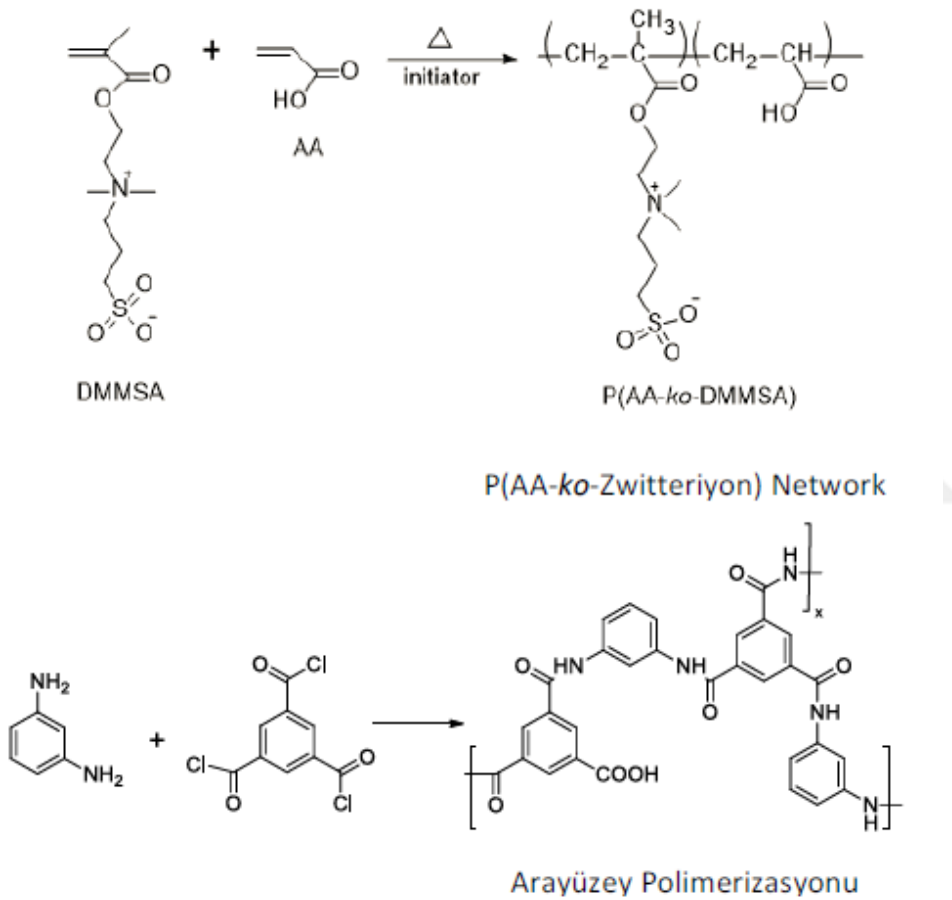
**Çizelge 5.2 :** Arayüzey polimerizasyonu ile TO membranı oluşturulmasında kullanılan parametreler.

TFC Şartlar	
MPD Kurutma Süre [dk]	2
TMC Reaksiyon süre [dk]	1
ETÜV Sicaklığı [°C]	70
ETÜVde Süre [dk]	10

### Entegre TFC Polimer Ağı Sentezi Çalışmaları

Entegre TFC çalışmalarında poliamid ağ yapısına P(AA-ko-DMMSA) polimerik ağ yapısının entegre edilmesi planlanmıştır. Bunun için akrilik asit (AA) ile N, N-dimetil-N-metakriloksietil-N- (3-sülfopropil) (DMMSA) zwitteriyonik sülfobetaini başlatıcı yardımıyla tepkimeye sokulmuştur. DMMSA zwitteriyonik monomeri ve potasyum

persülfat (KPS) başlatıcısı sadece su fazında çözünmektedir, bununla beraber divinilbenzen (DVB) çapraz bağlayıcısı sadece organik fazda çözünmektedir. AA monomeri ve azobisisobutironitril (AIBN) başlatıcısı ise her iki fazda çözünürlük eğilimine sahiptir. Yapılan sentez çalışmalarında DMMSA su fazında kullanılmıştır. AA ve DVB ise organik faza eklenmiştir. Su fazına KPS ve organik faza AIBN termal başlatıcıları eklenerek kopolimer reaksiyonu gerçekleştirilmek hedeflenmiştir. Kullanılan reaktantların miktarları Çizelge 5.3'te belirtilmiştir. Elde edilmesi planlanan reaksiyonun ve kimyasalın yapısı Şekil 5.3'te verilmiştir.



**Şekil 5.3 :** Birbiri içine geçmiş polimer ağı sentezi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar.

EnTFC\_1, EnTFC\_2, EnTFC\_3 ve EnTFC\_4 kodlu membran çalışmalarında MPD:AA ağırlıkça yüzde oranı 2:2.2 olacak şekilde belirlenmiştir. Yani AA oranı sabit iken her bir çalışmada DMMSA miktarı değiştirilerek, DMMSA zwitteriyonik monomerinin membran performansındaki etkisini belirlemek hedeflenmiştir. Her bir çalışma için farklı DMMSA miktarı kullanıldığı için AA:DMMSA equivalent mol oranı değişkenlik göstermektedir.



EnTFC\_5, EnTFC\_6 ve EnTFC\_7 kodlu çalışmalarda ise her bir çalışmada AA miktarı değiştirilerek, AA monomerinin membran performansındaki etkisini belirlemek hedeflenmiştir. Değişen AA miktarından dolayı her bir reçete için AA:MPD ağırlıkça % oranı ve AA:DMMSA equivalent mol oranı değişiklik göstermektedir.

Referans membranın ve entegre membranların sentezi esnasında su fazı destek tabakası üzerine dökülerek 10 dakika boyunca bekletilmiş ve bu sayede su fazında bulunan reaktantlar destek tabakasına doyurulmuştur. Membran üzerindeki su fazı döküldükten ve fazla su fazı silikon silindir ile uzaklaştırıldıktan sonra yüzeyin 1 dakika boyunca organik faz ile teması sağlanmıştır. Fazla miktardaki organik faz döküldükten sonra membran 70°C'lik fırında 10 dakika süre ile kürlendirilmiştir.

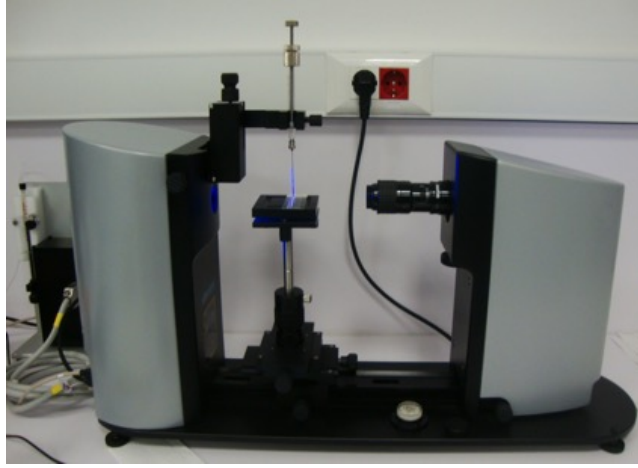
**Çizelge 5.3 :** Entegre TFC aktif tabaka üretim reaksiyonunda kullanılan reaktant miktarları.

	Su Fazı			Organik Faz			
	MPD (%)	DMMSA (%)	KPS (%)	TMC (%)	AA (%)	AIBN (%)	DVB (%)
EnTFC_1	2	-	0.08	0.1	2.2	0.08	1
EnTFC_2	2	0.8	0.08	0.1	2.2	0.08	1
EnTFC_3	2	2.8	0.08	0.1	2.2	0.08	1
EnTFC_4	2	4.8	0.08	0.1	2.2	0.08	1
EnTFC_5	2	0.8	0.08	0.1	-	0.08	1
EnTFC_6	2	0.8	0.08	0.1	1.6	0.08	1
EnTFC_7	2	0.8	0.08	0.1	2.6	0.08	1

## 5.2.2 Üretilen membranların testleri

### 5.2.2.1 Temas açısı ölçümleri

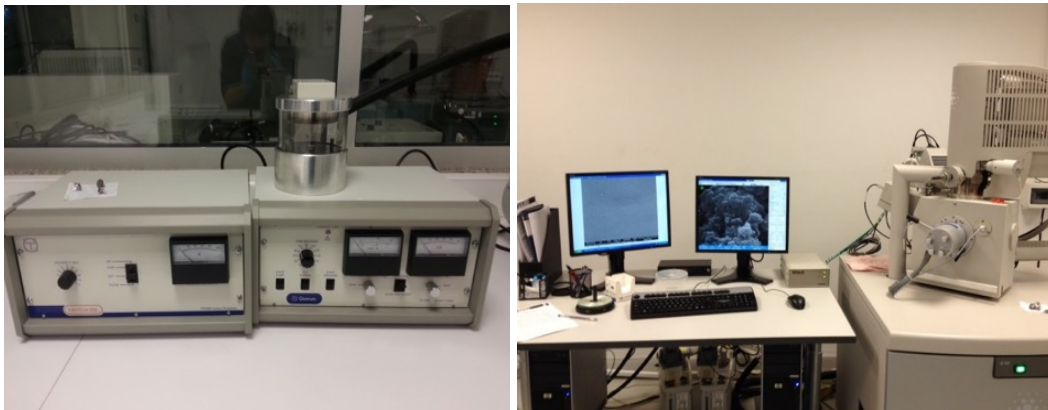
KSV Attension marka Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda kullanılan yöntem membran yüzeyine ultra saf su damlatılması yöntemidir. Temas açısı ölçümleri ıslak membran yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Her bir membran numunesi için en az 10 ölçüm yapılmaktadır. Ölçüm sonucunda cihazdan ortalama standart sapma ve damlatılan numune değerleri alınabilmektedir. Ölçümlerde kullanılan cihaz Şekil 5.4'de verilmiştir.



**Şekil 5.4 :** Temas açısı ölçüm cihazı.

### 5.2.2.2 SEM analizleri

Membranların yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Membran numuneleri ölçüm öncesinde saf su içerisinde muhafaza edilmektedir. Ancak, SEM cihazındaki numunelerin ölçümleri kuru ve ortam neminin çok az olduğu şartlarda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle membran numuneleri saf su içerisinde çıkarılıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ardından, numuneler cihaza özel numune hücrelerine yerleştirilerek yüzeyler Au-Pd ile yaklaşık 5 nm kalınlığında kaplanmıştır. Şekil 5.5’de Au-Pd kaplama cihazı ve SEM cihazı gösterilmiştir. EDS analizleri için SEM cihazı üzerinde bulunan AMETEK EDAX markasının Apollo X modeli EDS eklentisi kullanılmıştır.



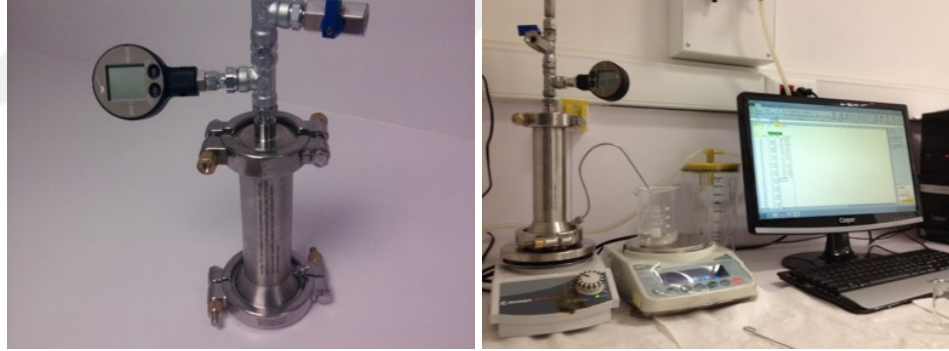
**Şekil 5.5 :** Ölçümlerde kullanılan Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri.

### 5.2.2.3 Filtrasyon testleri

Üretilen parmaksı ve süngerimsi düz plaka membranlar ile nanofiber membranların akı ve tuz tutma deneylerinde Sterlitech marka basınç sürücülü, çapraz akış hızı yaratmak için karıştırmalı filtrasyon hücresi kullanılmıştır (Şekil 5.6). Kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen özellikleri Çizelge 5.4'de özetlenmiştir.

**Çizelge 5.4 :** Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.

Parametre	Özellik
Membran çapı	49 mm
Aktif membran alanı	14.6 cm <sup>2</sup>
Hacim	300 ml
Maksimum basınç	69 bar
Maksimum sıcaklık	121°C



**Şekil 5.6 :** Filtrasyon sistemi ve filtrasyon düzeneği.

Tuz tutma deneyleri öncesinde reaksiyona girmemiş polimer, monomer ve solvent kalıntılarının giderilmesi için membranlardan 1 saat süreyle belirli bir basınç altında distile su filtre edilmiştir. Bu deney literatürde sıkıştırma olarak isimlendirilmektedir. Sıkıştırma işleminin ardından tuz tutma performansını görmek amacıyla 2000 ppm NaCl çözeltisi filtrasyon hücresine doldurulmuş ve 15,5 bar basınç altında filtrasyon yapılmıştır. Ürün suyu akıları aşağıdaki verilen 1 nolu formüle göre hesaplanır. Minimum %15 geri kazanım olana kadar filtrasyon yapıp geçen süre boyunca elde edilen akıların ortalaması alınmaktadır. Tuz tutma oranı ise giriş çıkış iletkenlik değeri arasındaki farktan hesaplanmıştır.

$$J = \frac{V}{A.T} \quad (5.1)$$

J: Akı (L/m<sup>2</sup>sa)

A: Membranın efektif alanı (m<sup>2</sup>)

T: Zaman aralığı (sa)

V: Süzüntü hacmi (L)

#### 5.2.2.4 Konfokal mikroskop analizi

Konfokal mikroskop analizlerinde Nikon C2 model cihaz kullanılmıştır. Boya olarak Thermo Fisher Scientific firmasının Live/Dead BacLight boyaları kullanılmıştır. Kullanılan mikroskobun görüntüsü Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7 : Konfokal mikroskobu.

#### 5.2.2.5 FTIR

Aktif tabakalar çok ince oldukları için FTIR analizi esnasında destek tabakasından da pikler almaktadır. Bu girişimin elimine edilmesi ve aktif tabakaların daha iyi analiz edilebilmesi için aktif tabakalar polietersülfon (PES) polimerinden üretilmiş destek membranı üzerinde oluşturulduktan sonra sıyrılarak alınmıştır. PES membranları PSf membranlara göre daha hidrofobik oldukları için aktif tabaka, yüzeylerine yapışmamakta ve suya girince kolaylıkla sıyrılabilir. Yüzeyden toplanan bu aktif tabaka parçalarına FTIR analizi uygulanmıştır. FTIR çalışmaları, Perkin Elmer

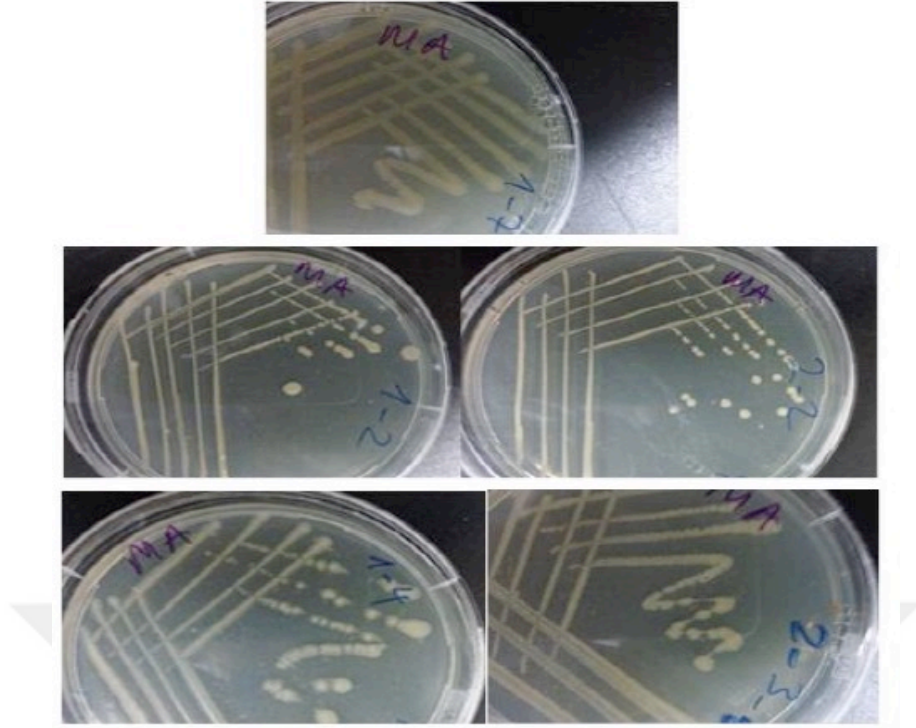
Universal ATR Sampling Accessory FT–IR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8’de FTIR analizleri için kullanılan cihazın görünümü verilmiştir.



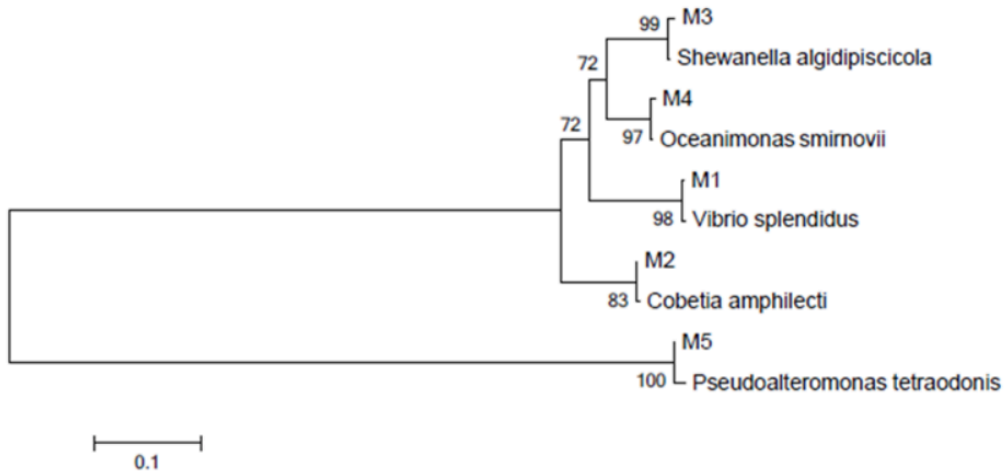
**Şekil 5.8 :** FTIR cihazı görünümü.

#### **5.2.2.6 Biyolojik tıkanma testleri**

Biyolojik tıkanma testlerinde İstanbul boğazından alınan ve ticari ters osmoz membranlarının üzerine biyofilm oluşturan bakteriler izole edilerek kullanılmıştır. Deniz kaynaklı biyotıkanmaya neden olan bakteri izolasyonu ve bakteri tanımlanması 16 rRNA gen dizilimine göre yapılmıştır [195]. İzole edilen bakterilerin saf kültürlerine ait görüntüler Şekil 5.9’da verilirken izolatlara ait filogenetik ağaç Şekil 5.10’da sunulmuştur. Bu bakteriler için uygun besi yeri 37,4 gr/lit Marine broth’un (Difco™ 2216) distile su içerisinde çözünmesi ve steril edilmesi ile oluşturulmuştur. Daha sonra izole edilen deniz bakterileri ortama eklenmiş ve 300 rpm hızında 30 °C’de inkübasyona bırakılmıştır. Üç günlük periyotlarla ortama aynı konsantrasyonda marine broth eklenmiştir. Kesilen membran parçaları daha sonra bu ortama daldırılmış ve 10 gün boyunca besiyeri ve bakteri karşımının içinde bekletilerek inkübasyonun 10. gününde membranlardan steril şartlarda örnek alınmış, biyofilm tabakasının oluşumu konfokal lazer mikroskop ve SEM kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca membranların akı azalma oranları sterlitech testleri ile analiz edilmiştir.



**Şekil 5.9** : İzole edilen biyotıkanmaya neden olan deniz bakterilerinin saf kültür agar resimleri [195].



**Şekil 5.10** : Beş yeni izolata ait 16S rRNA temelli filolojik ağaç [195].

### 5.2.2.7 Aktif klor dayanım testleri

Aktif klor dayanım testinde önce tuz tutma oranı ve akısına bakılan membranlar 1500 ppm aktif klor içerikli çözeltide 1 saat bekletilmiş ve ardından distile su ile yıkandıktan sonra tekrar tuz tutma oranlarına ve su akılarına bakılmıştır. Akılarındaki ve tuz tutma oranlarındaki değişimler hesaplanıp değerlendirilmiştir.



### 5.2.2.8 Yüzey yükü ölçümü

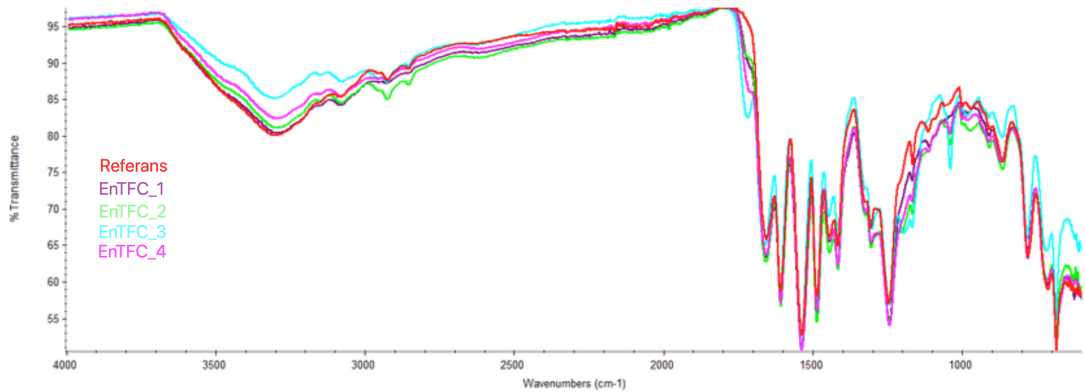
Membranların elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi işletme şartları ve sistemin kimyasal yıkanması hakkında değerlendirme yapmaya imkân tanımaktadır. Ayrıca, kimyasal yıkama ajanının membran yüzeyine etkisi elektrokinetik ölçüm sonuçları dikkate alınarak değerlendirilir. Deneylerde kullanılan metot membranın aktif tabakası hakkında doğrudan bilgi edinilmesini sağlayan teğetsel sıvı akımı potansiyel farkı metodudur. Zeta Potansiyeli ölçümleri Anton Paar firmasının Surpass marka cihazı ile pH3-11 aralığında yapılmıştır.

## 5.3 Sonuçlar ve değerlendirme

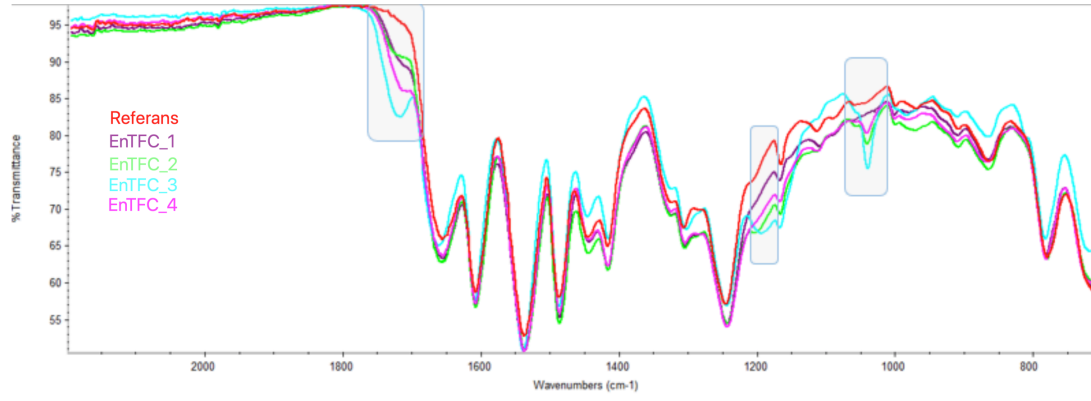
### 5.3.1 FTIR analizi sonuçları

Birbiri içine geçmiş (entegre) TFC çalışmalarında yapı analizi FTIR ile yapılmıştır. Elde edilmesi hedeflenen membran yapısı incelendiğinde (Şekil 5. 3) poliamid ağından farklı olarak kopolimerin yapısında bulunan AA ve DMMSA'dan kaynaklanacak ester bantlarının ve DMMSA'dan kaynaklanacak  $-SO_3$  simetrik ve asimetrik bantlarının varlığının FTIR analizi ile ispatı, hedeflenen yapının eldesi konusunda önemli bir ipucu niteliğindedir.

EnTFC\_1, EnTFC\_2, EnTFC\_3 ve EnTFC\_4 membranlarında farklı DMMSA miktarı kullanılmış ve yapıya olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarının kıyaslamalı FTIR analizleri tam spektrumu Şekil 5.11'de ve  $2200-700\text{ cm}^{-1}$  bölgesine yakınlaştırılmış spektrumu Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



**Şekil 5.11** : Farklı DMMSA içeriklerinin kıyaslamalı FTIR analizleri (tam spektrum).



**Şekil 5.12 :** Farklı DMMSA içeriklerinin kıyaslamalı FTIR analizleri (2200-700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi).

FT-IR spekturumunu incelediğimizde EntTFC\_1, En\_TFC\_2, En\_TFC\_3 ve En\_TFC\_4 için  $1716 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1710\text{-}1721 \text{ cm}^{-1}$  aralığında referans membranında görülmeyen yeni ester fonksiyonel grubundan kaynaklanan  $\text{-C=O}$  ve  $1193 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{-C-O}$  piklerinin varlığı tespit edilmiştir. EntTFC\_1'de gözlemlenen ester piki, yapıda DMMSA olmadığı için AA segmentinden kaynaklanmakta olup diğer üç membran için ise bu ester pikleri kopolimer yapısındaki akrilik asit ve/veya zwitteriyonik segmentinden kaynaklanmaktadır. Yine benzer şekilde EntTFC\_2, EntTFC\_3 ve En\_TFC\_4 için  $1037\text{-}1040 \text{ cm}^{-1}$  aralığında referans membranında görülmeyen DMMSA monomerinden kaynaklanan  $\text{-SO}_3^-$  simetrik titreşim pikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca EntTFC\_2 için  $1204 \text{ cm}^{-1}$ 'de DMMSA monomerinin yapıya olan katkısından kaynaklanan  $\text{-SO}_3^-$  asimetric titreşim bandı gözlemlenmiştir. Bununla beraber EntTFC\_3 membranı için  $1193 \text{ cm}^{-1}$ 'de DMMSA'dan kaynaklanan  $\text{-C-O}$  tekli bağına ait band gözlemlenmektedir. Gözlemlenen tüm piklerin özeti Çizelge 5.5'de belirtilmektedir

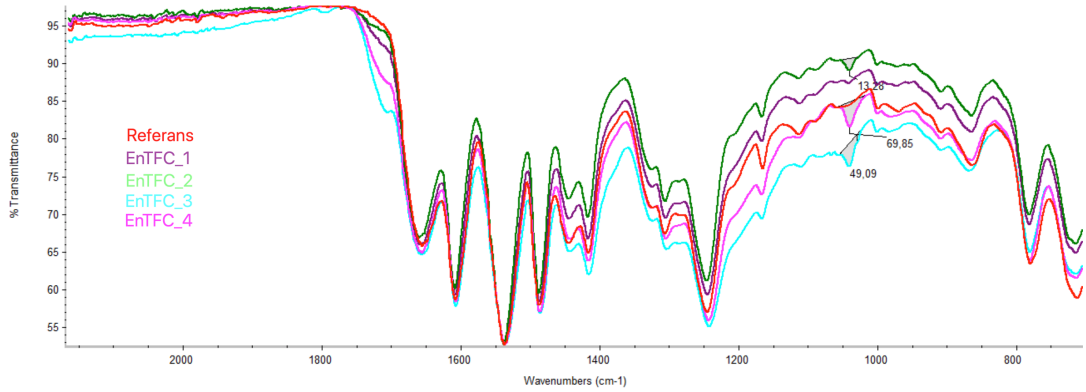
**Çizelge 5.5 :** Üçüncü set membranları için FTIR analizi sonucu elde edilen pikler.

	$\text{-C=O}$ bandı	$\text{-SO}_3^-$ asimetric	$\text{-C-O}$ bandı	$\text{-SO}_3^-$ simetrik
Entegre_TFC2_9	$1716 \text{ cm}^{-1}$	-	-	-
Entegre_TFC2_7	$1721 \text{ cm}^{-1}$	$1204 \text{ cm}^{-1}$	-	$1037 \text{ cm}^{-1}$
Entegre_TFC2_10	$1717 \text{ cm}^{-1}$	-	$1193 \text{ cm}^{-1}$	$1039 \text{ cm}^{-1}$
Entegre_TFC2_11	$1710 \text{ cm}^{-1}$	-	-	$1040 \text{ cm}^{-1}$

Bunun yanında EntTFC\_2, EntTFC\_3 ve EntTFC\_4 membranları için 2200-700  $\text{cm}^{-1}$  kıyaslamalı FTIR spekturumunda,  $\text{-SO}_3^-$  simetrik titreşim pikinin gözlemlendiği bölgenin



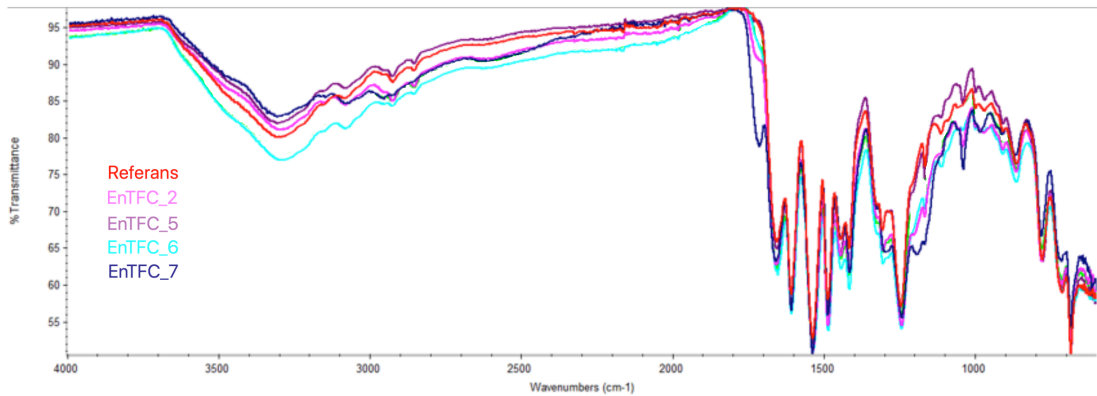
alanları her bir membran için kıyaslandığında artan DMMSA miktarına karşın pik alanının arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.13).



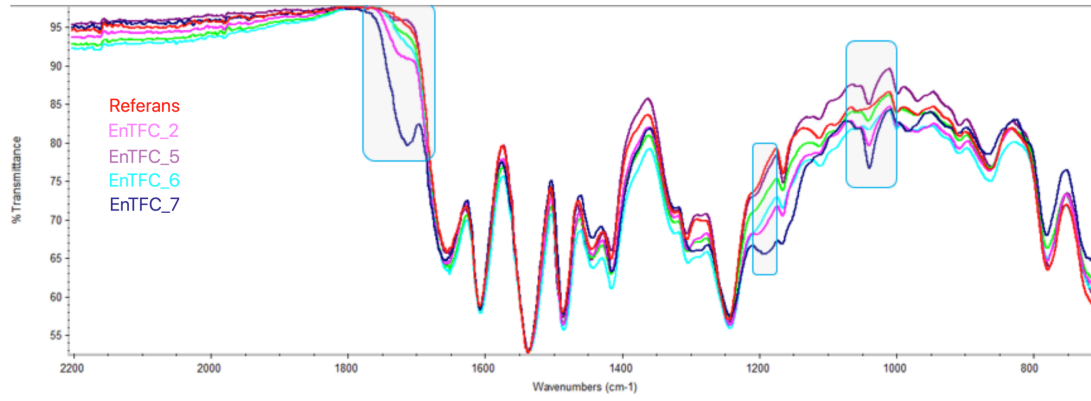
**Şekil 5.13 :** Üçüncü set çalışmalarının  $-SO_3^-$  simetrik titreşim piki alanı kıyaslamalı FTIR analizleri (2200-700  $cm^{-1}$  bölgesi).

FTIR analizleri detaylı yorumlandığında referans membrandan farklı piklerin oluşumu ve artan DMMSA miktarına göre  $-SO_3^-$  simetrik titreşim pikinin artması membran yapısına yeni bir polimer ağının entegrasyonunu göstermektedir.

EnTFC\_5, EnTFC\_6 ve EnTFC\_7 çalışmalarında farklı AA miktarları kullanılmış ve yapıya olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalara ait kıyaslamalı FTIR analizleri tam spektrumu Şekil 5.14'de ve 2200-700  $cm^{-1}$  bölgesine yakınlştırılmış spektrumu Şekil 5.15'de gösterilmiştir.



**Şekil 5.14 :** Farklı akrilik asit içerikli membranların kıyaslamalı FTIR analizleri (Tam spektrum)..



**Şekil 5.15 :** Farklı akrilik asit içerikli membranların kıyaslamalı FT-IR analizleri (2200-700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi).

FTIR spekturumunu incelediğimizde EnTFC\_5, EnTFC\_6 ve EnTFC\_7 için 1713-1729  $\text{cm}^{-1}$  aralığında  $-\text{C}=\text{O}$  ve 1193  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}-\text{O}$  ester grubundan kaynaklanan piklerinin varlığı tespit edilmiştir. EnTFC\_5'de gözlemlenen ester piki yapıda AA olmadığı için DMMSA segmentinden kaynaklanmakta olup diğer dört membran için ise bu ester pikleri kopolimer yapısındaki akrilik asit ve/veya zwitteriyonik segmentinden kaynaklanmaktadır. Yine benzer şekilde EnTFC\_5, EnTFC\_6 ve EnTFC\_7 için 1037-1040  $\text{cm}^{-1}$  aralığında DMMSA segmentindeki  $-\text{SO}_3^-$  simetrik titreşim pikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca EnTFC\_5 ve EnTFC\_6 membranları için sırasıyla 1200  $\text{cm}^{-1}$  civarında DMMSA segmentinin yapıya olan katkısından kaynaklanan  $-\text{SO}_3$  asimetric titreşim bandı gözlemlenmiştir. Gözlemlenen tüm piklerin özeti Çizelge 5.6' da belirtilmektedir.

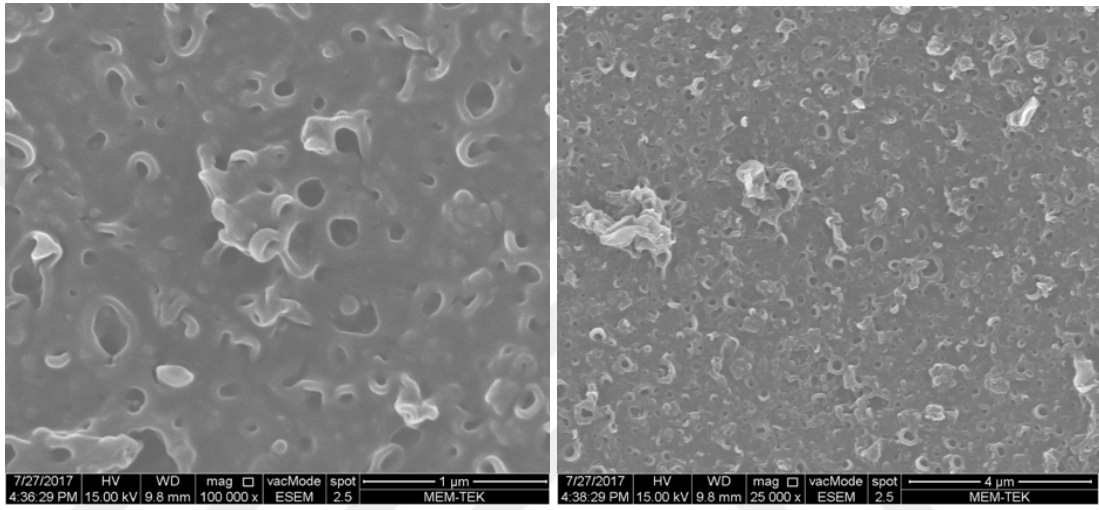
**Çizelge 5.6 :** Beşinci set membranları için FTIR analizi sonucu elde edilen pikler.

	$-\text{C}=\text{O}$ bandı	$-\text{SO}_3^-$ asimetric	$-\text{C}-\text{O}$ bandı	$-\text{SO}_3^-$ simetrik
EnTFC_5	1729 $\text{cm}^{-1}$	1200 $\text{cm}^{-1}$	-	1040 $\text{cm}^{-1}$
EnTFC_6	1718 $\text{cm}^{-1}$	-	-	1039 $\text{cm}^{-1}$
EnTFC_7	1713 $\text{cm}^{-1}$	-	1193 $\text{cm}^{-1}$	1039 $\text{cm}^{-1}$

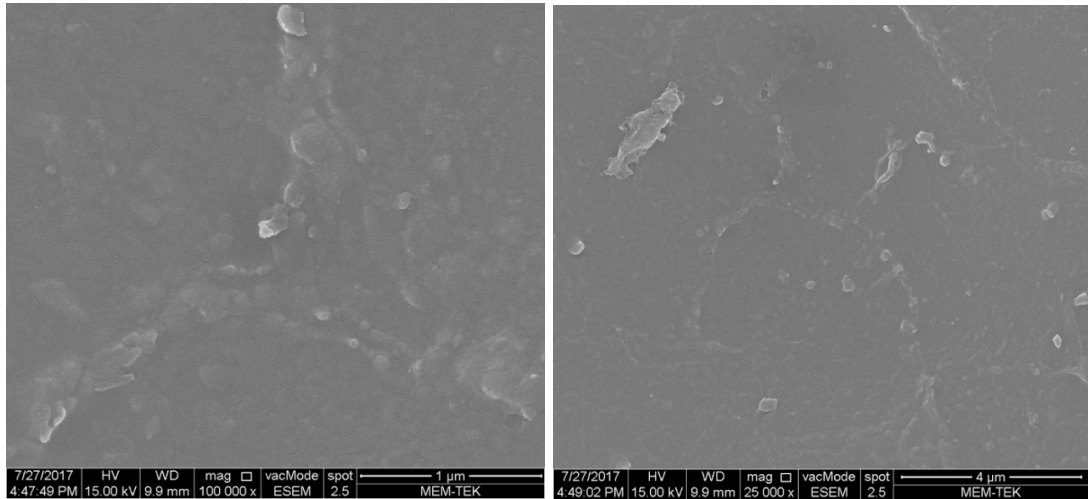
### 5.3.2 SEM analizi sonuçları

SEM görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyinde referans membrandan farklı morfolojilerin oluştuğu görülmektedir. Referans membranlarda genel olarak klasik kulakçıklı yapılar görülmektedir (Şekil 5.16). EnTFC\_1 membranında akrilik asit ilavesi ile beraber morfolojide değişim gözlemlenmiştir (Şekil 5.17). EnTFC\_2, EnTFC\_3 ve EnTFC\_4 membranları sırasıyla Şekil 5.18 ve Şekil 5.20 arasında verilmiştir. DMMSA ilavesi ile beraber morfolojideki değişim olduğu ve klasik

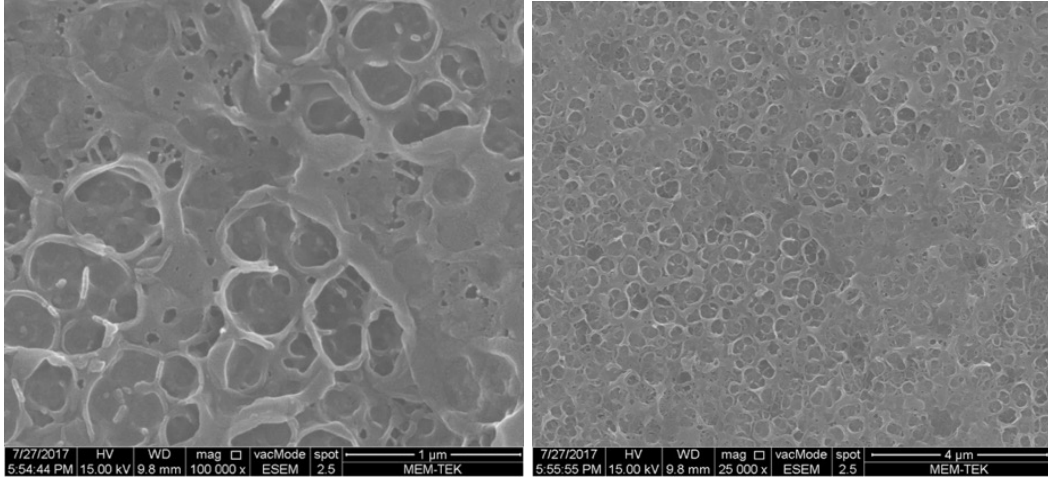
poliamid tabakadan farklı bir yapı oluştuğu görülmektedir. EnTFC\_5 membranına referans membrandan farklı olarak sadece DMMSA ilavesi olmuştur. Membranın ağırlıklı olarak klasik kulakçıklı yapıda olduğu morfolojinin çok etkilenmediği görülmüştür (Şekil 5.21). Şekil 5.22 ve Şekil 5.23’de de görüldüğü üzere akrilik asit ilavesi ile beraber morfolojinin değiştiği kulakçık arası bölgelerin daha düz olduğu membranın daha da düzleştiği anlaşılmaktadır. Bu görüntülerden yola çıkarak membran yüzeylerinde 2 farklı polimer yapının birbirine entegre bir şekilde oluşturulduğu iddia edilebilir.



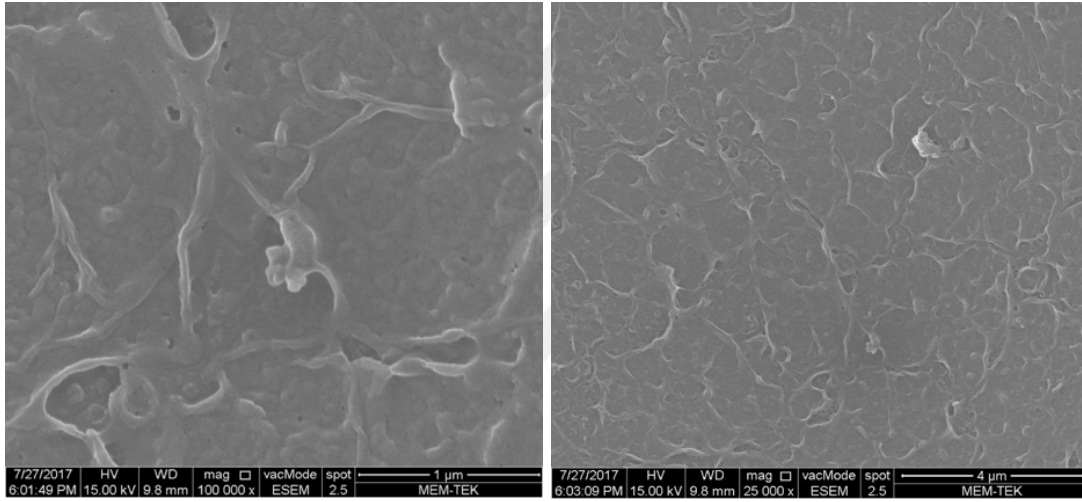
Şekil 5.16 : Referans membranının SEM görüntüsü.



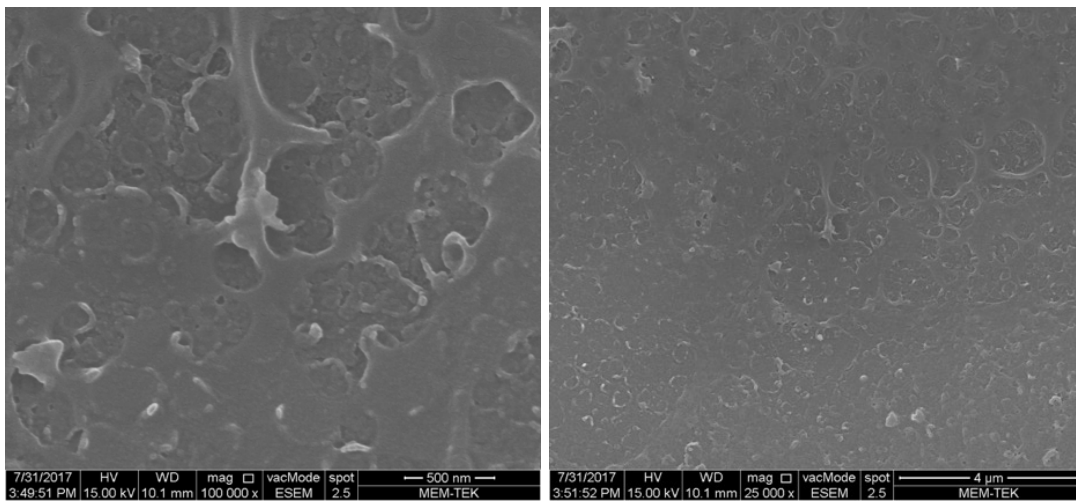
Şekil 5.17 : EnTFC\_1 membranının SEM görüntüsü.



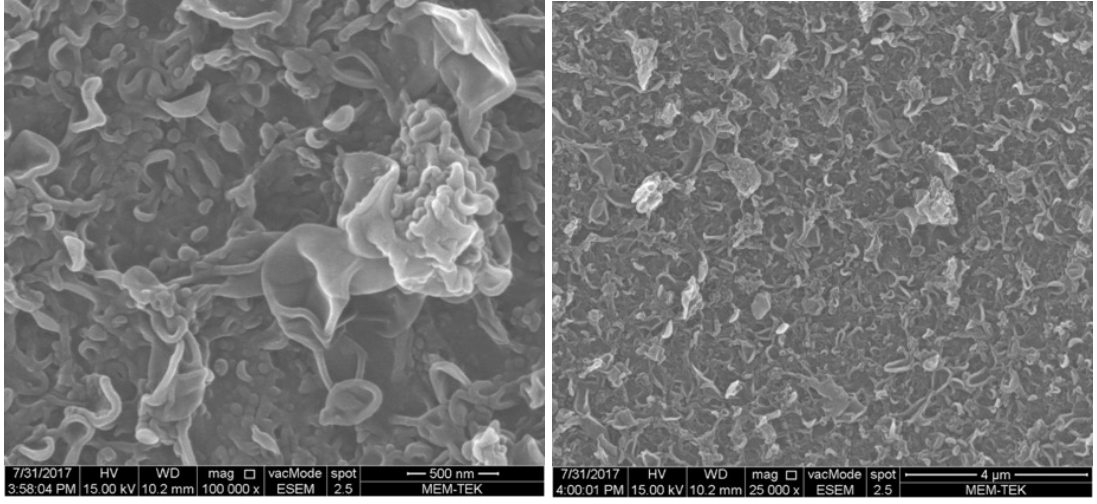
Şekil 5.18 : EnTFC\_2 membranının SEM görüntüsü.



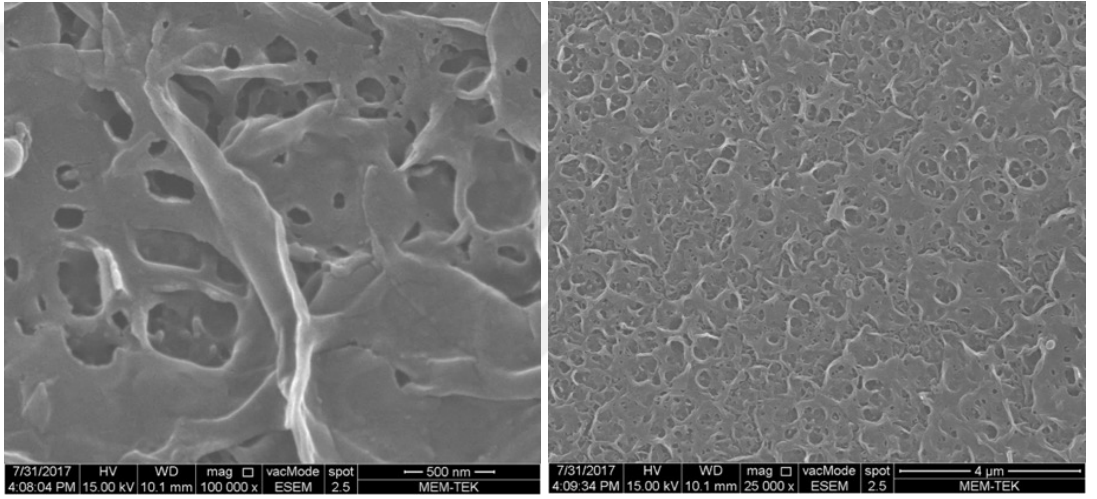
Şekil 5.19 : EnTFC\_3 membranının SEM görüntüsü.



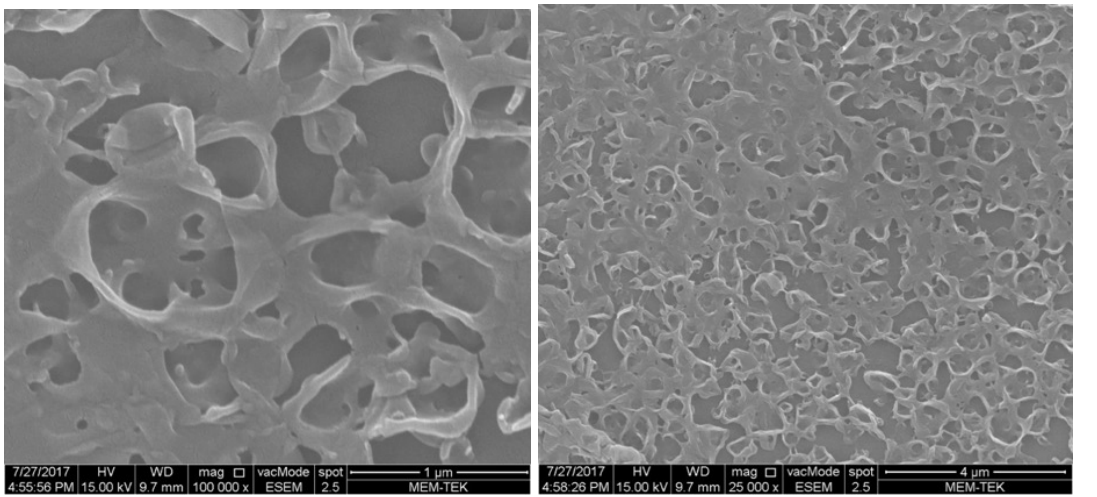
Şekil 5.20 : EnTFC\_4 membranının SEM görüntüsü.



Şekil 5.21 : EnTFC\_5 membranının SEM görüntüsü.

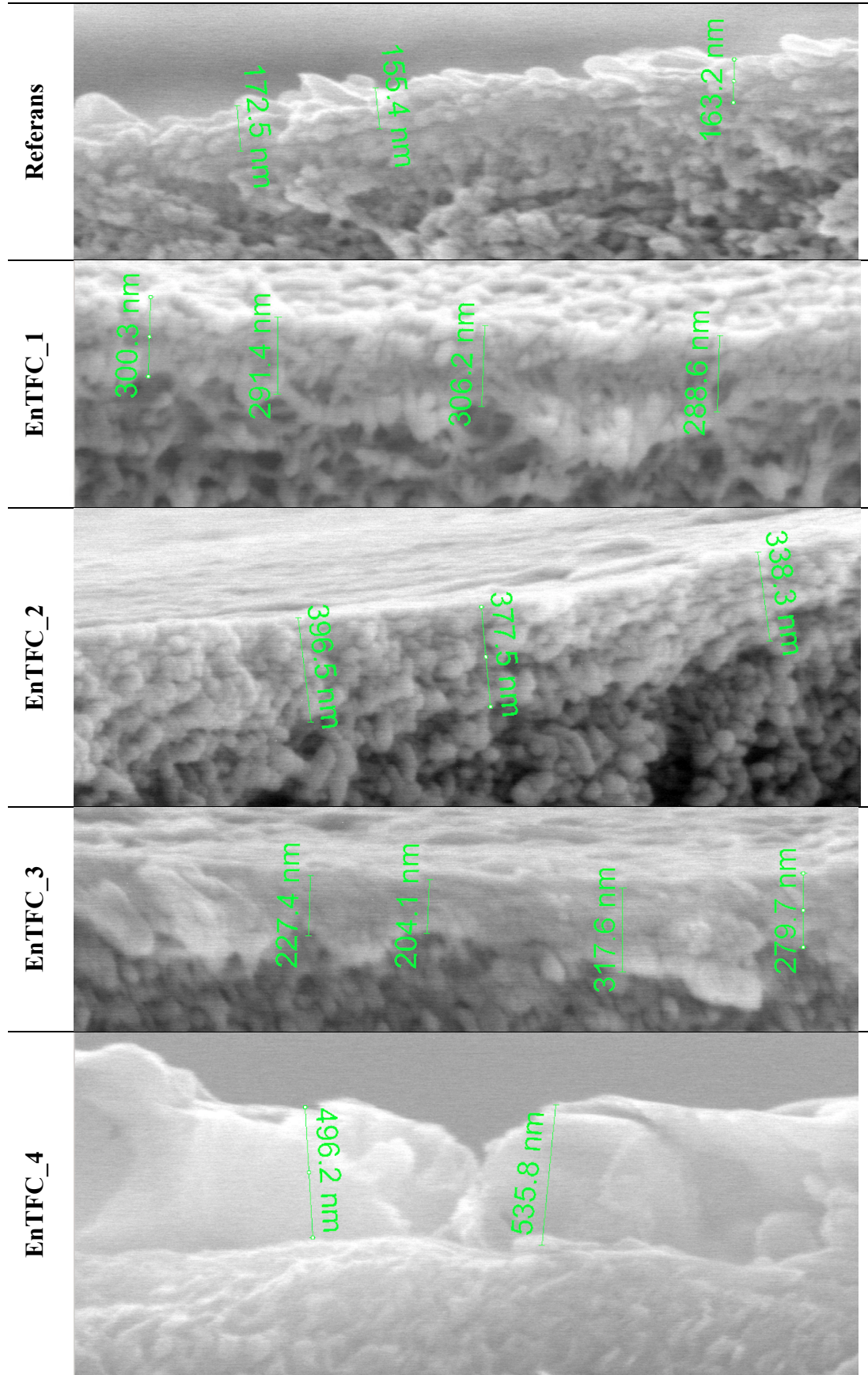


Şekil 5.22 : EnTFC\_6 membranının SEM görüntüsü.

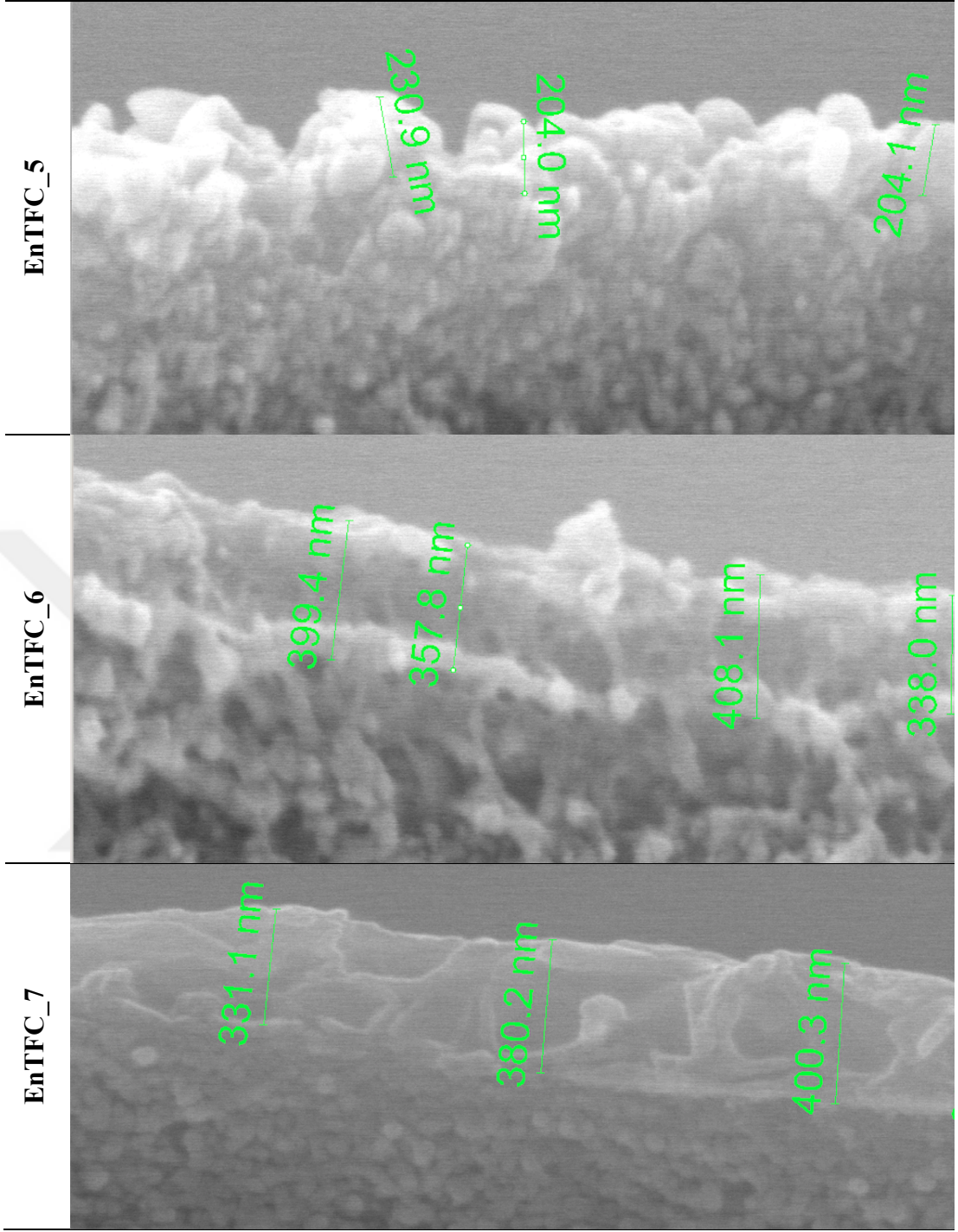


Şekil 5.23 : EnTFC\_7 membranının SEM görüntüsü.

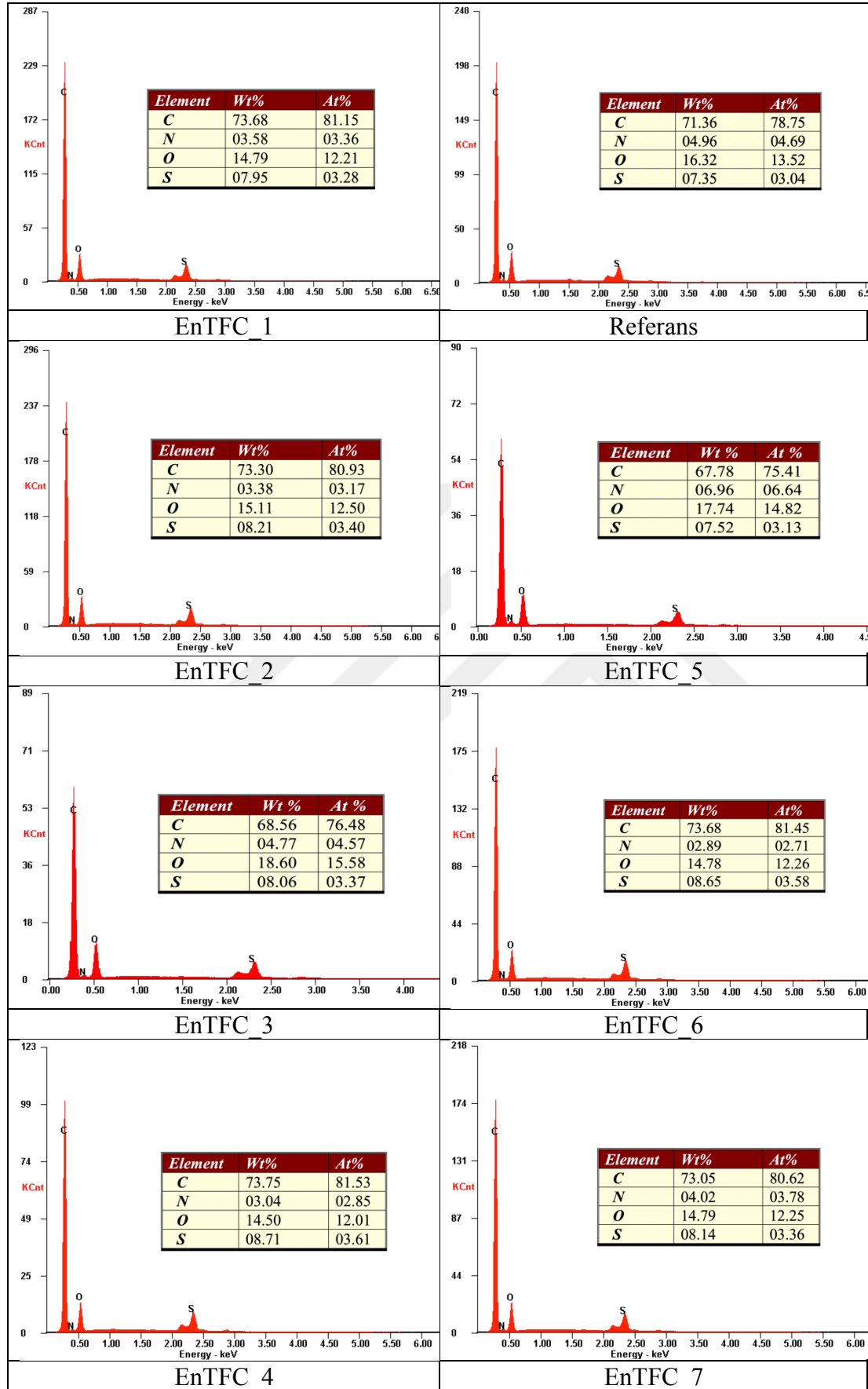




Şekil 5.24 : Membranların kesit SEM görüntüleri ve aktif tabaka kalınlıkları.



**Şekil 5.24:** Membranların kesit SEM görüntüleri ve aktif tabaka kalınlıkları (devamı).



Şekil 5.25 : Membran yüzeylerinden alınan EDS spektrumları ve element dağılım oranları.



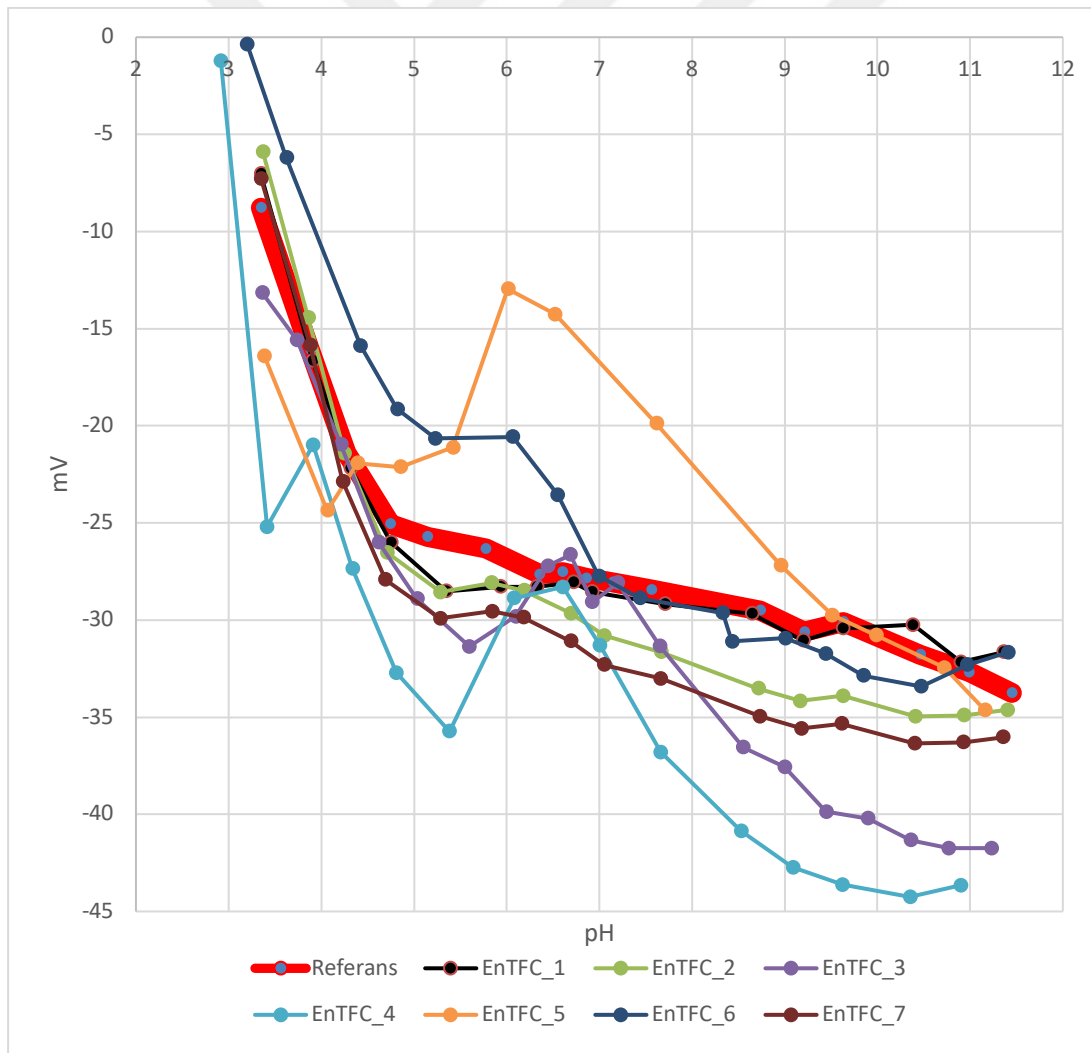
Membranların kesit SEM görüntüleri Şekil 5.24'te verilmiştir. Referans membranların aktif tabaka kalınlıkları ortalama 160 nm civarında çıkmıştır. Genel eğilimin membran aktif tabaka yapısına ekstra malzeme ilave ettikçe, aktif tabakanın kalınlığının artması şeklinde olduğu söylenebilir. En kalın aktif tabaka 500 nm mertebeleri ile EnTFC\_4'te görülmüştür. EnTFC\_5 içerisine sadece DMMSA ilave edildiği için kalınlığı da düşük çıkmıştır. EnTFC\_5 membranının yüzey morfolojisi de klasik poliamid membranlardan çok farklı değildi. Referans membrana en yakın membranın bu olduğu söylenebilir.

Membranların yüzeylerinden EDS spektrumları alınıp, element içerik dağılımları çıkarılmıştır. DMMSA ilavesi ile DMMSA içerisinde bulunan kükürt (S) piklerinin artışı takip edilerek aktif tabakanın içeriği hakkında yorum yapılmıştır. Ancak kükürt piki destek tabakasından da bir miktar gelmektedir çünkü destek membranının ana malzemesi olan polisülfon içeriğinde de kükürt vardır. Aktif tabaka çok ince olduğundan dolayı elektronlar bir miktar içeri penetre olup destek membranından da sinyal alınmasına sebep olmaktadır. Şekil 5.25'te membranlardan elde edilen spektrumlar ve element dağılım oranları verilmiştir. EDS analizi kantitatif bir analiz değildir. Sadece elementin varlığı hakkında kesin bir bilgi verirken miktarı hakkında yaklaşık bir bilgi sunar. EnTFC\_4'e doğru DMMSA ilavesi arttıkça kükürt içeriğinin arttığı söylenebilir. DMMSA ilavesi yapılmayan EnTFC\_5 ve referans membranlarının kükürt içeriği en düşük çıkmıştır. Genel olarak DMMSA'nın dolayısıyla zwitteriyonik kopolimerlerin poliamid ağ içerisine entegre edildiği söylenebilir.

### 5.3.3 Yüzey yükü analizi sonuçları

Membranların pH 3-11 aralığında ölçülmüş yüzey yükü değişimleri Şekil 5.26'da verilmiştir. Verilen grafikte diğer membranları daha iyi karşılaştırabilmek ve konumlandırabilmek açısından referans membranları kalın bir şekilde çizilmiştir. İlk bakışta tüm diğer membranların çoğunun genel olarak referans membrana göre daha negatif karakteristik sergilediği söylenebilir. En fazla negatif özellik sergileyen EnTFC\_4 olurken onu EnTFC\_3 membranı takip etmiştir. Bu iki membran en fazla DMMSA içeriğine sahip membranlardır. Diğer membranlar ya ağırlıkça %0,8 oranında DMMSA içermektedir ya da EnTFC\_1 ve referans gibi hiç içermemektedir. Bu iki membranın düşük pH değerinde gösterdiği yüzey yükü değerleri neredeyse

referans membranın yüksek pH'ta gösterdiği yüzey yükü değerlerine eşittir. Bu şu şekilde bir avantaj sağlayabilir. İnorganik kirliliğe karşı düşük pH'ta işletilen bir tesiste düşük pH'a rağmen membranlar yüzey negatifliğini koruyacak ve organik kirliliklerin yüzeye yapışmasını minimize edecektir. Çünkü organik kirlilikler genel olarak negatif yüke sahip maddelerdir. Bu maddelerin düşük pH'ta yüzeye tutunması zorlaştırılacak, yüksek pH'ta ise organik kirliliğin yıkanarak uzaklaştırılması açısından daha faydalı olacaktır. İçeriğinde DMMSA olmayan EnTFC\_1 ve Referans membranı haricinde diğer membranlarda pH 7 değerine doğru yüzey yükünde artış görülmüştür. Zwitteriyonik uçların pH 7 değerinde nötr yükte olması beklenmektedir. pH 7'ye doğru görülen yüzey yükü yükselmesinin sebebi bu olabilir. Bu durum en açık şekilde içeriğinde sadece DMMSA olan membranda görülmektedir. AA miktarı arttıkça bu değişim baskılanmıştır. En fazla AA içeriğine sahip EnTFC\_7 membranında bu değişim çok az şekilde gerçekleşmiştir.

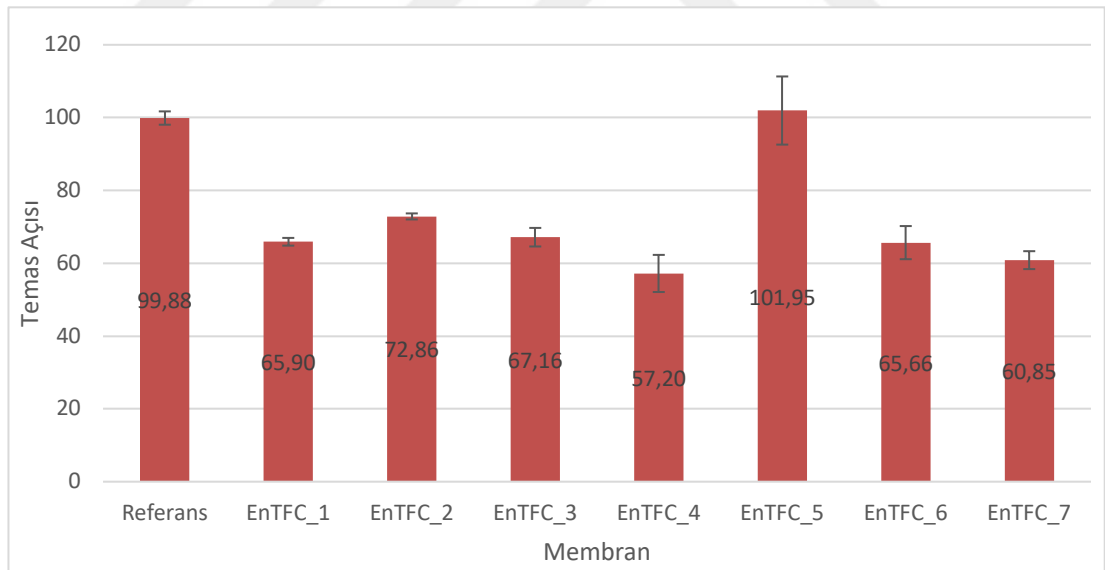


Şekil 5.26 : Membranların pH'a bağlı görülen yüzey yükü değerleri.

### 5.3.4 Temas açısı analizi sonuçları

Üretilen membranların hidrofilik (su sever) ve hidrofobik (sudan kaçan) özelliklerinin belirlenmesi amacıyla temas açısı analizi yapılmıştır. Membranların hidrofilik olması suyun geçişine karşı gösterdiği direncin daha az olmasına işarettir. Ayrıca yüzeyin ıslanabilir olması bakterilerin ve organik maddelerin tutunmasını engelleyebildiği gibi daha kolay yıkanabilirlik sağlar.

Şekil 5.27’de entegre TFC membranların temas açısı ölçüm değerleri verilmiştir. Membranların temas açısı değerleri korelasyonlu bir şekilde çıkmamıştır. Temas açısını belirleyen çok etken mevcuttur. Membran morfolojisine bağlı olarak bu çeşitlenme görülmüş olabilir. Ancak genel olarak entegre TFC metoduyla üretilen membranların temas açılarının daha düşük olduğu, içerdiği zwitteriyonik segmentler sayesinde bu membranların daha hidrofilik olduğu söylenebilir. EnTFC\_5 membranının SEM görüntülerinde oldukça kulaklıklıklı bir yapı içerdiği görülmüştü. Bu kulaklıklıklı yapılar hava yastığı etkisi yapıp morfolojik olarak membran temas açısının yüksek çıkmasına sebep olmuş olabilir.



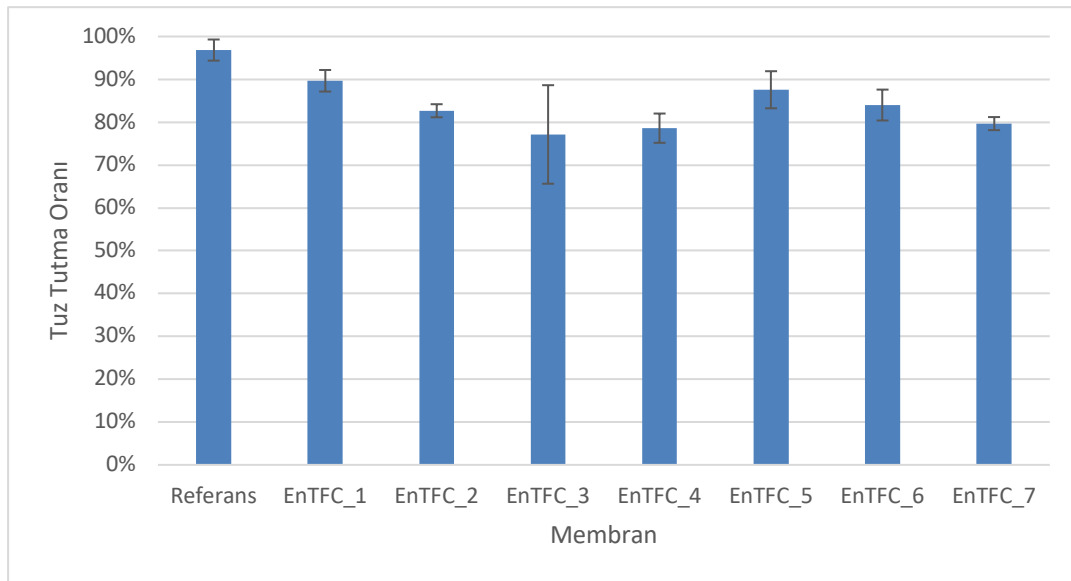
Şekil 5.27 : Entegre TFC membranların temas açısı değerleri.

### 5.3.5 Su akısı ve tuz giderme sonuçları

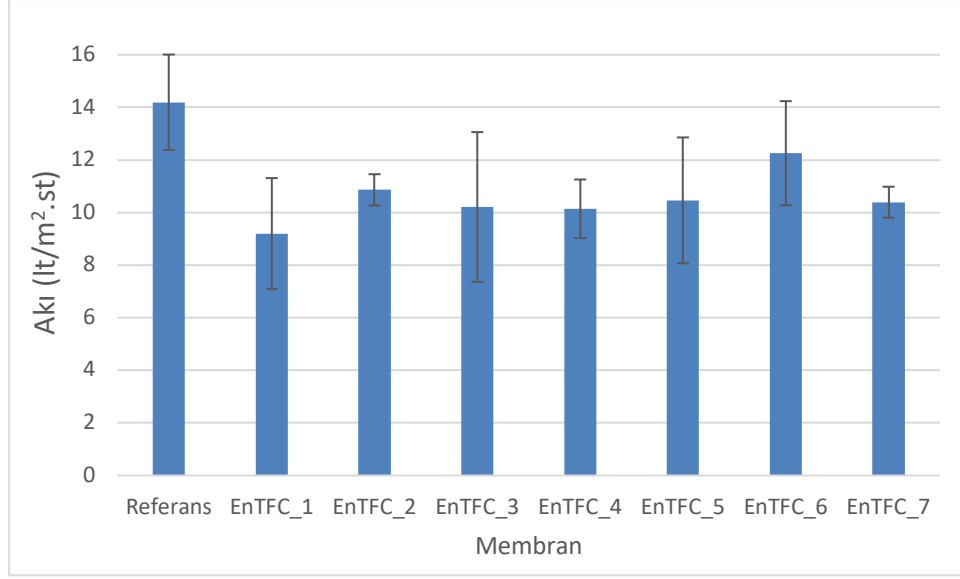
Membranların tuz tutma ve filtrasyon su akısı verileri 2000 ppm NaCl çözeltisinin 15,5 bar basınç altında süzülmesi ile elde edilmiştir. Şekil 5.28’de verilen tuz tutma sonuçlarına göre entegre TFC membranların genel olarak tuz tutma oranları referans

membranlara göre daha düşüktür denilebilir. Entegre yapı tuz tutunumunu olumsuz etkilemiştir. Muhtemelen yüzeyde kaplanmayan boşluklar kalmış olabilir veya zwitteriyonik kopolimer segment ile poliamid arasında tuzun geçebileceği boşluklar kalmış olabilir. Her iki malzeme de farklı moleküler ağırlık ve yapıya sahip olduğu için aralarında tuzların geçebileceği boşluklar kalmış olabilir. Referans membrana göre aktif tabaka içerisine ilave madde eklenmesiyle tuz tutma oranının da azalmış olduğu söylenebilir.

Şekil 5.29'da membranların filtrasyon sırasında gösterdiği akı değerleri verilmiştir. Genel olarak entegre TFC metoduyla üretilen membranların akıları bir miktar daha düşük çıkmıştır. Aktif tabakanın tuz tutma oranının düşmesine rağmen akısında düşmesi membranın suya karşı direncinin artması ile açıklanabilir. Şekil 5.24'te verilen kesit SEM görüntülerinde Entegre TFC metoduyla üretilen membranların kalınlıklarının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu kalınlık artışı, membranların suyun geçişine karşı direncini de arttırmaktadır yani su akısını düşürmektedir. Entegre TFC metoduyla üretilen membranların yapıları suyun geçişine karşı daha fazla direnç göstermiştir. Artan kalınlıkla beraber tuz tutma oranının da artması beklenirdi ancak önceden de bahsedildiği üzere muhtemelen poliamid yapı ile zwitteriyonik kopolimer yapı arasında kalan boşluklardan veya yüzeyde bulunan defolardan tuz kaçıışı da artmıştır.



**Şekil 5.28 :** Entegre TFC membranların 2000 ppm NaCl tuz tutma oranları.

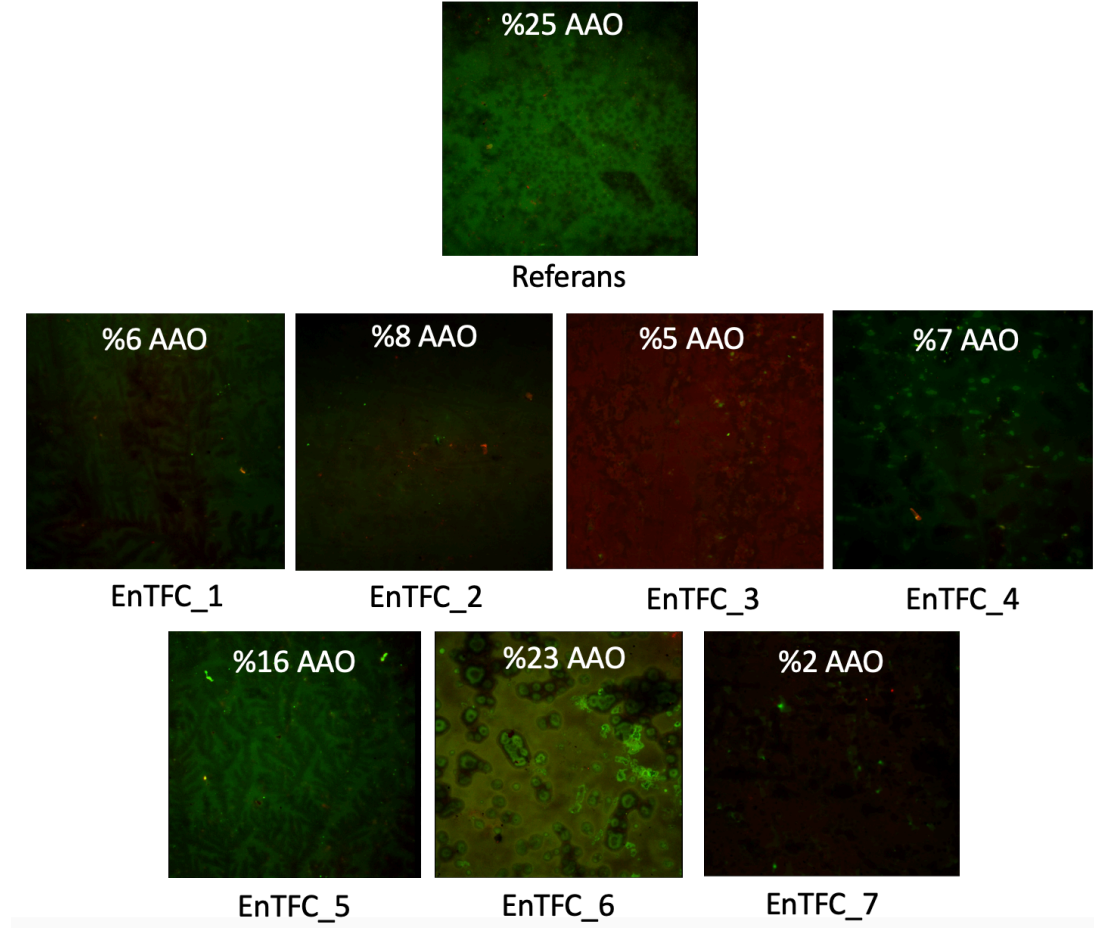


**Şekil 5.29** : Entegre TFC membranların filtrasyon esnasında gösterdikleri su akıları.

### 5.3.6 Biyotıkanma testi sonuçları

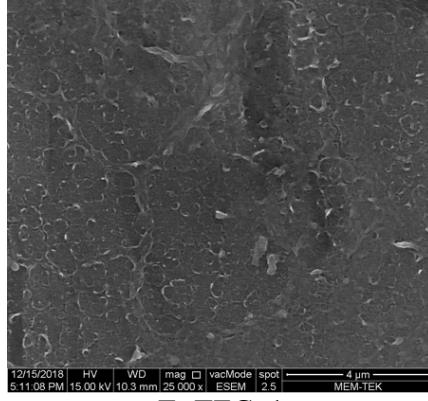
Şekil 5.30'da membranlara uygulanan biyotıkanma testi sonrası yüzeyden alınan konfokal mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde yeşil renkler canlı hücreleri ifade ederken, kırmızı renkler ölü hücreleri ifade etmektedir. Biyotıkanma testinde önemli olan bakterilerin yüzeye tutunup tutunmamasıdır. Referans membranı ile karşılaştırmalar yapıldığında Entegre TFC kaplamaların birçoğunun bakterilerin yüzeyde daha az tutunmasını sağladığı görülmektedir. Yeşil veya kırmızı renklerin yoğunluğunun referans membrana göre daha az olduğu gözlemlenmektedir. Ağırlıklı olan etki bakterilerin yüzeyde tutunamaması şeklinde görülmüştür. Entegre TFC kaplı membranların biyotıkanma akı testleri de görüntülerle uyumlu çıkmıştır. Biyotıkanma testi öncesi saf su akıları alınan membranlar, 10 gün boyunca besiyeri ve bakteri karışımı içerisinde bekletildikten sonra tekrardan saf su akıları ölçülmüştür. İlk akıları ve son akıları arasındaki farka bakılarak tıkanma oranı bulunmuştur. Sonuçlar konfokal mikroskop görüntülerinin üzerinde akı azalma oranı (AAO) şeklinde verilmiştir. Sonuçların konfokal mikroskop görüntüleri ile korelasyonlu çıktığı görülmektedir. DMMSA ilavesinin membranların biyolojik tıkanmaya karşı dirençlerini arttırdığı söylenebilir. EnTFC\_1 membranına sadece akrilik asit ilave edilmiştir ve DMMSA bulunmamaktadır. Bu membrandaki akı azalma oranı da düşük çıkmıştır. EnTFC\_5 membranında ise sadece DMMSA bulunmakta AA bulunmamaktadır. Bu membranda bir miktar tıkanma görülsede yine referans membrana göre iyi durumdadırlar. AA ve DMMSA'nın tekil kullanımında

biyotıkanmaya karşı fayda görüldüğü söylenebilir. Her ikisinin bir arada olduğu durumlarda biyotıkanma özelliği daha iyidir denilebilir. EnTFC\_6 membranı beklenmedik şekilde hem görüntüler de hem de akı azalma oranında düşük performans sergilemiştir.

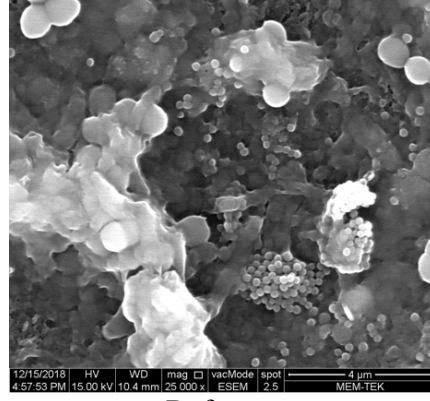


**Şekil 5.30 :** Entegre TFC kaplamalı membranların biyotıkanma testi sonrası yüzey konfokal mikroskop görüntüleri ve akı azalma oranları (AAO).

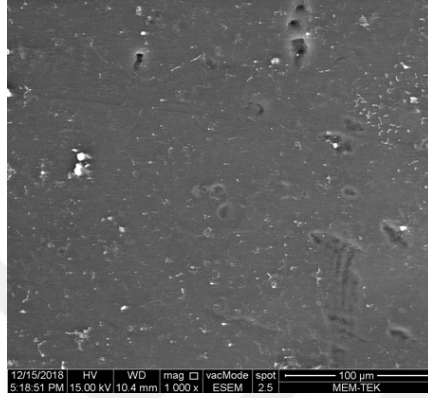
Biyotıkanma testi sonrası yüzeyden alınan 25000X, 10000X ve 1000X büyütme değerlerindeki SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.31 ve Şekil 5.33 arasında verilmiştir. Görüntüler konfokal mikroskop görüntüleriyle ve akı azalma oranlarıyla korelasyonlu çıkmıştır.



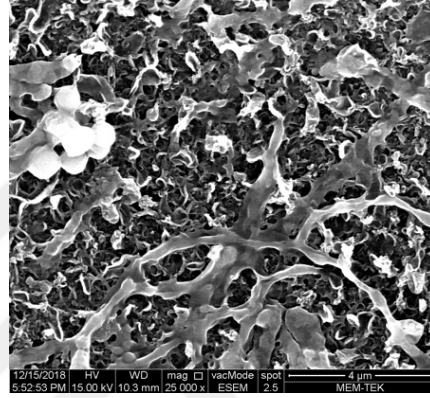
EnTFC 1



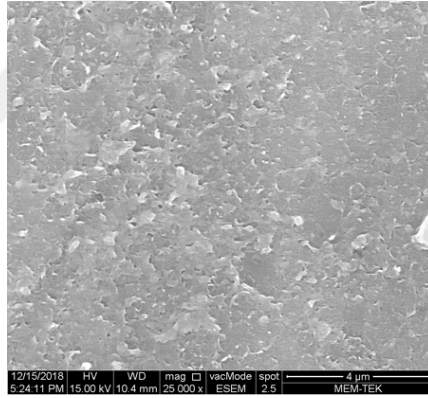
Referans



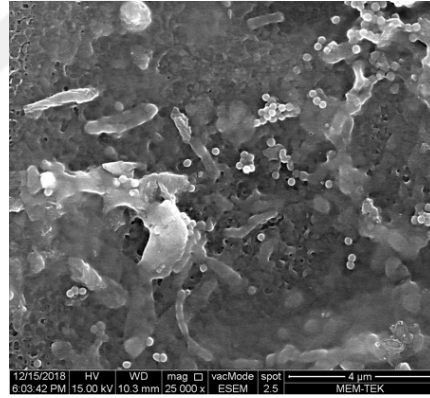
EnTFC 2



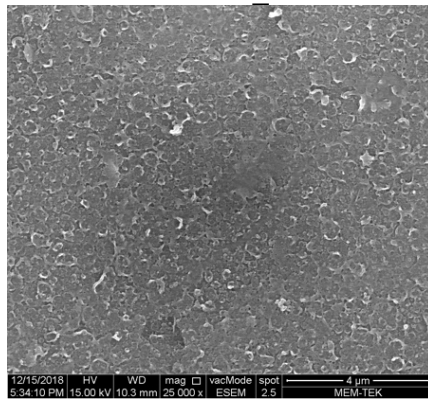
EnTFC 5



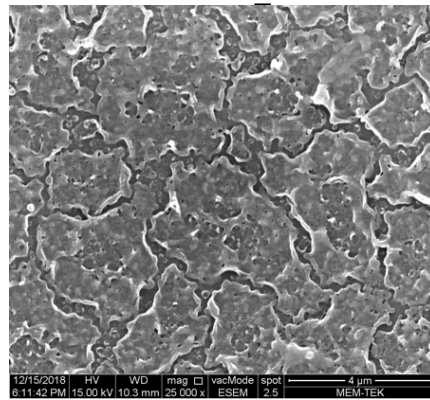
EnTFC 3



EnTFC 6



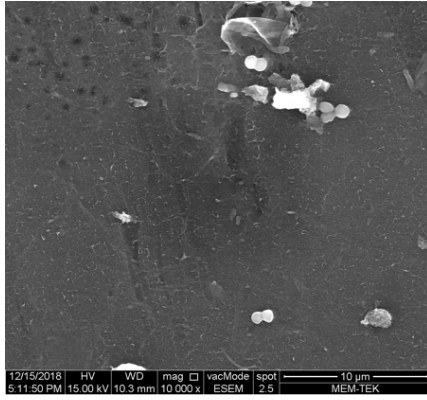
EnTFC 4



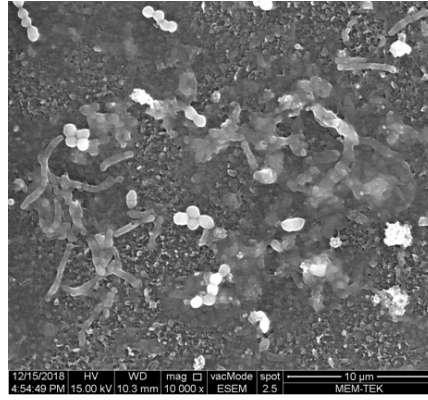
EnTFC 7

Şekil 5.31 : Biyotıkanma testi sonrası membran yüzeylerinin 25000X büyütme SEM görüntüleri.

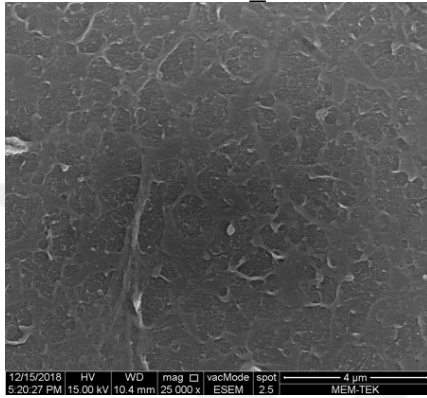




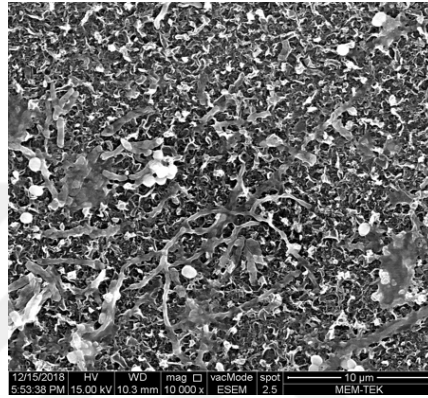
EnTFC 1



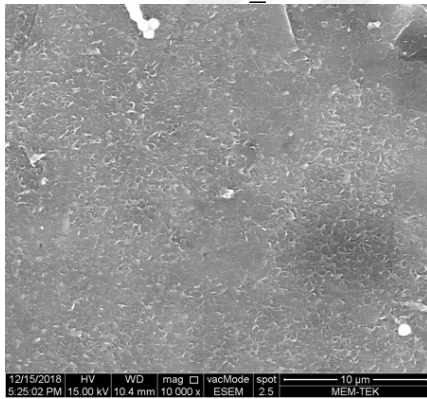
Referans



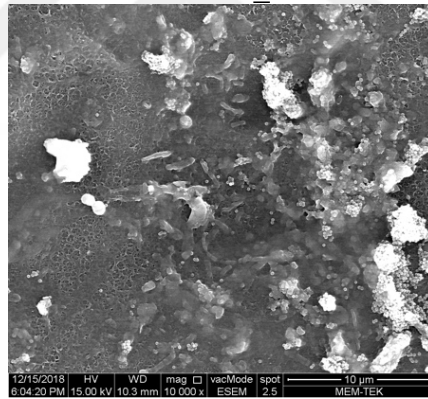
EnTFC 2



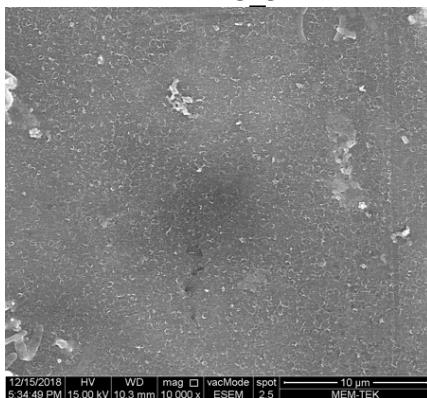
EnTFC 5



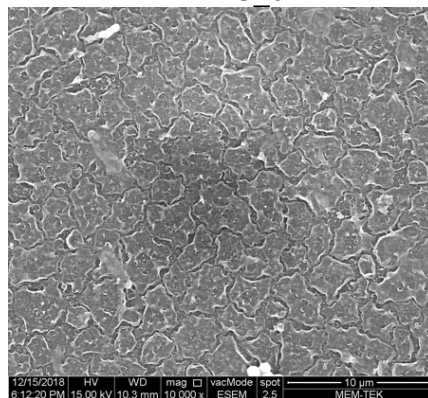
EnTFC 3



EnTFC 6



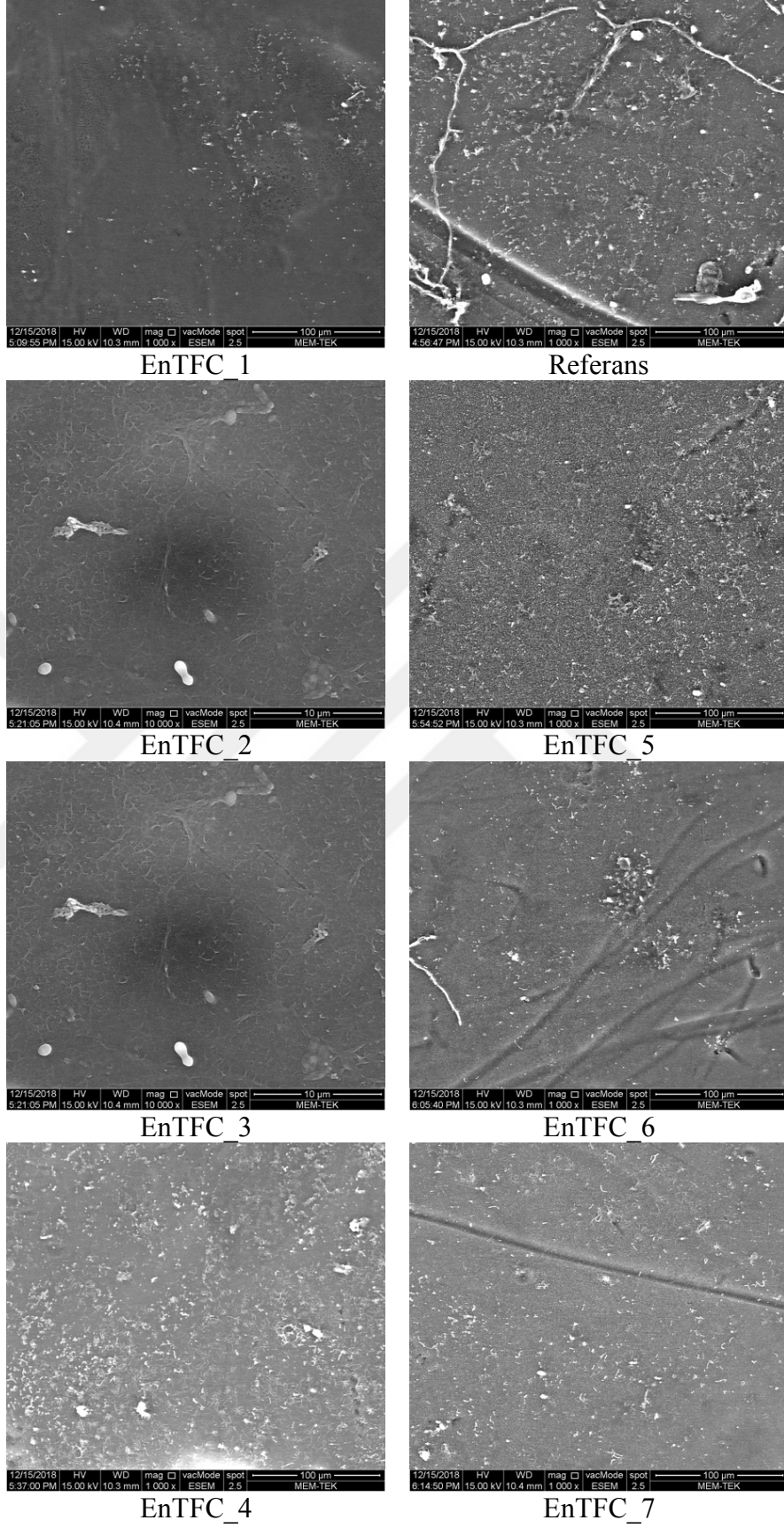
EnTFC 4



EnTFC 7

**Şekil 5.32 :** Biyotıkanma testi sonrası membran yüzeylerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri.

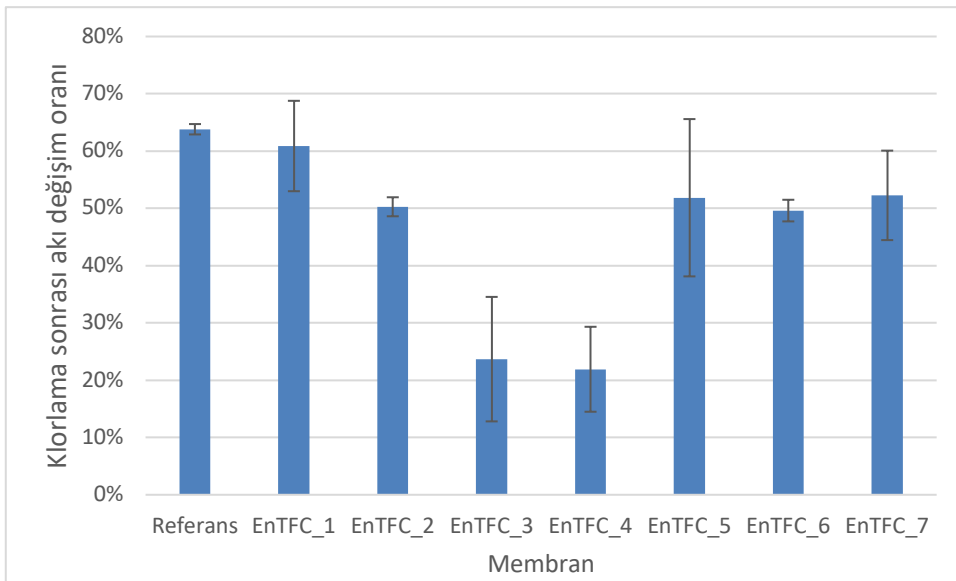




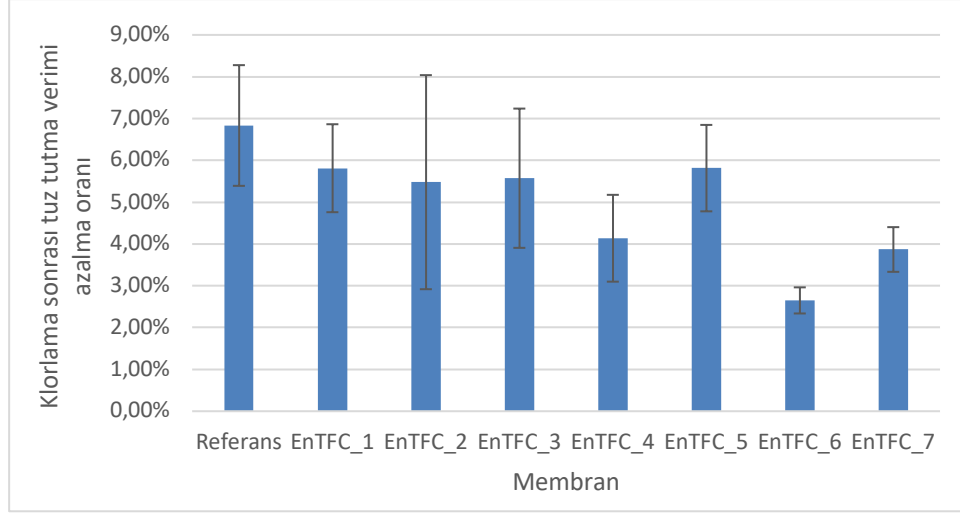
**Şekil 5.33** : Biyotıkanma testi sonrası membran yüzeylerinin 1000X büyütmeli SEM görüntüleri.

### 5.3.7 Aktif klor dayanımı testi sonuçları

Entegre TFC membranların aktif klor direnci testlerinde önce başlangıç akıları ve tuz tutma oranları 15,5 Bar basınç altında 2000 ppm NaCl çözeltisi ile ölçülmüştür. Daha sonra membranlar 500 ppm aktif klorlu çözelti içerisinde 3 saat bekletilmiş ve distile su ile yıkandıktan sonra tekrardan aynı şartlarda akılarına ve tuz tutma değerlerine bakılmıştır. Yani membranlar toplamda 1500 ppm.st aktif klorla maruz kalmışlardır. Klor maruziyetinin tüm membranların yapısını etkilediği, yükselen akı ve düşen tuz tutma özelliklerinden anlaşılmaktadır. Klorlama sonrası akı değişim oranları Şekil 5.34'te verilmiştir. En çok akı artışı referans membranında görülürken, genel olarak aktif tabakaya zwitteriyonik segment ilavesinin klorlama sonrası akı artışını azalttığı gözlemlenmiştir. EnTFC\_1 ve EnTFC\_5 membranlarının akı değişimleri referans membranlarına yakın çıkmıştır. Klorlama sonrası akı değişimine karşı en iyi direnci EnTFC\_3 ve EnTFC\_4 membranları göstermiştir. Membranların klorlama sonrası tuz tutma oranlarındaki değişim ise Şekil 5.35'te verilmiştir. Tüm membranların klorlama sonrası tuz tutma kabiliyetlerini bir miktar kaybettiği görülmektedir. Aktif tabaka içerisindeki poliamid polimer zincirlerinin zarar görmesi oranının azalmasıyla giderme verimindeki düşüşün de azaldığı söylenebilir. Ancak her iki polimer yapının birbiri ile ne oranda karıştığı, hangisinin daha çok yüzeyde bulunduğu bilinemediği ve kontrol edilemediği için sonuçlarda özel bir korelasyona rastlanmamıştır.



Şekil 5.34 : Entegre TFC membranların klorlama sonrası akı değişim oranları.



**Şekil 5.35 :** Entegre TFC membranların klorlama öncesi ve sonrası tuz tutma değerlerinin değişimi.

#### 5.4 Sonuçlar ve Tartışma

FTIR sonuçları, SEM görüntüleri ve EDS spektrumları incelendiğinde aktif tabakaların başarılı bir şekilde oluşturulduğu anlaşılmaktadır. Referans membranların temas açılarının yaklaşık  $100^\circ$  mertebelerinde olduğu görülürken temas açısı değerleri ilave maddelerle düşmüştür. En düşük temas açısı değeri  $57,2^\circ$  ile EnTFC\_4 membranında görülmüştür. Bu membran içerisine poliamid aktif tabakaya entegre olarak %2,2 akrilik asit ve %4,8 DMMSA ilave edilmiştir. Ayrıca en düşük yüzey yükü değeri de EnTFC\_4 membranında çıkmıştır. Bu membranı EnTFC\_3 takip etmektedir. AA ilavesinden ziyade DMMSA ilavesinin negatif yüzey oluşturulmasına daha fazla katkısı olmuştur. Ancak bu maddelerin ilavesi hem tuz tutma oranlarını hem de su akılarını düşürmüştür. SEM kesit görüntüleri incelendiğinde PA tabaka içerisine ekstra malzeme eklendikçe aktif tabakanın kalınlığı artmıştır. Aktif tabakanın kalınlığının artmış olmasının suyun geçişine karşı gösterdiği direnci de arttırdığı ve böylece akıların düştüğü söylenebilir. Aslında artan aktif tabaka kalınlığı ile tuz tutmanında artması beklenmesine rağmen tuz tutma oranı tam tersi şekilde düşmüştür. Poliamid ve zwitteriyonik silan kopolimerleri arasında kalan boşluklardan veya yüzeyde SEM ile görülemeyen defolardan tuz kaçıışı gerçekleşmiş olabilir. Klorlama sonrası akı değişim oranları incelendiğinde en az değişim %22 ile EnTFC\_4 membranında görülürken en çok değişim %64 ile referans membranda görülmüştür. Klorlama sonrası tuz tutma oranındaki en düşük azalma %2,65 oranı ile EnTFC\_6'da görülmüştür. Tuz tutma oranı azalmasında genel bir korelasyon olmamasına karşı

referans membrana kıyasla (%6,83 azalma) klorlama direncinin arttığı söylenebilir. Konfokal mikroskop görüntüleri, biyolojik tıkanma akı azalma oranları ve biyotıkanma testi sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde membranlara antibiyotıkanma özelliği kazandırıldığı görülmektedir. Literatürde DMMSA kaplanan RO membranları ve DMMSA içerikli UF membranlarının [196–198] ve AA veya AA kopolimerleri ile kaplanan TFC membranlarının [199–201] antibiyotıkanma özellikleri bilinmekteydi. Bu çalışmada da benzer şekilde antibiyotıkanma özelliklerinde iyileşmeler görülmüştür.



## **6. GENEL DEĞERLENDİRME, SONUÇ VE ÖNERİLER**

Bu tez çalışması kapsamında ülkemizde yapılan membran otopsislerinin sonuçları bütüncül bir şekilde değerlendirilmiş, gözlemlenen ve kategorize edilen problemlerden yola çıkarak, literatür ile de bağlantılı şekilde yenilikçi aktif tabaka içeren membranların geliştirilmesi yönünde hedefler belirlenmiştir. Ters osmoz membranını geliştirebilmek için gerekli olan destek tabakası da bu tez kapsamında pilot ölçekli olarak üretilmiş ve üretimle ilgili gözlemler ve veriler sunulmuştur. Doğru destek tabakasının üretimi sonrası aktif tabaka üretimine geçilmiştir. Arayüzey polimerizasyonu yöntemi ile serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ilk defa simultane olarak kullanılıp zwitteriyonik segmentler içeren entegre poliamid aktif tabakalar geliştirilmiştir. Bu bölümde, önceki bölümlerde verilen deney ve analiz sonuçlarının genel değerlendirmeleri paylaşılmıştır.

### **6.1 Membran otopsi sonuçlarının genel değerlendirmesi**

Otopsi uygulanan tüm membranların sonuçları bütüncül bir şekilde ele alınıp değerlendirilmiş ve ortak sonuçlar ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Ülkemizde yapılan otopsi çalışmalarında, membran yüzeyinde bulunan kirletici elementler incelendiğinde toplam kirleticilerin %40 civarını silisyumun oluşturduğu görülmüştür. Silisyum ciddi anlamda problem yaratan bir kirleticidir ve gerekli önlem alınmazsa çok kısa sürede membranın ömrünü doldurmasına sebebiyet verebilir. Ülkemizde otopsiye genelde ömrünü dolduran membranlar gönderildiği için en çok karşılaşılan kirleticinin silisyum olması normaldir. Çünkü silisyum kirlenmesi kimyasal yıkamayla giderilebilir değildir ve kesin bir şekilde membranın ömrünü doldurmasına sebebiyet verir. Silisyumu takip eden elementler %14, %12 ve %8 oranları ile alüminyum, demir ve kalsiyum olmuştur. Alüminyum genelde silika ile alüminyum silikatlar halinde çökelmektedir. Silisyumdan sonra alüminyum ve demirin ciddi oranda çıkması yine silisyum ile bağlantılı olabilir. Özellikle kalsiyum ve demir çökelekleri uygun antiskalant kullanımı ile engellenebilmektedir. Silika çökmesi ise uygun proses şartları ve pH ayarı ile engellenebilir. Tüm bu genel görülenlerin yanında

bazı otopsilerde mangan kirliliği, biyotıkanma gibi özel kirlenici durumları da görülmüştür. Bu sebeple ters osmoz sistemlerinin tasarımları yapılırken giriş su kalitesi özellikle incelenmeli ve hem tasarımlarda hem de ön arıtma seçiminde dikkate alınmalıdır.

Yapılan otopsilerde uygulanan 10 farklı fujiwara testinden 6 tanesi pozitif çıkmıştır. Yani otopsi için gelen membranlarda %60 oranında oksitlenme görüldüğü söylenebilir. Membran yüzeyi oksitlenmesinin en bilinen sebebi suda bulunan serbest aktif klor iyonlarının poliamid aktif tabakayı oksitlemesidir. Bunun yanında yüksek oranda demir içeriği ve brom varlığı da oksitlenmeyi sağlayabilir. Ancak genelde arıtma sistemine beslenen su içerisinde aktif klor varsa bu sonucu doğurabilir. Bu durumu önlemek için arıtma sistemi girişinde aktif klor SMBS ile inhibe edilmelidir. SMBS dozlanmasına rağmen bu sonuç görülüyorsa dozlamada veya ORP probunda problem olması muhtemeldir. Eğer bu sistemlerde arıza yoksa brom içeriğinden şüphelenilebilir.

Ülkemizde yapılan otopsilerde özel uygulamalar haricinde ağırlıklı olarak biyotıkanma problemi görülmemiştir ancak bazı membranların yüzeyinde organik kirlenicilere, karbonhidrat ve protein varlığına rastlanmıştır. Ters osmoz membranları öncesi her ne kadar ön arıtma yapılsa ve organik kirlilik beklenmese de çözünür mikrobiyal maddeler ve doğal organik maddeler UF filtreyi aştıktan sonra membran yüzeyinde birikebilmektedir. Bazen bakteriler veya tek hücreli canlılar membran filtreyi membran üzerinde bulunabilen iğne deliği diye tabir edilen defolardan geçerek aşabilmekte ve ters osmoz membranı üzerinde birikebilmektedir.

Otopsi için gelen 2 adet membran modülünde basınç düşmesi kaynaklı kırıklar gözlemlenmiştir. Kirleniciler membran üzerinde biriktikçe ekstra bir bariyer tabakası oluşturmakta ve istenilen akının sağlanabilmesi için daha yüksek sürücü basıncı gerekmesine yol açmaktadır. Genelde tesisi işleten operatörler su akısını arttırmak için doğrudan basıncı arttırmaktadırlar. Ancak bu her zaman için doğru bir yaklaşım değildir. Eğer etkin kimyasal yıkama yapılmazsa, artan basınç ile beraber kirlenici tabaka sıkışarak giderilemez hale gelir. Bu kirlenici tabakalar ise çapraz akışa olan direncin artışına sebebiyet vermektedir. Artan direnç basınç düşmelerine sebep vererek basınç kabının giriş ve çıkışı arasında bir basınç farkı oluşturmaktadır. Bu basınç düşmesi membran modülü tarafından absorbe edilip membran modülü üzerinde eksenel bir basınç kuvvetine çevrilmektedir. Basınç düşmesi yeterince yüksek olursa

membran modülünü kırarak zarar verir. Üreticiler kataloglarında giriş çıkış arasındaki maksimum basınç düşüşü miktarını vermektedirler. Bu değerlere dikkat edilerek tesisin işletilmesi gerekmektedir.

Ülkemizde yapılan otopsi analizlerinin sonuçları değerlendirildiğinde daha iyi bir ters osmoz prosesi için 3 farklı iyileştirme yoluna ihtiyaç duyulduğu ortaya çıkmaktadır. Bunlar;

- Sistem tasarımının iyi yapılması, ham su kalitesinin detaylı olarak dikkate alınması ve buna bağlı olarak ön arıtmanın doğru seçilmesi
- Tesisi işleten teknisyen veya mühendislerin prosesi iyi bilmesi, sistemin yaşayan canlı sistemler olduğunu anlaması ve doğru zamanda doğru müdahaleyi yapabilmesi
- Daha gelişmiş özellikli membranların, modüllerin, proses kimyasallarının veya proses ekipmanlarının geliştirilmesi

şeklinde. Bu doktora çalışması kapsamında ülkemizde ters osmoz membran proseslerinde yaşanan bu problemler ve literatürde görülen yaygın problemler göz önüne alınarak daha gelişmiş özellikli membranların ve yenilikçi aktif tabakaların geliştirilmesine karar verilmiştir.

## **6.2 Ters Osmoz Membranlarının PSf Destek Tabakalarının Pilot Ölçekli Olarak Üretilmesi Sonuçlarının Genel Değerlendirmesi**

İnce film kompozit membranlarda aktif tabakaya destek olarak polisülfon (PSf) membranları kullanılmaktadır. Tuz tutma ve performans parametreleri temel olarak aktif tabakaya bağlı olsa da destek membranlarının da akı, tuz tutma, morfoloji ve basınç dayanımı üzerinde önemli etkileri vardır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda 20 nm ve daha düşük por çaplı süngerimsi yapıda membranların pilot ölçekli olarak üretimi amaçlanmıştır.

Polisülfon destek tabakası üretimi üzerine literatürde laboratuvar ölçekli pek çok çalışma olsa dahi pilot ölçekli membran üretimi üzerine bir çalışma bulunmamaktadır ve bu çalışma ince kompozit film membranlarda destek tabakası olarak kullanılan asimetric membranların pilot ölçekli üretimine dair detaylı bir bakış sunmaktadır. Bu çalışmada bulunan en temel sonuç lab ölçekli üretim ile pilot ölçekli üretim arasında

bulunan farklar olmuştur. Lab ölçekteki şartlar ve ortam her zaman pilot ölçekli için uygulanabilir ve geçerli değildir. Yapılan çalışmalarda membran yapısını etkileyen çeşitli parametrelerin pilot ölçekte bir arada görüldüğü ve kompleks bir etki oluşturduğu ortaya konulmuştur. Yapılan bu çalışmada artan koagülasyon banyosu sıcaklığının banyo çevresindeki nemi arttırdığı ve bu nemin membran yapısını etkilediği ortaya çıkarılmıştır. Yani daha fazla su molekülü polimer filmi ile temas etmekte ve oluşan nihai membran yapısını etkilemektedir. Normalde lab ölçekli çalışmalarda, soğuk çöktürme banyolarında daha yavaş faz dönüşümü ve süngerimsi bir yapı beklenmektedir. Ancak pilot ölçekli çalışmalarda tam tersi şekilde sıcaklık arttıkça süngerimsi yapının arttığı ve por çaplarının büyüdüğü görülmüştür. Çünkü çöktürme banyosuna girene kadar su buharı sebebiyle yüzeyde oluşan ince film faz dönüşümü hızını yavaşlatmaktadır. Koagülasyon banyosu sıcaklığının yanında çekme hızı ve çözelti içeriği de membranın özellikleri üzerinde etki göstermiştir. PVP konsantrasyonu azaldıkça çözeltinin viskozitesi de azalmakta ve faz dönüşümü hızı artmakta, böylece daha düşük yüzey por çaplı membranlar oluşmaktadır. Çekme hızı yavaşladıkça dökümü yapılan çözeltinin üzerinden buharlaşan solvent miktarı artmakta ve oluşan jelimsi tabaka faz dönüşümü hızını yavaşlatarak daha süngerimsi yapıların oluşmasına sebep olmaktadır. Toplamda 11 membran üretim denemesi yapılırken bunlardan 9 tanesinde kullanılabilir şekilde gözenek görülmüştür. Çok farklı morfolojide ve gözenek çapında membran üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Pilot ölçekli membran üretimi, farklı parametrelerin kombine etki sunmasından dolayı daha özel prosesler olarak değerlendirilmelidir.

### **6.3 Entegre Polimer Yapılı yenilikçi Aktif Tabaka Üretilmesi Sonuçlarının Değerlendirmesi**

Hem literatürde karşılaşılan eksiklikler hem de ülkemizde yapılan membran otopsis sonuçları incelendiğinde aktif klor ve biyotokanma direnci yüksek membranların geliştirilmesi konusunda çalışmalar yapılmasına karar verilmiştir. Bu kapsamda zwitteriyonik segment içeren kopolimerler, poliamid aktif tabakalara ilave edilmeye çalışılmıştır. Zwitteriyonik segment içeren kopolimerlerin ise aktif klor direncinin yüksek, organik eğiliminin düşük olmasına karşın tek başlarına aktif tabaka olarak kullanılamaması gibi dezavantajları vardır. İşte bu iki farklı polimerik ağ yapısının birbirine entegre edilmesiyle yeni bir aktif tabaka oluşturulmuştur. Ayrıca poliamid



matriks arayüzey polimerizasyonu ile oluşturulurken, zwitteriyonik segment içeren kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu ile oluşturulmuştur. Bu iki polimerizasyon tekniği ilk defa simultane olarak bir arada denenmiştir ve başarılı olunmuştur.

FTIR sonuçları, SEM görüntüleri ve EDS spektrumları incelendiğinde aktif tabakaların başarılı bir şekilde oluşturulduğu anlaşılmaktadır. Entegre TFC membranların temas açısı değerleri ilave maddelerle referans maddelere göre düşmüştür. Ayrıca yüzey yüklerinin de referans maddelere göre düşük olduğu ve AA ilavesinden ziyade DMMSA ilavesinin negatif yüzey oluşturulmasına daha fazla katkısı olduğu görülmüştür. Ancak bu maddelerin ilavesi hem tuz tutma oranlarını hem de su akılarını düşürmüştür. SEM kesit görüntüleri incelendiğinde PA tabaka içerisine ekstra malzeme eklendikçe aktif tabakanın kalınlığı artmıştır. Aktif tabakanın kalınlığının artmış olmasının suyun geçişine karşı gösterdiği direnci de arttırdığı ve böylece akıların düştüğü söylenebilir. Aslında artan aktif tabaka kalınlığı ile tuz tutmanında artması beklenmesine rağmen tuz tutma oranı tam tersi şekilde düşmüştür. Poliamid ve zwitteriyonik silan kopolimerleri arasında kalan boşluklardan veya yüzeyde SEM ile görülemeyen defolardan tuz kaçıışı gerçekleşmiş olabilir. Klorlama sonrası akı değişim oranları incelendiğinde en az değişim referans membranlarda görülürken en çok değişim %64 ile referans membranda görülmüştür. Klorlama sonrası tuz tutma oranı azalmasında ve akı artışında genel bir korelasyon olmamasına karşı referans membrana kıyasla klorlama direncinin arttığı söylenebilir. Konfokal mikroskop görüntüleri, biyolojik tıkanma akı azalma oranları ve biyotıkanma testi sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde membranlara antibiyotıkanma özelliği kazandırıldığı görülmektedir.

Özet olarak, arayüzey polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu ilk defa simultane olarak başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Hem DMMSA'nın hem de AA'nın antibiyotıkanma özellikleri membrana kazandırılırken hem de aktif klor karşı direnci yükseltilmiştir. Ancak tüm bu olumlu gelişmelerin yanında tuz tutma ve akı oranlarında düşüşler görülmüştür. Bu doktora çalışması yeni bir metoda kapı açmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda yeni malzeme ve farklı koşullar ile bu metodun iyileştirilebileceği düşünülmektedir. Tuz tutma oranları yükseltilemese dahi su akısı miktarında yapılacak iyileştirmeler ile aktif klor ve biyotıkanma dirençli nanofiltrasyon membranları üretilebileceği düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Koyuncu, I., Topacik, D., Turan, M., Celik, M.S. ve Sarikaya, H.Z.** (2001). Application of the membrane technology to control ammonia in surface water, *Water Science and Technology: Water Supply*, 1, 117–124.
- [2] **Uyak, V., Akdagli, M., Cakmakci, M. ve Koyuncu, I.** (2014). Natural organic matter removal and fouling in a low pressure hybrid membrane systems. *The Scientific World Journal*,. vol. 2014, Article ID 893203, 11 sayfa, 2014.
- [3] **Koyuncu, I., Wiesner, M.R., Bele, C., Coriton, G., Djafer, M. ve Cavard, J.** (2006). Bench-scale assessment of pretreatment to reduce fouling of salt-rejecting membranes, *Desalination*, 197, 94-105
- [4] **Pontié, M., Rapenne, S., Thekkedath, A., Duchesne, J., Jacquemet, V. ve Leparç, J.** (2005). Tools for membrane autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: A review, *Desalination*, 181, 75–90.
- [5] **Chesters, S.P., Pena, N., Gallego, S., Fazel, M., Armstrong, M.W. ve Vigo, F. del.** (2011). Results From 99 Seawater RO Membrane Autopsies, *IDA World Congress*, Perth, Avustralya : 4-7 Eylül.
- [6] **Darton, E.G. ve Fazell, M.** (2001.) A Statistical Review of 150 Membrane Autopsies, *62nd Annual International Water Conference*, Pittsburgh, A.B.D. : 21-25 Ekim.
- [7] **Dudley, L.Y. ve Darton, E.G.** (1996). Membrane autopsy — a case study, *Desalination*, 105, 135–141.
- [8] **Darton, T., Annunziata, U., del Vigo Pisano, F. ve Gallego, S.** (2004). Membrane autopsy helps to provide solutions to operational problems, *Desalination*, 167, 239–45.
- [9] **Boubakri, A. ve Bouguecha, S.** (2008). Diagnostic and membrane autopsy of Djerba Island desalination station, *Desalination*, 220, 403–411.
- [10] **Fernandez-Álvarez, G., Garralón, G., Plaza, F., Garralón, A., Pérez, J. ve Gómez, M.A.** (2010). Autopsy of SWRO membranes from desalination plant in Ceuta after 8 years in operation, *Desalination*, 263, 264–270.
- [11] **Butt, F.H., Rahman, F. ve Baduruthamal, U.** (1997). Characterization of foulants by autopsy of RO desalination membranes, *Desalination*, 114, 51–64.
- [12] **Discart, V., Bilad, M.R., Van Nevel, S., Boon, N., Cromphout, J. ve Vankelecom, I.F.J.** (2014). Role of transparent exopolymer particles on membrane fouling in a full-scale ultrafiltration plant: Feed parameter analysis and membrane autopsy, *Bioresource Technology*, 173, 67–74.

- [13] **Lee, M. ve Kim, J.** (2012). Analysis of local fouling in a pilot-scale submerged hollow-fiber membrane system for drinking water treatment by membrane autopsy, *Sep. Purif. Technol.*, 95, 227–234.
- [14] **Kim, J., Di Giano, F.A. ve Reardon, R.D.** (2008). Autopsy of high-pressure membranes to compare effectiveness of MF and UF pretreatment in water reclamation, *Water Research*, 42, 697–706.
- [15] **Zarebska, A., Nieto, D.R., Christensen, K.V. ve Norddahl, B.** (2014). Ammonia recovery from agricultural wastes by membrane distillation: Fouling characterization and mechanism, *Water Research*, 56, 1–10.
- [16] **Demir, I., Koyuncu, I., Guclu, S., Yildiz, S., Balahorli, V., ..... Sengur-Tasdemir, R.** (2015). An Autopsy of Nanofiltration Membrane Used for Landfill Leachate Treatment. *Scientific World Journal*, volume 2015, Article ID 850530, 8 sayfa
- [17] **Cheryan, M.** (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic, Lancaster, PA.
- [18] **Loeb, G.S. ve Sourirajan, S.** (1968). Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, *Adv Chem Ser*, 38, 117.
- [19] **Guillotin, M., Lemoyne, C., Noel, C. ve Monnerie, L.** (1977). Physicochemical processes occurring during formation of cellulose diacetate membranes - research of criteria for optimizing membrane performance - 4. Cellulose diacetate-acetone-organic additive casting solutions, *Desalination*, 21, 165.
- [20] **Koenhen, D.M., Mulder, M.H. V. ve Smolders, C.A.** (1977). Phase separation phenomena during formation of asymmetric membranes, *J Appl Polym Sci*, 21, 199.
- [21] **Mulder, M.** (2003). *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Hollanda
- [22] **Cabasso, I., Klein, E. ve Smith, J.K.** (1976). Polysulfone hollow fibers. 1. Spinning and properties, *J Appl Polym Sci*, 20, 2377.
- [23] **Cabasso, I., Klein, E. ve Smith, J.K.** (1977). Polysulfone hollow fibers. 2. Morphology, *J Appl Polym Sci*, 21, 165.
- [24] **Ghosh, A.K., Jeong, B.H., Huang, X. ve Hoek, E.M.V.** (2008). Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties, *J. Membrane Sci.*, 311, 34-45.
- [25] **Strathmann, H. ve Kock, K.** (1977). The formation mechanism of phase inversion membranes, *Desalination*, 21, 241-255.
- [26] **Wijmans, J.G., Kant, J., Mulder, M.H. V ve Smolders, C.A.** (1985). Phase separation phenomena in solutions of polysulfone in mixtures of a solvent and a nonsolvent: relationship with membrane formation, *Polymer*, 26 (10), 1539-1545.
- [27] **Smolders, C.A., Reuvers, A.J., Boom, R.M. ve Wienk, I.M.** (1992). Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids, *J. Membrane Sci.*, 73 (2-3), 259-275.

- [28] **Strathmann, H., Kock, K., Amar, P. ve Baker, R.W.** (1975). The formation mechanism of asymmetric membranes, *Desalination*, 16 (2), 179-203.
- [29] **Guillen, G.R., Pan, Y., Li, M. ve Hoek, E.M.V.** (2011). Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (7), 3798–3817.
- [30] **Matz, R.** (1972). The structure of cellulose acetate membranes 1. The development of porous structures in anisotropic membranes, *Desalination*, 10 (1), 1-15.
- [31] **Ray, R.J., Krantz, W.B. ve Sani, R.L.** (1985). Linear stability theory model for finger formation in asymmetric membranes, *J. Membrane Sci.*, 23 (2), 155-182
- [32] **Boom, R.M., Wienk, I.M., van den Boomgaard, T. ve Smolders, C.A.** (1992). Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive, *J. Membrane Sci.*, 73 (2-3), 277-292.
- [33] **Cohen, C., Tanny, G.B. ve Prager, S.** (1979). Diffusion-controlled formation of porous structures in ternary polymer systems, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 17 (3), 477-489.
- [34] **Reuvers, A.J., van den Berg, J.W.A. ve Smolders, C.A.** (1987). Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation, *J. Membrane Sci.*, 34 (1), 45-65.
- [35] **Tsay, C.S. ve Mchugh, A.J.** (1990). Mass transfer modeling of asymmetric membrane formation by phase inversion, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28 (8), 1327-1365.
- [36] **Yilmaz, L. ve McHugh, A.J.** (1986). Analysis of nonsolvent–solvent–polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modeling, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31 (4), 997-1018.
- [37] **Cheng, L. -P, Dwan, A. -H ve Gryte, C.C.** (1995). Membrane formation by isothermal precipitation in polyamide-formic acid-water systems I. Description of membrane morphology, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 33 (2), 211 - 222.
- [38] **Young, T.H., Cheng, L.P., Lin, D.J., Fane, L. ve Chuang, W.Y.** (1999). Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents, *Polymer*, 40 (19), 5315-5323.
- [39] **Li, C.L., Wang, D.M., Deratani, A., Quémener, D., Bouyer, D. ve Lai, J.Y.** (2010). Insight into the preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes by vapor-induced phase separation, *J. Membrane Sci.*, 361 (1-2), 154-166.
- [40] **Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K. ve Purkait, M.K.** (2008). Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive, *J. Membrane Sci.*, 315, 36-47.
- [41] **Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K. ve Purkait, M.K.** (2008). Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties, *J. Membrane Sci.*, 309, 209-221.

- [42] **Zheng, Q.Z., Wang, P. ve Yang, Y.N.** (2006). Rheological and thermodynamic variation in polysulfone solution by PEG introduction and its effect on kinetics of membrane formation via phase-inversion process, *J. Membrane Sci.*, 279, 230-237.
- [43] **Zheng, Q.Z., Wang, P., Yang, Y.N. ve Cui, D.J.** (2006). The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane, *J. Membrane Sci.*, 286, 7-11 .
- [44] **Hou, T. ping, Dong, S. hua ve Zheng, L. ying.** (1991). The study of mechanism of organic additives action in the polysulfone membrane casting solution, *Desalination*, 83, 343-360.
- [45] **Fontyn, M., van 't Riet, K. ve Bijsterbosch, B.H.** (1991). Surface spectroscopic studies of pristine and fouled membranes part 1. Method development and pristine membrane characterization, *Colloids and Surfaces*, 54, 331-347.
- [46] **Barth, C., Gonçalves, M.C., Pires, A.T.N., Roeder, J. ve Wolf, B.A.** (2000). Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: Effects of thermodynamic conditions during formation on their performance, *J Membrane Sci.*, 169 (2), 287-299.
- [47] **Chaturvedi, B.K., Ghosh, A.K., Ramachandhran, V., Trivedi, M.K., Hanra, M.S. ve Misra, B.M.** (2001). Preparation, Characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Desalination*, 133 (1), 31-40.
- [48] **Barzin, J. ve Sadatnia, B.** (2007). Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems, *Polymer*, 48 (6), 1620-1631.
- [49] **Idris, A., Mat Zain, N. ve Noordin, M.Y.** (2007). Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives, *Desalination*, 207 (1-3), 324-339.
- [50] **Li, J.F., Xu, Z.L. ve Yang, H.** (2008). Microporous polyethersulfone membranes prepared under the combined precipitation conditions with non-solvent additives, *Polymers for Advanced Technologies*, 19 (4), 251-257.
- [51] **Rahimpour, A., Madaeni, S.S. ve Mansourpanah, Y.** (2007). High performance polyethersulfone UF membrane for manufacturing spiral wound module: Preparation, morphology, performance, and chemical cleaning, *Polymers for Advanced Technologies*, 18 (5), 403-410.
- [52] **Belfer, S.** (2003). Modification of ultrafiltration polyacrylonitrile membranes by sequential grafting of oppositely charged monomers: pH-dependent behavior of the modified membranes, *Reactive and Functional Polymers*, 54, 155-165.
- [53] **Kim, I.C., Yun, H.G. ve Lee, K.H.** (2002). Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process, *J. Membrane Sci.*, 199 (1-2), 75-84.
- [54] **Scharnagl, N. ve Buschatz, H.** (2001). Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration, *Desalination*, 139, 191-198.

- [55] **Zhu, T., Luo, Y., Lin, Y., Li, Q., Yu, P. ve Zeng, M.** (2010). Study of pervaporation for dehydration of caprolactam through blend NaAlg-poly(vinyl pyrrolidone) membranes on PAN supports, *Sep. Purif. Technol.*, 74 (2), 242-252 .
- [56] **Reddy, A.V.R. ve Patel, H.R.** (2008). Chemically treated polyethersulfone/polyacrylonitrile blend ultrafiltration membranes for better fouling resistance, *Desalination*, 221, 318-323.
- [57] **Nouzaki, K., Nagata, M., Arai, J., Idemoto, Y., Koura, N., .... Haraya, K.,** (2002). Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment, *Desalination*, 144, 53-59.
- [58] **Elguera, A.M., Nunez, A. ve Nishida, M.** (1999). Experimental test of TOYOBO membranes for seawater desalination at Las Palmas, Spain. *Desalination*, 125, 55-64.
- [59] **Yoo, S.H., Kim, J.H., Jho, J.Y., Won, J. ve Kang, Y.S.** (2004). Influence of the addition of PVP on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes: Effect of PVP molecular weight, *J. Membrane Sci.*, 236, 203-207.
- [60] **Zuo, D., Xu, Y., Xu, W. and Zou, H.** (2008). The Influence Of PEG Molecular Weight on Morphologies and Properties Of PVDF Asymmetric Membranes, *Chinese Journal of Polymer Science*, 26 (4), 405-414.
- [61] **Mosqueda-Jimenez, D.B., Narbaitz, R.M., Matsuura, T., Chowdhury, G., Pleizier, G. ve Santerre, J.P.** (2004). Influence of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes. *J. Membrane Sci.*, 231, 209-224.
- [62] **Yong, S.K., Hyo, J.K. ve Un, Y.K.** (1987). Asymmetric membrane formation via immersion precipitation method. I. Kinetic effect, *J. Membrane Sci.*, 60, 219-232 .
- [63] **Chun, K.Y., Jang, S.H., Kim, H.S., Kim, Y.W., Han, H.S. ve Joe, Y. II.** (2000). Effects of solvent on the pore formation in asymmetric 6FDA-4,4'ODA polyimide membrane: Terms of thermodynamics, precipitation kinetics, and physical factors, *J. Membrane Sci.*, 169 (2), 197-214.
- [64] **Sukitpaneent, P. ve Chung, T.S.** (2009). Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology, *J. Membrane Sci.*, 340, 195-205.
- [65] **Oh, S.J., Kim, N. ve Lee, Y.T.** (2009). Preparation and characterization of PVDF/TiO<sub>2</sub> organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement, *J. Membrane Science*, 345, 13-20.
- [66] **Wienk, I.M., Boom, R.M., Beerlage, M.A.M., Bulte, A.M.W., Smolders, C.A. ve Strathmann, H.** (1996). Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers, *J. Membrane Sci.*, 113 (2), 361-371.
- [67] **Wan, L.S., Xu, Z.K. ve Wang, Z.G.** (2006). Leaching of PVP from polyacrylonitrile/PVP blending membranes: A comparative study of

asymmetric and dense membranes, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 44 (10), 1490-1498.

- [68] **Jung, B., Joon, K.Y., Kim, B. ve Rhee, H.W.** (2004). Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes, *J. Membrane Sci.*, 243, 45-57.
- [69] **Kim, J.H. ve Lee, K.H.** (1998). Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion, *J. Membrane Sci.*, 138, 153-163.
- [70] **Shieh, J.J., Chung, T.S., Wang, R., Srinivasan, M.P. ve Paul, D.R.** (2001). Gas separation performance of poly(4-vinylpyridine)/polyetherimide composite hollow fibers. *J. Membrane Sci.*, 182, 111-123.
- [71] **Kim, I.C. ve Lee, K.H.** (2004). Effect of poly(ethylene glycol) 200 on the formation of a polyetherimide asymmetric membrane and its performance in aqueous solvent mixture permeation. *J. Membrane Sci.*, 230, 183-188.
- [72] **Liu, Y., Koops, G.H. ve Strathmann, H.** (2003). Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution. *J. Membrane Sci.*, 223, 187-199.
- [73] **Han, M.J.** (1999). Effect of propionic acid in the casting solution on the characteristics of phase inversion polysulfone membranes, *Desalination*, 121, 31-39.
- [74] **Lin, F.C., Wang, D.M., Lai, C.L. ve Lai, J.Y.** (1997). Effect of surfactants on the structure of PMMA membranes, *J. Membrane Sci.*, 123 (2), 281-291.
- [75] **Lai, J.Y., Lin, F.C., Wu, T.T. ve Wang, D.M.** (1999). On the formation of macrovoids in PMMA membranes, *J. Membrane Sci.*, 155 (1), 31-43.
- [76] **Wang, D.M., Lin, F.C., Wu, T.T. ve Lai, J.Y.** (1998). Formation mechanism of the macrovoids induced by surfactant additives, *J. Membrane Sci.*, 142, 191-204.
- [77] **Kim, I.C., Lee, K.H. ve Tak, T.M.** (2001). Preparation and characterization of integrally skinned uncharged polyetherimide asymmetric nanofiltration membrane, *J. Membrane Sci.*, 183 (2), 235-247.
- [78] **Chen, S.H., Liou, R.M., Lai, J.Y. ve Lai, C.L.** (2007). Effect of the polarity of additional solvent on membrane formation in polysulfone/N-methyl-2-pyrrolidone/water ternary system, *European Polymer Journal*, 43 (9), 3997-4007.
- [79] **Alexandre, M. ve Dubois, P.** (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 28, 1-63.
- [80] **Wiesner, R. ve Bottero, J..** (2007). *Environmental Nanotechnology Applications and Impacts of Nanomaterials*. *Environmental Nanotechnology*, Londra, McGraw-Hill Publishing.



- [81] **Fried, J.R.** (2001) *Polymer Science & Technology*. Prentice Hall., <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e3181c5e4fb>
- [82] **Jia, M., Peinemann, K.V. ve Behling, R.D.** (1991). Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation, *J. Membrane Sci.*, 57 (2-3), 289-292.
- [83] **Tsai, H.A., Li, L.D., Lee, K.R., Wang, Y.C., Li, C.L., Huang, J., Lai, J.Y.** (2000). Effect of surfactant addition on the morphology and pervaporation performance of asymmetric polysulfone membranes, *J. Membrane Sci.*, 176 (1), 97-103.
- [84] **Einav, R., Harussi, K. and Perry, D.** (2003). The footprint of the desalination processes on the environment, *Desalination*, 152, 141-154.
- [85] **Xu, G.R., Wang, J.N. ve Li, C.J.** (2013). Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations, *Desalination*, 328, 83-100.
- [86] **Maruf, S.H., Ahn, D.U., Pellegrino, J., Killgore, J.P., Greenberg, A.R. ve Ding, Y.** (2012). Correlation between barrier layer Tg and a thin-film composite polyamide membrane's performance: Effect of chlorine treatment, *J. Membrane Sci.*, 405-406, 167-175.
- [87] **Ismail, A.F., Padaki, M., Hilal, N., Matsuura, T. ve Lau, W.J.** (2015). Thin film composite membrane - Recent development and future potential, *Desalination*, 356, 140-148.
- [88] **Rangarajan, R., Desai, N. V., Daga, S.L., Joshi, S. V., Prakash Rao, A., ..... Reddy, A.V.R.** (2011). Thin film composite reverse osmosis membrane development and scale up at CSMCRI, Bhavnagar, *Desalination*, 282, 68-77.
- [89] **Kong, C., koushima, A., Kamada, T., Shintani, T., Kanezashi, M., Yoshioka, T. ve Tsuru, T.** (2011). Enhanced performance of inorganic-polyamide nanocomposite membranes prepared by metal-alkoxide-assisted interfacial polymerization, *J. Membrane Sci.*, 366, 382-388.
- [90] **Lau, W.J., Ismail, A.F., Misdan, N. ve Kassim, M.A.** (2012). A recent progress in thin film composite membrane: A review, *Desalination*, 287, 190-199.
- [91] **Saqib, J. ve Aljundi, I.H.** (2016). Membrane fouling and modification using surface treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolytes: State-of-the-art review. *J. Water Process Eng*, 11, 68-87.
- [92] **Zou, L., Vidalis, I., Steele, D., Michelmore, A., Low, S.P. ve Verberk, J.Q.J.C.** (2011). Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling. *J. Membrane Sci.*, 369, 420-428.
- [93] **Nikolaeva, D., Langner, C., Ghanem, A., Rehim, M.A., Voit, B. ve Meier-Haack, J.** (2015). Hydrogel surface modification of reverse osmosis membranes, *J. Membrane Sci.*, 369, 420-428.
- [94] **Li, F., Ye, J., Yang, L., Deng, C., Tian, Q. ve Yang, B.** (2015). Surface modification of ultrafiltration membranes by grafting glycine-

functionalized PVA based on polydopamine coatings. *Applied Surface Science*, 345, 301-309.

- [95] **Saeki, D., Tanimoto, T. ve Matsuyama, H.** (2014). Anti-biofouling of polyamide reverse osmosis membranes using phosphorylcholine polymer grafted by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Desalination*, 350, 21-27.
- [96] **Zhao, Y., Zhang, Z., Dai, L., Mao, H. ve Zhang, S.** (2017). Enhanced both water flux and salt rejection of reverse osmosis membrane through combining isophthaloyl dichloride with biphenyl tetraacyl chloride as organic phase monomer for seawater desalination, *J. Membrane Sci.*, 522, 175-182.
- [97] **Lee, T.H., Lee, M.Y., Lee, H.D., Roh, J.S., Kim, H.W. ve Park, H.B.** (2017). Highly porous carbon nanotube/polysulfone nanocomposite supports for high-flux polyamide reverse osmosis membranes, *J. Membrane Sci.*, 539, 441-450.
- [98] **Liu, Y., Su, Y., Cao, J., Guan, J., Xu, L., ..... Jiang, Z.** (2017). Synergy of the mechanical, antifouling and permeation properties of a carbon nanotube nanohybrid membrane for efficient oil/water separation, *Nanoscale*, 9, 7508-7518.
- [99] **Farahbaksh, J., Delnavaz, M. ve Vatanpour, V.** (2017). Investigation of raw and oxidized multiwalled carbon nanotubes in fabrication of reverse osmosis polyamide membranes for improvement in desalination and antifouling properties, *Desalination*, 410, 1-9.
- [100] **Vatanpour, V. ve Zoqi, N.** (2017). Surface modification of commercial seawater reverse osmosis membranes by grafting of hydrophilic monomer blended with carboxylated multiwalled carbon nanotubes, *Applied Surface Science*, 396, 1478-1489.
- [101] **Zhao, H., Qiu, S., Wu, L., Zhang, L., Chen, H. ve Gao, C.** (2014). Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes, *J. Membrane Sci.*, 450, 249-256.
- [102] **Zeng, G., Ye, Z., He, Y., Yang, X., Ma, J., Shi, H. ve Feng, Z.**, (2017). Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 323, 572-583 .
- [103] **Yu, L., Wang, H., Zhang, Y., Zhang, B. ve Liu, J.** (2016). Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment, *Environ. Sci. Nano.*, 3, 28-44.
- [104] **Luo, C., Zou, Z., Luo, B., Wen, W., Li, H., Liu, M. ve Zhou, C.**, (2016). Enhanced mechanical properties and cytocompatibility of electrospun poly(l-lactide) composite fiber membranes assisted by polydopamine-coated halloysite nanotubes, *Applied Surface Science*, 369, 82-91.
- [105] **Wang, Y., Zhu, J., Dong, G., Zhang, Y., Guo, N. ve Liu, J.** (2015). Sulfonated halloysite nanotubes/polyethersulfone nanocomposite membrane for efficient dye purification, *Sep. Purif. Technol.*, 150, 243-251.

- [106] **Zeng, G., He, Y., Zhan, Y., Zhang, L., Pan, Y., Zhang, C. ve Yu, Z.** (2016). Novel polyvinylidene fluoride nanofiltration membrane blended with functionalized halloysite nanotubes for dye and heavy metal ions removal, *J. Hazard. Mater.*, 317, 60-72.
- [107] **Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W.J., Lai, S.O., Matsuura, T. ve Ismail, A.F.** (2015). Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite (TFN) membranes embedded with halloysite nanotubes (HNTs) for water desalination, *Desalination*, 358, 33-41.
- [108] **Yu, H., Zhang, Y., Sun, X., Liu, J. ve Zhang, H.** (2014). Improving the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of dextran grafted halloysite nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 237, 322-328.
- [109] **Emadzadeh, D., Lau, W.J., Rahbari-Sisakht, M., Daneshfar, A., Ghanbari ..... Ismail, A.F.** (2015). A novel thin film nanocomposite reverse osmosis membrane with superior anti-organic fouling affinity for water desalination, *Desalination*, 368, 106-113.
- [110] **Gol, R.M., Bera, A., Banjo, S., Ganguly, B. ve Jewrajka, S.K.** (2014). Effect of amine spacer of PEG on the properties, performance and antifouling behavior of poly(piperazineamide) thin film composite nanofiltration membranes prepared by in situ PEGylation approach, *J. Membrane Sci.*, 472, 154-166.
- [111] **Zhang, S., Qiu, G., Ting, Y.P. ve Chung, T.S.** (2013). Silver-PEGylated dendrimer nanocomposite coating for anti-fouling thin film composite membranes for water treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 207-214.
- [112] **Park, S.H., Ko, Y.S., Park, S.J., Lee, J.S., Cho, J., ..... Lee, J.H.** (2016). Immobilization of silver nanoparticle-decorated silica particles on polyamide thin film composite membranes for antibacterial properties, *J. Membrane Sci.*, 499, 80-91.
- [113] **Ben-Sasson, M., Zodrow, K.R., Genggeng, Q., Kang, Y., Giannelis, E.P. ve Elimelech, M.** (2014). Surface functionalization of thin-film composite membranes with copper nanoparticles for antimicrobial surface properties, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (1), 384-393.
- [114] **Lai, G.S., Lau, W.J., Goh, P.S., Ismail, A.F., Yusof, N. ve Tan, Y.H.** (2016). Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane for enhanced salt removal performance, *Desalination*, 387, 14-24.
- [115] **Tiraferri, A., Vecitis, C.D. ve Elimelech, M.** (2011). Covalent binding of single-walled carbon nanotubes to polyamide membranes for antimicrobial surface properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (8), 2869-2877.
- [116] **Dong, H., Wu, L., Zhang, L., Chen, H. ve Gao, C.** (2015). Clay nanosheets as charged filler materials for high-performance and fouling-resistant thin film nanocomposite membranes, *J. Membrane Sci.*, 494, 92-103.

- [117] **Bengani, P., Kou, Y. ve Asatekin, A.** (2015). Zwitterionic copolymer self-assembly for fouling resistant, high flux membranes with size-based small molecule selectivity, *J. Membrane Sci.*, 493, 755-765.
- [118] **Shafi, H.Z., Khan, Z., Yang, R. ve Gleason, K.K.** (2015). Surface modification of reverse osmosis membranes with zwitterionic coating for improved resistance to fouling, *Desalination*, 362, 93-103.
- [119] **Li, Q., Bi, Q.Y., Zhou, B. ve Wang, X.L.** (2012). Zwitterionic sulfobetaine-grafted poly(vinylidene fluoride) membrane surface with stably anti-protein-fouling performance via a two-step surface polymerization, *Applied Surface Science*, 258, (10), 4707-4717.
- [120] **Azari, S. ve Zou, L.** (2013). Fouling resistant zwitterionic surface modification of reverse osmosis membranes using amino acid l-cysteine, *Desalination*, 324, 79-86.
- [121] **Verbeke, R., Gómez, V. ve Vankelecom, I.F.J.** (2017). Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes, *Prog. Polym. Sci.*, 72, 1-15
- [122] **Mitrouli, S.T., Karabelas, A.J. ve Isaias, N.P.** (2010). Polyamide active layers of low pressure RO membranes: Data on spatial performance non-uniformity and degradation by hypochlorite solutions, *Desalination*, 260 (1-3), 91-100.
- [123] **Simon, A., Nghiem, L.D., Le-Clech, P., Khan, S.J. ve Drewes, J.E.** (2009). Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes, *J. Membrane Sci.*, 340, 16-25.
- [124] **Cran, M.J., Bigger, S.W. ve Gray, S.R.** (2011). Degradation of polyamide reverse osmosis membranes in the presence of chloramine, *Desalination*, 283, 58-63.
- [125] **Do, V.T., Tang, C.Y., Reinhard, M. ve Leckie, J.O.** (2012). Effects of chlorine exposure conditions on physiochemical properties and performance of a polyamide membrane-mechanisms and implications, *Environ. Sci. Technol.*, 46 (24), 13184–13192.
- [126] **Soice, N.P., Maladono, A.C., Takigawa, D.Y., Norman, A.D., Krantz, W.B. ve Greenberg, A.R.** (2003). Oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes: Studies of molecular model compounds and selected membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (5), 1173-1184.
- [127] **Kearney, L.T. ve Howarter, J.A.** (2014). QCM-based measurement of chlorine-induced polymer degradation kinetics, *Langmuir*, 30 (29), 8923–8930.
- [128] **Donose, B.C., Sukumar, S., Pidou, M., Poussade, Y., Keller, J. ve Gernjak, W.** (2013). Effect of pH on the ageing of reverse osmosis membranes upon exposure to hypochlorite, *Desalination*, 309, 97-105.
- [129] **Ettori, A., Gaudichet-Maurin, E., Schrotter, J.C., Aimar, P. ve Causserand, C.** (2011). Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide

- based membranes exposed to sodium hypochlorite, *J. Membrane Sci.*, 375, 220-230.
- [130] **Kwon, Y.N. ve Leckie, J.O.** (2006). Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes. II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance, *J. Membrane Sci.*, 282, 456-464.
- [131] **Kwon, Y.N., Tang, C.Y. ve Leckie, J.O.** (2006) Change of membrane performance due to chlorination of crosslinked polyamide membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 5895–5902.
- [132] **Kang, G.D., Gao, C.J., Chen, W.D., Jie, X.M., Cao, Y.M. ve Yuan, Q.** (2007). Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane, *J. Membrane Sci.*, 300, 165-171.
- [133] **Kwon, Y.N. ve Leckie, J.O.** (2006). Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes. I. Changes in chemical/morphological properties, *J. Membrane Sci.*, 283, 21-26.
- [134] **Avlonitis, S., Hanbury, W.T. ve Hodgkiess, T.** (1992). Chlorine degradation of aromatic polyamides, *Desalination*, 85 (3), 321-334.
- [135] **Liu, M., Wu, D., Yu, S. ve Gao, C.** (2009). Influence of the polyacyl chloride structure on the reverse osmosis performance, surface properties and chlorine stability of the thin-film composite polyamide membranes, *J. Membrane Sci.*, 326 (1), 204-214.
- [136] **Wu, D., Martin, J., Du, J.R., Zhang, Y., Lawless, D. ve Feng, X.** (2015). Effects of chlorine exposure on nanofiltration performance of polyamide membranes. *J. Membrane Sci.*, 487, 256-270.
- [137] **Xu, J., Wang, Z., Wei, X., Yang, S., Wang, J. ve Wang, S.** (2013). The chlorination process of crosslinked aromatic polyamide reverse osmosis membrane: New insights from the study of self-made membrane, *Desalination*, 313, 145-155.
- [138] **Soice, N.P., Greenberg, A.R., Krantz, W.B. ve Norman, A.D.** (2004). Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendant drop mechanical analysis, *J. Membrane Sci.*, 243, 345-355.
- [139] **Ettori, A., Gaudichet-Maurin, E., Aimar, P. ve Causserand, C.** (2012). Mass transfer properties of chlorinated aromatic polyamide reverse osmosis membranes, *Separation and Purification Technology*, 101, 60-67.
- [140] **Ettori, A., Gaudichet-Maurin, E., Aimar, P. ve Causserand, C.** (2013). Pilot scale study of chlorination-induced transport property changes of a seawater reverse osmosis membrane, *Desalination*, 311, 24-30.
- [141] **Shemer, H. ve Semiat, R.** (2011). Impact of halogen based disinfectants in seawater on polyamide RO membranes, *Desalination*, 273 (1), 179-183.
- [142] **Raaijmakers, M.J.T. ve Benes, N.E.** (2016) Current trends in interfacial polymerization chemistry, *Prog. Polym. Sci.*, 63, 86-142.
- [143] **Glater, J., Hong, S. kwan ve Elimelech, M.** (1994). The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, 95 (3), 325-345.

- [144] **Li, D. ve Wang, H.** (2010). Recent developments in reverse osmosis desalination membranes, *J. Mater. Chem.*, 20, 4551-4566.
- [145] **Geise, G.M., Lee, H.S., Miller, D.J., Freeman, B.D., McGrath, J.E. ve Paul, D.R.** (2010). Water purification by membranes: The role of polymer science, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 48 (15), 1685-1718.
- [146] **Elimelech, M. ve Phillip, W.A.** (2011). The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment. *Science*, 333 (6043), 712-717.
- [147] **Koo, J., Lee, J. ve Jung, Y.** (2008). Chlorine resistant membrane and the mechanism of membrane degradation by chlorine, *Proceedings of the Water Environment Federation 2008* : Şikago, A.B.D. 19-22 Ekim.
- [148] **Kawaguchi, T. ve Tamura, H.** (1984). Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. I. Correlation between chemical structures and chlorine resistance of polyamides, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (11), 3359-3367.
- [149] **Kawaguchi, T. ve Tamura, H.** (1984). Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. II. Preparation of chlorine-resistant polyamide composite membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (11), 3369-3379.
- [150] **Yu, S., Liu, M., Lü, Z., Zhou, Y. ve Gao, C.** (2009). Aromatic-cycloaliphatic polyamide thin-film composite membrane with improved chlorine resistance prepared from m-phenylenediamine-4-methyl and cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride, *J. Membrane Sci.*, 344, 155-164.
- [151] **Shintani, T., Matsuyama, H. ve Kurata, N.** (2007). Development of a chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membrane, *Desalination*, 207, 340-348.
- [152] **Konagaya, S., Kuzumoto, H. ve Watanabe, O.** (2000). New reverse osmosis membrane materials with higher resistance to chlorine, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75 (11), 1357-1364.
- [153] **Hu, D., Xu, Z.L. ve Wei, Y.M.** (2013). A high performance silica-fluoropolyamide nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization, *Sep. Purif. Technol.*, 110, 31-38.
- [154] **Tang, Y.J., Xu, Z.L., Xue, S.M., Wei, Y.M. ve Yang, H.** (2016). A chlorine-tolerant nanofiltration membrane prepared by the mixed diamine monomers of PIP and BHTTM, *J. Membrane Sci.*, 498, 374-384.
- [155] **Park, H.B., Freeman, B.D., Zhang, Z.B., Sankir, M. ve McGrath, J.E.** (2008). Highly chlorine-tolerant polymers for desalination, *Angewandte Chemie - International Edition*, 47 (32), 6019-6024.
- [156] **Paul, M., Park, H.B., Freeman, B.D., Roy, A., McGrath, J.E. ve Riffle, J.S.** (2008) Synthesis and crosslinking of partially disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers as candidates for chlorine resistant reverse osmosis membranes. *Polymer*, 49 (9), 2243-2252.
- [157] **Kim, S.G., Park, S.Y., Chun, J.H., Chun, B.H. ve Kim, S.H.** (2012). Novel thin-film composite membrane for seawater desalination with

sulfonated poly(arylene ether sulfone) containing amino Groups. *Desalin. and Water Treat.*, 43, 230-237.

- [158] **Xie, W., Geise, G.M., Freeman, B.D., Lee, H.S., Byun, G. ve McGrath, J.E.** (2012). Polyamide interfacial composite membranes prepared from m-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine. *J. Membrane Sci.*, 403-404, 152-161.
- [159] **Tang, C.Y., Kwon, Y.N. ve Leckie, J.O.** (2009). Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *Desalination*, 242, 149-167.
- [160] **Tang, C.Y., Kwon, Y.N. ve Leckie, J.O.** (2007). Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes-A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements. *J. Membrane Sci.*, 287 (1), 146-156.
- [161] **Do, V.T., Tang, C.Y., Reinhard, M. ve Leckie, J.O.** (2012). Degradation of polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes by hypochlorite, *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2), 852–859.
- [162] **Ni, L., Meng, J., Li, X. ve Zhang, Y.** (2014). Surface coating on the polyamide TFC RO membrane for chlorine resistance and antifouling performance improvement, *J. Membrane Sci.*, 451, 205-215.
- [163] **Liu, M., Chen, Z., Yu, S., Wu, D. ve Gao, C.** (2011). Thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes with improved acid stability and chlorine resistance by coating N-isopropylacrylamide-co-acrylamide copolymers, *Desalination*, 270, 248-257.
- [164] **Shin, D.H., Kim, N. ve Lee, Y.T.** (2011). Modification to the polyamide TFC RO membranes for improvement of chlorine-resistance, *J. Membrane Sci.*, 376 (1-2), 302-311.
- [165] **Choi, W., Choi, J., Bang, J. and Lee, J.H.** (2013). Layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets on polyamide membranes for durable reverse-osmosis applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (23), 12510–12519.
- [166] **Shao, F., Dong, L., Dong, H., Zhang, Q., Zhao, M., ..... Chen, Y.,** (2017). Graphene oxide modified polyamide reverse osmosis membranes with enhanced chlorine resistance, *J. Membrane Sci.*, 525, 9-17.
- [167] **Kwon, Y.N., Hong, S., Choi, H. ve Tak, T.** (2012). Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement, *J. Membrane Sci.*, 415-416, 192-198.
- [168] **Hu, Y., Lu, K., Yan, F., Shi, Y., Yu, P., ..... Gao, C.,** (2016). Enhancing the performance of aromatic polyamide reverse osmosis membrane by surface modification via covalent attachment of polyvinyl alcohol (PVA), *J. Membrane Sci.*, 501, 209-219.
- [169] **Zhang, T., Zhu, C., Ma, H., Li, R., Dong, B., Liu, Y. ve Shanzong, L.** (2014). Surface modification of APA-TFC membrane with quaternary

ammonium cation and salicylaldehyde to improve performance, *J. Membrane Sci.* 457, 88-94,.

- [170] **Liu, L.F., Cai, Z. Bin, Shen, J.N., Wu, L.X., Hoek, E.M.V. ve Gao, C.J.** (2014) Fabrication and characterization of a novel poly (amide-urethane@imide) TFC reverse osmosis membrane with chlorine-tolerant property, *J. Membrane Sci.*, 469, 397-409.
- [171] **Lin, S., Huang, H., Zeng, Y., Zhang, L. ve Hou, L.** (2016). Facile surface modification by aldehydes to enhance chlorine resistance of polyamide thin film composite membranes, *J. Membrane Sci.*, 518, 40-49.
- [172] **Rana, H.H., Saha, N.K., Jewrajka, S.K. ve Reddy, A.V.R.** (2015). Low fouling and improved chlorine resistant thin film composite reverse osmosis membranes by cerium(IV)/polyvinyl alcohol mediated surface modification, *Desalination*, 357, 93-103.
- [173] **Wei, X., Wang, Z., Zhang, Z., Wang, J. ve Wang, S.** (2010). Surface modification of commercial aromatic polyamide reverse osmosis membranes by graft polymerization of 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, *J. Membrane Sci.*, 351, 222-233.
- [174] **Zhang, Z., Wang, Z., Wang, J. ve Wang, S.** (2013). Enhancing chlorine resistances and anti-biofouling properties of commercial aromatic polyamide reverse osmosis membranes by grafting 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and N,N'-Methylenebis(acrylamide), *Desalination*, 309, 187-196.
- [175] **Liu, M., Chen, Q., Wang, L., Yu, S. ve Gao, C.** (2015). Improving fouling resistance and chlorine stability of aromatic polyamide thin-film composite RO membrane by surface grafting of polyvinyl alcohol (PVA), *Desalination*, 367, 11-20.
- [176] **Xu, J., Wang, Z., Yu, L., Wang, J. ve Wang, S.** (2013). A novel reverse osmosis membrane with regenerable anti-biofouling and chlorine resistant properties, *J. Membrane Sci.*, 435, 80-91.
- [177] **Jeong, B.H., Hoek, E.M. V, Yan, Y., Subramani, A., Huang, X., .... Jawor, A.,** (2007). Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes, *J. Membrane Sci.*, 294, 1-7.
- [178] **Chae, H.R., Lee, J., Lee, C.H., Kim, I.C. ve Park, P.K.** (2015). Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance, *J. Membrane Sci.*, 483, 128-135.
- [179] **Safarpour, M., Khataee, A. ve Vatanpour, V.** (2015). Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> with improved desalination performance, *J. Membrane Sci.*, 489, 43-54
- [180] **Park, S.Y., Kim, S.G., Chun, J.H., Chun, B.H. ve Kim, S.H.** (2012). Fabrication and characterization of the chlorine-tolerant disulfonated poly(arylene ether sulfone)/hyperbranched aromatic polyamide-grafted silica composite reverse osmosis membrane, *Desal. Water Treat.*, 43.



- [181] **Kim, S.G., Hyeon, D.H., Chun, J.H., Chun, B.H. ve Kim, S.H.** (2013). Novel thin nanocomposite RO membranes for chlorine resistance. *Desal. Water Treat.*, 43 (1-3), 221-229.
- [182] **Kucera, J.** (2010). *Reverse Osmosis, Industrial Applications and Processes*. John Wiley&Sons, New Jersey, USA,.
- [183] **Xu, P., Bellona, C. ve Drewes, J.E.** (2010). Fouling of nanofiltration and reverse osmosis membranes during municipal wastewater reclamation: Membrane autopsy results from pilot-scale investigations. *J. Membrane Sci.*, 353, 111-121.
- [184] **Howland, J.L.** (1996). Infrared spectroscopy of biomolecules, *Biochemical Education*, 24 (3), 187-188.
- [185] **Karime, M., Bouguecha, S. ve Hamrouni, B.** (2008) RO membrane autopsy of Zarzis brackish water desalination plant, *Desalination*, 220, 258–66.
- [186] **Lee, J., Wang, R. ve Bae, T.H.** (2018). High-performance reverse osmosis membranes fabricated on highly porous microstructured supports, *Desalination*, 436, 48-55.
- [187] **Xu, J., Yan, H., Zhang, Y., Pan, G. ve Liu, Y.** (2017). The morphology of fully-aromatic polyamide separation layer and its relationship with separation performance of TFC membranes, *J. Membrane Sci.*, 541, 174-188.
- [188] **Sharabati, J.A.D., Guclu, S., Erkoc-Ilter, S., Koseoglu-Imer, D.Y., ..... Koyuncu, I.** (2019). Interfacially polymerized thin-film composite membranes: Impact of support layer pore size on active layer polymerization and seawater desalination performance, *Sep. Purif. Technol.* 212, 438-448.
- [189] **Zhang, Q., Zhang, Z., Dai, L., Wang, H., Li, S. ve Zhang, S.** (2017). Novel insights into the interplay between support and active layer in the thin film composite polyamide membranes, *J. Membrane Sci.*, 537, 372-383.
- [190] **Sengur, R., de Lannoy, C.-F., Turken, T., Wiesner, M. ve Koyuncu, I.** (2015). Fabrication and characterization of hydroxylated and carboxylated multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone (PES) nanocomposite hollow fiber membranes, *Desalination*, 359, 123-140.
- [191] **Han, M.J., Bummer, P.M., Jay, M. ve Bhattacharyya, D.** (1995). Phase transitions of polysulfone solution during coagulation, *Polymer*, 34 (24), 4711-4714.
- [192] **Kimmerle, K. ve Strathmann, H.** (1990). Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes, *Desalination*, 79 (2-3), 283-302.
- [193] **Lai, J.Y., Lin, F.C., Wang, C.C. ve Wang, D.M.** (1996). Effect of nonsolvent additives on the porosity and morphology of asymmetric TPX membranes, *J. Membrane Sci.*, 118, 49-61.
- [194] **Baker, R.W.** (2012). *Membrane Technology and Applications (Book)*. [https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(96\)90133-0](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(96)90133-0)

- [195] **Saffarimiandoab, F.** (2017). *Analyzing organic fouling and biofouling on zwitterionic modified reverse osmosis membrane.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [196] **Liu, P., Huang, T., Liu, P., Shi, S., Chen, Q., Li, L., Shen, J.,** (2016). Zwitterionic modification of polyurethane membranes for enhancing the anti-fouling property, *Journal of Colloid and Interface Science*, 480, 91-101.
- [197] **Wang, T., Wang, Y.Q., Su, Y.L. ve Jiang, Z.Y.** (2006). Antifouling ultrafiltration membrane composed of polyethersulfone and sulfobetaine copolymer, *J. Membrane Sci.*, 280, 343-350.
- [198] **Sun, Q., Su, Y., Ma, X., Wang, Y. ve Jiang, Z.** (2006). Improved antifouling property of zwitterionic ultrafiltration membrane composed of acrylonitrile and sulfobetaine copolymer, *J. Membrane Sci.*, 285, 299-305.
- [199] **Cheng, Q., Zheng, Y., Yu, S., Zhu, H., Peng, X., ..... Gao, C.** (2013). Surface modification of a commercial thin-film composite polyamide reverse osmosis membrane through graft polymerization of N-isopropylacrylamide followed by acrylic acid, *J. Membrane Sci.*, 447, 236-245.
- [200] **Mansourpanah, Y. ve Momeni Habili, E.** (2013). Preparation and modification of thin film PA membranes with improved antifouling property using acrylic acid and UV irradiation, *J. Membrane Sci.*, 430, 158-166.
- [201] **Yu, S., Lü, Z., Chen, Z., Liu, X., Liu, M. ve Gao, C.** (2011). Surface modification of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes by coating N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid copolymers for improved membrane properties, *J. Membrane Sci.*, 371 (1-2), 293-306.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Serkan Güçlü  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 17.07.1985 – İstanbul/Bakırköy  
**E-posta** : gucluse@itu.edu.tr – gucluse@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2012, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Program

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2010-2013 arası Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (MEM-TEK) çalıştı
- 2013-2018 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalıştı

### DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Guclu, S.**, Sharabati, J., Saffarimiandoab F., Agtas, M., Koseoglu-Imer, D.Y., Pasaoglu, M.E., Menceloglu, Y.Z., Unal, S., Koyuncu, I., 2018. Investigation of pilot scale manufacturing of polysulfone (PSf) membranes by wet phase inversion method, *Desalination and Water Treatment*, 131, 66–74

## DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Guclu, S.**, Sharabati, J., Saffarimiandoab F., Agtas, M., Koseoglu-Imer, D.Y., Pasaoglu, M.E., Menceloglu, Y.Z., Unal, S., Koyuncu, I. 2018. Investigation of pilot scale manufacturing of polysulfone (PSf) membranes by wet phase inversion method, *Desalination and Water Treatment*, 131, 66–74
- Sharabati, J., **Guclu, S.**, Erkoc-Ilter, S., Koseoglu-Imer, D.Y., Unal, S., Menceloglu, Y.Z., Ozturk, I., Koyuncu, I. 2018. Interfacially polymerized thin-film composite membranes: Impact of support layer pore size on active layer polymerization and seawater desalination performance, *Separation and Purification Technology*, 212, 438–448
- Kose-Mutlu, B., Turken, T., Guclu, M.C., **Guclu, S.**, Ovez, S., Koyuncu, I. 2018. Effects of the post-modification using bismuth chelate (BisBAL) on the anti-biofouling and performance properties of flat-sheet microfiltration membranes, *Journal of Water Preprocess Engineering*, 23, 75-83
- Turken, T., Köse Mutlu, B., Okatan, S., Durmaz, G., Guclu, M.C., **Guclu, S.**, Ovez, S., Koyuncu, I. 2018. Long-term MBR Performance of Polymeric Membrane Modified with Bismuth-BAL Chelate (BisBAL), *Environmental technology*, 1-12.
- Pasaoglu, M.E., Koyuncu, I., Sengur-Tasdemir, R., **Guclu, S.**, Turken, T., Budeyri, B., Baykan, O., Daskiran, F., Tezcan, E. 2018. Applicability of Pressure Retarded Osmosis Power Generation Technology in Istanbul, *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)*, 6 (2), 141-147.
- Kose-Mutlu, B., Turken, T., **Guclu, S.**, Guclu, M.C., Durmaz, G., Okatan, S., Ovez, S., Koyuncu, I. 2017. Bismuth Chelate-Doped Microfiltration Membrane and Its Anti-Biofouling Performance During a High-Flux Membrane Bioreactor Operation, *Clean-Soil,Air,Water*, 45 (8), art. No. 1500923
- Demir, I., Pasaoglu, M.E., **Guclu, S.**, Turken, T., Yildiz, S., Balahorli, V., Koyuncu, I. 2017. Foulant and chemical cleaning analysis of ultrafiltration membrane used in landfill leachate treatment, *Desalination and Water Treatment*, 77, 142-148.
- Aslan, T., Arslan, S., Eyvaz, M., **Guclu, S.**, Yuksel, E., Koyuncu, I. 2016. A novel nanofiber microfiltration membrane: Fabrication and characterization of tubular electrospun nanofiber (TuEN) membrane, *Journal of Membrane Science*, 520, 616-629
- Elkhaldi, R.M., **Guclu, S.**, Koyuncu, I. 2016. Enhancement of mechanical and physical properties of electrospun PAN nanofiber membranes using PVDF particles, *Desalination and Water Treatment*, 57, 26003–26013
- Pasaoglu, M. E., **Guclu, S.**, Koyuncu, I. 2016. Polyethersulfone/ polyacrylonitrile blended ultrafiltration membranes: preparation, morphology and filtration properties, *Water Science and Technology*, 74 (3) , 738-748.
- Ovez, S. Turken, T., Kose-Mutlu, B., Okatan, S., Durmaz, G., Guclu, M.C., **Guclu, S.**, Chellam, S., Koyuncu, I. 2016. Manufacturing of antibiofouling polymeric membranes with bismuth-BAL chelate (BisBAL), *Desalination and Water Treatment*, 57 (28), 12941-12955.

- **Guclu, S.**, Pasaoglu, M.E., Koyuncu, I. 2016. Membrane manufacturing via simultaneous electrospinning of PAN and PSU solutions, *Desalination and Water Treatment*, 57 (18), 8152-8160.
- Sengur, R., Deveci, G., Kaya, R., Turken, T., **Guclu, S.**, Ertik, H., Pasaoglu, M.E., Imer, D.Y., Koyuncu, I. 2015. CFD modeling of submerged membrane bioreactor (sMBRs): A Review, *Desalination and Water Treatment*, 55 (7) 1747-1761.
- Demir, I., Koyuncu, I., **Guclu, S.**, Yildiz, S., Balahorli, V., Caglar, S., Turken, T., Pasaoglu, M.E., Kaya, R., Sengur-Tasdemir, R. 2015. An Autopsy of Nanofiltration Membrane Used for Landfill Leachate Treatment, *The Scientific World Journal*, 2015, 8 pages
- Kaya, R., Deveci, G., Turken, T., Sengur, R., **Guclu, S.**, Koseoglu-Imer, D.Y., Koyuncu, I. 2014. Analysis of wall shear stress on the outside-in type hollow fiber membrane modules by CFD simulation, *Desalination*, 351, 109–119
- Aydin, A.F., Koyuncu, I., Demir, A., Aydin, D., **Guclu, S.**, Turken, T. 2013. Istanbul Asian side water supply structures of Ottoman period, *Water Science & Technology: Water Supply*, 13 (3), 615–625
- Sharabati, J.A.D., Erkok-Ilter, S., **Guclu, S.**, Saffarimiandoab, F., Imer, D.Y., Unal, S., Menciloglu, Y., Ozturk, I., Koyuncu, I. 2017. Zwitterionic Polysiloxane-polymamide interpenetrating network as active layer for high performance RO Membranes, *8<sup>th</sup> IWA Membrane Technology Conference & Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse*, 5-9 Sept. 2017, Suntec Singapore International Convention & Exhibition Centre, Singapore.
- Pasaoglu, M.E., Elkhaldi, R.M., **Guclu, S.**, Imer, D.Y., Menciloglu, Y., Unal, S., Ozdogan, R., Celcbi, M., Kaya, M.A., Ozturk, I., Koyuncu, I. 2017. Power Density of Laboratory Scale Fabricated Nanofiber FO Membranes Used In PRO Mode, *8<sup>th</sup> IWA Membrane Technology Conference & Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse*, 5-9 Sept. 2017, Suntec Singapore International Convention & Exhibition Centre, Singapore
- Saffarimiandoab, F., Ilter S.E., **Guclu, S.**, Sharabati, J., Eris, C., Imer D.Y., Unal, S., Menciloglu, Y., Ozturk, I., Koyuncu, I. 2017. Fabrication and characterization of temperature and pH resistant TFN membranes embedded with halloysite nanotubes for dye rejection, *3<sup>rd</sup> International Conference on Desalination Using Membrane Technology*, 2-5 Nisan 2017, Kanarya Adaları, İspanya.
- **Guclu, S.**, Sharabati, J., Eris, C., Imer, D.Y., Menciloglu, Y., Ozturk, I., Koyuncu, I. 2017. Effect of support layer pore size on active layer morphology and RO salt rejection of interfacially polymerized TFC membranes, *3<sup>rd</sup> International Conference on Desalination Using Membrane Technology*, 2-5 Nisan 2017, Kanarya Adaları, İspanya.
- Koyuncu, I., Imer, D.Y., Turken, T., **Guclu, S.**, Pasaoglu, M.E., Sengur-Tasdemir, R., Kaya, R. 2017. MEM-TEK'teki Membran Üretim Çalışmaları, *International Workshop Application of Membrane Technologies for Water Reclamation and Whey Desalination in Food Industry*, 22 Mayıs 2017, İzmir, Türkiye.
- Aslan, T., Arslan, S., Eyvaz, M., **Guclu, S.**, Yüksel, E., Koyuncu, İ. 2016. "Surface characterization of a novel nanofiber membrane with tubular support material"

(poster presentation), *5th IWA Regional Conference on Membrane Technology (IWA-RMTC2016)*, 22-24 Aug 2016 in Kunming City, Yunnan Province China.

- Arslan, S, Aslan, T., Eyvaz, M., **Guclu, S.**, Yüksekdağ, A, Yüksel, E., Koyuncu, İ. 2016. “Water and reverse salt flux performances of a novel nanofiber forward osmosis membrane” (oral presentation), *5th IWA Regional Conference on Membrane Technology (IWA-RMTC 2016)*, 22-24 Aug 2016 in Kunming City, Yunnan Province China.
- Kaya, R., Sengur, R., Deveci, G., Turken, T., **Guclu, S.**, Koseoglu-Imer, D.Y., Koyuncu, I. 2014. A new outside-in type hollow fiber module design to cope with membrane fouling for cross-flow filtration, *4th IWA Regional conference on Membrane Technology*, 3-6 Aralık 2014, Vietnam
- Koyuncu, I., Kaya, R., Deveci, G., Turken, T., **Guclu, S.** 2014. History of membrane module technology and membrane module studies in MEM-TEK, *MBR for the Next Generation VI Workshop*, 11-12 Eylül 2014, Antalya-Türkiye
- Eyvaz, M., Imer, D., DüNDAR, M., Kara, S., Aslan, T., **Guclu, S.**, Yüksel, E., Koyuncu, I. 2014. Forward osmosis membrane bioreactors, *MBR for the Next Generation VI Workshop*, 11-12 Eylül 2014, Antalya-Türkiye
- Ovez, S., Guclu, M.C., Durmaz, G., Okatan, S., Turken, T., **Guclu, S.** 2013. Antibacterial Membranes with BisBAL in MBR Applications, *MBR for the Next Generation III Workshop*, 17-18 Aralık 2013, İstanbul
- Deveci, G., Kaya, R., Ertik, H., Turken, T., **Guclu, S.**, Pasaoglu, M.E., Sengur, R., Koseoglu, D., Koyuncu, I. 2013. Energy Efficient Membrane Module Design for MBR, *MBR for the Next Generation III Workshop*, 17-18 Aralık 2013, İstanbul
- **Guclu, S.**, Kilic, A., Koyuncu, I. 2013. Novel Membrane Structures Using Electrospun Nanofiber/Nanoparticle Mixtures, *International Conference on Application of Nanotechnology in Membranes for Water Treatment*, 8-10 Ekim 2013, İzmir
- Kose, B., Okatan, S., Durmaz, G., Guclu, M.C., Ovez, S., Turken, T., **Guclu, S.** and Koyuncu, I. 2013. Manufacturing of Antifouling Polymeric Membranes with Bismuth-BAL chelate (BisBAL), *MBR for the Next Generation II Workshop*, 21-22 August 2013, Berlin Germany.
- Okatan, S., Durmaz, G., Guclu, M.C., Ovez, S., Kose, B., Turken, T., **Guclu, S.**, Koyuncu, I. 2013. Performance of PES Membrane Produced with Bismuth (BisBAL), *IWA-MTC 2013*, 25-29 Ağustos 2013, Toronto-Kanada
- Pasaoglu, M.E., **Guclu, S.**, Koyuncu, I. 2013. Comparison of Polyethersulphone (PES) and Polyacrylonitrile (PAN) Membranes Surface Roughness and Permeability at Different Coagulation Bath Temperatures, *IWA-MTC 2013* 25-29 Ağustos 2013, Toronto-Kanada
- Koyuncu, I., **Guclu, S.**, Turken, T., Sengur, R., Pasaoglu, M.E. 2013. “Membrane Technologies and Advances For Drinking Water Treatment” *CATEF Caspian International Aqua Technologies Exhibition and Forum*, 11-13 April, Baku, Azerbaijan

- Pasaoglu, M.E., **Guclu, S.**, Koyuncu, I. 2013. Production and Characterization of Two Polyethersulfone Flat -Sheet Membranes at Different Temperatures Using Various Concentrations of Polyvinylpyrrolidone (PVP), *Istanbul International Solid Waste, Water And Wastewater Congress*, 22-24 May, Istanbul-Turkey
- **Guclu, S.**, Pasaoglu, M. E., Hasar, H., Koyuncu, I. 2013. Membrane Manufacturing with Simultaneously Electrospinning of Two Polymer Solutions, *IWA 3rd Regional Conference in Membrane Technology*, Buenos Aires, Argentine 3.12.12-6.12.12



