

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNCE FİLM KAPLAMA YAPILMIŞ NANOFİBER MEMBRANLARIN  
PARTİKÜL FİLTRASYON PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Müge BİÇER  
(501131751)**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

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

**TEMMUZ 2016**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501131751 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Müge BİÇER'in, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “İNCE FİLM KAPLAMA YAPILMIŞ NANOFİBER MEMBRANLARIN PARTİKÜL FİLTRASYON PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Kadir ALP** .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ** .....

İstanbul Üniversitesi

**Teslim Tarihi** : **16 Şubat 2016**

**Savunma Tarihi** : **1 Temmuz 2016**





*Aileme,*



## ÖNSÖZ

Bu tez, TÜBİTAK-113Y356 projesi ile desteklenmiş ve İstanbul Teknik Üniversitesi Ulusal Membran Teknolojileri ve Araştırma Merkezi'nde hazırlanmıştır.

Tezimin hazırlanmasında çok değerli zamanını bana ayıran, beni her anlamda yönlendiren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya teşekkürü bir borç bilirim. Tezim esnasında teknik desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen Doç. Dr. Derya Yüksel İMER, Araş. Gör. Serkan Güçlü, Araş. Gör. Türker Türken, Raed Elkhaldi ve MEM-TEK ailesine çok teşekkür ederim.

Ayrıca tezimin hazırlanmasında her zaman yanımda olan arkadaşlarım Cem Cantekin, Başak Keskin, Cansu Uzuner, Ersin Özmen, Fatma Şeyma Nur Yavuz, Türkan Ormancı ve maddi manevi desteklerini esirgemeyen babam Melih Biçer, annem Yasemin Biçer, kardeşim Kaan Biçer'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Temmuz 2016

Müge Biçer  
(Çevre Mühendisi)





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
SEMBOLLER .....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....	3
1.2. Literatür Araştırması .....	4
1.2.1. Membran sistemler.....	4
1.2.2. Su arıtımında kullanılan membran sistemleri .....	6
1.2.2.1. Mikrofiltrasyon (MF).....	6
1.2.2.2. Ultrafiltrasyon (UF) .....	7
1.2.2.3. Nanofiltrasyon (NF).....	8
1.2.2.4. Ters osmoz (TO) .....	10
1.2.3. Membran üretim teknikleri .....	12
1.2.3.1. İnce film kompozit kaplama yöntemi (İFK) .....	13
1.2.3.2. Elektrospinning ile nanolif üretimi .....	17
1.2.4. Literatürdeki çalışmalar .....	26
1.2.4.1. Elektrospinning ile ilgili çalışmalar .....	26
1.2.4.2. Partikül tutunumu ile ilgili çalışmalar.....	29
<b>2. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>31</b>
2.1. Kullanılan Kimyasallar.....	31
2.2. Polimer çözeltisinin hazırlanması .....	31
2.3. Tamburlu Elektrospinning Düzenegi .....	32
2.4. İnce Film Kompozit Kaplama .....	35
2.5. Karakterizasyon Analizleri.....	38
2.5.1. Viskozite ölçümü .....	39
2.5.2. Saf su akı deneyleri.....	40
2.5.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi .....	41
2.5.4. Temas açısı ölçümü.....	42
2.5.5. Por boyutu analizi .....	42
2.5.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu (FT-IR) analizi .....	43
2.5.7. Bulanıklık ölçümü.....	44
2.5.8. UV <sub>254</sub> analizi .....	45
2.5.9. Porozite analizi.....	45

<b>3. DENEYSEL BULGULAR.....</b>	<b>47</b>
3.1. Nanofiber Membranlar .....	47
3.1.1. Nanofiber membranların karakterizasyon sonuçları .....	47
3.1.1.1. Saf su akıları.....	47
3.1.1.2. SEM mikrografikleri .....	48
3.1.1.3. Temas açısı.....	49
3.1.1.4. Por boyut dağılımı.....	50
3.1.1.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu (FT-IR) .....	51
3.1.2. Nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonuçları.....	53
3.1.2.1. Saf su akıları.....	53
3.1.2.2. SEM mikrografikleri .....	55
3.1.2.3. Bulanıklık.....	56
3.1.2.4. UV <sub>254</sub> .....	57
3.2. İnce Film Kompozit Tabaka Kaplanmış Nanofiber Membranlar.....	58
3.2.1. İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların karakterizasyon sonuçları .....	58
3.2.1.1. Saf su akıları.....	58
3.2.1.2. SEM mikrografikleri .....	59
3.2.1.3. Temas açısı .....	60
3.2.1.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu (FT-IR) .....	61
3.2.2. İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonuçları.....	62
3.2.2.1. Saf su akıları.....	62
3.2.2.2. SEM.....	65
3.2.2.3. Bulanıklık.....	66
3.2.2.4. UV <sub>254</sub> .....	67
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>69</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>71</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>75</b>

## KISALTMALAR

<b>MF</b>	: Mikrofiltrasyon
<b>UF</b>	: Ultrafiltrasyon
<b>NF</b>	: Nanofiltrasyon
<b>TO</b>	: Ters Osmoz
<b>EPA</b>	: Çevre Koruma Örgütü
<b>TOK</b>	: Toplam Organik Karbon
<b>TÇK</b>	: Toplam Çözünmüş Katı
<b>VOC</b>	: Uçucu Organik Karbon
<b>İFK</b>	: İnce Film Kompozit
<b>IP</b>	: Ara yüzey Polimerizasyon
<b>HCl</b>	: Hidroklorik Asit
<b>DEHPA</b>	: Di-(2-etilhekzil) Fosforik Asit
<b>ACM</b>	: Aktif Kompozit Membran
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TMC</b>	: Trimesil Klorit
<b>ATR-IR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu
<b>PVA</b>	: Polivinil Alkol
<b>TEOS</b>	: Tetraetoksilan
<b>PP</b>	: Polipropilen
<b>PCL</b>	: Polikaprolakton
<b>PVDF</b>	: Polivinilidin Florür
<b>DMAC</b>	: Dimetilasetamid
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>PSF</b>	: Polisülfon
<b>PES</b>	: Polieter Sülfon
<b>PS</b>	: Polistiren
<b>PET</b>	: Polietilen Tereftalat



## SEMBOLLER

<b>f</b>	: Difüziv taşıma
<b>R</b>	: Konvektif taşıma
<b>Q</b>	: Damlacık yükü
<b>R</b>	: Damlacık çapı
$\gamma$	: Damlanın yüzey gerilimi
$\epsilon_0$	: Serbest alanın dielektrik geçirgenliği





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 1.1 : Membran proseslerin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması.....	6
Çizelge 1.2 : Elektrospinning parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri.....	26
Çizelge 2.1 : Kullanılan kimyasallar.....	31
Çizelge 2.2 : Elektrospinning proses şartları.....	35
Çizelge 2.3: İnce film kompozit membran üretiminde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	36
Çizelge 2.4 : Kullanılan destek tabakaları ve İnce film kompozit yapım yöntemi...	38
Çizelge 2.5 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.....	40
Çizelge 3.1 : Nanofiber membranların temas açıları.....	50
Çizelge 3.2 : Polisülfon ve türevlerinin kızılötesi saptamaları.....	51
Çizelge 3.3 : İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların saf su akıları.....	58
Çizelge 3.4 : İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların temas açıları.....	60





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 : Lif çapının yüzey alanına etkisi.....	2
Şekil 1.2 : Elektrospinning yöntemine ait yayınların gelişimi.....	2
Şekil 1.3 : Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 1.4 : Membran prosesler ve ayırma kategorileri.....	5
Şekil 1.5 : Ara yüzey polimerizasyon proses şeması.....	15
Şekil 1.6 : Taylor konisi oluşumu ve liflerin dağılımı.....	18
Şekil 1.7 : Damlacığın Taylor konisine dönüşümü ve jet oluşumu.....	19
Şekil 1.8 : Polimer derişimi ve çözelti viskozitesi arasındaki ilişki.....	21
Şekil 1.9 : Artan gerilimin Taylor konisinin oluşumuna olan etkisi.....	25
Şekil 2.1 : Trimetilsilil klorosülfonat ile polisülfonun sülfonasyonu.....	32
Şekil 2.2 : Elektrospinning deney düzeneği.....	33
Şekil 2.3 : Polimerin çıkış yaptığı nozullar.....	33
Şekil 2.4 : Nanoliflerin toplandığı döner tambur.....	34
Şekil 2.5 : Çözeltinin beslendiği enjektör pompası.....	34
Şekil 2.6 : Yüksek voltaj güç kaynağı.....	34
Şekil 2.7 : MPD ve TMC'nin kimyasal biçimi.....	36
Şekil 2.8 : İnce film kompozit kaplama yönteminin şeması.....	37
Şekil 2.9 : İnce film kompozit kaplama yönteminin aşamaları.....	37
Şekil 2.10 : Viskozite cihazı.....	39
Şekil 2.11 : Filtrasyon sistem ve düzeneği.....	40
Şekil 2.12 : Taramalı Elektron Mikroskopu ve Au-Pd kaplama cihazı.....	41
Şekil 2.13 : Temas açısı ölçüm cihazı.....	42
Şekil 2.14 : Porometre cihazı.....	43
Şekil 2.15 : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu (FT-IR) cihazı.....	44
Şekil 2.16 : Bulanıklık (NTU) ölçüm cihazı.....	45
Şekil 2.17 : UV254 ölçüm cihazı.....	45
Şekil 3.1 : Nanofiber membranlar.....	47
Şekil 3.2 : Nanofiber membranların saf su akıları.....	48
Şekil 3.3 : 3 saatlik nanofiber membranın SEM mikrogafikleri.....	48
Şekil 3.4 : 4 saatlik nanofiber membranın SEM mikrogafikleri.....	49
Şekil 3.5 : 3 saatlik nanofiber membranın por boyut dağılımı.....	50
Şekil 3.6 : 4 saatlik nanofiber membranın por boyut dağılımı.....	51
Şekil 3.7 : 3 saatlik nanofiber membranın FT-IR pikleri.....	52
Şekil 3.8 : 4 saatlik nanofiber membranın FT-IR pikleri.....	52
Şekil 3.9 : Nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonrası su akıları.....	53
Şekil 3.10 : 3 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve konsantre numuneleri.....	54
Şekil 3.11:4 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve konsantre numuneleri.....	54

<b>Şekil 3.12</b> : 3 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası SEM mikrografikler.....	<b>55</b>
<b>Şekil 3.13</b> : 4 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası SEM mikrografikler.....	<b>56</b>
<b>Şekil 3.14</b> : Nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonrası bulanıklık giderim verimleri.....	<b>57</b>
<b>Şekil 3.15</b> : Nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonrası UV giderim verimleri.....	<b>57</b>
<b>Şekil 3.16</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranlar.....	<b>58</b>
<b>Şekil 3.17</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış 3 saatlik nanofiber membranın SEM mikrografikleri.....	<b>59</b>
<b>Şekil 3.18</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış 4 saatlik nanofiber membranın SEM mikrografikleri.....	<b>60</b>
<b>Şekil 3.19</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış 3 saatlik nanofiber membranın FTIR pikleri.....	<b>61</b>
<b>Şekil 3.20</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış 4 saatlik nanofiber membranın FTIR pikleri.....	<b>62</b>
<b>Şekil 3.21</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış 3 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası su akıları.....	<b>63</b>
<b>Şekil 3.22</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış 4 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası su akıları.....	<b>63</b>
<b>Şekil 3.23</b> : 3 saatlik İFK nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve konsantre numuneleri.....	<b>64</b>
<b>Şekil 3.24</b> : 4 saatlik İFK nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve konsantre numuneleri.....	<b>64</b>
<b>Şekil 3.25</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış 3 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası SEM mikrografikleri.....	<b>65</b>
<b>Şekil 3.26</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış 4 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası SEM mikrografikleri.....	<b>66</b>
<b>Şekil 3.27</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların bulanıklık giderme verimleri.....	<b>67</b>
<b>Şekil 3.28</b> : İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların UV giderme verimleri.....	<b>67</b>

## İNCE FİLM KAPLAMA YAPILMIŞ NANOFİBER MEMBRANLARIN PARTİKÜL FİLTRASYON PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

### ÖZET

20. Yüzyılın başlarında icat edilmesine rağmen 70'lerin sonunda ticarileşmeye başlayan membran filtreler artık günümüzde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaya ve konvansiyonel sistemlerin yerini almaya başlamıştır. Membran filtre teknolojisi henüz konvansiyonel sistemlere göre daha pahalıdır. Ancak yapılan ar-ge çalışmaları ile beraber neredeyse maliyet ve işletme olarak konvansiyonel sistemlerle eşit hale gelmiştir ve maliyetleri gittikçe daha da azalmaktadır. Membran filtrasyon teknolojilerinin maliyetlerinin azaltılabilmesi için hem yeni ve düşük enerjili doğa dostu proseslerin geliştirilmesine hem de düşük maliyetli membran filtreler üretilmesine çalışılmaktadır. Membran, seçici geçirgen bir tabaka ile iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran bir tabakadır. Membranlarla ayırma teknolojileri iki temel prensibe dayanır. Birincisi, membran yönünde akışı sağlamak için itici bir kuvvet uygulanmasıdır. İkincisi ise bazı maddelerin membrandan geçişini engelleyen ayırma faktörünün olmasıdır. Daha düşük maliyetli ve yüksek performanslı membran filtre üretim çalışmalarından biri elektrospinning işlemi ile membran üretilmesidir. Elektrospinning (elektro-eğirme) polimer çözeltilsinin ya da polimer eriyiğinin bir jet kullanılarak elektrostatik olarak çekilmesiyle oluşan, nanometre ile mikrometre seviyesinde değişen liflerin üretilmesini sağlayan kolay ve çok yönlü bir yöntemdir. Birçok farklı polimer türünden nano lif eldesi için elektrospinning oldukça verimli ve ekonomik bir metoddur. Elektrospinning, prensip gereği bir polimer çözeltilsinin ya da eriyiğini elektriksel olarak yükleyerek bir iğneden ya da kapılar bir uçtan püskürtmeye dayanır. Güç kaynağının elektrotlarının bağlanmasıyla, oluşan polimer jeti iğne ucundan toplayıcıya doğru elektrik alan şiddetine bağlı olarak çekilir. Çözeltide buharlaşmanın gerçekleşmesiyle, toplayıcı üzerinde liflerin birikimi sağlanır.

Hemen hemen bütün TO (ters osmoz) membranları şuan ince film kompozit kaplama tekniğiyle yapılmaktadır. Bu teknikle üretilen TO membranları etkileyici derecede daha fazla tuz reddine ve su akısına sahiptir. Ara yüzey polimerizasyon gözenekli destek üzerine ince bir tabaka kaplamayı sağlayan bir tekniktir. İki karışmayan çözücünün ara yüzeyinde iki çok reaktif monomer arasında (veya biri ön polimer) bir polimerizasyon reaksiyonu meydana gelir. Genellikle ultrafiltrasyon veya mikrofiltrasyon membran olan destek tabakası reaktif bir monomer yada genellikle amin tipi ön polimer ihtiva eden sulu bir çözelti içerisine daldırılır. Film (yada fiber) daha sonra çoğunlukla asit klorürden oluşan su ile karışmayan diğer reaktif monomerin bulunduğu ikinci banyoya daldırılarak çözülür. Bu iki reaktif monomer (örneğin asit klorür ve amin) yoğun bir üst tabaka oluşturmak üzere birbirleri ile reaksiyona girerler. Ham membranlar ile ince film kompozit tabakayla kaplanmış

membranların karakterizasyon analizleri sonunda birbirleri arasında bariz bir fark olduğu açıkça görülmektedir.

Bu çalışmada, farklı sürelerde elektrospinning yöntemi ile dökümü sağlanan nanofiber membranların, yüzeyleri ince film kompozit tabaka ile kaplanarak partikül tutunumuna olan etkisini gözlemlenmiştir. Yapılan denemelerde, ince film kaplama metodunun membranın döküm süresine göre etkinliğinin nasıl değiştiği ve buna bağlı olarak tuttuğu partikül verimleri incelenmiştir. Çalışmada, sülfonlanmış polisülfondan üretilen membran destek tabakası olarak kullanılmıştır. Yüzeyi ikinci bir poliamid tabaka ile kaplanıp, içerisinden farklı boyutlardaki polistiren (PS) partikülleri geçirilmiş ve tutunum performansı incelenmiştir.

Ham membranlar ile ince film kompozit tabakayla kaplanmış membranların karakterizasyon analizleri sonunda birbirleri arasında bariz bir fark olduğu açıkça görülmektedir. İnce film kompozit kaplama yapılmış 4 saatlik membran nanofiltrasyon membranı olarak elde edilmişken, 3 saatlik membran ultrafiltrasyon membranı olmuştur. Bulanıklık ve UV<sub>254</sub> giderim verimleri 3 ve 4 saatlik membran arasındaki kaplama farkını açıkça ortaya koymuştur. Kaplamanın yetersiz olduğu 3 saatlik membranın giderim verimleri gayet düşükken, 4 saatlik membran için oldukça yüksek verimler elde edilmiştir.

## **DETERMINATION OF PARTICUL FILTRATION PERFORMANCES OF THIN FILM COMPOSITE NANOFIBER MEMBRANES**

### **SUMMARY**

Although invented in the early 20th century, started to be commercialized at the end of 70's, membrane filters have now started to take the place of conventional systems and is quite widely used today. Membrane filtration technology is still more expensive than conventional systems. But the results of research and development activities together with the costs and business has become almost equal to the conventional system and the costs are declining steadily. Both new and environmentally friendly as well as low cost low energy process for the development of technology to reduce the costs of membrane filtration membrane filters are tried to be manufactured. Develops due to the technological advances of the application of membrane filtration technology, chemical, petrochemical, minerals, biotechnology, it has expanded a very industrial sectors such as paper and water.

The membrane has two different phase or layer separating medium with a selectively permeable layer. In general, there are two principles of membrane separation technology with those. First, the membrane applying a driving force to ensure that the direction of flow, and the second is that of preventing the passage of the membrane separation factor of certain substances. One of the more cost-effective and high-performance membrane filter membrane is produced by the electrospinning process production run.

Electrospinning, using a jet formed by electrostatically pulling the polymer solution or polymer melt is a simple and versatile method that allows the production of varying fiber level micrometers to nanometers. Electrospinning to get many different types of polymer nanofiber is very economical and efficient method. Electrospinning, a polymer solution or a needle in principle electrically or by loading the solution is based on spraying capillary at one end. The resulting polymer jet, connecting the electrode of a power source, the collector is pulled from the needle to the correct combination depending on the supplied electric field intensity. Evaporation taking place in solution, leads to an accumulation of the fibers on the collector. Parameters affecting the electrospinning production are molecular weight and viscosity, force of surface tension, pH, solution conductivity, effect of solvent volatility, applied electrical potential, solution flow rate, solution temperature, type of the collector, needle diameter, distance between the needle tip and collector plates, temperature and humidity.

In thin film composite coating method, a reactive support, such as microporous polymer solution prepared polyamine and the membrane pores are filled with water.

These amine-containing loaded support is dipped into a reagent such as diacid chloride in hexane solution with water immiscible solvents. Amine and acid chloride are reacted on the interface of the solution which is immiscible with water and form a very thin dense cross-linked membrane layer. Be considered when producing the composite membrane by interfacial polymerization method is said to be many parameters. Membrane composite composition and structure prepared by this method; The concentration of the reactants, the diffusion coefficient of chemicals, chemical reactivity ratios are used in mixtures, the solubility of the polymer starts to form in the solvent phase, the presence of byproducts, hydrolysis, such as crosslinking and pre-treatment depends on many variables.

Interfacial polymerization is a technique used for coating a thin layer onto a porous support. At the interface between two immiscible solvents, highly reactive monomer (or a prepolymer) occurs a polymerization reaction. Typically the porous support layer of ultrafiltration or microfiltration membrane is usually immersed in an aqueous solution containing the amine-type prepolymer or a reactive monomer. Film (or fiber) is usually where other reactive monomer immiscible with water, immersed in the second bath consisting of acid chloride dissolved. These two reactive monomers (e.g., acid chloride and amine) react with each other to form a dense top layer. Mostly the completion of the interfacial reaction and the water-soluble monomer or prepolymer heat treated for crosslinking. The advantage of interfacial polymerization reaction is self-blocking to form a thin film having a thickness of 50 nm percent. Acid chloride, the amine is the aqueous phase whilst the organic phase.

Almost all reverse osmosis (RO) membranes are made with these thin film composite coating techniques. RO membranes produced by this technique has impressively more salt rejection and water flux. Interfacial polymerization on the porous support is another technique that produces a thin coating layer. The solvent at the interface between two immiscible highly reactive monomers (or a prepolymer) occur a polymerization reaction. A reactive monomer which typically support layer or ultrafiltration or microfiltration membrane is typically immersed in an aqueous solution containing the amine-type prepolymer. Film (or fiber) is then usually where other reactive monomer immiscible with water, immersed in the second bath consisting of acid chloride dissolved. These two reactive monomers (e.g., acid chloride and amine) react with each other to form a dense top layer.

The aim of this thesis, membranes with different periods of time of electrospinning nanofibers provided a method of casting surfaces to observe the effect of particle entrainment by coating thin film composite layer. In the studies, how are changed that yields particles that hold accordingly depending on the duration of activity of the membrane casting of thin film coating method were analyzed. In this thesis, sulfonated polysulfone was used as the membrane support layer. The surface coated with a second layer of polyamide, polystyrene particles revised and hold in the performance of different sizes were investigated.

Raw membranes and characterization analysis of thin film composite coated membranes shows that there is an obvious difference between them. The 4 hour thin film coated membrane was achieved as nanofiltration membrane, whereas the 3-hour membrane as ultrafiltration. Turbidity and UV coating removal efficiency results of the membranes clearly laid out the differences between 3 and 4 hour membranes. 3-

hour membrane removal efficiency was found to be very low, very high yields are obtained for 4-hour membrane.





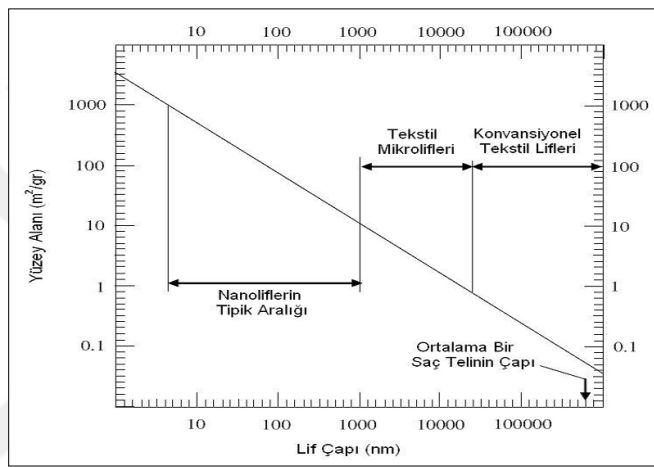


## 1. GİRİŞ

20. Yüzyılın başlarında icat edilmesine rağmen 70'lerin sonunda ticarileşmeye başlayan membran filtreler artık günümüzde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaya ve konvansiyonel sistemlerin yerini almaya başlamıştır. Bahsi geçen bu teknoloji ile beraber atık suların tarımsal sulama hatta kullanma suyu elde edilebilmekte, deniz suyundan içme ve kullanma suyu temini mümkün olabilmektedir. Gittikçe azalan kaynaklara sahip dünyamızda bu tarz teknolojiler anahtar ve stratejik teknolojiler durumuna geçmektedirler. Ancak böyle üst düzey teknolojiler bulunmasına karşın hala dünyanın birçok bölgesinde insanlar temiz ve sağlıklı suya ulaşmakta sıkıntı çekmektedirler. Tüm dünyada yaklaşık olarak 900 milyon insan temiz suya ulaşmamaktadır ve 2,5 milyar insanda yeterli su dağıtım şebekesine sahip değildir. Bir yanda deniz suyunu ve atık suyu içme suyuna çevirebilecek bir teknoloji varken hala bu olumsuzlukların yaşanması tamamen ekonomik temellere dayanmaktadır. Membran filtre teknolojisi henüz konvansiyonel sistemlere göre daha pahalıdır. Ancak yapılan ar-ge çalışmaları ile beraber neredeyse maliyet ve işletme olarak konvansiyonel sistemlerle eşit hale gelmiştir ve maliyetleri gittikçe daha da azalmaktadır. Membran filtrasyon teknolojilerinin maliyetlerinin azaltılabilmesi için hem yeni ve düşük enerjili doğa dostu proseslerin geliştirilmesine hem de düşük maliyetli membran filtreler üretilebilmesine çalışılmaktadır. Daha düşük maliyetli ve yüksek performanslı membran filtre üretim çalışmalarından biri elektrospinning işlemi ile membran üretilmesidir. Ayrıca elektrospinning yöntemi ile membran filtre üretimi konvansiyonel yöntemlere göre çok daha ucuz bir yöntemdir. Konvansiyonel yöntemlerle ticari bir membranın üretimi 50 €/m<sup>2</sup> iken nanofiber membranların tahmini üretim masrafları 20 €/m<sup>2</sup> civarındadır (Daels ve diğ., 2011).

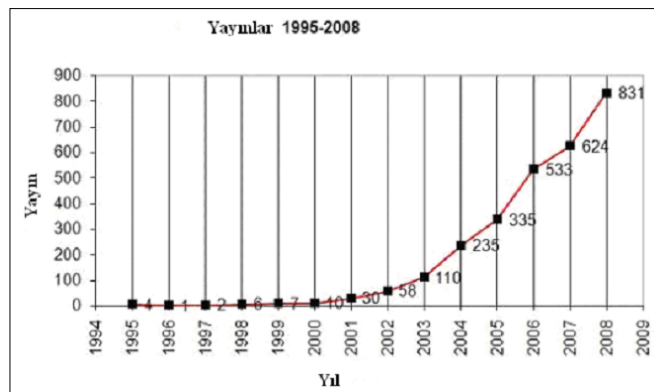
Nanoteknoloji ve nanoteknoloji ile yapılan çalışmalar birçok disiplini içine almaktadır. Günümüzde, nanolif üretimi gibi birçok teknoloji uygulaması bu konuda yapılan araştırmalar arasında yer almaktadır. Bu sayede lifler nano boyutlara indirgenerek elde edilecek üründe istenilen özellikler etkili ve kalıcı olarak değiştirilebilmektedir. Eriyikten üretim, jelden üretim, yağ ve kuru üretim gibi

metotlar geliştirilen lif çekim teknolojileri sayesinde lifte istenilen boyutlar yapılan mekanik ve kimyasal işlemler ile sağlanabilmektedir. Araştırmacılar, elektrik iletiminden kopma mukavemetine kadar birçok özelliğe farklılaşma gözledikleri nano boyutları elde etmek için çalışmalar yapmışlardır. Nanolif tanımı, genel anlamda çapı 1 mikronun altında olan lifler için kullanılmaktadır. Nanolifler, yüksek yüzey alanı/hacim veya yüksek yüzey alanı/kütle oranı ile filtreleme kabiliyetinde artış, leke tutmazlık, su geçirmezlik, düşük özgül ağırlık, hava direncinde artış sağlaması gibi nedenlerle kumaş performans özelliklerinde artış sağlamaktadır. Şekil 1.1’de de lif çapı ile yüzey alanı arasındaki ilişki görülmektedir (Kozanoğlu, 2006).



**Şekil 1.1** : Lif çapının yüzey alanına etkisi (Kozanoğlu, 2006).

İlk örneklerine 20. yüzyılın başlarında rastlanmış olan, 1934 yılında Formhals tarafından patenti alınan ‘elektrospinning’ yöntemi üzerinde hala çalışılan ve geliştirilmekte olan bir yöntemdir. Elektrospinning yöntemi ile ilgili birçok yayın yapılmış ve özellikle 1990 sonrası hızlı bir yayın artışı gözlenmiştir. Şekil 1.2’de bu artış açıkça görülmektedir (Çakmakçı, 2009).



**Şekil 1.2** : Elektrospinning yöntemine ait yayınların gelişimi (Çakmakçı, 2009).

## 1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Son 20 yılda ekonomik olan birçok ileri arıtma teknolojisi geliştirilmiş ve uygulamaya sokulmuştur. Suyun kıt olduğu yörelerde ve çok su kullanan endüstrilerde atık suların tekrar kullanımı ekonomik bir alternatif olarak dikkate alınmaktadır. İleri arıtım yöntemlerinden olan membran prosesleri ile de atık suların tekrar kullanımı mümkün olmaktadır.

Son yıllarda gerek deşarj standartlarının daraltılması gerekse su kaynaklarının gittikçe azalması ve kirlenmesi ile suların tekrar kullanılma ihtiyacının ortaya çıkması, ileri arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Membran teknolojisi ise yüksek arıtma performansları sebebiyle en önemli ileri arıtma tekniklerinden biridir.

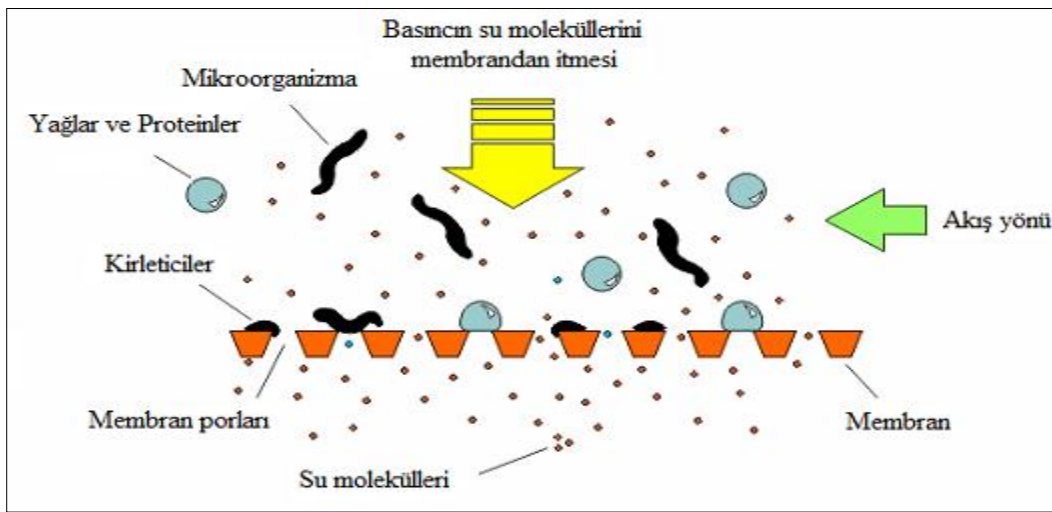
Gelişen teknolojik ilerlemelere bağlı olarak membran filtrasyon teknolojisi uygulama alanını, kimyasal, petrokimyasal, mineral, biyoteknoloji, farmakoloji, kağıt ve su gibi bir çok endüstriyel sektöre genişletmiştir. Membran ünitelerinin ve özellikle membranların fiyatları üretici firmalar tarafından gerçekleştirilen araştırmalar ve firmalar arasındaki rekabetin etkisi ile önceki fiyatlarına oranla yaklaşık % 50 oranında bir indirim göstermiştir. Günümüzde, düşük operasyon basınçları ile ayırmanın mümkün olabilmesi nedeni ile azalan enerji ihtiyacına paralel olarak düşen işlem maliyeti, membran teknolojisinin uygulama alanını arttıran bir faktör olarak öne çıkmaktadır (Kurama ve Poetzschke, 2002).

Bu tez çalışmasında, farklı sürelerde elektrospinning yöntemi ile nanofiber membranlar üretilmiştir. Üretilen bu nanofiber membranların yüzeyleri ara yüzey polimerizasyon tekniğiyle ince film kompozit tabaka ile kaplayarak partikül tutunumuna olan etkisi gözlemlenmiştir. Yapılan denemelerde, ince film kaplama metodunun membranın döküm süresine göre etkinliğinin nasıl değiştiği ve buna bağlı olarak tuttuğu partikül verimleri incelenmiştir. Çalışmada, destek tabakası olarak sülfonlanmış polisülfondan üretilen mikrofiltrasyon membranı kullanılmıştır. Mikrofiltrasyon membranın yüzeyi ikinci bir poliamid tabaka ile kaplanıp, içerisinden farklı boyutlardaki polistiren partikülleri geçirilmiş ve tutunum performansı incelenmiştir.

## 1.2. Literatür Araştırması

### 1.2.1. Membran sistemler

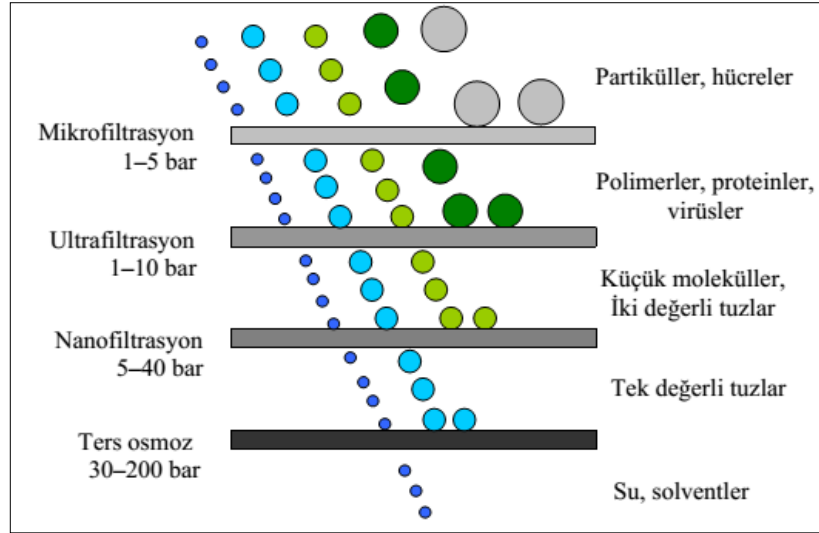
Membran, seçici geçirgen bir tabaka ile iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran bir tabakadır. Membranlarla ayırma teknolojileri iki temel prensibe dayanır. Birincisi, membran yönünde akışı sağlamak için itici bir kuvvet uygulanmasıdır. İkincisi ise bazı maddelerin membrandan geçişini engelleyen ayırma faktörünün olmasıdır. Şekil 1.3'te basit bir membran ayırma mekanizması gösterilmiştir (Dizge, 2011).



Şekil 1.3 : Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi (Dizge, 2011).

Membran proseslerde besleme ve süzüntü akımları olarak adlandırılan iki faz vardır. Ayırma işlemi, besleme fazındaki bir bileşenin membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanır. Membrandan geçen akım iki kısma ayrılır. Bunlar, membrandan geçen ve geçmeyen akımlardır. Membrandan geçen süzüntü akım, geçmeyen ise konsantre akım olarak adlandırılır. Membranın por aralığından daha ufak olan partiküller geçerek süzüntüye karışır. (Dizge, 2011).

Günümüzde en yaygın kullanılan membran ayırma proseslerinin başında mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) gelmektedir. Bu yöntemlerde ayırma, çözeltilerde bulunan partiküllerin boyut aralıklarına göre olmaktadır. Şekil 1.4'te membran proseslerin ayırma kategorileri gösterilmektedir (Dizge, 2011).



Şekil 1.4 : Membran prosesler ve ayırma kategorileri (Dizge, 2011).

Membran teknolojilerinin avantajları:

- Ayırma sürekli modda yapılabilir.
- Enerji ihtiyaçları genellikle düşüktür.
- Yer ihtiyacı çok azdır.
- Çok yüksek konsantrasyonlardaki atık su arıtımında uygulanabilir.
- Taşınabilir özelliindedir.
- Herhangi bir inşaat gerektirmemektedir.
- Güvenilir ve oldukça iyi düzeyde çıkış suyu elde edilir.
- Membran prosesler diğer ayırma prosesleri ile kolayca birleştirilebilir.
- Membran özellikleri değiştirilebilir veya ayarlanabilir.
- İlave madde gerektirmez.
- Modüler olarak kullanılabilir.
- Maliyeti gün geçtikçe daha da azalmaktadır.

Dezavantajları ise:

- Konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesi.
- Düşük membran ömrü.
- Genellikle düşük seçicilik (Dizge, 2011).

### 1.2.2. Su arıtımında kullanılan membran sistemleri

Membrandan seçici maddelerin taşınımı veya kütle transferi; konsantrasyon, sıcaklık, basınç ve elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvetler yardımıyla gerçekleşmektedir. Basınç farkı, membran proseslerde uygulanan en yaygın itici kuvvettir (Koyuncu, 2014). Membran proseslerin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması Çizelge 1.1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.1** : Membran proseslerin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması (Mulder, 1991).

Basınç farkına göre	Konsantrasyon farkına göre	Sıcaklık farkına göre	Elektrik Potansiyel farkına göre
Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters osmoz	Pervaporasyon Gaz ayrımı Diyaliz Sıvı membranlar	Sıcaklığa dayalı osmoz membran distilasyonu	Elektrodiyaliz

MF ve UF’de itici kuvvet tamamen basınçtır. Nanofiltrasyonun çalışma prensibi ise ters osmoza benzer. Aralarındaki fark uygulanan basıncın farklı olmasıdır. Ters osmozda nanofiltrasyonda olduğundan çok daha yüksek basınca ihtiyaç duyulur. Ayrıca TO membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması membranı oluşturan zincirlerin ısıl hareketine de dayanır. Elektrodiyaliz prosesinde ise sulu çözeltilerden iyonların ayrılması için elektriksel potansiyel fark itici kuvvet olarak kullanılır (Cardew ve Lee, 1998).

#### 1.2.2.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon bilinen en eski membran teknolojisidir ve sadece porlu membranlar kullanılır. Ayırma mekanizması tanecik büyüklüğüne bağlı olarak gerçekleşir. Mikrofiltrasyon membranları 0,1 µm’den 10 µm’ye değişen boyutlarıyla en geniş gözeneğe sahip membran türüdür. MF genel bir ifadeyle 0,6 µm’den daha büyük tanecikleri tutmak amacıyla kullanılır. Membrandan geçemeyen konsantre kısım zamanla membran yüzeyinde birikerek direnci arttırır. MF uygulamalarında

karşılaşılan en büyük problem de buna bağlı olarak zamanla akının azalmasıdır. Daha verimli akı eldesi için membranların belirli zaman aralıklarında temizlenmesi gerekir. Temizleme işlemi çeşitli kimyasal maddeler ile gerçekleştirilir. Akıdaki düşüşün etkilerini azaltmak için çapraz akış hızını değiştirme, ultrasonik ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar ve benzeri çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Altınay, 2015).

MF genellikle, partiküllerin, kolloidal maddelerin ve bulanıklığın giderilmesi için ve diğer membran proseslerinden ya da başka prosesler öncesinde ön arıtım prosesi olarak kullanılır. MF ayrıca eleme mekanizması ile tutulabilen bakterilerin çözültüden ayrılması için de uygundur. MF virüsler için bariyer oluşturmaz, ancak dezenfeksiyon ile birlikte kullanıldığında sudaki bu tür mikroorganizmaları da kontrol altında tutabilir (Altınay, 2015).

Son yıllarda azalan su kaynakları nedeniyle suyun geri kazanımı önem kazandığından MF membranlarının atık su arıtımında en yaygın uygulama alanı, NF ve TO membranları öncesinde ön arıtma amacıyla kullanılmasıdır (Koyuncu, 2001). Ayrıca MF membranları endüstride meyve suları, şarap ve bira hammaddelerinin ayrımı, saf su üretimi, fermentasyon, yağ-su karışımlarının ayrımı, değerli ürünlerin geri kazanımı için süspansiyonların konsantre edilmesi için de kullanılmaktadır (Dizge, 2011).

#### **1.2.2.2. Ultrafiltrasyon (UF)**

UF membranları, çözünmüş ve kolloidal makromolekülleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılır. MF'ye göre geçirgenliği daha az olduğundan işletimi için daha yüksek basınca ihtiyaç duyulur (transmembran basıncı genellikle 15-100 psi (1-7 bar) arasındadır (Dizge, 2011). UF proseslerde de MF sistemlerinde olduğu gibi sadece porlu membranlar kullanılır. UF membranların üretiminde MF membranları için kullanılan aynı malzemeler kullanılır. Ultrafiltrasyon 0,002 - 0,1 mikron aralığındaki partiküller için makromoleküler ayırma sağlar. UF membranlarında ayrılacak maddelerin partikül boyutları genellikle bilinmemektedir. Bu sebeple; karakteristik ayırma büyüklüğü olarak "molekül ağırlığı" kullanılır. UF membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1.000-100.000 D (Dalton)=kg/kmol arasındadır (Rautenbach, 2007). UF membranlar da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak

işletilerek, membranın sürekli olarak temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanır.

UF membranlarının çoğu asimetrik yapıdadır ve üst tabakaları gözeneklidir. Membranların hazırlanmasında polimerik ve inorganik malzemeler kullanılır. Polimerik UF membranlar sıklıkla daldırarak çökeltme prosesiyle hazırlanır. Daldırarak çökeltme prosesinde, bir polimer solüsyonu ince bir film halinde dökülür ve polimer için çözücü olmayan bir madde içeren koagülasyon banyosuna daldırılır. Çözücü homojen likid polimer filmin dışına doğru difüze olmaya başlarken çözücü olmayan madde içine difüze olur. Faz ayrımı polimer film içinde gerçekleşir ve polimer gözenekli asimetrik membran yapısını oluşturmak üzere katı faz olarak çöker (Dizge, 2011).

İlk endüstriyel ölçekli ultrafiltrasyon tesisi 1969 yılında elektro kaplama yöntemi ile otomobil boyayan işyerlerinin durulama suyundan elektro kaplama boyasının geri kazanılması için kurulmuştur. Kısa süre sonra bu işlem gıda endüstrisinde süttten protein ayırma ve elma suyu berraklaştırmada kullanılmıştır. Atık suda yağ emülsiyonunun ayrılması da önemli bir UF uygulamasıdır.

Ultrafiltrasyonun büyümesini engelleyen en büyük faktör işletim maliyetidir. Membran akıları uygundur. Tıkanma kontrolü için besleme akımının sirküle edilmesi büyük miktarda enerji gerektirir. Membran modüllerinin sıklıkla temizlenmesi gerekir. Kısa ömürlüdürler. Daha iyi modül dizaynları, kolay otomatik geri yıkama düzenekleri ve doğası gereği daha az tıkanan membranlar geliştirilmiştir. Seramik membranların, polimerik membranlardan daha sert ve dayanıklı olması bir avantaj olmakla birlikte, seramik membranlar, eşdeğer bir polimerik membranlardan on kat daha pahalıdır. Bu da seramik membranların kullanım alanlarının genişlemesini kısıtlamıştır. UF uygulamalarının ana yöntem olması için işletim maliyetlerin düşürülmesi gerekmektedir (Altınay, 2015).

### **1.2.2.3. Nanofiltrasyon (NF)**

Nanofiltrasyon, ters osmoz ile ultrafiltrasyon arasında yer alan, basınç sürücülü, çapraz akışlı bir membran ayırma prosesidir. NF membranlar asimetrik yapıya sahiptir. Membran por boyutu 0,5 - 2 nm ve basıncı 5 - 40 bar arasındadır. Moleküler cut-off (ayırma) değeri 300- 500 g/mol'dür. Yani bu molekül ağırlığındaki maddeler ile daha yüksek mol ağırlığındaki maddelerin ayrımı sağlanır. Kütle transfer



mekanizması difüzyondur. Çalışma prensibi olarak ters osmoza benzer. Aralarındaki fark, uygulanan basınç farkıdır. NF membrana ters osmozda uygulanan basınçtan daha düşük basınç uygulanır. Bu sebeple enerji ihtiyacı azdır ve genellikle ters osmoza tercih edilir. Verimli bir ayırım için 10 bar veya daha üstü basınç uygulanması gerekir (Cardew ve Lee, 1998).

Nanofiltrasyon son zamanlarda kullanılmaya başlanmış ve moleküler ağırlık sınırı (200 ile 2000 Dalton), ultrafiltrasyon ile ters osmoz arasında olan bir membran türüdür. Genellikle bakterilerin, virüslerin, organik kalıntıların ve sertliğin uzaklaştırılmasında kullanılır. Ayrılma işlemi organik bir yarı geçirgen membrandan oluşan seçici geçirgen tabaka üzerinde gerçekleşir. Prosesin itici gücü membranın iki tarafındaki besleme ve süzüntü fazları arasındaki basınç farkıdır. Membran seçiciliğinden dolayı su ve molekül ağırlığı 200 D'dan küçük bileşenler yarı geçirgen ayırma tabakasını geçebilirken, çözünmemiş karışımların bir veya birkaç bileşeni itici güce rağmen membran yüzeyinde tutulur. NF'de çok değerlikli iyonların giderimi de sağlanır. NF membranlar düşük molekül ağırlıklı bileşikler tutar. Bu proses hemen hemen bütün kistleri, bakterileri, virüsleri ve humik maddeleri uzaklaştırır. Polimerik, homojen asimetrik olan NF'ler selüloz asetat ve sülfonlanmış polisülfondan üretilir. İnce film yapıda olanlar ise çapraz bağlı poliamid polimerler, polisülfon, polietersülfon, polivinilden florid vb. materyallerden üretilir (EPA, 2005). NF membranlarının performansını etkileyen parametreler; basınç, sıcaklık çapraz akış hızı ve pH'dır.

Nanofiltrasyonun, atık su veya reaksiyon ortamındaki tek değerlikli iyonların ayırımında, farklı değerlikli iyonların ayırımında, düşük veya yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin ayırımında ve düşük konsantrasyonlarda tuz içeren sularda kullanımı yaygındır.

NaCl, CaCl<sub>2</sub> gibi monovalent anyona sahip tuzlar %20-80 arasında tutulurken, Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gibi diavalent anyonlu tuzlar ise %90-98 oranında tutulurlar. NF prosesinde, yüzeysel sulardan renk ve toplam organik karbon (TOK) giderimi, kuyu suyundan radyum veya sertlik giderimi, toplam çözünmüş katıların (TÇK) giderimi, özel gıda ve atık su uygulamalarında inorganik maddeden organik ayırımı gibi çeşitli uygulamalar bulunmaktadır (Altınay, 2015).

NF; gıda endüstrisinde (fermentasyon prosesindeki nütrientlerin geri dönüşümündeki organik asitlerin saflaştırılmasında, şeker çözeltilerinin demineralizasyonunda ve amino asitlerin ayırımında), tekstil sanayinde (prosesten çıkan atık suların arıtımında), deri sanayinde (atık sudan suyun ve tuzun geri kazanımında) ve metal kaplama endüstrisinde (asidik çözeltilerden ağır metallerin geri kazanımında, nikel arıtımında vb.) kullanılır (Dizge, 2011).

#### **1.2.2.4. Ters osmoz (TO)**

İçme suyunun kısıtlı olduğu yerlerde deniz suyundan tatlı su eldesinde ve sulardaki sertliği gidermede ters osmoz prosesi uygulanmaktadır. İlaç ve laboratuvar gibi sektörlerde ise daha kaliteli su elde etmek için ters osmoz yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ters osmoz, konsantre çözeltilere çözeltilerin osmotik basıncından daha yüksek bir basınç uygulanmasıyla ortaya çıkan kütle transfer olayıdır. Böylece su, konsantre çözeltilerden ayrılıp saf su tarafına geçer ve aralarında konsantrasyon farkı bulunan iki faz meydana gelir. Uygulanan basınç osmotik basınçtan düşük olduğunda, su, seyreltik taraftan derişik tarafa doğru akar. TO membranlarıyla sudaki bütün çözülmüş organik ve inorganik maddeler ayrılabilir. TO'nun teorisi, solvent ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözüldüğü ve difüze olduğu çözünmeyen difüzyon modeline dayanmaktadır. TO membranlar, 20-100 bar aralığında değişen yüksek basınçlarda işletilirler. Yine de son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı TO membranlar da kullanılmaya başlanmıştır. Bu nedenle uygulanan basınç, besleme suyunun özelliklerine bağlı olarak 7 bar'a kadar düşürülebilmektedir (Koyuncu, 2001).

Ters osmoz sistemlerle katyon ve anyon gibi iyonik yapı ve boyutları 0,0001- 0,001 µm aralığındaki suda çözünür halde bulunan maddeleri gidermek mümkündür. Levha (plate) ve çerçeve (frame) sistemler yüksek, hollow fine fiber modeller düşük hızlarda çalışır. Membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyonunun minimumda seviyede tutulması için türbülans akım gereklidir.

Ters osmoz filtrasyon kapasitesi, membran özelliğine, besleme suyu sıcaklığına, işletme basıncına, bertaraf edilecek çözülmüş maddeye ve sistemin konfigürasyonuna bağlı olarak değişir.

Ters osmoz sistemler sulardaki tüm maddeleri gidermez. Karbondioksit gibi gazların yanında etanol gibi sıvılar ters osmoz membranından reddedilmeden geçer. Ters osmoz sistemlerde bazı organik maddelerin (trihalo metan, pestisit ve diğer VOC'lar) etkin bertarafı mümkün olmamaktadır. Ters osmoz metodu, çok kirli ama az atık su üreten tesislerden çıkan atık suları arıtmak için de dünyada yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak sanayide kullanımını kısıtlayan en önemli faktör, membran yüzeyinde tıkanma ve kirlenmeye yol açmasıdır (Dizge, 2011).

Ters osmoz sistemleri:

- Çok tuzlu deniz suyunu veya hafif tuzlu suyu içme suyuna dönüştürmek,
- Endüstriyel işletmelerde çözünmüş tuzları geri kazanmak,
- Sanayide ve içme suyunda istenen kalitede su elde etmek,
- Buhar kazanlarında kazan taşı oluşumunu önlemek,
- Sudaki sertliği gidermek,
- Çok kirli atık suları arıtmak,
- Konsantre meyve suyu ve salça elde etmek,
- Toksik maddeleri ve mikroorganizmaları bertaraf etmek,
- Kimyasal işletmelerde daha kaliteli su kullanmak,

ve özellikle içme suyunda koku, tat, renk, çözünmüş madde ve sertliği gidermek amacıyla ters osmoz işlemi son yıllarda yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Ters osmoz sistemlerle mikrobiyal canlıların giderilmesi mümkünse de sadece mikrobiyal olarak emniyetli suların beslenmesi tavsiye edilir. Bununla beraber, bazı ters osmoz sistemler, yüzeysel sularda bulunan ve su ile taşınan protozoa kistlerin (crytosporidium ve giardia) bertarafı için kullanılır. Ters osmoz sistemlerinin son zamanlarda özellikle çok kirli atık suların arıtılmasında da ciddi olarak kullanılmaya başlanılmıştır. Zeytin karasuyu, peynir altı atık suyu, katı atık sızıntı suyu, kaplama sanayi atık suyu, tekstil sanayi atık suları, sit üretim tesisleri, gıda sanayi atık sularının arıtılmasında ters osmoz sistemi kullanılmaya başlanmıştır (Dizge, 2011).

### 1.2.3. Membran üretim teknikleri

Membran ayırma proseslerinde en ilgi çekici hareketlenme, 1960'ların sonlarına doğru şu iki gelişmeyle birlikte olmuştur: Birincisi, yüksek akı üretme yeteneği, büyük ölçeklerde hatasız membran üretilebilmesi; ikincisi ise, üretilen bu membranların yüksek yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı ekonomik olarak kullanılabilmesidir.

Membran teknolojisindeki bu kırılma noktaları, 1970'lerde ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranlarının üretilmesinde önemli rol oynamıştır. Bu membran teknolojilerine adaptasyon 1980'lerde olmuştur.

Birçok faktör yüksek performanslı membran modülü üretiminde rol oynar. İlk önce, membran malzemesi, uygun kimyasal ile birlikte mekanik ve geçirimsizlik özellikleri belirlenmelidir. Ancak malzeme seçildikten sonra, gerekli teknolojiyle, güçlü, ince, sorunsuz bir membran üretimi yapılmalıdır. Verimli, ekonomik ve yüksek yüzey alanlı modüller halinde paketlenmelidir (Baker, 2004).

İzotropik membranlar düzgün bileşim ve yapıya sahiptir. Bu yüzden böyle membranlar poröz veya yoğun (dense) membranlar olarak adlandırılırlar. Anizotropik (ya da asimetrik) membranlar, farklı yapılarda ve geçirgenliklerde çok sayıda tabaka içermektedir. Tipik bir asimetrik membran, düzgün yoğunluklu, ince yüzey tabakası, daha kalın substrata açılan mikroporöz tabaka içerir. Yüzey tabakası ayırımın gerçekleştiği tabakadır. Membran akımına karşı temel bariyer görevi görür. Açık destek tabakası membrana mekanik dayanıklılık sağlar. Seramik ve metal membranlar aynı zamanda izotropik ya da anizotropik olabilirler. Ancak, bu membranların hazırlanma metodları farklı olduğundan, polimerik membranlardan ayrı olarak gruplandırılır (Baker, 2004).

Sıvı membranlar son membran kategorisidir. Sıvı fazdaki membranların seçici tabakası genellikle çözünmüş bir taşıyıcı ile membrandan geçmektedir.

Anizotropik membranların porozitesi, gözenek çapı ve düzgün membran kompozisyonu membran yüzeyinin tabanından tavanına değişiklik gösterir. Genellikle anizotropik membranlar ince, daha kalın seçici tabakası, yüksek geçirimsiz ve membrana gerekli dayanıklılığı sağlayan mikroporoz substrata sahiptir. Seçici tabaka çok ince ve membran akısı yüksektir (Baker, 2004).

Anizotropik membranların dört tipi vardır:

- Faz ayırma membranları (Phase separation membranes)
- Ara yüzey polimerizasyon membranları (Interfacial polymerization membranes)
- Çözelti kaplamalı kompozit membranlar (Solution-coated composite membranes)
- Diğer anizotropik membranlar (Baker, 2004).

### **1.2.3.1. İnce film kompozit kaplama yöntemi (İFK)**

Hemen hemen tüm ters osmoz membranları bu teknikle yapılmaktadır. Bu teknikle üretilen membranlar etkileyici derecede daha fazla tuz reddine ve su akısına sahiptir.

Yoğun homojen polimer filmler gaz veya sıvı karışımların etkili şekilde ayrılmasını sağlar. Normal kalınlıklar (20-200  $\mu\text{m}$ ) düşük geçiş hızına sebep olur. Bazı membranlar tutulmaları çok zor olduğundan (mekanik dayanıklılıkları yok) ve aynı zamanda bazı ince tabakalar destek gerektirdiğinden geçirgenliği arttıracak kadar ince (0,1-1  $\mu\text{m}$ ) membranlar yapılamabilmektedir (Çelikaş, 2007).

Membran teknolojisindeki temel ilerlemelerden biri, aynı maddenin gözenekli alt tabakası ile desteklenen çok ince seçici tabakadan (0,1-1  $\mu\text{m}$ ) meydana gelen “asimetrik membranların” geliştirilmesi olmuştur. Bu asimetrik membranlar faz değişim tekniğiyle hazırlanmaktadır. Diğer önemli ilerleme ise, gözenekli alt tabaka ile desteklenmiş ince yoğun üst tabakadan oluşan ve asimetrik yapıda olan kompozit membranların gelişimidir. Bu durumda iki tabaka farklı polimerik maddelerden meydana gelir. Kompozit membranların avantajı her tabakanın kimyasal ve termal dayanıklılığa, geçirgenlik oranına, seçiciliğe cevap verecek en uygun membran prosesinin seçimi için birbirinden bağımsız optimize edilebilmesidir. Gözenekli destek tabaka genellikle faz dönüşüm tekniğiyle elde edilir. Kompozit membranlardaki üst tabaka faz değişim tekniklerinde kullanımı zor olan elastomer vb. maddelerin daldırılması ile hazırlanabilmektedir. İlk tip kompozit membran çok seyreltik bir polimer çözeltisinin ince tabakasının bir sıvı (su, civa) üzerine yayılarak yapılmıştır. Çözeltinin buharlaşmaya izin vermesiyle çok ince polimerik bir film elde edilir. Gözenekli bir substrat (alt tabaka) daha sonra bu ince polimerik filmin altına

destek tabakası olarak yerleştirilir. Bu tür kompozit membranların mekanik dayanıklılığı zayıftır ve bu teknik geniş çaplı üretim için elverişli değildir (Çelikleş, 2007).

Bir destek üzerine ince üst tabaka uygulanmasında çeşitli teknikler kullanılabilir.

- Daldırma kaplama
- Sprey kaplama (püskürterek)
- Spin (dönme) kaplama
- Ara yüzey polimerizasyon
- Doğal durumunda – yerinde kaplama
- Plazma polimerizasyon
- Aşılama

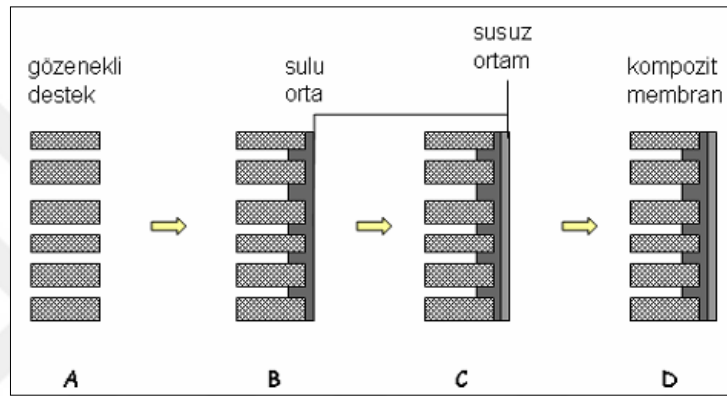
Kaplama çözümü hariç (daldırma kaplama, spin kaplama ve sprej kaplama) diğer tüm teknikler çok ince tabakalar üreten polimerizasyon reaksiyonları içerir (Çelikleş, 2007).

#### **i. İnce film kompozit kaplama yönteminin mekanizması**

Bu yöntemde su ile hazırlanmış poliamin gibi reaktif bir polimer çözeltisi mikrogözenekli destek membranının gözeneklerine doldurulur. Bu amin yüklü destek daha sonra diasit klorürün hekzan gibi tepken içeren su ile karışmayan çözücü çözeltisine daldırılır. Amin ve asit klorür su ile karışmayan çözeltilerin ara yüzeyinde tepkimeye girer ve yoğun çapraz bağlı oldukça ince bir membran tabakası oluştururlar. Hemen hemen tüm ters osmoz membranları ara yüzey polimerizasyonu yoluyla yapılmaktadır (Baker, 2004).

Ara yüzey polimerizasyon gözenekli destek üzerine ince bir tabaka kaplamayı sağlayan bir tekniktir. Bu durumda aşağıda şemada da gösterildiği şekilde, iki karışmayan çözücünün ara yüzeyinde iki çok reaktif monomer arasında (veya biri ön polimer) bir polimerizasyon reaksiyonu meydana gelir. Genellikle ultrafiltrasyon veya mikrofiltrasyon membran olan gözenekli destek tabakası (a) reaktif bir monomer yada genellikle amin tipi ön polimer ihtiva eden sulu bir çözelti içerisine daldırılır (b). Film (ya da fiber) daha sonra çoğunlukla asit klorürden oluşan su ile

karışmayan diğer reaktif monomerin bulunduğu ikinci banyoya daldırılarak çözülür (c). Bu iki reaktif monomer (örneğin asit klorür ve amin) yoğun bir üst tabaka oluşturmak üzere birbirleriyle reaksiyona girerler (d). Çoğunlukla ara yüzey reaksiyonunun tamamlanması ve suda çözünen monomer ya da ön polimerin çapraz bağlanması için ısı işlem uygulanır. Ara yüzey polimerizasyonun avantajı reaksiyonun 50 nm oranında kalınlığa sahip ince film oluşturacak şekilde kendiliğinden engellenmesidir. Asit klorür organik fazda iken amin sulu fazdadır (Çeliksa, 2007). Şekil 1.5'te ara yüzey polimerizasyon prosesine ait şema gösterilmektedir.



Şekil 1.5 : Ara yüzey polimerizasyon proses şeması (Çeliksa, 2007).

## ii. İnce film kompozit kaplama yöntemine etki eden parametreler

Ara yüzey polimerizasyon metoduyla kompozit membran üretilirken dikkat edilmesi gereken birçok parametre söz konusudur. Bu metodla hazırlanan kompozit membranların bileşimi ve yapısı; tepkimeye giren maddelerin konsantrasyonu, kimyasalların dağılma katsayısı, karışımda kullanılan kimyasalların reaktivlik oranları, çözücü fazında oluşmaya başlayan polimerin çözünürlüğü, yan ürünlerin varlığı, hidroliz, çapraz bağlanma ve ön işlem gibi çok sayıda değişkene bağlıdır. Membran üretim parametreleri arasında pH kontrolü araştırmacıların en az önem verdiği parametrelerden biridir. Çoğu patente bu parametreler etraflıca anlatılmakla birlikte pek çok makalede nadiren açıklık getirilmiştir. Ters osmoz membranlarında daha iyi giderim ve tekrar edilebilirlik sağlamak için alıcı faz olarak genellikle sulu asit çözeltisi kullanılır.

Literatürde membran performansını kontrol etme konusunda alıcı olarak asit kullanılması iyi açıklanmıştır. pH, sulu fazda diamin bulunmasıyla reaksiyon

başlangıcında daha yüksektir. Reaksiyon devam ettikçe diamin tükenir ve pH düşmeye başlar. Aynı zamanda pH'daki bu düşüş polikondensasyon reaksiyonu süresince oluşan HCl'nin serbest kalmasındandır. Alıcı olarak asit olmaması durumunda diaminin kendisi alıcı durumuna geçerek polimer oluşumunda azalmaya neden olur.

Kim ve diğ. polihidrik fenol sulu çözeltisi ile organik çözücü içerisinde çözülmüş aromatik amin ile aromatik akil halojenür karışımından ara yüzey polimerizasyonu ile aktif tabaka hazırlamışlardır. Sulu çözelti karışımının pH'sı elde edilen optimum membran performansına göre 8-13 aralığına ayarlanmıştır. Diamin ayrışma durumu kontrol edilerek polikondensasyon oranı da kontrol edilebilir. Diamin ayrışması organik faz içerisine reaktant taşınmasını etkileyeceğinden reaksiyonun hız sabiti kontrol adımı haline gelir (Çeliksa, 2007).

Kemperman ve diğ. membranda taşıyıcı madde kaybını engelleyen destek tabakası üzerine aşılınmış ince poliamid film uygulamalarının optimizasyonu için araştırmalar yapmışlardır. Bu metoda göre di-(2-etilhekzil)fosforik asit (DEHPA) taşıyıcı olarak kullanılmış ve aktifleştirilmiş kompozit membran geliştirilmesinde farklı konsantrasyonlarda bileşimleri denenmiştir. Bu membranlar toprak metallerin taşınmasında yüksek oran ve kararlılık göstermiştir (Çeliksa, 2007).

Ahmad ve Ooi, diamin ve trimesil klorit (TMC) karışımlarının ara yüzey polimerizasyonu sonucu oluşan poliamid membranların Nernst-Planck eşitliğine göre karakterizasyonunu çalışmışlardır. TMC içeriğinin ve reaksiyon süresinin, membrandan difüzyon ve konvektif iyon akışına etkisini araştırmışlardır. Bu parametreler dolaylı olarak etkin tabaka kalınlığı, gözenek boyutu ve membran yapısal bütünlüğü gibi yapısal özellikleri de etkilemektedir. Test çözeltileri olarak NaCl ve CuSO<sub>4</sub> kullanılarak, TMC içeriği ve reaksiyon süresinin membran akışı ve uzaklaştırmaya etkisi çalışılmıştır. Difüzyon ve konvektif taşıma deneysel verileri modelde yerine konularak f ve R değerleri başarılı bir şekilde tespit edilmiştir. TMC içeriğinin artırılması difüzyon taşımadan çok konvektif taşımanın artmasına katkı sağlamıştır. Bu sonuç da membranın etkin kalınlığı artırılarak gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte Na<sup>+</sup> gibi difüzyon çözeltilerde difüzyon akış, TMC içeriğinin ve reaksiyon süresinin artırılması ile artmaktadır (Ahmad ve Ooi, 2005).



Rao ve diğ. ATR-IR spektroskopisi kullanarak poliamid ince film kompozit membranların yapısal performansını araştırmışlardır. Sonuç olarak reaksiyon süresi, bağıl nemlilik, kaplama sıcaklığı gibi kritik parametreleri bulmuşlardır. Membran akışı, ayırt edici tabakalar arasındaki temas süresi, temas sıcaklığı ve amin çözeltisinin pH'ı optimize edilerek artırılabilir. Malzeme seçiminde monomer boyutu, çözünürlüğü, şekli ve reaktifliği gibi çeşitli faktörlerin poliamid film kalınlığını etkilediği düşünülmektedir (Rao ve diğ, 2003).

### **1.2.3.2. Elektrospinning ile nanolif üretimi**

Elektrospinning (elektro-eğirme) polimer çözeltisinin ya da polimer eriyiğinin bir jet kullanılarak elektrostatik olarak çekilmesiyle oluşan, nanometre ile mikrometre seviyesinde değişen liflerin üretilmesini sağlayan kolay ve çok yönlü bir yöntemdir. Birçok farklı polimer türünden nano lif eldesi için elektrospinning oldukça verimli ve ekonomik bir metoddur.

Elektrospinning ile hazırlanan liflerin oluşturduğu yapılarda yüksek oranda yüzey alanı/hacim değeri ile birlikte çok küçük gözenekler bulunur. Bu nedenle, nanokatalizleme, doku mühendisliği, koruyucu tekstiller, filtreleme, biyomedikal, farmasötik, optikelektronik, sağlık, biyoteknoloji, güvenlik ve çevre mühendisliği gibi birçok alanda uygulanabilir.

Elektrospinning 1600'lü yıllarda, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışırken elektromanyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesi sonucu ortaya çıkmıştır. Yaptığı çalışmada bir su damlasının kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde elektriksel olarak çekildiğine işaret etmiştir. Bu elektrospray ve elektrospinning tarihinin başladığı noktadır (Zhang ve diğ, 2005).

19.yy sonlarında İngiliz fizikçi Lord Rayleigh elektrospinningin temelini ortaya çıkarmıştır. Rayleigh yalıtılmış yüklü bir damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yapmış ve yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığı anda damlacığın kararsız hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini düşünmüştür. Damla üzerine etki eden iki kuvvetten birinin elektrik kuvveti, diğerinin ise elektrik kuvvetine zıt yöndeki yüzey gerilimi kuvveti olduğunu bulmuştur. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan direnci yendiğinde, damlanın ince jetlere ayrılarak akmaya başladığını keşfetmiştir. Aynı zamanda damlanın iğne ucundan çıkması için gerekli maksimum yükü hesaplamıştır (Daştan, 2009).

Kritik nokta denklemi:

$$Q = 8 \pi \sqrt{(\epsilon_0 \gamma R^3)}$$

olarak verilmiştir.

Burada;

Q: Damlacık yükü,

R: Damlacık çapı,

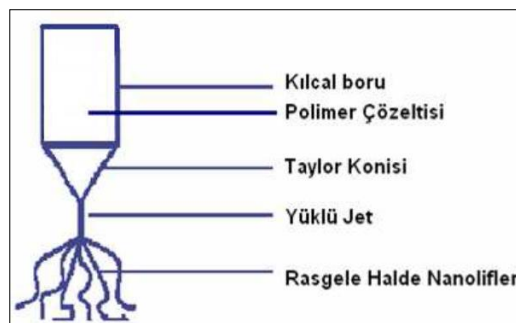
$\gamma$ : Damlanın yüzey gerilimi,

$\epsilon_0$ : Serbest alanın dielektrik geçirgenliğidir.

Elektrospinning metodunun lif üretimiyle alakalı ilk patenti 1934 yılında Anton Formhals (US Patent, 1-975-504) tarafından alınmıştır. Formhals patentinde gereken potansiyel farkın çözeltinin özelliklerine bağlı olduğunu, bu özelliklerin ise polimerin moleküler ağırlığı ve viskozitesi gibi parametreler olduğunu ifade etmiştir (Kozanoğlu, 2006).

1960'lı yıllarda Taylor tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda, elektriklenmiş sıvıların temel teorik prensipleri açıklanmıştır (Hohman ve diğ, 2011). Bu çalışmalardan bir tanesinde, iki sıvı arasındaki koni ara yüzün elektrik alan içerisinde dengede olduğu gösterilmiştir.

Taylor geliştirdiği teoride, elektrik alan içindeki viskoz damladan ince liflerin oluşmasını, elektriksel kuvvetler tarafından yüklenen sıvı yüzeyindeki maksimum kararsızlıktan dolayı gerçekleştiğini savunur. Oluşan küresel viskoz damlanın, yüksek voltajlarda ve kritik noktada aldığı yarı küresel halin bozularak jet oluşumundan önce koni şeklini alması Şekil 1.6'da gösterildiği gibidir (Kozanoğlu, 2006).



**Şekil 1.6 :** Taylor konisi oluşumu ve liflerin dağılımı (Kozanoğlu, 2006).

1964'te Doyle'un gözlemlerine göre; elektrik kuvveti bir sınır değere ulaştığında solvent molekülleri elektrikle yüklü damlacıktan buharlaşarak uzaklaşır ve damlacık üzerindeki yüzey yük yoğunluğu arttığından çok sayıda küçük damlacıklara bölünmesi şeklinde ayrılmaya başlar (Kozanoğlu, 2006).

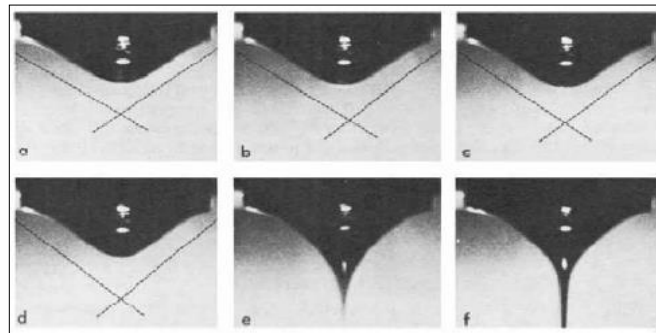
1970'lerin sonuna doğru Baumgarten, elektrospinning işleminde jet çapının belli bir elektrik alan gücünde minimuma ulaştığını ve gücün artmasıyla jet çapının arttığını göstermiştir. Buna sebep olarak, kılcal boru ucundaki polimer besleme oranının elektrik alan gücünün artmasıyla arttığını ifade etmiştir (Kozanoğlu, 2006).

1986'da Hayati, dengeli jet şekillendirme mekanizması hakkında çalışmalar yapmıştır. Su gibi iletken sıvıların voltajın artırılmasıyla farklı yönlerde hareket eden dengesiz jetleri üretmeye neden olduğu sonucuna ulaşmıştır (Hayati, 1986).

#### **i. Elektrospinning yönteminin mekanizması**

Elektrospinning, prensip gereği bir polimer çözeltisini ya da eriyiğini elektriksel olarak yükleyerek bir iğneden ya da kapılar bir uçtan püskürtmeye dayanır. Güç kaynağının elektrotlarının bağlanmasıyla, oluşan polimer jeti iğne ucundan toplayıcıya doğru elektrik alan şiddetine bağlı olarak çekilir. Çözeltide buharlaşmanın gerçekleşmesiyle, toplayıcı üzerinde liflerin birikimi sağlanır. Kesintisiz lif eldesi için yüksek polimer yüzdesine sahip çözeltiler kullanılmalıdır. Liflerin çapı mikrometre ile nanometre arasında değişmektedir. İşlem parametreleri değiştirilerek lif çapları da değiştirilebilir (Sevimli, 2011).

Elektriksel güç, kritik değerden önce sıvının yüzey gerilimini kısmen yener, damla yüzeyi Şekil 1.7'de gösterildiği gibi bir Taylor konisi şeklinde kapiler uçta asılı kalır. Jet bu koninin ucundan ortaya çıkar ve ince lifler içine uzanır. Son olarak, çözücü toplayıcı ve uç arasındaki mesafeyi katederken uzaklaşır.



**Şekil 1.7 :** Damlacığın Taylor konisine dönüşümü ve jet oluşumu.

Şekil 1.7’de polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan (a), Taylor konisine geçişi (b, c), Taylor konisindeki şekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı (e, f) gösterilmiştir (Kozanoğlu, 2006).

Konsantrasyon, viskozite, yüzey gerilimi, pH, çözelti iletkenliği gibi çözelti özellikleri ve elektriksel güç, toplayıcı ve kılcal uç arasındaki mesafe, kılcal ucun çapı, akış hızı, çözeltinin sıcaklığı, toplayıcının cinsi, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe gibi proses değişkenleri lifin boyutunu ve şeklini etkiler.

## **ii. Elektrosinning üretimine etki eden parametreler**

Elektrosinning yönteminde son ürün morfolojisi ve yapısı; polimer çözelti parametrelerine, proses şartlarına ve çevre koşullarına bağlıdır.

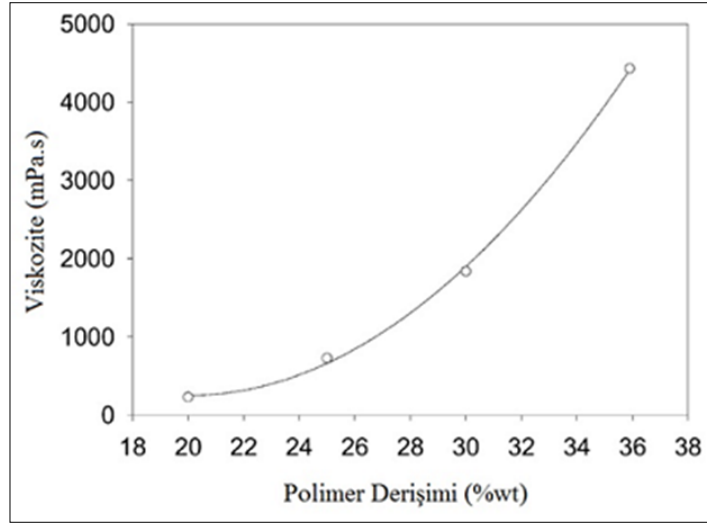
Polimer çözeltisi parametreleri aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

### **• Moleküler ağırlık ve viskozite**

Çözelti viskozitesi, çözelti hazırlama aşamasında yoğunlaştırıcı olarak kullanılan polimerlerin moleküler ağırlığından etkilenmektedir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerlerle hazırlanan çözeltilerin viskoziteleri de yüksek olmaktadır. Elektrosinning prosesinde lif üretimini sağlayacak en uygun moleküler ağırlıkta polimerler kullanılmalıdır. Çözelti viskozitesini arttırmak için polimer konsantrasyonu da değiştirilebilir (Sevimli, 2011).

Kullanılan çözeltinin yüksek viskozitede olması iğne ucunun tıkanmasına, düşük viskozitede olması da çözeltinin yerçekimi etkisiyle iğne ucundan damlamasına ve üretimin aksamasına neden olur. Bu sebeple çözelti viskozitesinin ayarlanması oldukça önemlidir (Deitzel ve diğ, 2001).

Çözelti viskozitesinin lif üzerinde boncuksu yapı oluşturma etkisi vardır. Düşük viskoziteli çözeltilerden üretilen liflerin üzerinde boncuk meydana gelirken, çözelti viskozitesi arttırıldığında boncuklar yok olmaktadır. Çözelti viskozitesi lif çapını da etkiler. Yüksek viskoziteli çözeltilerden daha kalın lifler elde edilmektedir (Deitzel ve diğ, 2001). Şekil 1.8’de polimer derişimi ve çözelti viskozitesi arasındaki ilişki gösterilmiştir.



**Şekil 1.8 :** Polimer derişimi ve çözelti viskozitesi arasındaki ilişki (Zong ve diğ., 2002).

- **Yüzey gerilim kuvveti**

Elektrospinning prosesinde fiber üretiminin gerçekleşebilmesi için elektrostatik kuvvetlerin yüzey gerilim kuvvetini yenmesi gerekir. Yüzey gerilim kuvveti üretimde boncuk oluşumuna da neden olabilir. Çözücü moleküllerinin konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde yüzey gerilim kuvvetinin etkisiyle moleküller bir araya gelerek küresel şekil oluştururlar. Yüksek viskozitedeki çözeltilerde, çözücü molekülleri ile polimer molekülleri arasındaki etkileşim nedeniyle boncuk oluşumu engellenir (Gündüz, 2014).

- **pH**

Çözeltinin pH değeri prosesi etkileyen parametreler içerisinde yer alır. Elektrospinning ile üretilen polivinilalkol (PVA) nanoliflerin yüksek pH değerlerinde (bazı durumlarda) daha düz ve ince olduğu fakat çözeltinin sürekliliğini kaybettiği ve liflerde boncuksu yapıların meydana geldiği gözlemlenmektedir. Bunun sebebi ise düşük pH değerlerinde, PVA'nın proton fazlalığıdır (Son ve diğ., 2005). pH'nın asidik durumda tutulmasıyla boncuksu yapılar daha az gözlemlenmektedir.

- **Çözelti iletkenliği**

Çözelti iletkenliği arttığında, polimer jetinin yük taşıma kapasitesi de artar. Bunun sonucunda aynı elektrik alan şiddeti altında, iletkenliği yüksek olan polimer jeti daha yüksek gerilime maruz kalır ve daha ince lif eldesi sağlanır (Sill ve Recum, 2008). Polimer çözeltilisine katılan tuzun çözünmesiyle de oluşan iyonlar aynı şekilde

elektriksel yük yoğunluğunu artırır. Böylece uygulanan elektrostatik alan daha büyük elektriksel kuvvete dönüşür. Dolayısıyla daha büyük bir çekim kuvveti olduğundan daha ince liflerin üretilmesi ve eğer boncuksu bir yapı mevcutsa boncukların da küçülmesine olanak sağlanır (Zong ve diğ., 2002).

- **Çözücü uçuculuğunun etkisi**

Polimer jeti, iğne ucundan toplayıcı plakaya ulaştığı süre zarfında faz ayrımı gerçekleşir. Bu olay, çözücünün hızlı biçimde buharlaşabilmesi için önemlidir. Yapılan çalışmalarda aynı polimer türü ile uçuculuğu farklı çözücüler kullanıldığında, uçuculuğu yüksek olan çözücülerden elde edilen liflerin yüzeyinde gözenekli yapının olduğu görülmüştür. Bu durum, nanoliflerin en önemli özelliklerinden olan yüzey alanı/hacim oranını artırdığından istenen bir özelliktir (Sill ve Recum, 2008; Subbiah ve diğ., 2005). Çözücü uçuculuğunun düşük olması, akış hızının gereğinden düşük seçilmesine ve/veya iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin daha fazla seçilmesine neden olacaktır. Aksi halde toplanan lifler yeterince kurumamış, birbirlerine yapışmış ve/veya yuvarlak kesit yapılarını kaybederek şeritsi bir kesite sahip olabilirler (Subbiah ve diğ., 2005). Çözücü uçuculuğunun yüksek olmasının en önemli dezavantajı ise polimer jetinin iğne ucundan ayrılmasından önce tamamen buharlaşması, dolayısıyla iğne ucunu tıkaması ve kesintisiz lif oluşumunu engellemesidir.

Proses parametreleri aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

Elektrospinning prosesindeki diğer önemli faktör de işlem sırasında uygulanan elektrik potansiyeli, çözeltinin akış hızı, çözeltinin sıcaklığı, toplayıcının cinsi, kullanılan iğnenin çapı ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe gibi proses parametreleridir.

- **Uygulanan elektrik potansiyeli**

Elektrospinning prosesinde en önemli parametre çözeltiliye uygulanan yüksek voltajdır. Yüksek voltaj, çözeltiliye elektrik alandan etkilenebilmesi için gerekli olan yükün ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki elektrik alanının oluşmasını sağlar. Jet üzerindeki yüklerden kaynaklanan itici kuvvetlerin etkisi ile çözelti gerilir. Eğer gerilim arttırılırsa, çözelti üzerinde daha fazla yük birikimi olur ve buna bağlı olarak daha hızlı jet oluşumu gerçekleşir. Fakat bu durum Taylor konisinin kararsız olmasına neden olur (Sevimli, 2011).

Elektrospinning prosesi esnasında yüksek gerilim uygulandığında çözelti üzerinde biriken yük miktarı artarken, bu yüklerin meydana getirdiği itici kuvvet de artar. Böylece jet üzerindeki gerilim (uzama) artar ve daha ince lifler elde edilir.

Yüksek voltajın boncuksu yapı oluşumuna etkisi oldukça fazladır. Ayrıca, boncuk şekli de voltaj artışıyla küresel hale geçer. Bazı çalışmalarda, yüksek voltaja bağlı olarak artan jet geriliminin daha az boncuk oluşumuna yol açtığı gözlemlenmiştir. Voltaj artışıyla birlikte boncuk yoğunluğunun arttığı durumlar jetin kararsızlığının artması ile açıklanmaktadır (Sevimli, 2011).

Gerilimin artırılması ile belli bir seviyeye kadar lifin incelmesini sağlar. Ancak bu seviyenin üstüne çıkılması durumunda, daha fazla polimerin çekilmesi sonucu boncuksu ve kalın bir yapı oluşur (Sill ve Recum, 2008; Ziğal, 2012).

Yüzey gerilimi ile elektrik alan kuvveti arasındaki ilişki oldukça önemlidir. Kritik değer aşıldığında Taylor jeti hızlanır, işlem esnasında küçülür ve osilasyon yapar. Dolayısıyla lif morfolojisi kararsız, boncuksu bir yapı alır (Zong ve diğ., 2002).

İğne ucunda asılı haldeki polimer damlası gerilim artırıldığında hacimsel kayba uğrar ve Taylor konisi oluşur. Ancak gerilim daha fazla artırıldığında polimer çözeltisi iğnenin içinden çekilmeye başlar. Buna bağlı olarak lif yapısı kalınlaşır ve boncuksu yapılar oluşur (Sill ve Recum, 2008).

#### • Çözelti akış hızı

Debi artırıldığında iğne ucunda oluşan damlanın kütlesi artmış olacağından; damla iğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe katederken çözücünün tamamı uçmayabilir. Buna bağlı olarak daha kalın lifler ve boncuksu yapılar oluşur (Sill ve Recum, 2008; Zong ve diğ., 2002). Liflerin yeterince kuruyamaması, aynı zamanda silindirik yapısını kaybederek yassılaştırmış, şerite benzer yapıların oluşmasına da neden olur (Sill ve Recum, 2008). Debinin artırılmasıyla elde edilen liflerin üzerindeki gözenek boyutunda da artış gözlenir. Bu durum yapının filtrasyon kapasitesi için önemlidir (Subbiah ve diğ., 2005; Sill ve Recum, 2008; Ziğal, 2012).

Debi düşük olduğunda, uygulanan elektrik alan tarafından çekilen polimer çözeltisinin sürekliliğinin sağlanamaması ve buna bağlı olarak Taylor konisinin kesintili şekilde oluşması gibi bazı sorunlar ortaya çıkar (Sill ve Recum, 2008).

- **Çözelti sıcaklığı**

Çözelti sıcaklığının yüksek olması proses esnasında çözeltinin buharlaşmasını arttırdığından viskozitenin azalmasına sebep olur. Sıcaklığın artmasıyla, polimer moleküllerinin hareketliliği artar, lifler daha düzgün elde edilir (Sevimli, 2011).

- **Toplayıcının cinsi**

İğne ucu ile toplayıcı plaka arasında elektrik alan oluşturulması gerektiğinden toplayıcıların iletken olması gerekir. Bu sebeple toplayıcı olarak alüminyum folyo gibi iletken malzemeler kullanılır. İletken olmayan bir toplayıcı kullanıldığı takdirde toplayıcı üzerinde daha az lif birikir (Sevimli, 2011).

- **İğne çapı**

Kullanılan iğnenin iç çapı lif yapısını etkilemektedir. İğne iç çapının azaltıldığında üretilen liflerin çapı ve boncuksu yapıların oluşumunu da azalır (Sevimli, 2011).

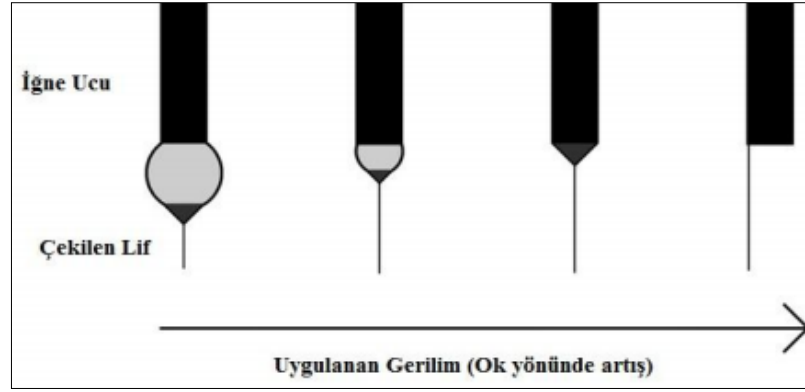
- **İğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe**

İğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe liflerin havada kalma süresi ve elektrik alanının büyüklüğünü etkilemektedir. Aradaki mesafe arttıkça lifin havada kalma süresi artarken, elektrik alanın şiddeti azalır. Liflerin havada kalma süresi, yapısındaki çözücünün buharlaşması açısından önemlidir. Mesafe arttıkça, çözücünün buharlaşması için geçen süre de artmış olur. Böylece jetin uzaması artarak ortalama lif çapında azalma meydana gelir. Mesafenin çok fazla olması halinde ise lif oluşumu gözlemlenmeyebilir (Sevimli, 2011).

Uçuculuğu düşük olan çözücülerle hazırlanan polimer çözeltileri, uçuculuğu yüksek olanlara göre düzgün bir lif eldesi için daha uzak mesafeye gerek duyarlar (Subbiah ve diğ., 2005). Yapılan çalışmalarda mesafenin azaltılmasıyla, liflerin yeterince kuruyamadan toplanması, dolayısıyla boncuksu yapıların oluştuğu görülmüştür (Sill ve Recum, 2008).

Şekil 1.9’da artan gerilimin Taylor konisinin oluşumuna olan etkisi gösterilmiştir.





**Şekil 1.9** : Artan gerilimin Taylor konisinin oluşumuna olan etkisi (Recum, 2008).

Çevresel parametreleri aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

Sıcaklık ve bağıl nem gibi çevresel koşullar üretilecek olan fiberin yapısı açısından önemlidir.

- **Sıcaklık**

Elektrospinningin gerçekleştirildiği ortam sıcaklığı artırıldığında, polimer çözeltisinin viskozitesinde düşüş gerçekleşir. Bu durum genel bilgi itibarıyla lif çapında incelmeye sonuçlanabilir. Sıcaklığın artırılması ile çözücünün uçuculuğunda önemli bir artış göstermesi durumunda, polimer jetinin iğne ucundan ayrılmasından önce tamamen buharlaşması ve iğne ucunun tıkanmasına sebep olarak kesintisiz lif oluşumunu engellemesidir (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Zığal, 2012).

- **Nem**

Nemin yüksek olduğu ortamlarda gerçekleştirilen üretimlerde su moleküllerinin lif üzerinde yoğunlaşmasıyla gözenekli lif yapısı meydana gelmektedir. Çözücünün liften buharlaşma hızı da aynı zamanda ortam neminden etkilenmektedir. Nemsiz ortamlarda çözücü daha hızlı buharlaşmaktadır (Sevimli, 2011).

Ortamdaki nem miktarının, polimer çözeltisinin tamamen kurummasına izin vermeyecek kadar yüksek olması durumunda, lifler toplayıcı plakaya yapışarak birbirlerine dolanmış durumda veya ıslak halde yapışırlar (Subbiah ve diğ., 2005; Bhardwaj ve Kundu, 2010). Nem artışının diğer etkisi ise polimer jet yüzeyindeki elektrostatik yüklenmeyi azaltmasından dolayı yapıdaki gerilmeyi azalır ve bunun sonucunda lif çapı artar (Zığal, 2012). Çizelge 1.2’de elektrospinning parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri özetlenmiştir.

**Çizelge 1.2 :** Elektrospinning parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri.

	<b>PARAMETRELER</b>	<b>LİF MORFOLOJİSİ ÜZERİNE ETKİLERİ</b>
<b>POLİMER PARAMETRELERİ</b>	Polimerin Moleküler Ağırlığı	Moleküler ağırlık ↑ ve viskozite ↑
	Viskozite ↑	Lif çapı ↑ ve iğne ucunda tıkanmalar meydana gelir.
	Yüzey Gerilim Kuvveti ↑ pH ↑	Boncuksu yapılar meydana gelir. Lif üretimi sürekliliğini kaybeder, boncuksu yapılar oluşur.
	Çözelti İletkenliği ↑ Çözelti Uçuculuğu ↑	Gerilme kuvveti ↑ ve lif çapı ↓ Buharlaştırma ↑ ve tıkanma meydana gelir.
<b>PROSES PARAMETRELERİ</b>	Uygulanan Elektrik Potansiyeli ↑	İtici güç ↑, gerilim ↑, lif çapı ↓
	Çözelti Akış Hızı ↑	Lif çapı ↑ ve çok artması halinde boncuksu yapılar oluşur.
	Çözelti Sıcaklığı ↑ İğne Çapı ↓	Buharlaştırma ↑, viskozite ↓, lif çapı ↓ Lif çapı ve boncukların yapıların oluşumu ↓
	İğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe ↑	Buharlaştırma ↓ ve lif çapı ↓ (Mesafenin çok az ya da fazla olması durumunda boncuksu yapı gözlenir.)
<b>ÇEVRESEL PARAMETRELER</b>	Sıcaklık ↑	Viskozite ↓ ve lif çapı ↓ (çok arttırıldığında buharlaştırma ↑ ve tıkanma meydana gelir.)
	Nem ↑	Gerilme kuvveti ↓ ve lif çapı ↑

#### **1.2.4. Literatürdeki çalışmalar**

##### **1.2.4.1. Elektrospinning ile ilgili çalışmalar**

Literatürde elektrospinning ve lif morfolojisini etkileyen parametreler üzerine birçok çalışma yer almaktadır.

Gopal ve diğ. (2006), çalışmalarında polimer konsantrasyonu olarak 0.15 g/ml PVDF ve DMAC/Aseton (hacimce 1:1) karışımını (N,N-dimethylacetamide) kullandı. Elektrospinning döküm şartları olarak ise; 2 ml/sa sabit akı, 15 kV'lık voltaj, iğne ucu ve toplayıcı plaka arası mesafeyi 15 cm olarak uyguladı. Fiberleri 19 cm<sup>2</sup>'lik

alüminyum tabakada toplayıp ve son işlem olarak 145°C'de 18 saat boyunca beklettiler. İşlem sonunda 160-380 nm arasında değişen fiber çapı, 300 µm kalınlığında membran, 145° temas açısı ve 4.0-10.6 µm por boyutuna sahip membran elde edildi.

Zhao ve diğ. (2013), çalışmalarında PVDF kullandı. Çözeltiyi, PVDF karışık solventte (DMF/Aseton=7/3) konsantrasyonca %17 olacak şekilde hazırladılar. Çözelti 15 kV'lık gerilimle ve iğne ucu ile toplayıcı tabaka arasında 15 cm mesafeye döküldü. Nanofiber yüzeyin daha pürüzsüz ve yoğun olması için 2 saat boyunca 100°C ve 5000 Pa'lık sıcak-pres prosesi uygulandı.

Gopal ve diğ. (2007), çalışmalarında %20 konsantrasyonda polisülfon (PSF) kullandı. Membran döküm şartlarını; voltajı 12 kV, iğne ile toplayıcı tabaka arası mesafeyi 15 cm, akış hızını 4 ml/sa, nemi %50 olarak belirledi. Dökülen membranın ortalama fiber çapı 470 nm, kalınlığı 135 µm, en büyük ve en küçük por çapı sırasıyla 4.6 µm ve 1.2 µm ve ortalama por çapı 2.1 µm oldu.

Aussawasathien ve diğ. (2008), nylon-6 polimerini %75'lik formik asit içinde çözdürerek ağırlıkça %20 konsantrasyonda çözelti elde etti. 60°C'de homojenize hale getirilen çözelti, 30 kV voltaj ile iğne ve toplayıcı plaka arasında 20cm olacak şekilde "nonwoven" tabakaya döküldü. Kalınlığı 0,15 ve 0,60 mm olacak şekilde dökülen membranların fiber çapları 30-110 nm arasında; por çapları ise 0.15 mm kalınlıktaki için 6 nm, 0,60 mm kalınlıktaki için 7,7 nm olarak bulundu.

Homaeigohar ve diğ. (2010), çalışmalarında sıvı filtrasyonu için polimer olarak konsantrasyonu %20 olan polietersülfon (PES) kullandı. Elektrospinning şartlarını; 20 kV gerilim, 0.5 ml/sa besleme akımı, iğne ucu ile toplayıcı plaka arası mesafeyi 25 cm ve döküm süresini 8 saat olarak belirledi. Sonuç olarak, yüzeyi pürüzsüz, ortalama kalınlığı 100 µm, ortalama por çapı 2 µm ve ortalama fiber çapı 260 nm karakterinde membran elde etti.

Wang ve diğ (2012), nanofiber membran üretimi için % 2-10 konsantrasyonda değişen PAN polimerleri ile çalıştı. Solvent olarak DMF kullandı. Uygulama şartları olarak 20 - 25 µL/dk arasında değişen akım hızı, 6 - 19 cm aralığında değişen iğne ucu ve toplayıcı plaka arası mesafe, 12 – 30 kV arasındaki gerilim uygulandı ve sıcaklık 20°C'de, nem %50'de tutuldu. Sonuç olarak; %2 konsantrasyondaki polimerde jet akımı için yeter polimer zincirleri oluşmadığından verim alınamadı.

PAN nanofiber çapları 100 µm ve porozitesi %78 olan membranlarda, PAN kalınlığının 30'dan 100 µm'ye artmasıyla por boyut dağılımı daha küçük değerler aldı (maksimum por boyutu 0.74'den 0.62'ye düştü). Öte yandan membran kalınlığının 180 µm'ye kadar çıkarılması maksimum por boyutunu 0.61'e düşürdü.

Taylor'ın koni üzerine yaptığı çalışmada bulduğu kritik voltaj değeriindeki yarı koni açısı 49,3°'dir. Damla Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki küçük bir artışla Şekil 1.7 (e)'de görüldüğü gibi jet olarak fışkırır ve Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı şekilde hareket eder. Daha sonra jette kararsızlık oluşmaya başlar. Kararsızlığın oluşma nedeni, jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesinden dolayı, merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir (Daştan 2009).

Shao ve diğ. (2003), elektrospinning metoduyla tetraetil ortosilikat (TEOS) ve PVA kullanarak ilk silika nano lifleri hazırladı. İnce liflerin kalsinasyonu sonrası organik safhaya geçilmiş ve 200-300 nm çaplı amorf silika nano lifler elde edildi. Bu lifler SEM ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu (FTIR) tanımlandı. Sonuçlar amorf haldeki silika nano liflerin 550°C'de oluştuğunu gösterdi.

Yu ve diğ. (2005), elektrospinning yoluyla PVA/lityum klorid/manganez asetatın çok ince liflerini hazırladı. 600°C'deki kalsinasyondan sonra 100-200 nm çaplı kıvrık lityum manganez oksit (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nano lifler elde edildi.

Lee ve diğ. (2007), bağlayıcı bir araç olmadan, tetraetil ortosilikat/titanyum(IV) izopropoksit solünün elektrospinning ile titan-katkılı silika liflerin nanoliflerini hazırladı.

Kozanoğlu (2006), elektro üretim yöntemiyle farklı düzeneklerde, PVA, polipropilen (PP) ve silikon gibi farklı polimerler ve farklı sıvılar (su, boya) kullanarak lif morfolojisi ve elektrospinning prosesini inceledi. alışmalarında uygulanan voltajın etkisini, iğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafenin etkisinin yanında çözelti ve eriyik özelliklerinin değışiminin sistem ve lif morfolojisine etkilerini inceledi. Sonuç olarak, voltajın artmasıyla beslemede düzensiz akışın oluştuğu ve buna bağlı olarak nanoliflerde düzensizlik ve yüksek çap dağılımı gözlemlendi. Aradaki mesafenin artmasıyla lif çapının azaldığı gözlemlendi. Çözelti konsantrasyonunun artmasıyla lif

çapının arttığı ve liflerin daha düzgün yapıda oluştuğu; azalmasıyla nanoliflerin incelendiği fakat boncuksu yapılarının oluştuğu görüldü.

Yener (2010), polivinil bütiral (PVB) polimeri ile farklı çözücüler kullanarak (izopropanol, etanol, dimetilformamid ve butanol) çözeltiler hazırladı. Deneylerde çözelti konsantrasyonunun ve voltajın lifler üzerine olan etkisini inceledi. Sonuç olarak voltajın artması ile %8 PVB+isopropanol çözeltisi haricinde lif çaplarında artış ve morfolojisinde bozulmalar gözlemlendi. Viskozite değerleri artan konsantrasyona bağlı olarak artarken, yüzey gerilimi ve iletkenlik değerleri konsantrasyon değişikliğinden etkilenmedi.

Beachley ve Wen (2009), polikaprolakton (PCL) ile iki paralel plaka kullanarak doğrusal lif dizileri oluşturmuş ve liflerin uzunluklarını incelemiştir. Çözelti konsantrasyonu, levha büyüklüğü, uygulanan voltaj gibi elektrospinning parametrelerinin lif uzunluğuna ve çapına etki ettiğini keşfetti. Sonuç olarak, karşılıklı paralel plaka arasına toplanan lif çaplarının yaklaşık 350 nm - 1 milimikron arasında değiştiği ve lif uzunluklarının 35-50 cm kadar uzun ve sürekli yapılar oluşturduğu bulundu.

#### **1.2.4.2. Partikül tutunumu ile ilgili çalışmalar**

Literatürde partikül tutunumu üzerine birçok çalışma yer almaktadır.

Zhao ve diğ. (2013), besleme solüsyonunda ortalama çapı 160 nm, 500 nm ve 900 nm olan 3 farklı polistiren kullandı. UV Spektroskopide her 3 partikül boyutuna ait numunenin izine rastlanmadı. En yüksek saf su akısına ham elektrospan nanofiber membranı, onun ardından kompozit SMM ve en son olarak da ticari mikrofiltrasyon membranının olduğu görüldü. 160 nm'lik polistiren; ticari mikrofiltrasyon membranında %99.9, kompozit SMM'de yaklaşık %89, ticari mikrofiltrasyon membranında %10'dan düşük verimle tutulmuştur. 500 ve 900 nm çapa sahip polistirenin %99.9'dan fazla verimle kompozit SMM ve ticari mikrofiltrasyon membranda, %10'dan düşük verimle ham elektrospan nanofiber membranda tutulduğu gözlemlendi.

Gopal ve diğerleri (2006), çalışmalarında 1, 5 ve 10 µm'lik polistireni suya katarak 500 ppm'lik solüsyonlar hazırladı. Ayırma işlemi ıslak elektrospan nanofiber membranlar kullanılarak önceden ayarlanmış basınçta gerçekleştirildi. Ayırma işlemi sırasıyla 10 µm, 5 µm ve 1 µm olacak şekilde yapıldı ve verim sırasıyla %96, %91

ve %98 oldu. SEM mikrografikleri incelendiğinde membran yüzeyinde 1 µm'lik partiküllerin biriktiği gözlemlendi. Bu partiküllerin çok küçük olması birikim yapmalarını daha da kolaylaştırdığı ve efektif por boşluğunu önemli ölçüde azalttığı görüldü. Oluşan kek tabakası membran için ekstra bir ayırıcı tabaka görevi gördü ve böylece verim yüksek değerde çıktı.

Wang ve diğ. (2012), hazırladıkları PAN/PET elektrospan membranlarından 1.0, 0.50 ve 0.20 µm'lik karboksilat mikropartikül çözeltisi geçirdi ve tutulma verimi sırasıyla %99, %97 ve %93 oldu. Karşılaştırdıkları ticari membranda ise bu değerler sırasıyla %99, %98 ve %90'dır. Sonuçların birbirine yakın çıkmasının ardındaki neden olarak ise şu düşünüldü: Ticari ve elektrospan PAN/PET membranı karşılaştırıldığında ikisinin de sahip olduğu maksimum por boyutu 0.5 µm farkla aynı değerlerdedir. Bu durum da 1.0 ve 0.5 µm'lik mikropartiküllerin dışarıda bırakılmasına neden oldu. Öte yandan %93 verimle tutulan 0.2 µm'lik partiküllerin başarısı por boyutundan dolayı değil, membran yüzeyinde birikerek kek tabakası oluşturduğundandır.

Gopal ve diğerleri (2007), partikül filtrasyon deneylerinde 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 7, 8 ve 10 µm'lik 100 ppm'lik polistiren kullandı. Çözeltiler 10 µm'den başlayarak 0.1 µm'ye kadar sırasıyla süzüldü. Ayırma verimi sırasıyla %89, %88, %94, %84, %92 ve diğer partiküller için %99'dan büyük oldu. Akı geri kazanımı ise %64-144 arasında değişti. Membran performansını daha iyi anlamak amacıyla 1, 0.5 ve 0.1 µm'lik polistiren çözeltileri ile her çözelti için yeni membran kullanmak suretiyle bir deney seti daha gerçekleştirildi. Ayırma verimi sırasıyla %92, %47 ve %14, akı geri kazanımı ise %30, %45 ve %97 oldu.

Aussawasathien ve diğ. (2008), yaptıkları çalışmada ortalama fiber çapı 30-110 nm arasında değişen nylon-6 polimeri ile hazırlanan membranlardan 0,5 (62,5ppm), 1 (125ppm), 6 (250ppm) ve 10 (250ppm) µm'lik polistiren çözeltisi süzdü. 0,15 mm kalınlığında hazırlanan membranların ayırma faktörleri sırasıyla %85, %96, %100 ve %100; 0,60 mm kalınlığında hazırlanan membranların ayırma faktörleri sırasıyla %90, %100, %100, %100 olarak hesaplandı. Bununla birlikte membran kalınlığının artmasıyla akının düştüğü gözlemlendi.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar

Sülfonlanmış polisülfon polimer, dimetilformamid ve dimetilasetamid çözücü olarak kullanılmıştır. Nonwoven ise nanofiberleri üzerinde toplayan tabaka olarak kullanılmıştır. Polistiren ise filtrasyon deneylerinde partikül olarak kullanılan polimerdir.

Poliamid ince film kompozit tabaka kaplama çalışmalarında trietilamin, m-fenilendiamin, kafur sülfonik asit ve sodyum dodesil sülfat sulu çözeltide; trimesil klorit ve hekzan organik çözeltide kullanılan kimyasallardır.

Bu çalışma kapsamında kullanılan kimyasallar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

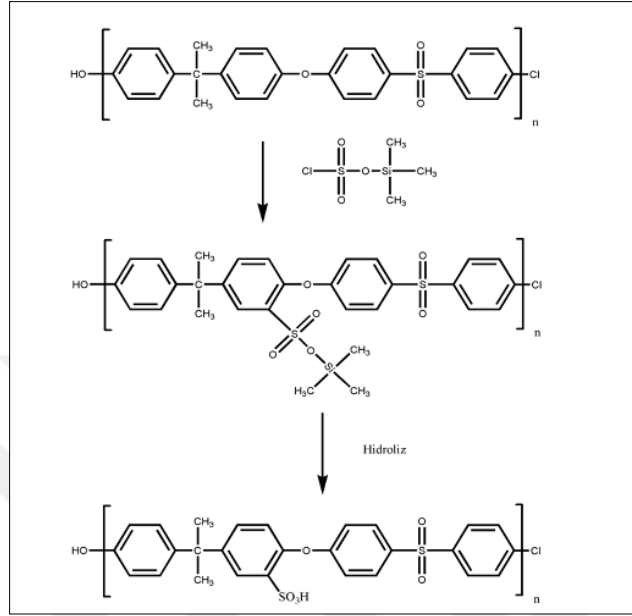
**Çizelge 2.1 : Kullanılan kimyasallar.**

<b>Kimyasal İsmi</b>	<b>Kullanım Amacı</b>
<b>Sülfonlanmış Polisülfon</b>	Polimer
<b>Dimetilasetamid</b>	Organik faz çözücü
<b>Polistiren</b>	Partikül filtrasyonu
<b>m-fenilendiamin (MPD)</b>	Amin monomeri
<b>Sodyum dodesil sülfat (SDS)</b>	Yüzey gerilimini azaltıcı madde
<b>Trietilamin (TEA)</b>	Asit akseptör
<b>Kafur sülfonik asit (CSA)</b>	pH ayarı
<b>Trimesil klorit (TMC)</b>	Organik asit monomeri
<b>Hekzan</b>	Organik faz çözücü

### 2.2. Polimer çözeltisinin hazırlanması

Bu çalışmada %40 sülfonlanma derecesine sahip sülfonlanmış polisülfon kullanılmıştır. Sülfonlanmış polisülfon; polisülfona diklorometan (DCM) eklendikten ve argon gazı geçirildikten sonra belirlenen ve hedeflenen sülfonasyon derecesine ulaşmaya imkân verecek miktardaki trimetilsilil klorosülfonatin DCM ile

seyreltilerek damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edilmesi ve çözeltinin hacimce 10 katı olacak miktardaki metanol, etanol veya izopropil alkole yüksek karıştırma altında damla damla ilave edilmesiyle üretilir. Şekil 2.1’de trimetilsilil klorosülfonat ile polisülfonun sülfonasyonu gösterilmiştir.



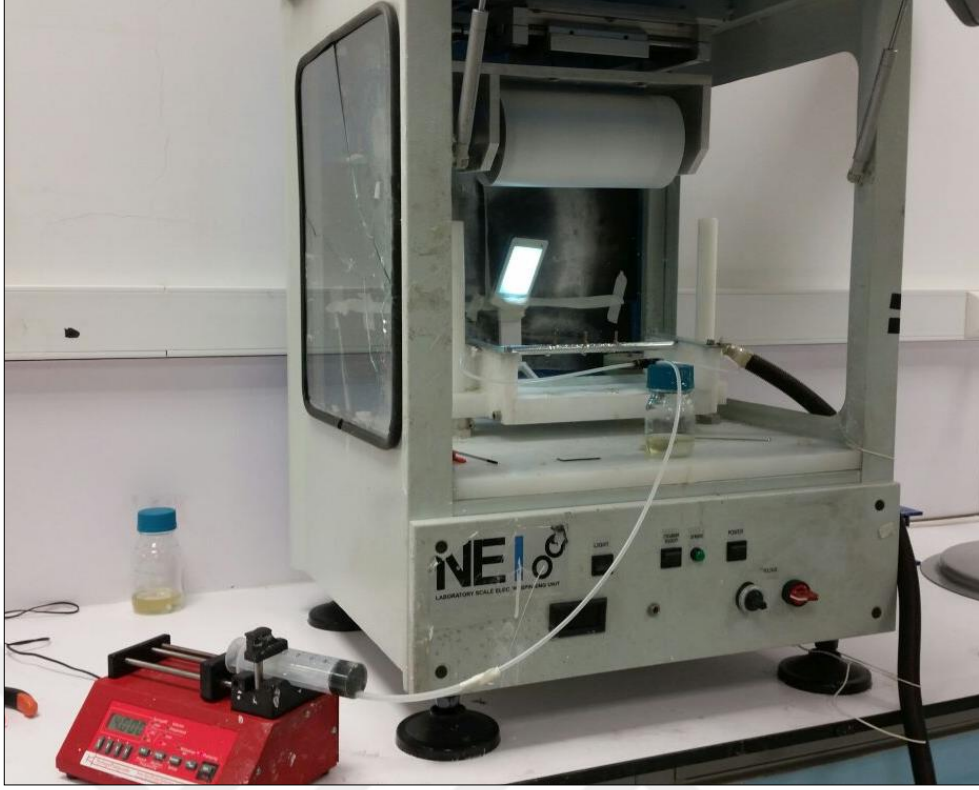
**Şekil 2.1 :** Trimetilsilil klorosülfonat ile polisülfonun sülfonasyonu.

Her bir elektrospan membran dökümü için 50 ml’lik çözelti miktarı yeterli olmaktadır. Bu tez çalışmasında %30 konsantrasyonda çalışılmıştır. Konsantrasyon hesabı ağırlıkça yüzdelere göre yapıldığından, çözücü olarak 35 gram DMF ve 15 gram sülfonlanmış polisülfon kullanılmıştır. Çözelti 1000 rpm’de 2 gün karıştırılmıştır.

### 2.3. Tamburlu Elektrospinning Düzeneği

Elektrospinning işlemi için İnovenso NEI 200 cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.2). Cihaz ile aynı anda 3 çubuktan çözelti beslemesi yapılabilmektedir. Her çubuğa 3 ya da 4 adet iğne takılabilmektedir (Şekil 2.3). Daha üniform bir nanofiber yapısı elde edilebilmesi için toplama silindiri sağa ve sola hareket edebilmekte ve kendi etrafında 300 rpm sabit hızda dönebilmektedir (Şekil 2.4). Polimerler, cihazda bulunun çözelti besleme çubuklarına enjeksiyon pompaları ile beslenmiştir. Pompalar Şekil 2.5’te görülmektedir. Elektrospinning işleminin gerçekleştirilmesi için gerekli elektrik ise Matsusada marka cihaz ile sağlanmıştır. Cihazın görünümü Şekil 2.6’daki gibidir.





Şekil 2.2 : Elektrosinning deney düzeneği.



Şekil 2.3 : Polimerin ıkış yaptığı nozullar.



**Şekil 2.4 :** Nanoliflerin toplandığı döner tambur.



**Şekil 2.5 :** Çözeltinin beslendiği enjektör pompası.



**Şekil 2.6 :** Yüksek voltaj güç kaynağı.

Elektrospinning düzeneği temel olarak önemli üç ana parçadan oluşur.

1. Yüksek voltaj güç kaynağı
2. Besleme ünitesi (şırınga, metal iğne v.b.)
3. Toplayıcı (iletken plaka, döner silindir v.b.)

Polimer çözeltisi enjökter içerisine konur ve saatte belirli hacimdeki çözeltiyi pompalayacak şekilde çalışır konuma getirilir. Kapiler iğne ucundaki bu çözelti güç kaynağından gelen pozitif elektrot görevi yapan bakır elektrot ile temas etmektedir. Karşı elektrot görevi yapan bir metal toplayıcı (kollektör) kapiler iğne ucuna karşılıklı olarak yerleştirilir. Kapiler iğne ucu ile toplayıcı plaka arasına yüksek gerilim uygulandığında ve potansiyel fark kritik değere ulaştığında elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir ve iğne ucunda asılı damlacık, jet biçiminde ve elektriksel olarak yüklenmiş olarak toplayıcıya doğru hareket etmeye başlar.

**Çizelge 2.2 :** Elektrospinning proses şartları.

<b>Membran Döküm Süresi</b>	<b>Elektrik Gerilimi</b>	<b>Amper</b>	<b>Polimer hızı</b>	<b>Isıl işlem</b>
3 saat	25.4 kV	4.5	4 ml/sa	105° (3 saat)
4 saat	25.1 kV	4.5	4 ml/sa	105° (3 saat)

#### **2.4. İnce Film Kompozit Kaplama**

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

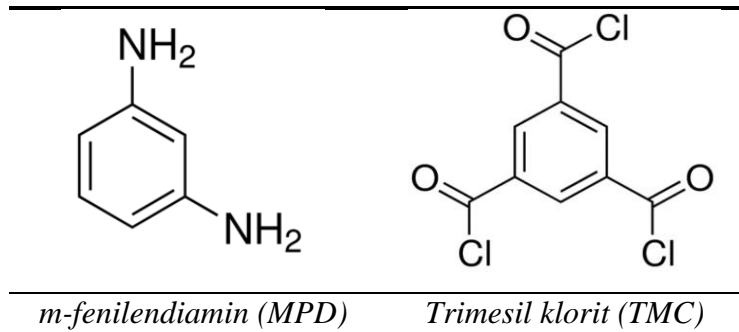
İnce film kompozit (İFK) yöntemi ile ara yüzey polimerizasyonu sağlamak için sulu çözeltide m-fenilendiamin (MPD) monomeri, organik çözeltide de trimesil klorit (TMC) monomeri kullanılarak İFK kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

İnce film kompozit yöntemiyle poliamid tabaka kaplama işleminde kullanılan kimyasallar ve kimyasalların özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

**Çizelge 2.3** : İnce film kompozit membran üretiminde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

Kimyasal	Markası	Özellikleri	Kullanım yeri
m-fenilendiamin (MPD)	Sigma-Aldrich	%99 saflıkta, MA:86.14 g/mol	Suda çözünen monomer
Trietilamin (TEA)	Sigma-Aldrich	% 99.5 saflıkta MA: 101.19	Asit akseptör
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	Sigma-Aldrich	MA:288.38	Yüzey gerilimini azaltıcı madde
Kafur sülfonik asit (CSA)	Sigma-Aldrich	%10 saflıkta	pH ayarı
Hekzan	Sigma-Aldrich	%99 saflıkta, MA:86.18 g/mol	Organiz faz çözücü
Trimesil klorit (TMC)	Sigma-Aldrich	%98 saflıkta, MA:265.48 g/mol	Organik faz monomeri

m-fenilendiamin (MPD) ve trimesil klorit (TMC)’in kimyasal biçimi Şekil 2.7’de verilmiştir.

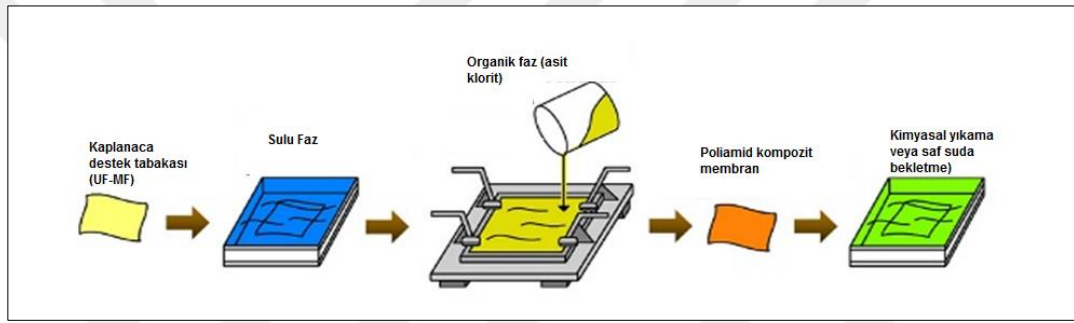


**Şekil 2.7** : MPD ve TMC’nin kimyasal biçimi (Sigma-Aldrich).

İnce film kompozit kaplama ara yüzey polimerizasyonu tekniği kullanılarak yapılmıştır. İşlem çeker ocak altında, yardımcı plastik türevi çerçeveler kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak ince film kaplanacak destek tabakası 25x25 boyutlarında üç parçadan oluşan yardımcı çerçeveler arasında sızdırmazlığı sağlayacak şekilde

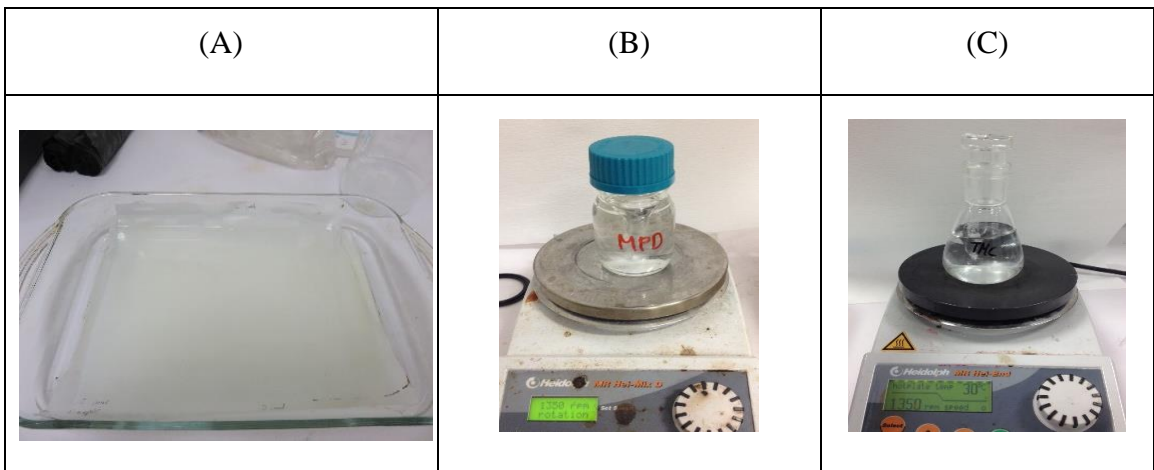
sıkıştırılmıştır (Resim d). Daha sonra sulu faz (su +monomer) yaklaşık 30 ml olacak şekilde destek tabakası üzerine dökülüp 5 dk boyunca bekletilmiştir (Resim b). Daha sonra membranın üstünde kalan fazla su roller yardımı ile temizlenmiştir (Resim e). Membran tekrar çerçeveye yerleştirildikten sonra asit klorit (hekzan içinde çözünen faz) çözeltisi membran yüzeyine dökülmüş 2 dk boyunca bekletilmiştir (Resim c). Son olarak da membran 70°C sıcaklığa sahip etüvde 7,5 dk boyunca bekletilmiştir (Resim f). Etüvden çıkan membranlar karakterizasyon işlemlerine kadar saf suda bekletilmiştir.

İnce film kompozit kaplama (İFK) metodunun şematik anlatımı Şekil 2.8’de anlatılmıştır.

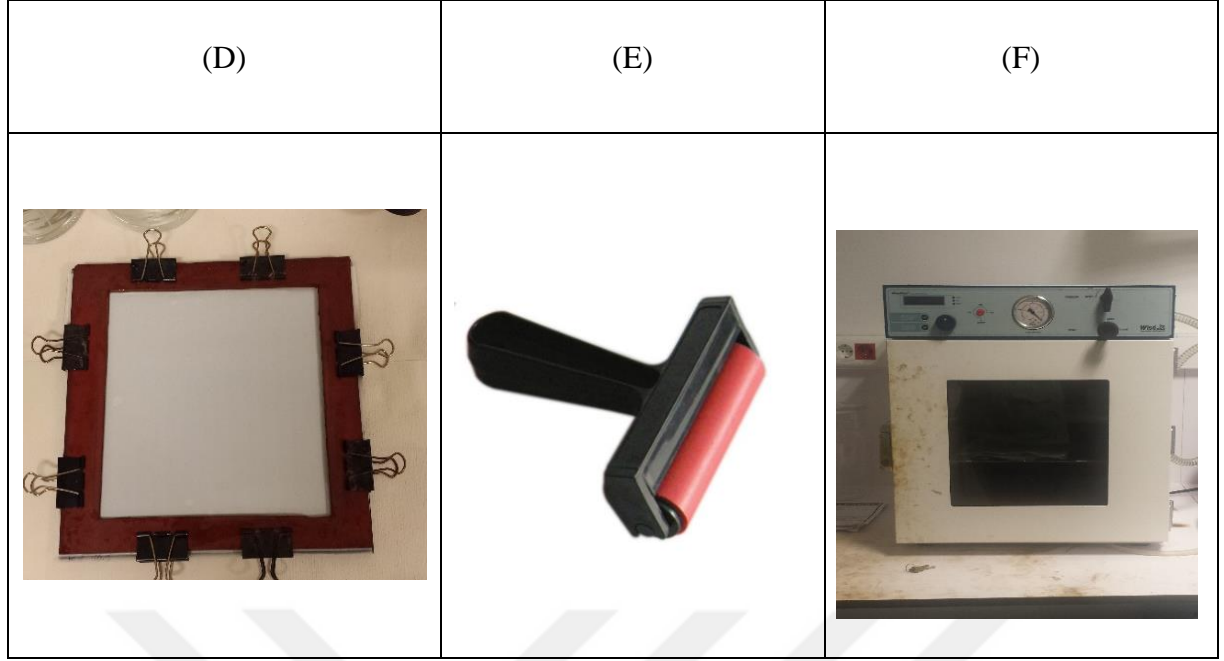


Şekil 2.8 : İnce film kompozit kaplama yönteminin şeması.

İnce film kompozit kaplama (İFK) metodu Şekil 2.9’da ise fotoğraflar ile gösterilmiştir.



Şekil 2.9 : İnce film kompozit kaplama yönteminin aşamaları.



**Şekil 2.9 (devam):** İnce film kompozit kaplama yönteminin aşamaları.

Kullanılan yöntem ve kaplama yapılan destek tabakası Çizelge 2.3'te verilmiştir.

**Çizelge 2.4 :** Kullanılan destek tabakaları ve İnce film kompozit yapım yöntemi.

Destek Tabakası	Yöntem
	%2 MPD (5 dk) +
%30sulfPSF_3saat	1 dk. roller ile kurutma +
%30sulfPSF_4saat	%0.1 TMC (2 dk) +
	70 derece 7,5 dk kurutma

## 2.5. Karakterizasyon Analizleri

Elektrospinnigde dökülen membran önce 180 derecede 3 saat boyunca etüvde bekletilerek ileri bir işleme tabi tutulmuştur. Uygulanan ileri işlemde sonra membranlara karakterizasyon analizleri uygulanana kadar suda bekletilmiştir.

Karakterizasyon analizlerinden önce membranların kalınlıkları mikrometre yardımı ile hassas bir şekilde ölçülmüştür. Membranların nonwoven tabakadan sökülmesi zor olduğundan kalınlıkları bu tabaka ile birlikte ölçülmüştür.

Üretilen her bir destek tabakası elektospan membranları için yapılan karakterizasyon analizleri aşağıdaki gibidir:

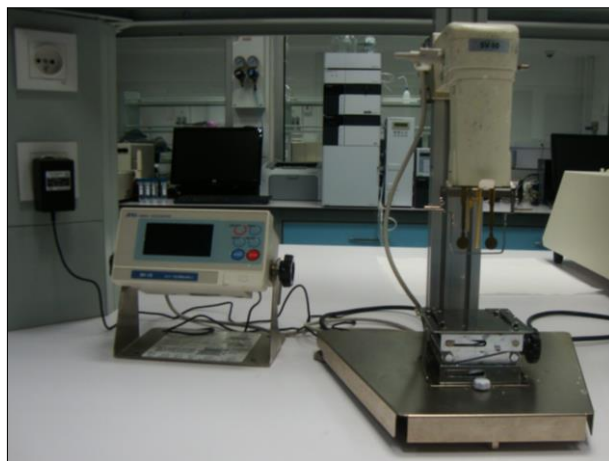
- Hazırlanan polimer çözeltilerinden bir miktar ayrılarak çözeltinin viskozitesine bakılmıştır.

- 0,2 – 0,4 – 0,6 bar basınçları altında saf su akılarına bakılmış ve geçirgenlikleri hesaplanmıştır.
- SEM mikrografikleri alınmıştır.
- Temas açıklarına bakılmıştır.
- Por çapı analizi porometre cihazı ile yapılmıştır.
- FT-IR analizi yapılmıştır.
- Poroziteleri hesaplanmıştır.
- Polistirenle hazırlanmış çözeltiler geçirildikten sonra süzüntü ve sterlitech içerisinde kalan numunelerin UV<sub>254</sub> ve bulanıklık ölçümleri alınmıştır.

İFK kaplanan membranların saf su akıları, polistiren partikül filtrasyonu sonrası akıları, SEM mikrografikleri alınmıştır. FT-IR, temas açısı analizleri yapılmıştır.

### 2.5.1. Viskozite ölçümü

Ölçümde AND-Vibrometer marka cihaz kullanılmıştır. Deneyde kullanılan polimerlerin viskoziteleri aynı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Ölçüm öncesinde cihazın kalibrasyonu ultra saf su kullanılarak yapılmış ve kalibrasyon sonrasında 30 ml polimer çözeltisi viskozimetre ölçüm hücresine yerleştirilmiştir. Viskozite 3.00 Pas (27,5°C) olarak değeri ölçülmüştür. Viskozite ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.10 : Viskozite cihazı.



## 2.5.2. Saf su akı deneyleri

Saf su akı deneylerinde Sterlitech marka basınç sürücülü, çapraz akış hızı yaratmak için karıştırmalı filtrasyon hücresi kullanılmıştır (Şekil 2.11). Kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen özellikleri Çizelge 2.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.

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



Şekil 2.11 : Filtrasyon sistem ve düzeneği.

Saf su akısı testine başlamadan önce membranların gözeneklerinin açılması amacıyla membranlar akı değerleri sabitlenene kadar kullanılması planlanan en yüksek basınç olan 0,6 bar altında saf su filtrasyonu ile membranın sıkıştırılması olarak ifade edilen işleme tabi tutulmaktadır. Bu işlem sırasında filtrasyon sistemindeki filtrasyon hücresine uygun boyutlarda kesilen elektospan membran yerleştirilir. Bu hücreye 300 ml distile su eklenir ve hüredeki su tam olarak bitene kadar sabit basınç (0,6 bar) altında saf suyun akışı takip edilir. Bu işlem toplamda 3 kere olacak şekilde tekrar gerçekleştirilir. Ardından filtrasyon hücresine tekrar saf su doldurulur ve 3 farklı basınç altında (0,2 bar, 0,4 bar ve 0,6 bar) 20 değer okununcaya kadar filtrasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında Saf su akısı değerleri sürekli olarak bilgisayara aktarılmaktadır. Microsoft Excelde hazırlanmış formül seti ile basınç değerlerinden elde edilen değerlere karşılık akı değerleri bulunur ve buradan 3



noktalı doğru denklemi elde edilir.  $y= ax+b$  şeklindeki bu denklemden, doğrunun eğimine karşılık gelen değer membranın Saf su akısı değerini vermektedir.

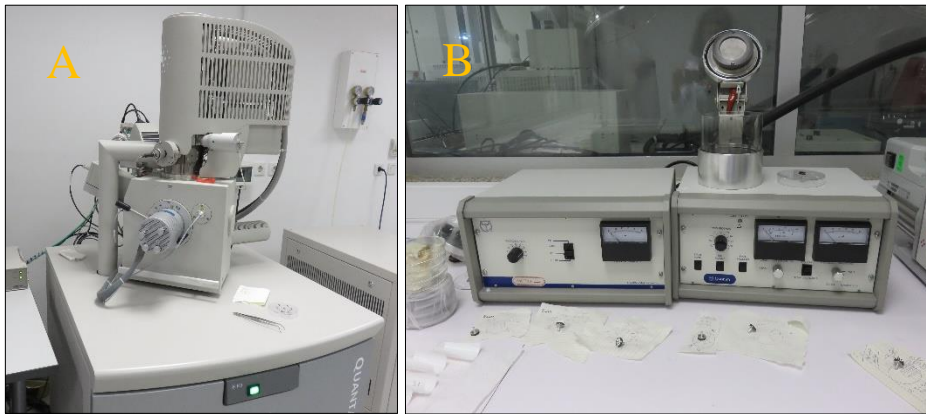
$$J = V/(A.T) \quad (2.1)$$

Bu işlemler laboratuvar ölçekte dökülen membranların herbirinden 3 farklı örnek olarak tekrarlanarak bulunmuştur.

### 2.5.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

Nanofiberlerin morfolojik karakterizasyonu FEI Quanta FEG 200 marka elektron mikroskobu ile yapılmıştır (Şekil 2.12-A). Elektron mikroskobu ile görüntülerine bakılmadan önce, numuneler altın-palladyum ile 3-4 nm civarı kaplanmıştır. Kaplama işlemi Quorum SC7620 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.12-B). Ancak kaplama ince nanofiberlerin elektrik yüklenmesine engel olamadığı için görüntüler yüksek vakum yerine düşük vakum altında alınmıştır.

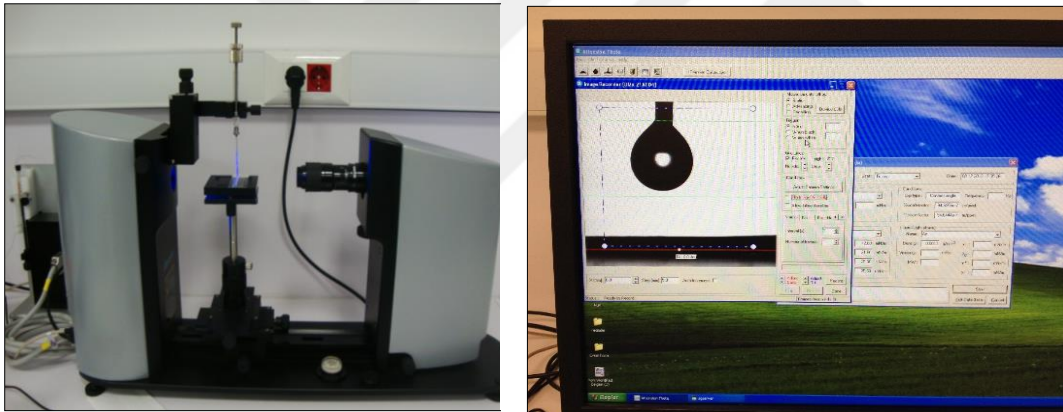
Membranların yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Ölçümde kullanılan cihaz FEI marka Quanta Feg 250 modelidir ve MEM-TEK (Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi)'te bulunmaktadır. Membran numuneleri ölçüm öncesinde saf su içerisinde muhafaza edilmektedir. Ancak, SEM cihazındaki numunelerin ölçümleri kuru ve ortam neminin çok az olduğu şartlarda gerçekleştirilmektedir. Numuneler cihaza özel numune hücrelerine yerleştirilerek yüzeyler Au-Pt ile belirli voltaj ve sürede kaplanmıştır. Şekil 2.12'de Au-Pt kaplama cihazı ve SEM cihazı gösterilmiştir.



Şekil 2.12 : Taramalı Elektron Mikroskobu ve Au-Pd kaplama cihazı.

#### 2.5.4. Temas açısı ölçümü

Polar gruba sahip olan moleküller su ile hidrojen bağı oluşturarak suyun içerisinde çözünürler. Bu tür moleküllere hidrofilik (suyu seven) denir. Apolar moleküller su içerisinde çözünmezler ve hidrofobik (sudan kaçan) olarak isimlendirilirler. Bu tür moleküller su ile hidrojen bağı oluşturamayacakları için diğer hidrofobik moleküllerle etkileşime girerler. Dökümü yapılan membranların hidrofilik(su sever) ve hidrofobik(sudan kaçan) özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 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. Cihaz her bir membran numune için en az 10 ölçüm yapmaktadır. Ölçüm sonucunda cihazdan ortalama standart sapma ve damlatılan numune değerleri alınabilmektedir. Ölçümlerde kullanılan cihaz Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13 : Temas açısı ölçüm cihazı.

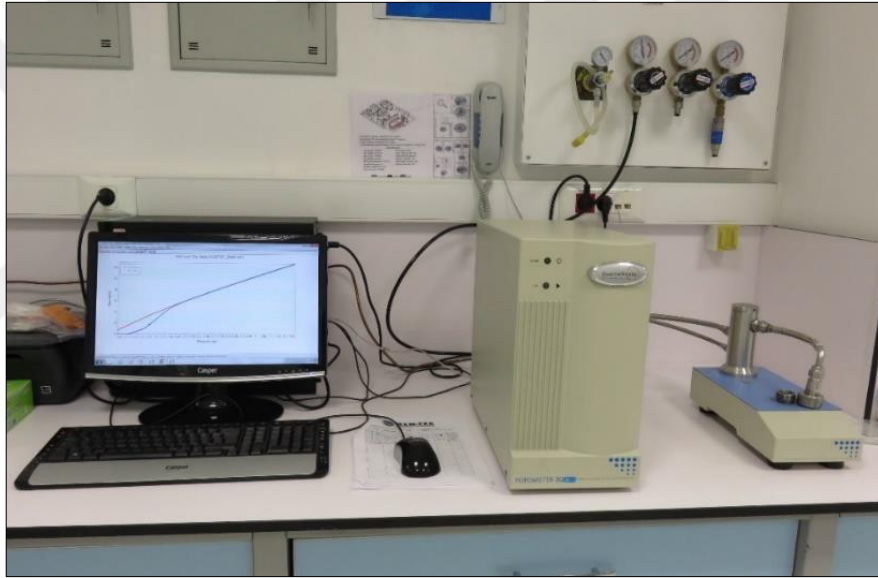
#### 2.5.5. Por boyutu analizi

Por çapı analizi Quantachrome Porometer 3G cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.14). 25 mm çapında kesilen dairesel numune por çapı ölçümü için hücreye yerleştirilmiş ve porofil yardımıyla nemlendirilerek ölçüm yapılmıştır.

Üretimi yapılan membranların gözenek çaplarının ölçülmesi için porometre ölçümü Quantachrome 3G Porometer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Quantachrome 3G Porometer kılcal akış porometresi aynı zamanda sıvı itme tekniği olarak da bilinen gaz basıncının nemlendirici sıvıyı numunenin gözeneklerinden uzaklaştırma tekniği ile çalışmaktadır. Membrandaki gözenekler sayesinde kolayca numunenin bir tarafından diğer tarafına doğru ulaşmaktadır. Gözenek boşluklarındaki basınç

gözenek çapıyla ters orantılıdır. Yani, daha büyük gözenekler nispeten küçük gözeneklere göre daha düşük basınca ihtiyaç duyarlar. Boşluk oluşturan gazların hacimsel akışı sonucunda ölçüm tamamlanır. Gözenek çapı Washburn denklemi kullanılarak, bilgisayar programında otomatik olarak hesaplanmaktadır.

En büyük gözenegin boşluk olması (en düşük basıncın akım oluşturması) “kabarcık noktası” olarak tanımlanmaktadır. Tüm gözeneklerin aynı numune üzerinde öncelikle ıslak ve sonrasında kuru olarak ölçümü sonucunda (ulaşılabilen en yüksek basınca kadar) tüm gözeneklerde boşluk oluşturulur. Tamamlanmış veri setlerinden çeşitli akışla ilgili gözenek çapı parametreleri, gözenek çapı dağılımları ve gaz permeabilitesi hesaplanabilmektedir. Porometre analizleri kullanılan cihaz Şekil 2.14’te gösterilmektedir.



**Şekil 2.14** : Porometre cihazı.

#### **2.5.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu (FT-IR) analizi**

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir: IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. FT-IR, her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarıç veya prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı spektrum elde edilir. Ayrıca alınan spektrumda S/N (Signal/Noise – Sinyal/Gürültü) oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre çok

yüksek olduğundan bantlar net ve şiddetli bir şekilde gözlenebilir. Işık kaynağından ayrıldıktan sonra bir Işın Ayırıcı'ya (beamsplitter) gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli aynaya gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansıtılarak Işın Ayırıcıya geri gelir. Buradan da numunenin bulunduğu yere gider. Numune ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür. FT-IR analizinin yapıldığı cihaz Şekil 2.15'te gösterilmektedir.



**Şekil 2.15 :** Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu (FT-IR) cihazı.

### **2.5.7. Bulanıklık ölçümü**

Bulanıklık analizi için Hach-Lange 2100Q bulanıklık ölçer kullanılmıştır (Şekil 2.16). Cihazın kalibrasyonu yapıldıktan sonra numuneler ölçüm tüplerine konularak cihazın içerisine yerleştirilmiştir. Karanlık bir ortam sağlanması için kapağı kapatılmış ve ölçüm alınmıştır. Her yeni numune öncesinde ölçüm tüpü distile su ile temizlenmiş ve kurutulmuştur. Bulanıklık analizinin yapıldığı cihaz Şekil 2.16'da gösterilmektedir.



Şekil 2.16 : Bulanıklık (NTU) ölçüm cihazı.

### 2.5.8. UV<sub>254</sub> analizi

UV<sub>254</sub> analizi için Hach-Lange DR5000 marka spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. (Şekil 2.17). Ölçüm yapılmadan önce cihaz çift distile su ile kalibre edilmiştir. Ardından numunelerin ölçümü gerçekleştirilmiştir. Her yeni numune öncesinde ölçüm tüpü distile su ile temizlenmiş ve kurutulmuştur.



Şekil 2.17 : UV<sub>254</sub> ölçüm cihazı.

### 2.5.9. Porozite analizi

Porozite membranın boşluk hacmini hesaplamak için yapılır. Membranlar 3cm x 3cm olacak şekilde boyutlandırılıp, kesilmiştir. 105°C'de 15 saat boyunca bekletilmiş, ardından tartılarak kuru ağırlığı not alınmıştır. Daha sonra 24 saat boyunca distile suda bekletilmiş ve tartılarak ıslak ağırlığı not alınmıştır. Porozite aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\left( \frac{\frac{\text{Islak ağırlık} - \text{kuru ağırlık}}{\text{suyun yoğunluğu}}}{\frac{\text{Kuru ağırlık}}{\text{Polimer yoğunluğu}} + \frac{\text{Islak ağırlık} - \text{kuru ağırlık}}{\text{suyun yoğunluğu}}} \right)$$

3 saat boyunca dökülen membran %38, 4 saat boyunca dökülen membranın ise %43 boşluk hacmine sahiptir.



### 3. DENEYSEL BULGULAR

#### 3.1. Nanofiber Membranlar

Bu bölümde hazırlanan %30 sülfonlanmış polisülfon polimeriyle 3 ve 4 saat süre boyunca dökümü gerçekleştirilen ve ince film kompozit kaplama için destek tabakası olarak kullanılan elektrospan membranların deneme sonuçları verilmiştir. Şekil 3.1’de elektrospinningde dökülen nanofiber membranlar gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Nanofiber membranlar.

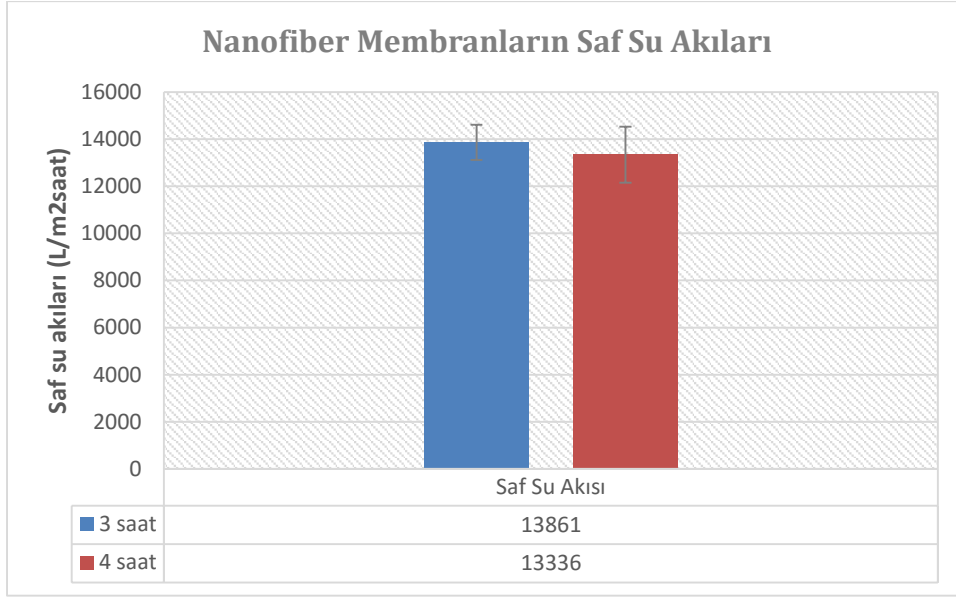
#### 3.1.1. Nanofiber membranların karakterizasyon sonuçları

Yapılan saf su akısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), temas açısı, por boyut dağılımı ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu (FT-IR) karakterizasyon çalışmalarının sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

##### 3.1.1.1. Saf su akıları

Şekil 3.2’de kullanılan membranların saf su akıları verilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere 3 ve 4 saatlik membranların saf su akıları sırasıyla 13861 ve 13336 l/m<sup>2</sup>saat olarak çıkmıştır.

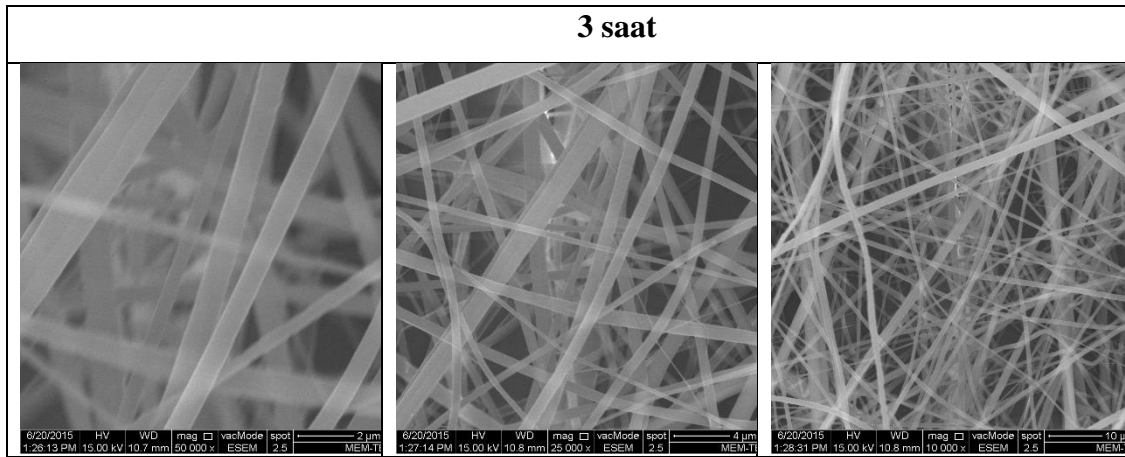




**Şekil 3.2 :** Nanofiber membranların saf su akıları.

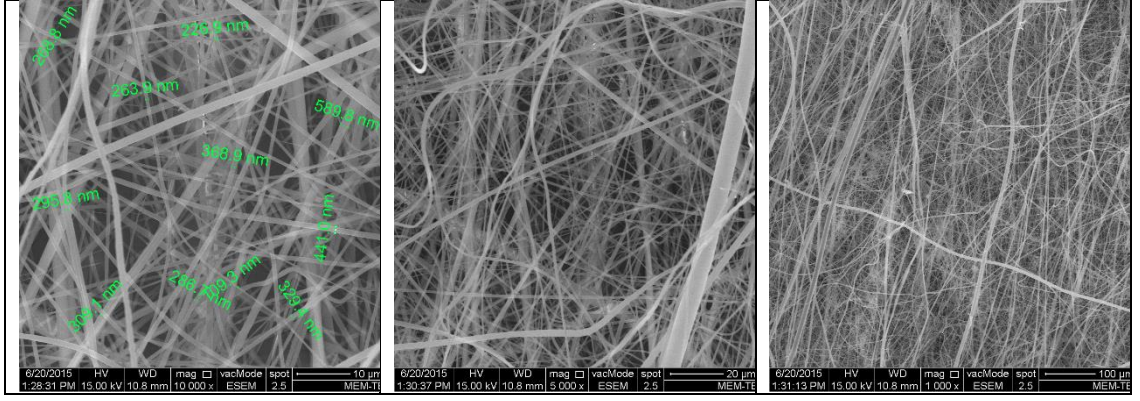
### 3.1.1.2. SEM mikrografikleri

Bu bölümde nanofiber membranların SEM mikrografikleri verilmiştir. Şekil 3.3’de 3 saatlik, Şekil 3.4’te 4 saatlik membrana ait mikrografikler gösterilmiştir. Şekil 3.3 ve 3.4’te SEM mikrografiklerinden görüldüğü üzere membran yapımında kullanılan sülfonlanmış polisülfon ile tübüler fiber ağı üretilmiştir. 3 saat boyunca dökülen membranın ortalama fiber çapı 376.02 nm ve 4 boyunca saat dökülen membranın ortalama fiber çapı ise 325.85 nm’dir.

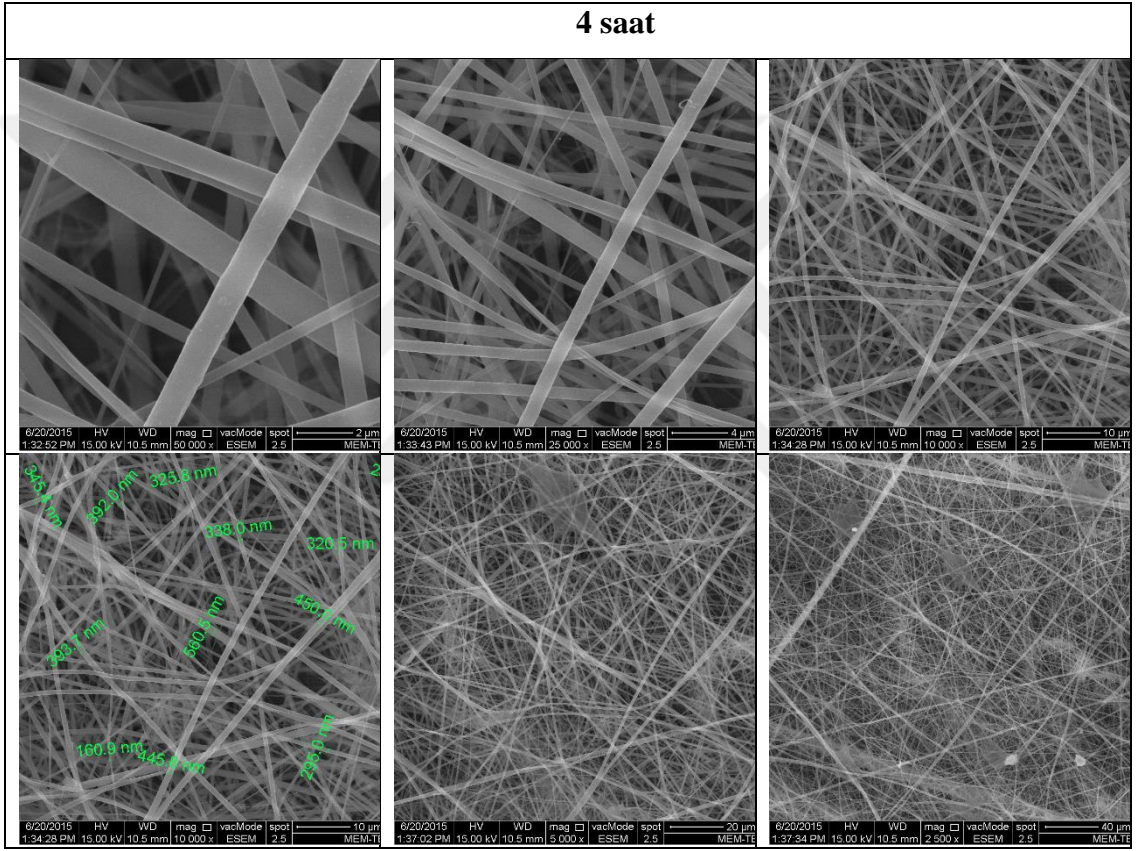


**Şekil 3.3 :** 3 saatlik nanofiber membranın SEM mikrografikleri.





Şekil 3.3 (devam) : 3 saatlik nanofiber membranın SEM mikrografikleri.



Şekil 3.4 : 4 saatlik nanofiber membranın SEM mikrografikleri.

### 3.1.1.3. Temas açısı

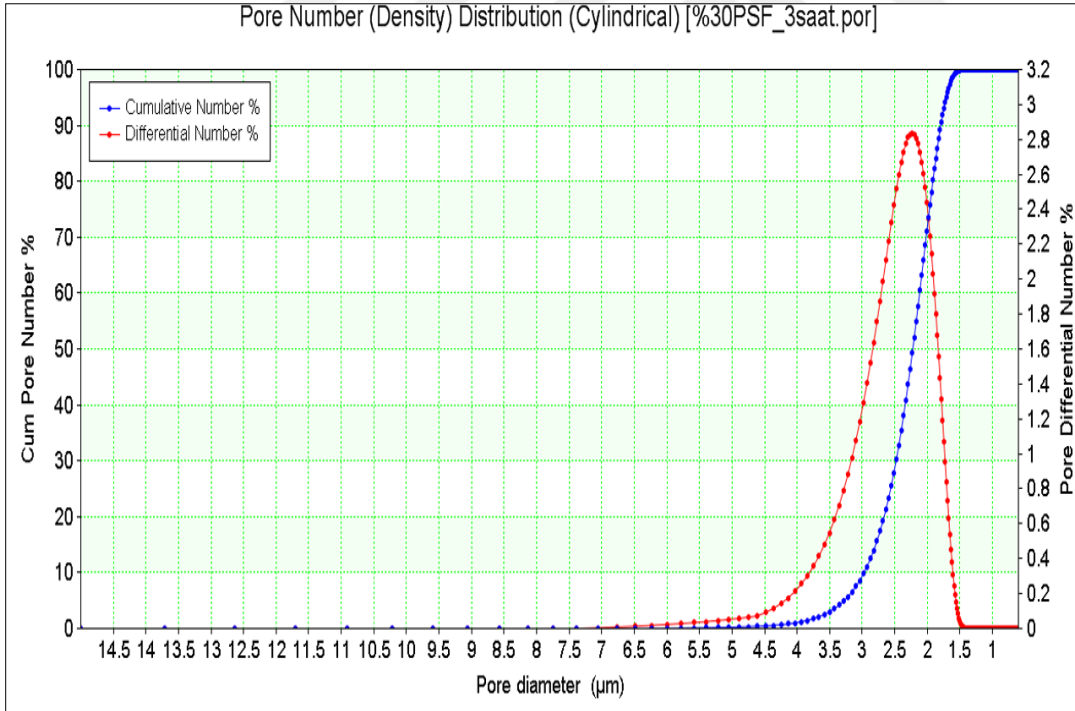
Bu bölümde nanofiber membranların temas açısı sonuçları verilmiştir. 3 ve 4 saatlik membrana ait sonuçlar Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Sülfonlanmış polisülfon ile dökülen 3 saatlik membranın temas açısı  $109^\circ$ , 4 saatlik membranın ise  $112^\circ$  çıkmıştır.

**Çizelge 3.1 : Nanofiber membranların temas açıları.**

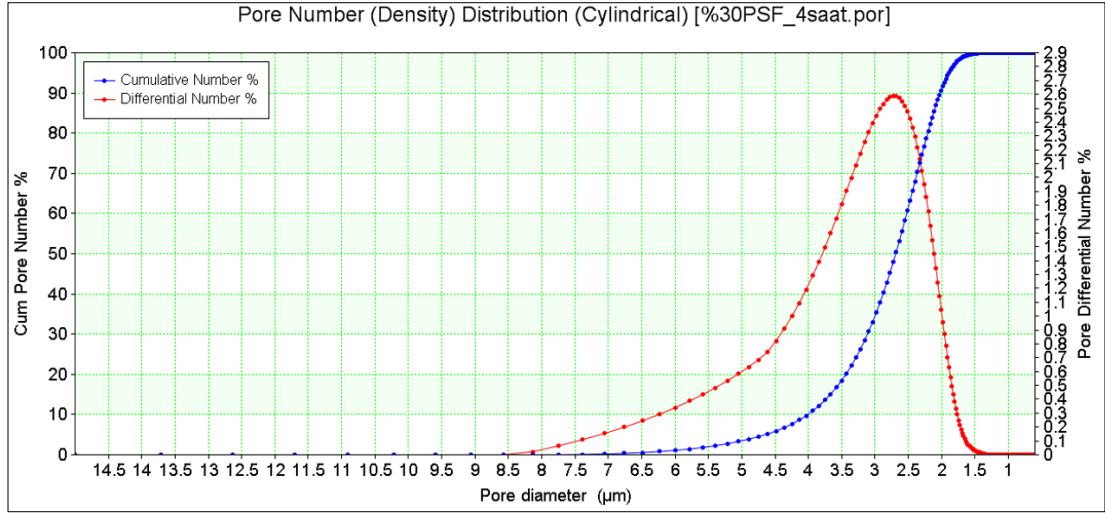
3 Saatlik	4 Saatlik
109	112

### 3.1.1.4. Por boyut dağılımı

Bu bölümde nanofiber membranların por boyut dağılım sonuçları verilmiştir. 3 saatlik membrana ait sonuçlar Şekil 3.5’te, 4 saatlik membrana ait sonuçlar Şekil 3.6’da verilmiştir. Por boyut analizi göstermiştir ki, elektrospan membranların por boyutları 1.5  $\mu\text{m}$ ’den 7-8  $\mu\text{m}$ ’ye kadar değişmektedir. Ortalama por çapı 3 saatlik membran için 2.3  $\mu\text{m}$  ve 4 saatlik membran için 2.7  $\mu\text{m}$  olarak kaydedilmiştir. Bu tür membranlar mikrofiltrasyon membranı olarak isimlendirilse de ortalama por boyutu mikrofiltrasyon membranların üst limitine daha yakındır.



**Şekil 3.5 : 3 saatlik nanofiber membranın por boyut dağılımı.**



**Şekil 3.6 :** 4 saatlik nanofiber membranın por boyut dağılımı.

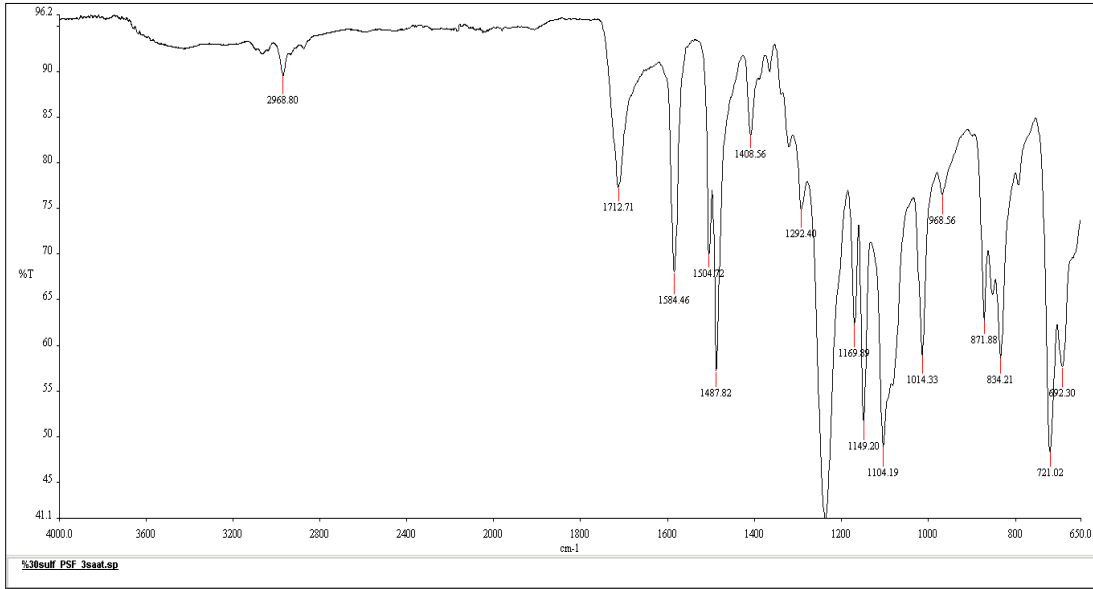
### 3.1.1.5. Fourier dönüştümlü kızılötesi spektrumu (FT-IR)

Bu bölümde nanofiber membranların FT-IR sonuçları verilmiştir. 3 saatlik membrana ait sonuçlar Şekil 3.7’de, 4 saatlik membrana ait sonuçlar Şekil 3.8’de verilmiştir. FT-IR sonuçlarına bakıldığında sülfonlanma prosesinin başarılı olduğu görülür. Sülfonlanma reaksiyonundan sonra polimer temelinde sülfonik grupların olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 3.7 ile Şekil 3.8’de sırasıyla 1014 cm<sup>-1</sup> ve 1015 cm<sup>-1</sup> piklerinde görülen sülfonik grupların SO<sub>3</sub> esnemesi bu duruma kanıttır. Polisülfon ve türevlerinin kızılötesi saptamaları Çizelge 3.2’te gösterilmiştir.

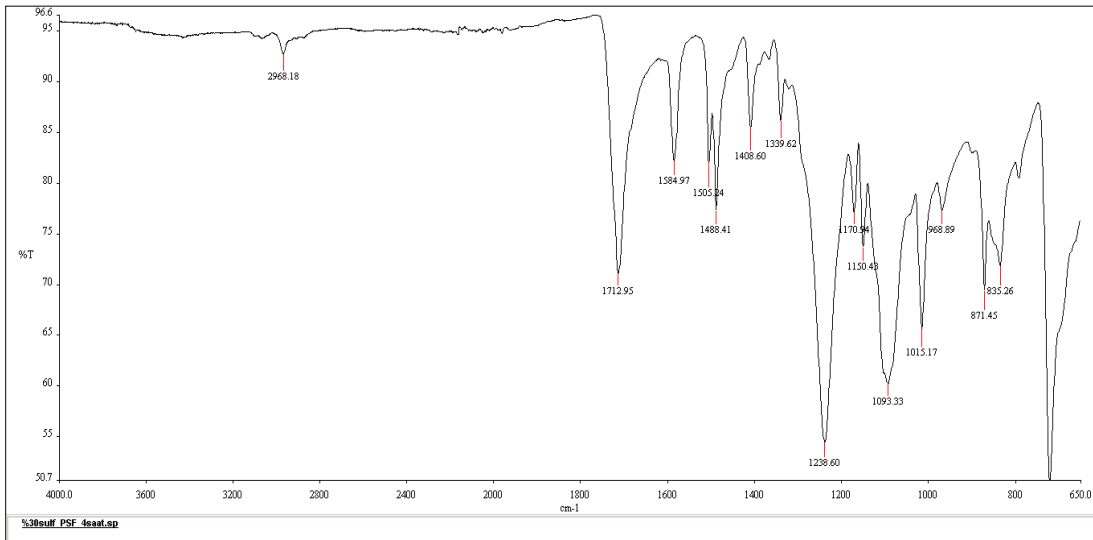
**Çizelge 3.2 :** Polisülfon ve türevlerinin kızılötesi saptamaları (Singh, 2006).

Frekans (cm <sup>-1</sup> )	Saptama
<b>2970</b>	Metil grubu içeren asimetrik ve simetrik C-H esneme titreşimi
<b>1542</b>	O=C=O esnemesi
<b>1412</b>	Metil grubunun asimetrik C-H bükülüm bozulması
<b>1365</b>	Metil grubunun simetrik C-H bükülüm bozulması
<b>1325</b>	Sülfon grubunun asimetrik O=S=O esnemesi
<b>1298</b>	sonucu oluşan iklim
<b>1244</b>	Aril eter grubunun asimetrik C-O-C esnemesi
<b>1170</b>	Sülfonat grubunun asimetrik O=S=O esnemesi
<b>1150</b>	Sülfon grubunun simetrik O=S=O esnemesi
<b>1027</b>	Sülfonat grubunun simetrik O=S=O esnemesi

Sülfolanmış polisülfonun 686, 1010, 1143, 1236, 1480, 2940, 3100 ve 3400  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarında gösterilen pikleri, sırasıyla C-S,  $\text{SO}_3$ , C-O, R- $\text{SO}_2$ -R, C-O, C=C (aromatik), C-H (alifatik), C-H (aromatik) ve -OH bağlarına sahip olduğunu göstermektedir. 3400  $\text{cm}^{-1}$  frekans dolaylarındaki OH piki (3 ve 4 saatlik membranlar için sırasıyla 3428 ve 3331  $\text{cm}^{-1}$ ) ve 1015  $\text{cm}^{-1}$  frekans yakınındaki  $\text{SO}_3$  grubunun O=S=O esneme titreşimi grubu polisülfonun sülfolandığını göstermektedir.



Şekil 3.7 : 3 saatlik nanofiber membranın FT-IR pikleri.



Şekil 3.8 : 4 saatlik nanofiber membranın FT-IR pikleri.

### 3.1.2. Nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonuçları

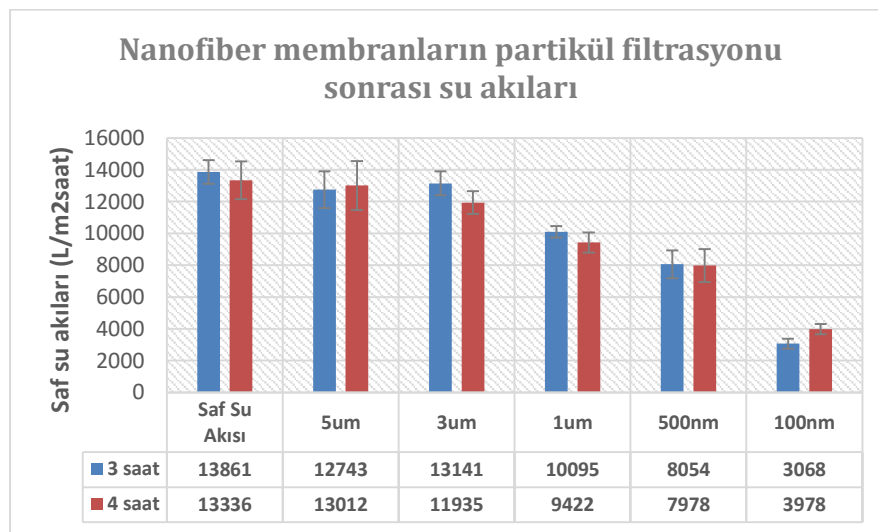
Bu bölümde nanofiber membranlardan sırasıyla ortalama partikül çapı 5 $\mu$ m, 3 $\mu$ m, 1 $\mu$ m, 500nm ve 100nm olan polistiren geçirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

#### 3.1.2.1. Saf su akıları

Şekil 3.9’da her bir partikül filtrasyonu sonrasındaki akı değişimlerine ait grafik verilmiştir. Elektrospan membranın üst tabakalarındaki por çapı 2  $\mu$ m’den büyük olduğu için partiküllerin kolayca membranın içine girip yerleşmesi mümkün olmuştur. Bu partiküller daha da derin tabakalara yerleştiğinde, akı yönündeki etkin por çapı daha da küçülür.

Partiküller membrandan geçemedikleri durumda ise yüzeyde birikerek ‘kek tabakası’ oluştururlar. Bu tabaka etkin por boşluğunu düşürdüğünden, akışa karşı olan direnci artırır ve akıda zamanla azalma gözlenir.

Deneylede kullanılan 5 $\mu$ m ve 3 $\mu$ m partikülleri ortalama por çapından büyük olduğundan, filtrasyon sonrasında membran yüzeyi temizlendiğinde akıda %100 geri kazanım olmasa da kayıp miktarı oldukça azdır. Fakat 1 $\mu$ m, 500nm ve 100nm partikülleri ortalama por çapından küçük olduklarından fiberler arasında yada üzerinde birikmiş ve temizleme sırasında uzaklaştırılmamışlardır. Bu sebeple 1 $\mu$ m ve ve daha küçük partiküllerin filtrasyonu sonrasında akıda ciddi düşüşler gözlemlenmiştir.



Şekil 3.9 : Nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonrası su akıları.



Şekil 3.10’da 3 saatlik membranın her çaptaki partikül çözeltisinin filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve filtrasyon hücresi içinde kalan konsantre numunelerinin görselleri verilmiştir.

3 saat		
100 nm’lik partikül başlangıç – süzüntü - konsantre numuneleri	500 nm’lik partikül ilk – başlangıç - konsantre numuneleri	1 µm’lik partikül ilk – başlangıç - konsantre numuneleri
3 µm’lik partikül başlangıç – süzüntü - konsantre numuneleri	5 µm’lik partikül başlangıç – süzüntü - konsantre numuneleri	

Şekil 3.10 : 3 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve konsantre numuneleri.

Şekil 3.11’de 4 saatlik membranın her çaptaki partikül çözeltisinin filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve filtrasyon hücresi içinde kalan konsantre numunelerinin görselleri verilmiştir.

4 saat		
100 nm’lik partikül giriş – süzüntü - konsantre numuneleri	500 nm’lik partikül giriş – süzüntü - konsantre numuneleri	1 µm’lik partikül giriş – süzüntü - konsantre numuneleri

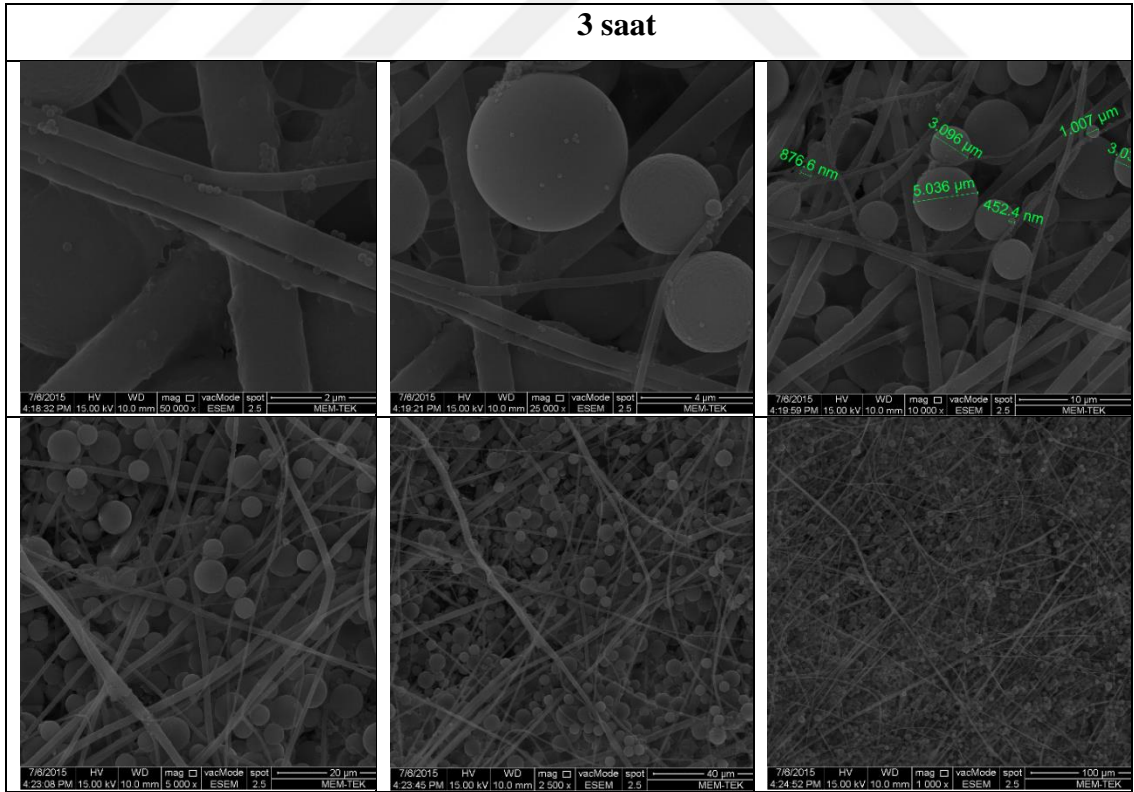
Şekil 3.11 : 4 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve konsantre numuneleri.



**Şekil 3.11 (devam):** 4 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve konsantre numuneleri.

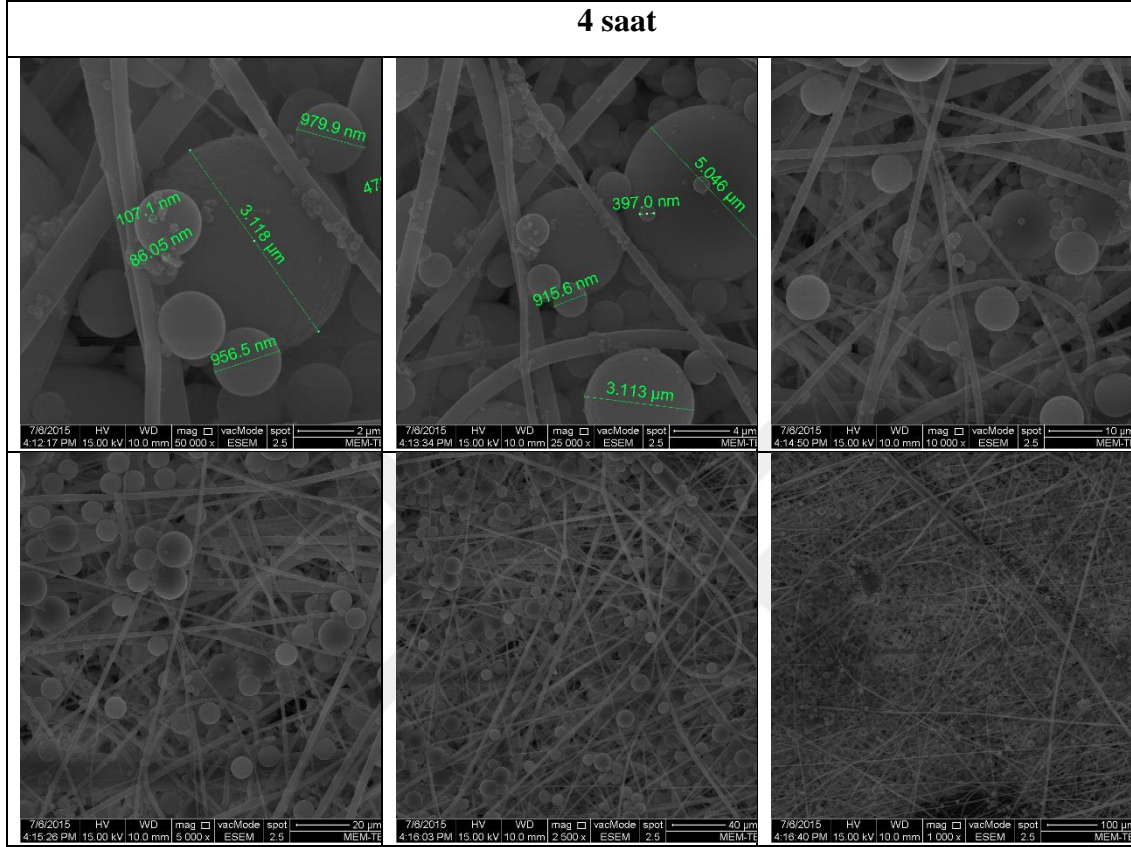
### 3.1.2.2. SEM mikrografikleri

Bu bölümde nanofiber membranlardan polistiren çözeltisi geçirildikten sonraki SEM mikrografikleri verilmiştir. Şekil 3.12’de 3 saatlik nanofiber membrana ait mikrografikler gösterilmiştir. Ortalama por çapı  $2.3\mu\text{m}$  olan bu membranda  $5\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  ve  $1\mu\text{m}$ 'lik polistiren partiküllerinin tutulduğu görülmektedir. Hatta ortalama por çapından neredeyse 4 kat küçük olan  $500\text{nm}$ 'lik partiküllerin bile oluşan kek tabakasından dolayı membran yüzeyinde tutulduğu gözlenmektedir.



**Şekil 3.12 :** 3 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası SEM mikrografikleri.

Şekil 3.13’de 4 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası SEM mikrografikleri gösterilmiştir. Şekil 3.13’de bir önceki membrana ait sonuçlarla benzer bulgular elde edilmiştir. Görüldüğü üzere çoğunlukla 5µm, 3µm, 1µm’lik partiküllerle beraber 500 ve 100 nm’lik partiküller de tutulmuştur.

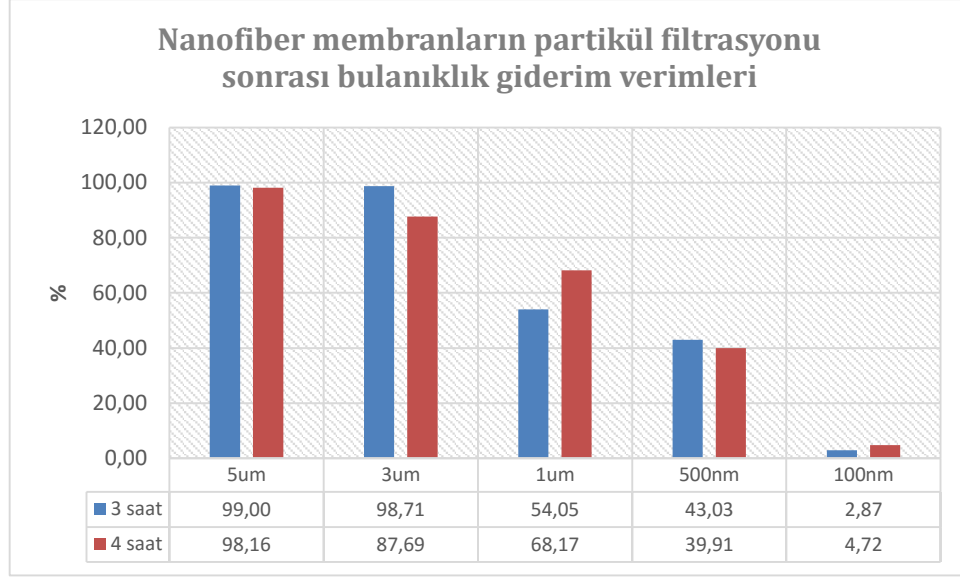


Şekil 3.13 : 4 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası SEM mikrografikleri.

### 3.1.2.3. Bulanıklık

Bu bölümde nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonrası bulanıklık (NTU) sonuçları verilmiştir. Membranlara ait sonuçlar Şekil 3.14’te gösterilmiştir. 3 ve 4 saatlik membranların ortalama por boyutu sırasıyla 2.3 ve 2.7 µm olduğundan 5 ve 3 µm’lik polistiren partiküllerinin oldukça etkili bir verimle tutulması açıkça beklenmiştir. 5 ve 3 µm’lik polistiren partiküllerinin membran yüzeyinde yarattığı kek tabakası yada porları tıkaması, 1 µm, 500 nm ve 100 nm’lik partiküllerin kısmi olarak tutulmasına katkı sağlamıştır.

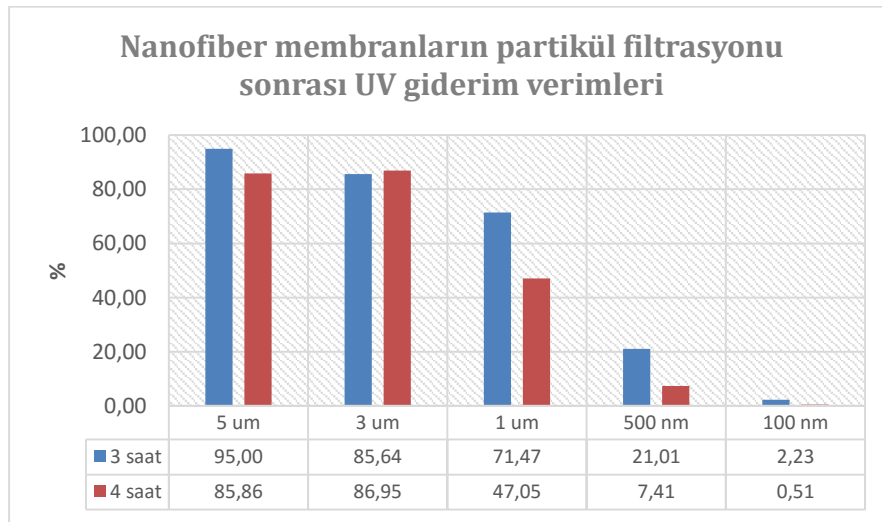




**Şekil 3.14 :** Nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonrası bulanıklık giderim verimleri.

#### 3.1.2.4. UV<sub>254</sub>

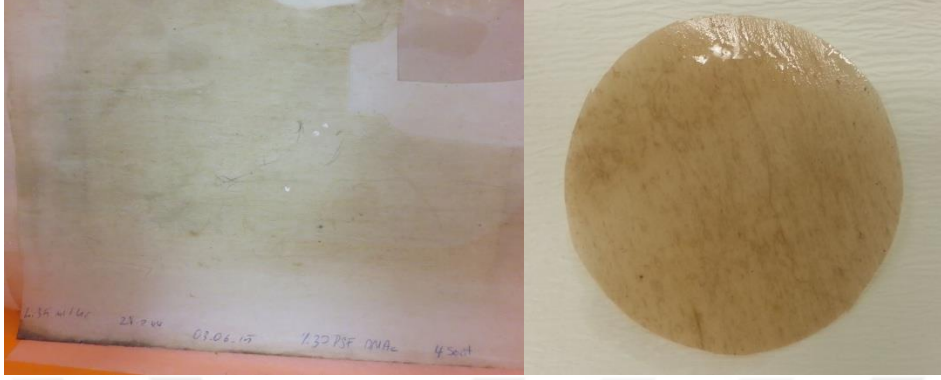
Bu bölümde nanofiber membranların UV sonuçları verilmiştir. Membranlara ait sonuçlar Şekil 3.15'te gösterilmiştir. Bulanıklık için geçerli olan şartlar UV için de geçerlidir. Membranların ortalama por boyutundan büyük 5 ve 3  $\mu\text{m}$ 'lik polistiren partiküllerinin oldukça etkili bir verimle, bu partiküllerin membran yüzeyinde yarattığı kek tabakasından dolayı ortalama por çapından daha küçük olan 1  $\mu\text{m}$ , 500 nm ve 100 nm'lik partiküllerin kısmi olarak tutulması beklenmiştir.



**Şekil 3.15 :** Nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonrası UV giderim verimleri.

### 3.2. İnce Film Kompozit Tabaka Kaplanmış Nanofiber Membranlar

Bu bölümde bir önceki bölümde çalışılan destek tabakaları ince film kompozit tabaka ile kaplanmıştır.



Şekil 3.16 : İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranlar.

#### 3.2.1. İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların karakterizasyon sonuçları

Yapılan karakterizasyon çalışmaları ile ilgili sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

##### 3.2.1.1. Saf su akıları

Çizelge 3.3'te ince film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların saf su akılarına ait grafik verilmiştir. Saf su akısı sonuçlarına göre, ince film kompozit tabaka kaplanması sonrasında 3 saatlik membranın orjinal akısına ( $13861 \text{ l/m}^2\text{saat}$ ) göre neredeyse yarı yarıya bir düşüş olmuştur. Fakat yine de bu sonuca göre ince film kaplamanın başarılı olduğu söylenemez.

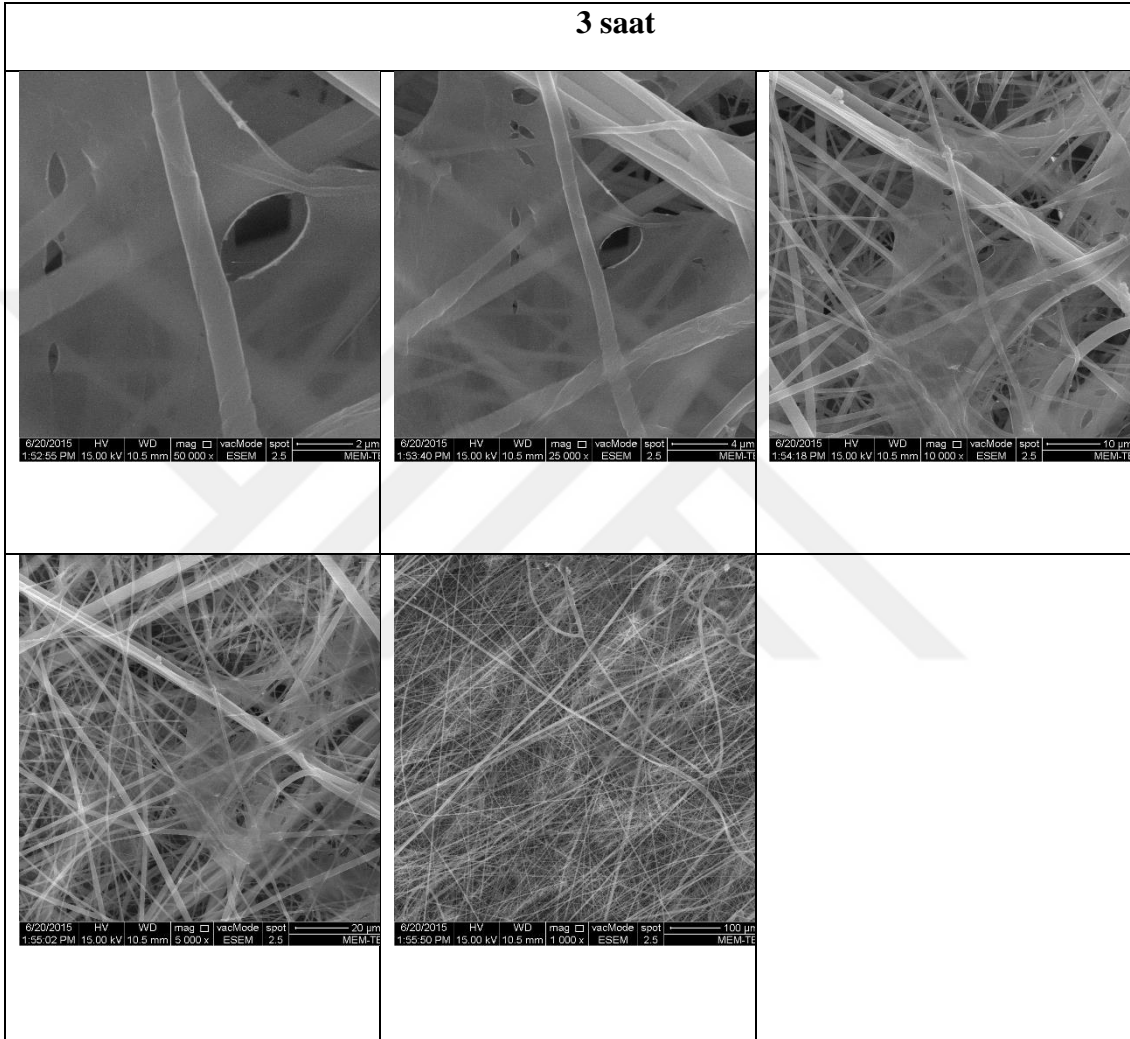
4 saatlik membranda ise orjinal akısına ( $13336 \text{ l/m}^2\text{saat}$ ) göre ciddi bir düşüş meydana gelmiştir.  $27 \text{ l/m}^2\text{saat}$ 'lik akıya göre bu membranın nanofiltrasyon membranı olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 3.3 : İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların saf su akıları.

3 Saat ( $\text{l/m}^2\text{saat}$ )	4 Saat ( $\text{l/m}^2\text{saat}$ )
8914	27

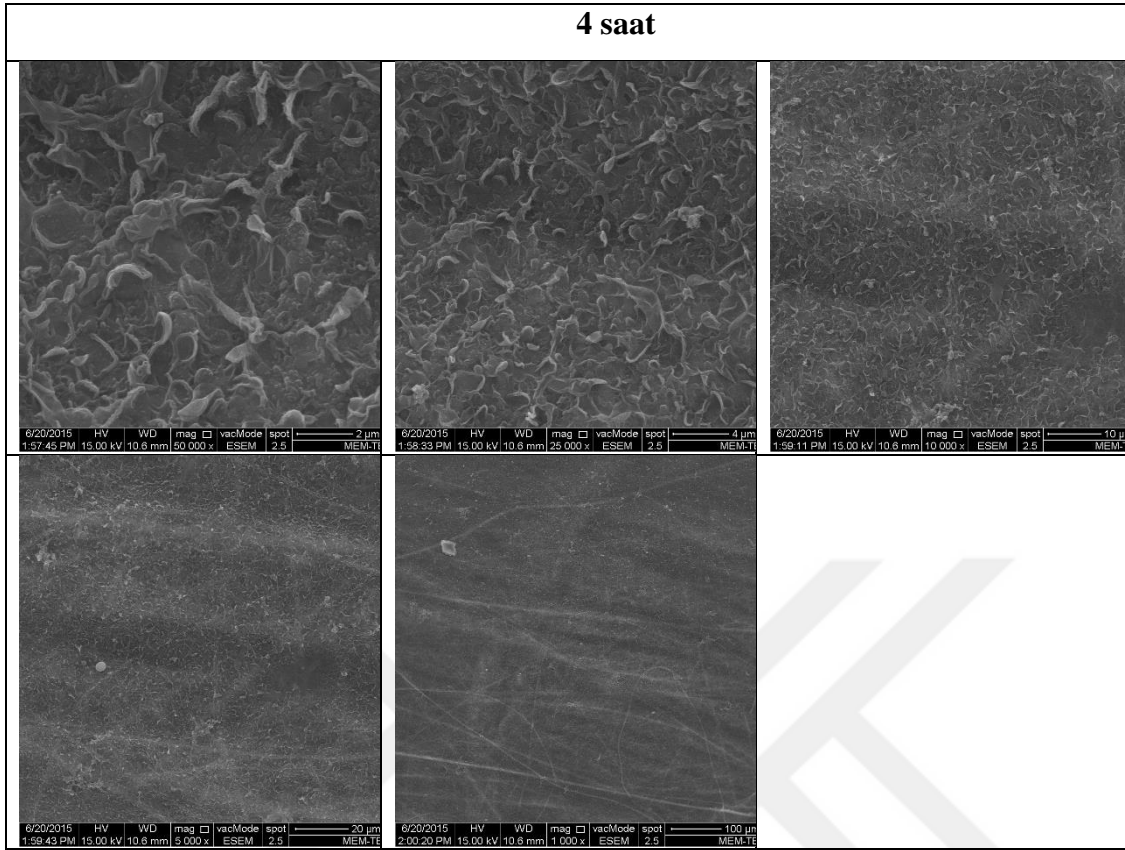
### 3.2.1.2. SEM mikrografikleri

Bu bölümde ince film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların SEM mikrografikleri verilmiştir. Şekil 3.17’de 3 saatlik membrana ait mikrografikler gösterilmiştir. Mikrografiklerden ince film kompozit tabaka kaplamanın kısmen başarılı olduğu görülmektedir.



**Şekil 3.17 :** İFK kaplanmış 3 saatlik nanofiber membranın SEM mikrografikleri.

Şekil 3.18’de 4 saatlik membrana ait mikrografikler gösterilmiştir. Mikrografiklerden ince film kompozit tabaka kaplamanın başarılı olduğu açıkça görülmektedir.



**Şekil 3.18 :** İFK kaplanmış 4 saatlik nanofiber membranın SEM mikrografikleri.

### 3.2.1.3. Temas açısı

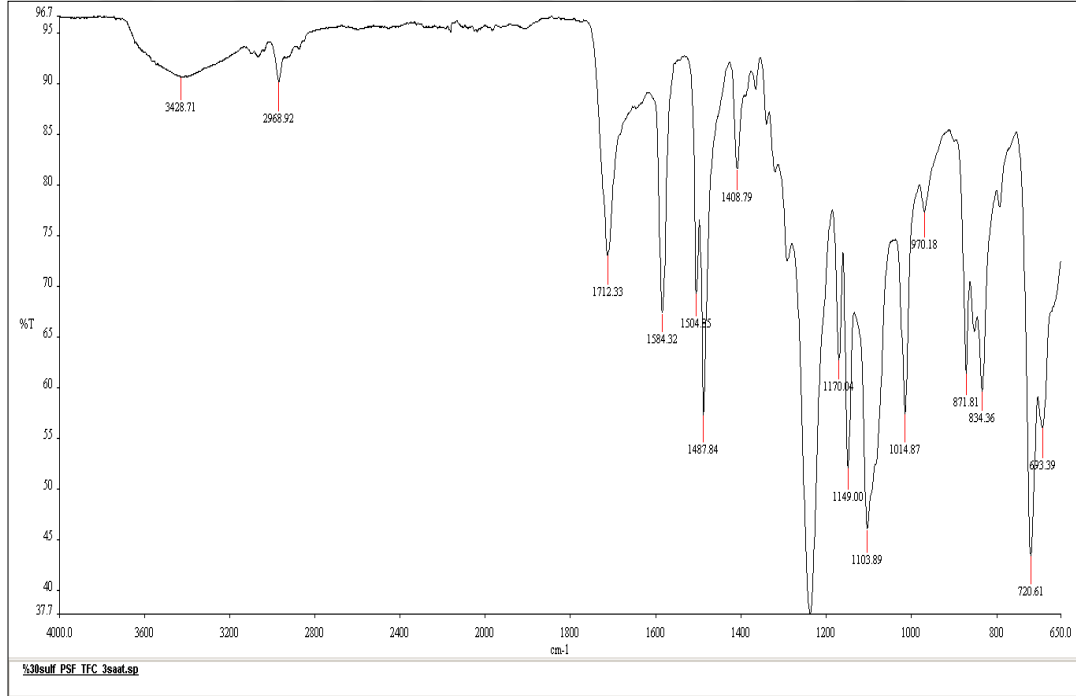
Bu bölümde ince film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların temas açısı sonuçları verilmiştir. 3 ve 4 saatlik membrana ait sonuçlar Çizelge 3.4'te gösterilmiştir. Temas açısı sonuçlarına bakıldığında 3 saatlik membranın, hidrofilik özellikteki ince film kompozit tabaka kaplaması iyi olmamasına rağmen 4 saatlik membrandan daha düşük çıktığını görmek ilginçtir.

**Çizelge 3.4 :** İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların temas açıları.

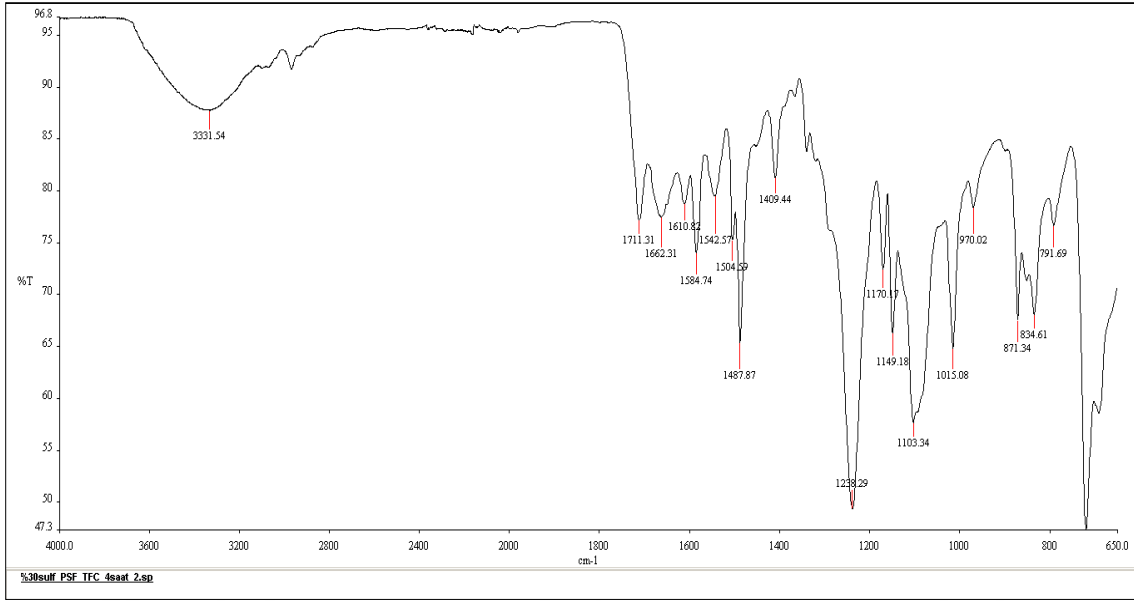
3 Saatlik	4 Saatlik
27 °	58 °

### 3.2.1.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu (FT-IR)

Bu bölümde ince film kompozit tabaka kaplanmış membranların FT-IR sonuçları verilmiştir. 3 saatlik membrana ait sonuçlar Şekil 3.19’da, 4 saatlik membrana ait sonuçlar ise Şekil 3.20’de gösterilmiştir. İnce film kaplanmamış nanofiber membranlar ile karşılaştırıldığında 1662.31 ve 1610.82  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarında olan 2 farklı pik görülür. Bu pikler ince film kompozit kaplama sonucunda oluşan  $\text{NH}_2$  bağlarını referans gösteren piklerdir. Ayrıca 3.11’de bu frekanstaki piklerin görülmemesi de 3 saatlik membran için ince film kompozit tabakanın kaplamanın başarılı olmadığına delalettir. Singh ve diğerlerinin (2006) yaptığı çalışmaya göre, ince film kompozit tabakanın başarılı olduğunu 786, 1442, 1547, 1609 ve 1660  $\text{cm}^{-1}$  piklerinden anlayabiliriz. FT-IR sonuçlarına bakıldığında 4 saatlik ince film kompozit tabakayla kaplanmış membranda görülen 1542  $\text{cm}^{-1}$  frekansının 3 saatlik ve ham membranlarda gözükmediği görülmektedir. Bu da ince film kompozit tabakanın sadece 4 saatlik membranda başarılı olurken, 3 saatlik membranda bu formun oluşmadığını ya da kısmen oluştuğunu göstermektedir. Aynı sonuca 1610 ve 1662  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarına bakılarak da varılabilir.



Şekil 3.19 : İnce film kompozit tabaka kaplanmış 3 saatlik nanofiber membranın FT-IR pikleri.

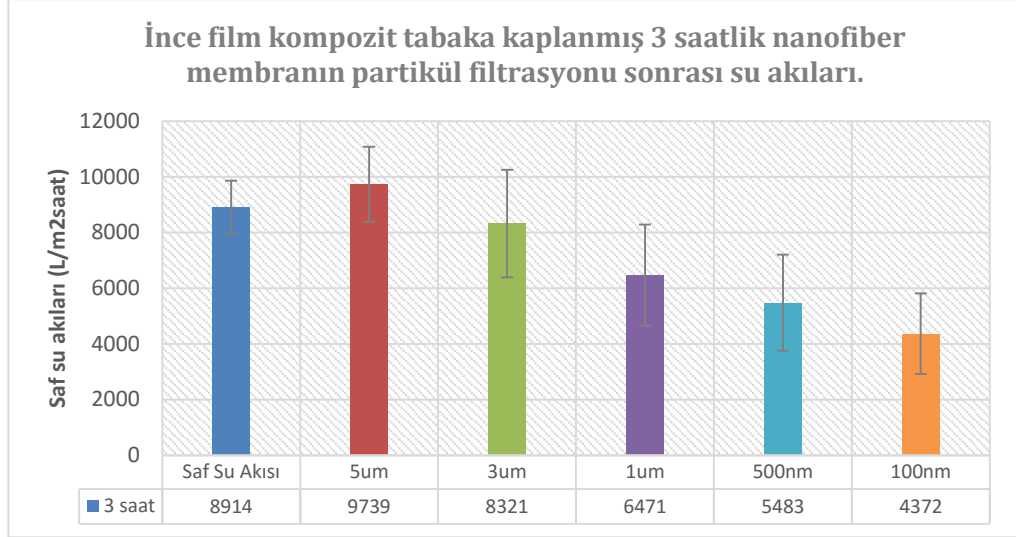


**Şekil 3.20 :** İnce film kompozit tabaka kaplanmış 4 saatlik nanofiber membranın FT-IR pikleri.

### 3.2.2. İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların partikül filtrasyonu sonuçları

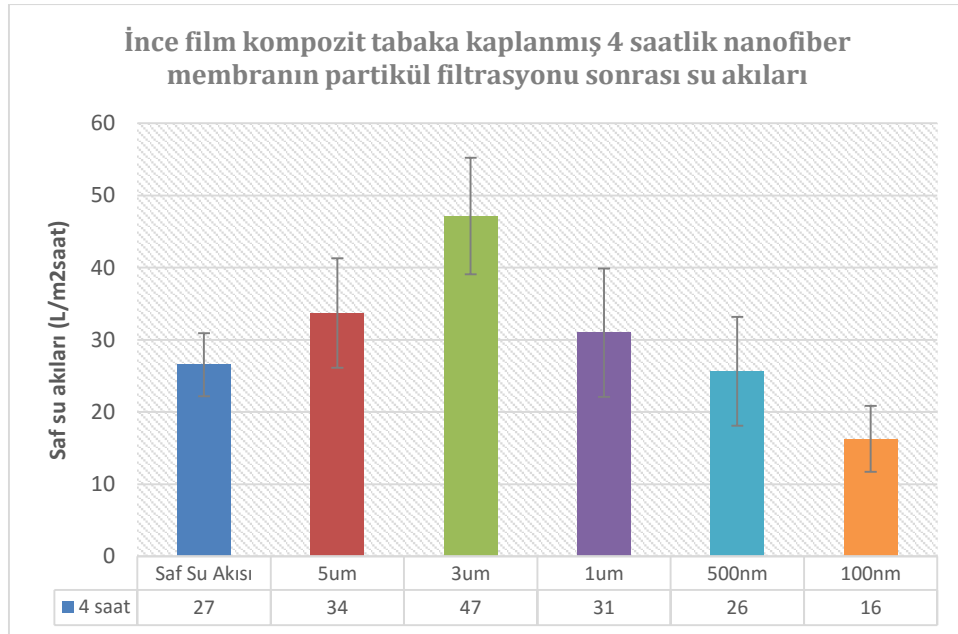
#### 3.2.2.1. Saf su akıları

Bu bölümde sırasıyla  $5\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$ ,  $500\text{nm}$  ve  $100\text{nm}$  ortalama partikül çapına sahip polistiren ile çalışılmıştır. Şekil 3.21’de ince film kompozit tabaka kaplanmış 3 saatlik membranın her bir partikül filtrasyonu sonrasındaki akı değişimine ait grafik verilmiştir. Şekil 3.21’e bakıldığında  $5\mu\text{m}$ ’lik partikül filtrasyonundan sonra akıda geri kazanım olduğunu fakat bu durumun  $3\mu\text{m}$  ve daha küçük partiküller için geçerli olmadığını söyleyebiliriz. Buradan  $5\mu\text{m}$ ’lik partiküllerin membran yüzeyinde yada nanolifler arasında kalıcı olarak tutulmadığı söylenebilir.  $3\mu\text{m}$  ve daha küçük partiküller için aynı şey söylenemeyebilir. Por çaplarının küçük olmasından dolayı filtrasyon süresince görülen emici kuvvetler yada filtrasyon sonrasında membran yüzeyini temizlemek için kullanılan dönme kuvvetiyle membran yüzeyinden yada nanolifler arasından ayrılmaları %100 mümkün olmamış, bu da akının %100 geri kazanılamamasını sağlamıştır.








**Şekil 3.21 :** İnce film kompozit tabaka kaplanmış 3 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası su akıları.

Şekil 3.22’de ince film kompozit tabaka kaplanmış 4 saatlik membranın her bir partikül filtrasyonu sonrasındaki akı değişimine ait grafik verilmiştir. Şekil 3.22’ye göre 3 saatlik membran için olan durum 4 saatlik membran için de geçerlidir. Yalnız burada akının geri kazanılmaya başlanmaması 1 µm ve sonraki partiküllerden sonra olmuştur.



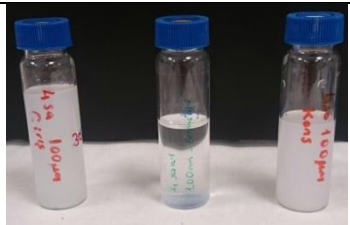
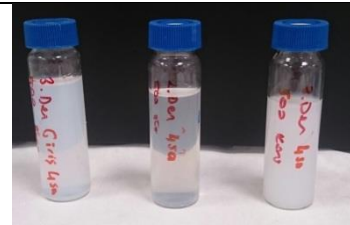
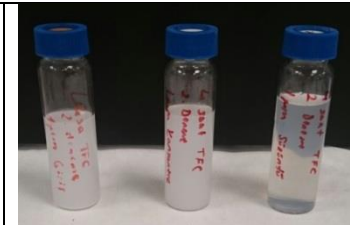
**Şekil 3.22 :** İnce film kompozit tabaka kaplanmış 4 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası su akıları.

Şekil 3.23'te 3 saatlik ince film kompozit kaplanmış membranın her çaptaki partikül çözeltisinin filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve filtrasyon hücresi içinde kalan konsantre numunelerinin görselleri verilmiştir.

3 saat		
		
100 nm'lik partikül başlangıç – süzüntü - konsantre numuneleri	500 nm'lik partikül ilk – başlangıç - konsantre numuneleri	1 µm'lik partikül ilk – başlangıç - konsantre numuneleri
		
3 µm'lik partikül başlangıç – süzüntü - konsantre numuneleri	5 µm'lik partikül başlangıç – süzüntü - konsantre numuneleri	

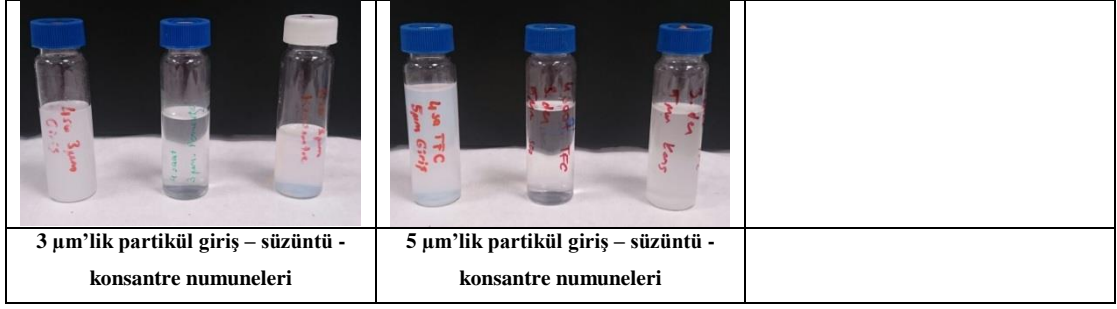
Şekil 3.23 : 3 saatlik İFK nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve konsantre numuneleri.

Şekil 3.24'de 4 saatlik ince film kompozit kaplanmış membranın her çaptaki partikül çözeltisinin filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve filtrasyon hücresi içinde kalan konsantre numunelerinin görselleri verilmiştir.

4 saat		
		
100 nm'lik partikül giriş – süzüntü - konsantre numuneleri	500 nm'lik partikül giriş – süzüntü - konsantre numuneleri	1 µm'lik partikül giriş – süzüntü - konsantre numuneleri

Şekil 3.24 : 4 saatlik İFK nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve konsantre numuneleri.

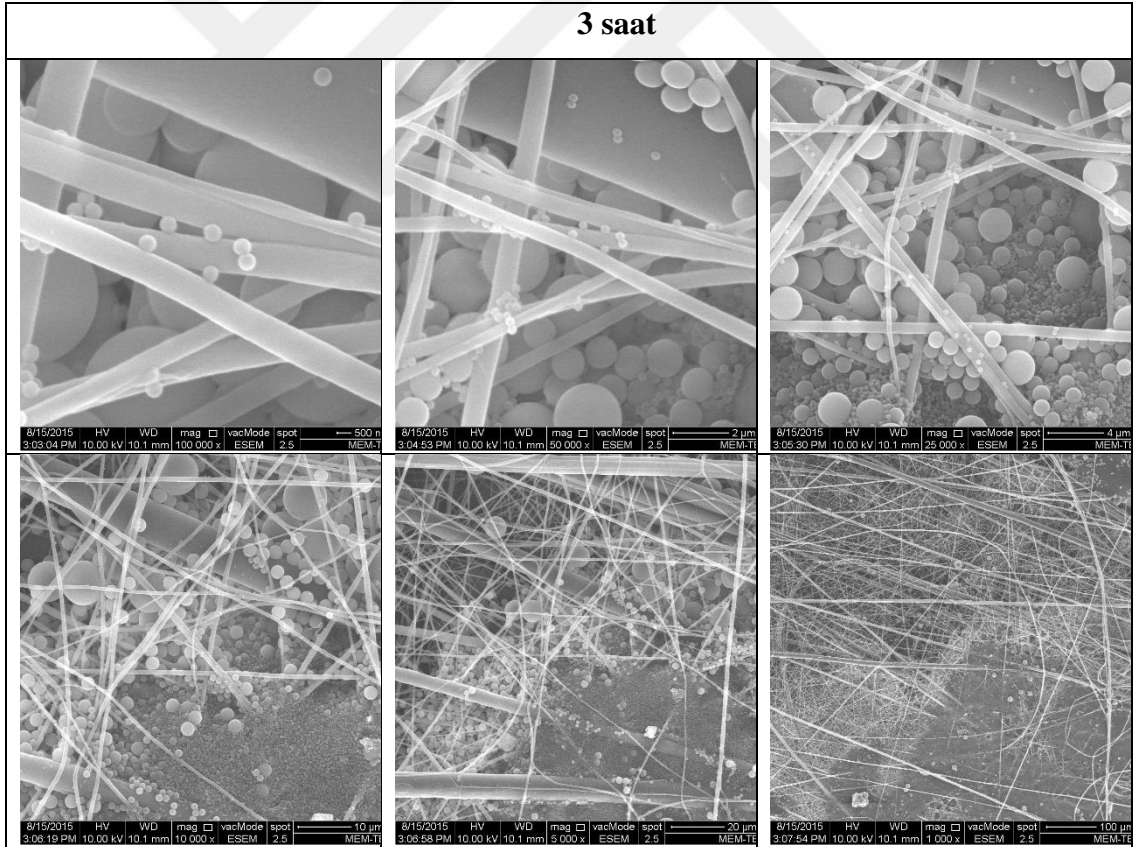




**Şekil 3.24 (devam):** 4 saatlik İFK nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası başlangıç, süzüntü ve konsantre numuneleri.

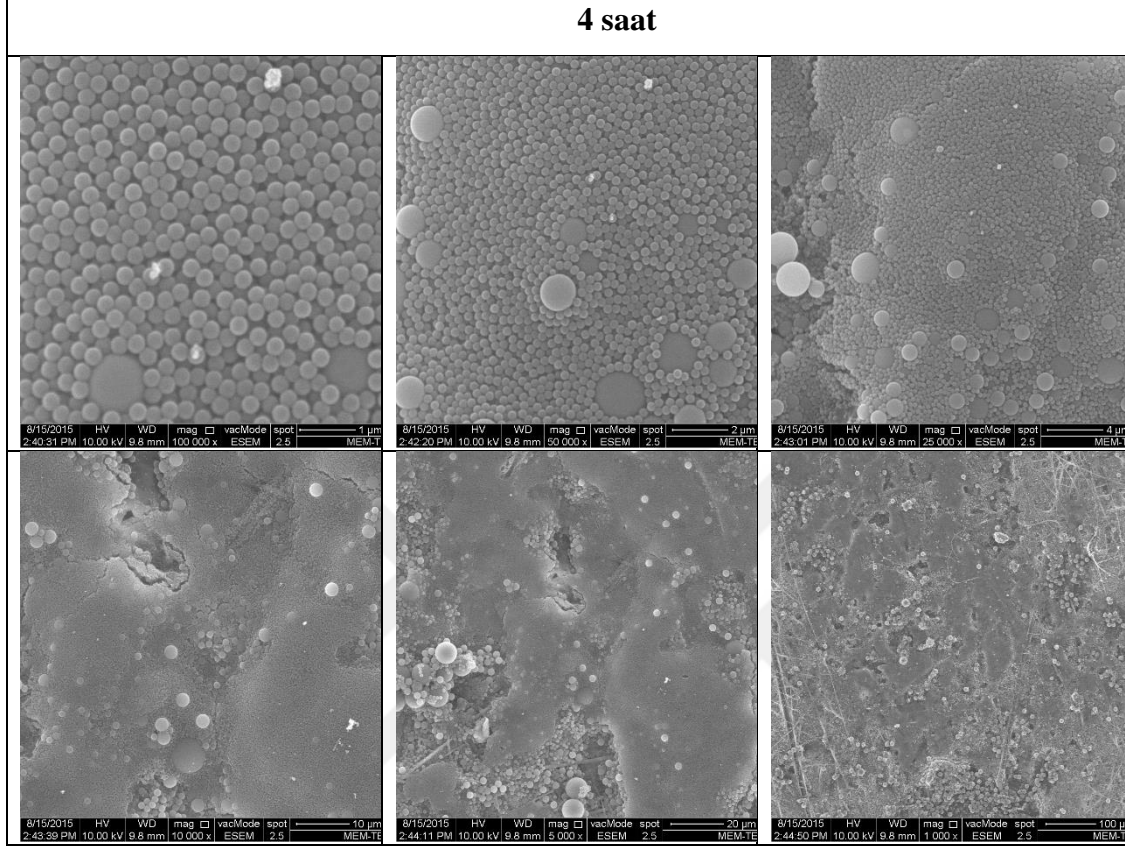
### 3.2.2.2. SEM

Bu bölümde ince film kompozit tabaka kaplanmış membranların partikül filtrasyonu sonrası SEM mikrografikleri verilmiştir. Şekil 3.25'te 3 saatlik membrana ait mikrografikler gösterilmiştir. Şekil 3.25'te ince film kompozit kaplamanın kısmen başarılı olan membranda tutulan polistiren partikülleri görülmektedir.



**Şekil 3.25 :** İnce film kompozit tabaka kaplanmış 3 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası SEM mikrografikleri.

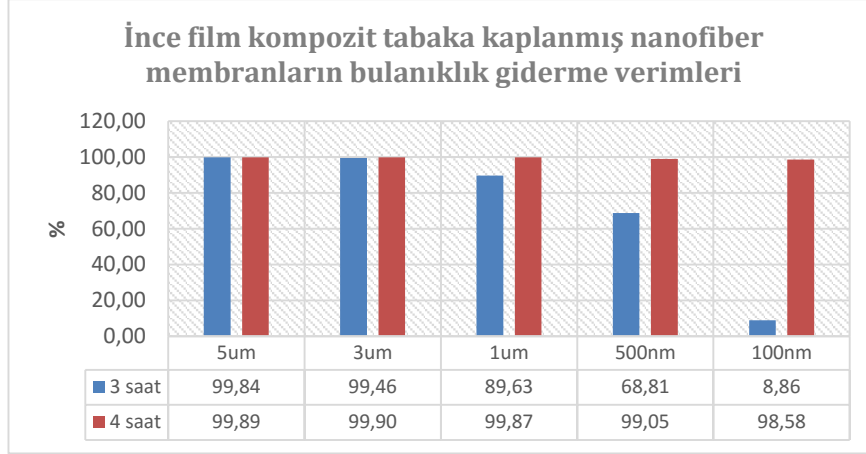
Şekil 3.26'da 4 saatlik membrana ait mikrografikler gösterilmiştir. İnce film kompozit tabakanın başarıyla kaplandığı bu membranda yüzeyde tutulan partiküller açıkça görülmektedir.



Şekil 3.26 : İnce film kompozit tabaka kaplanmış 4 saatlik nanofiber membranın partikül filtrasyonu sonrası SEM mikrografikleri.

### 3.2.2.3. Bulanıklık

Bu bölümde ince film kompozit tabaka kaplanmış membranların partikül filtrasyonu sonrası bulanıklık (NTU) giderim sonuçları verilmiştir. 5 ve 3 µm'lik partiküllerin hem membranların ortalama por çapından büyük olmaları hem de ince film kompozit kaplamanın etkisiyle neredeyse %100'e varan verimlerle giderimleri sağlanmıştır. Bu durum ince film kompozit kaplamanın başarılı olduğu 4 saatlik membran için geçerliliğini sürdürse de 3 saatlik membran için aynı şey söylenemez. Tabii ki ince film kompozit kaplamanın olmadığı saf nanofiber membranlara göre partikül tutma verimi daha yüksektir, fakat kaplama başarılı olmadığından 4 saatlik membranın ulaştığı verimlere ulaşamamaktadır. Membranlara ait sonuçlar Şekil 3.27'de gösterilmiştir.

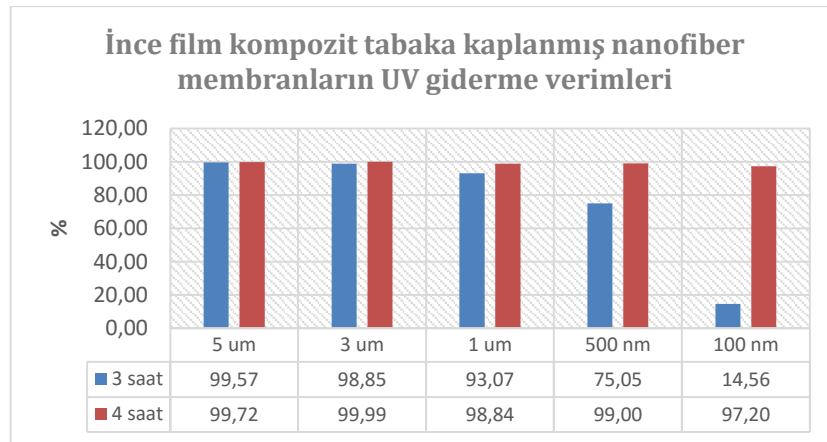


**Şekil 3.27 :** İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların bulanıklık giderme verimleri.

#### 3.2.2.4. UV<sub>254</sub>

Bu bölümde ince film kompozit tabaka kaplanmış membranların partikül filtrasyonu sonrası UV giderim sonuçları verilmiştir. Membranlara ait sonuçlar Şekil 3.28’de gösterilmiştir. Bulanıklık sonuçları için söylenenler UV için de geçerlidir. 3 saatlik membran performansının 4 saatlik membranından daha iyi olmasının sebebi daha küçük ortalama por boyutuna sahip olması ve por boyut dağılımının birbirine daha yakın olmasından kaynaklanmaktadır.

SEM mikrografiklerine ek olarak UV sonuçlarından da 4 saatlik membranın ince film kompozit tabaka kaplamasının 3 saatlik membrana göre daha başarılı olduğunu görebiliriz.



**Şekil 3.28 :** İnce film kompozit tabaka kaplanmış nanofiber membranların UV giderme verimleri.



#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Ham membranlar ile ince film kompozit tabakayla kaplanmış membranların karakterizasyon analizleri sonunda birbirleri arasında bariz bir fark olduğu açıkça görülmektedir.
- Saf su akı sonuçları karşılaştırıldığında ince film kompozit tabakayla kaplanmış her iki membranın akısında ciddi düşüşler gözlemlenmiştir. Bunun başlıca iki nedeni vardır. Birincisi, kaplamanın başarıyla gerçekleşmesi halinde boşlukları kapanan porlar ve dolayısıyla birim zamanda birim alandan geçen su hacminin azalması; ikici olarak ise polistiren partiküllerinin membrandan geçemedikleri takdirde yüzeyde birikerek kek tabakası oluşturmasıdır.
- Hem sonuçlar karşılaştırıldığında hem de saf su akı deneyleri sırasında uygulanan basınç göz önünde bulundurulduğunda, kaplama şartları her iki membrana da aynı şekilde uygulanmasına rağmen elde edilen 3 ve 4 saatlik membranlar farklı karakterde olmuşlardır.
- İnce film kompozit kaplama yapılmış 4 saatlik membran nanofiltrasyon membranı olarak elde edilmişken, 3 saatlik membran ultrafiltrasyon membranı olmuştur. Bu sebeple de 4 saatlik ince film kompozit kaplamalı membran saf su akı değerleri 3 saatlik membrana göre oldukça düşüktür.
- SEM mikrografikleri incelendiğinde 3 ve 4 saatlik membranlar arasındaki fark açıkça görülebilir. Görüntülerde 3 saatlik membran için yapılan kaplama yer yer başarılı olmadığı, fakat 4 saatlik membran için kaplamanın gayet başarılı gerçekleştiği görülmektedir. Bunun bir nedeni de 3 saatlik membranın ortalama lif çapının diğer membrana göre daha kalın olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

- Bulanıklık ve UV giderim verimleri 3 ve 4 saatlik membran arasındaki kaplama farkını açıkça ortaya koyan sonuçlardır. Kaplamanın yetersiz olduğu 3 saatlik membranın giderim verimleri gayet düşükken, 4 saatlik membran için oldukça yüksek verimler elde edilmiştir.

Bu çalışma ince film kompozit kaplamanın optimizasyonu sağlanarak, daha farklı döküm sürelerindeki yani farklı kalınlıklardaki membranlarla ve farklı çaplardaki partiküllerin filtrasyonu gerçekleştirilerek geliştirilebilir.



## KAYNAKLAR

- Ahmad, A.L & Ooi, B.S.** (2006). Characterization of composite nanofiltration membrane using two-parameters model of Extended Nernst–Planck Equation. *Separation and Purification Technology*, 50, 300–309.
- Altınay, A.D.** (2015). *Yüzey aktif madde içeren atık suların membran filtrasyon prosesi ile arıtım performansının incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Aussawasathien, D., Teerawattananon, C. & Vongachariya, A.** (2008). Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters. *Journal of Membrane Science*, 315, 11–19.
- Baker, R.W.** (2004). *Membrane Technology and Applications*, 2nd edition, John Wiley&Sons Ltd, Membrane Technology and Research, Inc., Menlo Park, California.
- Beachley, V. & Wen, X.** (2009). Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Material Science Engineering*, 29 (3), 663-668.
- Bhardwaj, N. & Kundu, S. C.** (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325-347.
- Cardew, P.T. & Lee, M.S.** (1998). *Membrane processes: A technology guide*. Athenacum Pres Ltd., Chapters 1-5, England.
- Çakmakçı, E.** (2009). *Elektrospinning yöntemiyle yeni polimerik malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çelikleş, A.** (2007). *Ayırmada kompozit membranların kullanılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Daels, N., De Vrieze, S., Sampers, I., Decostere, B., Westbroek, P., Dumoulin, A., Dejans, P., De Clerck, K. & Van Hulle, S.W.H.** (2011). Potential of a functionalised nanofibre microfiltration membrane as an antibacterial water filter. *Desalination* 275 (2011) 285–290.
- Daştan, H.** (2009). *Bor katkılı süperiletken nanofiberlerin elektrospinning yöntemi ile eldesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Haris, D. & Beck Tan, N.C.** (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42, 261–272.

- Dizge, N.** (2011). *Mikrofiltrasyon membranlarının kirlenme özelliklerinin membran tipine ve gözenek boyutuna bağlı olarak klasik aktif çamur sisteminde incelenmesi.* (Doktora Tezi). Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- EPA.** (2005). Membrane Filtration Guidance Manual, EPA 815-R-06-009.
- Gopal, R., Kaur, S., Ma, Z., Chan, C., Ramakrishna, S. & Matsuura, T.** (2006). Electrospun nanofibrous filtration membrane. *Journal of Membrane Science*, 281, 581-586.
- Gopal, R., Kaur, S., Feng, C.Y., Chan, C., Ramakrishna S., Tabe, S. & Matsuura, T.** (2007). Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: Particulate removal. *Journal of Membrane Science*, 289, 210-219.
- Gündüz, A.** (2014). *Elektrospinning yöntemiyle biyobozunur PCL polimeri kullanılarak nanolif tekstil yüzeylerinin üretilmesi ve üretim parametrelerinin araştırılması.* (Yüksek Lisans Tezi). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Hayati, I., Bailey, A. & Tadros F.** (1986). Investigations Into The Mechanisms of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids : I. Effect of Electric Field and The Environment on Pendant Drops and Factors Affecting the Formation of Stable Jets And Atomization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 117, 205-221.
- Hohman, M.M., Shin, Y. M., Rutledge, G. C. & Brenner, M. P.** (2001). Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities, *Polymer*, 42, 9925-9967.
- Homaeigohar, S.Sh., Buhr, K. & Ebert, K.** (2010). Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration. *Journal of Membrane Science*, 365, 68-77.
- Koyuncu İ.** (2001). *Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi.* (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Koyuncu İ.** (2014). Çevre Mühendisliğinde Membran Prosesler Ders Notları, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Kozanoğlu, G.S.** (2006). *Elektrospinning yöntemiyle nanolif üretim teknolojisi.* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kurama, H. & Poetschke, J.** (2002). İçme sularından amonyum iyonlarının uzaklaştırılmasında membran filtrasyon uygulaması. *Çevkor*, 11. Cilt, 42. Sayı, 45-48.
- Lee, S.W., Kim, Y.U., Choi, S.S., Park, T.Y., Joo, Y.L. & Lee, S.G.** (2007). Preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite fibers by sol-gel reaction and electrospinning. *Materials Letters*, 61, 889-893.
- Mulder M.** (1991). Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.



- Naim, R., İsmail, A.F., Saidi, H. & Saion, E.** (2004). Development of Sulfonated Polysulfone Membranes as a Material for Proton Exchange Membrane (PEM), Proceedings of Regional Symposium on Membrane Science and Technology.
- Rao, A.P., Joshi S.V., Trivedi J.J., Devmurari C.V. & Shah V.J.** (2003). Structure–performance correlation of polyamide thin film composite membranes: effect of coating conditions on film formation. *Journal of Membrane Science*, 211, 13–24.
- Rautenbach R.** (1997). Membran verfahren Grundlagen der Modul-und Anlagenauslegung, Springer, 540 (3), 540-543.
- Sevimli, E.** (2011). *Elektrospinning yöntemiyle alümina destekli nikel borosilikat nanoliflerin üretimi.* (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Shao, C., Kim, H.Y., Gong, J., Ding, B., Lee, D.R. & Park, S.J.** (2003). Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning. *Materials Letters*, 57, 1579–1584.
- Sill, T.J. & Recum H.A.** (2008). Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29, 1989-2006.
- Singh, P.S., Joshi, S.V., Trivedi, J.J., Devmurari, C.V., Rao, A.P. & Ghosh, P.K.** (2006). Probing the structural variations of thin film composite RO membranes obtained by coating polyamide over polysulfone membranes of different pore dimensions. *Journal of Membrane Science*, 278, 19–25.
- Son, W.K., Youk, J.H., Lee, T.S. & Park, W.H.** (2005). Effect of pH on electrospinning of poly(vinyl alcohol). *Materials Letters*, 59, 1571–1575.
- Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S. & Ramkumar, S.S.** (2005). Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 557–569.
- Wang, R., Liu, Y., Li, B., Hsiao, B.S. & Chu, B.** (2012). Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 392-393, 167-174.
- Yener, F.** (2010). *Klasik ve iğnesiz elektrospinning yöntemleriyle elde edilen nanoliflerin kıyaslanması ve bu yöntemlerdeki sistem parametrelerinin lif üzerindeki etkileri.* (Yüksek Lisans Tezi). Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Yu, N., Shao, C., Liu, Y., Guan, H. & Yang X.** (2005). Nanofibers of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by electrospinning. *Journal of Colloid Interface Science*, 285, 163-166.
- Zhang, G., Kataphinan, W., Teye-Mensah, R., Katta, P., Khatri, L., Evans, E.A., Chase, G.G., Ramsier, R.D. & Reneker, D.H.** (2005). Electrospun nanofibers for potential space-based applications. *Materials Science and Engineering B*, 116, 353–358.
- Zhao, Z., Zheng, J., Peng, B., Li, Z., Zhang, H. & Han, C.C.** (2013). A novel composite microfiltration membrane: Structure and performance. *Journal of Membrane Science*, 439, 12-19.

**Ziğal, N.** (2012). *Nanolif kaplı kuvars kristal mikroterazi yüzeyler ile kütle hassas biyosensörlerin performansının geliştirilmesi.* (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

**Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.S. & Chu B.** (2002). Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43, 4403-4412.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Müge Biçer  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 20/02/1990 - İstanbul  
**E-posta** : mugebicer@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2014-2015 yıllarında İstanbul Teknik Üniversitesi Ulusal Membran Teknolojileri ve Araştırma Merkezi'nde TÜBİTAK tarafından desteklenmiş 113Y356 nolu projede çalıştı.