

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ FARKLI POLİMERDEN SİMÜLTANE OLARAK ELEKTROSPİNNİNG
YÖNTEMİYLE NANOLİF VE MEMBRAN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serkan GÜÇLÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

MAYIS 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ FARKLI POLİMERDEN SİMÜLTANE OLARAK ELEKTROSPİNNİNG
YÖNTEMİYLE NANOLİF VE MEMBRAN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Serkan GÜÇLÜ
(501101742)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

MAYIS 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501101742 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Serkan Güçlü**'nün, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**İKİ FARKLI POLİMERDEN SİMULTANE OLARAK ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE NANOLİF VE MEMBRAN ÜRETİMİ**” 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. Seniha GÜNER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **8 Haziran 2012**

Aileme,

ÖNSÖZ

Çevre mühendisliğine bakışımı değiştiren ve vizyonunu örnek aldığım danışmanım Prof. Dr. İsmail Koyuncu'ya, tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Mehmet Emin Paşaoğlu, Recep Kaya ve Türker Türken'e, yardımlarından dolayı Ar. Gör. Derya Köseoğlu İmer ve Yrd. Doç.Dr. Birgül Benli'ye, eğitim öğretim hayatım boyunca desteklerini hep hissettiğim canım aileme teşekkürleri bir borç bilirim.

Mayıs 2012

Serkan Güçlü
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve kapsamı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	7
2.1 Membran Sistemler	7
2.2 Mevcut Konvansiyonel Membran Üretim Teknikleri.....	10
2.2.1 Simetrik membran üretimi	11
2.2.1.1 İzotropik boşluksuz membranlar.....	11
2.2.1.2 Simetrik mikroporoz membranlar	13
2.2.2 Asimetrik membran üretimi	15
2.2.2.1 Faz ayırma membranları	16
2.2.2.2 Su ile polimer çöktürme yöntemi	16
2.2.2.3 Polimer seçimi.....	19
2.2.2.4 Çözücü tercihi	19
2.2.2.5 Çökelme ortamı.....	20
2.2.2.6 Döküm çözeltisinin tamamlayıcıları	20
2.2.2.7 Soğutma ile polimer çöktürmesi	21
2.2.2.8 Çözelti buharlaştırmayla polimer çöktürmesi	22
2.2.2.9 Su buharının emilimiyle polimer çöktürmesi.....	23
2.2.2.10 Ara yüzey polimerizasyonu membranları	24
2.2.2.11 Çözelti kaplamalı kompozit membranlar	25
2.2.2.12 Diğer anizotropik membranlar	26
2.3 Elektrospinning Prosesi	27
2.3.1 Prosesin gelişim süreci.....	27
2.3.2 Prosesin tanıtımı.....	29
2.3.3 Elektrospinning işlemine etki eden parametreler	31
2.3.4 Elektrospinning yöntemi ile üretilmiş membranların su ve atık su uygulamaları.....	32
2.3.5 Simultane elektrospinning prosesi	39
3. MATERYAL METOD	41
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Materyaller	41
3.2 Deneysel Sistemler	42
3.2.1 Elektrospinning deney sistemi	42
3.2.2 Filtrasyon sistemi	44

3.2.2.1 Filtrasyon hesaplamaları	44
3.2.2.2 Filtrasyon performansı denemelerinde kullanılan sular	46
3.3 DeneySEL SistematiK	47
3.4 Analizler	49
3.4.1 Por apı analizi	49
3.4.2 Taramalı elektron mikroskobu analizi.....	49
3.4.3 Toplam organik karbon analizi	50
3.4.4 Bulanıklık analizi	50
3.4.5 UV ₂₅₄ analizi.....	51
3.4.6 Askıda katı madde analizi	51
3.4.7 Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi	51
4. DENEYSEL ALIşMANIN SONUÇLARI	53
4.1 Elektrosponning İşleminin Optimizasyonu ve Nanofiber Membran Filtre Üretimi.....	53
4.1.1 Polisülfon özteltisinin elektrosponning işleminin optimizasyonu ve polisülfon nanofiber membran üretilmesi	53
4.1.2 Poliakrilonitril özteltisinin elektrosponning işleminin optimizasyonu...	56
4.1.3 Simultane elektrosponning yöntemiyle PAN-PSU nanofiber membran üretilmesi.....	57
4.1.4 PAN ve PSU polimerlerinin simultane elektrosponning şartlarında tekrardan denenmesi.....	60
4.1.5 Üretilen nanofiber membranların ısı işleme tabi tutulması.....	64
4.2 Üretilen Nanofiber Membranların Filtrasyon Performansları	70
4.2.1 Membranların geçirgenlik değerlerinin hesaplanması	70
4.2.2 Aktif amur filtrasyon deneyi sonuçları.....	72
4.2.2.1 Akı değışimi	72
4.2.2.2 Direnç değerleri.....	79
4.2.3 Göl suyu filtrasyonu sonuçları	81
4.2.3.1 Akı değışimi	81
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	91
5.1 Nanofiber Membran Üretimi	91
5.2 Karşılaştırmalı Performans Testleri.....	92
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEçMİş	99

KISALTMALAR

DMF	: Dimetilformamid
NMP	: Metilprolidon
PAN	: Poliakrilonitril
PSU	: Polisülfon
PVDF	: Polivinilidenflorür
SNFM-1	: Simultane elektrospinning yöntemiyle üretilmiş nanofiber membran
SNFM-2	: Isıl işlem görmüş simultane nanofiber membran

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	: Sürücü kuvvetlerine göre membranlar.	9
Çizelge 2.2	: Elektrospinning için A.B.D.'de yapılan yatırımların miktarı	28
Çizelge 2.3	: Gopal ve arkadaşlarının ürettikleri PVDF nanofiber membranların por çapı aralığı ve MF-UF Membran aralıklarıyla karşılaştırılması.	33
Çizelge 2.4	: Nanofiber membranların deney sonuçları	35
Çizelge 2.5	: Membranların por çapları ve poroziteleri.....	37
Çizelge 3.1	: Kullanılan kimyasallar.....	41
Çizelge 3.2	: Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.....	44
Çizelge 3.3	: İTÜ Göleti Su Numunesi Analiz Değerleri.....	46
Çizelge 3.4	: Havalandırma havuzundan alınan suyun analiz değerleri.....	47
Çizelge 3.5	: Deney Sistematığı.....	48
Çizelge 4.1	: Deney sistematığına göre hazırlanan çözeltiler ve sonuçları.....	53
Çizelge 4.2	: Polisülfon polimeri için optimize edilmiş elektrospinning şartları....	55
Çizelge 4.3	: Elektrospinning deneyi şartları.....	57
Çizelge 4.4	: Elektrospinning deneyi şartları.....	58
Çizelge 4.5	: PAN-PSU nanofiber membranın por analiz değerleri.....	58
Çizelge 4.6	: Polisülfon nanofiber membranın por analizi.....	61
Çizelge 4.7	: %6 PAN içeren çözelti ile oluşturulmuş nanofiber membranın por analizi.....	63
Çizelge 4.8	: Isıl işleme tabi tutulmuş PSU nanofiber membranın por analiz değerleri.....	65
Çizelge 4.9	: Isıtma işlemine tabi tutulmuş PAN nanofiber membranların por analizi.....	66
Çizelge 4.10	: Por çapı analiz değerleri.....	68
Çizelge 4.11	: SNFM-1 için farklı basınçlarda elde edilen akı değerleri.....	70
Çizelge 4.12	: SNFM-2 için farklı basınçlarda elde edilen akı değerleri.....	70
Çizelge 4.13	: MV020 için farklı basınçlarda elde edilen akı değerleri.....	71
Çizelge 4.14	: 3 membran için aktif çamur filtrasyonu süzüntü sularının karşılaştırılması.....	78
Çizelge 4.15	: Aktif çamur filtrasyonu sonundaki akı ve AAO değerleri.....	78
Çizelge 4.16	: Aktif çamur filtrasyonundaki destile su akıları ve AGO değeri.....	79
Çizelge 4.17	: Membranlardan süzülen suların kalitelerinin karşılatırılması.....	87
Çizelge 4.18	: Göl suyu filtrasyonunda akı azalması oranı değerleri.....	88
Çizelge 4.19	: Gölsuyu filtrasyonundaki destile su akıları ve akı geri kazanım oranı değerleri.....	88

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	: PAN ile üretilmiş nanofiber ve filmin DSC eğrileri.....	3
Şekil 1.2	: Simultane elektrosppinnig prosesinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.3	: Çalışma kapsamında elde edilmesi planlanan nanofiber yapı.....	4
Şekil 2.1	: Membran ayırma prosesi.....	8
Şekil 2.2	: Membran proseslere ait filtrasyon spektrumu.....	10
Şekil 2.3	: Tipik bir elde-dökme bıçağı	12
Şekil 2.4	: İki adımlı çekirdekleme yolu dağlamalı membranların üretim prosesi ve sonuç yapısının fotoğrafı.....	14
Şekil 2.5	: (a) Tipik genişletilmiş polipropilen film membranının Celgard® durumuyla üretimi. (b) Tek yönlü film gerdirmesinde oluşan mikrobuzuklukların elektron tarama mikroskobundaki görüntüsü.....	14
Şekil 2.6	: Kalıp filtreleme (template leaching) yöntemiyle eriyik ekstrüder sistem kullanılarak polipropilen membran yapımı akım şeması	15
Şekil 2.7	: Loeb- Sourirajan su çökeltilimli faz değişim membranları proses şeması.....	17
Şekil 2.8	: Aromatik polyamid Loeb-Sourirajan(Nomex, Du Pont) membranlarının % 22'lik ve % 18'lik dimetilasetamid içerisindeki Nomex'in elektron tarama mikroskobundaki görüntüsü	17
Şekil 2.9	: Loeb-Sourirajan Membran döküm makinesiyle ters osmoz veya ultrafiltrasyon membranlarının hazırlanmasının şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.10	: Ağırlıkça % 15 selüloz asetat'tan üretilmiş membranların gözeneklerinin değişik solventlerdeki durumu	20
Şekil 2.11	: Polipropilen yapılar. (a) Tip I: düşük soğutma hızlarında oluşan açık hücre yapısı. (b) Tip II: yüksek soğutma hızlarında oluşan ince yapılar.	22
Şekil 2.12	: Su içerisindeki 2-metil-2,4-pentandiol ve aseton çözeltisinin(uçucu solvent) içerisindeki selüloz asetat membranların taban yüzeylerinin elektron tarama mikroskobu fotoğrafları.....	23
Şekil 2.13	: Su buharı emilimi ve solvent buharlaştırma yöntemiyle yapılmış bir faz ayırma membranının karakteristik yapısı.....	24
Şekil 2.14	: Arayüz polimerizasyon proses şeması.	25
Şekil 2.15	: Ward ve ar. tarafından geliştirilen aparatın şematik görünümü	25
Şekil 2.16	: “Electrospinning” anahtar kelimesi kullanarak yayınlanmış makalelerin yıllara göre dağılımı.	27
Şekil 2.17	: Electrospinning terimi içeren makalelerin ülkelere göre dağılımı	28
Şekil 2.18	: Basit bir electrospinning deney düzeneği	29
Şekil 2.19	: Artan voltaj etkisiyle Taylor konisi ve jet oluşumu	30
Şekil 2.20	: Electrospinning prosesinde Whipping kararsızlığı ve Taylor konisi	31
Şekil 2.21	: PVDF nanofiber membranların ısı ile iyileştirme sonrası görüntüsü.....	33

Şekil 2.22 : PVDF nanofiber membranın (a) filtrasyon öncesi, (b) 10 µm'lik parça filtrasyonu sonrası, (c) 5 µm'lik parça filtrasyonu sonrası ve (d) 1 µm'lik parça filtrasyonu sonrası	34
Şekil 2.23 : Gopal ve diğerlerinin ürettikleri polisülfon nanofiber membranların por çapı dağılım histogramı	35
Şekil 2.24 : PSU nanofiber Membran partikül filtrasyon testi sonrası	36
Şekil 2.25 : Modüllere yerleştirilen membranların SEM görüntüleri	37
Şekil 2.26 : Nanofiber membranlarda görülen tıkanma.....	38
Şekil 2.27 : Zhang ve arkadaşlarının kullandıkları simultane elektrospinning deney düzeneği.....	39
Şekil 3.1 : Elektrospinning deney düzeneği.....	43
Şekil 3.2 : Yüksek voltaj güç kaynağı	43
Şekil 3.3 : Filtrasyon sistemi ve filtrasyon düzeneği	44
Şekil 3.4 : İğnelerin ucunun donması durumu	47
Şekil 3.5 : Quantachrome Porometer 3G cihazı	49
Şekil 3.6 : Taramalı Elektron Mikroskopu ve Au-Pd kaplama cihazı	50
Şekil 3.7 : Shimadzu VCP-N toplam organik karbon analiz cihazı.....	50
Şekil 3.8 : Hach-Lange 2100Q bulanıklık ölçer	51
Şekil 3.9 : Hach-Lange DR5000 marka spektrofotometre cihazı	51
Şekil 4.1 : 7 numaralı denemenin SEM görüntüsü	54
Şekil 4.2 : 14 numaralı deneme sonucu üretilen nanofiber membranın SEM görüntüleri.	56
Şekil 4.3 : %6 PAN çözeltisi ile elde edilmiş nanofiber membranın taramalı elektron mikroskopu görüntüsü.....	57
Şekil 4.4 : PAN-PSU nanofiber membranın SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.5 : PAN-PSU nanofiber membranın por çapı dağılımı.....	60
Şekil 4.6 : Simultane elektrospinning şartlarında oluşturmuş polisülfon nanofiber membranın SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.7 : Polisülfon nanofiber membranın por çapı dağılımı.....	62
Şekil 4.8 : % 6 PAN içeren çözeltiden simultane elektrospinning şartlarında elde edilmiş nanofiber membranın taramalı elektron mikroskopu görüntüsü.....	63
Şekil 4.9 : %6 PAN nanofiber membranın por çapı dağılımı.	64
Şekil 4.10 : Isıl işleme tabi tutulmuş polisülfon nanofiber membran.....	65
Şekil 4.11 : Isıl işleme tabi tutulmuş PSU nanofiber membranın por çapı dağılımı	66
Şekil 4.12 : Isıtma işleminden sonra PAN nanofiber membranın SEM görünümü... ..	67
Şekil 4.13 : PAN nanofiber membranın ısıl işleminden sonra por dağılımı	67
Şekil 4.14 : SNFM-2'nin ısıl işleminden sonraki por dağılımı.....	68
Şekil 4.15 : SNFM-1 membranının ısıtma işleminden sonraki SEM görüntüsü.	69
Şekil 4.16 : SNFM-1 için basınç-akı grafiği.....	70
Şekil 4.17 : SNFM için basınç-akı grafiği	71
Şekil 4.18 : MV020 için için basınç-akı grafiği.....	71
Şekil 4.19 : MV020 membranında aktif çamur filtrasyonu akı-zaman grafiği.....	72
Şekil 4.20 : MV020 membranının aktif çamur filtrasyonu sonrası görüntüsü	72
Şekil 4.21 : MV020 membranının aktif çamur filtrasyonu sonrası SEM görüntüsü	73
Şekil 4.22 : SNFM-1 ile gerçekleştirilmiş aktif çamur filtrasyonunun akı-zaman grafiği	74
Şekil 4.23 : Isıtmasız simultane nanofiber membranın aktif çamur filtrasyonu sonrası görüntüsü	74
Şekil 4.24 : SNFM-1 membranının aktif çamur filtrasyonu sonrası SEM görüntüsü	75

Şekil 4.25 : SNFM-2 membranıyla gerçekleştirilmiş aktif çamur filtrasyonunun akı-zaman grafiği.....	76
Şekil 4.26 : SNFM-2 membranının aktif çamur filtrasyonu sonrası görüntüsü	76
Şekil 4.27 : SNFM-2 membranının aktif çamur filtrasyonu sonrası SEM görüntüsü.....	77
Şekil 4.28 : Membranların direnç değerleri (a) Ticari membran (b) Isıtmalı membran (c) Isıtmasız membran	80
Şekil 4.29 : Ticari membranla gerçekleştirilmiş göl suyu filtrasyonunun akı-zaman grafiği	81
Şekil 4.30 : Ticari membranın göl suyu filtrasyonu sonrası görüntüsü.....	82
Şekil 4.31 : Ticari membranın göl suyu filtrasyonu sonrası SEM görüntüsü.....	82
Şekil 4.32 : SNFM-1 membranıyla gerçekleştirilmiş göl suyu filtrasyonunun akı-zaman grafiği.....	83
Şekil 4.33 : SNFM-1 membranının göl suyu filtrasyonu sonrası görüntüsü	83
Şekil 4.34 : SNFM-1 membranının göl suyu filtrasyonu sonrası SEM görüntüsü....	84
Şekil 4.35 : Isıtma işlemi görmüş nanofiber membranla gerçekleştirilmiş göl suyu filtrasyonunun akı-zaman grafiği	85
Şekil 4.36 : Isıtma işlemi görmüş simultane nanofiber membranın göl suyu filtrasyonu sonrası görüntüsü	85
Şekil 4.37 : Isıtma işlemi görmüş simultane nanofiber membranın göl suyu filtrasyonu sonrası Sem görüntüsü	86
Şekil 4.38 : Göl suyu filtrasyonunda direnç değerleri (a) MV020 (b) SNFM-2 (c) SNFM-1.....	89

İKİ FARKLI POLİMERDEN SİMULTANE OLARAK ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE NANOLİF VE MEMBRAN ÜRETİMİ

ÖZET

Son yıllarda çevre mühendisliği alanında membran filtrelerin kullanımı oldukça artmıştır. Membran filtreler sayesinde konvansiyonel sistemlere göre daha az yer kaplayan, işletmesi daha kolay olan ve daha iyi giderme verimleri ile çalışan sistemlerin inşası mümkün olmuştur. Bu teknoloji güvenilir ve verimli bir teknoloji olarak evsel ve endüstriyel atıksu uygulamalarında diğer rakiplerine karşı gayet yeterli bir alternatif sunmaktadır. Ancak membran teknolojilerinin önündeki en büyük limit maliyetlerdir. Membranların ilk yatırım ve işletme maliyetleri konvansiyonel sistemlere göre fazladır. İşletme ve ilk yatırım maliyetini düşürmek için daha düşük yüzey alanından daha yüksek akı geçirebilen yani permabilitesi daha yüksek ve porozitesi daha fazla olan membranlara ihtiyaç vardır.

Bu yüksek performanslı membranları üretebilmek için membran üretimi alanında pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışma alanlarından birisi elektrospinning yöntemi ile nanofiber membran üretilmesidir.

Bu çalışmanın amacı iki farklı polimerin simultane olarak aynı toplayıcı plaka üzerinde toplanması ile nanofiber membran elde edilmesidir. Tez kapsamında kullanılan polimerlerden olan poliakrilonitrilden üretilen nanofiber membranlar 0,7-0,8 mikron gibi düşük por çapı özelliğine sahiptir. Polisülfon polimerinden üretilen nanofiber membranları ise 1,3-1,5 mikron ile PAN polimerinden daha yüksek por çapına sahiptir. Polisülfon polimeri 180-190°C civarında erime özelliğine sahiptir. Ayrıca polisülfon polimeri ile üretilmiş nanofiber membranlar bu sıcaklık civarında muamele edildiğinde lifler birbirine yapışmakta ve mekanik dayanıklılık artmaktadır. PAN polimeri ile oluşturulmuş nanofiber membranların mekanik mukavemetini arttırmak için ise 270-300°C sıcaklıklarda işlem uygulamak gerekmektedir. Görüldüğü üzere, PAN polimerinden oluşturulmuş nanofiber membranlar PSU ile oluşturulmuş nanofiber membranlara göre daha düşük por çapı özelliklerine sahipken PSU ile oluşturulmuş nanofiber membranlar PAN ile oluşturulmuş nanofiber membranlara göre daha düşük sıcaklıklarda mekanik dayanım kazandırılabilme özelliğine sahiptir. Simultane spinning ile oluşturulmuş nanofiber membranda iki polimerin birbirine üstün bu iki özelliği bir arada kullanılmak istenmektedir. Üretilen membranlarda por çapını poliakrilonitril, dayanıklılığı ise polisülfon belirlemiştir.

DeneySEL çalışma 3 adımdan oluşmaktadır. İlk adımda, polisülfon, dimetilformamid, metilpirolidon ve tuz içeren çözelti elektrospinning işlemi için optimize edilmiştir. 2. adımda poliakrilonitril çözeltisi optimize edilirken 3. Adımda bu her iki polimerin simultane elektrospinning işlemi optimize edilmiştir.

Üretilen nanofiber membranların taramalı elektron mikroskobu görüntülerine bakılmış ve por çapı analizleri yapılmıştır. Bu çalışmaların sonunda her birinin performansı karşılaştırılmıştır. Performans testleri için Ataköy ileri biyolojik arıtma tesisinden alınan aktif çamur örneği ile İTÜ göletinden alınan göl suyu kullanılmıştır.

NANOFIBER AND MEMBRANE PRODUCTION USING TWO POLYMERS WITH SIMULTANEOUS ELECTROSPINNING TECHNIQUE

SUMMARY

In recent years researcher's interest is focused on membrane production with the method of electrospinning and plenty of research articles were published. Concisely Electrospinning is nano sized fiber production from a synthetic or natural polymer through high voltage. Polymeric membranes, which are used in water treatment, are extensively produced with the method of phase inversion. Membranes produced through conventional techniques such as phase inversion shows low flux ratios depend on the distribution and geometric structures of pores. Nanofibers produced with the method of Electrospinning has very high porosity. All spaces are connected to each other and generally have the porosity of around 80%. In consequence of this connected pore structures insure better permeability than the conventional membranes. Likewise, electrospun membrane production is cheaper than other conventional methods. As a commercial membrane production cost is around 50 €/m², the estimated cost of membranes manufacturing with nanofibers are a around 20 €/m².

Scientists carry out a lot of researches with different polymers for nanofiber membrane production. The aim of this study is to manufacture the nanofiber membrane as simultaneously collecting the different polymer nanofibers on same collection layer using two different polymer solutions.

The nanofiber membranes produced with PAN polymer showed lower pore size characteristics than polysulphone nanofiber membranes. It was about 0,7-0,8 µm while PSU nanofiber membrane pore sizes were 1,3-1,5 µm. For better stability and strength of nanofiber membranes, it is commonly used heat treatment. After checking DSC curves in literature, it is observed that the needed heat for PSU nanofiber membrane treatment was 180-190°C and for PAN nanofiber membrane treatment 270-300°C.

In this work, in the simultaneously produced nanofiber membrane, while the PAN is determining the pore size, the strength and stability is provided by PSU. So a lower pore size containing nanofiber membrane with better stability is provided first time using simultaneous electrospinning technique. If PAN nanofiber were used stand alone, it would needed more energy (270-300°C) than PSU (180-190°C). So with simultaneous electrospinning technique the stability and strength is provided with lower energy.

Methyl pyrrolidone and dimethyl formamide is used as solvent, polysulphone and polyacrylonitrile (PAN) is used as polymer. PAN is dissolved in dimethyl formamide in concentration of % 6. Polysulphone is dissolved in mixed dimethyl formamide and methyl pyrrolidone in concentration of %17. A little amount of salt is added to polysulphone solution.

First nanofiber membranes are produced individually as polysulphone nanofiber membrane and polyacrylonitrile nanofiber membrane. The production parameters are noted for each membrane. Polyacrylonitrile nanofiber membrane production was easier than polysulphone nanofiber membrane. Polysulphone nanofiber membrane could be optimized after 17 experiment.

Two problem was observed during electrospinning. Some nanofiber membranes were wet. Because the solvent were not evaporated well during electrospinning jet. To dissolve this problem, it was changed the amounts of methyl pyrrolidone and dimethyl acetamide. Dimethyl acetamide has lower density than dimethyl formamide. So it can evaporate more easily than methyl pyrrolidone. But this time the problem was congealing of polymers on nozzles. Solvents was evaporating rapidly and polymers congealed. To dissolve this problem, the amount of methyl pyrrolidone and dimethyl acetamide is optimized. Also small amount of salt is added to improve electrical features of polymer solution. PAN nanofiber membrane is producted easily.

After producing nanofiber membranes it is applied heat treatment 5 hour long with 185°C. Porosity, permeability, wastewater and lake water filtration performances were determined and compared for each of it. For comparing nanofiber membrane performances with phase inversion membranes is selected Microdyn Nadir MV020 phase inversion membranes. Fiber sizes or nanofiber membrane thicknesses also examined via SEM analysis..

Distilled water fluxes of three membranes are examined. Distilled water fluxes are for MV020 is 156 l/m².sa, for heat treated nanofiber membrane 1605 l/m².sa and for non-heat treated nanofiber membrane 1302 l/m².sa under 0,2 Bar pressure. As seen, nanofiber membrane fluxes are higher than MV020. This is because, nanofiber membranes have bigger pores and bigger porosity. Also all of the pores in nanofiber membranes are connected each other.

For wastewater filtration performance tests, wastewater is taken from Atakoy Advanced Biological Wastewater Treatment Plant. In wastewater filtration heat treated nanofiber membrane showed better structural strength than non-heat treated nanofiber membrane. Non-heat treated nanofiber membrane is teared and scattered while heat treated nanofiber membrane keeps its structural unity. For three membrane, suspended solid removal rate was higher than %99. But MV020 membrane showed better flux rate than others. Nanofiber membrane fluxes are decreased logarithmically and are fixed for MV020 41 l/m².sa, for heat treated nanofiber membrane 20 l/m².sa, for non-heat treated nanofiber membrane 15 l/m².sa under 0,2 Bar pressure.

For lake water filtration performance tests, lake water is taken from Istanbul Technical University Ayazaga Campus pond. Lake water filtration fluxes are for MV020 is 39 l/m².sa, for heat treated nanofiber membrane 146 l/m².sa and for non-heat treated nanofiber membrane 222 l/m².sa under 0,2 Bar pressure In lake water filtration, suspended solids removal rates are very efficient for both 3 membranes. Raw lake water turbidity is 3,68 NTU. After filtration, turbidities are for heat treatment membrane 0,45 NTU, for non-heat treatment membrane 0,58 NTU and for MV020 membrane is 0,49 NTU. Turbidity removal is more efficient for heat treated nanofiber membrane. In total organic carbon removal, membranes are not efficient. While inlet TOC value is 20,04 mg/l, after MV020 membrane filtration it is 17,08 mg/l, after non-heat treated nanofiber membrane 20,06 mg/l and after heat treated

nanofiber membrane 20,52 mg/l. UV absorbance values are better with MV020 membrane, but results are very similar each other.

In wastewater filtration nanofiber membranes showed good rejection rates but they have flux decline problem depending on biofouling. After solving this biofouling problem, nanofiber membranes can be a good alternative for commercial phase inversion membranes.

In lake water filtration, best flux values are obtained with nanofiber membranes. Rejection rates were also efficient. So, the nanofiber membrane produced with simultaneously electrospinning of 2 polymers is an alternative for lake and surface water filtration applications.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Bilim ve teknoloji alanında 19. yüzyılda başlayan ivmelenmeyle beraber 20. yüzyılda pek çok ilerleme kaydedilmiştir. Günümüzde yani 21. yüzyılda, interaktif iletişim çağının başlamasıyla beraber bilim ve teknoloji alanındaki ilerlemeler baş döndürücü bir hıza ulaşmıştır. Bu bilimsel ve teknolojik gelişim pek çok alanda devrim niteliğinde değişimlere yol açmaktadır. Bu bilimsel ve teknolojik ilerlemenin sağladığı dönüşümler ve değişimlerden çevre mühendisliği de payını almaktadır. 20. yüzyılın başında icat edilen membran filtre teknolojisi bu duruma bir örnek teşkil etmektedir. 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 atıksulardan tarımsal sulama hatta kullanma suyu elde edilebilmekte, deniz suyundan içme ve kullanma suyu temini mümkün olabilmektedir. Gittikçe azalan kaynaklara sahip dünyamızda bu tarz teknolojiler anahtar ve stratejik teknolojiler durumuna geçmektedirler.

Ancak böyle üst düzey teknolojiler bulunmasına karşın hala dünyanın bir çok bölgesinde insanlar temiz ve sağlıklı suya ulaşmakta sıkıntı çekmektedirler. Tüm dünyada yaklaşık olarak 900 milyon insan temiz suya ulaşamamaktadır ve 2,5 milyar insanda yeterli su dağıtım şebekesine sahip değildir. Her yıl yaklaşık olarak tüm dünyada 3 milyar ishal vakası gerçekleşmektedir. Bu ishal vakalarının sonucu olarak 1,6 milyon çocuk ölmekte ve bu çocuk ölümlerinin %88'i yani 1,4 milyonu kirli su sebebiyle gerçekleşmektedir. Yani kirli suya bağlı ishal sebebiyle her 20 saniyede 1 çocuk, her günde 4000 çocuk yaşama gözlerini yummaktadır. Dünya sağlık teşkilatına göre dünyada kötü çevre koşulları altında yaşayan çocukların vücutlarında ortalama bin adet parazitik kurtçuk bulunmaktadır. Her yıl bu hijyensiz sulara bağlı kurtçuklar sebebiyle oluşan enfeksiyonlar nedeniyle 150 milyon çocuğun eğitim süreci aksamaktadır. Hijyenik olmayan su sağlıksız beslenmeye sebep olmakta,

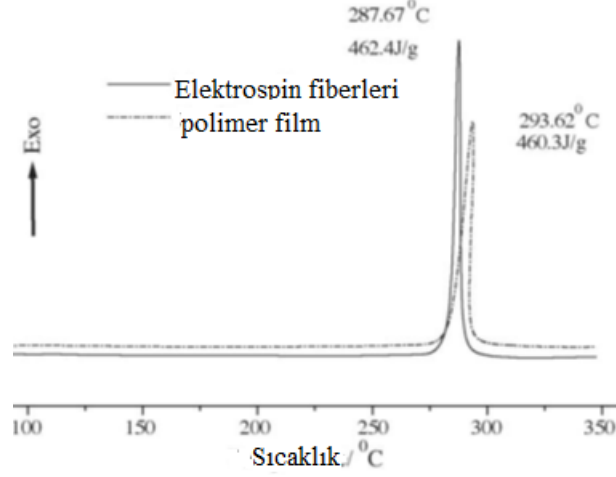
bağımsızlık sisteminin gücünü düşürmekte ve diğer hastalıkların oluşmasında zemin hazırlamaktadır. Temiz su sıkıntısı sadece içme olarak değil kullanım olarakta sorunlara gebe olmaktadır. El ve yüzün temiz su ile yıkanmaması sebebiyle trachoma isimli körlüğe sebep açan enfeksiyon, zatürre ve sıtma gibi hastalıklar görülmektedir. Bir yanda deniz suyunu ve atıksuyu 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 üretilmesine çalışılmaktadır. Daha düşük maliyetli ve yüksek performanslı membran filtre üretim çalışmalarından biri elektrospinning işlemi ile membran üretilmesidir. Ayrıca elektrospin yöntemi ile membran filtre üretimi konvansiyonel yöntemlere göre çok daha ucuz bir yöntemdir. Konvansiyonel yöntemlerle ticari bir membranın üretimi 50 €/m² iken nanofiber membranların tahmini üretim masrafları 20 €/m² civarındadır [1]. Bu fiyat avantajı membran filtrelerin daha yaygın kullanılması için bir fırsat olabileceği ve dünyamızda yaşanan su problemine bir çözüm alternatifi sunabileceği düşünülmektedir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

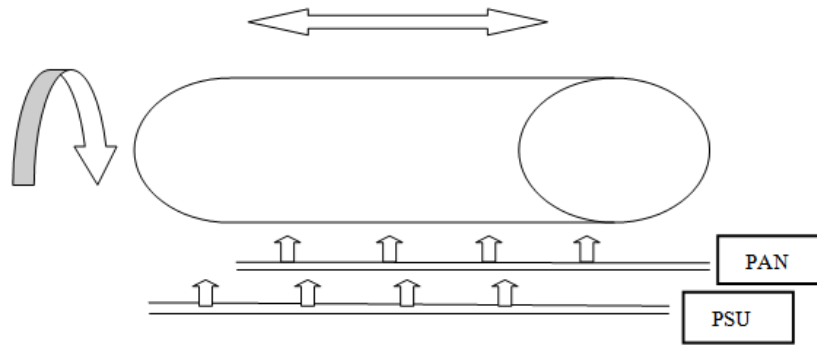
Poliakrilonitril sentetik ve yarıkristal organik bir polimerdir. Termoplastik özelliği taşıyan bu polimer (C₃H₃N)_n lineer formülü ile gösterilmektedir [20]. PSU ise yüksek dayanımlı, transparan bir polimer olup -100⁰C ve 150⁰C arasında özelliklerini değişmeden koruyabilmektedir. Polisülfon 185⁰C'de camsı geçiş ısısına sahiptir. Yapılan literatür araştırmasında görülmüştür ki; PAN ile oluşturulan nanofiberler 0,6-0,7 µm gözenek çapına sahiptir [2]. Polisülfon ile üretilenlerin gözenek çapının ise 2-4 µm olduğu görülmüştür [3]. Ayrıca polisülfon ile üretilen nanofiber membranlara erime ve camsı geçiş ısısına yakın sıcaklıklarda ısıtma işlem uygulandığında fiberlerin birbirine yapıştığı ve mekanik direncin arttığı literatürde belirtilmiştir [3]. PAN kullanılarak elde edilmiş nanofiberler ile yapılan DSC

analizinde ile PAN nanofiberlerin 270-300 °C'lere kadar herhangi bir fiziksel ve kimyasal bozunma göstermediği görülmüştür (Şekil1.1) [4].



Şekil 1.1 : PAN ile üretilmiş nanofiber ve filmin DSC eğrileri [4].

Bu tezin amacı, polisülfon ile oluşturulan nanofiber membranların ısı kullanılarak mekanik dayanımının artırılabilmesi özelliği ile PAN polimerinden oluşturulan nanofiber membranların sahip olduğu düşük gözenek çapı aralığının birarada kullanılmasıdır. Tez kapsamında simultane elektrospinning yöntemi ile filtrasyon membranı üretimi ve üretilen membranın su ve atıksu arıtımında kullanılabilirliği ilk kez denenecektir. Bunu sağlayabilmek için iki polimer ayrı besleme sistemlerinde elektrospinning işlemine tabi tutulmuştur. Simultane elektrospinning prosesi şematik olarak Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.2 : Simultane elektrospinning prosenin şematik gösterimi.

Elektrospinning sonucu oluşan nanofiberler simultane olarak aynı toplayıcı tabaka üzerine toplanmıştır. Burada elde edilmesi amaçlanan nanofiber yapı şekil 1.3’de verilmiştir.



şekil 1.3 : Çalışma kapsamında elde edilmesi planlanan nanofiber yapı (sarı renkte olanlar PAN, mavi renkte olanlar PSU nanofiberlerini temsil etmektedir).

Bu şekilde sarı renkte olanlar PAN nanofiberleri temsil ederken, mavi renkte olanlar PSU nanofiberleri temsil etmektedir. Elde edilen bu nanofiber membranda ısıl iyileştirme sonrası mekanik dayanıklılığı polisülfon belirlerken gözenek çapını PAN belirleyecektir. Böylece hem dayanıklı hem de düşük çaplı nanofiber membran üretimi sağlamak amaçıyla simultane elektrospinning prosesi ilk kez denenmiş olacaktır. Ayrıca tez kapsamında PSU ve PAN polimerlerinin simultane olarak elektrospinnig işlemine tabi tutulması da ilk kez denenmiş olacaktır.

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

İkinci bölümde membran teknolojileri, konvansiyonel membran üretim teknikleri ve elektrospinning ile nanofiber membran retimiyile ilgili literatür araştırması verilmiştir.

nc bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli elektrospinning düzeneği ve işletilmesi, deney planlaması ve analizler için kullanılan cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir.

Dördüncü bölümde çalışmanın amaçlarına ve planlamasına yönelik yapılan deneysel çalışmalara bulunmaktadır. Deneysel alışmalar sonucunda her bir yöntem için elde edilen veriler, tablo ve grafikler halinde gösterilmiş olup, uygulanan yöntemler birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

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

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

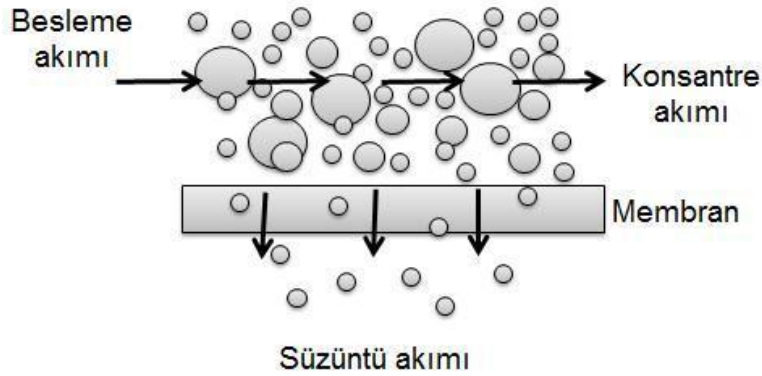
2.1 Membran Sistemler

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

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

Membran, iki fazı birbirinden ayıran geçirgen veya yarı geçirgen bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Membran filtrasyonu, partikül maddelerin, kolloidlerin, büyük moleküllerin, iyonların, askıda katı maddelerin ve çözünmüş maddelerin ayırımı amacıyla kullanıla gelen bir teknolojidir. Membranın gözenek çapından daha küçük olan maddeler membrandan geçerek süzüntüye karışır. Bu sırada daha büyük moleküller/çözünmüş maddeler tutulmak suretiyle konsantre akımında kalmaktadırlar.

Basit bir membran ayırma prosesi Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Membran ayırma prosesi.

Membran filtrasyonunda, eğer konsantre akım ayrı bir akım olarak membrandan uzaklaşıyorsa yatay akışlı (çapraz akış) filtrasyon, diğer taraftan konsantre akım ayrı olarak çıkmayıp belli bir havuz içinde toplanıyorsa dik akışlı (ölü uç) filtrasyon olarak adlandırılmaktadır.

Membranlar yapılarına göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlar;

1. Gözenekli membranlar (mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF))

- Büyük gözenekli (>50nm)
- Orta gözenekli (2nm-50nm)
- Küçük gözenekli (<2nm)

2. Gözeneksiz (dense) membranlar (nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO)) olarak ayrılır.

Membranlar üretildikleri malzemeye bağlı olarak; organik (polyethylene, polypropylene, cellulose acetate, polysulphone), inorganik membranlar (seramik membranlar, sinterlenmiş metal, cam ve zeolit) veya yüklenmiş membranlar olabilirler. Gözenekli MF ve UF membranlarda polimerler, proses ihtiyacına, tıkanma eğilimine ve membranın termal ya da kimyasal stabilitesine göre tercih edilmektedir. Sürücü kuvvetlerine göre membranlar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

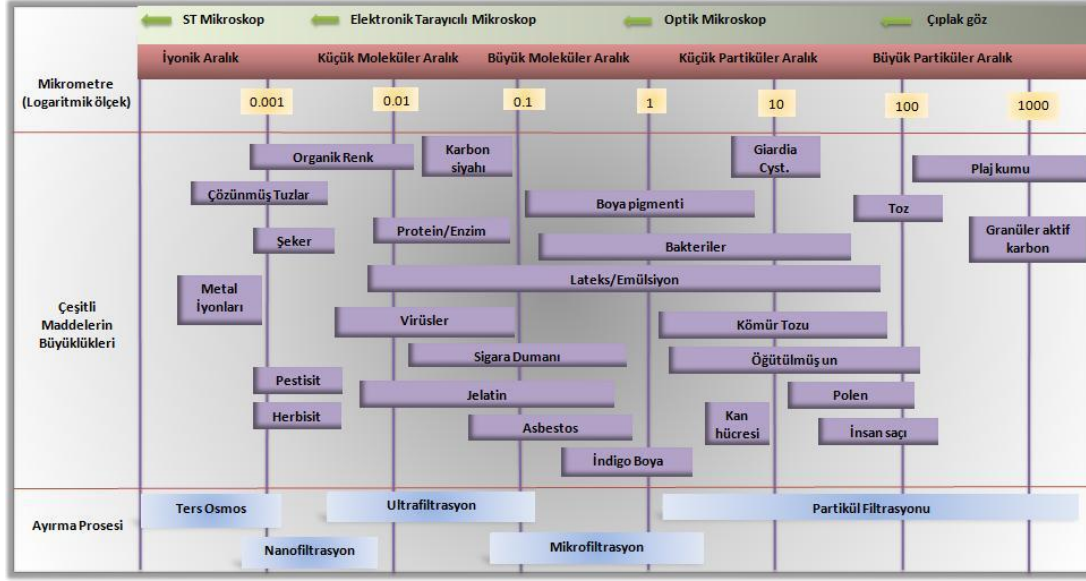
Çizelge 2.1 : Sürücü kuvvetlerine göre membranlar.

<i>Membran Prosesi</i>	<i>Faz I</i>	<i>Faz II</i>	<i>Sürücü Kuvvet</i>
Mikrofiltrasyon (MF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ultrafiltrasyon (UF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Nanofiltrasyon (NF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ters Osmoz (RO)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Gaz Ayırma	Gaz	Gaz	Basınç
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon farklılığı
Osmoz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon farklılığı
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	Basınç
Elektrodiyaliz (ED)	Sıvı	Sıvı	Elektriksel potansiyel farklılığı
Termo-Osmoz	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/Basınç
Membran Distilasyonu	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/Basınç

Membranlar, dışarıdan gelebilecek zararlara karşı korunması amacıyla modül olarak adlandırılan ünitelere yerleştirilmektedirler. Ne kadar çok membran alanı ne kadar ufak üniteye yerleştirilirse o kadar ekonomik olmaktadır. 1960 ve 1970’li yıllarda düşük ücretli membran modüllerinin oluşturulmasıyla membranlar endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [5].

Membran modülleri; kapiler, ince boşluklu, levha-çerçeve, spiral sargılı ve borusal olarak hazırlanabilirler. İnce boşluklu modüller özellikle içme suyu arıtımında mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlarında kullanılırlar [6].

Bu modül, esas olarak aynı liflerden oluşan paketin basınçlı bir kap içine yerleştirilmesiyle oluşur. Liflerin açık uçları bir baş levhası ile birleştirilmiştir. Geleneksel bir ince boşluklu (hollow fiber) modülün iç çapı 30-100 μm , dış çapı ise 50-200 μm aralığında yer almaktadır. Bu modüllerdeki membran alanı 0.2-1 m^2 arasında bulunur. Besleme çözeltisi liflerin dışından gönderilip, liflerden radyal veya paralel akabilmektedir. Membran proses sistemlerine ait filtrasyon spektrumu Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 : Membran proseslere ait filtrasyon spektrumu.

Mikrofiltrasyon membranları, gözenek çapı 0.1 μm 'den 10 μm 'ye kadar olan kolloidal maddeleri ve bakterileri tutabilirler [7]. Çapı membran gözenek çapından daha büyük olan partiküller membran tarafından alıkonurken, çapı gözenek çapından daha küçük olan partiküller geçmektedir. Çapın, membran gözenek çapına denk olması durumunda ise maddeler gözenekte adsorplanmaktadır.

MF membranı, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabilir gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir.

İçme suyu arıtımında ise mikroorganizmaların yüksek miktarda tutulmaları, geleneksel arıtma sistemlerine göre daha az dezenfektan ihtiyacını sağlamaktadır. Bu nedenle MF membranlar ile dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu daha düşük seviyelere çekilmektedir.

2.2 Mevcut Konvansiyonel Membran Üretim Teknikleri

Membran ayırma işlemlerinde en ilgi çekici hareketlenme, 1960'ların sonlarında doğru şu iki gelişmeyle birlikte oldu: Birincisi, yüksek akı üretme yeteneği, büyük ölçeklerde hatasız membran üretilmesi; ikinci olarak ise, üretilen bu membranların ekonomik olarak yüksek yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı ekonomik olarak kullanılabilmesidir [7].

Membran teknolojisindeki bu kırılma noktaları, 1970’lerde ters osmoz ve ultrafiltrasyon membranlarının üretilmesinde önemli rol oynamıştır. Bu membran teknolojilerine adaptasyon 1980’lerde olmuştur [7].

Birçok faktör yüksek performanslı membran modulu üretiminde rol oynamaktadır. İlk olarak, membran malzemesi, uygun kimyasal ile mekanik ve geçirimsizlik özellikleri belirlenmelidir. Bu proses-özel bir seçimdir. Ancak malzeme seçildikten sonra, gerekli teknoloji ile, güçlü, ince, hatasız bir membran üretimi yapılmalı ve verimli, ekonomik ve yüksek yüzey alanlı modüller şeklinde paketlenmelidir [7].

İzotropik membranlar düzgün bir bileşim ve yapıya sahiptir. Bu yüzden böyle membranlar poröz veya yoğun (dense) membranlar olarak adlandırılmaktadır. An-izotropik (ya da asimmetrik) membranlar, diğer taraftan, farklı yapılarda ve permeabilitelerde çok sayıda tabaka içermektedir. Tipik bir asimmetrik membran, düzgün yoğunluklu, ince yüzey tabakası, daha kalın substrata açılan bir mikroporöz tabaka içerir. Yüzey tabakası ayırımın gerçekleştiği ve membran akımına karşı temel bariyer görevini görmektedir. Açık destek tabakası membrana mekanik dayanıklılık sağlamaktadır. Seramik ve metal membranlar aynı zamanda izotropik ya da an-izotropik olabilirler. Ancak, bu membranlar polimerik membranlardan ayrı olarak gruplandırılır. Çünkü, hazırlanma metodları çok farklıdır [7].

Sıvı membranlar son membran kategorisidir. Sıvı fazdaki membranların seçici tabakası genellikle çözünmüş bir taşıyıcı ile membrandan geçmektedir [7].

2.2.1 Simetrik membran üretimi

2.2.1.1 İzotropik boşluksuz membranlar

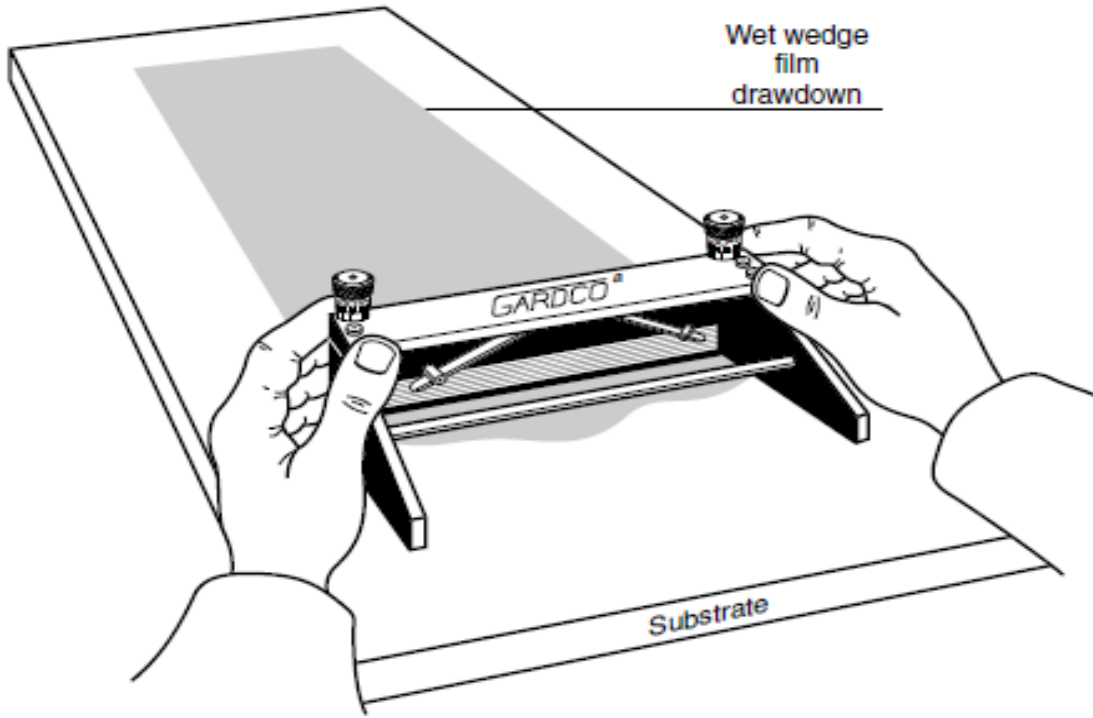
Membran proseslerde nadiren kullanılırlar. Çünkü oldukça kalın olan membranlardan geçerken akış, pratik ayırma proseslerine göre oldukça zayıftır [7].

Yaygın olarak membran özelliklerini karakterize etmek için laboratuvarlarda kullanılırlar [7].

İzotropik boşluksuz membranlar çözelti dökme (solution casting) veya termal eriyik presleme (thermal melt pressing) yöntemiyle hazırlanmaktadır [7].

Çözelti dökme

Çözelti dökme genellikle, laboratuvar deneylerinde numune hazırlamak için ve membran karakterizasyonunda kullanılmaktadır. Uygun polimer çözeltisi, ince bir film tabakası halinde kalıp dökme bıçağıyla beraber yüzeye yayılır. Döküm bıçağı, çelik bıçak iki ray üzerinde duran, boşluk ayarıyla birlikte filmin kaplanacağı yüzey üzerinde kullanılır. Tipik bir elde taşınabilen bıçak Şekil 2.3'te gösterilmektedir [7].



Şekil 2.3 : Tipik bir elde-dökme bıçağı [7].

Dökümden sonra, çözelti beklemeye bırakılır ve solvent buharlaşarak ince, uniform polimer bir film tabakası oluşur [7].

Çözelti dökümü için kullanılan polimer çözeltisi, döküm yapılan yüzeyi koruyacak kadar viskoz olmalıdır. Bu yüzden tipik polimer konsantrasyonları ağırlıkça %15-20 arasında değişmektedir [7].

Tercih edilen solventler orta derecede uçucu sıvılar, aseton, etil asetat ve siklohegzandır. Bunlardan oluşturulan filmler kısa saatler içerisinde kurumaktadır. Yüksek kaynama noktasına sahip solventler, dimetilformamid ya da N-metilpirolidon çözeltisi döküm için uygun değildir. Çünkü, düşük buharlaşma hızları nedeniyle uzun buharlaşma süresi gerekmektedir. Uzayan solvent buharlaşma süresinde, döküm

yapılan film tabakası yeterli miktarda atmosferik suyu polimeri çöktürmek için absorblar. Çok uçucu solventler metilen klorit gibi ayrıca probleme neden olur [7].

2.2.1.2 Simetrik mikroporoz membranlar

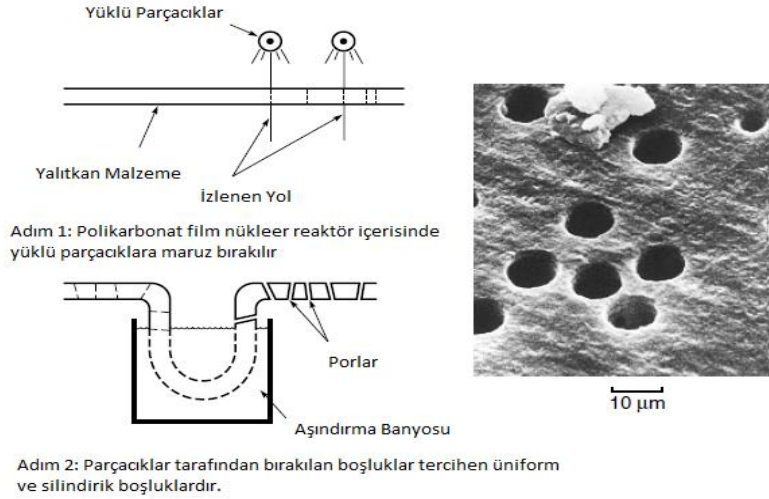
İzotropik mikroporoz membranlar yaygın bir biçimde kullanılan isotropik dense membranlara kıyasla daha büyük akıya sahiptirler. Diğer önemli kullanımları ise piller için inert parçalar olarak kullanımlarıdır [7].

En önemli mikroporoz Membran tipleri ise faz ayrımı teknikleriyle oluşturulan membranlardır, neredeyse kullanılan izotropik mikroporoz membranların yarısı kadarı bu şekilde oluşturulmaktadır. Kalan diğer tipler ise çeşitli özel teknikler kullanılarak yapılmaktadır [7].

Boşluk oluşturma (track etch) membranları

Boşluk oluşturma membranları General Electric Corporation Scenectady Laboratuvarı'nda geliştirilmiştir. İki adımlı hazırlama prosesi Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Öncelikle ince polimer bir film, bir nükleer reaktör veya radyasyon kaynağından sağlanan fisyon parçacıklarıyla ışınlanır. Büyük ve etkili parçacıklar filmin içinden geçerken polimer zincirlerini kırmakta ve arkalarında hassaslaştırılmış, zarar gördürülmüş polimer moleküllerinden oluşan bir yol bırakmaktadırlar. Bu yollar kimyasal ataklardan ana polimer maddelere göre çok daha kolay etkilenirler. Film polimeri aşındıran bir solüsyondan geçirildiğinde öncelikle nükleer olarak hassaslaştırılmış yolları aşındırır ve böylece delikler oluşur [7].

Radyasyona maruz kalma süresi membrandaki deliklerin sayısını, aşındırma süresi ise delik çapını belirlemektedir. Delikler membranı dik açılarla kesen üniform silindirlerdir. Temel membran materyali olarak polikarbonat veya polyester filmler, aşındırıcı olarak ise sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmaktadır. Başka materyallerde kullanılmaktadır; örneğin aşındırılmış mika araştırma çalışmalarında kullanılmaktadır [7].

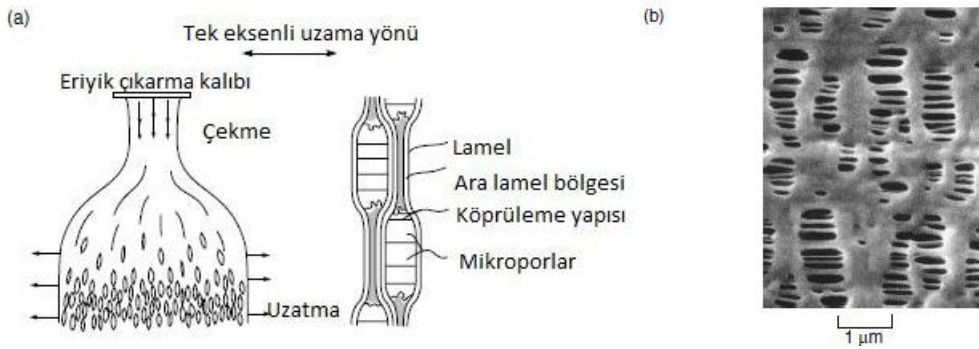


Şekil 2.4 : İki adımlı çekirdeklenme yolu dağlamalı membranların üretim prosesi ve sonuç yapısının fotoğrafı [7].

Genişletilmiş-Film (Expanded-Film)

Genişletilmiş-Film (Expanded-Film), gerdirme ve sertleştirme prosesleriyle kristalize polimerlerden yapılmaktadırlar. Prosesin ilk basamağında, erimeye yakın bir noktada polipropilen'i çok hızlı bir şekilde çekip uzatmak suretiyle gerdirme uygulanmaktadır. Daha sonra yarı kristalleşmiş polimer içindeki kristalitler germe yönüne doğru hizalanır [7].

Soğutma-sertleştirme işleminden sonra film ikinci bir defa %300'e kadar gerdirilir. Bu ikinci uzatma esnasında kristalitler arasındaki amorf bölgeler deforme olur ve polimer kristalitleri arasında 200 den 2500 Å kadar kadar ince uzunumsu delikler açar. Bu işlemlerin şematik gösterimi Şekil 2.5'de verilmiştir [7].

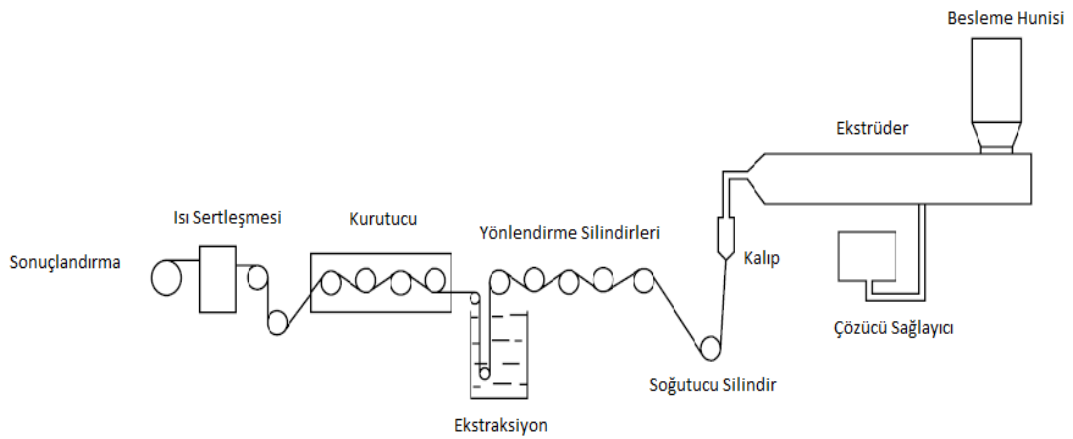


Şekil 2.5 : (a) Tipik genişletilmiş polipropilen film membranının Celgard® durumuyla üretimi. (b) Tek yönlü film gerdirmesinde oluşan mikrobuzuklukların elektron tarama mikroskobundaki görüntüsü [7].

Kalıp filtreleme (template leaching)

Kalıp filtreleme (template leaching); polietilen, polipropilen ve poli(tetrafluoroetilen) gibi çözünmeyen polimerlerden mikrogöznekli membranlar üretmek için başka bir yöntemdir. Bu proseste, polimerik membran matriks (ana gövde) materyali ile yıkanabilir bileşen (leachable component) kullanılarak homojen bir eriyik hazırlanır. Yıkanabilir bileşen'i polimer matriksi içinde iyice dağıtabilmek için, ince film haline getirmeden önce karışım sıklıkla homojenize edilir, sıkılır ve yoğurur [7].

Filme şekil verdikten sonra, yıkanabilir bileşen uygun bir solvent yardımıyla uzaklaştırılır ve mikrogözenekli membran oluşturulur. Yıkanabilir bileşen çözünebilir bir madde, düşük molekül ağırlıklı bir katı, sıvı parafini gibi bir sıvı veya polistren gibi polimerik bir materyal olabilir. Bu tekniğe ait şematik gösterim Şekil 2.6'da verilmiştir [7].



Şekil 2.6 : Kalıp filtreleme (template leaching) yöntemiyle eriyik ekstrüder sistem kullanılarak polipropilen membran yapımı akım şeması [7].

2.2.2 Asimetrik Membran üretimi

Anizotropik membranların porozitesi, gözenek çapı ve düzgün membran kompozisyonu membran yüzeyinin tabandan tavanına değişiklik gösterir. Genellikle anizotropik membranlar ince, daha kalın seçici tabakası, yüksek geçirimli mikroporoz substrata sahiptir. Çünkü seçici tabaka çok ince, membran akısı yüksektir. Mikroporoz substrat membrana gerekli dayanıklılığı sağlar [7].

Anizotropik membranların dört tipi vardır [7];

- Faz ayırma membranları (Phase separation membranes)
- Arayüzey polimerizasyon membranları (Interfacial polymerization membranes)
- Çözelti kaplamalı kompozit membranlar (Solution-coated composite membranes)
- Diğer anizotropik membranlar

2.2.2.1 Faz ayırma membranları

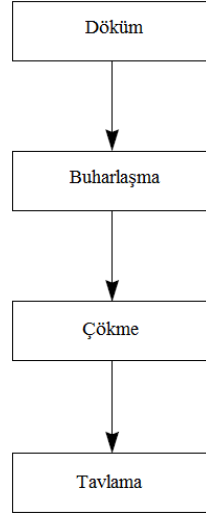
Faz ayırma terimi tek fazlı bir döküm çözeltisini 2 farklı faza değiştirmeye yarayan prosesi ifade etmektedir [7].

Bütün faz ayırma proseslerinde, sıvı bir polimer çözeltisi 2 faza ayrılır: polimer bakımından zengin, membran gövdesini (matriksini) oluşturan katı bir faz ve polimer bakımından zayıf membran gözeneklerini oluşturan sıvı bir faz [7].

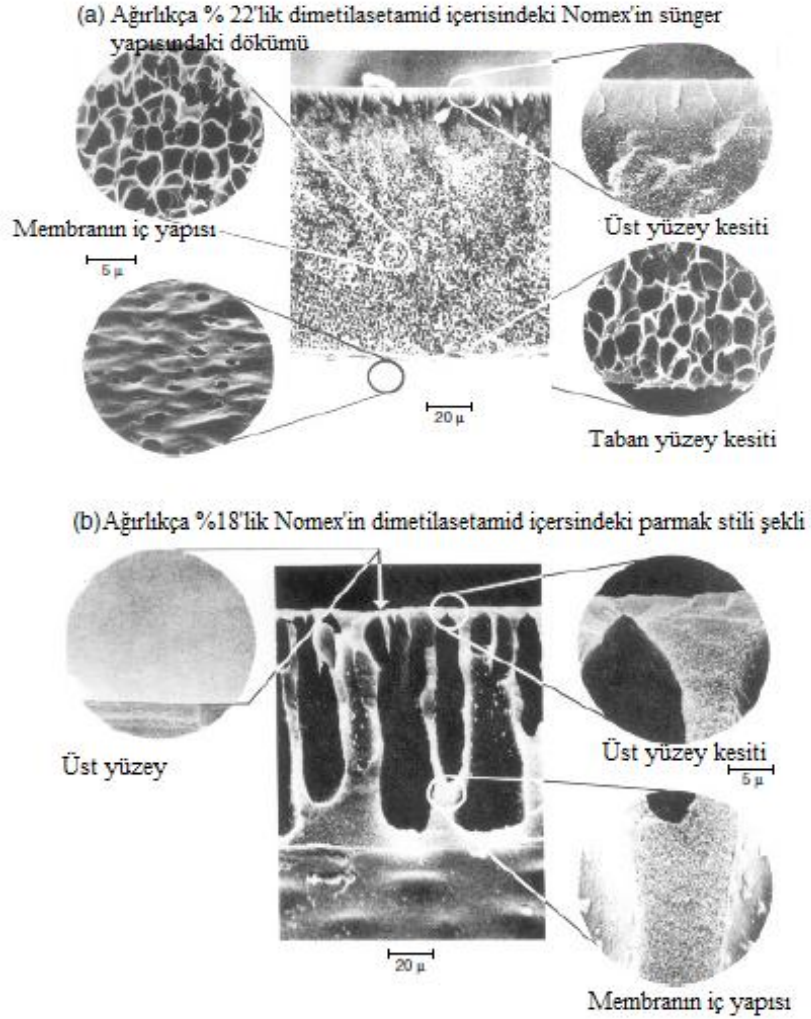
2.2.2.2 Su ile polimer çöktürme yöntemi

Tertip edilen polimer filminin bir su banyosuna daldırılmasıyla çöktürme olayı gerçekleştirilir. Orjinal Loeb-Sourirajan prosesinde, su ile çözünabilir bir çözelti içinde çözdürülmüş, %20-25 civarında selüloz-asetat içeren bir çözelti cam bir plaka üzerine ince bir film halinde dökülür. Film 10 ila 100 saniye arası çözücünün bir kısmının buharlaşması için beklemeye bırakılır. Daha sonra film bir su banyosuna daldırılır, çöktürülür ve membran formu oluşturulur. Membran genellikle sıcak su banyosu ile sertleştirilerek bir iyileştirilmeye tabi tutulur. Proses adımları Şekil 2.8’te gösterilmektedir [7].

Döküm çözeltisindeki ufak değişimler membran özelliklerinde büyük değişikliklere yol açabilmektedirler. Farklı döküm çözeltileri kullanılarak oluşturulmuş membranlara ait SEM görüntüleri Şekil 2.8’de verilmiştir [7].



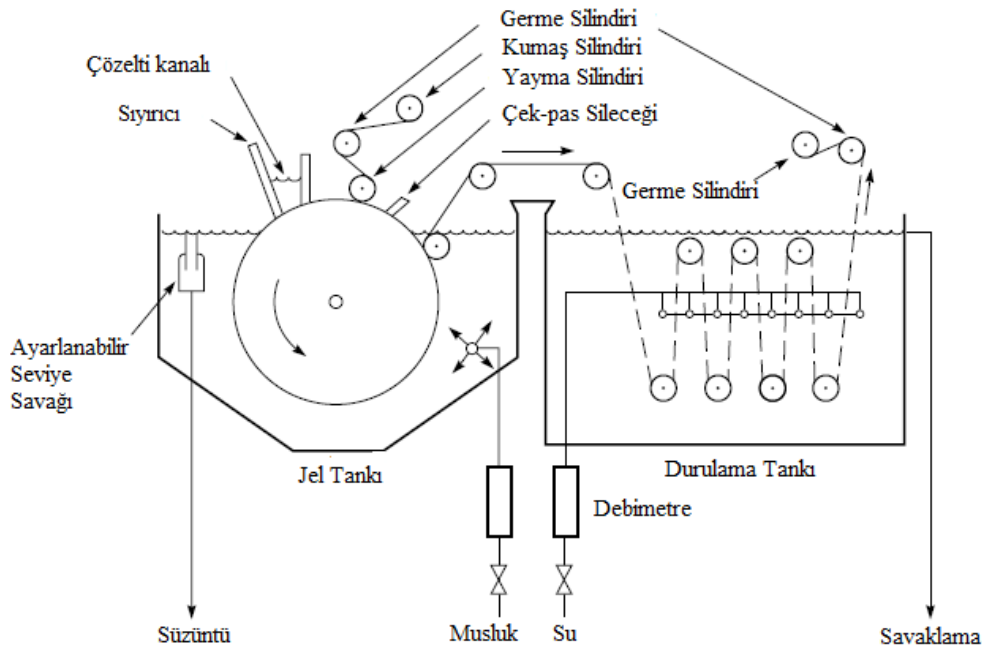
Şekil 2.7 : Loeb- Sourirajan su çökeltilimli faz değişim membranları proses şeması[7].



Şekil 2.8 : Aromatik polyamid Loeb-Sourirajan(Nomex, Du Pont) membranlarının % 22'lik ve % 18'lik dimetilacetamid içerisindeki Nomex'in elektron tarama mikroskobundaki görüntüsü [7].

Ticari üretim için 5000 m'ye kadar uzunluğu ve 1 ila 2 m'ye yakın genişliği olan daha büyük döküm makineleri kullanılmaktadır. Küçük bir döküm makinesinin diyagramı Şekil 2.9'da gösterilmektedir [7].

Polimer çözeltisinin hareket eden dokunmamış kağıt bir kumaş üzerine dökümü yapılır. Daha sonra dökümü yapılmış film su banyosuna batırılmak sureti ile çöktürmeye tabi tutulur. Su, dökülen filmin üst yüzeyini hızlıca çöktürerek gözeneksiz, yoğun ve seçici yüzeyi oluşturur. Bu yüzey, suyun aşağıda kalan polimer tabakasına geçmesini yavaşlatır ve daha yavaş çökmeye sebep olup daha gözenekli bir yapı oluşmasını sağlar. Polimere, döküm çözeltisine ve diğer parametrelere bağlı olarak yoğun gözeneksiz yüzeyin kalınlığı 0,1-1 μm arası değişir. Döküm makinasının hızı selüloz asetat gibi çabuk çökelen çözeltiler için 1-2 m/dk gibi, polysulfone gibi hızlı çökelenlerde ise 10m/dk civarlarında değişmektedir [7].



Şekil 2.9 : Loeb-Sourirajan membran döküm makinesiyle ters osmoz veya ultrafiltrasyon membranlarının hazırlanmasının şematik gösterimi. (Bir bıçak ve kanal dokunmamış bir kumaşın üzerine çözeltiyi kaplamaktadır. Kaplanan çözelti sonrasında su-dolu jel tankına girmektedir ve döküm çözeltisi çökmektedir. Membran oluşuktan sonra, kalıntı solventlerin giderimi için germe silindirinde sarılmadan önce yıkanır.) [7].

Yıllar geçtikçe çözelti çöktürme membranları ile ilgili belli başlı yol gösterici kılavuz kurallar oluşmuştur. Bu kılavuz kurallar şu şekilde özetlenebilir.

2.2.2.3 Polimer seçimi

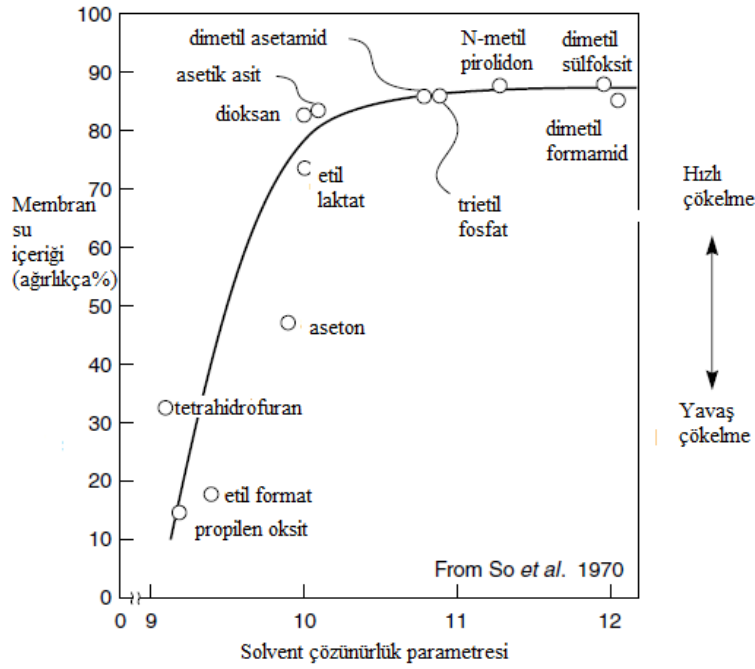
İdeal polimer; dayanıklı, amorf (kristal yapısı olmayan), kırılğan olmayan, termoplastik yapıda ve camsı geçiş sıcaklığı kullanım sıcaklığından 50 °C yukarıda olmalıdır [7]

Polimerler yüksek moleküler ağırlığa sahip olmalıdır. Enjeksiyon kalıplama için kullanılan ticari polimerlerin molekül ağırlıkları 30000-40000 Dalton arasında değişmektedir. Yüksek molekül ağırlığı çözelti çöktürme ile membran üretiminde genellikle tercih sebebidir [7].

Ayrıca polimer suda çözünemeyen uygun bir çözücünde çözülmelidir. Bu özelliklere uyan polimerler arasında selülozasetat, polisülfon, poly(vinilidin florid), polieterimid ve aromatik poliamidler vardır [7].

2.2.2.4 Çözücü tercihi

Genelde en iyi çözücüler dimetill formamid, *N*-methyl pirolidon ve dimetil asetamid gibi aprotik çözücülerdir. Tetrahidrofuran, aseton, dioksan ve etil format gibi düşük çözünürlüklü çözücüler pek tercih edilmez. Membran döküm çözeltisinin derişimini arttırmak poroziteyi ve membranın akısını azaltacaktır. UF membranları için tipik derişimler ağırlıkça % 15-20 arasında değişmektedir. RO (ters osmoz) ve gaz ayırma membranları için ise ağırlıkça % 25 civarlarındadır. 60-80° C çalışma sıcaklığında, spinning yöntemi ile hollow fiber membranları üretmek için kullanılan çözeltilerde %35 polimer mevcuttur. Ağırlıkça % 15 selüloz asetat'tan ürettimiş membranların gözeneklerinin değişik çözücülerdeki durumu Şekil 2.11'de verilmiştir [7].



Şekil 2.10 : Ağırlıkça % 15 selüloz asetat'tan üretilmiş membranların gözeneklerinin değişik solvenlerdeki durumu [7].

2.2.2.5 Çökeltme ortamı

Su hemen hemen her zaman döküm solüsyonunun çöktürülmesi için bir ortamdır. Metanol, isopropanol gibi organik bazlı çözücü çöktürme ortamları döküm çözeltisini her zaman suya göre daha yavaş çöktürür ve bu durum su ile çöktürülen membranlara göre daha yoğun ve boşluksuz, daha az anizotropik ve daha düşük akılı membranlar oluşmasına sebep olur [7].

Çöktürme işlemi için kullanılacak suyun sıcaklığı önemlidir. Endüstriyel üretimlerde bu sıcaklık devamlı kontrol altındadır. Genellikle düşük sıcaklıklı çöktürme daha düşük akılı daha çok tutucu özelliklere sahip membranlar üretilmesine sebep olmaktadır. Bu sebeple soğutulmuş su selüloz asetat ters ozmos membranlarının yapımında sıklıkla kullanılmaktadır [7].

2.2.2.6 Döküm çözeltisinin tamamlayıcıları

Membran özellikleri, döküm çözeltisine ufak miktarlarda tamamlayıcı bileşen eklenmesiyle istenen ve uygun bir hale getirilir. Ticari amaçlı hazırlanan döküm çözeltileri çok kompleks bir bileşime sahip olabilir. Tamamlayıcı bileşikler çözeltinin %5-20 arasında olan bir kısmını oluşturmasına rağmen membran performansını önemli bir biçimde etkilemektedir [7].

Aseton, tetrahidrofuran veya dioksan gibi düşük çözünürlüklü çözücülerin ilavesi daha yoğun daha su geçirmez bir membran yapısına sebep olmaktadır. Ayrıca polimer derişimini arttırmakta daha yoğun bir membran oluşumuna sebep olacaktır. Çinko klorür ve lityum klorür gibi tuzların ilavesi ile gözenek aralığı daha açık membranlar ortaya çıkmıştır. Poli(vinil pirolidon) ve poli(eter glikol) gibi tamamlayıcı polimerlerin kullanılması membranları daha gözenekli yapar. Bu suda çözünen polimerlerin ve tuzların bir kısmı çökelme ve yıkama esnasında giderilmesine karşın tutulan miktarı membranı daha hidrofilik yapmaktadır. Çöktürmenin hızı önemlidir. Yavaş çöktürme daha yoğun ve daha izotropik membranlar oluşmasına sebep olur. Hızlı çöktürme gözenekli ve anisotropik membranların üretilmesine sebep olur [7].

2.2.2.7 Soğutma ile polimer çöktürmesi

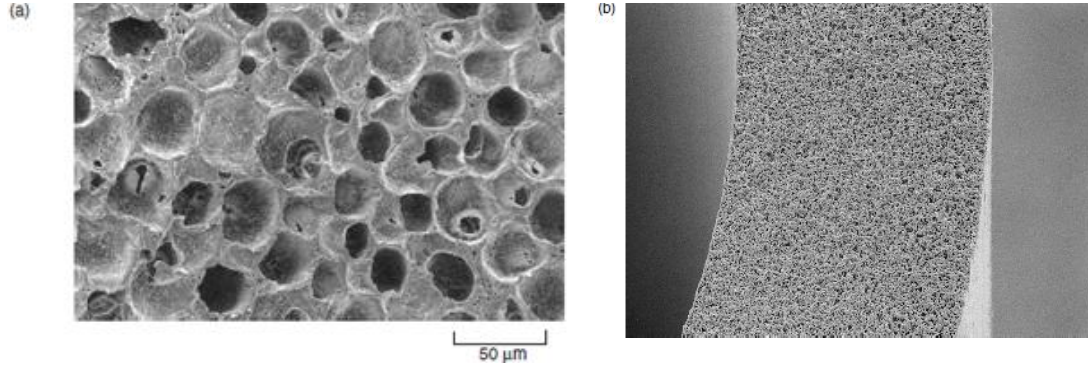
Termal katılaştırma (thermal gelation) belki de çöktürme yöntemi ile membran hazırlamak için en basit yöntemdir. Bu yöntemde sıcak tek fazlı bir polimer/çözücü çözeltisinden film dökümü yapılmaktadır. Dökümü yapılmış film kururken, polimer çöker ve çözelti içinde çözücünün bulunduğu delikler bulunan polimer gövde fazına ayrılır. Soğutma genellikle döküm filminin her tarafında eşit dağılmış olduğundan, ortaya çıkan membranlar oldukça izotropik mikrogözenekli yapıdadırlar. Porlar 0,1-1 µm aralığında kontrol edilebilir. Porların uzaysal dağılımı ve boyutları soğutmanın oranıyla yani polimerin çöktürülüşüyle belirlenmektedir [7].

Genelde daha hızlı soğutma daha ufak membran çapları ve daha iyi bir anizotropik yapı sunmaktadır. Birçok polimer türü kullanılabilir. Çoğunlukla polietilen ve polipropilen kullanılır, çünkü bunlar standart metodlarla mikrogözenekli forma dönüştürülemezler [7].

Polipropilen'in *N,N*-bis(2-hidroksietil)tallowamine ile çözülmesiyle polipropilen membran hazırlanabilir. Amin ve polipropilen 100-150 °C'nin üzerinde temiz bir çözelti oluşturmaktadır. Eğer çözelti yavaşça soğutulursa, Şekil 2.12 a'daki gibi bir açık hücreli yapı oluşur [7].

Hücreler arası bağlantı geçiş yolları genellikle mikrometre boyutlarındadır. Eğer çözelti hızlıca soğutulup çöktürülürse Şekil 2.12 b'deki gibi daha güzel bir yapı oluşturulur [7].

Bu açıdan soğutma parametresi membranın son şeklini belirlemede kilit roldedir. Membranların anizotropisi alt yüzey ile üst yüzey soğutma oranlarını farklı oranlarda değiştirerek arttırılabilir [7].



Şekil 2.11 : Polipropilen yapılar. (a) Tip I: düşük soğutma hızlarında oluşan açık hücre yapısı. (b) Tip II: yüksek soğutma hızlarında oluşan ince yapılar [7].

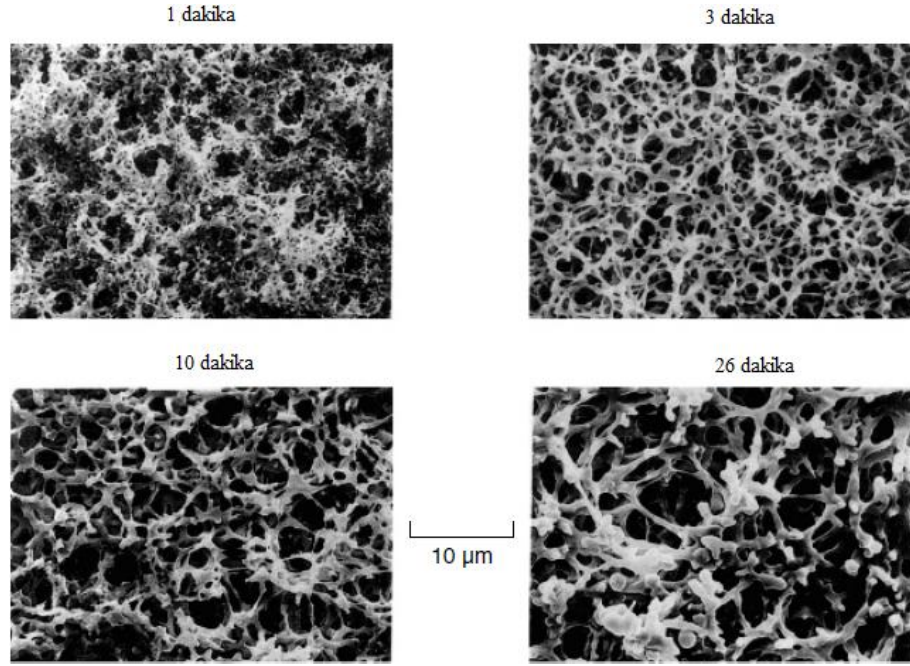
2.2.2.8 Çözelti buharlaştırmayla polimer çöktürmesi

Metodun en basit formunda polimer, içinde metilen klorit veya aseton gibi uçucu çözücü ve su ve alkol gibi daha az uçucu çözücü bulunduran bir karışım içinde çözündürülür [7].

Polimer çözeltisinin cam bir plaka üzerine dökümü yapılır. Uçucu olan çözücü buharlaşıp ortamdan uzaklaşırken, döküm çözeltisi uçucu olmayan kısımda zenginleşir, böylece polimer çökelerek membran yapısını oluşturur [7].

Dökümü yapılan film su veya başka bir çözücü olmayan maddeye daldırılıp membran yapısının kararlı hale gelmesi sağlanır. Sonuç olarak çözücü buharlaştırma yöntemi ile üretilen membranlar az bir miktar asimetrik ve büyük gözeneklere sahiptir. Eğer Membran kısa bir buharlaştırma süresinden sonra çözücü olmayan maddeye daldırılırsa ortaya çıkan yapı çok ufak ince mikro gözeneklere sahip olacaktır. Suyu daldırmadan önceki buharlaştırma süresi uzatılırsa ortalama gözenek büyüklüğü daha büyük olacaktır [7].

Genelde hazırlanan döküm çözeltisinin içindeki çözücü olmayan içeriği arttırmak veya polimer konsantrasyonunu azaltmak poroziteyi arttırmaktadır. Bazı membranların proses sırasındaki electron tarama mikroskopundaki görüntüleri Şekil 2.13'te gösterilmektedir [7].



Şekil 2.12 : Su içerisindeki 2-metil-2,4-pentandiol ve aseton çözeltisinin(uçucu solvent) içerisindeki selüloz asetat membranların taban yüzeylerinin elektron tarama mikroskobu fotoğrafları [7].

2.2.2.9 Su buharının emilimiyle polimer çöktürmesi

Çözücü buharlaştırma ile nemli bir havadan su buharının emiliminin kombinasyonu mikrofiltrasyon membranları üretimi için önemli bir methodtur. Bu membranları yapmak için hazırlanan döküm çözeltileri oldukça karmaşıktır ve sıklıkla 5-10 bileşen içerir. Örnek olarak Riley'in raporundan alınan bir tipik döküm çözeltisi ağırlıkça % 8,1 selüloz nitrat, ağırlıkça % 1,3 selüloz asetat, ağırlıkça % 49,5 aseton, ağırlıkça %22,3 etanol ve ağırlıkça % 14,7 n-butanol, ağırlıkça % 2,6 su, Ağırlıkça % 0,5 Triton X-100(yüzey aktif madde çözelti değiştiricisi) ve ağırlıkça % 1,2 gliserin içermektedir [7].

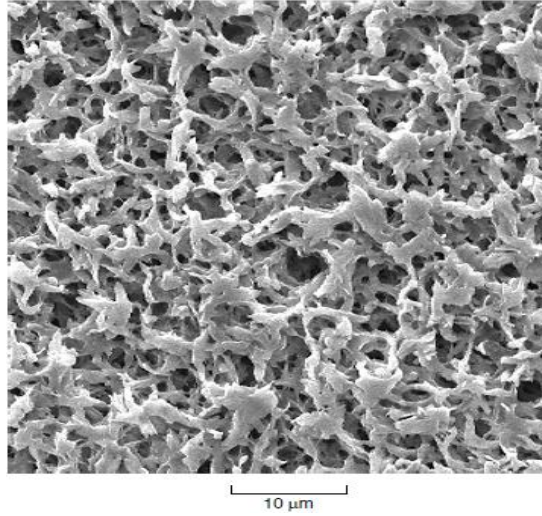
Döküm çözeltisinin hareket eden paslanmaz çelikten yapılma bir bant üzerine dökümü yapılır. Dökümü yapılmış film daha sonra seri halinde dizilmiş ortam bölmelerinden geçer. Ilık, nemli bir hava ilk bölme içinde sirküle ettirilir. Bu bölmede film uçucu çözücülerini kaybeder ve eşzamanlı olarak su emişi yapar [7].

Kilit noktalardan birisi membranın yoğun kısmının membranın havayla temas eden tarafında oluşmasını engellemektir. Yoğun yüzey oluşumu genel olarak yeterli ve uygun bir çözücü olmayan maddenin döküm çözeltisine dahil edilmesiyle engellenir. Tipik döküm hızları 0,3-1,5m/dk'dır Ortaya çıkan membran yapısı suya daldırma

yöntemi ile çöktürülmüş membranlara göre çok daha fazla izotropik ve mikrogözeneklidir [7].

Ortam bölmelerinde yapılan çökeltme işleminden sonra membran 2. bir fırına geçer. Burada sıcak kuru hava sirküle ettirilir ve kalan çözücüler buharlaştırılır, film kurutulur. Bu tarz membranlar genellikle mikrofiltrasyonda kullanılır [7].

Su buharının emilimi ile polimer çökeltmesi membranları genellikle Şekil 2.14'te olduğu gibi nodüllü bir yapıda olmaktadır [7].

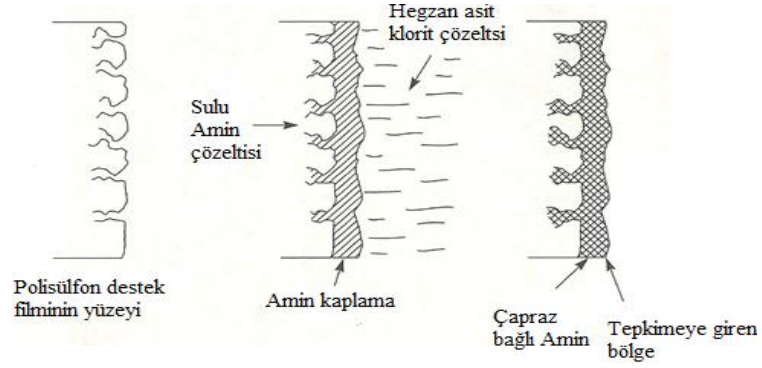


Şekil 2.13 : Su buharı emilimi ve solvent buharlaştırma yöntemiyle yapılmış bir faz ayırım membranının karakteristik yapısı. (Courtesy of Millipore Corporation, Billerica, MA) [7].

2.2.2.10 Ara yüzey polimerizasyonu membranları

Bu teknikle üretilen RO membranları Loeb-Sourirajan tekniğiyle üretilen membranlara göre etkileyici derecede daha fazla tuz reddine ve su akısına sahiptir. Hemen hemen bütün RO(ters osmoz) membranları şu an bu teknikle yapılmaktadır. Bu metotta poliamin gibi su ile yapılmış reaktif bir polimer çözeltisi mikrogözenekli destek membranının gözeneklerine doldurulur. Bu Amin yüklü destek daha sonra diasit klorit'in hegzan gibi bir tepken içeren su ile karışmayan çözücü çözeltisine daldırılır. Amin ve asit klorit'te bu iki su ile karışmayan çözeltilerin ara yüzeyinde tepkimeye girer ve yoğun çapraz bağlı oldukça ince bir membran tabakası oluştururlar. Cadotte tarafından yapılan ilk membran polyethyleneimine ile toluene-2,4-diisocyanate' in çapraz bağlanması esaslıdır [7].

Neredeyse tüm ters osmoz membranları Şekil 2.15'te gösterilen arayüz polimerizasyonu yöntemiyle yapılmaktadır [7].

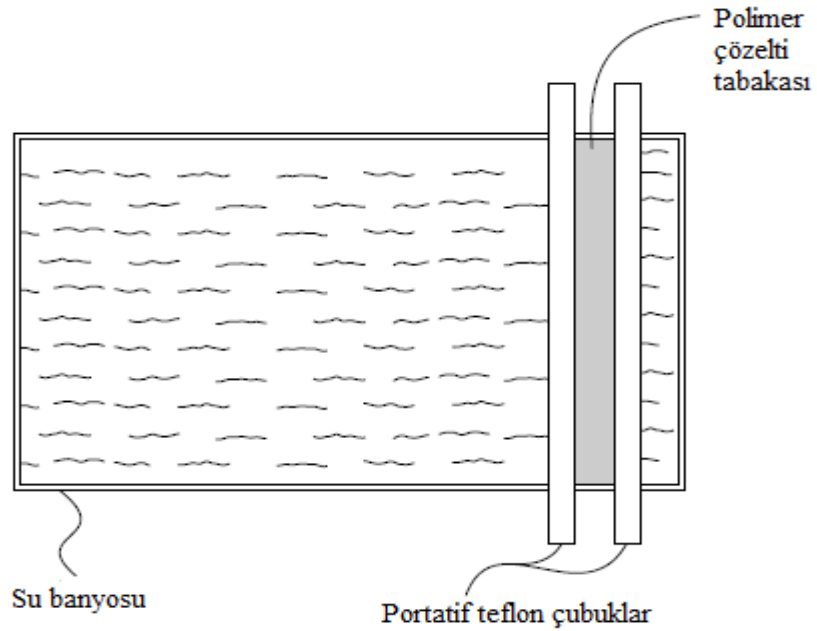


Şekil 2.14 : Arayüz polimerizasyon proses şeması [7].

2.2.2.11 Çözelti kaplamalı kompozit membranlar

Bu tip membranlar ilk olarak Langmuir sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu sistemde uçucu ve suda çözünmeyen bir çözeltide çözülmüş seyreltik polimer çözeltisi su dolu bir kabın yüzeyine yaydırılır. Ufak boyutlarda, su üzerine dökümlü membran yapımında kullanılan alet Şekil 2.16'da gösterilmiştir. Seyreltik polimer çözeltisi iki teflon çubuk arasında kalacak şekilde yüzeye dökülür [7].

Daha sonra çubuklar diğer yana doğru hareket ettirilerek filmin yayılımı sağlanır. Su üzerinde oluşan ince polimer filmi mikrogözenekli bir destek üzerine alınır. Bu işlem destek membranını yayılımı yapılmış filmin altından kaydırarak gerçekleştirilir. Dikkatle yapılırsa, 200Å inceliğinde membranlar yapılabilir [7].



Şekil 2.15 : Ward ve diğ. tarafından geliştirilen aparatın şematik görünümü [7].

2.2.2.12 Diğer anizotropik membranlar

Plazma polimerizasyonu membranları

Genellikle plazma üretmek için 2-50 MHz radyo frekansları kullanılır. Tipik bir plazma deneyinde helyum, argon ve diğer inert gazlar 50-100 mTorr basıncında sisteme giriş yaptırılırlar ve plazma başlatılır. Daha sonra monomer buharıda içeri sokulur ve toplam basınç 200-300 mTorr değerlerine ulaşır. Bu şartlar 1-10 dk süresince uygulanır. Bu esnada plazma alanında bulunan membran örneğinin üzerinde ince polimer bir film çökelir. Monomer polimerizasyonu geleneksel polimerizasyon reaksiyonlarına göre oldukça farklıdır. İyonlaştırılmış moleküller ve radikaller içeren kompleks bir mekanizmaya sahiptirler. Genellikle polimer filmleri oldukça çapraz bağlıdır ve bozulmadan yavaşça reaksiyona girerler. Filmin stokiometrisi orjinal monomere göre oldukça farklı olabilir. Bunun sebebi ise plazma polimerizasyonu prosesi esnasında monomer moleküllerinin kırılmasıdır [7].

Monomerlerin plazma polimerizasyonuna yatkınlığını veya ortaya çıkan membranın karakterini tahmin etmek güçtür. Örnek olarak bir çok vinil ve akrilik monomerler çok yavaş polimerleşirler ancak benzen ve hekzan gibi alışılmadık monomerler çok çabuk polimerleşirler. Monomerlerin buhar basıncı, deşarj reaksiyonunda kullanılan güç ve voltaj, substratın tipi ve sıcaklığı polimerizasyon reaksiyonunu etkilemektedir [7].

Dinamik olarak şekillendirilmiş membranlar

Askıda kolloidler içeren bir çözeltinin bir destek membran tabakasından süzülmesiyle, mikrogözenekli destek membranı yüzeyinde inorganik veya polimerik bir tabaka oluşturma bu tekniğin genel prosedürüdür. İnce kolloidal bir tabaka membran yüzeyi üzerinde uzanır ve yarı geçirgen bir membran olarak davranır [7].

Zaman geçtikçe kolloidal yüzey tabakası kaybolur ve membran performansı düşer. Daha sonra destek membranı temizlenir ve yeni bir kolloid tabaka oluşturulur. Destek membranı olarak mikrogözenekli seramik ve gözenekli karbon tüpleri en çok kullanılan materyallerdir. Seçici membran tabakasını oluşturmak için tipik kolloidal maddeler kullanılmaktadır; polivinil metil eter, akrilik asit kopolimerleri veya zirkonyum hidroksit gibi sulu metal oksitler [7].

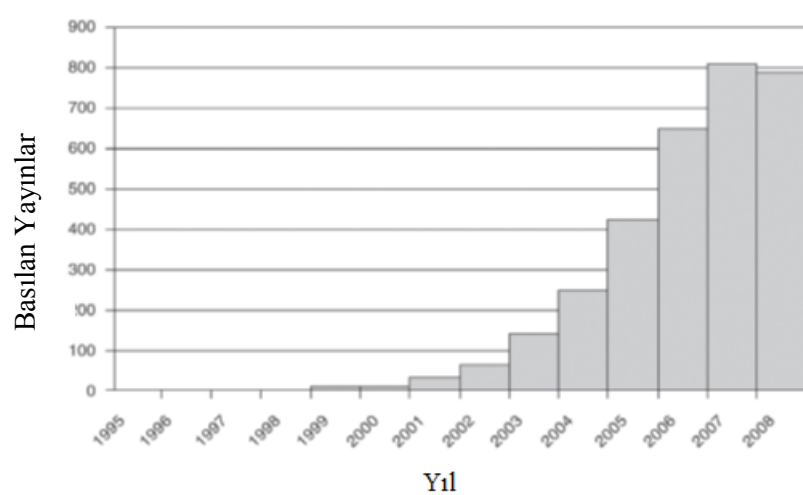
Uzun yıllar RO için kullanılmışlardır ancak güvenilir ve düzenli işlemediği için arayüzeyli kompozit membranlar gibi yüksek performanslı membranlar çıktığında kullanımı çok çok azalmıştır [7].

2.3 Elektrosinning Prosesi

2.3.1 Prosesin gelişim süreci

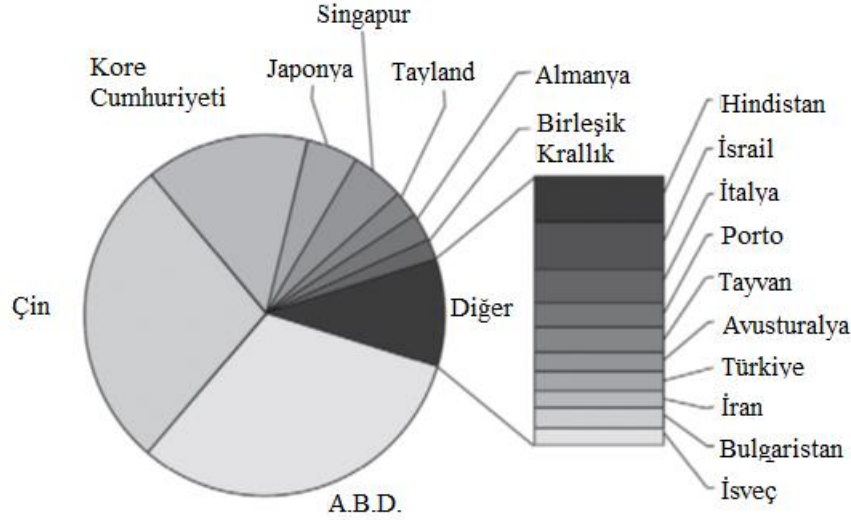
Elektrosinning olarak tanımlanabilecek ilk proses 1902 yılında J. F. Cooley'in "Apparatus for electrically dispersed fibers" isimli patent başvurusu ile ortaya çıkmıştır. US 692631 numaralı bu patentinde yüksek voltaj kullanarak iplik üretme üzerine bir metottan bahsetmiştir [8]. Daha bu ilk yıllarında bile çözelti viskozitesinin, elektrik alan dayanıklılığının ve solvent uçuculuğunun büyük önem taşıdığının farkına varılmıştır [8] 1992 senesine kadar elektrosinning ile alakalı 37 adet patent alınmıştır [9].

Elektrosinning prosesi Doshi ve Reneker'in elektrospraylemeyi geliştirmesini takip ederek, nano yapıllı materyal üretimi için taşıdığı potansiyel ile birlikte 1995 senesinden itibaren tekrardan keşfedilmeye başlanmıştır. Günümüzde bir makale veri tabanı sitesi olan www.sciencedirect.com 'a "electrosinning" anahtar kelimesi yazılıp arama yaptırıldığında 4527 adet makale karşımıza çıkmaktadır (arama 16.04.2012 tarihinde gerçekleştirilmiştir). Yıllara göre "Electrosinning" anahtar kelimesi ile yayınlanmış makalelerin yıllara göre dağılımı Şekil 2.16'da verilmiştir.



Şekil 2.16 : "Electrosinning" anahtar kelimesi kullanarak yayınlanmış makalelerin yıllara göre dağılımı [9].

Şekil 2.16’da görüldüğü üzere 2000’li yıllarla beraber bu konuda yayınlanan makale sayısı çok hızlı bir artış göstermiştir. Bu makalelerin ülkelere göre dağılımını irdelemek gerekirse Şekil 2.17 faydalı olacaktır. Şekil 2.17’de görüldüğü üzere bu konuda en çok çalışmayı Amerika Birleşik Devletleri’ni takiben Çin ve Güney Kore Cumhuriyeti takip etmektedir.



Şekil 2.17 : ‘Electrospinning’ terimi içeren makalelerin ülkelere göre dağılımı (Rakamlar 25/11/2008 tarihinde alınmıştır) [9].

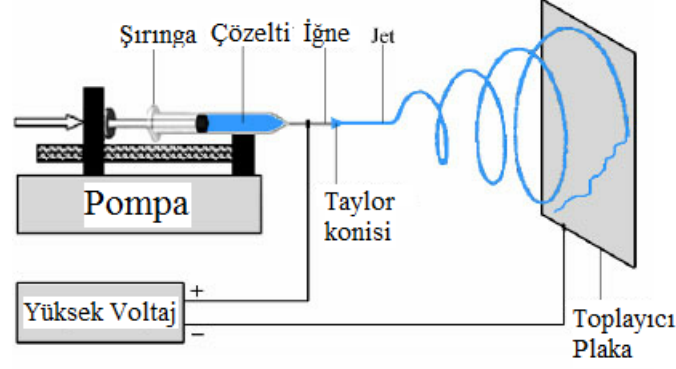
Amerika’nın elektrospinning alanında bu kadar önde olmasının başlıca sebeplerinden birisi yaptıkları yatırımlardır. Elektrospinning için Amerika Birleşik Devletleri’nde yapılan yatırımların miktarı Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Elektrospinning için A.B.D.’de yapılan yatırımların miktarı [10].

Departman	Toplam (milyon \$)				
	2000	2001	2002	2003	2004
Ulusal Bilim Vakfı	97	150	204	221	249
Savunma Bakanlığı	70	125	224	243	222
Enerji Bakanlığı	58	88	89	133	197
Ulusal Sağlık Enstitüsü	32	40	59	65	70
Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü	8	33	77	69	62
NASA	5	22	35	33	31
Çevre Koruma Ajansı	-	6	6	6	5
İç Güvenlik (TSA)	-	-	2	2	2
Tarım Bakanlığı	-	1,5	0	1	10
Adalet Bakanlığı	-	1,4	1	1	1
Toplam	270	465	697	774	849

2.3.2 Prosesin tanıtımı

Elektrospinning yöntemi polimer esaslı nanolif üretimi için en etkin yöntemlerden birisidir. Elektrospinning akışkanlar dinamiği, polimer kimyası, temel fizik, elektrik fiziği ve makine mühendisliği gibi bilim alanlarını içeren multidisipliner bir yöntemdir. Basit bir elektrospinning deney düzeneği Şekil 2.18’de verilmiştir.



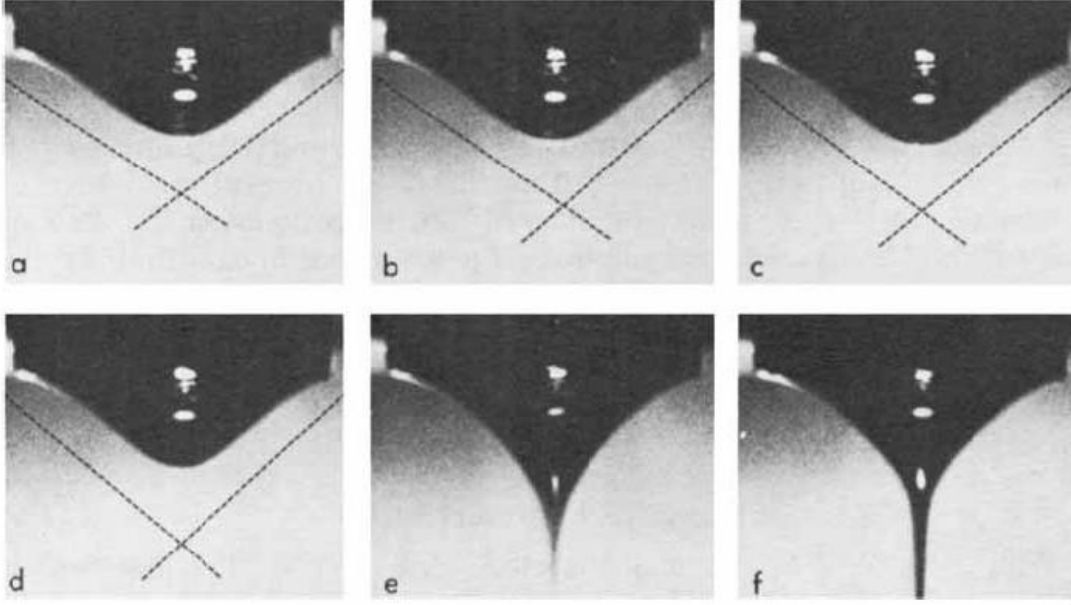
Şekil 2.18 : Basit bir elektrospinning deney düzeneği.

Sistem temel olarak 3 parçadan oluşmaktadır.

1. Yüksek voltaj güç kaynağı
2. Besleme ünitesi
3. Toplayıcı

Besleme ünitesi şırınga, metal iğne v.b.olabilirken toplayıcı iletken bir plaka, döner silindir v.b. olabilir.

Elektrospinning tekniğinde polimer uygun bir çözücüde çözülür veya ısı ile eritilir. Daha sonra hazırlanan çözelti veya eriyik ucunda küçük bir delik bulunan pipet veya şırınganın içerisine yerleştirilir. Polimer çözeltisi veya eriyiğinin çıktığı açık uç ile toplayıcı levha arasında 50 kV’a kadar gerilim uygulanır. Besleyici ünite üzerindeki iğnenin ucundaki polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetler sebebiyle küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan elektriksel potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığında elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koni Taylor Konisi olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.19’da artan voltaj etkisiyle polimer damlasının yarı küresel damladan (a) Taylor konisine geçişi (b,c), Taylor konisindeki şekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı verilmiştir. Taylor’ın koni üzerine yaptığı çalışmada bulunduğu kritik voltaj değerindeki yarı koni açısı $49,3^\circ$ ’dir [11].

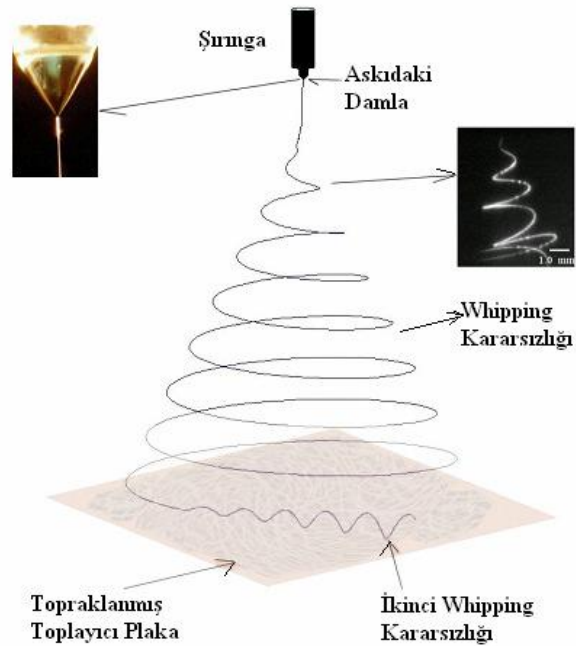


Şekil 2.19 : Artan Voltaj Etkisiyle Taylor Konisi ve Jet Oluşumu (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100° [12-14].

Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki ufak bir artış jet oluşumu sağlar. Bu polimer jeti koni ucundan fışkırır. Jet fırladığı uç ile toplayıcı levha arasında daha farklı yollar izler. Bir süre kararlı hareket eden jet daha sonra kararsız hareket etmeye başlar. Kullanılan polimerin çözeltisi veya eriyiğinin özelliğine göre ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişebilen 3 kararsızlık hali mevcuttur. Jet bu kararsızlık hallerinden herhangi birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halinde gösterebilir [15]. Bu kararsızlık Shin [15] ve arkadaşları tarafından açıklanmış ve matematiksel olarak modellenmiştir. Bu haller şu şekildedir;

1. Klasik Rayleigh kararsızlığı
2. Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması
3. Whipping kararsızlığı

Elektrospinning prosesinde en çok karşılaşılan kararsızlık Whipping kararsızlığıdır. Jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirini itmesinden ve yüklerin birarada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşur, bu olay sebebiyle whipping oluşmaktadır. Jet toplayıcı tabakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşma sebebi olarak radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu küçük jetlerin ana jetten ayrılması olarak izah edilmiştir [16]. Jet yeterince inceldiğinde ve viskoelastik kuvvetler yeterince



Şekil 2.20 : Elektrospinning prosesinde Whipping kararsızlığı ve Taylor konisi.

2.3.3 Elektropsinning işlemine etki eden parametreler

Elektrospinning yöntemiyle çözeltiden nanolif oluşturulmasına bir çok parametre etki etmektedir. bu parametreler 3 başlık altında incelenebilir.

Çözelti Değişkenleri [17, 18, 19]

- a. Moleküler ağırlık
- b. Moleküler ağırlık dağılımı
- c. Polimerin yapısı (lineer, dallı, ağ)
- d. Çözelti özellikleri
 - i. viskozite
 - ii. İletkenlik
 - iii. Yüzey gerilimi
 - iv. Elastiklik
 - v. pH

İşlem değişkenleri

- a. Uygulanan elektrik potansiyeli
- b. Akış hızı
- c. Toplama plakası ile düze arasındaki mesafe
- d. Toplama plakasının hareketi

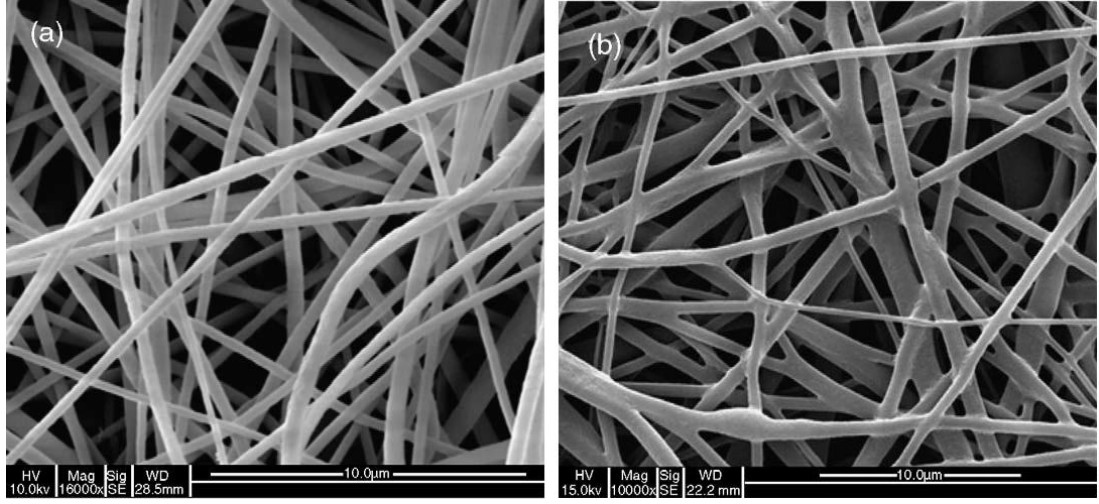
Çevresel değişkenler

- a. Sıcaklık
 - i. Çözelti sıcaklığı
 - ii. Çevre sıcaklığı
- b. Bağıl nem
- c. Hava akış hızı
- d. Vakum

2.3.4 Elektrospinning yöntemi ile üretilmiş membranların su ve atıksu uygulamaları

Gopal ve arkadaşları polivinilidinden florür (PVDF) nanofiber membranı üretmişlerdir ve bu ürettikleri nanofiber membranların su filtrasyonundaki performanslarını test etmişlerdir [21]. Dimetilformamid ve aseton (1:1 oranında) çözücülerinde %15 oranında PVDF içeren çözeltiyi, 15kV değerinde, 2 ml/hr besleme debisinde elektrospin işlemine tabi tutmuşlardır. 10 cm²'lik bir alana topladıkları nanofiberleri daha sonra 18 saat boyunca 145°C altında bekleterek mekanik dayanımı arttırmışlardır. Isı ile iyileştirme sonrası nanofiberlerin görüntüsü Şekil 2.21'de görülmektedir.

Ürettikleri bu nanofiber membranların por çapı aralığı ve MF-UF membranlar ile karşılaştırılması Çizelge 2.3'de verilmiştir.

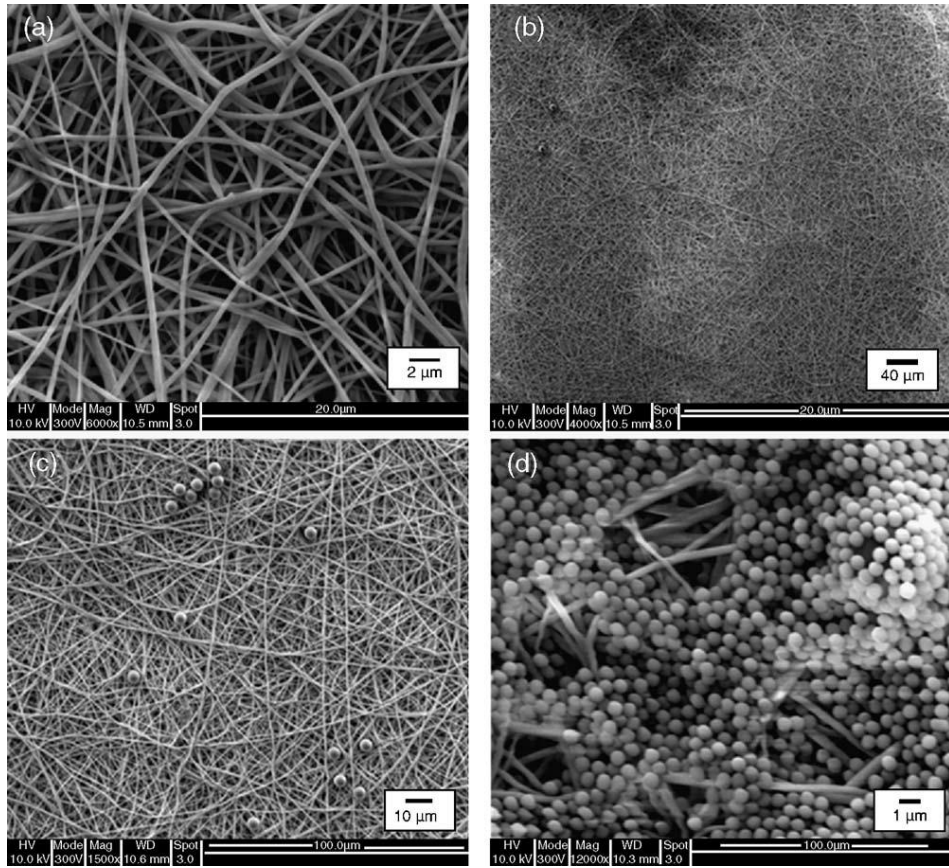


Şekil 2.21 : PVDF nanofiber membranların ısı ile iyileştirme sonrası görüntüsü [21].

Çizelge 2.3 : Gopal ve arkadaşlarının ürettikleri PVDF nanofiber membranların por çapı aralığı ve MF-UF Membran aralıklarıyla karşılaştırılması [21].

Özellik	Nanofiber membran	Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon
Por çapı (μm)	10,6-4,0	0,05-10	0,001-0,1
TMP (bar)	0,6	0,1-1	1-5

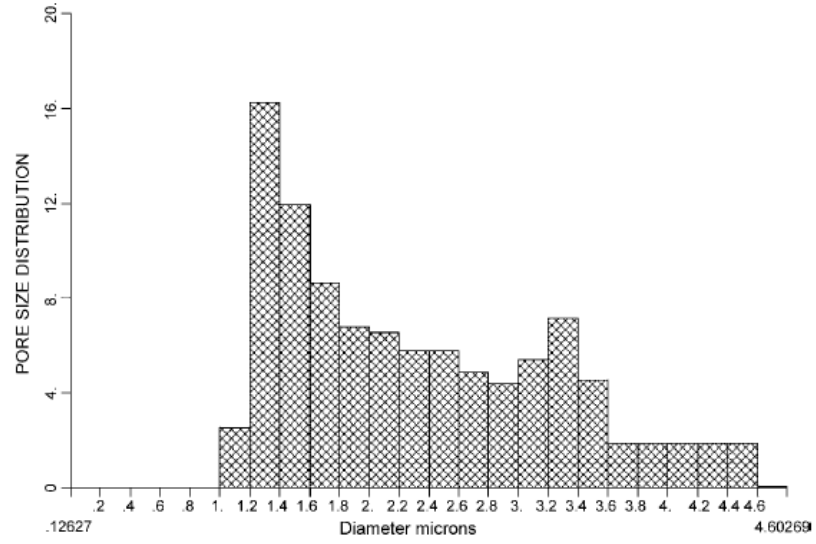
Bu çalışmada ayırma performansı için 1, 5 ve 10 μm'lik polistiren parçacıkları kullanılmıştır. 10 μm'lik parçacıklarda %96'lık bir giderme verimi gözlemlenirken akı performansı tamamen geri kazanılmıştır. Şekil ...'de görüleceği üzere yıkama yapıldıktan sonra yüzeyde herhangi bir parçacık kalmadığı görülmektedir. 5 μm'lik parçacıkların süzülmesinde 10 μm'lik parçacıkların süzülmesinden daha düşük bir verim, %91 giderim gözlenmiştir. Yine Şekil 2.22'de görülebileceği gibi yıkama yapıldıktan sonra yüzeydeki tıkanma giderilmiş ve bu giderimle beraber akı performansı geri kazanılmıştır. 1 μm'lik parçacıkların süzülmesinde ise çok farklı sonuçlarla karşılaşmış. Filtrasyon sırasında büyük akı düşüşü yaşanmış ve nanofiber Membran ilk akısına ulaşamayacak şekilde geri dönüşsüz tıkanmış. Ancak görülen bu olumsuzluklara rağmen giderme veriminin % 98 olduğu gözlemlenmiş. PVDF nanofiber membranların 1 μm'lik parçacıkları giderme veriminin daha büyük parçacıkları giderme veriminden daha yüksek olmasını ise tıkanmaya bağlamışlar. Tıkanan nanofiber membran daha iyi bir giderme verimi göstermiştir.



Şekil 2.22 : PVDF nanofiber membranının (a) filtrasyon öncesi, (b) 10 µm'lik parça filtrasyonu sonrası, (c) 5 µm'lik parça filtrasyonu sonrası ve (d) 1 µm'lik parça filtrasyonu sonrası [21].

Gopal ve arkadaşları ayrıca polisülfon nanofiber Membran üretmiş ve bu nanofiber membranların filtrasyon testlerini gerçekleştirmişlerdir [3]. Dimetil formamid içerisinde %20 oranında 26000 Dalton molekül ağırlıklı polisülfon içeren çözeltiyi 12 kV elektrik uygulanması ile elektrospinning işlemine tabi tutmuşlardır. 10 cm²'lik bir plakada topladıkları nanofiber membranları daha sonra 3 saat boyunca 1880C altında bekleterek mekanik iyileştirme gerçekleştirmişlerdir. Ürettikleri bu nanofiber membranlarda fiber çapı ortalama 400 nm civarındadır. Porometre ile yaptıkları analiz sonucunda ise en büyük por çapını 4,6 µm bulmuşlardır. Ürettikleri polisülfon nanofiber membranının por çapı dağılımı Şekil 2.23'de görülmektedir.

Bu çalışmada 10, 8, 7, 3, 2, 1, 0,5, ve 0,1 µm'lik polistiren partikülleri içeren çözeltiler sırasıyla nanofiber membran filtre değiştirilmeden filtre edilmiştir. Yaptıkları bu deneyin sonuçları Çizelge 2.4'te verilmiştir.



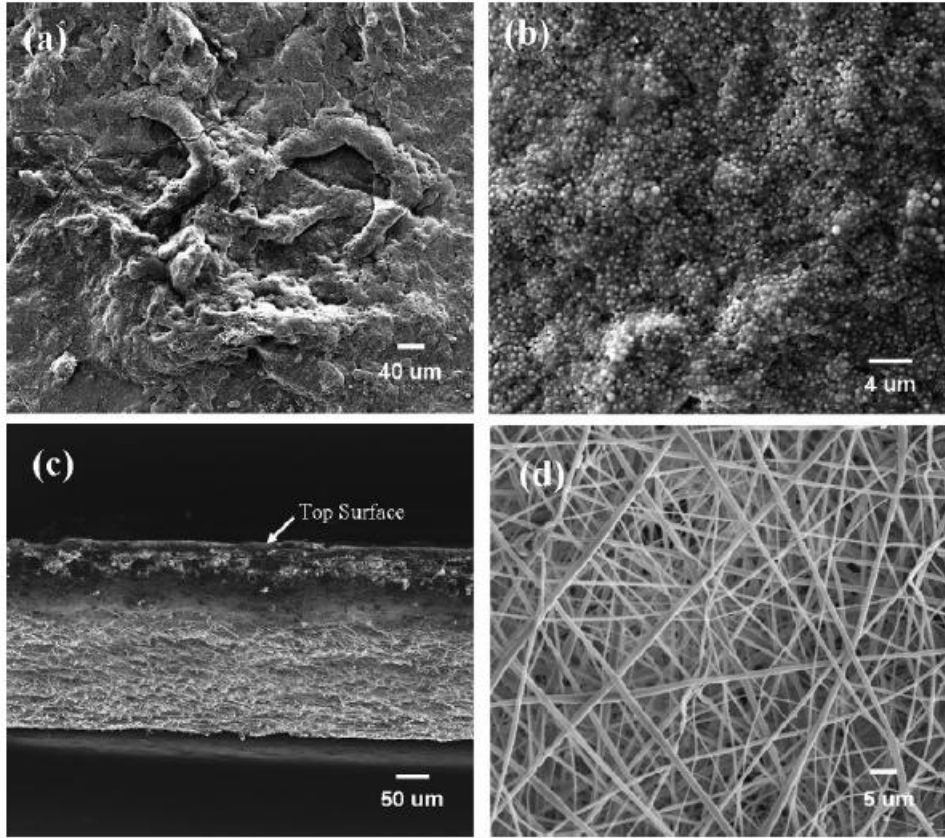
Şekil 2.23 : Gopal ve diğerlerinin ürettikleri polisülfon nanofiber membranların por çapı dağılım histogramı [3].

Çizelge 2.4 : Nanofiber membranların deney sonuçları [3].

Partikül Boyutu (µm)	Filtrasyon öncesi Akı (kg/sa.m ²)	İlk süzüntü akısı (kg/sa.m ²)	Son süzüntü akısı (kg/sa.m ²)	Filtrasyon sonunda su akısı (kg/h)	Akı geri kazanımı (%)	Giderme verimi (%)
10	1366	1962	1450	1964	144	>99
8	1964	2209	2009	2492	127	>99
7	2492	2577	2327	2824	113	>99
3	2824	2194	1844	2376	84	92
2	2376	1938	1626	1623	68	84
1	1623	1069	672	1034	64	94
0,5	1034	565	293	736	71	88
0,1	736	271	107	626	85	89

Çizelge 2.4’te görüldüğü üzere 10, 8 ve 7 µm’lik partiküllerin giderimi %99 üzerinde gerçekleşirken akı geri kazanımı %100’ün üzerinde olmuştur. Akı geri kazanımının %100’ün üzerinde gerçekleşmesine akı testleri sırasında açılmayan bazı porların filtrasyon sırasında açılmış olabileceğinin sebep olduğu öngörülmüştür. 3 µm’lik parçacıklardan itibaren akı geri kazanımında düşüşler gözlemlenmeye başlamıştır. 3 µm’lik parçacıkların filtrasyonunda giderme verimi %92’ye düşmüştür. PSU nanofiber membranların en büyük por çapı 4,6 µm olduğu için 3

μm 'lik parçacıklara süzüntü suyunda rastlanmıştır. 2 μm 'lik parçacıkların filtrasyonunda ise çok fazla akı düşüşü gözlemlenmiştir. Akı geri kazanımının %68 gibi düşük bir değerde seyretmesinden anlaşılabacağı üzere partiküller nanofiber Membran içerisinde tutulmuştur ve geri yıkamayla fiberler arasından çıkarılamadığı için porların tıkanıp kalmasına sebebiyet vermiştir. Daha sonra süzülen 1, 0,5 ve 0,1 μm 'lik partiküllerin filtrasyonundada benzer gözlemlere ulaşılmıştır. Yapılan bu filtrasyonlardan sonra Membran yüzeyinin SEM görüntüsü Şekil 2.24'te verilmiştir.



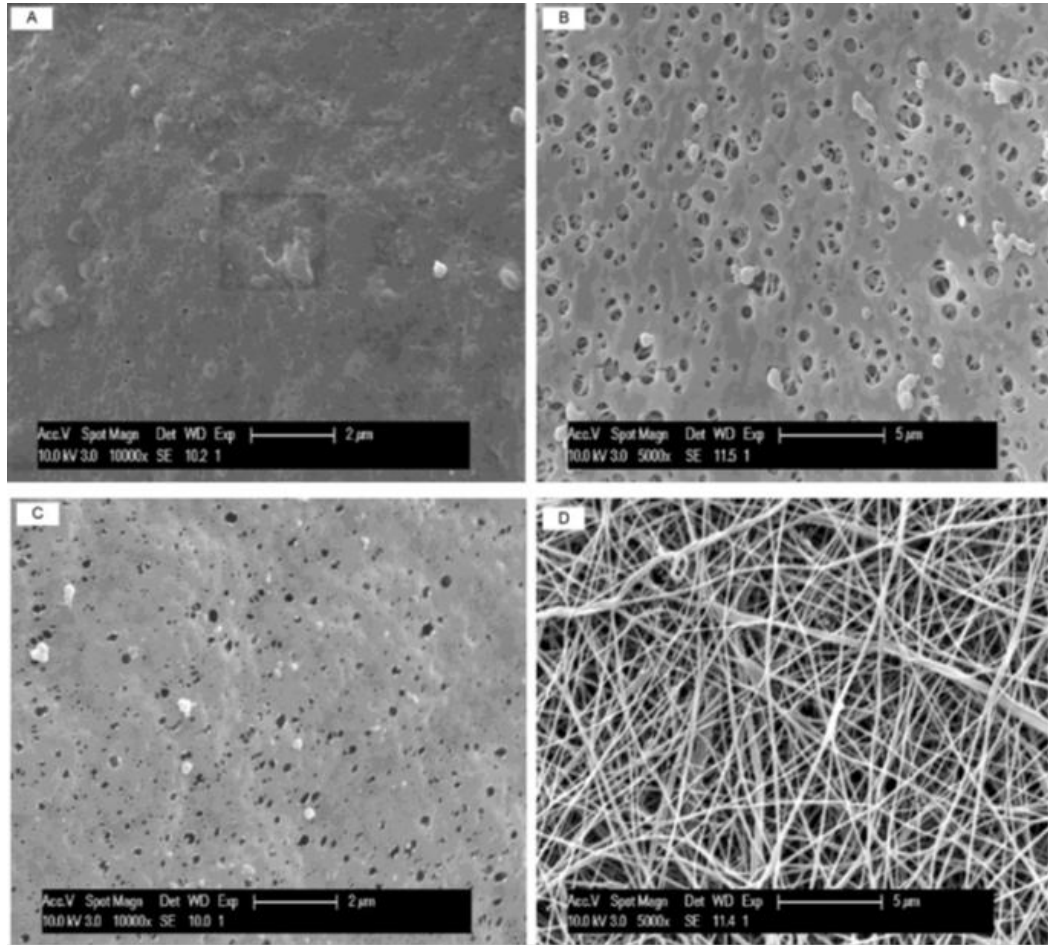
Şekil 2.24 : PSU nanofiber membran partikül filtrasyon testi sonrası.

Bilad ve diğerleri elektrospin yöntemi ile oluşturulmuş nanofiber membranların Membran bioreaktörlerdeki performanslarını incelemişlerdir [22]. Bu çalışmada PA6 polimerinden ürettikleri ve ısıtma işlem uyguladıkları nanofiber membranın faz inversiyonu yöntemi ile üretilmiş polisülfon Membran, ticari pvdf membranı ve ticari polietilen membranı ile karşılaştırmışlardır. Karşılaştırılması yapılan bu membranların yüzey görüntüleri Şekil 2.23'de, por çapı ve porozitesi ise Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Membranların por çapları ve poroziteleri [22].

Parametre	Ticari PVDF	Ticari Polietilen	Lab PVDF	Nanofiber Membran
Por Çapı (µm)	0,03	0,22	0,1	0,21
Yüzey	0,2	11	8,2	16,2
Porozitesi (%)				

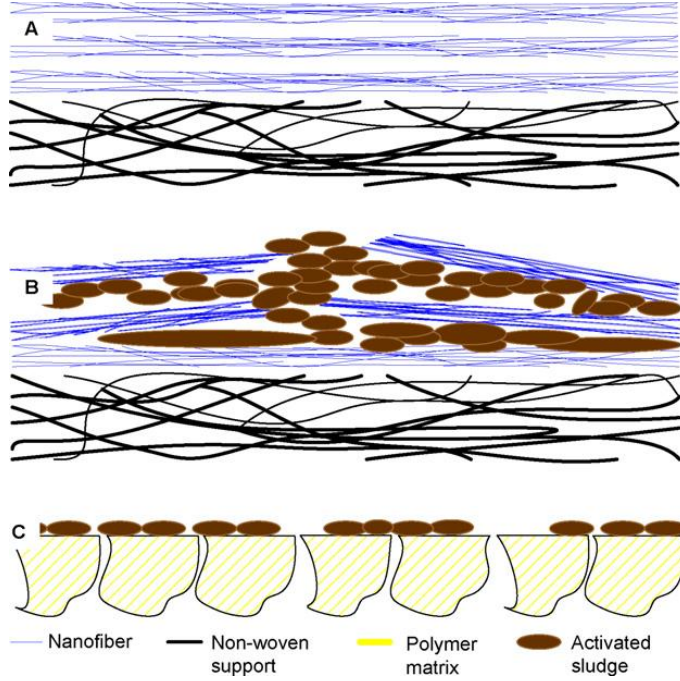
Performans denemesini 4 membran modülünü yan yana koyarak gerçekleştirmişlerdir. Bu modüllere yerleştirilen membranların SEM görüntüleri Şekil 2.25'te verilmiştir.



Şekil 2.25 : Modüllere yerleştirilen membranların SEM görüntüleri [22].

Isıl işlem uygulanmamış nanofiber membranlarla gerçekleştirdikleri çalışmada Şekil 2.26'daki gibi bir sonuçla karşılaşmışlar ve partiküllerin fiberler arasına girip fiber yapıyı şişirip bozduğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmalarında ise uyguladıkları ısıl işlemin nanofiber membranın uzun süreli filtrasyon performansını arttırdığını gözlemlemişlerdir. Ancak yine de porlar arasına partikül doluştuğunu gözlemlemişler.

Daha iyi performans için ısıt iyileştirmenin optimize edilebileceğini tavsiye ediyorlar. Karşılaştırmalı performans testlerinde ısıtma işlemi uygulanmış nanofiber membranın ticari PVDF ve lab üretimi PVDF membranlardan iyi ancak ticari polietilen membranından kötü bir performans sergilediğini görmüşlerdir.

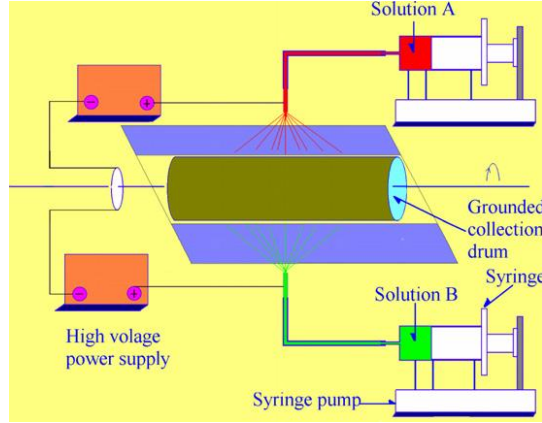


Şekil 2.26 : Nanofiber membranlarda görülen tıkanma [22].

Bjorge ve ark. elektrospinnig ile oluşturulmuş nanofiber membranların filtrasyon uygulamaları için performanslarını araştırmışlardır [23]. Başlıca şu 3 alan için deneme yapmışlardır; patojen giderimi, askıda katı madde giderimi, ticari olarak kullanılan membranlar ile karşılaştırma. Patojen gideriminde gümüş içeren ve içermeyen nanofiber membranı denemişlerdir. Ticari membranla karşılaştırmayı ise lab ölçekli membran bioreaktörde gerçekleştirmişler. Çalışmada poliakrilik asit, polisülfon, polietilenimin ve poliamid polimerlerini denemişlerdir. Gümüş ile fonksiyonelleştirilmemiş membranla ortalama 2,25 log bakteri giderimi gözlemlemişler ancak nanofiber membranı fonksiyonelleştirdiklerinde 4 log bakteri giderimi sağlamışlar [23]. Membran bioreaktörde yaptıkları denemede geri dönüşsüz tıkanma ile karşılaşmışlar. Bu çok çabuk ve büyük akı düşüşlerine sebep olmuş. Daha iyi performans için nanofiber membranın optimize edilmesi gerektiğini düşünüyorlar. Yaptıkları çalışma sonucu bu nanofiber membranların ileride ters osmoz öncesi iyi bir önarıtma alternatifi olacağını düşünüyorlar.

2.3.5 Simultane elektrosinning prosesi

Zhang ve arkadaşları (2011) daha dayanıklı pH sensörü üretebilmek amacıyla iki nozzle kullanarak simultane elektrosinning işlemi gerçekleştirmişler. Kullandıkları sistem Şekil 2.27’de verilmiştir. PAN ve PA-66 polimerlerini kullanmışlardır. Bu teknikle 5 kat daha dayanıklı sensör membran üretmeyi başarmışlardır [24].



Şekil 2.27 : Zhang ve arkadaşlarının kullandıkları simultane elektrosinning deney düzeneği [24].

Zhan ve arkadaşları (2010) ise simultane elektrosinning yöntemi ile süperhidrofobik film üretmişlerdir [25]. Ancak burada tek bir polimer kullanmışlardır. Aynı polimerden hazırlanmış çözeltilerden birini nanofiber oluşturmak, diğerini ise mikrotanecikler oluşturmak için kullanmışlardır. Bu çalışma ile 153,66° temas açısına sahip film üretmişlerdir.

Ding ve ark. (2004) simultane elektrosinning yöntemi kullanarak PVA/SA nanofiber membran üretmişlerdir [26]. Burada biodegrede olan bir yeni bir film üretmek. Bunun için simultane elektrosinning yöntemini denemişler. Bu yöntem ile aynı çözücüde çözünmeyen farklı polimerleri aynı non-woven tabakada toplamanın mümkün olacağını söylemektedirler [26].

3. MATERYAL METOD

3.1 Kullanılan kimyasallar ve materyaller

Bu çalışmada kullanılan polisülfon ve polietersülfon BASF, poliakrilonitril Sigma-Aldrich, çözücü olarak kullanılan dimetilformamid Tekkim ve yüksek saflıkta tuz ise Salti Tuz firmasından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallar herhangi bir işlem den geçirilmeden olduğu gibi kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar özet halinde Çizelge 3.1’de verilmiştir. Nanofiberleri toplayıcı tabaka olarak PET dokunmamış kumaş kullanılmıştır. Performans karşılaştırma testleri için Microdyn Nadir MV020 membranı seçilmiştir.

Çizelge 3.1 : Kullanılan kimyasallar.

Kimyasal İsmi	Türü	CAS numarası	Üretici Firma
Polisülfon	Polimer	25135-51-7	BASF
Poliakrilonitril	Polimer	25014-41-9	Sigma- Aldrich
Dimetilformamid	Organik çözücü	68-12-2	Tekkim
Metilpirolidon	Organik Çözücü	872-50-4	Sigma- Aldrich
Sodyum Klorür	Tuz	7647-14-5	Salti

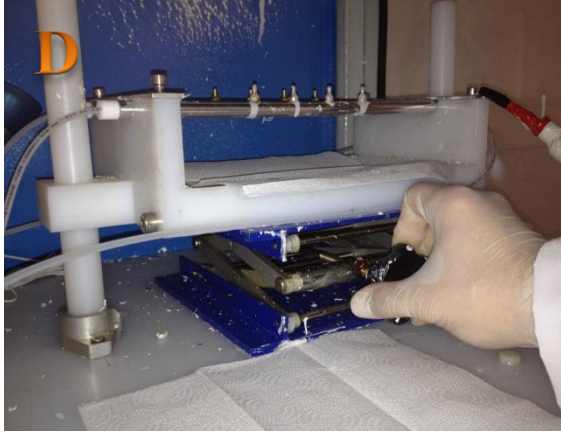
3.2 Deneysel Sistemler

3.2.1 Elektrosinning deney sistemi

Elektrosinning işlemi için İnovento NEI 200 cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1). Cihaz ile aynı anda 3 çubuktan çözelti beslemesi yapılabilir. Her çubuğa 3 ya da 4 adet iğne takılabilir. Çözeltilerin beslendiği çubukların toplama silindrine olan mesafesi Şekil 3.1b’ de görüldüğü gibi ayarlama koluyla yapılabilir. Daha üniform bir nanofiber yapısı elde edilebilmesi için toplama silindiri sağa ve sola hareket edebilmekte ve kendi etrafında 300 rpm sabit hızda dönebilmektedir. Bu kısım da Şekil 3.1c’de görülmektedir. Polimerler, cihazda bulunan çözelti besleme çubuklarına şırınga pompaları ile beslenmiştir. New Era ve Top 5500 Marka şırınga pompaları kullanılmıştır. Pompalar Şekil 3.1B’de görülmektedir. Elektrosinning işleminin gerçekleştirilmesi için gerekli elektrik ise Matsusada marka cihaz ile sağlanmıştır. Cihazın görünümü Şekil 3.2’deki gibidir.



Şekil 3.1 : Elektrosinning deney düzeneği.



Şekil 3.1 : Elektrosinning deney düzeneği (devamı).



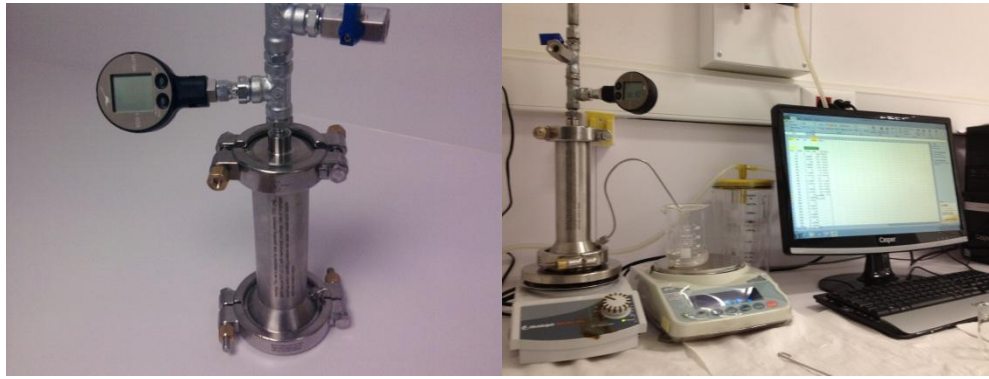
Şekil 3.2 : Yüksek voltaj güç kaynağı.

3.2.2 Filtrasyon sistemi

Filtrasyon deneylerinde Sterlitech marka basınç sürücülü, çapraz akış hızı yaratmak için karıştırmalı filtrasyon hücresi kullanılmıştır (Şekil 3.3). Kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen özellikleri Çizelge 3.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.

Membran çapı	49 mm
Aktif membran alanı	14.6 cm ²
Hacim	300 ml
Maksimum basınç	69 bar
Maksimum sıcaklık	121 ⁰ C



Şekil 3.3 : Filtrasyon sistemi ve filtrasyon düzeneği.

3.2.2.1 Filtrasyon hesaplamaları

Ticari ve üretilen membranlarda ilk olarak geçirgenlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Geçirgenlik deneyi öncesinde reaksiyona girmemiş polimer ve solvent kalıntılarının giderilmesi için membranlardan 1 saat süreyle belirli bir basınç altında distile su filtre edilmiştir. Bu deney literatürde sıkıştırma olarak isimlendirilmektedir. Sıkıştırma deneyinin ardından filtrasyon hücresine tekrar distile su doldurulur ve üç farklı basınç altında aşağıdaki formüle göre distile su akıları hesaplanır. Daha sonra Excel programında hesaplanan distile su akıları ile basınç arasında grafik çizilir. Grafikteki noktalar arasında lineer bir doğru çizilir ve $y=mx$ şeklinde doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi geçirgenlik değerini vermektedir.

$$J = \frac{V}{A.T} \quad (3.1)$$

J: Akı (L/m^2sa)

A: Membranın efektif alanı (m^2)

T: Zaman aralığı (sa)

V: Süzüntü hacmi (L)

Aktif çamur ve göl suyu filtrasyonlarında da akı değerleri Eşitlik 3.1’de verilen formüle göre hesaplanmıştır.

Bu deneysel sistemlerde membranların kirlenme ve fiziksel temizleme performanslarının belirlenmesi için akı azalma oranı (AAO) ve akı geri kazanım oranları (AGO) Eşitlik 3.2 ve 3.3’de verilen formüllere göre hesaplanmıştır.

$$AAO = \left(1 - \frac{J_T}{J_0}\right) \times 100 \quad (3.2)$$

$$AGO = \left(\frac{J_1}{J_0}\right) \times 100 \quad (3.3)$$

Aktif çamur ve göl suyu filtrasyonlarında ölçülen akı değerleri filtrasyon hesaplamalarında kullanılan direnç modeline göre incelenmiş ve toplam direnç, membran direnci, kek ve gözenek dirençleri Eşitlik 3.4-3.8’de verildiği gibi hesaplanmıştır. Bu direnç değerleri, membranların filtrasyon performanslarını ve membrandaki kirlilik mekanizması hakkında bilgi verirler.

$$R_t = \frac{\Delta P_T}{\eta \cdot J} \quad (3.4)$$

R_t : Toplam filtrasyon direnci (m^{-1})

ΔP_T : TMP, Basınç (Pa)

η : Süzüntünün viskozitesi (Pa.s)

J: Akı (m^3/m^2sn)

$$R_t = R_m + R_k + R_p \quad (3.5)$$

R_m : Membran direnci (m^{-1})

R_k : Kek tabakasının yarattığı direnç (m^{-1})

R_p : Por tıkanmasının sebep olduğu direnç (m^{-1})

$$R_m = \frac{\Delta P_T}{\eta \cdot J_0} \quad (3.6)$$

J_0 : Suyula ölçülen ilk akı.

$$R_p = \frac{\Delta P_T}{\eta \cdot J_1} - R_m \quad (3.7)$$

J_1 : Kek tabakasının musluk suyu ile yıkanmasından sonra elde edilen su akısı.

$$R_k = \frac{\Delta P_T}{\eta \cdot J_T} - R_m - R_p \quad (3.8)$$

J_T : Aktif çamur ve göl suyu filtrasyonunun denge durumundaki akı değeri.

Deneysel olarak dirençler şu şekilde hesaplanmaktadır;

- (1) R_m ; Membrandan musluk suyu geçirdikten sonra elde edilen su akı değerinden hesaplanır.
- (2) R_t ; Aktif çamurun filtrasyonundan sonra elde edilen son akı değerinden bulunur.
- (3) Membran suyla yıkanır, kek tabakası temizlenir. Su süzülerek akı değeri ölçülür. Buradan $R_m + R_p$ hesaplanır.
- (4) R_p : Por tıkanması direnci, 1. ve 3. adımdan hesaplanır.
- (5) R_c : Kek direnci, 2. ve 3. adımdan hesaplanır.

3.2.2.2 Filtrasyon performansı denemelerinde kullanılan sular

Göl suyu

Filtrasyon deneylerinde kullanılan göl suyu İstanbul Teknik Üniversitesi Maslak kampüsünde bulunan göletten temin edilmiştir. Bu suyun karakterizasyonu Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 : İTÜ Göleti Su Numunesi Analiz Değerleri.

Parametre	Değer
Bulanıklık	3,68 ntu
UV ₂₅₄	0,133 abs
TOK	20,04 mg/l
AKM	6,25 mg/l

Aktif çamur

Filtrasyon deneylerinde kullanılan aktif çamur Ataköy ileri biyolojik atıksu arıtma tesisinin havalandırma havuzlarından alınmıştır. Bu atıksuya ait analiz değerleri Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4 : Havalandırma havuzundan alınan suyun analiz değerleri.

Parametre	Değer
KOİ	41 mg/l
AKM	3759 mg/l

3.3 Deneysel Sistematiği

Çalışma 3 adımdan oluşmaktadır. İlk adım polimer çözeltilerinin elektrospinning prosesi için tekil olarak optimizasyonudur. Herbir polimer çözeltisi ayrı ayrı optimize edildikten sonra simultane elektrospinning optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. 3. adımda ise üretilen nanofiber membranların karakterizasyonları ve filtrasyon performansları gerçekleştirilmiştir. Deney sistematiğine göre uçuculuk özelliklerindeki farklılıklardan dolayı dimetilformamid ve metilpirolidon kullanılmıştır. Dimetil formamid metilpirolidona göre daha düşük yoğunluktadır. Dimetilformamidin yoğunluğu 0,948 gr/ml iken metil pirolidonun yoğunluğu 1,028 gr/ml’dir. Üretilen nanofiber membran numunenin ıslak çıkıp çıkmamasına göre çözücü miktarı değiştirilmiştir. Numunenin ıslak çıkması durumunda çözelti içerisindeki metil pirolidon oranı azaltılıp daha uçucu olan dimetilformamid oranı arttırılmıştır. Deneyde kullanılan iğnelerin uçlarının donması sorunu da aynı yöntemle giderilmeye çalışılmıştır. Deneyde karşılaşılan donma sorunu Şekil 3.4’te gösterilmektedir.



Şekil 3.4 : İğnelerin ucunun donması durumu.

İğne ucundaki polimerlerin donması durumunda uçucu olan dimetilformamid oranı azaltılmış daha az uçucu olan metilpirolidon oranı arttırılmıştır. Bu optimizasyon yönteminin yetmediği aşamadan itibaren tuz kullanılmıştır. Tuz polimer çözeltisinin elektriksel özelliklerini iyileştirmekte ve elektrospin işlemine daha uygun hale getirmektedir. Ayrıca tuz ilavesi ile jet mesafesi kısalmaktadır ve spinning mesafesi uzamaktadır. Böylece daha kuru nanofiber elde edilebilmektedir.

Polimerler tekil olarak optimize edildikten sonra simultane elektrospinning işleminde kullanılmışlardır. Simultane elektrospinning işleminde, elektrospinning işlemi için gerekli elektrik miktarı optimize edilmiştir. Ardından üretilen nanofiber membran polisülfonun erime ve camsı geçiş ısısı olan 185°C’de 5 saat süre ile bekletilmiştir. Genel çalışma sistematığının özeti Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Deney Sistematığı.

1. Adım	2. Adım	3. Adım
Polimerlerin tekil olarak üretim optimizasyonu	Simultane olarak elektrospin işlemi optimizasyonu	Karakterizasyon ve Performans Testleri
• Polisülfon ve PAN polimerleri denenmesi • Uçuculuk özelliklerinden faydalanılmak üzere düşük yoğunluklu DMF ve yüksek yoğunluklu NMP kullanılması • Numunenin ıslak çıkması durumunda düşük yoğunluklu çözücü miktarı arttırılması. • İğne ucu donması durumunda çözelti içerisindeki yüksek yoğunluklu çözücü miktarı arttırılması. • Solvent oranı optimizasyonu işe yaramıyorsa eser miktarda tuz eklenmesi ve çözeltinin elektriksel iletkenliği arttırılarak jet mesafesinin kısaltılması. • Optimize edilen nanofiberlerde kullanılan polimerlerin camsı geçiş ısısına yakın ısılarda ısıtma işlemi uygulanması.	• PAN ve seçilen diğer polimerin simultane olarak elektrospinning işlemine tabi tutulması • Optimize edilen simultane nanofiberlerde kullanılan polimerlerin camsı geçiş ısısına yakın ısılarda ısıtma işlemi uygulanması.	• Üretilen nanofiber membranların akı, por çapı, SEM ve temas açısı analizlerinin gerçekleştirilmesi. • Üretilen nanofiberlerin göl suyu süzme performanslarının incelenmesi.

3.4. Analizler

3.4.1 Por apı analizi

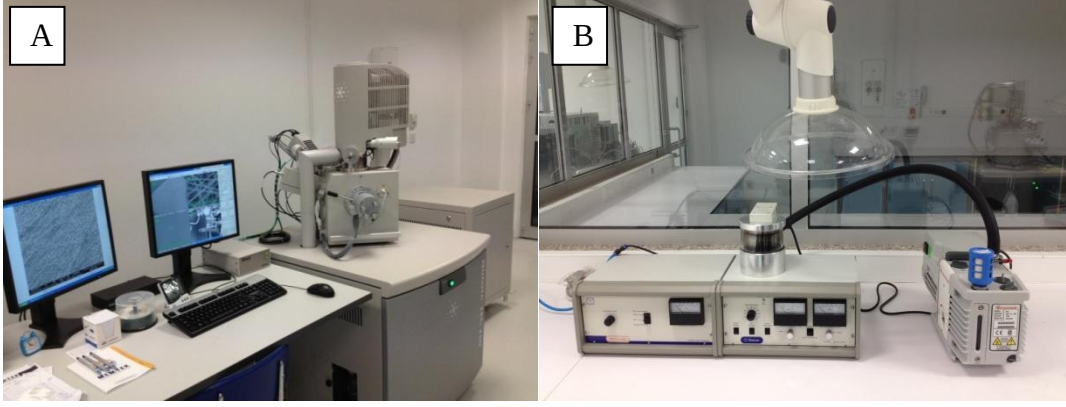
Por apı analizi Quantachrome Porometer 3G cihazı ile gerçekleştirilmiştir (şekil 3.5). 25 mm çapında kesilen dairesel numune por çapı ölçümü için hücreye yerleştirilmiş ve özel sıvısı yardımıyla yeterli miktarda nemlendirilerek ölçüm yapılmıştır.



şekil 3.5 : Quantachrome Porometer 3G cihazı.

3.4.2 Taramalı elektron mikroskobu analizi

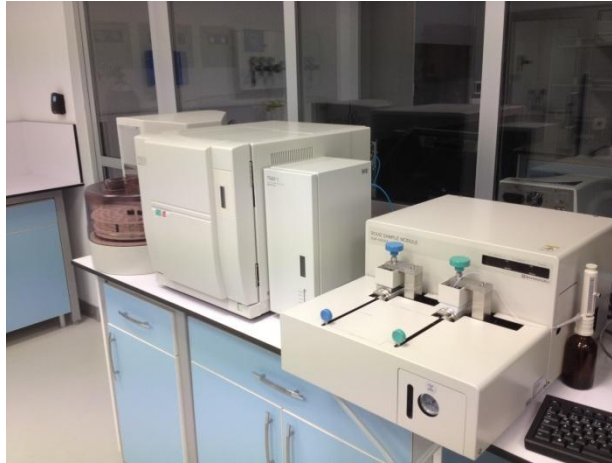
Nanofiberlerin morfolojik karakterizasyonu FEI Quanta FEG 200 marka elektron mikroskobu ile yapılmıştır (şekil 3.6-A). Elektron mikroskobu ile görüntülerine bakılmadan önce, numuneler altın-palladyum ile 3-4 nm civarı kaplanmıştır. Kaplama işlemi Quorum SC7620 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir (şekil 3.6-B) . Ancak kaplama ince nanofiberlerin elektrik yüklenmesine mani olamadığı için görüntüler yüksek vakum yerine düşük vakum altında alınmıştır.



Şekil 3.6 : (A)Taramalı Elektron Mikroskobu ve (B) Au-Pd kaplama cihazı.

3.4.3 Toplam organik karbon analizi

Toplam organik karbon ölçümleri Shimadzu TOC VCP-N marka analiz cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.6). Ölçüm gerçekleştirilmeden önce numuneler 0,45 mikronluk filtrelerden süzölmüştür.



Şekil 3.7 : Shimadzu VCP-N toplam organik karbon analiz cihazı.

3.4.4 Bulanıklık analizi

Bulanıklık analizi için Hach-Lange 2100Q bulanıklık ölçer kullanılmıştır (Şekil 3.7). Cihazın kalibrasyonu yapıldıktan sonra numuneler ölçüm tüplerine konularak cihazın içersine yerleştirilmiştir. Karanlık bir ortam sağlanması için kapağı kapatılmış ve ölçüm alınmıştır.



Şekil 3.8 : Hach-Lange 2100Q bulanıklık ölçer.

3.4.5 UV₂₅₄ analizi

UV₂₅₄ analizi için Hach-Lange DR5000 marka spektrofotometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.8). Ölçüm yapılmadan önce cihaz çift distile su ile kalibre edilmiştir. Ardından numunelerin ölçümü gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9 : Hach-Lange DR5000 marka spektrofotometre cihazı.

3.4.6 Askıda katı madde analizi

Hem göl suyu hem de havalandırma havuzundan alınan suyun askıda katı madde analizi için Method 2540.D kullanılmıştır [APHA, 1995].

3.4.7 Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi

Kimyasal oksijen ihtiyacı ölçümü için 5220.C kapalı reflux metodu kullanılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMANIN SONUÇLARI

4.1 Elektrospinning İşleminin Optimizasyonu ve Nanofiber Membran Filtre Üretimi

4.1.1 Polisülfon çözeltisinin elektrospinning işlemi için optimizasyonu ve polisülfon nanofiber membran üretilmesi

Polisülfon polimeri ile yapılan çalışmada numunenin ıslak çıkması durumunda yoğunluğu yüksek olan çözücünün oranı azaltılmış, iğne ucunun donması durumunda ise oranı arttırılmıştır. Her iki çözücünün karıştırma oranlarını değiştirmenin yetersiz olduğu anlaşıncı çözelti içeriğine tuz eklenmiştir. Çözelti içerisine katılan tuz çözeltinin elektriksel özelliklerini arttırmakta ve jet mesafesini kısaltmaktadır. Jet mesafesinin kısalmasıyla spinning mesafesi artmakta ve daha ince ve kuru nanolifler elde edilebilmektedir. Deney sistematğine göre ilerleyiş Çizelge 4.1’de özet halinde verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Deney sistematğine göre hazırlanan çözeltiler ve sonuçları.

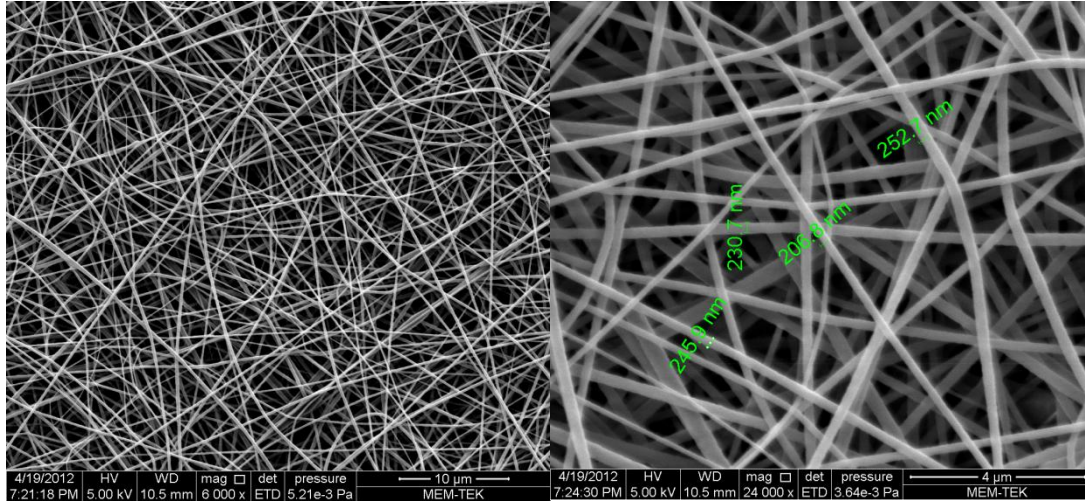
Deneme No	1	2	3	4	5
Çözelti İçeriği	%13 PSU + %87 DMF	%13PSU + %47 DMF + %40 NMP	%10 PSU %90 DMF	%15 PSU + %60 DMF + %25 NMP	%15 PSU + %70 DMF + %15 NMP
Sonuç	İğne ucunda donma var	Numune ıslak çıktı	Numune ıslak çıktı	Çok az ıslak çıktı	Hem çok ıslak hem de donma var
Deneme No	6	7	8	9	10
Çözelti İçeriği	%17 PSU + %60 DMF + %23 NMP	%17 PSU + %60 DMF + %23 NMP + tuz	%17 PSU + %50 DMF + %33 NMP	%15 PSU + %60 DMF + %25 NMP + tuz	%17 PSU + %30 DMF + %53 NMP + tuz
Sonuç	Hem az ıslak hemde donma var.	İğne ucu dondu, numune kuru çıktı	İğne ucu dondu	İğne ucu çok çabuk dondu.	Numune ıslak çıktı
Deneme No	11	12	13	14	
Çözelti İçeriği	%15 PSU + %30 DMF + %55 NMP + tuz	%17 PSU + %83 NMP + tuz	%15 PSU + %85 NMP + tuz	%17 PSU + %40 DMF + %43 NMP + tuz	
Sonuç	İğne ucu dondu	Numune ıslak çıktı	Numune ıslak çıktı	Numune kuru çıktı, iğne ucunda donma gözlemlenmedi	

1 numaralı denemede organik çözücü olarak sadece dimetilformamid kullanılmıştır. İğne ucu donması sebebiyle elektrospinning işlemi gerçekleştirilememiştir. Bunun üzerine 2 yol denenmiştir. İlkinde içerisine daha az uçucu olan metilpirolidon eklenmiştir, ikincisinde ise polimer miktarı düşürülmüştür. 2 ve 3 numaralı deneyler bu çalışmanın sonuçlarını göstermektedir. Her iki durumdada numune ıslak çıkmıştır. Islak çıkan fiberler eriyip film tabakası oluşturmakta ve nanofiber membran oluşumunu engellemektedirler.

Numunenin ıslak çıkmasını engellemek için bir sonraki aşamada polimer miktarı arttırılmıştır. 4 numaralı deneyde nanofiber yapı ıslak çıkmıştır. 5 numaralı deneyde ise hem ıslak çıkmış hemde ucu donmuştur. Bunun üzerine 6 numaralı deneyde 4 numaralı deneydeki içeriğin polimer konsantrasyonu arttırılarak denenmiştir. Yine hem uçta donma hemde numunede ıslaklık gözlemlenmiştir.

Organik çözücü oranları ile oynamanın yetersiz olacağı düşünülerek tuz eklenmesine karar verilmiş ve sonraki aşamalarda çözeltilere eser miktarda tuz eklenmiştir.

7 numaralı denemede hazırlanan çözeltiye eser miktarda tuz eklenmiştir. Oldukça kuru ve güzel bir nanofiber yapı elde edilirken, iğne ucunda tıkanmalar gözlemlenmiştir. Elde edilen bu 7 numaralı denemenin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş görüntüsü Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 : 7 numaralı denemenin SEM görüntüsü.

Çözeltinin iğne ucunda donmasını engellemek için tekrardan daha önce denendiği gibi 2 farklı yöntem denenmiştir. Bir çözeltide polimer konsantrasyonu azaltılırken diğerinde daha uçucu olan dimetilformamid konsantrasyonu azaltılmış ve daha uçucu olan metilpirolidon konsantrasyonu arttırılmıştır. 8 ve 9 numaralı bu deneylerin her ikisinde de iğne ucu donması olayına rastlanmıştır.

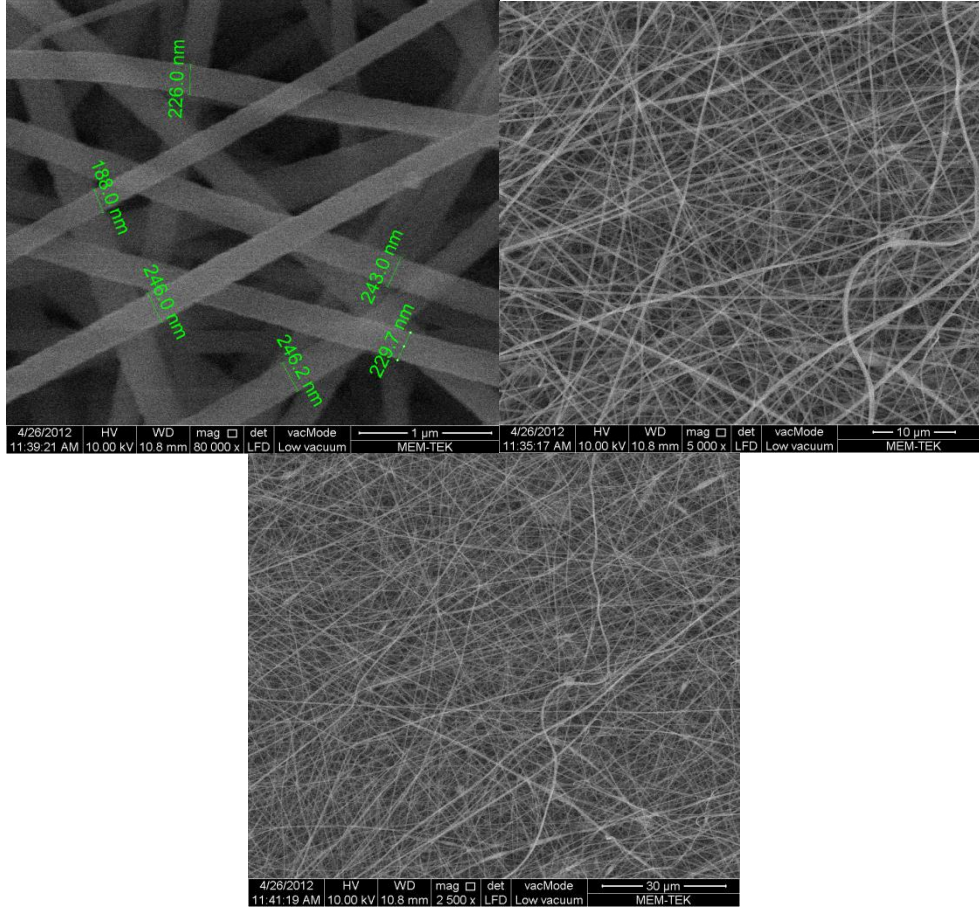
İğne ucu donması yaşandığı için her iki polimer konsantrasyonunda daha uçucu olan dimetilformamid konsantrasyonu azaltılması gerçekleştirilmiştir. DMF konsantrasyonu her iki polimer çözeltisinde %30 seviyelerine çekilmiştir. Ayrıca bu grupta sadece metilpirolidon kullanılan %15 ve %17 polimer içeren çözeltide denenmiştir. Bu grupta yapılan bütün çalışmalarda üretilen nanofiber membranlarda ıslaklık gözlemlenmiştir.

Önceki 4 denemede ıslaklık görüldüğü için çözelti içerisindeki dimetilformamid oranı arttırılmıştır. Daha önce %50 DMF ve %17 polisülfon içeren numunede iğne ucu donması gerçekleşmişti, %30 DMF ve %17 polisülfon içeren çözeltide ise nanofiber membran ıslak çıkmıştı. Bu denemede ikisinin ortası denenmiş ve %40 DMF, %17 polisülfon ve %43 metilpirolidon içeren çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti Çizelge 4.2’de verilen şartlarda elektrospinning işlemine tabi tutulmuştur. Numune kuru çıkarken iğne ucunda donma gözlemlenmemiştir. Böylece polisülfon içeren çözeltinin elektrospinning prosesi için optimizasyonu tamamlanmıştır.

Çizelge 4.2 : Polisülfon polimeri için optimize edilmiş elektrospinning şartları.

Polimer İçeriği	Çözeltisi	İğne ucu ile Toplayıcı Arası Mesafe	Uygulanan Elektrik	Çözelti Besleyici İğne Sayısı	İğneler Arası Mesafe	Çözelti Besleme Debisi
%17 Polisülfon		16 cm	31kV	4	4,5 cm	3,5 ml/sa
%40 Dimetilformamid						
%43 Metilpirolidon tuz						

14 numaralı deneme sonucu üretilen nanofiber membranın taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Görüntülerdede görülebileceği gibi oldukça uniform bir yapı elde edilmiştir.



Şekil 4.2 : 14 numaralı deneme sonucu üretilen nanofiber membranın SEM görüntüleri.

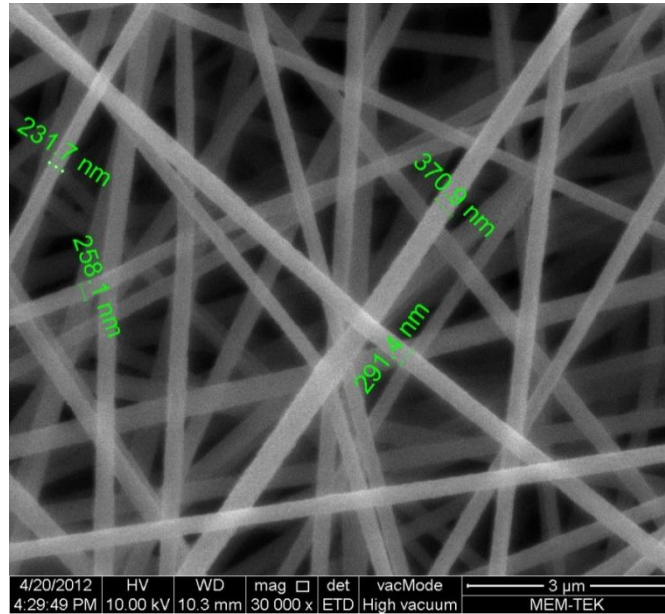
4.1.2 Poliakrilonitril çözeltisinin elektrospinning işlemi için optimizasyonu

Poliakrilonitril çözeltisinin optimizasyonu için %6’lık PAN çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti bir önceki denemedeki aynı şartlar ile elektrospinning işlemine tabi tutulmuştur. Bunun sebebi simultane elektrospinning işlemi esnasında aynı kaynaktan elektrik alacakları ve toplayıcıya aynı uzaklıkta olacak olmalarıdır. PAN çözeltisinin PSU ile aynı şartlarda denenmesiyle proses esnasında bir sorun olup olmadığı ve aynı proses şartlarının PAN için geçerli olup olmadığı gözlemlenmiştir. Aynı şartlarda işleme tutulmasında herhangi bir problem olmadığı gözlemlenmiştir. Bu şartlar Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Elektrosinning deneyi şartları.

Polimer İçeriği	Çözültisi	İğne ucu ile Toplayıcı Arası Mesafe	Uygulanan Elektrik	Çözülti Besleyici İğne Sayısı	İğneler Arası Mesafe	Çözülti Besleme Debisi
%6 Poliakrilonitril %84 Dimetilformamid		16 cm	31kV	4	4,5 cm	10,5 ml/sa

Elektrosinning işlemi herhangi bir sorun olmadan gerçekleşmiştir. bu çalışmadan elde edilen PAN nanofiber membranın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 4.3'te verilmiştir. Görüntülerden anlaşılacağı üzere oldukça üniform bir yapı oluşmuştur. Görüntülerden rastgele alınan 4 lifin ortalama çapı 290 nanometre civarındır.



Şekil 4.3 : %6 PAN çözeltisi ile elde edilmiş nanofiber membranın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

4.1.3 Simultane elektrosinning yöntemiyle PAN-PSU nanofiber membran üretilmesi

PAN ve PSU polimerleri ile nanofiber membranlar tekil olarak üretildikten sonra simultane elektrosinning işlemine başlanmıştır. Bölüm 3.2.1’de anlatılan ve Şekil 3.1’de resmi gösterilen deney düzeneği kurulduktan sonra iki polimer iki farklı pompadan sisteme beslenmiş ve 31 kV elektrik uygulanmıştır. Ancak elektrik gücü iki polimerin beslenmesinde yetersiz kalmıştır. Bu sebeple elektrik 40 kV değerine kadar yükseltilmiştir. Bu kadar yüksek elektriğin şırınga pompalara zarar verme ihtimali vardır. Çünkü elektrik polimer çözeltisi ile şırıngaya kadar taşınmaktadır.

Pompalara gelebilecek bu zararı engellemek için iğne ucunun toplayıcı tabakaya olan mesafesi 16 cm'den 13 cm'e düşürülmüştür. Mesafe düşmesi ile elektriğin topraklı olan toplayıcı tabakaya atlayacağı mesafe azalmıştır. Böylece gereken elektrik voltajı ihtiyacıda azalmıştır ve 36 kV değerlerine kadar düşmüştür. Çizelge 4.4'de verilen değerler ile oldukça başarılı nanofiber membran elde edilmiştir. Nanofiberler toplayıcı tabaka üzerine 2 saat boyunca toplanmıştır ve 30 mikrometrelik bir nanofiber membran tabakası oluşturulmuştur.

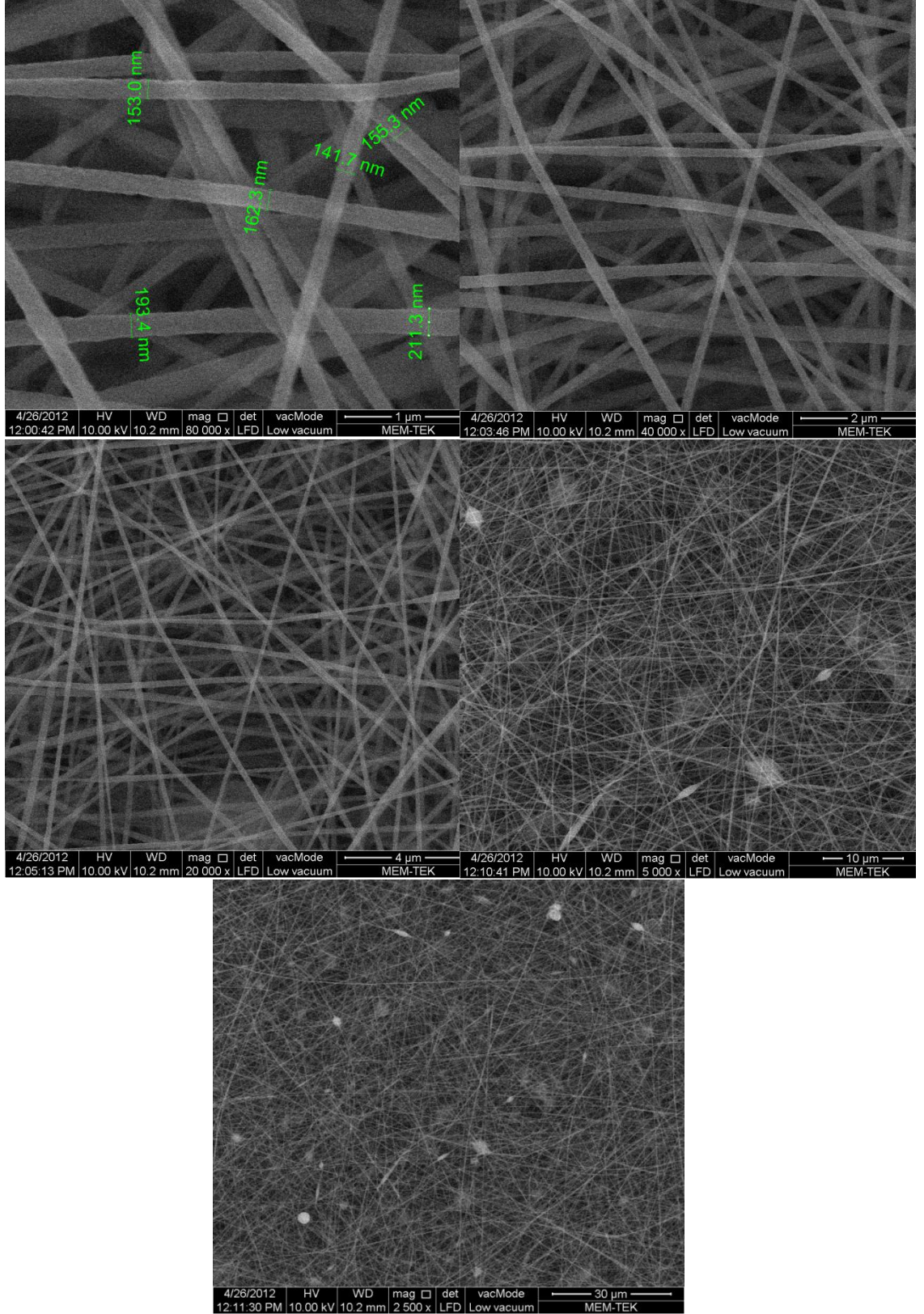
Çizelge 4.4 : Elektrospinning deneyi şartları.

Polimer İçeriği-1	Çözeltisi	Polimer İçeriği-2	Çözeltisi	İğne ucu ile Toplayıcı Arası Mesafe	Uygulanan Elektrik	Çözelti Besleyici İğne Sayısı	İğneler Arası Mesafe
%6 Poliakrilonitril %84 Dimetilformamid		%17 Polisülfon %40 Dimetilformamid %43 Metilpirolidon		13 cm	36kV	4	4,5 cm

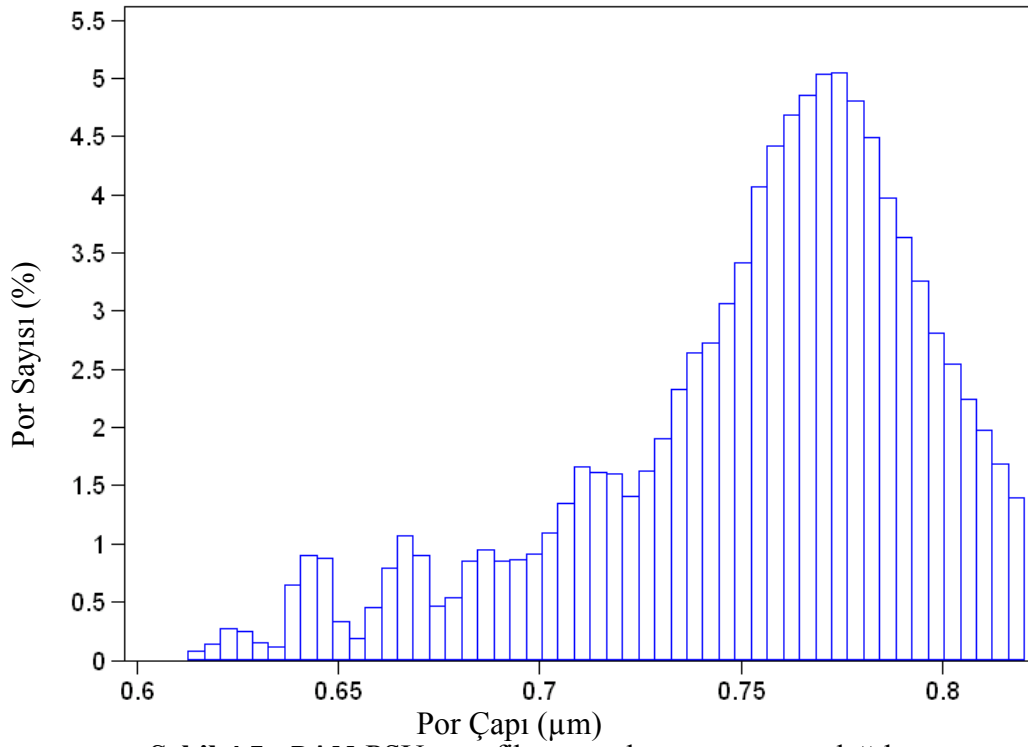
PAN ve PSU çözeltilerinden simultane elektrospinning yöntemi ile elde edilmiş olan nanofiber membranın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 4.4'de verilmiştir. SEM görüntüsünden oldukça üniform yapıda nanolifler elde edildiği görülmektedir ve görüntüden rastgele alınan 6 lifin ortalama çapı 170 nm civarındır. Elde edilen PAN-PSU nanofiber membranın por çapı dağılımı Şekil 4.5'te, por analiz değerleri ise Çizelge 4.5'te verilmiştir. Görüleceği üzere elde edilen membranda en küçük por çapı 0,681 μm , en büyükpor çapı 0,817 μm ve ortalama por çapı 0,764 μm 'dir. Por boyutları genelde ortalama boyutun çevresinde dağılım göstermektedir.

Çizelge 4.5 : PAN-PSU nanofiber membranın por analiz değerleri.

En küçük por çapı	0,681 μm
En büyük por çapı	0,817 μm
Ortalama por çapı	0,764 μm



Şekil 4.4 : PAN-PSU nanofiber membranının SEM görüntüleri.



Şekil 4.5 : PAN-PSU nanofiber membranının por çapı dağılımı.

İki polimerin simultane olarak elektrospinning işlemine tabi tutulmasıyla oluşturulmuş nanofiber membrana ilerleyen bölümlerde SNFM-1 denilecektir.

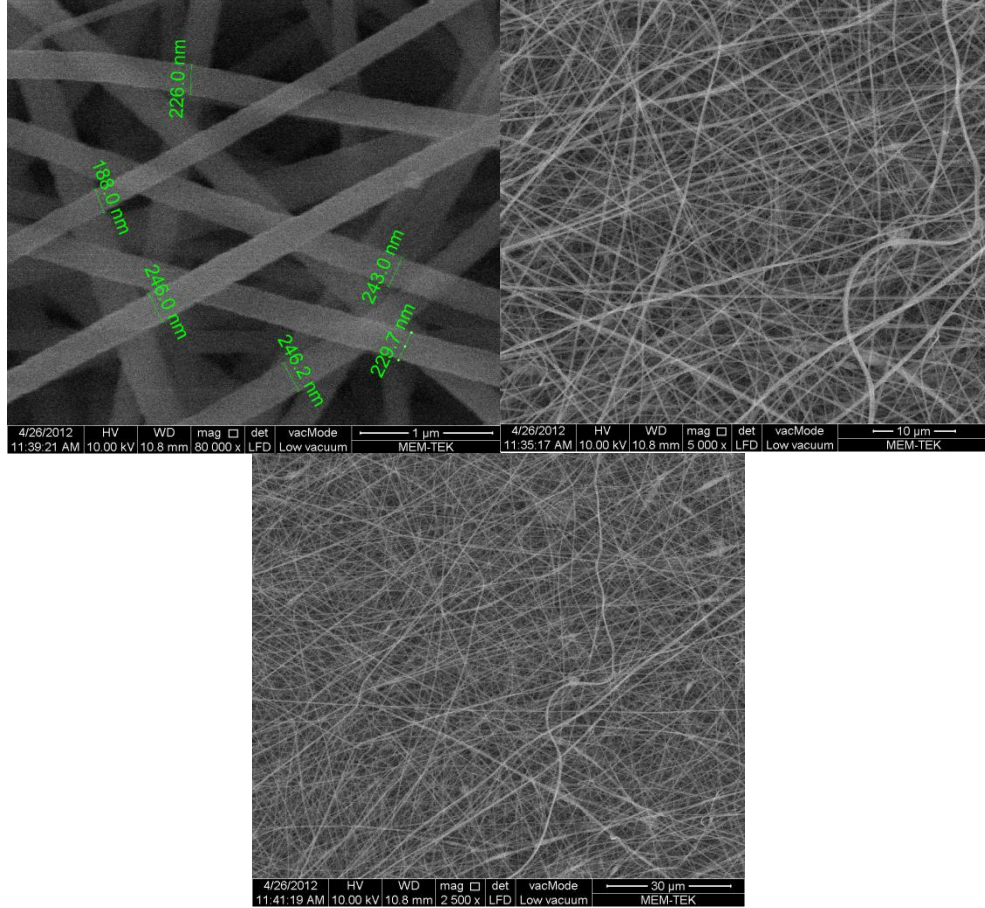
SNFM-1'in temas açısı ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde temas açısı $123,59 \pm 0,04$ bulunmuştur. Bu değerden anlaşılabileceği üzere üretilen nanofiber membran oldukça hidrofobik bir yapıya sahiptir.

4.1.4 PAN ve PSU polimerlerinin simultane elektrospinning şartlarında tekrardan denenmesi

Simultane elektrospinning için gerekli şartlar ile polimerlerin tekil elektrospinning işlemi için gerekli şartlar birbirinden farklıdır. Örneğin simultane elektrospinnig işleminde 36 kV uygulanıp toplayıcı ve iğne arası mesafe 13 cm iken, polimerlerin tekil elektrospinning işleminde uygulanan elektrik 31 kV ve mesafe 16 cm'dir. PSU ve PAN polimerleri ile hazırlanan çözeltiler Çizelge 4.4'te verilen simultane elektrospinning şartlarında tekrardan üretilmiştir. Burada amaç bütün polimerleri aynı proses değerlerinde üretilip birbirleriyle karşılaştırılabilecek hale getirmektir.

Polisülfon polimeri çözeltisi bahsi geçen şartlarda tekrardan denenmiştir. Bu şartlardada nanofiber üretimi sorunsuz gerçekleşmiştir. Yapılan analizler sonucu en küçük por çapı $1,02 \mu\text{m}$, en büyük por çapı $1,33 \mu\text{m}$ ve ortalama por çapı $1,21 \mu\text{m}$

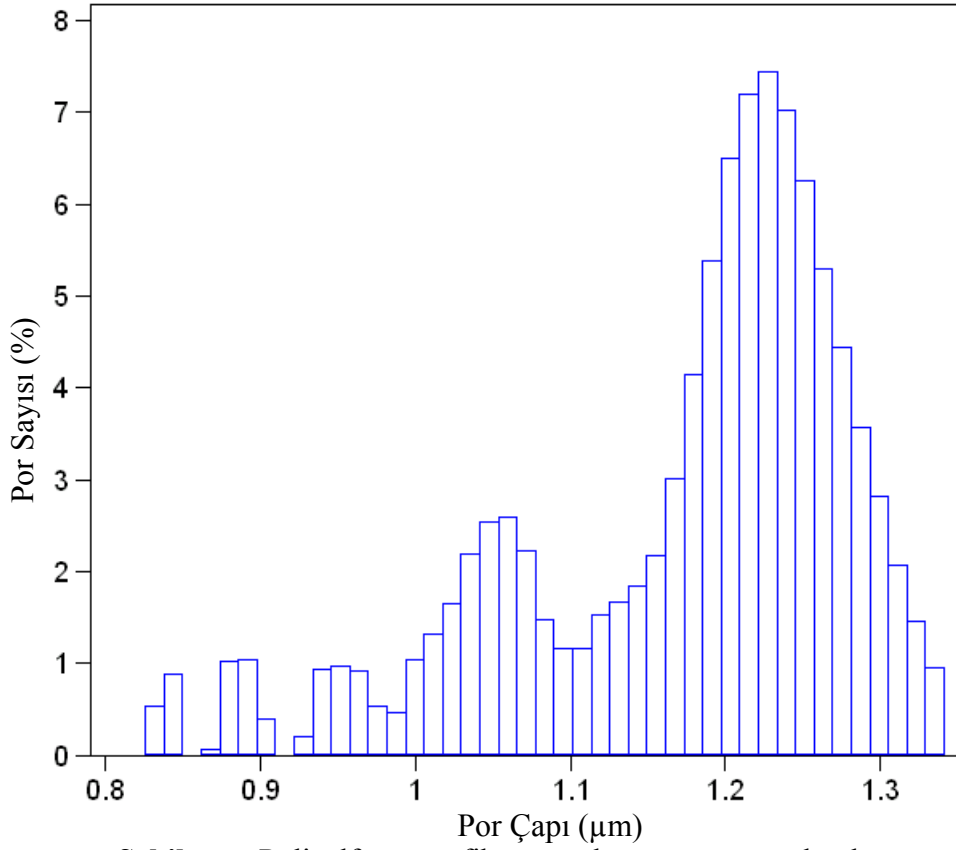
çıkıştır (Çizelge 4.6). Şekil 4.7’den görülebileceği üzere por çapı dağılımı genelde ortalama boyutun etrafında gerçekleşmektedir. Şekil 4.6’da verilen SEM resminden rastgele alınan 6 adet nanofiberin ortalama çapı 230 nm civarı çıkmıştır. Yapılan temas açısı ölçümlerinde ise sonuç $135,44 \pm 0,11$ değerinde çıkmıştır. Bu değerler nanofiber membranın oldukça hidrofobik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6 : Simultane elektrospinning şartlarında oluşturmuş polisülfon nanofiber membranının SEM görüntüsü.

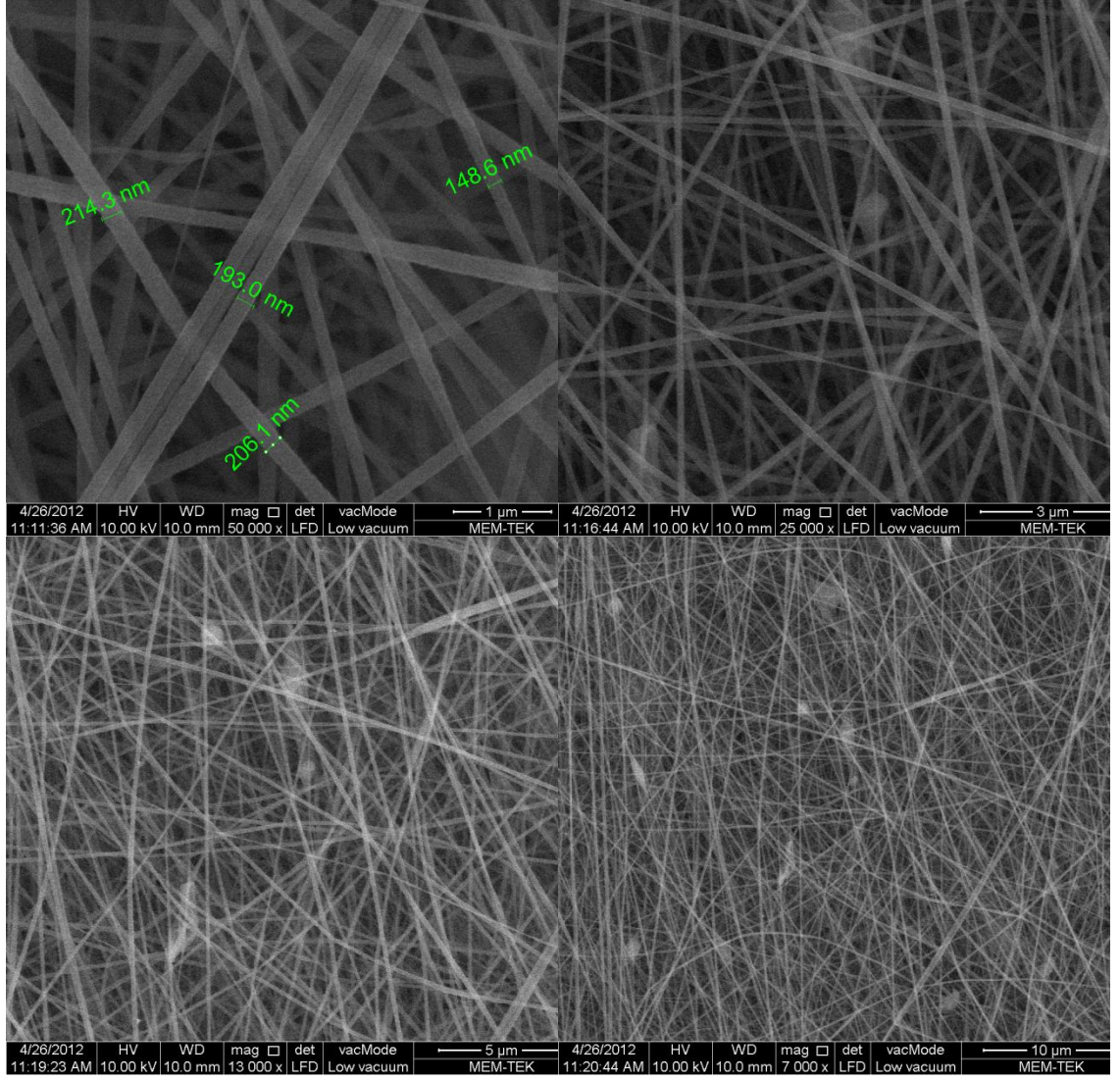
Çizelge 4.6 : Polisülfon nanofiber membranının por analizi.

En küçük por çapı	1,02 μm
En büyük por çapı	1,33 μm
Ortalama por çapı	1,21 μm



Şekil 4.7 : Polisülfon nanofiber membranın por çapı dağılımı.

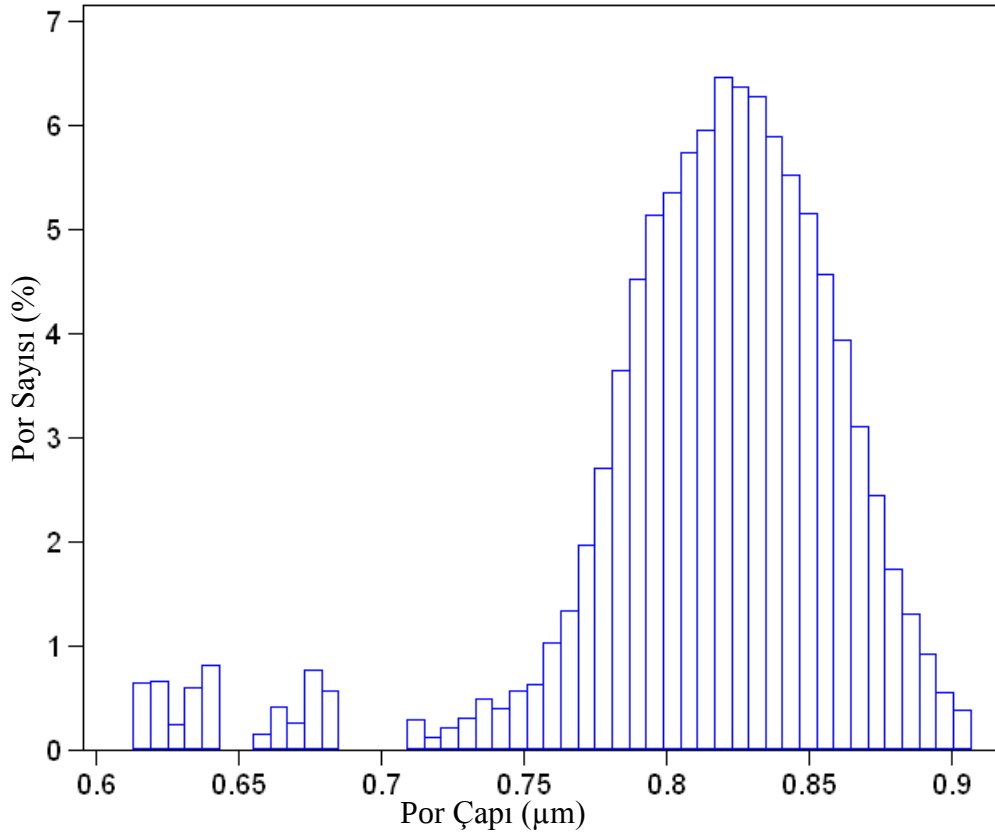
Simultane elektrospinning şartlarında denemesi yapılan PAN nanofiber membranlarda da başarılı bir sonuç elde edilmiştir. Yeni şartlarda yapılan elektrospinning sonucu üretilmiş PAN nanolif membranın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 4.8’de verilmiştir. Bu görüntülerden rastgele alınan 4 adet lifin ortalama çapı 190 nm çıkmıştır. Elde edilen PAN nanolif membranın por çapı dağılımı Şekil 4.9’da, por analiz değerleri ise Çizelge 4.7’de verilmiştir. Bu analizlere göre en küçük por çapı 0,757 μm , en büyük por çapı 0,901 μm ve ortalama por çapı 0,823 μm çıkmıştır. Por dağılımı genel olarak ortalama por çapının etrafında gerçekleşmiştir. Yapılan temas açısı ölçümünün sonucu $34,34 \pm 6,6$ derece çıkmıştır. Oluşturulan PAN nanofiber hidrofilik özellik göstermektedir.



Şekil 4.8 : % 6 PAN içeren çözeltiden simultane elektrospinning şartlarında elde edilmiş nanofiber membranın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

Çizelge 4.7 : %6 PAN içeren çözelti ile oluşturulmuş nanofiber membranın por analizi.

En küçük por çapı	0,757 μ m
En büyük por çapı	0,901 μ m
Ortalama por çapı	0,823 μ m

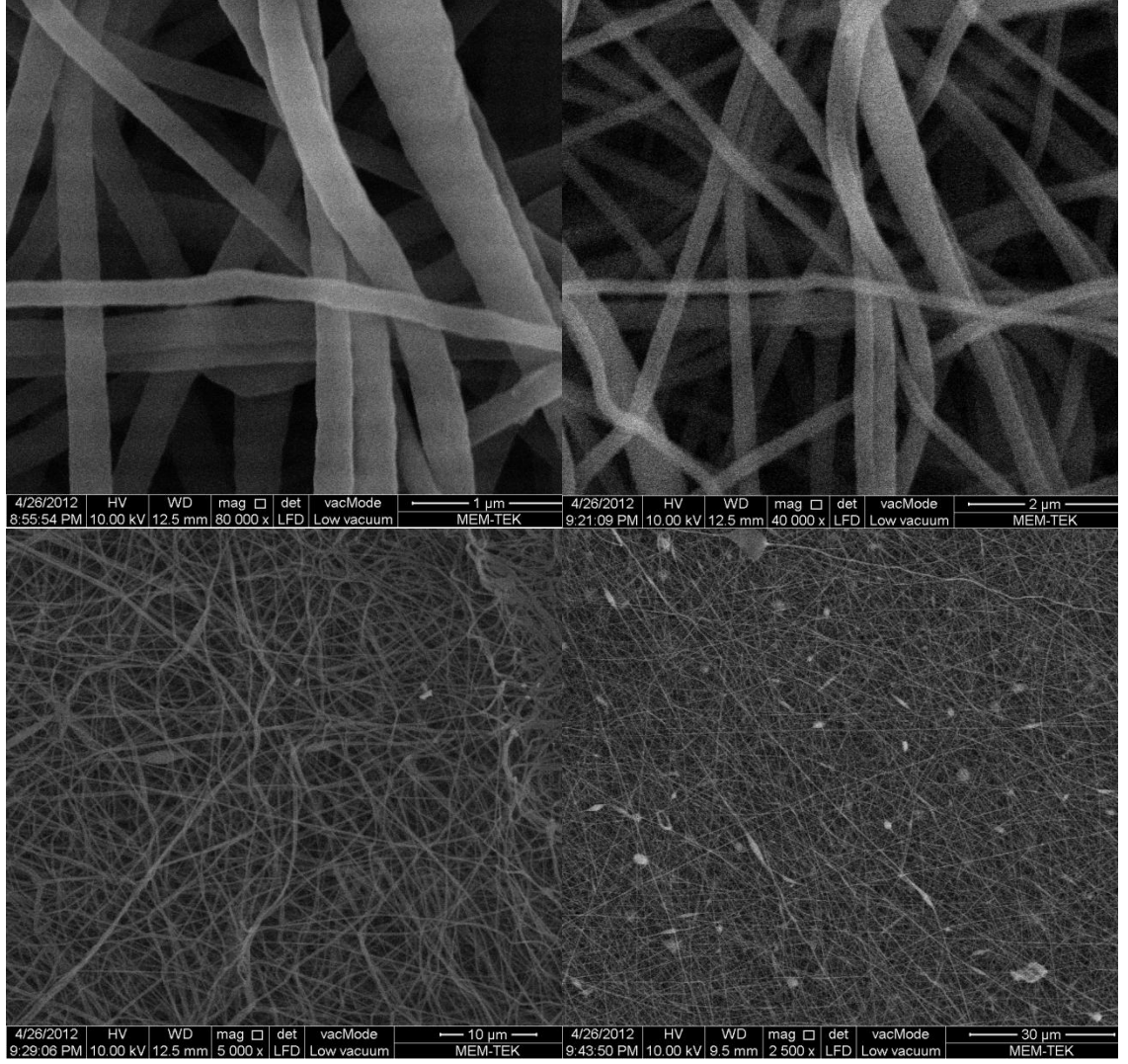


Şekil 4.9 : %6 PAN nanofiber membranının por çapı dağılımı.

4.1.5 Üretilen nanofiber membranların ısıtılma tabii tutulması

Üretilen nanofiber membranlar $185 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de 5 saat boyunca ısıtılma tabii tutulmuşlardır. 185°C polisülfon polimerinin erime ve camsı geçiş ısıdır. Literatürde bu sıcaklığa yakın sıcaklıklara maruz kalan polisülfon nanofiber membranların mekanik dayanımlarının arttığı verilmiştir [3, 27].

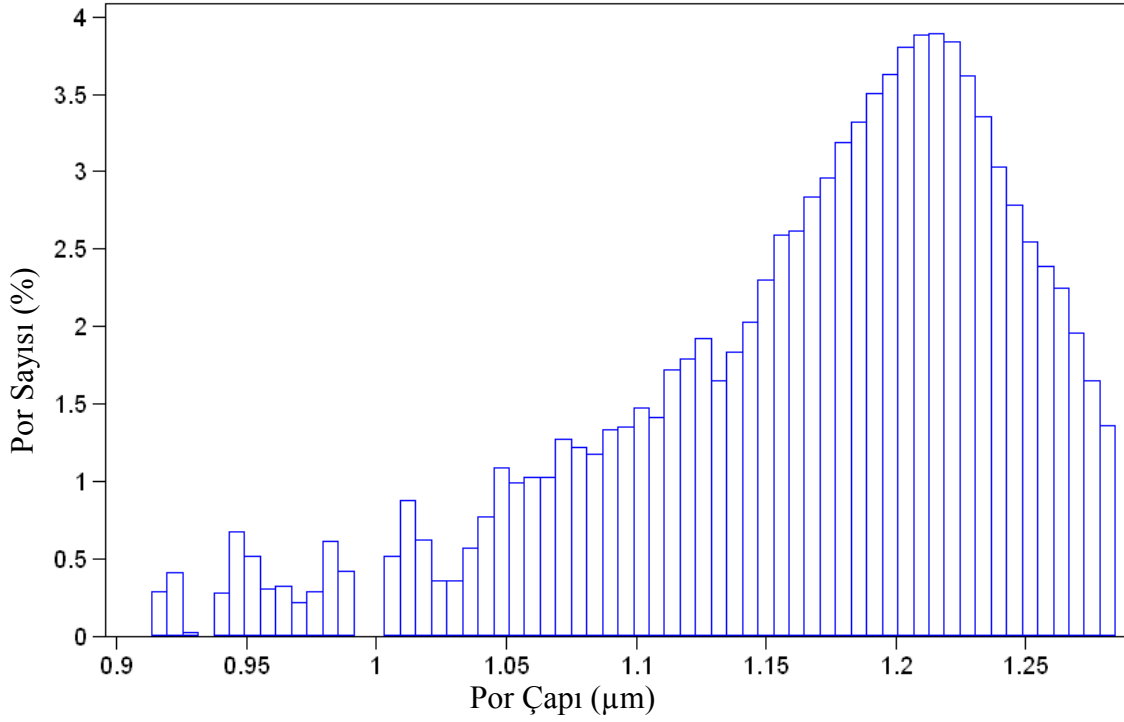
Şekil 4.10'da polisülfon nanofiber membranının ısıtılma tabii tutulduktan sonraki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü yer almaktadır. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere polisülfon nanofiber membranının lifleri kıvrımlaşmıştır. Birbirlerine değdikleri noktalarda yapıştıkları düşünülmektedir. Isıtılma tabii tutulmuş PSU nanofiber membranının por analiz değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Por çapı değerlerinde kayda değer bir değişme gerçekleşmemiştir. En küçük por çapı $1,05 \mu\text{m}$, en büyük por çapı $1,28 \mu\text{m}$ iken ortalama por çapı $1,19 \mu\text{m}$ 'dir. PSU nanofiber membranının por dağılımı ise Şekil 4.11'de verilmiştir. Membranların temas açısı $120,92^{\circ} \pm 0,62^{\circ}$ olarak bulunmuştur. Isıtılma sonrası nanofiber membranının ısıtılmadan önceki haline göre daha hidrofilik olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10 : Isıl işleme tabi tutulmuş polisülfon nanofiber membran.

Çizelge 4.8 : Isıtma işlemi uygulanmış PSU nanofiber membranının por analiz değerleri.

En küçük por çapı	1,05 µm
En büyük por çapı	1,28 µm
Ortalama por çapı	1,19 µm

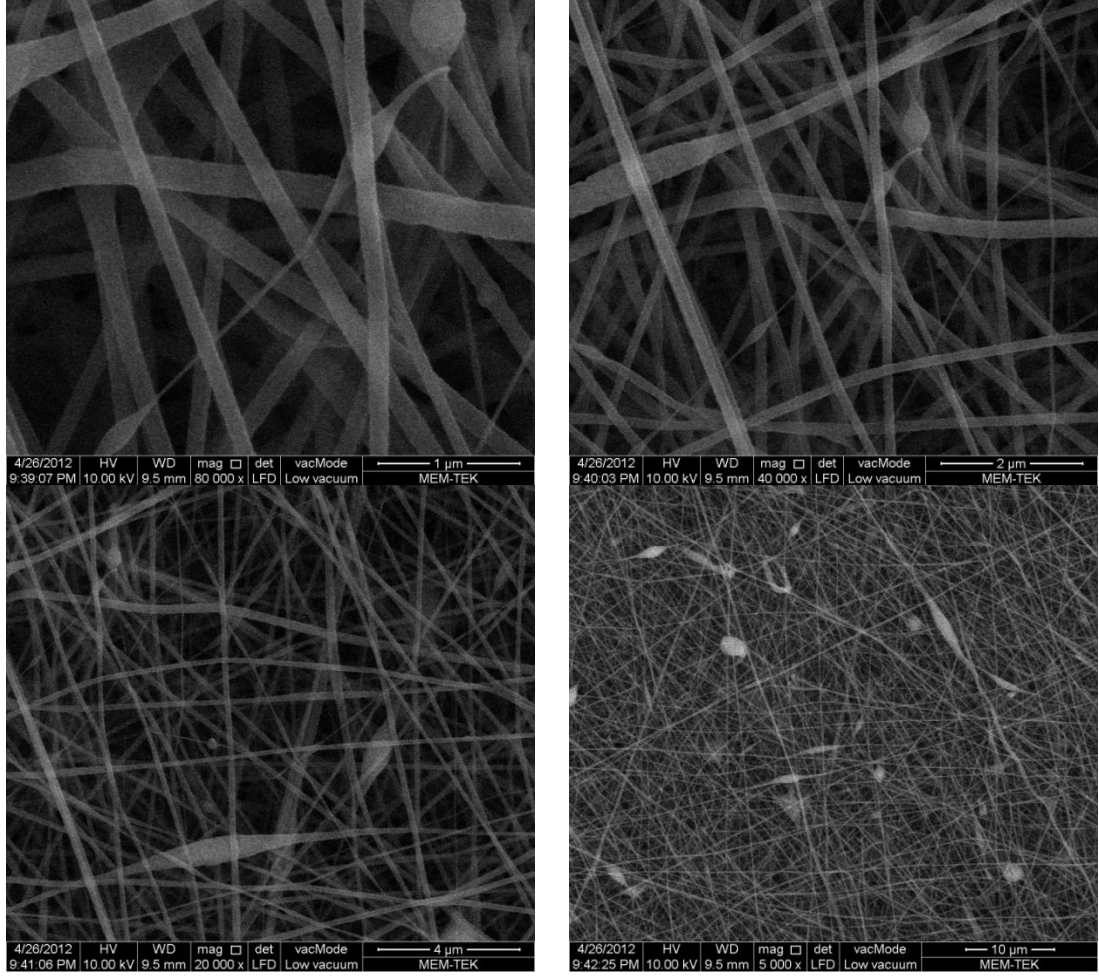


Şekil 4.11 : Isıl işleme tabi tutulmuş PSU nanofiber membranının por çapı dağılımı.

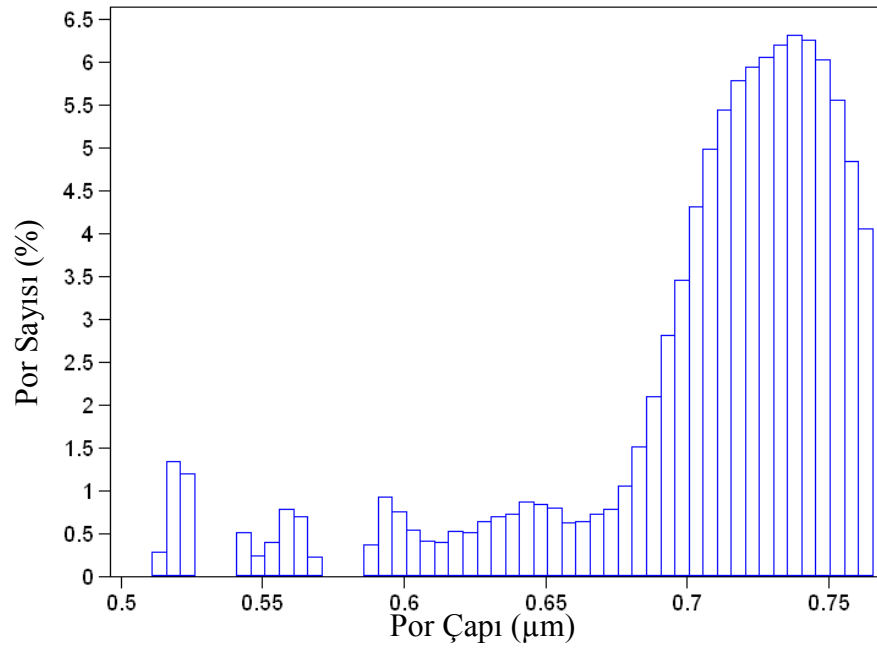
PAN ile oluşturulmuş nanofiber membranda aynı ısıl işleme tabi tutulmuştur. PAN nanofiber membranların ısıl işleminden sonraki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Beklendiği üzere belirgin bir değişiklik olmamıştır. Fiberler ısıtılmadan önceki halleri gibi görülmektedir. Polisülfondaki gibi herhangi bir kıvrımlaşma yoktur. PAN nanofiber membranların ısıtıldıktan sonraki por analizi Çizelge 4.9’da verilmiştir. En küçük por çapı 0,641 μm , en büyük por çapı 0,762 μm ve ortalama por çapı 0,731 μm olarak ölçülmüştür. Bu analize bağlı por dağılımı Şekil 4.13’de verilmiştir. Temas açısı $30,48^\circ \pm 18,06^\circ$ olarak ölçülmüştür. PAN nanofiber membran ısıl işlem sonunda, önceki haline göre biraz daha hidrofilikleşmiştir.

Çizelge 4.9 : Isıtma işlemi uygulanmış PAN nanofiber membranların por analizi.

En küçük por çapı	0,641 μm
En büyük por çapı	0,762 μm
Ortalama por çapı	0,731 μm



Şekil 4.12 : Isıtma işleminden sonra PAN nanofiber membranının SEM görünümü.

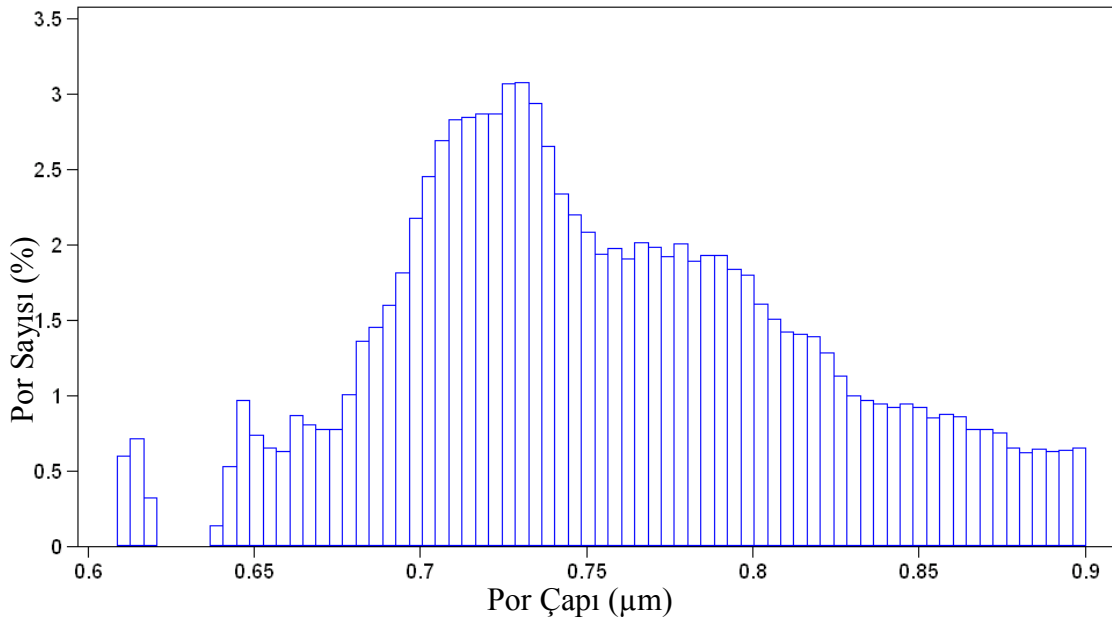


Şekil 4.13 : PAN nanofiber membranının ısıtma işleminden sonra por dağılımı.

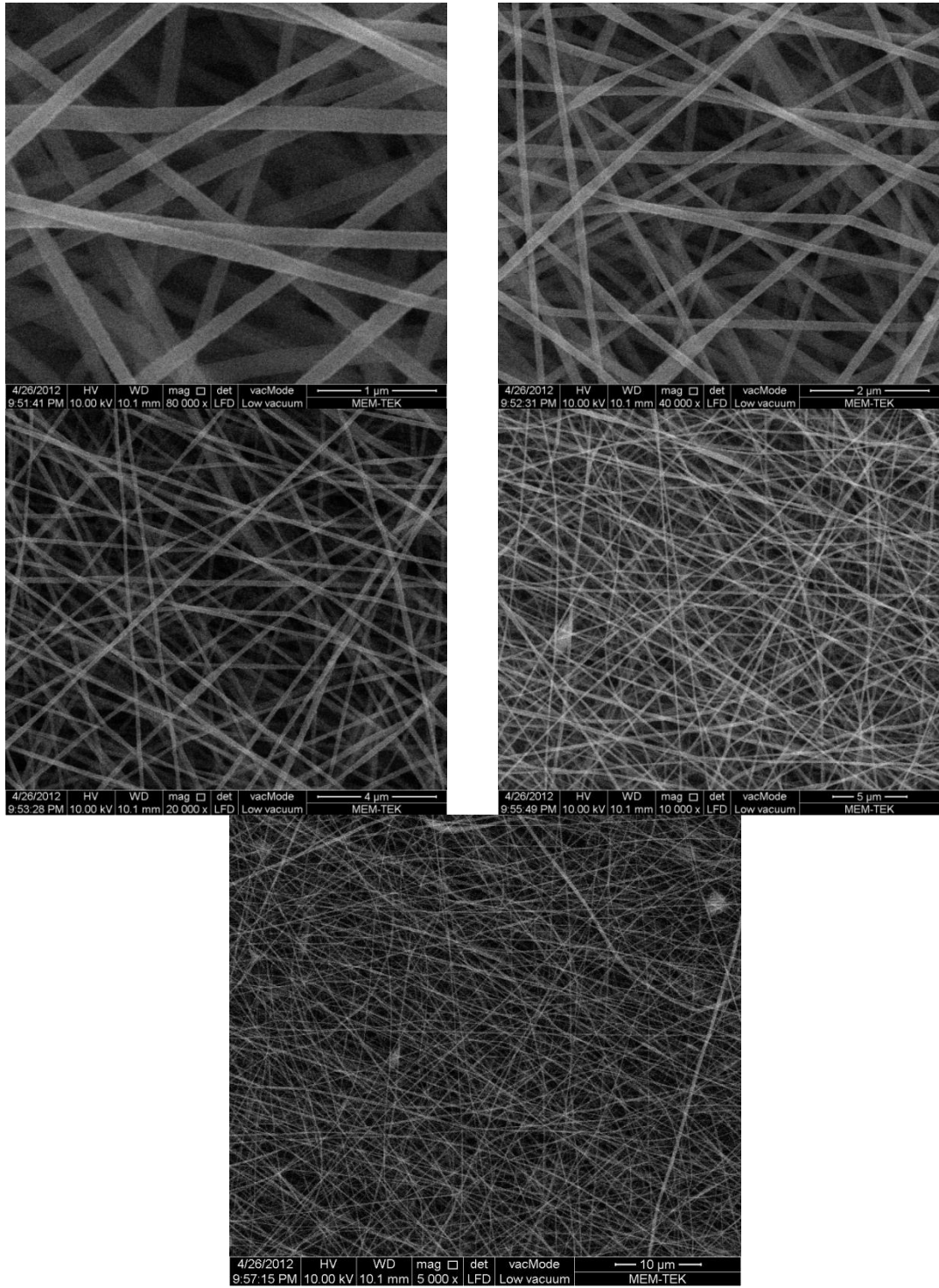
SNFM-1'in ısıtılma işlemi tabi tutulduktan sonraki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 4.15'de verilmiştir. Görüldüğü üzere fiberlerde herhangi bir şekilsel bozukluk yoktur. Por çapı analiz değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Isıl işlem por çaplarında büyük bir değişikliğe yol açmamıştır. En küçük por çapı 0,677 μm , en büyük por çapı 0,897 μm iken ortalama por çapı 0,78 μm 'dir. Bu membrana ait porların yüzde dağılımı ise Şekil 4.14'te verilmiştir. Temas açısı değerleri $126,28^\circ \pm 0,16^\circ$ çıkmıştır. Isıtma işleminin SNFM-1'i çok az daha hidrofobik yaptığı görülmektedir. Bundan sonra ısıtma işlemi görmüş ve simultane elektrospinning işlemi ile üretilmiş nanofiber membrana SNFM-2 denilecektir.

Çizelge 4.10 : Por çapı analiz değerleri.

En küçük por çapı	0,677 μm
En büyük por çapı	0,897 μm
Ortalama por çapı	0,78 μm



Şekil 4.14 : SNFM-2'nin ısıtılma işleminden sonraki por dağılımı.



Şekil 4.15 : SNFM-1 membranının ısıtma işleminden sonraki SEM görüntüsü.

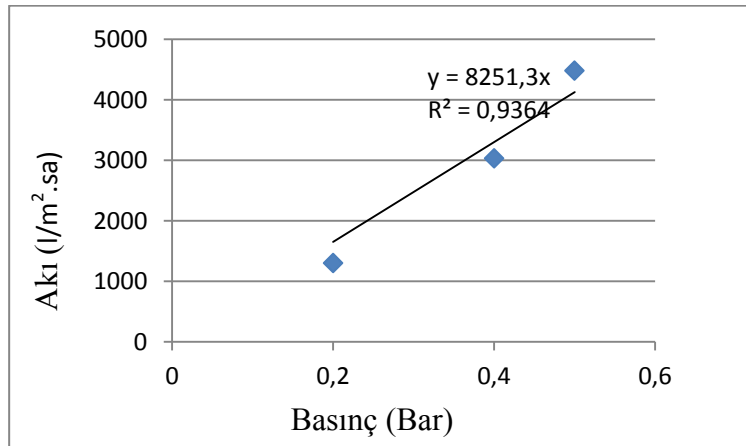
4.2 Üretilen Nanofiber Membranların Filtrasyon Performansları

4.2.1 Membranların geçirgenlik değerlerinin hesaplanması

SNFM-1 için 3 farklı basınçta ölçülen akı miktarları Çizelge 4.11’de verilmiştir. Bu akı miktarları Şekil 4.16’daki gibi grafiğe yerleştirildiğinde buradan geçirgenliğe ulaşılabilmektedir. Geçirgenlik membranın birim alandan, birim basınçta ve birim sürede geçirdiği süzüntü miktarını vermektedir. SNFM-1 için $8,25 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{sa}.\text{bar}$ geçirgenlik değeri bulunmuştur. Bu değer ticari membranlara göre oldukça yüksek bir değerdir.

Çizelge 4.11 : SNFM-1 için farklı basınçlarda elde edilen akı değerleri.

Basınç	J (akı)
0,2 Bar	1302,493 l/m ² .sa
0,4 Bar	3028,532 l/m ² .sa
0,5 Bar	4482,329 l/m ² .sa

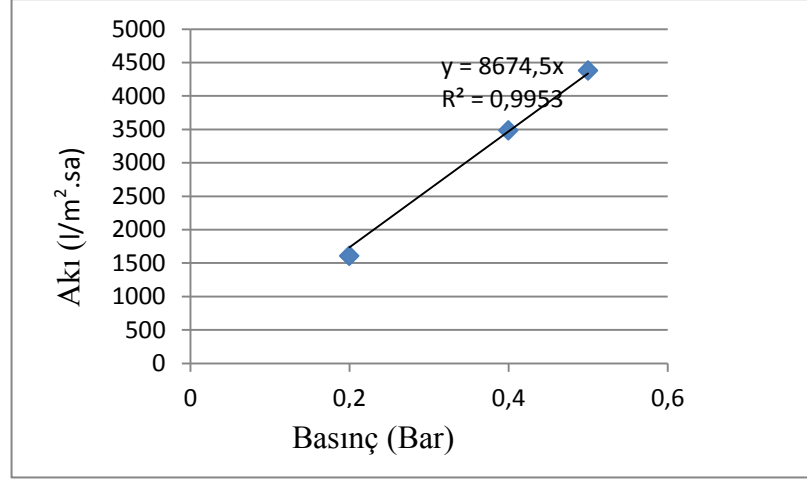


Şekil 4.16 : SNFM-1 için basınç-akı grafiği.

SNFM-2 için 3 farklı basınçta ölçülen akı miktarları Çizelge 12’de verilmiştir. Bu akı miktarları Şekil 4.17’deki gibi grafiğe yerleştirilerek buradan geçirgenliğe ulaşılmıştır. SNFM-2 için $8,68 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{sa}.\text{bar}$ geçirgenlik değeri bulunmuştur.

Çizelge 4.12 : SNFM-2 için farklı basınçlarda elde edilen akı değerleri.

Basınç	J (akı)
0,2 Bar	1605,051 l/m ² .sa
0,4 Bar	3483,992 l/m ² .sa
0,5 Bar	4377,842 l/m ² .sa

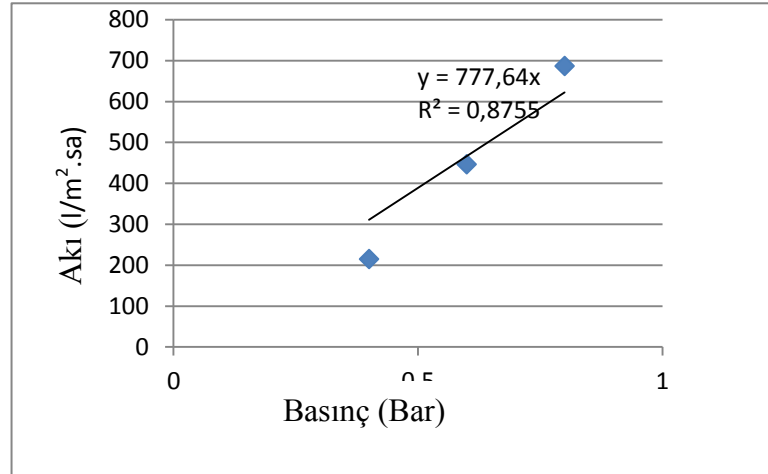


Şekil 4.17 : SNFM-2 için basınç-akı grafiği.

MV020 membranı için 3 farklı basınçta ölçülen akı miktarları Çizelge 4.13’de verilmiştir. Bu akı miktarlarının Şekil 4.18’deki gibi grafiğe yerleştirilmesiyle 0,78 m³/m².sa.bar gibi bir geçirgenlik değeri bulunmuştur. Akının SNFM-1 ve SNFM-2’ye göre daha düşük çıkmasının sebebinin daha düşük por çapı ve daha düşük porozitenin olduğu düşünülmektedir..

Çizelge 4.13 : MV020 için farklı basınçlarda elde edilen akı değerleri.

Basınç	J (akı)
0,4 Bar	214,40 l/m ² .sa
0,6 Bar	445,90 l/m ² .sa
0,8 Bar	685,96 l/m ² .sa

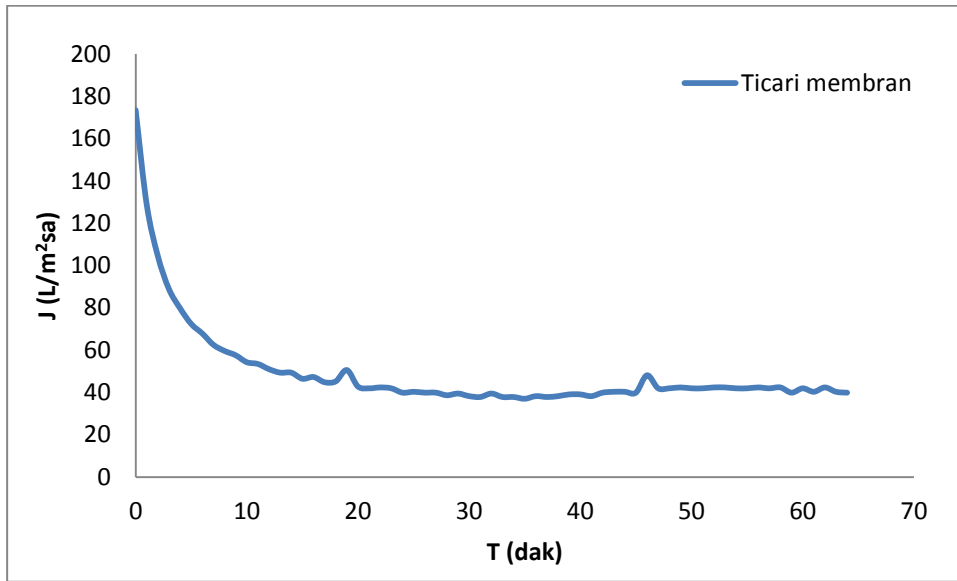


Şekil 4.18 : MV020 için basınç-akı grafiği.

4.2.2 Aktif çamur filtrasyon deneyi sonuçları

4.2.2.1 Akı değişimi

Şekil 4.19’da ilk olarak MV020 membranında 0,2 bar basınç altında gerçekleştirilmiş olan aktif çamur filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği verilmiştir. Grafikten görülebileceği gibi, filtrasyonun başında akıda hızlı bir düşüş olmuştur. Filtrasyonun 20.dakikasından sonra akı değeri sabitlenmiştir. Bu deneydeki denge akısı $41 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak hesaplanmıştır.



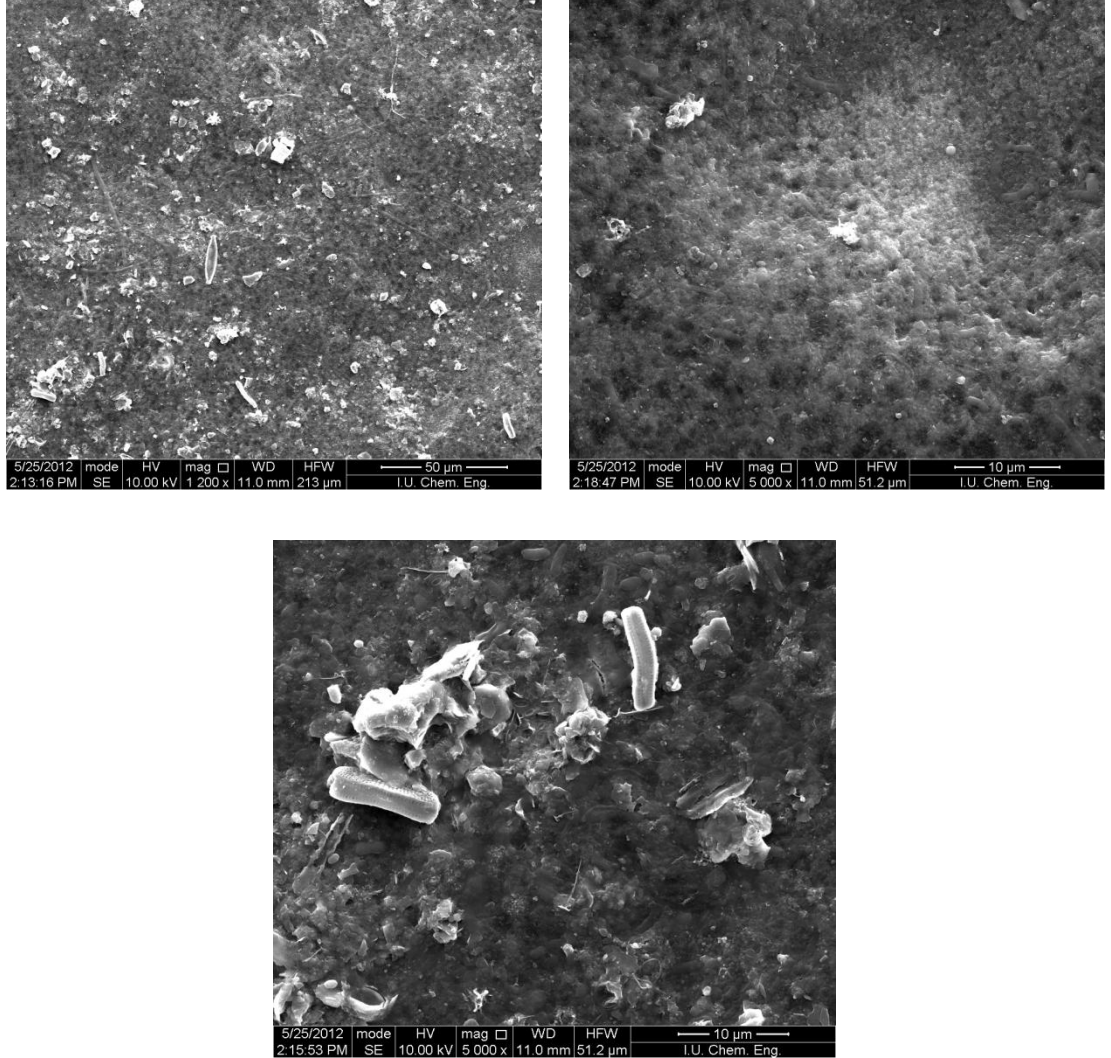
Şekil 4.19 : MV020 membranında aktif çamur filtrasyonu akı-zaman grafiği.

Şekil 4.20’de MV020 membranının aktif çamur filtrasyonundan sonraki görüntüsü verilmiştir. Gözle gözlemlenen herhangi bir çamur birikmesi ve kek tabakası yoktur.



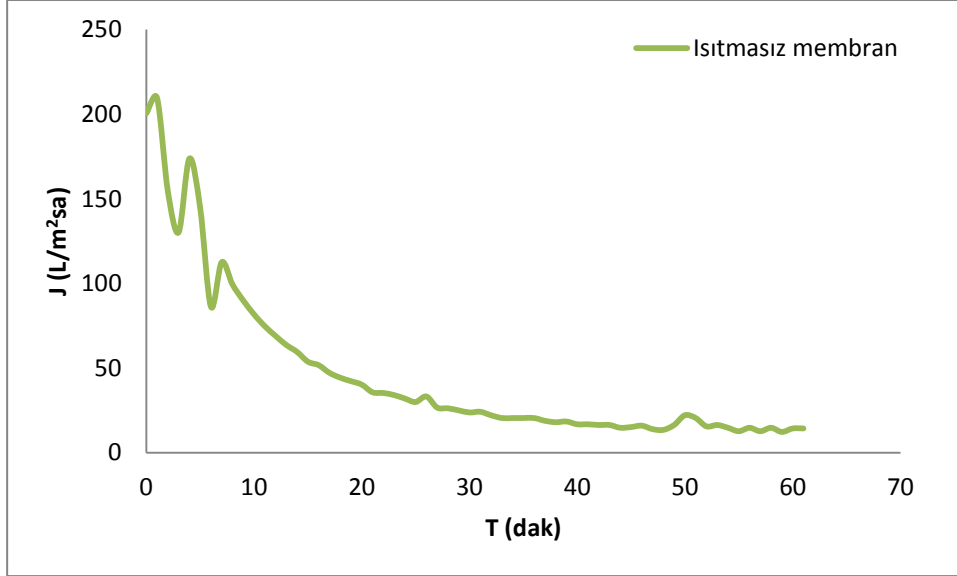
Şekil 4.20 : MV020 membranının aktif çamur filtrasyonu sonrası görüntüsü.

Şekil 4.21’de MV020 membranının filtrasyon sonrası çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüleri bulunmaktadır. Membranın yüzeyinin çok ince bir film tabakası ile kaplandığı görülmektedir.



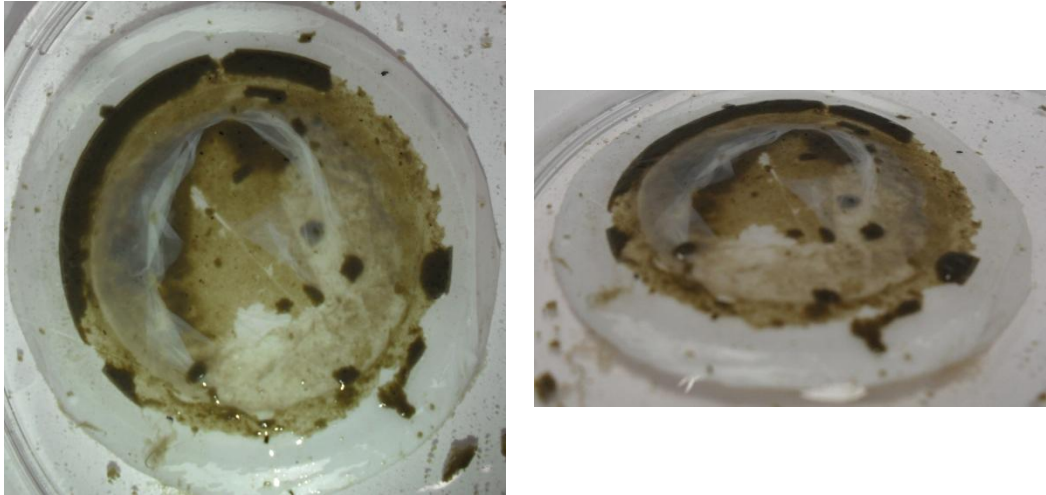
Şekil 4.21 : MV020 membranının aktif çamur filtrasyonu sonrası SEM görüntüsü.

Şeki 4.22’de SNFM-1’de gerçekleştirilmiş aktif çamur filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği verilmiştir. Filtrasyonun başındaki akı azalması diğer membranlara göre daha yavaş olmuştur. Filtrasyonun 40.dakikasından sonra akı değeri sabitlenmiştir. Bu deneydeki denge akısı $15 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak hesaplanmıştır.



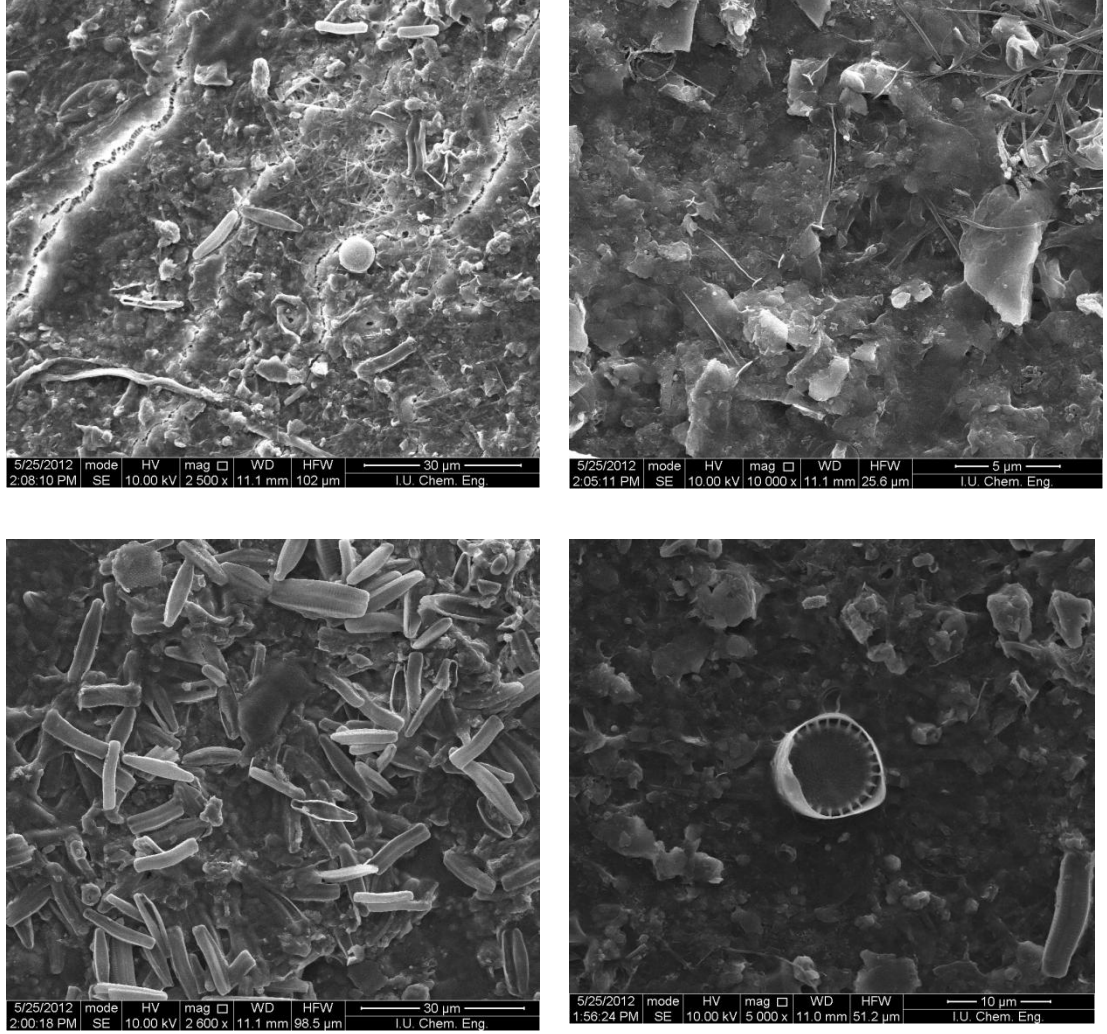
Şekil 4.22 : SNFM-1 ile gerçekleştirilmiş aktif çamur filtrasyonunun akı-zaman grafiği.

Şekil 4.23’de görüleceği üzere aktif çamur filtrasyonunda SNFM-1 membranlar mekanik dayanıklılık gösterememişlerdir. Çamur parçacıkları lifler arasına girmiş, lifleri şişirmiş ve parçalamıştır. Membran geri dönüşsüz olarak zarar görmüştür.



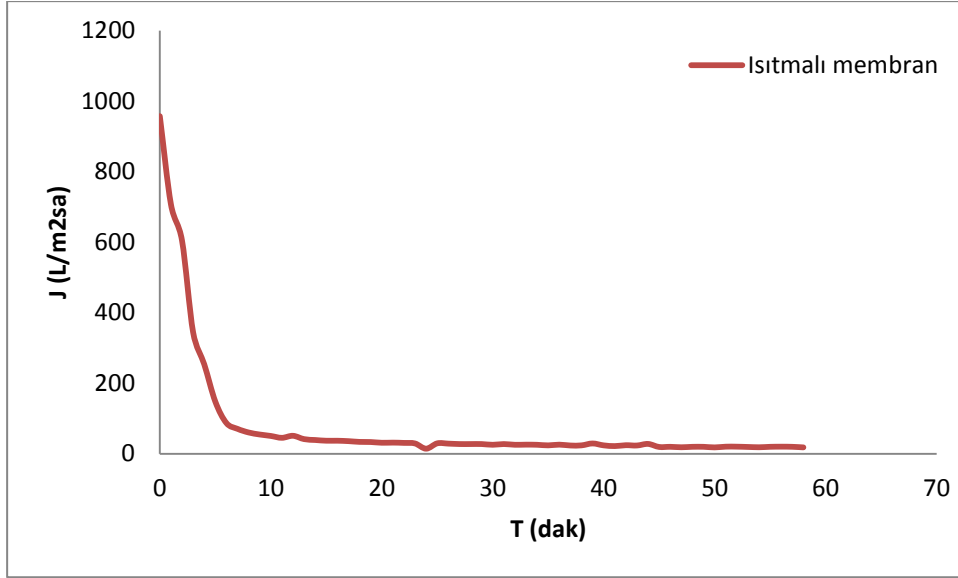
Şekil 4.23 : Isıtmasız simultane nanofiber membranın aktif çamur filtrasyonu sonrası görüntüsü.

Şekil 4.24’de SNFM-1’in filtrasyon sonrası çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüleri bulunmaktadır. Görüntülerden anlaşılaçağı üzere fiberlerin yüzeyi tamamen kaplanmıştır. Fiberlerin arasının dolduğı, membranların geri dönüşsüz olarak tıkanma sebebinin yüzeyde ve fiberlerin arasında oluşa bu katı madde tabakası olduğı düşünölmektedir.



Şekil 4.24 : SNFM-1 membranının aktif çamur filtrasyonu sonrası SEM görüntüsü.

Şekil 4.25’de SNFM-2 membranında gerçekleştirilmiş aktif çamur filtrasyonuna ait akı-zaman grafiğı verilmiştir. Filtrasyonun başındaki akı azalması ticari membrana göre çok daha fazla olmuştur. Filtrasyonun 10.dakikasından sonra akı değeri sabitlenmiştir. Bu deneydeki denge akısı $20 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak hesaplanmıştır.



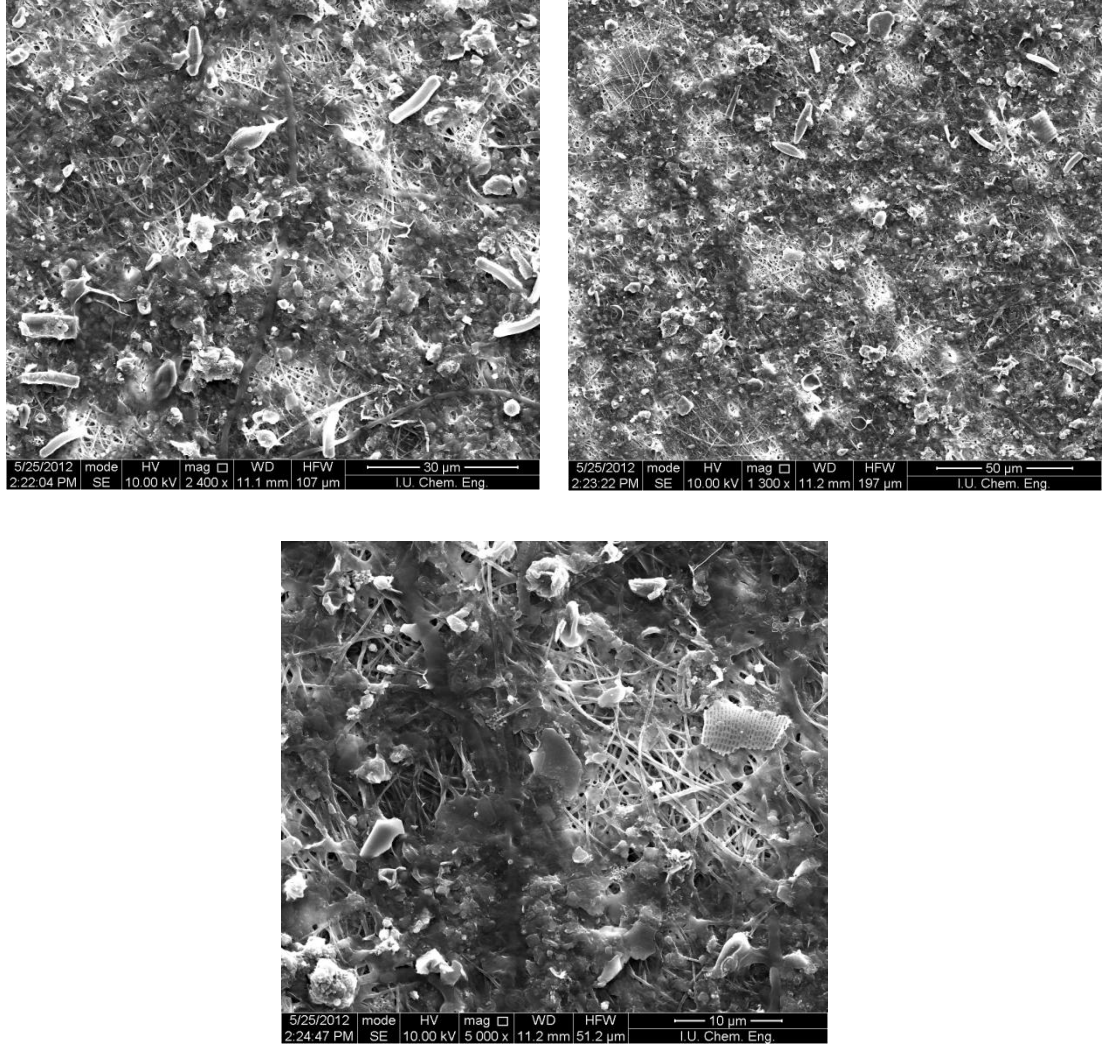
Şekil 4.25 : SNFM-2 membranıyla gerçekleştirilmiş aktif çamur filtrasyonunun akı-zaman grafiği.

Şekil 4.26’da görüleceği üzere ısıtma iyileştirmesi nanofiber yapının mekanik dayanıklılığını arttırmış ve nanofiber membranın aktif çamura karşı daha dayanıklı olmasını sağlamıştır. SNFM-1 membranında nanofiber yapı şişip dağılırken ısıtma ile iyileştirme sonrası herhangi bir dağılma veya şişme gözlemlenmemiştir. Bu durum nanofiber membranda ısıtma ile arzulanan mekanik dayanıklılığın başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.26 : SNFM-2 membranının aktif çamur filtrasyonu sonrası görüntüsü.

Şekil 4.27’de ise SNFM-2 membranının filtrasyon sonrası çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüleri bulunmaktadır. Fiberlerin yüzeyi kısmen kaplanmıştır. SNFM-1membranına göre daha iyi bir durumdadır.



Şekil 4.27 : SNFM-2 membranının aktif çamur filtrasyonu sonrası SEM görüntüsü.

Aktif çamur filtrasyonu sonucu elde edilen süzüntü sularının kalitesi tüm membranlar için karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.14’te verilmiştir. Süzülen aktif çamur süspansiyonunun girişte askıda katı madde değeri 3795 mg/l iken çıkışta ölçüm aralığının altına düşmüştür. Bu çok iyi bir askıda katı madde giderimi sağlandığını göstermektedir. Yani nanofiber membranlar membran biyoreaktör sistemlerinde MV020 membranlarının sağladığı askıda katı madde giderme şartlarını sağlayabilirler. Ayrıca çıkış KOİ değerleri karşılaştırılmıştır. Atıksu arıtma sistemlerinde KOİ giderimini sağlayan aktif çamurda bulunan mikrobiyal

hücrelerdir. Burada membran bioreaktörlerde kullanılan MV020 membranının ulaştığı şartların sağlanıp sağlanamayacağı kontrol edilmiştir ve 3 membranda birbirine çok yakın sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.14 : Aktif çamur filtrasyonu süzöntü sularının karşılaştırılması.

Parametre/Membran	Giriş	MV020	SNFM-1	SNFM-2
Askıda Katı Madde	3795 mg/l	Ölçüm aralığının altında	Ölçüm aralığının altında	Ölçüm aralığının altında
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	41 mg/l*	42 mg/l	43 mg/l	41 mg/l

* Aktif çamur süspansiyonu 0,45 µm'lik filtreden süzöldükten sonra ölçüm yapılmıştır

Membranların aktif çamur filtrasyonunun ardından elde edilmiş akı değerleri ve hesaplanmış olan akı azalma oranları (AAO) Çizelge 4.15'de verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi MV020 membranının denge akı değerleri üretilen membranların akı değerlerinden yüksek çıkmıştır. AAO değeri ise ticari membranda diğer membranlara göre daha düşük olmuştur. Bu değerler MV020 membranının aktif çamur filtrasyonunda daha iyi performans sergilediğini göstermektedir. Bunun nedeni, üretilen membranların gözenek çaplarının ticari membrana göre daha yüksek olması ve aktif çamurda bulunan katı maddelerin, biyolojik materyallerin nanofiberler arasına girerek membran kirlenmesine sebep olmasıdır. Nanofiber yapı içerisinde katı madde tutulması gerçekleştiği düşünülmektedir. Yani nanofiber membranlar aynı zamanda birer derin filtre olarakta çalışmaktadırlar.

Çizelge 4.15 : Aktif çamur filtrasyonu sonundaki akı ve AAO değerleri.

Membran türü	J_t (L/m ² sa)	AAO (%)
MV020	41	74
SNFM-2	20	99
SNFM-1	15	99

Membranların aktif çamur filtrasyonlarından sonra membran yüzeyleri fiziksel olarak temizlenmiş ardından tekrar distile su filtrasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu

deneyin sonunda hesaplanmış destile su akısı (J_1), ilk hesaplanan destile su akısı (J_0) ve akı geri kazanım oranları (AGO) Çizelge 4.16'da verilmiştir. Burada üretilen membranların ilk destile su akı değerlerinin MV020 membranına göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla fiziksel temizleme sonrası akı geri kazanım oranları üretilen membranlarda MV020 membranına göre çok daha düşük olmuştur. Bu sonuçlarda üretilen membranların yüzeylerinde ve gözeneklerinde aktif çamurdan kaynaklanan kirlenmelerin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.16 : Aktif çamur filtrasyonundaki destile su akıları ve AGO değeri*.

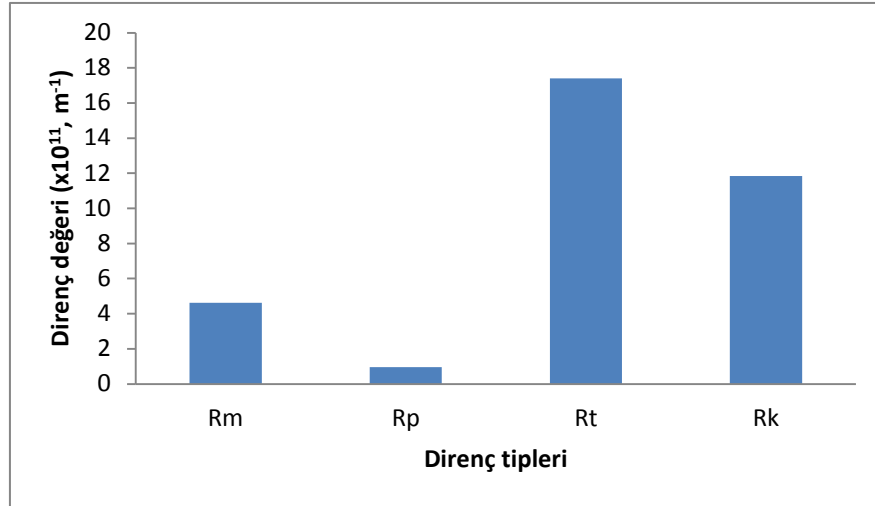
Membran türü	J_0 (L/m ² sa)	J_1 (L/m ² sa)	AGO (%)
MV020	156	129	83
SNFM-2	1605	43	3
SNFM-1	1302	59	5

*(0,2 bar basınç değerinde)

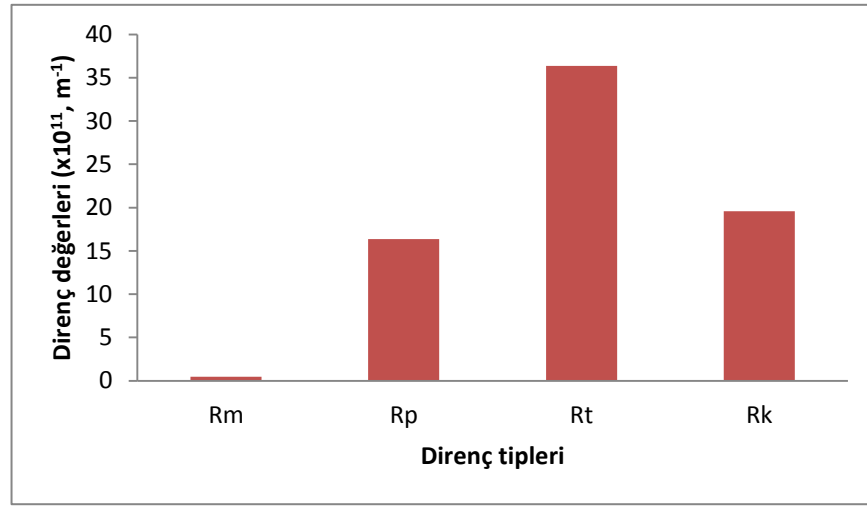
4.2.2.2 Direnç değerleri

Aktif çamur filtrasyonunda hesaplanan akı değerlerinin direnç modellerine uygulanması ile hesaplanan toplam, membran, kek ve gözenek direnç değerleri grafiksel olarak Şekil 4.28'de verilmiştir. MV020 membranında membran direnci üretilen nanofiber membranlara göre çok yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni ticari membranların daha düşük poroziteye sahip olmasıdır. Laboratuarda üretilen membranlarda ise membran direnci biraz daha düşük çıkmaktadır. Membranların toplam direnç içerisindeki, kek ve gözenek dirençlerinin dağılımlarına bakıldığında MV020 membranında kek direncinin gözenek direncine göre yüksek olduğu, üretilen membranlarda ise özellikle ısıtmalı membranda gözenek ve kek direncinin değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. SNFM-1 membranında gözenek direnci kek direncine göre biraz daha düşük çıkmıştır.

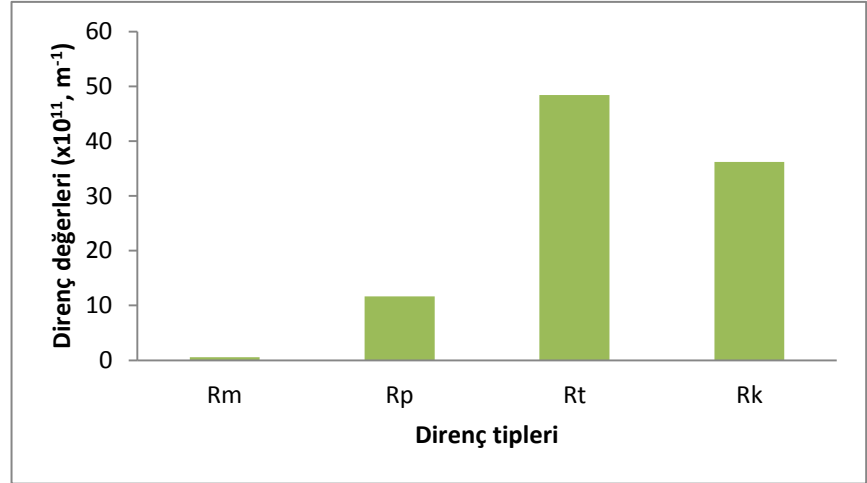
(a)



(b)



(c)

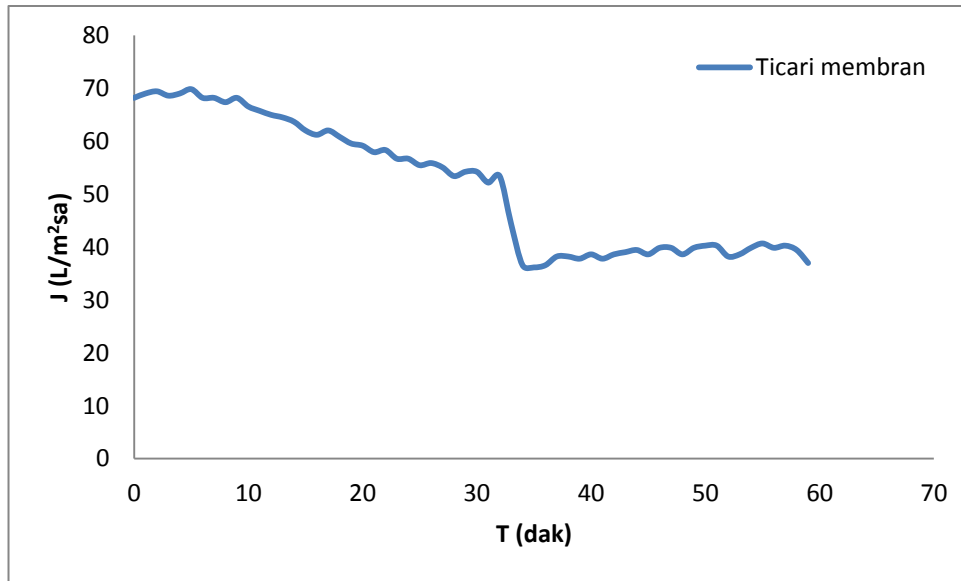


Şekil 4.28 : Membranların direnç değerleri (a) Ticari membran (b) Isıtmalı membran (c) Isıtmasız membran.

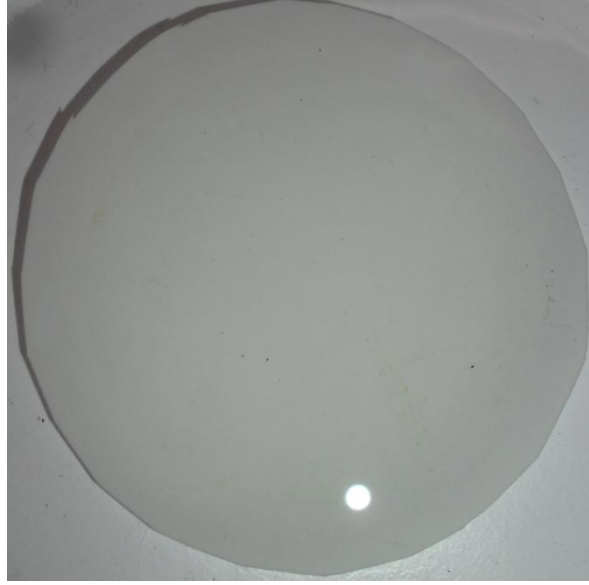
4.2.3 Göl suyu filtrasyonu sonuçları

4.2.3.1 Akı değişimi

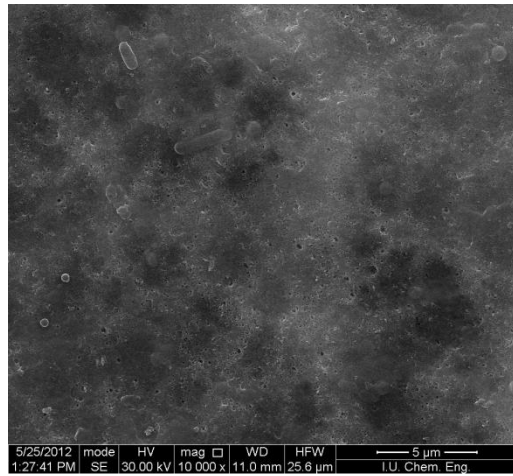
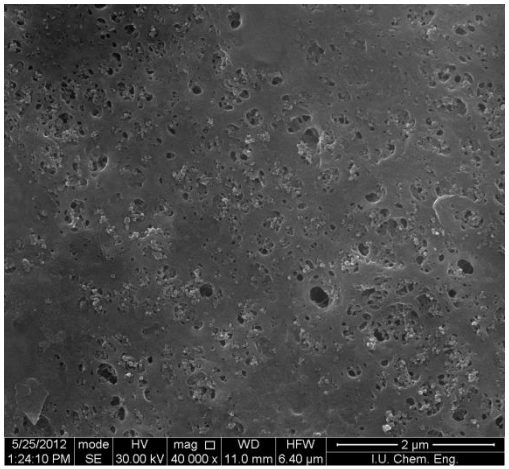
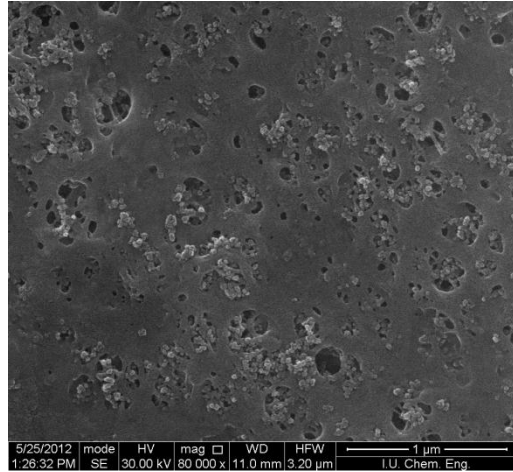
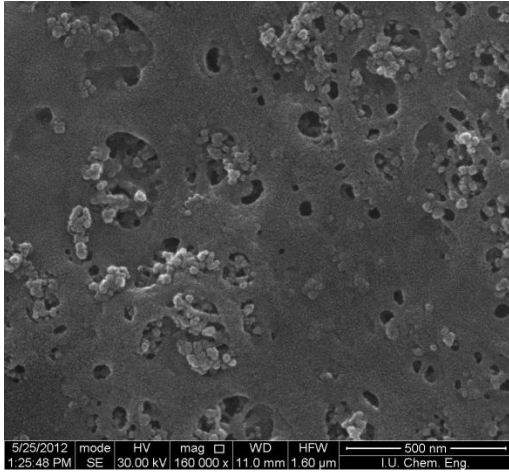
Şekil 4.29’da MV020 membranında gerçekleştirilmiş olan göl suyu filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği verilmiştir. Grafikten görülebileceği gibi, aktif çamur filtrasyonunun başında görülen akıdaki hızlı düşüş burada görülmemiştir. Filtrasyonun 35. dakikasından sonra akı değeri sabitlenmiştir. Bu deneydeki denge akısı 39 L/m²sa olarak hesaplanmıştır. Aktif çamur filtrasyonunda hesaplanan akı değerine (41 L/m²sa) yakın çıkmıştır. Şekil 4.30’de membranın filtrasyon sonrası çekilmiş resmi görülmektedir. Şekil 4.31’de ise filtrasyon sonrası çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüleri yer almaktadır. Membran filtre yüzeyinde herhangi bir tabaka oluşumuna rastlanmamıştır. Porlar etrafında bazı ufak partüküllerin biriktiği görülmektedir.



Şekil 4.29 : Ticari membranla gerçekleştirilmiş göl suyu filtrasyonunun akı-zaman grafiği.

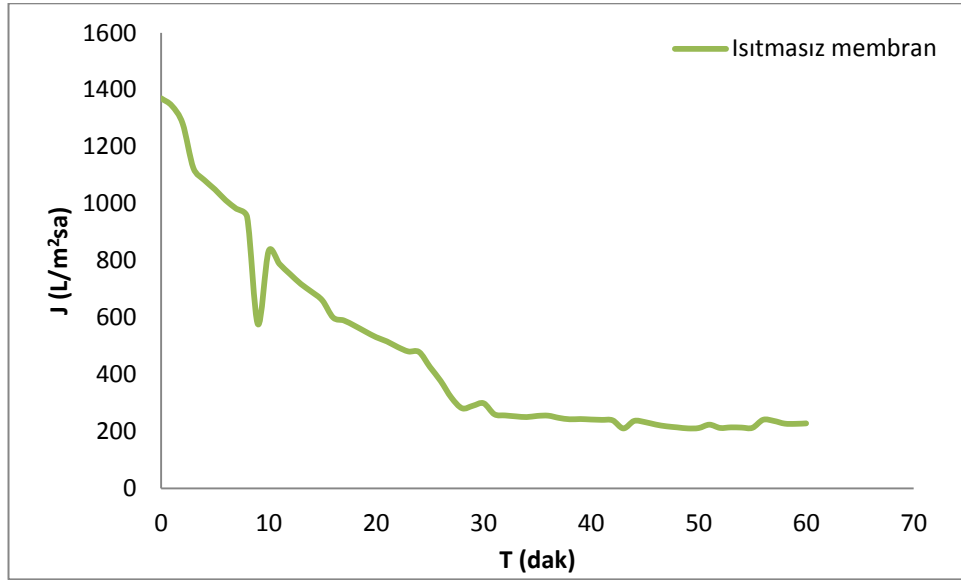


Şekil 4.30 : Ticari membranin göl suyu filtrasyonu sonrası görüntüsü.

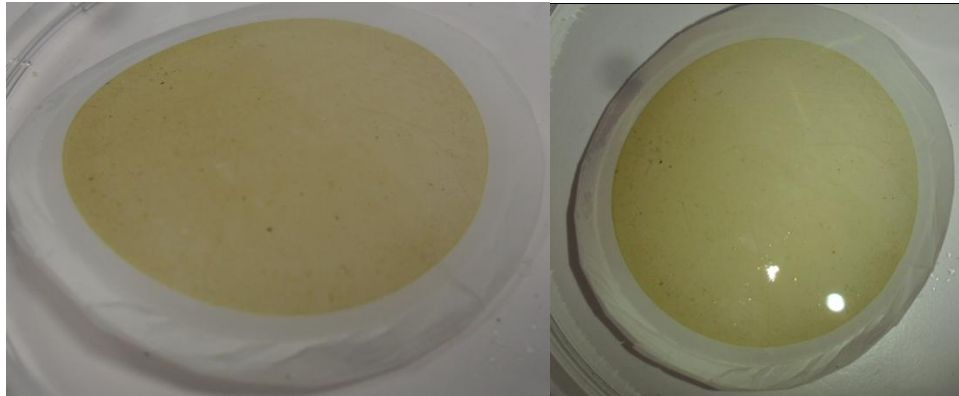


Şekil 4.31 : Ticari membranin göl suyu filtrasyonu sonrası SEM görüntüsü.

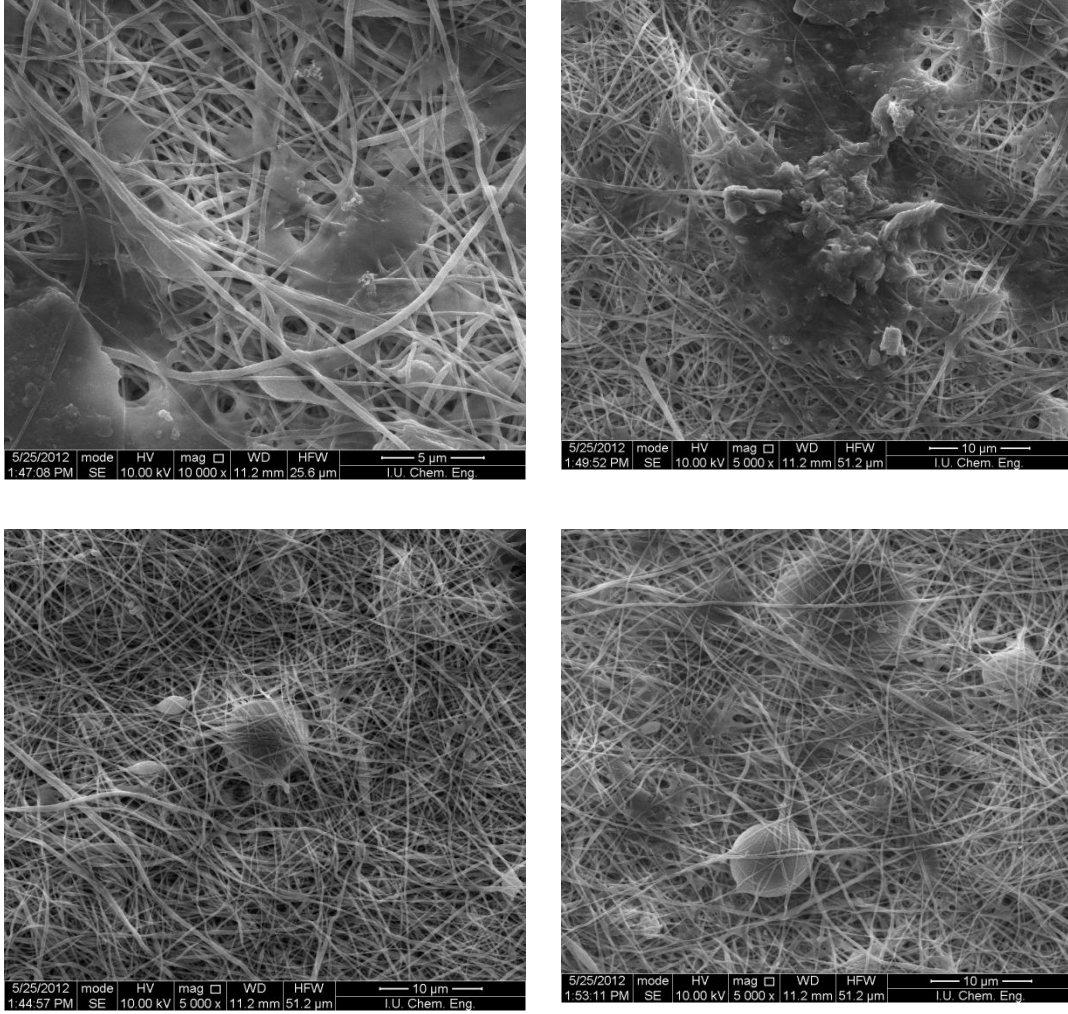
Şekil 4.32’de SNFM-1 membranında gerçekleştirilmiş göl suyu filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği verilmiştir. Filtrasyonun 30. dakikasından sonra akı değeri sabitlenmiştir. Bu deneydeki denge akısı $222 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak hesaplanmıştır. Aktif çamur filtrasyonuna göre çok daha yüksek akı değeri elde edilmiştir. Şekil 4.33’de SNFM-1 membranının filtrasyon sonrası çekilmiş görüntüsü görülmektedir. Bu resimde görüleceği üzere göl içerisindeki askıda katı maddeler nanofiber tarafından tutulmuştur. Şekil 4.34’da verilen taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde fiberlerin arasına doluşan maddeler göze çarpmaktadır. Bunların sudaki tuzlar ve katı maddeler oldukları düşünülmektedir. Bu maddeler yer yer fiberlerin üzerini kaplarken fiberlerin arasınada doldukları gözlemlenmektedir.



Şekil 4.32 : SNFM-1 membranıyla gerçekleştirilmiş göl suyu filtrasyonunun akı-zaman grafiği.

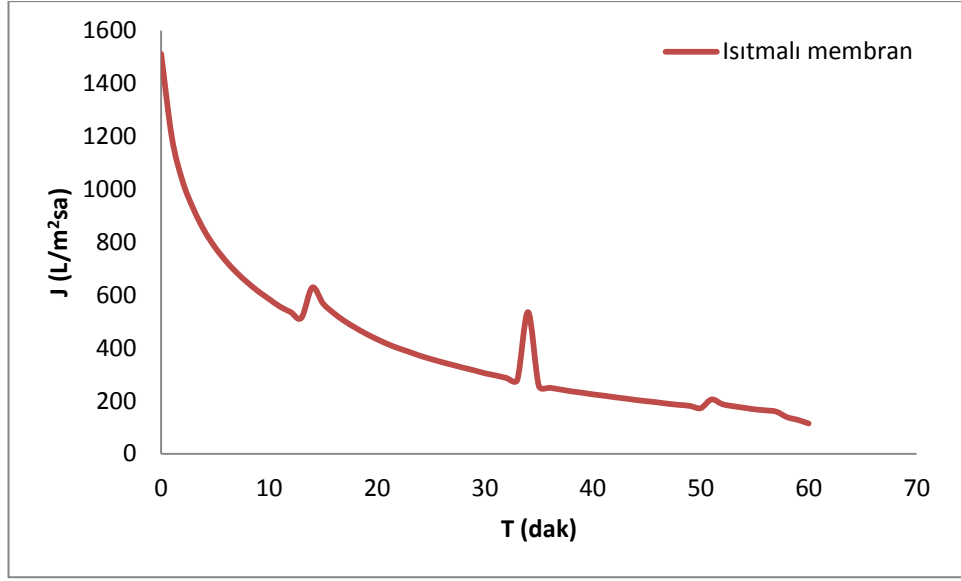


Şekil 4.33 : SNFM-1 membranının göl suyu filtrasyonu sonrası görüntüsü.

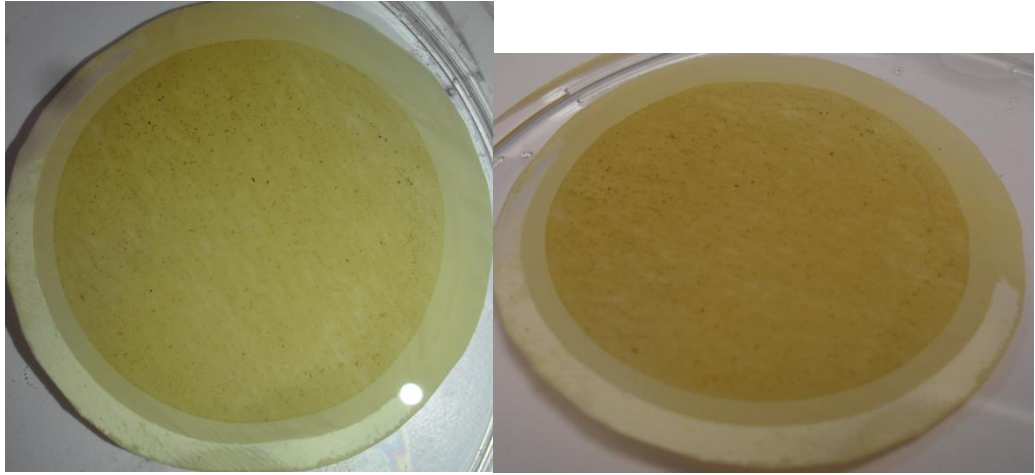


Şekil 4.34 : SNFM-1 membranının göl suyu filtrasyonu sonrası SEM görüntüsü.

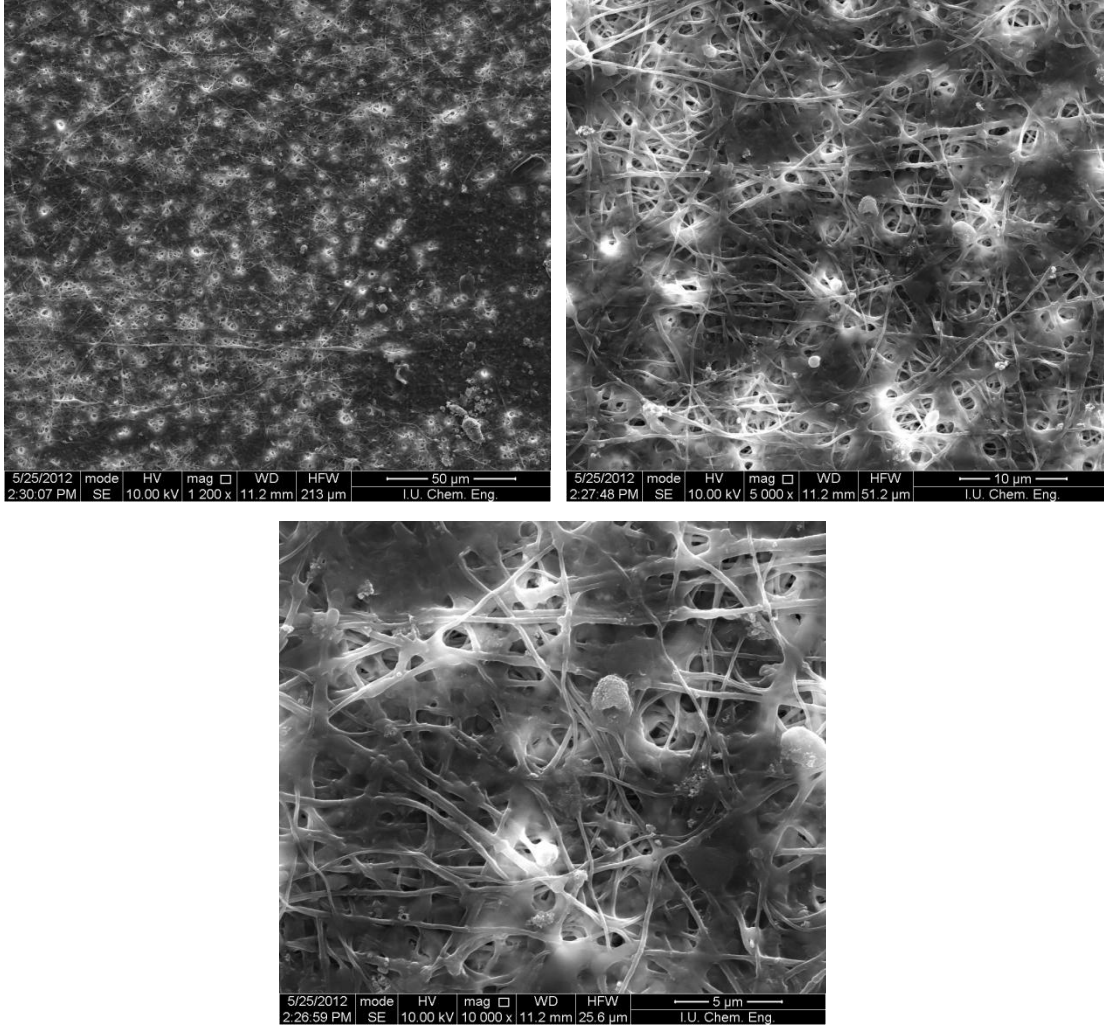
Şekil 4.35’de SNFM-2 ile gerçekleştirilmiş göl suyu filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği verilmiştir. Filtrasyonun başındaki akı azalması MV020 membranına göre çok daha fazla olmuştur. Bu deneydeki denge akısı $146 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak hesaplanmıştır. Aktif çamur filtrasyonuna göre yüksek performans göstermiştir. Akı değeri göl suyu filtrasyonu için MV020 membranından yüksek iken SNFM-1 membranından düşüktür. Şekil 4.36’da SNFM-2’nin göl suyu filtrasyonu sonrası çekilmiş resmi görülmektedir. SNFM-1 ile benzer gözlemler yapılmıştır. SNFM-2 üzerinde göl suyu içerisinde tutulan maddeler belli olmaktadır. Şekil 4.37 incelendiğinde yüzeyde SNFM-1’e göre daha fazla madde tutunumu olduğu görülmektedir. Fiberlerin arası daha fazla dolmuştur.



Şekil 4.35 : Isıtma işlemi görmüş nanofiber membranla gerçekleştirilmiş göl suyu filtrasyonunun akı-zaman grafiği.



Şekil 4.36 : Isıtma işlemi görmüş simultane nanofiber membranın göl suyu filtrasyonu sonrası görüntüsü.



Şekil 4.37 : Isıtma işlemi görmüş simultane nanofiber membranın göl suyu filtrasyonu sonrası Sem görüntüsü

Göl suyu filtrasyonu sonucu elde edilen süzüntü sularının kalitesi tüm membranlar için karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.17’de verilmiştir. Süzülen göl suyunun girişte askıda katı madde değeri 6,25 mg/l iken çıkışta ölçüm aralığının altına düşmüştür. Bu çok iyi bir askıda katı madde giderimi sağlandığını göstermektedir. Bulanıklık değeri girişte 3,68 NTU iken çıkışta MV020 membranı için 0,49 NTU, SNFM-1 için 0,58 NTU ve SNFM-2 için 0,45 NTU ölçülmüştür. Bulanıklık değerinin SNFM-2 membranında en düşük çıkmasına daha stabil ve sert olan fiberlerinin sebep olduğu düşünülmektedir. Çünkü en yüksek değer SNFM-1 membranında ölçülmüştür. Bu örnek olan fiberlerin bazı partikülleri daha rahat geçirebildiğini göstermektedir. Fiberleri daha esnek olduğu için partiküller sıkışmadan karşıya geçebilmekte veya yüzey yıkamasıyla yüzeyden ve yüzeydeki nanoliflerin arasından kolayca ayrılabilir. Ancak SNFM-2’de durum böyle değildir. Isıtma ile sertleşen

fiberler arasına partikül girse bile SNFM-1'e göre daha az esneme göstereceği için bu partiküller olduğu yerde takılacaktır ve por çapının düşmesine sebep olacaktır. Bu düşen por çapıda daha iyi bir süzüntü alınmasına sebep olacaktır. Ancak daha sonrada görüleceği üzere denge akısının SNFM-1 membranına göre daha düşük çıkmasına sebep olacaktır. SNFM-1 ve SNFM-2'nin yüzeylerinin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında bahsedilen durum daha iyi anlaşılacaktır. SNFM-2'de yüzeydeki nanolifler arasında daha fazla madde tutunumu gözlemlenecektir. Toplam organik karbon giderimi MV020 membranında daha fazla olmuştur. Çünkü bütün numuneler ölçüm yapılabilmesi için 0,45 mikronluk filtreden süzölmüştür. 0,2 mikron por çapına sahip MV020 bu sebeple daha iyi giderme verimi sağlamıştır. Giriş TOK değeri ile nanofiber membranların çıkıştaki TOK değerleri aynı çıkmıştır. UV₂₅₄ değerleri ise birbirine yakın çıkmıştır. En iyi performans az bir farkla MV020 membranına aittir.

Çizelge 4.17 : Membranlardan süzölen suların kalitelerinin karşılaştırılması.

Parametre/Membran	Göl Suyu	MV020	SNFM-1	SNFM-2
Askıda Katı Madde	6,25 mg/l	Ölçüm aralığının altında	Ölçüm aralığının altında	Ölçüm aralığının altında
Bulanıklık	3,68 NTU	0,49 NTU	0,58 NTU	0,45 NTU
Toplam Organik Karbon	20,04	17,08	20,06	20,52
UV₂₅₄	0,133	0,071	0,076	0,075

Membranların göl suyu filtrasyonunun ardından elde edilen akı değerleri ve hesaplanan olan akı azalma oranları (AAO) Çizelge 4.18'de verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi bu deneyde üretilen membranların denge akı değerleri ticari membranın akı değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Membranların AAO değerleri de birbirlerine yakın çıkmıştır. Bu değerler üretilen membranların göl suyu filtrasyonunda ticari membrana göre daha iyi performans sergilediğini göstermektedir. Bunun nedeni, üretilen membranların gözenek çaplarının ticari

membrana göre yüksek olması ve nanofiber membranların gözenekliliğinin daha fazla olmasıdır.

Çizelge 4.18 : Göl suyu filtrasyonunda akı azalması oranı değerleri.

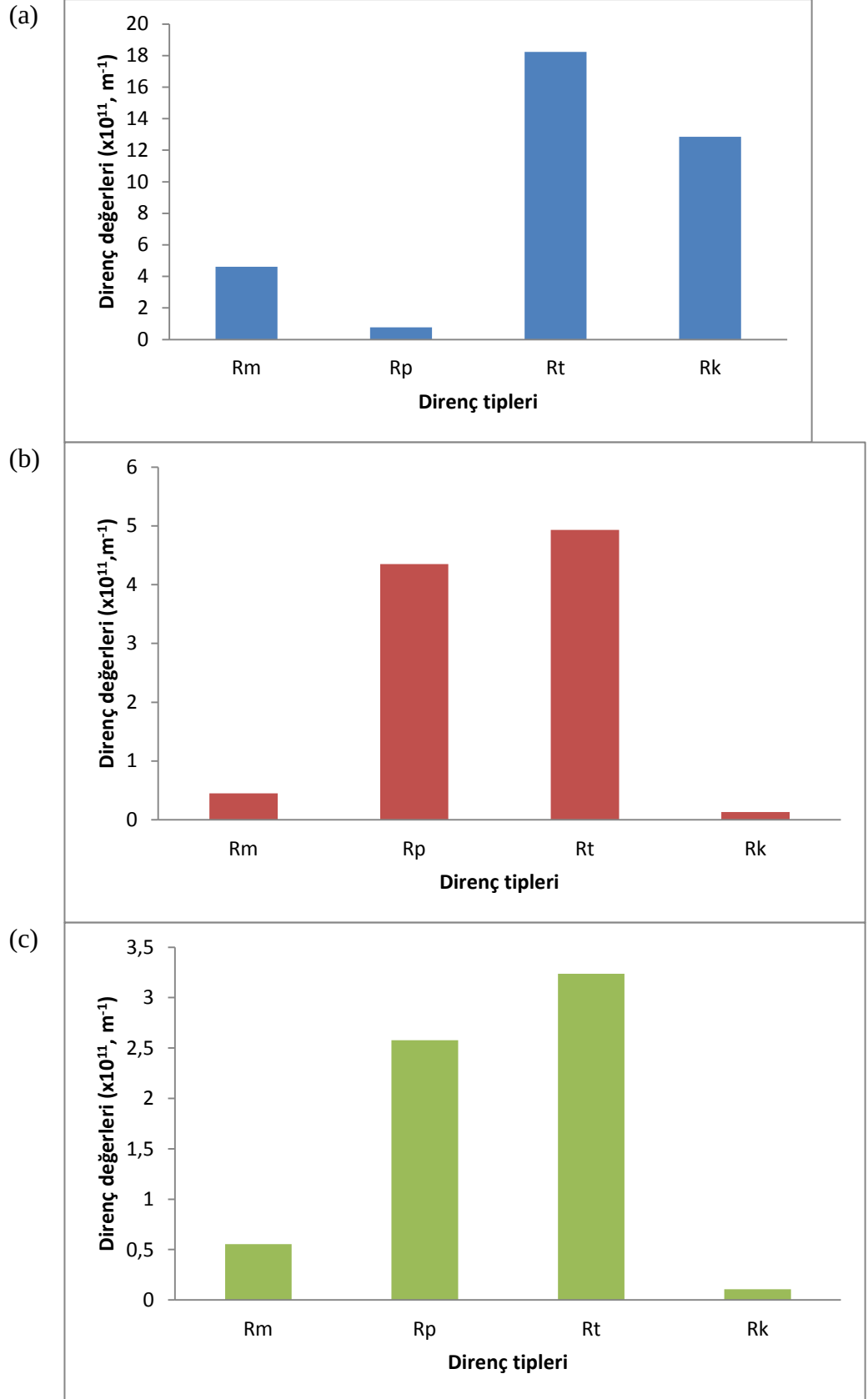
Membran türü	J_t (L/m ² sa)	AAO (%)
MV020	39	75
SNFM-2	146	91
SNFM-1	222	83

Membranların göl suyu filtrasyonlarından sonra membran yüzeyleri fiziksel olarak temizlenmiş ardından tekrar distile su filtrasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu deneyin sonunda hesaplanan destile su akısı (J_1), ilk hesaplanan destile su akısı (J_0) ve akı geri kazanım oranları (AGO) Çizelge 4.19’da verilmiştir. Burada da MV020 membranında fiziksel temizleme sonrası akı geri kazanım oranları üretilen membrana göre çok daha yüksek olmuştur. Fakat üretilen membranlarda AGO değerleri aktif çamur filtrasyonuna göre daha yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.19 : Göl suyu filtrasyonu sonrası destile su akıları ve AGO değerleri.

Membran türü	J_0 (L/m ² sa)	J_1 (L/m ² sa)	AGO (%)
MV020	156	134	86
SNFM-2	1605	150	9
SNFM-1	1302	230	18

Göl suyu filtrasyonunda hesaplanan akı değerlerinin direnç modellerine uygulanması ile hesaplanan toplam, membran, kek ve gözenek direnç değerleri grafiksel olarak Şekil 4.38’de verilmiştir. Membranların toplam direnç içerisindeki, kek ve gözenek dirençlerinin dağılımlarına bakıldığında göl suyu filtrasyonunda da ticari membranda kek direncinin gözenek direncine göre yüksek olduğu, üretilen membranlarda (hem ısıtmalı hem ısıtmasız membranlarda) toplam direncin büyük bir kısmının gözenek direnci olduğu görülmektedir.



Şekil 4.38 : Göl suyu filtrasyonunda direnç değerleri (a) MV020 (b) SNFM-2 (c) SNFM-1.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapıca sağlam ve düşük por çapına sahip nanofiber membran elde edilmesi için iki farklı polimer kullanılmıştır. Polisülfonun poliakrilonitrile göre daha düşük sıcaklıklarda yapısal değişim göstermesi özelliği ile poliakrilonitril ile oluşturulan nanofiber membranların polisülfondan yapılanlara göre daha düşük por çapına sahip olması özellikleri bir araya getirilip kullanılmıştır. İkisinin simultane olarak aynı toplayıcı plaka üzerine elektrospinning edilmesi sonucu nanofiber membran elde edilmesi başarılmıştır. Yürütülen çalışmanın başlıca adımlarının sonuçları aşağıda verilmiştir.

5.1 Nanofiber Membran Üretimi

Polisülfon çözeltisinin elektrospinning işlemi için uygun hale getirilmesi 14 basamakta gerçekleştirilmiştir. Çözelti içerisinde 2 tane organik çözücü kullanılmıştır. Bunlardan birisi diğerine göre daha uçucudur. Bu ikisinin farklı konsantrasyonlarının denenmesinin yetmediği yerden itibaren çözelti içerisine eser miktarda tuz eklenmiştir. Tuz faydalı olmuş ve jet mesafesini kısaltmıştır. Elektrospinning deneyinde kullanılmak üzere optimize edilen çözeltinin içeriği şu şekildedir; %17 PSf, %40 DMF, % 43 NMP ve tuz. PAN çözeltisi optimizasyonu için herhangi bir sorun çıkmamıştır. %6 PAN + %84 DMF içeren çözelti sorunsuz işleme tabi tutulmuştur.

PAN ve PSF 36 kV elektrik yüklemesiyle, toplayıcı tabaka ve iğne ucu arasındaki 13 cm mesafe ile başarılı bir şekilde elektrospinning işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra PSU ve PAN polimerlerinden tekil olarak aynı şartlarda nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen PSU nanofiber membranın ortalama por çapı PAN nanofiber membranın ortalama por çapından büyük çıkmıştır. Simultane elektrospinning işlemi ile oluşturulan nanofiber membranın ortalama por çapı PAN nanofiberi değerine yakın çıkmıştır. Bu sonuç simultane elektrospinning ile oluşturulmuş nanofiber membranda por çapı belirleyicisinin planlandığı gibi PAN

polimerinden üretilen nanolifler olduğunu göstermektedir. Üretilen membranlara $185^{\circ} \pm 1^{\circ}$ sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi uygulandıktan sonra PSU nanofiberlerden bazılarının kıvrımlaştığı gözlemlenmiştir.

5.2 Karşılaştırmalı Performans Testleri

Üretilen membranların geçirgenlik ve filtrasyon performans testi gerçekleştirilmiştir. En yüksek geçirgenliğe $8,68 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sa} \cdot \text{bar}$ değeriyle ısıtma işlemi görmüş simultane nanofiber membran (SNFM-2) sahiptir. Isıtma işlemi görmemiş simultane nanofiber membranının (SNFM-1) geçirgenlik değeri de $8,25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sa} \cdot \text{bar}$ değeriyle SNFM-2'ye yakındır. Ticari olarak satışı gerçekleştirilen ve karşılaştırmalı performans testlerinde kullanılan Microdyn Nadir MV020 membranının geçirgenlik değeri $0,78 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sa} \cdot \text{bar}$ bulunmuştur. Üretilen nanofiber membranların yüksek geçirgenlik değerlerine sahiptir. Bunun daha büyük por çapı ve daha gözenekli bir yapının sonucu olduğu düşünülmektedir.

Aktif çamur filtrasyonunda MV020 0,2 bar basınç altında $41 \text{ l}/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$ denge akısı değerine sahiptir. SNFM-1 $15 \text{ l}/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$ değerine sahipken SNFM-2 $20 \text{ l}/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$ akı değerine sahiptir. Nanofiber membranlarda yüksek oranda tıkanma ve akı azalması görülmüştür. Bunun sebebi olarak porlar arasına dolup membranı tıkayan partiküllerin sebep olduğu düşünülmektedir. Akı geri kazanım oranlarının düşük çıkması bu nanofiberler arasına sıkışan partiküllerin orada sıkışıp kaldığını ve membranı kalıcı olarak tıkadığını göstermektedir. Filtrasyon sonrası SNFM-1 membranı mekanik dayanım gösterememiş ve dağılmıştır. İçine dolan maddelerin fiber yapıyı şişirip üstünden bir katmanı kopardığı gözlemlenmiştir. SNFM-2 membranında ise böyle bir problemle karşılaşılmamıştır. Bu ısıtma işlemi uygulanmasının SNFM-2 membranını daha SNFM-1 membranına göre daha dayanıklı hale getirdiğini göstermektedir. Askıda katı madde giderimi bütün membranlarda istenilen performansta gerçekleştirilmiştir. Bu durum nanofiber membranların daha sonra yapılacak iyileştirmeler ile tıkanma sorunu giderilirse konvansiyonel membranlara daha ucuz ve daha performanslı bir alternatif olabileceğini göstermektedir.

Göl numunesi ile gerçekleştirilen performans testinde ise; 0,2 bar basınç altında MV020 membranı $39 \text{ l}/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$, SNFM-1 $222 \text{ l}/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$ ve SNFM-2 ise $146 \text{ l}/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$ denge

akısı performansı göstermiştir. Burada nanofiber membranların daha iyi bir performans sergilediği görülmektedir. SNFM-1 daha iyi akı değerlerine sahipken bulanıklık gideriminde ise en iyi performansı SNFM-2 sergilemiştir.

Bulanıklık değerinin SNFM-2 membranında daha iyi çıkmasına ve akısının SNFM-1 membranına göre daha düşük olmasına daha stabil ve sert olan fiberlerinin sebep olduğu düşünülmektedir. Çünkü en yüksek bulanıklık değeri SNFM-1 membranında ölçülmüştür. Bu esnek olan fiberlerin bazı partikülleri daha rahat geçirebildiğini göstermektedir. Fiberleri daha esnek olduğu için partiküller sıkışmadan zamanla karşıya geçebilmekte veya yüzey yıkamasıyla yüzeyden ve yüzeydeki nanoliflerin arasından kolayca ayrılabilir. Ancak SNFM-2’de durum böyle değildir. Isıtma ile sertleşen fiberler arasına partikül girse bile SNFM-1’e göre daha az esneme göstereceği için bu partiküller olduğu yerde takılacaktır ve por çapının düşmesine sebep olacaktır. Bu düşen por çapıda daha iyi bir süzüntü alınmasına sebep olacaktır. Ancak daha sonrada görüleceği üzere denge akısının SNFM-1 membranına göre daha düşük çıkmasına sebep olacaktır. Yapılan göl suyu filtrasyon testi sonucu mekanik dayanımı ve kendinden daha düşük por çapına sahip konvansiyonel membran ile benzer giderme performansı sergilemesinden ve daha yüksek akılara sahip olmasından dolayı SNFM-2 membranlarının yüzeysel suların filtrasyonunda kullanılabileceği veya çeşitli sistemlerde ön arıtma filtresi olarak değerlendirilebileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **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
- [2] **S. Kaur, S. Sundarrajan, D. Rana, T. Matsuura, S. Ramakrishna**, (2010) Influence of electrospun fiber size on the separation efficiency of thin film nanofiltration composite membrane, *Journal of Membrane Science*, doi:10.1016/j.memsci.2011.12.005
- [3] **Gopal, R., Kaur, S., Ma, Z., Yang Feng, C., Chan, C., Ramakrishna, S., Tabe, S., Matsuura, T.**, (2007): Electrospun nanofibrous polysulphones membranes as pre-filters: Particulate Removal. *Journal of Membrane Science* 289, pp.210-219
- [4] **Gu, S.Y., Ren, J., Wu, Q.L.** (2005) Preparation and structures of electrospun PAN nanofibers as a precursor of carbon nanofibers, *Synthetic Metals* 155) 157–161
- [6] **EPA**, (2005): Membrane Filtration Guidance Manual.
- [7] **Baker, R. W.**, (2004): Membrane Technology and Applications, 2nd edition, John Wiley&Sons Ltd, Membrane Technology and Research, Inc., Menlo Park, California.
- [8] **J.F. Cooley**, (1902) inventor; no assignee; Apparatus for electrically dispersing fluids, US 692631.
- [9] **J. Stanger, N. Tucker and M. Staiger** (2005) Electrospinnig-Rapra Review Report Volume 16, Number 10
- [10] **Ji-Huan He, Yong Liu, Lu-Feng Mo, Yu-Qin Wan and Lan Xu** (2008) Electrospun Nanofibres and Their Applications, Smithers Co.
- [11] **Yarin, A.L., Koombhongse, S. and Reneker, D. H.**, (2001). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers, *Journal of Applied Physics*, 90-9, 4837-4846.
- [12] **Larrondo, L.,and Manley, J.**, (1981). Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. I. Experimental Observations on Fiber Formation and Properties, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19, 909-920.
- [13] **Larrondo, L.,and Manley, J.**, (1981). Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. II. Examination of the Flow Field in an Electrically

Driven Jet, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 19, 921-932.

- [14] **Larrondo, L., and Manley, J.,** (1981). Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. III. Electrostatic Deformation of a Pendant Drop of Polymer Melt, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 19, 933-940.
- [15] **Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P. and Rutledge, G.C.,** (2001). Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities, Polymer, 42, 9955-9967.
- [16] **Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P. and Rutledge, G.C.,** (2001). Electrospinning: A Whipping Fluid Jet Generates Submicron Polymer Fibers, Applied Physics Letters, 78-8,1-3.
- [17] **Huang, M.Z., Zhang, Y.Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S.,** (2003). A Review On Polymer Nanofibers By Electrospinning And Their Applications In Nanocomposites, Composites Science And Technology, 63, 2223-2253.
- [18] **Doshi, J, and Reneker, D,** (1995). Electrospinning Process And Applications Of Electrospun Fibers, Journal of Electrostatics, 35, 151-160.
- [19] <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrospinning.html>
- [20] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyacrylonitrile> alındığı tarih 28.04.2012
- [21] **Gopal, R., Kaur, S., Ma, Z., Chan, C., Ramakrishna, S., Matsuura, T.,** (2006): Electrospun nanofibrous filtration membrane. Journal of Membrane Science 281, pp.581-586
- [22] **M.R. Bilad, P. Westbroek, Ivo F.J. Vankelecom,** (2011) Assessment and optimization of electrospun nanofiber-membranes in a membrane bioreactor (MBR) Journal of Membrane Science 380 181– 191
- [23] **Decostere Bjorge, Nele Daels, Sander De Vrieze, Pascal Dejans, Tamara Van Camp, Wim Audenaert, Joël Hogie, Philippe Westbroek, Karen De Clerck, Stijn W.H. Van Hulle,** (2009) Performance assessment of electrospun nanofibers for filter applications, Desalination 249 (2009) 942–948
- [24] **Chaoqun Zhang, Yapeng Li, Wei Wang, Naiqian Zhan, Ning Xiao, Shuai Wang, Yaoxian Li, Qingbiao Yang,** (2011) A novel two-nozzle electrospinning process for preparing microfiber reinforced pH-sensitive nano-membrane with enhanced mechanical property, European Polymer Journal 47 (2011) 2228–2233
- [25] **Naiqian Zhan, Yaoxian Li, Chaoqun Zhang, Yan Song, Hengguo Wang, Lei Sun, Qingbiao Yang, Xia Hong,** (2010) A novel multinozzle electrospinning process for preparing superhydrophobic PS films with controllable bead-on-string/microfiber morphology, Journal of Colloid and Interface Science 345 (2010) 491–495

- [26] **Bin Ding, Eiji Kimura, Tomokazu Sato, Shiro Fujita, Seimei Shiratori,** (2004) Fabrication of blend biodegradable nanofibrous nonwoven mats via multi-jet electrospinning, *Polymer* 45 (2004) 1895–1902
- [27] **Zuwei Ma, M. Kotaki, S. Ramakrishna,** (2005) Surface modified nonwoven polysulphone (PSU) fiber mesh by electrospinning: A novel affinity membrane, *Journal of Membrane Science* 272 (2006) 179–187

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Serkan Güçlü

Doğum Yeri ve Tarihi: Bakırköy/İstanbul 17/07/1985

Adres: Gültepe Mah. Bağlar Cad. Aykırı Sok. No:1/7
Küçükçekmece/İstanbul

E-Posta: gucluse@itu.edu.tr – gucluse@hotmail.com

Lisans: İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
(2003-2010)

Yüksek Lisans: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve
Mühendisliği (2011-2012)