

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HALLOYSİT NANOTÜP KATKILI ULTRAFİLTRASYON MEMBRANI
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYA MADDE GİDERİMİNDE
UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Başak KESKİN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

MAYIS 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HALLOYSİT NANOTÜP KATKILI ULTRAFİLTRASYON MEMBRANI
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYA MADDE GİDERİMİNDE
UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Başak KESKİN
(501131738)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

MAYIS 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501131738 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Başak KESKİN**'in , ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**HALLOYSİT NANOTÜP KATKILI ULTRAFİLTRASYON MEMBRANI ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYA MADDE GİDERİMİNDE UYGULAMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ebubekir Yüksel
Gebze Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Derya Yüksel İmer
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 01-05-2016
Savunma Tarihi : 10-06-2016





Aileme ve biricik yeğenime,



ÖNSÖZ

Çalışma azmi ve disiplini ile kendisinden çok şey öğrendiğim, MEMTEK'te çalışmama imkan sağlayan ve her konuda bana yol gösteren danışmanım Prof. Dr. İsmail Koyuncu'ya; her zaman yanımda olan, her konuda desteğini ve yardımını esirgemeyen Doç.Dr. Derya Yüksel İmer'e ; laboratuardaki çalışmalarımda desteğini her zaman hissettiğim ve her anımda yanımda olan Türkan Ormancı Acar'a; aynı projede çalışmaktan mutlu olduğum Meltem Ağtaş'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ailemden daha çok zaman geçirdiğim MEMTEK ailesine de çok teşekkür ederim. Zor zamanlarımda yanımda olan başta Serkan Güçlü'ye, sonrasında Reyhan Şengür Taşdemir'e , Mehmet Emin Paşaoğlu'na, Recep Kaya'ya ve sabrıyla ve bilgisiyle yanımda olan Türker Türken'e çok teşekkür ederim.

Bu aileye girdiğim andan itibaren devamlı vakit geçirdiğim Fatma Nur Şeyma Yavuz'a, Müge Biçer'e , Barış Yegen'e , Metehan Bitmez'e , Hilal Tuncer'e ve her anımda yanımda olan başta Ceyda Şimşek ve Pelin Nur Yazıcı olmak üzere tüm dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam TUBİTAK 113Y371 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Maddi destekleri için TUBİTAK'a teşekkür ederim.

Son olarak beni bugünlere getirip hayatımın her anında verdikleri destekten ve gösterdikleri sabırdan dolayı annem Yıldız KESKİN'e ve babam Nurullah KESKİN'e , hayatım boyunca hep örnek aldığım canım ablam Seda KESKİN AVCI'ya , ağabeyim Ahmet Kerim AVCI'ya ve son olarak hayatımda olduğu için çok mutlu olduğum ve çok sevdiğim biricik yeğenim Melek Eda AVCI'ya çok teşekkür ederim.

Mayıs 2016

Başak Keskin
(Çevre Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Anlam ve Önemi	1
1.2 Tezin Amaç ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Membran Teknolojilerine Bakış.....	3
2.2 Membranların Sınıflandırılması	7
2.2.1 Morfolojik yapılarına göre membranların sınıflandırılması	7
2.2.2 Sürücü kuvvetlerine göre membranların sınıflandırılması.....	9
2.3 Membran Prosesleri.....	9
2.3.1 Mikrofiltrasyon membranı	10
2.3.2 Ultrafiltrasyon membranı	11
2.3.2.1 Ultrafiltrasyon membranının kullanımı	12
2.3.2.2 Membran üretiminde kullanılan materyaller.....	14
Membran Üretiminde Kullanılan Polimerler	14
Membran Üretiminde Kullanılan Çözücü.....	16
Membran Üretiminde Kullanılan İkincil Polimer	17
2.3.2.3 Ultrafiltrasyon membran modül konfigürasyonları	17
Spiral Sargılı Modüller.....	17
Plaka Çerçeve Modülü	18
Tubular ve İnce Boşluklu Fiber Modüller.....	18
Yekpare Tubular Modül.....	18
2.3.3 Nanofiltrasyon membranı	19
2.3.4 Ters osmoz	20
2.3.5 Diyaliz / Elektrodializ (ED)	20
2.4 Membran Üretim Yöntemleri	21
2.4.1 Simetrik yapılı membranlar	22
2.4.1.1 Boşluk oluşturma (Track Etching)	22
2.4.1.2 Gerdirme (Stretching)	23
2.4.1.3 Sinterleme (Sintering)	24
2.4.1.4 Kalıp filtreleme (Template leaching)	24
2.4.2 Asimetrik yapılı membranlar	25
2.4.2.1 Faz değişim yöntemiyle üretilen membranlar.....	26
Termal Olarak Başlatılmış Faz Ayırımı	26
Difüzyon ile Başlatılmış Faz Ayırımı	26
2.4.2.2 Ara yüzey polimerizasyonu membranları	34
2.4.2.3 Çözelti kaplamalı kompozit membranlar	34
2.4.2.4 Diğer anizotropik membranlar	35
Plazma polimerizasyonu membranları	35
2.5 Membran Üretiminde Kullanılabilen Nanomateryaller	36

2.5.1 Gümüş (nAg).....	36
2.5.2 Alüminyum (Al).....	37
2.5.3 Titanyum (Ti)	37
2.5.4 Silika (Si).....	37
2.5.5 Karbonnanotüp (CNT)	37
2.6 Halloysit Nanotüp (HNT).....	42
2.6.1 Halloysitin genel özellikleri	43
2.6.2 HNT'nin jeolojik özellikleri.....	43
2.7 Tekstil Endüstrisine Genel Bakış	44
2.7.1 Giriş.....	44
2.7.2 Tekstil endüstrisi atıksuları özellikleri	44
2.7.2.1 Renk	45
2.7.2.2 pH.....	45
2.8 Tekstil Endüstrisindeki Membran Teknolojileri Uygulamaları	45
2.8.1 Tekstil endüstrisinde kullanılan membran çeşitleri.....	47
2.8.2 Membran seçimine etki eden faktörler.....	48
2.8.2.1 Membran seçiminde pH etkisi.....	48
2.8.2.2 Membran Seçiminde Basıncın Etkisi	49
2.8.2.3 Membran Seçiminde Sıcaklığın Etkisi	49
2.8.2.4 Membran Seçiminde Renk Türünün Etkisi.....	49
2.9 Tekstil Endüstrisinde Ultrafiltrasyon Membranlarının Kullanımı	50
3. MATERYAL METOD	53
3.1 Membran Üretimi ve Dökümü	53
3.1.1 Destek tabakası niteliğinde membran üretimi	53
3.1.2 PSf polimeri ile HNT katkılı parmaklı yapıda olan membranların dökümü	54
3.2 Membran Karakterizasyonu	56
3.2.1 Viskozite ölçümü.....	57
3.2.2 Geçirgenlik testi	57
3.2.3 MWCO analizleri (Molecular Weight Cut Off).....	58
3.2.4 Zeta potansiyeli ölçümleri.....	59
3.2.5 Temas açısı ölçümleri.....	60
3.2.6 Membranların mekanik özelliklerinin karakterizasyonu.....	61
3.2.7 Por boyutu analizleri	62
3.2.8 SEM analizleri.....	63
3.3 Membran Performans Testleri.....	64
3.3.1 Destek tabakası niteliğindeki membranların performansı.....	64
3.3.2 Boya performans testleri	66
3.4 Yapılan Deneysel Çalışmaların Özeti	68
4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	71
4.1 Üretilen Membranlar İçin Yapılan Karakterizasyonlar	71
4.1.1 HNT katkılı membran çözeltilerinin viskozite ölçümü.....	71
4.1.2 HNT katkılı membranların geçirgenlik testi	72
4.1.3 HNT katkılı membranların MWCO testi	72
4.1.4 HNT katkılı membranların yüzey yükü ölçüm sonuçları.....	73
4.1.5 HNT katkılı membranların temas açısı sonuçları.....	75
4.1.6 HNT katkılı membranların mekanik test sonuçları	75
4.1.7 HNT katkılı membranların gözenek dağılımı analizi sonuçları	76
4.1.8 HNT katkılı membranların SEM analizi sonuçları	77
4.2 Üretilen Membranlar İçin Yapılan Boya Performans Testleri	80

4.2.1 Setazol kırmızı boya performansı	80
4.2.2 Reaktif turuncu boya performansı.....	82
4.3 Seçilen 5 µm HNT İçeren Membranlar İçin Sıcaklık ve pH Değiştirilerek Yapılan Boya Performans Testleri	84
4.3.1 Saf suyun sıcaklığının değiştirilmesi	84
4.3.2 Sıcaklık ve pH değişimine göre yapılan deneyler.....	85
4.3.2.1 Setazol kırmızı boya performansı	85
4.3.2.2 Reaktif turuncu boya performansı.....	87
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	91
5.1 Karakterizasyon Sonuçları	92
5.1.1 HNT ilavesi sonucunda gözlenen sonuçlar	92
5.1.2 63 µm ve 5 µm HNT içeren membranların karşılaştırılması	93
5.2 Boya Performans Sonuçları.....	93
5.2.1 Sıcaklık ve pH durumları	94
5.2.1.1 Saf su sıcaklığı	94
5.2.1.2 Sıcaklık ve pH değişimine göre yapılan deneyler.....	94
Setazol kırmızı boyası için ;	94
Reaktif Turuncu boyası için ;	94
5.3 Öneriler.....	94
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	101



KISALTMALAR

MF	: Mikrofiltrasyon
UF	: Ultrafiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
TO	: Ters Osmoz
ED	: Elektrodializ
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre
dk	: Dakika
mL	: Mililitre
NMP	: N-Methyl-2-pyrrolidone
DMF	: N,N - Dimetilformamid
PVP	: Polivinilpirolidon
PEG	: Polieterglükol
PSf	: Polisülfon
PES	: Polietersülfon
PVDF	: Polivinildenflorit
MWCO	: Moleküler Weight Cut Off
FTIR	: Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) spektroskopisi
HNT	: Halloysit Nanotüp



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Membran ayırma prosesleri (Salt ve Dinçer , 2006).	10
Çizelge 2.2 : Membranların sınıflandırılması (Choi ve diğ , 2006).....	21
Çizelge 2.3 : Nanomalzemeler ve membrane üzerindeki etkileri.....	38
Çizelge 2.4 : Literatürde nanomalzeme katkılı membranların üretimi ve deney sonuçları.	39
Çizelge 2.5 : Artım yöntemleri.	46
Çizelge 2.6 : pH'ın geçirgenliğe etkileri.....	48
Çizelge 2.7 : Boya adları ve molekül ağırlıkları.....	50
Çizelge 2.8 : Gerçek boya banyolarının kompozisyonu (Majewska-Novak ve diğ., 1996a).	51
Çizelge 3.1 : Destek tabakası niteliğinde membran üretimi için kullanılan kimyasallar.	53
Çizelge 3.2 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.	64
Çizelge 3.3 : Boyalar ve özellikleri.	66
Çizelge 3.4 : Dalga boyu taraması sonuçları.	67
Çizelge 3.5 : Membran Hazırlanışı ve Oranları.....	68
Çizelge 3.6 : Membranlarla yapılan karakterizasyonlar.....	69
Çizelge 3.7 : Membranlarla yapılan performans deneyleri (sıcaklık deneyleri)	69
Çizelge 3.8 : Membranlarla yapılan performans deneyleri (pH deneyleri)	70
Çizelge 4.1 : 63 µm HNT içeren membranların SEM görüntüleri	78
Çizelge 4.2 : 5 µm HNT içeren membranların SEM görüntüleri	79
Çizelge 4.3 : 5 µm HNT içeren membranların farklı sıcaklıklardaki ortalama saf su akı verileri.....	84
Çizelge 4.4 : 5 µm HNT içeren membranların Setazol Kırmızı boya giriş çıkış fotoğrafları.....	89
Çizelge 4.5 : 5 µm HNT içeren membranların Reaktif Turuncu boya giriş çıkış fotoğrafları.....	90



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Partikül büyüklüklerine göre gerekli filtre ortamı (URL-1).....	4
Şekil 2.2 : Membran sınıflarının ayırma spektrumları (Baker , 2004).	5
Şekil 2.3 : Yatay akışlı filtrasyon (Skerlos ve diğ , 2001).....	6
Şekil 2.4 : Dikey akışlı filtrasyon (Skerlos ve diğ , 2001).....	6
Şekil 2.5 : Membran çeşitleri (Salt ve Dinçer , 2006).	8
Şekil 2.6 : Mikrofiltrasyon membran modülü (Maaskant ve diğ , 1996).	11
Şekil 2.7 : Ultrafiltrasyon membran görüntüsü.	12
Şekil 2.8: Udell P-1700 Polisülfonun kimyasal yapısı.	15
Şekil 2.9 : N-metil-2-pirolidon'un kimyasal yapısı.	16
Şekil 2.10 : PVP'nin kimyasal yapısı.	17
Şekil 2.11 : Elektrodializ proses görünümü.	20
Şekil 2.12 : Simetrik membranların yapısı (Baker , 2004).	22
Şekil 2.13 : Boşluk oluşturma membran üretim tekniğinin şematik gösterilişi (Shilton ve diğ , 1997).....	23
Şekil 2.14 : (a) Tipik genişletilmiş polipropilen film membranının Celgard durumuyla üretimi. (b) Tek yönlü film gerdirmesinde oluşan mikrobuzuklukların elektron tarama mikroskopundaki görüntüsü (Baker , 2004).	23
Şekil 2.15 : Kalıp filtreleme (template leaching) yöntemiyle eriyik ekstrüder sistem kullanılarak polipropilen membran yapımı akım şeması (URL-2). ...	24
Şekil 2.16 : Asimetrik membranların yapısı.	25
Şekil 2.17 : Bir asimetrik membrana ait şematik kesit görüntüsü (Shilton ve diğ , 1997).....	25
Şekil 2.18 : Faz dönüşüm versiyonunun şematik gösterimi (Shilton ve diğ , 1997).	27
Şekil 2.19 : Evre dönüşümü teorik gösterimi.	28
Şekil 2.20 : Loeb- Sourirajan su çöktirilmiş evre dönüşümü membranları proses şeması (Baker , 2004).	29
Şekil 2.21 : Loeb-Sourirajan membran döküm makinesiyle ters osmoz veya ultrafiltrasyon membranlarının hazırlanmasının şematik gösterimi (Baker , 2004).	30
Şekil 2.22 : Ağırlıkça % 15 selüloz asetat'tan üretilmiş membranların gözeneklerinin değişik solvenlerdeki durumu (Baker , 2004).	31
Şekil 2.23 : Arayüz polimerizasyon proses şeması (Baker , 2004).	34
Şekil 2.24 : Ward ve diğ. tarafından geliştirilen aparatın şematik görünümü (Baker , 2004).....	35
Şekil 2.25 : (a)ham halloysit, (b)öğütülmüş halloysit, (c)TEM ve (d)SEM görüntüsü, (e)HNT'nin kristal yapısı.	42
Şekil 2.26 : Halloysitin formu.	43
Şekil 3.1 : Membran dökme işleminin aşamaları.	56
Şekil 3.2 : Viskozite cihazı.	57
Şekil 3.3 : Sterlitech sistemi.	58
Şekil 3.4 : MWCO analizinin cihazı.....	59

Şekil 3.5 : Zeta Potansiyeli cihazı.....	60
Şekil 3.6 : Temas Açısı ölçüm cihazı.	61
Şekil 3.7 : DMA ölçümü cihazı.	62
Şekil 3.8 : Porometre analiz cihazı.	63
Şekil 3.9 : Ölçümlerde kullanılan Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri.....	63
Şekil 3.10 : Sistemin kurulumu.....	65
Şekil 3.11 : Boyaların hazırlanmış hali.....	66
Şekil 3.12 : Spektrofotometre cihazı.....	67
Şekil 4.1 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının viskozite verilerinin karşılaştırılması.	71
Şekil 4.2 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının geçirgenliklerinin karşılaştırılması.	72
Şekil 4.3 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının MWCO verilerinin karşılaştırılması.	73
Şekil 4.4 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının pH 4'te yüzey yükü sonuçları.	74
Şekil 4.5 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının pH 7'de yüzey yükü sonuçları.	74
Şekil 4.6 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının pH 11'de yüzey yükü sonuçları.	74
Şekil 4.7 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının temas açısı sonuçlarının karşılaştırılması.	75
Şekil 4.8 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının young modülü sonuçlarının karşılaştırılması.....	76
Şekil 4.9 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının ortalama por çaplarının karşılaştırılması.....	76
Şekil 4.10 : Setazol Kırmızı boyasının 63µm ve 5µm akı değerlerinin karşılaştırılması.....	80
Şekil 4.11 : Setazol Kırmızı boyasının 63µm ve 5µm giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	81
Şekil 4.12 : Reaktif Turuncu boyasının 63µm ve 5µm akı değerlerinin karşılaştırılması.....	82
Şekil 4.13 : Reaktif Turuncu boyasının 63µm ve 5µm giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	83
Şekil 4.14 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklıklardaki saf su akıları.....	85
Şekil 4.15 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklık ve pH'da Setazol kırmızı boya akı değişimleri.....	85
Şekil 4.16 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklık ve pH'da Setazol kırmızı boya giderim verimleri.	86
Şekil 4.17 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklık ve pH'da Reaktif turuncu boya akı değişimleri.....	87
Şekil 4.18 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklık ve pH'da Reaktif turuncu boya giderim verimleri.	88

HALLOYSİT NANOTÜP KATKILI ULTRAFİLTRASYON MEMBRAN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYA MADDE GİDERİMİNDE UYGULAMASI

ÖZET

Su günümüzde en değerli doğal kaynakların başında gelmektedir. Artan nüfus ile birlikte değişen iklim şartları ve dünya koşulları su bakımından en zengin ülkeleri bile ilerleyen yıllar da su stresi içerisine sokacaktır. Bu nedenle endüstride ve evsel kullanımda suyun geri kazanılması ihtiyaç haline gelmiştir. Su geri kazanımında en verimli yöntem olarak bahsedebileceğimiz membran teknolojileri günümüzde deniz suyundan içme suyu eldesi, proses suyu, içme suyu ve konsantre sıvılar elde etme de endüstri ve insani amaçlı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

Endüstriyel atıksuların arıtımında klasik fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlerin belirli kirleticilerin arıtımında sınırlı etkinliğe sahip olmalarından dolayı istenilen arıtma seviyelerine ulaşamamaktadır. Özellikle renk, dirençli organik kirleticiler, tuzluluk gibi parametreler gittikçe önem kazanmakta ve bu kirleticilerin arıtılması için yeni, etkili, temiz teknolojiye dayanan, ekonomik çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır. Hızla gelişmekte olan membran teknolojileri ve prosesleri bu ihtiyaçlara cevap verebilecek bir çözüm olarak öne çıkmaktadır (Bakery ve diğ., 2014).

Tekstil endüstrisi proses gereği yüksek miktarda su kullanmaktadır. Proses çeşitliliği ve tekstil malzemesinin üretimi esnasında farklı proseslerden farklı özelliklere sahip atıksular ortaya çıkmakta ve arıtma prosesi sonrası deşarj edilmektedir. Bu renkli ve yüksek pH'daki atıksular geleneksel yöntemler ile biyolojik olarak arıtılabilmekte ancak renk ve tuzluluk giderimi sağlanamamaktadır. Bu tür atıksuların verildiği alıcı su ortamı kalitesi giderek kötüleşmekte ve diğer faydalı kullanım amaçları da zarar görmektedir. Bu sebeple, yasal deşarj standartları her geçen yıl sıkılaştırıldığından ve deşarj edilebilecek atıksu miktarı sınırlandırıldığından dolayı birçok tekstil endüstrisi için atıksu arıtımı büyük bir problem haline gelmiştir (Neamtu ve diğ., 2004).

Bu çalışma kapsamında; polisülfon (PSf) kullanılarak ultrafiltrasyon düzeyinde düz tabaka (flat sheet) membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu membranlara boya giderim verimini arttırmak amacıyla halloysit nanotüp (HNT) eklenmiştir. Halloysitler, doğal nanotüp olarak adlandırılan içi boş yapıda olan, yüksek en/boy oranı ve iç ve dış yüzeyleri iyonik yükler taşıyan özgün nanoparçacıklar olup içeriğinde alüminyum, silisyum hidrojen ve oksijen çift tabakalı yapısından oluşmuş eşsiz bir kil mineralidir (Pavia ve diğ., 2008).

Literatür çalışmalarına bakıldığında, nanomateryal eklenmesi sonucunda saf su akıllarında artış olduğu, tutunum yapılacak çözeltinin akıllarında da bir miktar da olsa artış gözlemlendiği ve verimlerde saf membranlara göre biraz daha fazla olduğu

görülmüştür. Bu yüzden bu çalışmada hem akıyı hem de verimi arttırmak amacıyla halloysit nanotüp eklenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda; endüstriyel atıksuların ön arıtımı maksadıyla faz dönüşümü yöntemi kullanılarak laboratuvar ölçeğinde ultrafiltrasyon (UF) seviyesinde membran üretimi gerçekleştirilmiştir (Wienk ve diğ.,1993). Membran üretiminde polimer olarak polisülfon (PSf) polimeri, çözücü olarak da N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) çözücüsü kullanılmıştır. Ayrıca boya giderim veriminin artması için çeşitli oranlarda halloysit nano parçacığı (HNT) de eklenerek membran üretimi gerçekleştirilmiştir. İki tip HNT kullanılmıştır. Bunlardan biri 5µm diğeri 63µm HNT'dir. Üretilen membranlar ile geçirgenlik, temas açısı, por dağılım analizi, mekanik dayanımı, SEM gibi çeşitli karakterizasyonlar yapılmıştır.

Boya giderim performansları iki farklı boya ile belirlenmiştir. Bunlar Setazol Kırmızı ve Reaktif Turuncu boyalarıdır. Her bir boya standart koşullarda 100 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış, 2 bar basınç altında 1 saat boyunca dead-end filtrasyon modülü ile membranlardan süzölmüştür. Elde edilen süzöntüler ve giriş numuneleri UV-Spectrofotometre cihazında Setazol Red için 520 nm Reaktif Turuncu için de 493 nm dalga boylarında absorpsanları okutulmuştur. Okutulan absorpsanlar sonucunda boya giderim verimleri hesaplanmıştır.

Ardından seçilen konsantrasyonda HNT içeren membran ile HNT içermeyen membran için boyanın sıcaklık ve pH'ı değiştirilerek aynı deneyler yapılmıştır. Bu membranlar ile 2 bar basınç altında 1 saat boyunca dead-end filtrasyon modülü ile deneyler yapılmış ve boya giderim verimleriyle birlikte akılar hesaplanmıştır.

Karakterizasyon testlerinin sonuçlarına göre; membranların içindeki HNT yüzdesi arttıkça viskozitelerin arttığı, geçirgenliğin arttığı, temas açısının düştüğü, mekanik dayanımın arttığı ve zeta potansiyeli sonuçlarına bakıldığında negatife doğru gittiği gözlenmiştir. Membranların olması gerektiği gibi ultrafiltrasyon membran seviyesinde olduğu görülmekte ve düzgün bir üretim gerçekleştirildiğine karar verilmiştir.

Boya performans deneylerine göre;

- Setazol kırmızı boya kullanıldığında boyaların moleküler ağırlığı fazla olduğu için membranların akıları düşük ama verimleri yüksek çıkmıştır.
- Reaktif turuncu boya kullanıldığında boyaların moleküler ağırlığı az olduğu için membranların akıları yüksek ama verimleri düşük çıkmıştır.

Ayrıca halloysit nanotüp doğal bir kil minerali olup, Türkiye'de mevcuttur. Bu yüzden de maliyet açısından bir sıkıntı oluşturmamaktadır. HNT ilavesi birçok avantaj sağlamaktadır. Aşağıda bunlar sırasıyla verilmiştir.

1) Akının ve verim artması;

UF membranlarında akılar genellikle yüksektir. İçine HNT ilave edildiğinde akılar bir miktar da olsa artmaktadır. Bunun sebebi HNT ilavesi ile birlikte membran yüzeyinin negatifliliğinin artmasıdır. Bu artış sonucunda boyalar ve membran yüzeyi aynı kutupta olup birbirlerini itmekte ve verimi arttırmaktadır.

Bunun dışında sıcaklık ve pH değiştirildiğinde HNT'nin mekanik özelliklerinden dolayı akı ve verimlerde çok fazla azalma olmadığı ve membranların dayanıklı oldukları gözlenmiştir.

2) Maliyetin fazla olmaması;

Basınçlar konusunda UF membranları NF membranlara göre daha az basınçta yüksek akılar verebilmektedir.

3) Tıkanma durumu;

Yüzeyleri ne kadar negatifse membranın boyayı uzaklaştırması o kadar yüksek olduğundan dolayı HNT ilavesi sonucunda membranların gözeneklerinde boyalar çok fazla birikmez böylelikle de geri yıkama için gerekli olan süre miktarı uzamış olur.

4) Kullanım durumu;

Membranların kullanılması sonucunda kalan boyalı suyu direk deşarj edemiyoruz. Bunun bu sistem NF öncesinde ön arıtma amacıyla gerekli sistemlerde kullanılabilir. Böylelikle hem NF membranların yükünü azaltır hem de büyük partikülleri tutarak diğer tutulması gereken maddeleri de ortamdan uzaklaştırmış olur.

Bütün bu sonuçlar incelendiğinde öncelikle 63µm ile 5µm HNT arasından 5µm HNT içeren membranlar daha iyi sonuç verdiği için seçilmiştir. Sonrasında 5 µm HNT içeren membranlar arasında en iyi sonuç veren %0,63 HNT içeren membran olmuştur. Bu iki membranda suyun sıcaklığı ve boyaların sıcaklıkları ve pH'ları değiştirilerek yapılan deneylerin karşılaştırılması verilmiştir.



FABRICATION OF ADDITIVE HALLOYSITE NANOTUBE ULTRAFILTRATION MEMBRANE, CHARACTERIZATION AND DYE REMOVAL APPLICATION

SUMMARY

Water is one of the leading natural resource nowadays. With the increasing population; changing climate conditions and world circumstances in the forthcoming years even water-rich countries will become water scarce. Because of this reason, water recycling became a necessity in industrial and domestic usage. In the water recycling process the best efficient system is membrane technology which has uses on commonly desalination, process water, drinking water treatment processes, by this way one can obtain concentrate liquids and intended for human consumption.

Classic physicochemical and biological methods have limited efficacy in the treatment of certain pollutants because of that reason it cannot achieve the desired level of treatment for the treatment of industrial wastewater. Especially color, resistant organic pollutants, salinity and the other parameters are becoming more important. Some economical solution like as new, efficient, based on clean technology are needed for treatment of these pollutants so that rapidly developing membrane technologies and processes emerge as a solution that could respond to these needs (Bakery et al., 2014).

According to process of the textile industry uses high amount of water. Wastewaters are emerging with different characteristic because of process variety and different processes during the production of textile materials and the wastewater is discharged after the treatment process. The wastewater that is colourful and has high pH can be purify by conventional methods as biological but the color removal and desalination is not provided. Receiving water environments quality is getting worse because of this wastewater and other useful purpiseare to see the damage. Therefore, the legal discharge standards were made more difficult with each passing year and the amount of wastewater that is discharged were limited. Because of that reason, the wastewater treatment in textile industry has become a major problem. (Neamt et al., 2004).

As scope of this study, the flat sheet ultrafiltration membrane was produced by using polysulfone (PSf). Halloysite nanotube (HNT) was added into the membrane solution to increase color removal efficiency. Halloysite are named natural nanotubes. It is hollow structure. It's width /lenth ratio is high and it's internal and external surfaces has ionic charge. Halloysite is a original nanoparticles and includes aluminum, silicium. It is a unique clay mineral which formed of the hydrogen and oxygen doluble layer structure. (Pavia et al., 2008).

According to literature; as a result of the addition of nanomaterials, the pure water flux can insrease. The solution flux which is removal of something and the efficiency

are increased by using nanomaterials. Because of that reason, the halloysite nanotube were added into the solution of membrane to increase flux and efficiency.

In experimental studies; the ultrafiltration membrane which is used as a pre-treatment of industrial wastewater was produced by using phase inversion method(Wienk et al.,1993). In production of membrane; polysulfone (PSf) and N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) were used as a polymer and solvent. Also halloysite in different concentration was used to increase the coefficient of color removal. Two types of HNT was used for production of membrane. One of them is 5 μ m and the other one is 63 μ m HNT. After production of membrane some characterization was made such as permeability, contact angle, pore size analysis,mechanical strength and Scanning Elektron Microscope (SEM).

Two types of dyes which are Setazol Red and Reactive Orange were used for performance of dyes removal. The both of dyes were prepared same concentration which is 100 mg/L. They were filtered by using dead-end filtration module during 1 hour under 2 bar pressure. The samples absorbances which are feed and permeate samples absorbances were though by using the spectrophotometer. Setazol Red's wavelenght is 520 nm and reactive orange's wavelenght is 493 nm. After this procedure, the color removal efficiency was calculated.

Moreover, two membranes was choosen. One of them is without HNT and the other one is containing selected concentration HNT. The temperature and pH of dyes were changed and experimentals procedure were same. The both of dyes were prepared same concentration which is 100 mg/L. They were filtered by using dead-end filtration module during 1 hour under 2 bar pressure. The samples absorbances which are feed and permeate samples absorbances were though by using the spectrophotometer.

According to characterization results; when the concentration of HNT increases, viscosity, permeability and mechanical strenght increase, contact angle decreases and zeta potential goes to negative site. As it should be observed that the membranes in the ultrafiltration membrane and it was decided that a production performed uniform.

According to dyes performance experiments; Setazol Red dyes have a high molecular weight so that permeability is less than Reactive Orange's permeability and the efficiency of color removal is higher than Reactive Orange's efficiency of color removal. Reactive Orange dyes have a low molecular weight so that permeability is higher than Setazol Red's permeability and the efficiency of color removal is less than Setazol Red's efficiency of color removal.

Also halloysite nanotube is a natural clay mineral and available in Turkey. Therefore it doesn't constitute a problem in terms of cost. HNT provides some additional advantages. These are given below.

1) Increasing of flux and efficiency;

Usually UF membrane's flux is higher than NF membrane's flux. When HNT is added into membrane solutions, the flux can increase slightly. The reason of this, Negativity of membrane surface is increased with the addition of HNT. Dyes and membrane surface are negatively charge and they pushes each other so that the efficiency can increase.

Otherwise when the temperature and pH changed, the flux,efficiency and strength can not decrease due to the mechanical properties of HNT.

2) Not high cost;

UF membrane's pressure lower than NF membrane's pressure nevertheless the flux of UF membrane is higher than the flux of NF membrane.

3) Fouling of membrane;

According to the negativity of membrane surface, the efficiency of dye removal can be changed to remove the varying dyes. Because of this reason, dyes can not accumulate into membrane pore and the fouling of membrane can be decreased. The time required for backwashing is increased.

4) Usage Area

The containing dye water after UF membrane filtration can not be discharge directly. UF membranes can be used in pre-treatment before NF membranes. This type of usage has some advantages. First of all, the workload of NF membrane can be decreased by using UF membrane. The other one is that, the other substances large particles are kept by UF membrane filtration system to keep away from the media.

When all the results are examined, firstly the membrane which contains 5 μm HNT was selected through membranes which contain 63 and 5 μm HNT. Because most of characterization results and dye performans tests results were better than membrane which contains 63 μm HNT. After that part, the concentration of HNT was selected. The best result was showed 0,63% HNT concentration. Moreover the results of experiments were compared with two membranes when the temperature and pH of dyes was changed.



1. GİRİŞ

1.1 Tezin Anlam ve Önemi

Son yıllarda kaynakların tükenmesi, yüksek yakıt maliyetleri, temiz su kıtlığı ve iklim değişikliğinden kaynaklanan 4 önemli problem ortaya çıkmıştır. Bu problemler enerji, su, ekonomik ve sağlık hizmetleri ve küresel ısınmadır. Bir çok potansiyel çözümler arasında membran teknolojilerindeki gelişmeler bahsedilen sofistike konuların çözümü için doğrudan, efektif ve uygulanabilir yaklaşımlar arasındadır. Membran teknolojileri malzeme mühendisliği, kimya mühendisliği, çevre mühendisliği, ayırım ve saflaştırma olayları, moleküler simulasyonunun yanı sıra proses ve ürün dizaynı gibi bir çok teknoloji alanını bünyesinde barındırır.

Günümüzde membran prosesleri su arıtımı ve desalinasyon için var olan en etkili ve en verimli teknolojilerdir. Membranların performanslarının artırılması ve maliyetlerin düşürülmesi için bilim adamları tarafından hala bir çok araştırma ve proje yürütülmektedir.

Membranlar ile su içerisinde bulunan partiküler maddeler, sertlik, bakteri, virüs ve çözünmüş mineraller gibi kirletici unsurlar membran tipine ve uygulanan basınca bağlı olarak efektif şekilde uzaklaştırılabilir (Çulfaz, 2010).

Membran prosesleri için membran üretimi genel olarak üretildiği çözeltinin içeriğine bağlıdır. Çözelti içeriğinin yanı sıra birçok parametre membran morfolojisi ve performansına etki eder. Bu açıdan membran bilimi anlaşılması zor ve hala araştırma aşamasında olan birçok teori içermektedir. Çoğu bilim insanının tanımladığı ile membran üretimi bir sanattır.

Membranların giderim verimleri, uygulamada ki esneklikleri ve ulaşılabilirlikleri her ne kadar yüksek olsa da membran proseslerin uygulanmasını kısıtlayan bazı faktörler bulunmaktadır. Kullanılan membranların tıkanma problemi ve maliyet membran proseslerin dezavantajlarıdır. Özellikle membran biyo-tıkanma atıksu ve su arıtımı alanının membran teknolojileri uygulamalarında önemli bir problemidir. Biyotıkanma, zaman içerisinde membran yüzeyinde ve gözeneklerinde mikroorganizmaların

birikmesi sonucu mebranların kullanılmaz hale gelmesine neden olmaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için ters yıkama, kimyasal yıkama ve membran yüzeyinin hava ile sıyırılması gibi bir çok uygulama kullanılmasına rağmen hiç biri kesin çözüm sunmamaktadır.

Son yıllarda nanoteknoloji alanında ki gelişmeler geçmişte yapılamayan birçok uygulamayı uygulanabilir hale getirmiştir. Makro düzeyden nano düzeye inildiğinde maddeler asıl özelliklerinden çok farklı özellikler göstermektedir.

Bu tez kapsamında Halloysit nanotüp ilavesi yapılarak günümüzde endüstriyel atıksularda yaşanan düşük akıyı arttırmak, renk giderimi yapmak ve bu membranların yüksek ve düşük sıcaklığa dayanımını göstermeye çalışmaktadır. Aynı zamanda üretilen membranların yüksek ve düşük pH'a sahip atıksulara karşı dayanıklı olduğunu gösterebilmeyi hedeflemiştir.

1.2 Tezin Amaç ve Kapsamı

Bu tezin amacı, halloysit nanotüp kullanarak düz tabaka ultrafiltrasyon membranını üretmek ve üretilen membranlarla boya performans deneyleri sonucunda akının arttırılmasını ve giderim verimlerinin HNT içermeyen membranlara göre daha yüksek olmasını sağlamaktır.

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

İkinci bölümde membran teknolojileri, membran üretim teknikleri, membran prosesleri, kullanılan halloysit nanotübün özellikleri ve ultrafiltrasyon membranı üretimi ve kullanımı ile ilgili literatür araştırması verilmiştir.

Üçüncü bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılacak olan membranların üretim teknikleri ve karakterizasyon yapılırken kullanılan cihazların nasıl çalıştığı ve boya performans deneylerinin nasıl yapılacağı hakkında bilgiler verilmiştir.

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

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

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Membran Teknolojilerine Bakış

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

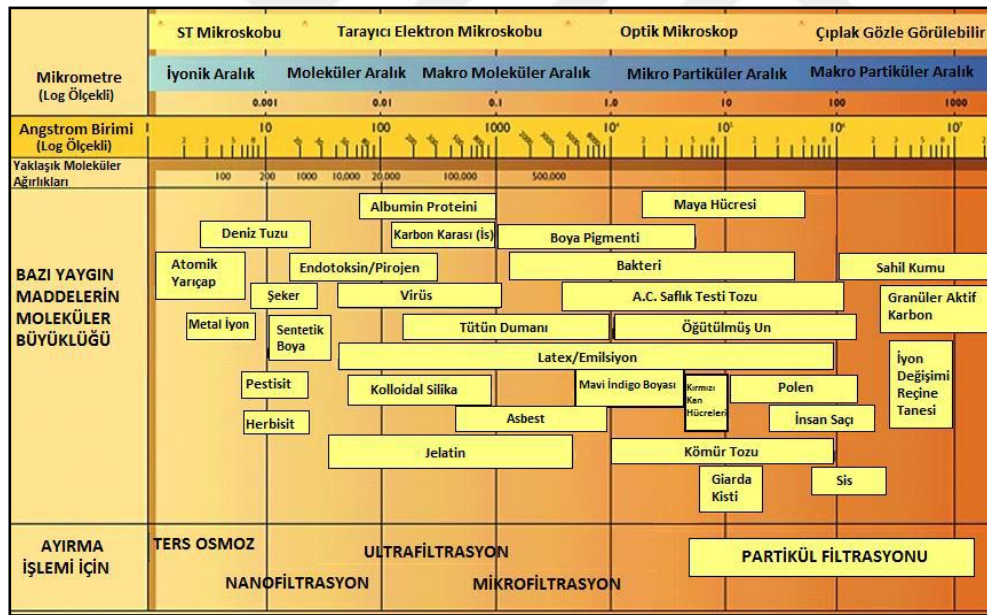
Membran sistemler ile su kalitesinin iyileştirilmesi son zamanlarda verimli ve etkin bir şekilde kullanılan ileri arıtma yöntemi olmuştur. İyon değiştirme, buharlaştırma, ters elektrodializ vb. tuzluluk giderme yöntemlerinin yerini membran sistemler almaya başlamıştır. Ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon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

Membran, iki fazı birbirinden ayıran seçici geçirgen özelliğe sahip bariyer olarak tanımlanabilir (Chen ve diğ , 2004). Ayrıca membranlar çeşitli kimyasalların taşınmasını kısıtlar. Loeb and Sourirajan 1950'lerin sonunda faz ayırımı yolu ile asimetric membran üretimini bulduklarından beri farklı materyaller ile mikro/nano/ultra-filtrasyon, ters osmoz, diyaliz, gaz ayırımı ve pervaporasyon gibi çeşitli uygulamalar için geliştirilmiştir.

Membranlar; homojen ya da heterojen, simetrik ya da asimetrik, katı ya da sıvı, pozitif ya da negatif yüklü olabileceği gibi nötr ya da çift kutuplu da olabilir. Membran kalınlığı 100 mm den birkaç mm ye kadar farklılık gösterebilir.

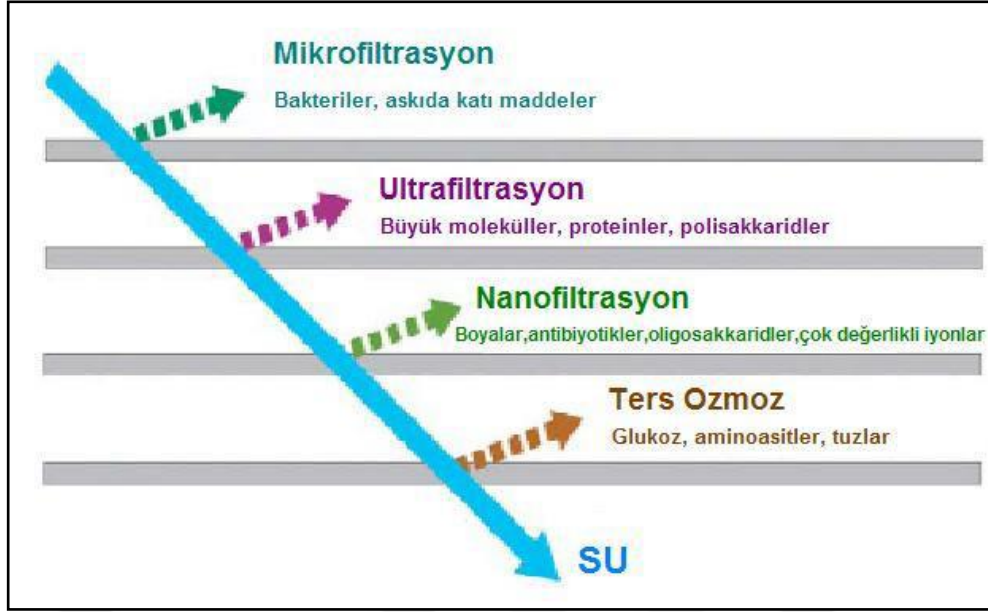
Membranların filtrasyonun en önemli özelliği partikülleri moleküler boyutlarına göre ayırma özelliğidir ve farklı sürücü kuvvetlerin kullanılmasıdır. Filtrasyonda sürücü kuvvet filtre boyunca oluşan basınç farklılığı iken, membranlarda basınca ek olarak sürücü kuvvet olarak konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık gradyanları da etkilidir.

Membran prosesler, bileşik ve çözünmüş maddeleri büyüklüğüne göre ayırır. Yatay akışlı olarak çalıştırıldığı zaman, membran prosesler genellikle, 10 µm nin altındaki askıda maddeleri ve çözeltileri ayırabilir. Membrandan geçemeyen partikül veya çözünmüş maddeler membran yüzeyine paralel olarak akan konsantre kısım ile beraber sürekli olarak alınırlar (Salt ve Dinçer , 2006). Partikül büyüklüklerine göre gerekli filtre ortamının gösterimi Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Partikül büyüklüklerine göre gerekli filtre ortamı (URL-1).

Her membran prosesi belirli ayırma verimine sahiptir. Gözenek büyüklükleri ve partikül madde çaplarına göre ayırım spektrumlarına sahiptirler. Membran proseslere ait spektrum Şekil 2.2’de verilmiştir.

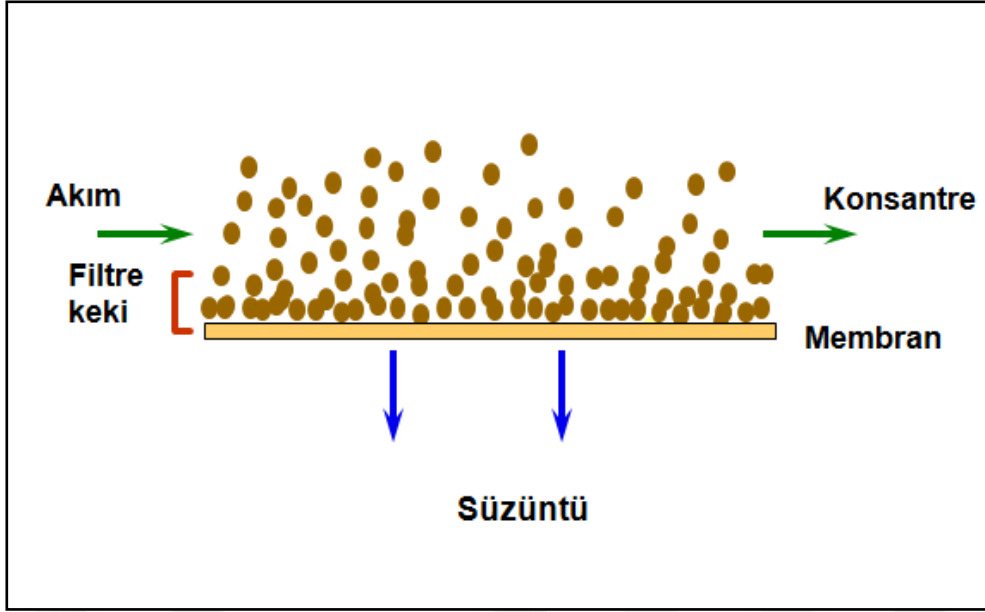


Şekil 2.2 : Membran sınıflarının ayırma spektrumları (Baker , 2004).

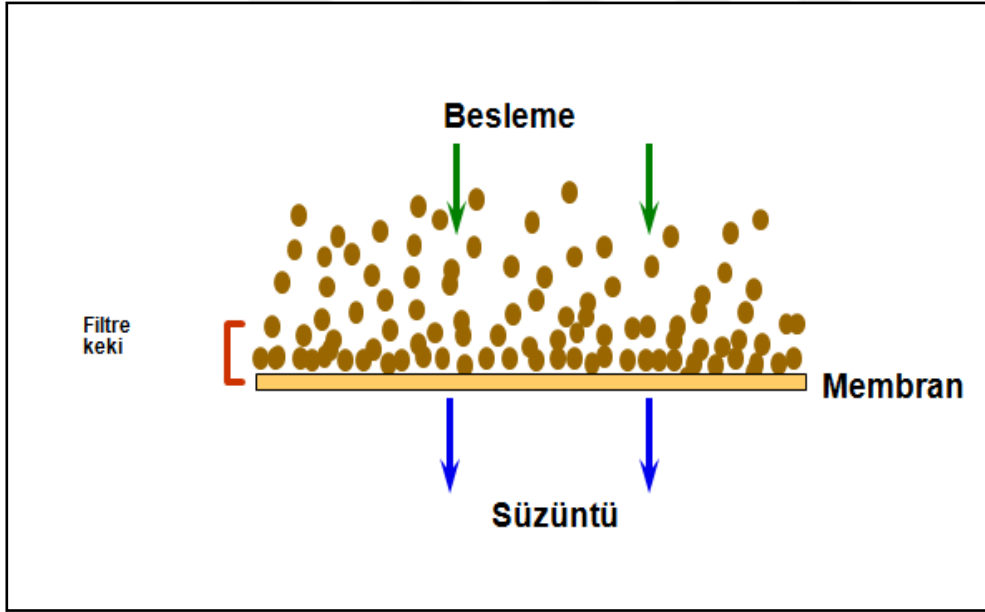
Ultrafiltrasyon membranları protein gibi çözülmüş makro moleküller ve virüslerin sudan uzaklaştırılması için verimli olarak kullanılmaktadır. Ortalama gözenek çapı 10-1000 Å (Angstron) aralığındadır.

Mikrofiltrasyon membranlarının sınıflandırılması gözenek çapına göre yapılırken ultrafiltrasyon membranları moleküler ağırlık engelleme düzeylerine göre sınıflandırılırlar (Baker , 2004). Ultrafiltrasyon membranlarının moleküler engelleme sınırları 1000 Dalton'dan 500.000 Dalton'a kadar değişen aralıktadır.

Membran proseslerde iki farklı filtrasyon modu vardır. Besleme sıvısı özelliklerine ve membran prosesine bağlı olarak farklı filtrasyon tipleri kullanılabilir. 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. Yatay ve dikey akışlı olmak üzere adlandırılan bu akış tipleri Şekil 2. 3 ve Şekil 2. 4'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.3 : Yatay akışlı filtrasyon (Skerlos ve diğ , 2001).



Şekil 2.4 : Dikey akışlı filtrasyon (Skerlos ve diğ , 2001).

Doğru membran seçimi aşağıdakilere göre yapılabilir.

- Partiküllerin ve çözünmemiş katıların giderimi ,
- Saf su sertliğinin azaltılması ,
- Bazı kimyasalların ve gazların giderimi ,

Endüstride kullanılan membranlar genellikle

- Plaka ve çerçeve modülü,
- Spiral sarımlı modül,
- Boru şeklindeki zar modülü,
- Kılcal membran modülü,
- İçi boş fiber membran modülü olarak üretilebilir.

Membran kullanımı bazı avantajlar sağlar;

- Enerji kazanımının olması,
- Temiz bir teknoloji olması,
- Çevreye zarar vermeyen sistem olması,
- Kolay uygulanabilirlik düzeyinde olması,
- Yüksek kaliteli ürün üretimi,
- Sistem dizaynında esneklik sağlaması (Skerlos ve diğ , 2001).

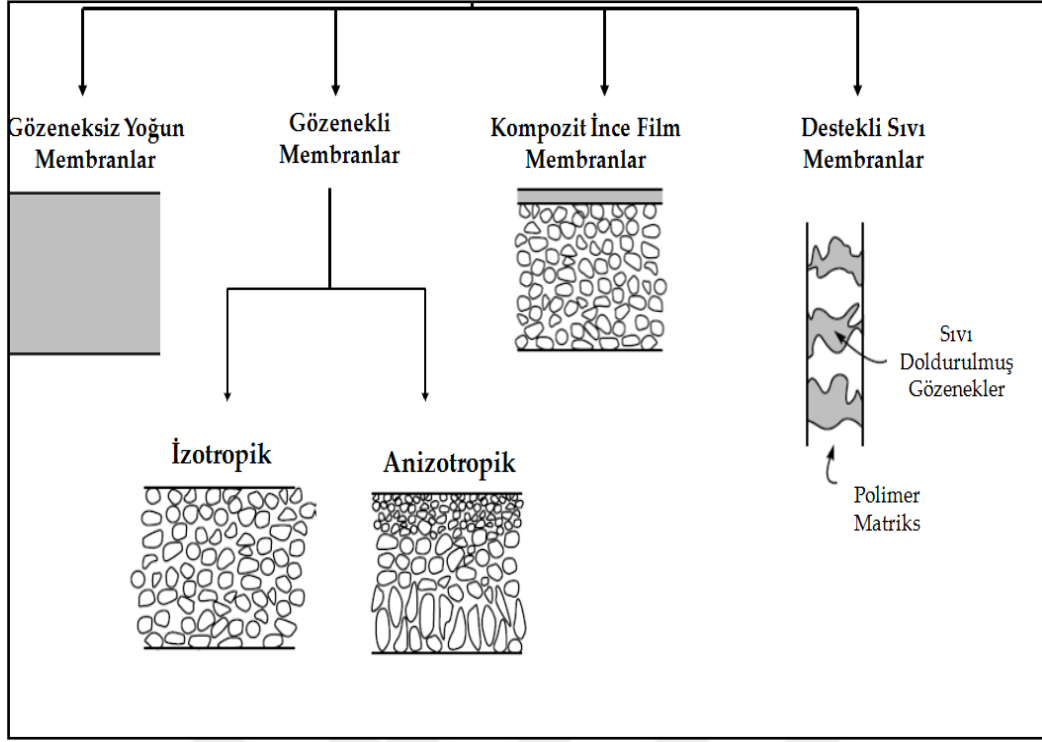
2.2 Membranların Sınıflandırılması

Membranlar morfolojik yapılarına ve sürücü kuvvetlerine göre farklı şekilde sınıflandırılırlar. Aşağıda membranların sınıflandırılması hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

2.2.1 Morfolojik yapılarına göre membranların sınıflandırılması

Membranların morfolojik yapılarına göre sınıflandırılması Şekil 2.5'te şematik olarak verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi membranlar;

- Gözenekli Membranlar (mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF))
 - Büyük gözenekli (>50nm)
 - Orta gözenekli (2nm-50nm)
 - Küçük gözenekli (<2nm)
- Gözeneksiz (dense) Membranlar (nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO))
- Kompozit ince film membranlar
- Destekli Sıvı membranlar olarak sınıflandırılabilir.



Şekil 2.5 : Membran çeşitleri (Salt ve Dinçer , 2006).

Hem fonksiyonlarına hem de yapılarına göre farklılaşan sentetik membranlar, yapısal olarak mikro gözenekli ya da gözeneksiz olabilirler. Mikro gözenekli membranlarda taşınım mekanizması difüzyon ve eğer basınç farkı varsa konveksiyon temeline dayanır. Burada membran , türleri boyutlarına göre ayıran bir elek işlevi üstlenir. Şekil, yüzey yükü gibi parametreler de geçirgenliği etkiler.

Aktarım hızı sürücü kuvvete (konsantrasyon ve hidrostatik basınç farkı), türlerin özelliklerine ve membran gözenek yapısına bağlıdır. Mikro gözenekli bir membran yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelerle benzerler. Bununla beraber, 0,01-10 μm çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar.

Elde ediliş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikro gözenekli yapılar mevcuttur. Bunlar arasında en ilgi çekici olanları sinterlenmiş membranlar, gerdirilmiş membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranlarıdır.

En büyük gözenekten daha büyük olan parçacıklar membrandan geçemezler. En büyük gözenekten daha küçük ve en küçük gözenekten daha büyük parçacıklar membrandan kısmen geçerler. En küçük gözenekten daha küçük olanlar ise membrandan tamamen geçerler. Sonuç olarak, mikro gözenekli bir membrandan

öznen maddelerin ayrılması moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur (Salt ve Dinçer , 2006).

Gözeneksiz membranlar ise yapılarında hiç gözenek içermeyen yoğun polimerik tabakalardır. Gözeneksiz membrandan moleküllerin taşınıımı, çözelti difüzyon mekanizması ile gerçekleşir. Bu membranlar ile sadece membran matris içinde farklı çözünürlüğe sahip moleküller ayrılabilir. Geçirgenlik hızı, moleküllerin katı membran matris içindeki çözünürlüğüne ve difüzyonuna bağlıdır. Ayrıca sentetik membranlar simetrik/asimetrik elektrik yüklü/nötr yada katı/sıvı olarak da sınıflandırılabilir (Salt ve Dinçer , 2006).

Simetrik membranların boşluklu veya boşluksuz kalınlıkları 10-200 m arasındadır. Asimetrik membranlar, üniform olmayan bir yapıya sahiptir. Asimetrik membranların geliştirilmesiyle, su ve atıksu arıtımında membranların kullanımı yaygınlaşmıştır. Bir asimetrik membranın kalınlığı yaklaşık olarak 10-200 m arasındadır. Bu membranlar, 50-150 m arasında boşluklu bir alt tabaka ile 0,1-0,5 m kalınlığında oldukça yoğun bir st katmandan oluşur. Asıl ayırma işlemi st tabakada meydana gelir (Salt ve Dinçer , 2006).

2.2.2 Sürücü kuvvetlerine göre membranların sınıflandırılması

Membranlar, sahip oldukları yapısal özellikler ve kullandıkları sürücü kuvvetlerinin türüne göre sınıflandırılır ve her membran prosesin kendine özgü özellikleri bulunmaktadır. Membrandaki sürücü kuvvetler iki faz arasındaki basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farklarıdır (Salt ve Dinçer , 2006).

2.3 Membran Prosesleri

Su ayırımında kullanılan membran prosesler bu bölümde detaylı olarak anlatılmaya çalışılmıştır. Çizelge 2.1’de genel olarak kullanılan membran proseslerinin hanhi itici güce sahip olduğu, hangi fazlarda bu membranların kullanılabileceği ve ayırma mekanizmalarının neler olduğu gibi temel parametreleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Membran ayırma prosesleri (Salt ve Dinçer , 2006).

Membran Prosesi	İtici Güç	Retentat	Permeat	Ayırma Mekanizması
Mikrofiltrasyon (MF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut
Ultrafiltrasyon (UF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut
Nanofiltrasyon (NF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut / Afinite
Ters Osmoz (RO)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut / Afinite
Gaz Ayırma (GS)	ΔP	Gaz	Gaz	Afinite / Boyut
Pervaporasyon (PV)	ΔP	Sıvı	Buhar	Afinite
Sıvı Membranlar (LM)	Δc	Sıvı	Sıvı	Kimyasal Özellik
Diyaliz (D)	Δc	Sıvı	Sıvı	Boyut
Elektrodializ (ED)	ΔE	Sıvı	Sıvı	Yük
Membran Distilasyonu (MD)	$\Delta T, \Delta p$	Sıvı	Sıvı	Buhar Basıncı

2.3.1 Mikrofiltrasyon membranı

Genellikle pigment boyaları içeren boya banyolarında ve bunları takip eden yıkama banyolarında kullanılır (Ramesh Babu ve diğ , 2007). Mikrofiltrasyondan filtre edilemeyen kimyasallar boya banyosunda kalır. Bu proses nanofiltrasyon ve ters osmoz sistemlerinde ön arıtım olarak kullanılabilir (Ghayeni ve diğ , 1998). Mikrofiltrasyon membranlar gözenek çapları ile sınıflandırılır. Gözenek çapı 0.1 ile 1 mikron arasındaki makromolekülleri ve askıda katı maddeleri ayırabilir. MF

performansı bulanıklıkta %90 oranındadır. Mikrofiltrasyon membranı şekil 2.6’da gösterilmiştir. Kullanılan başlıca polimerler aşağıda verilmiştir.

- PES (Poly Eter Sulfone),
- PVDf (Poly Vinylidene Fluoride),
- PSf (Poly Sulfone),
- Poly Vinylidene Difluoride,
- Polycarbonate,
- Polypropylene,
- Poly Tetrafluoroethylene (PTFE) etc.



Şekil 2.6 : Mikrofiltrasyon membran modülü (Maaskant ve diğ , 1996).

Diğer uygulamaları aşağıda özetlenmiştir (Maaskant ve diğ , 1996) ;

- Yarı iletkenlerde ultra saf su hazırlanmasında
- İçme suyu arıtımında
- Meyve suyu, şarap ve biraz üretiminde durultma aşamasında
- Atıksu arıtımında
- Ön Arıtma kısmında kullanılır.

2.3.2 Ultrafiltrasyon membranı

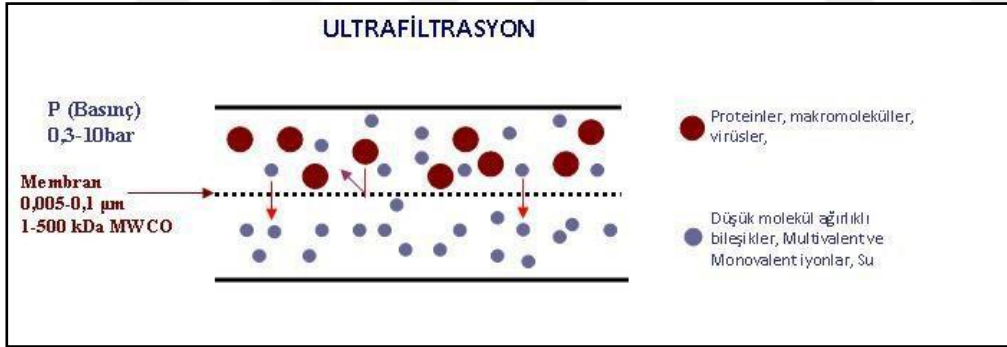
UF membranları makromoleküler ve parçacıkları ayırmasına rağmen boya gibi kirletici maddelerin arıtımını tam olarak sağlayamaz. Genellikle 31% ile 76% arasında bir giderim elde edilir. Bu membran prosesi ters osmoz için bir ön arıtım sağlamak için Ciardelli ve Ranieri (2001), biyolojik bir reaktörle birlikte Mignani ve diğ (1999) ya da 1 ppm den daha az olan ağır metallerin azaltılması için kullanılır (Naveed ve diğ , 2006). UF membranları polimerik materyalden oluşur. Örneğin; polisülfon, polivinil klorür (PVC) ve Ultrafiltrasyon membranları moleküler ağırlık

engelleme sınırı ile sınıflandırılır (10000 veya 100000 MWCO gibi). Ultrafiltrasyon prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.7’de verilmiştir. Kullanılan başlıca malzemeler aşağıda verilmiştir.

- Selüloz Asetat,
- Poliakrilonitril,
- Polisülfün,
- Polivinilidin Florür,
- Seramik Maddeler,
- Alüminyum Oksit,
- Zirkonyum Oksit

Ultrafiltrasyonun avantajları;

- Mikrop, bakteri, virüs ve tüm askıda katı maddeleri uzaklaştırması,
- Kimyasal ilave edilmemesi,
- Orijinal suyun kirlenme derecesi ne olursa olsun arıtılmış suyun kalitesi aynı kalması,
- İşletme ve yönetiminin basit ve emniyetli olması



Şekil 2.7 : Ultrafiltrasyon membran görüntüsü.

Çoğu polimerler tubular geometriden ziyade, düz tabaka olarak kullanılabilirler. PSf, PES, ve PVDF bu modülde çok kullanılanlardır.

2.3.2.1 Ultrafiltrasyon membranının kullanımı

Ultrafiltrasyon terimi 1907 yılında Bechhold tarafından bu prosesin daha büyük partiküllerin (>1 mm) ayrıştırıldığı filtrasyon tekniğinden ayırt edilmesi amacıyla kullanılmıştır. UF yüksek molekül ağırlıklı bileşenleri ısı uygulaması ve faz değişimine uğratmadan konsantre etme imkanı sunar. Süzüntü; gıdada bulunan

küçük molekül ağırlıklı bileşenleri beslemedeki konsantrasyonuna yakın bir oranda içerirken büyük molekül ağırlıklı bileşenler membran tarafından tutulur. Bu da yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin çözeltideki hem yaş hem de kuru ağırlıklarında artışa neden olur. UF uygulamalarında basınç 1-15 bar arasındadır. Protein ve nişasta gibi ısıya duyarlı moleküller için UF tekniğiyle ortam sıcaklığında yapılan konsantre etme işlemi bunların çözünübilirlik, köpük ve jel oluşturma kapasitesi, emülsifiye olma, su ve yağ bağlama gibi fonksiyonel özelliklerini olumsuz etkileyen ısıl reaksiyonları en aza indirger. Ayrıca UF gıda proses ve fermentasyon atıklarındaki yararlı bileşenleri geri kazanmak amacıyla da kullanılır. Bu amaçla en çok süt ürünleri endüstrisinde yararlanılır. UF uygulamalarında karşılaşılan en önemli iki sorun kirlenme ve konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan basınç düşmesidir.

Kirlenme; Birçok uygulamada kirlenme gerçekleşir ve bu UF’ te karşılaşılan en önemli problemdir. Kirlenmeyi oluşturan materyal membran yüzeyinde ve bazen içerisinde birikir ve ürün akışında düzenli bir azalmaya neden olur. Akış hızındaki uzun süreli düşüş yatışkın koşullardaki sürekli bir prosese büyük ölçüde zarar verir. Ayrıca daha sert bir temizleme işlemi gerektireceğinden membranın ömrünü azaltır. Kirlenme kaçınılmazdır. Proses öncesinde kolloidlerin ve partiküllerin çözeltiden uzaklaştırılması çok önemli bir önlemdir ve her zaman yapılmalıdır. Kirlenme saf su kullanıldığı durumlarda bile gözlenmiştir. Proteinler gibi daha kompleks materyaller söz konusu olduğunda membran materyaliyle protein arasında etkileşimler meydana gelebilir. Örneğin proteinler hidrofobik etkiler, hidrojen bağlanması ve elektrostatik etkilerle yük transferi veya bunların kombinasyonundan doğan etkilerle membrana bağlanabilirler. Bağlanma miktarını en aza indirgeyen koşullar kirlenmeyi de azaltmalıdır. Kirlenmeyi en çok etkilediği görülen iki önemli özellik membranın fizikokimyasal yapısıyla yüzeyin gözenekliliği ve morfolojisidir. Üç çeşit kirlenme vardır. Bunlar; kek tabakası oluşumu, gözenek blokajı ve gözenek içi kirlenmedir. Kek tabakası oluşumu ve gözenek blokajı membran yüzeyindeki kirlenmeyi ifade eder. Kek tabakası oluşumunda biriken moleküller membran yüzeyine yığılırken, gözenek blokajında geri çevrilen moleküller por açıklıklarını tıkar. Gözenek içi kirlenme moleküllerin porların içerisinde birikmesiyle oluşur ve bu membranın ortalama gözenek boyutunu azaltır.

Konsantrasyon Polarizasyonu; İtici gücün basınç olduğu membran proseslerinde ayırma çözeltinin tamamında değil sadece membrana yakın olan ve sınır tabakası

olarak bilinen, membranin küçük bir bölgesinde gerçekleşir. Bu da sınır tabaka üzerinde konsantrasyon polarizasyonunu artırır. Konsantrasyon polarizasyonu bir bileşenin membran tarafından geçişine izin verilmediğinde meydana gelir. Sonuç olarak membran yüzeyinde o bileşenin konsantrasyonu artar ve sınır tabaka üzerinde bir konsantrasyon gradiyenti oluşur. Bu konsantrasyon artışı membran yüzeyinde önemli bir ek direnç oluşmasını destekler ve makromoleküllerin membran üzerinde jel veya kirli tabaka oluşturmaya neden olur. Konsantrasyon polarizasyonunun etkileri UF'ten geçirilecek solüsyon yerine su kullanıldığında akıştaki önemli düşüşten anlaşılır. Su solüsyonla yer değiştirdiğinde genellikle bir dakikadan az bir sürede akış hızı 2-20 kat azalır.

2.3.2.2 Membran üretiminde kullanılan materyaller

Membran teknolojisi ticari anlamda asimetric selüloz asetat TO membranların 1962'de Loeb ve Sourirajan tarafından bulunmasıyla çekici hale gelmiştir. Doğal polimer selülozun bir türevi olan selüloz asetat (SA) ilk on yılda UF için ana membran malzemesi olarak kullanılmıştır. SA membranların hazırlanması diğerlerine göre daha kolaydır. Bununla birlikte kimyasal stabilitesi de düşüktür yani diğerlerine göre daha dar bir pH aralığına toleranslıdır, biyo bozunurluğu yüksektir. Üstelik SA membranlar 30°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılamazlar ve membran performansı polimer kaymasından dolayı zamanla azalır. Bu nedenlerle yeni membran malzemeleri ortaya çıkmıştır.

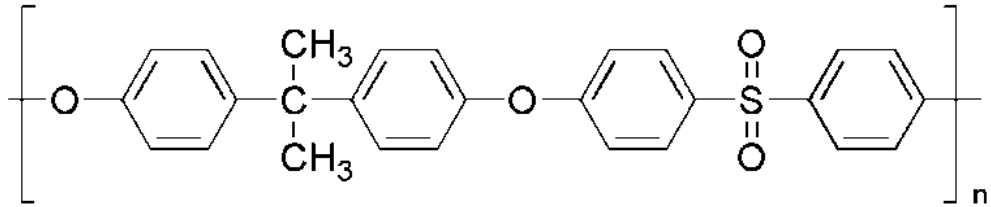
Membran Üretiminde Kullanılan Polimerler

Polisülfon (PSf) ve polietersülfon (PES) başarıyla kullanılmış polimerlerdir. Bu materyallerle hazırlanmış UF membranlar geniş bir pH aralığı, ısıya ve süt endüstrisinde sıkça kullanılan sterilizasyon ve temizlik malzemesi olan klora karşı direnç gösterir. Diğer yandan beslemede bulunan protein gibi bileşenlerin adsorbsiyonundan kaynaklanan geri dönüşümsüz membran kirliliği ciddi basınç düşmelerine neden olur. PSf ve PES hidrokarbon ortamına karşı da dirençli değildir. Bu yüzden UF materyali olarak hidrofilik polimerler veya geri dönüşümsüz protein kirlenmesini engelleyen polimer karışımları ve daha fazla veya daha az kimyasal stabilitesi olan rejenere selüloz, poliakrilonitril, polivinilklorid, poliamid, polivinilidinfiorid gibi yeni polimerler üzerinde araştırmalar yapılmıştır. İnorganik membranlar oldukça yüksek kimyasal ve ısıl stabiliteleri nedeniyle önem

kazanmaktadır. Bunlar cam, metal ve seramik materyallerden yapılabilmektedir. Mükemmel dayanıklılıkla birlikte daha uzun ömürlü olmaları özellikle daha sert prosesler için inorganik membranlar polimerik membranlara göre daha elverişli kılmaktadır. Diğer yandan inorganik membranlar genellikle polimerik membranlardan daha pahalıdır ve oldukça kırılırlardır. Seramik membranlar genellikle alüminyum oksit veya zirkonyum oksitten; cam membranlar silikon oksitten yapılırlar.

Polisülfon

Polisülfonlar, sergiledikleri üstün mekanik ve ısısal özellikler nedeniyle pek çok uygulama alanında görev alan termoplastik bir polimer sınıfıdır. Bu polimerler yüksek sıcaklıkta tokluk ve kararlılığı ile ön plana çıkarlar. Yüksek maliyeti sebebiyle polisülfon, üstün özelliklere gerek duyulan özel uygulamalarda kullanılmaktadır. Polisülfon (PSf) özellikle membran üretiminde kullanılan ve yeniden üretilebilirlik, membranlarda gözenek büyüklüğünün kontrol edilebilirliği, yüksek sıcaklıklarda indirgenme stabilitesinin yüksek olması, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olması, uygun kimyasal modifikasyonlar için organik solventlerde yüksek çözünürlüğe sahip olması ve yüksek termal stabiliteye sahip olması nedeniyle ön plana çıkan bir malzemedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Udell P-1700 Polisülfonun kimyasal yapısı.

Çeşitli kimyasal işlemler ile gerçekleştirilen kimyasal modifikasyonlar ile malzemeler farklı ve yeni bir yapısal karakteristiğe sahip olurlar, böylelikle yeni uygulama alanlarında çeşitli vazifeleri yerine getirebilir hale gelirler.

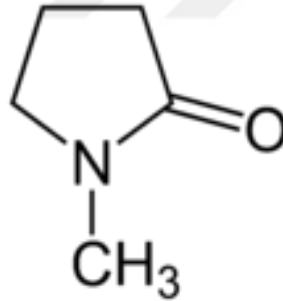
Membranların imal edildiği malzemelerin, yüksek su geçirgenliği ve yüksek arıtma özelliğine sahip olabilmesi için iyi bir ıslanma özelliğine sahip olması, su ile etkileşiminin yüksek olması yani hidrofilitesinin yüksek olması gerekir. Bunun yanında arzu edilenden daha yüksek hidrofilik bir polimer sulu ortama bırakıldığında şişecek sonrasında ise başta mekanik özellikler olmak üzere diğer özelliklerinde

dramatik ve istenmeyen azalmalar meydana gelecektir. Bu yüzden membran imalinde görev alacak bir polimerin hidrofilik-hidrofobiklik dengesinin optimize edilmesi gereklidir. Bu dengeyi sağlamak için hidrofobik özellikteki polimerlerin kademeli olarak fonksiyonelleştirilmesi sıklıkla kullanılagelen bir yöntemdir. Bu yöntem hidroksilamin, karboksilat, sülfonat, dörtlü amonyum gibi fonksiyonel grupların polimer yapısına dahil edilmesini içerir. Bu gruplar polimere daha hidrofilik bir karakter sağlayarak, malzemenin membran formuna getirildiğinde su ile etkileşimini arttırlar, böylelikle daha yüksek akı ve giderme verimlerine ulaşılabilir (Blanco ve diğ , 2010).

Membran Üretiminde Kullanılan Çözücü

N-Metil-2-Pirolidon (NMP)

NMP , 5-elemanlı laktam içeren bir organik bileşiktir. Saf olmayan numunelerin rengi sarı olmasına rağmen, onun dışındaki tüm numuneler renksizdir. Su ve genel organik çözücülerle karışabilir. İyi bir çözücü olduğundan dolayıda çok çeşitli polimerlerin çözülmesinde kullanılır. Şekil 2.9’da NMP’nin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.9 : N-metil-2-pirolidon’un kimyasal yapısı.

Aşağıda çözülebilen polimerler sıralanmıştır.

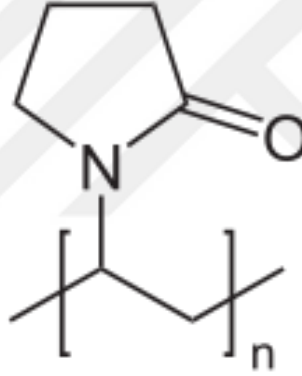
- Selüloz türevleri,
- Poliamidler,
- Poliimidler,
- Poliesterler,
- Polistiren,
- Poliakrilonitril,
- Polivinil klorür,

- Polivinil pirolidon,
- Polivinil asetat,
- Poliüretan,
- Polikarbonatlar,
- Polietersülfon,
- Polisülfon,
- Poliesterler ve çok sayıda kopolimerleridir.

Membran Üretiminde Kullanılan İkincil Polimer

Polivinilpirolidon (PVP)

Polivinilpirolidon , yaygın olarak povidon veya povidon olarak adlandırılır. Suda çözünebilir bir polimerdir. PVP su ve diğer polar çözücüler içinde çözülebilir. Şekil 2.10'da PVP'nin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.10 : PVP'nin kimyasal yapısı.

2.3.2.3 Ultrafiltrasyon membran modül konfigürasyonları

Spiral Sargılı Modüller

Besleme şartları izin verdiği durumlarda en iyi konfigürasyondur. Temel basit tasarım, permeat taşıyıcı tüp etrafında membranın sarılı olmasıdır. Bu model daha düşük değer istemektedir ancak kolay tıkanabilmektedir. Standart besleme aralığı yalnız 0.25 ila 0.50 mm. genişliğindedir. Ve besleme 1 NTU bulanıklığından az olmalıdır. Bazı üreticiler iki teknikle daha çok bulanık beslemeleri karşılayabilecek daha yüksek besleme kanalları imkanını ortaya koymuşlardır.

Plaka Çerçeve Modülü

Bu modülde membranlar düz iki tabaka arasına sandviç şeklinde konmuştur. İç kısımdaki tabaka gözenekli ve permeat için akım kanalları mevcuttur. Besleme kanalları 0.3 - 0.75 mm. arasında olmalıdır. Yüksek viskoziteler daha büyük kanal gerektirmektedir. Ticari tabaka-çerçeve üniteler genellikle paralel olarak ve membranlar yatay monte edilmiş olarak kullanılmaktadır. Genellikle besleme tarafındaki basınç 5 ila 20 bardır.

Tubular ve İnce Boşluklu Fiber Modüller

Silindirik membranlar boru çapı baz alınarak gruplara ayrılabilirler.

- **İnce Boşluklu Fiber:** 0.5-2.5 mm. arası.
- **Dar boru tüpleri:** 3-8 mm. arası.
- **Geniş boru tüpleri:** 10-25 mm.

Hollow-fiber membranlar ayrı ayrı lifler halinde bir kartuşa bağlanmış şekildedir. Borusal membranlar bir destek içine yerleştirilmiş borular veya bir destek içine yerleştirilmiş tek boru şeklinde dizayn edilmiştir. Normal olarak besleme tüp boşluğundan yapılmaktadır. Bu şeklin bir kaç istisnası olarak membranın gözenekli tüpün dış yüzeyine kaplandığı modüller de vardır. Ve besleme dış taşıyıcı ile membran arasından yapılmaktadır. Besleme boşluğu, beslemedeki en büyük partikül çapına göre ayarlanmalıdır. Tüp iç çapı ise partikül çapının en az 10 katı olmalıdır. Tubular modüllerin bazı dezavantajları vardır: Düşük yüzey/hacim oranı, yüksek akı için yüksek enerji tüketimi ve büyük hacimli olması gibi. Bununla beraber temizlenebilmesi ve tıkanmaya karşı dayanıklılık gibi üstün özellikleri de vardır.

Yekpare Tubular Modül

İnorganik UF membranlar (gözenek çapı < 0.1 mikron) disk, tubular veya bal peteği biçimindeki modüllerde kullanılabilirler. Yekpare modül yüksek mekanik dayanıklılık geniş yüzey sağlar. Bu kısmen alumina membranların, kırılmayı önlemek için dikkatli taşıma ve yüksek fiyat/membran alanı oranı gibi belirgin problemlerinin halli demektir.

2.3.3 Nanofiltrasyon membranı

Nanofiltrasyon (NF) membran ayırma yöntemlerinde oldukça yeni bir prosestir. 1988 yılında “nanofiltrasyon” kelimesini ilk kullanan araştırmacı Eriksson’dur (Eriksson , 1988). Bir kaç yıl öncede FilmTec şirketi NF50 adında bir membran üretti ve bu membran daha gevşek ters osmoz membranı veya daha sıkı bir ultrafiltrasyon membranı özelliklerini taşımaktaydı (Conlon, 1985). Bundan sonra da nanofiltrasyon terimi ultrafiltrasyon ve ters osmoz arası geçirgenliğe sahip bir membran filtrasyon terimi olarak literatüre geçmiştir. Fakat bundan önce de 1970 yılında Cadotte, ters osmoz membranının polietilenimin ve toilen diizosiyanattan yapılarak poliüre üretilbileceğini göstermiştir. Pratik olarak ele alındığında, NF membrana uygulanan basınç genel olarak UF membrana uygulanandan daha yüksektir, ancak RO membrana uygulanandan da daha düşüktür. NF UF ve RO membrandan ayırma mekanizması ile de farklılık gösterir. Temel olarak iki önemli özellik ile bu farklılık belirlenebilir (Li ve diğ , 2008; AWWA Manual , 1999)

1. Por çapları 0.5 ile 2 nm arasında değişir. Bu da ortalama 50-500 g/mol MWCO’ya denk gelir. Dahası, bu molekül boyutundan daha büyük boyutlara sahip olan bileşiklerde de başarılıdır.
2. NF membranlar hafif olarak yüklü yüzeye sahiptirler. Çünkü porların çapı, iyonların çapından daha geniş olan bir büyüklük dizilişinden daha azdır. Bu etki farklı valanslara (temel olarak bivalent iyonlar) sahip iyonları ayırmada kullanılabilir.

NF prosesi ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasında olduğundan dolayı, H_2O ’yu ve tuzu ayıran transfer mekanizması taşınım ve/veya difüzyon yoluyla olabilir. İlk mekanizma, yani difüzyon tipi olan mekanizma ters osmoz ile benzerdir ve akıdan, çözücünden ve basınçtan bağımsızdır. Sadece membranın iki yüzeyinde olan tuz konsantrasyonu gradyanına bağlıdır. İkinci mekanizma ise yani taşınım mekanizması, membran içindeki çözücünün sulu çözelti içindeki seçici kuvvetine bağlıdır (AWWA Manual , 1999). Yeni trend olan ayırma yöntemi ise hidrate çözünenlerin transport sırasında kısım kısım yada tamamen dehidrasyonudur (Richards, 2013). Basit olarak tanımlanırsa, hidratasyon kabuğundaki su moleküllerinin sayısını azaltmak için bir iyonun geçmesine izin vermek için gerekli olan enerjidir, bundan dolayı daha çok süzme prosesine benzerdir (Tansel , 2012). Ultrafiltrasyon ve ters osmoz ile kıyaslandığında, nanofiltrasyon anlatılması ve

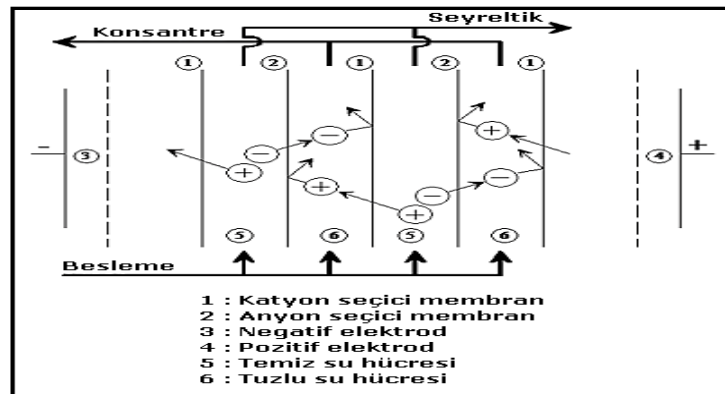
tanımlanması her zaman zor bir prostestir. Ancak, teknolojinin hızlı ilerlemesinin faydalarına rağmen de bu transport ve ayırma mekanizmaları tamamen açığa çıkarılamamıştır.

2.3.4 Ters osmoz

Ters osmoz membranları tek bir adımda iyonik bileşiklerin, hidrolize edilmiş boyaların ve yardımcı kimyasalların giderimini %90 oranında sağlar (Ramesh Babu ve diğ , 2007). Ters osmoz membranlar sodyum, klorür, kalsiyum ve sülfat gibi iyon boyutundaki maddeleri giderebilmektedir. Ters osmoz membranları genellikle % NaCl giderme verimi ile sınıflandırılır. TO membranları da NF membranları gibi tıkanma konusunda hassastır. Genellikle TO membranları selüloz asetat ve aromatik poliamidlerden üretilir. Bu tip membranların basıncı yüksek ozmotik basınç farklılığından kaynaklandığı için uygulamaları sınırlıdır. 500 ile 1000 psi da olup çapraz akımı 20-100 cm/s dir (Naveed ve diğ , 2006).

2.3.5 Diyaliz / Elektrodiyaliz (ED)

Elektrik potansiyelinin etkisiyle sudan inorganik iyonları gideren prostestir. Elektrodiyaliz prosesinde iyonları seçici olarak geçiren bir seri membran kullanılmaktadır (Şekil 2.11). Bir membran katyonları geçirip anyonları tutarken, diğer membran anyonları geçirip katyonları tutar. İçersinden elektrik akımının geçtiği birbiri ardına sıralanan membranlarla paralel bölmeler oluşturularak elektrodiyaliz hücreleri oluşturulur. Katyonlar katyon seçici membrandan geçerek kotoda yönelirken anyon seçici membranlar katyonların geçişini engeller. Karşıt etki anyonlar içinde gözlenir. İyonlar bir hücrede giderilirken diğer hücrede konsantre olurlar. Aşağıdaki şekil 2.11’de elektrodiyaliz prosesinin şematik gösterimi verilmektedir(Fu ve diğ , 2008).



Şekil 2.11 : Elektrodiyaliz proses görünümü.

Genel olarak tüm membran çeşitlerinin özet hali çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Membranların sınıflandırılması (Choi ve diğ , 2006).

Filtrasyon Çeşitleri	Partikül Boyutu	Tuttukları Maddeler	Uygulanan Basınç Aralıkları
Mikrofiltrasyon (MF)	0.1 – 10 µm	Askıda katı maddeler Bakteriler Protozoalar	0.1 – 2 bar
Ultrafiltrasyon (UF)	0.003 – 0.1 µm	Kolloidler Proteinler Polisakkaritler Bakteriler Bazı virüsler Virüsler,	1 – 5bar (çapraz akış) 0.2 – 0.3 bar (batık ve kör uçlu akış)
Nanofiltrasyon (NF)	0.001 µm	Doğal organik maddeler Değerlikli iyonlar	5 – 20 bar
Ters Osmoz (TO)	0.0001 µm	Tek değerlikli iyonlar Diğer tüm yabancı maddeler	10 – 100 bar

2.4 Membran Üretim Yöntemleri

Membran proseslerde kullanılan membranlar, özelliklerine göre çeşitli sınıflandırmaya tabi tutulurlar. Yapılarına göre doğal veya sentetik, boşluklu veya boşluksuz, simetrik veya asimetrik, organik veya inorganik membranlar olarak gruplandırılabilirler (Baker , 2004). Sentetik membranlar iki ana geometride üretilir.

1. Düz tabaka membranlar
2. Silindirik membranlar

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

2.4.1 Simetrik yapılı membranlar

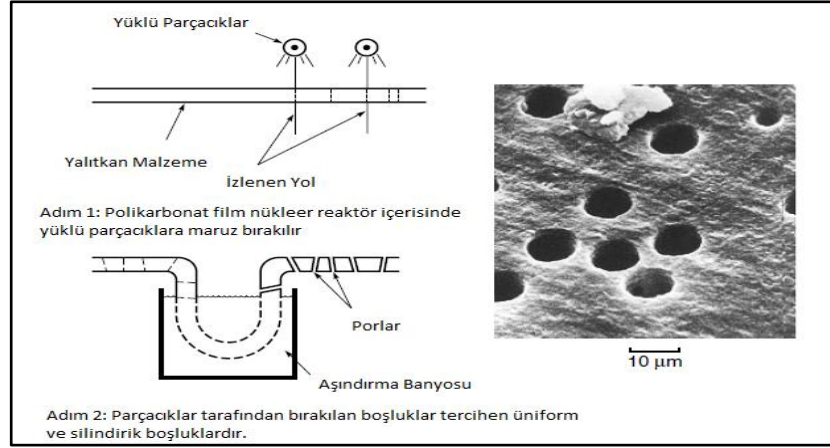
Asimetrik membranların birçok yararı olmasına rağmen bazı membran yapıları simetrik olmalıdır. Şekil 2.12'de simetrik membranların yapı şekli gösterilmiştir. Aşağıda simetrik membranların hazırlanma yöntemleri sıralanmıştır (Baker , 2004).



Şekil 2.12 : Simetrik membranların yapısı (Baker , 2004).

2.4.1.1 Boşluk oluşturma (Track Etching)

Polimerik film tabakası bir radyasyon kaynağı altına yerleştirilir ve yüksek enerjili partiküller ile bombardımana tutulur. Partiküllerin bombardımanı film tabakasını geçerek hasara uğratar veya kimyasal olarak değiştirir. Bu aşamadan sonra film tabakası bir alkalin veya hidrojen peroksit çözeltisi içine batırılırsa yüksek enerjili partiküllerin filmde geçtikleri yol boyunca gözenekler oluşacaktır. Bu gözenekler genel olarak silindirik ve oldukça üniform yapıdadır (Shilton ve diğ , 1997). Şekil 2.13'te boşluk oluşturma yönteminin şematik olarak gösterimi verilmiştir.

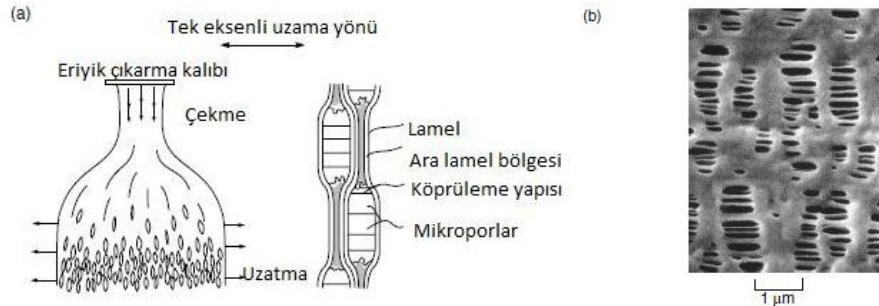


Şekil 2.13 : Boşluk oluşturma membran üretim tekniğinin şematik gösterilişi (Shilton ve diğ , 1997).

2.4.1.2 Gerdirme (Stretching)

Gerdirme ve sertleştirme prosesleriyle kristalize polimerlerden (polipropilen, polietilen) yapılmaktadırlar. Prosesin ilk basamağında, erimeye yakın bir noktada polipropileni çok hızlı bir şekilde çekip uzatmak suretiyle gerdirme uygulanmaktadır. Daha sonra yarı kristalleşmiş polimer içindeki kristalitler germe yönüne doğru hizalanır (Baker , 2004).

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'e kadar kadar ince uzun delikler açar. Bu tarz membranların porozitesi % 90 civarındadır. Bu işlemlerin şematik gösterimi Şekil 2.14'te verilmiştir (Baker , 2004).



Şekil 2.14 : (a) Tipik genişletilmiş polipropilen film membranının Celgard durumuyla üretimi. (b) Tek yönlü film gerdirmesinde oluşan mikrobuzuklukların elektron tarama mikroskobundaki görüntüsü (Baker , 2004).

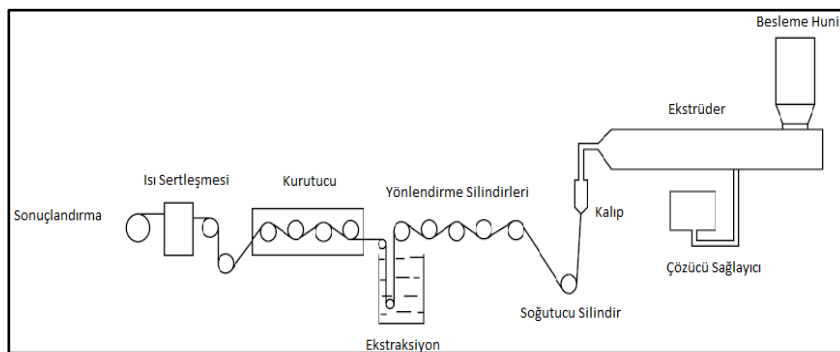
2.4.1.3 Sinterleme (Sintering)

Sinterleme seramik membranların hazırlanması için kullanılır. Bu teknik ile simetrik gözenek yapılı membranlar elde edilir. Kimyasal ve termal dirençli membranların üretiminde uygun yöntemdir. Çünkü solvent içerisinde çözünmeyen malzeme yüksek sıcaklık ve basınç altında film oluşturacak şekilde baskı uygulanır. Bu teknikle gözenek çapı 0,1 μm 'den daha büyük gözeneklere sahip membranlar üretilebilir (Wienk , 1993).

2.4.1.4 Kalıp filtreleme (Template leaching)

Kalıp filtreleme (template leaching); polietilen, polipropilen ve poli(tetrafluoroetilen) gibi çözünmeyen polimerlerden mikrogözenekli 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 bileşeni polimer matriksi içinde iyice dağıtabilmek için, ince film haline getirmeden önce karışım sıklıkla homojenize edilir, sıkılır ve yoğurulur (Baker , 2004).

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 2.15'te verilmiştir (Baker , 2004).



Şekil 2.15 : Kalıp filtreleme (template leaching) yöntemiyle eriyik ekstrüder sistem kullanılarak polipropilen membran yapımı akım şeması (URL-2).

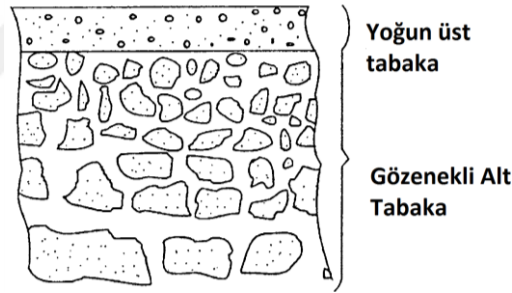
2.4.2 Asimetrik yapıli membranlar

Endüstride kullanılan membranların çoğu asimetrik yapıdadır. Şekil 2.16'da asimetrik membranların yapı şekli gösterilmiştir.



Şekil 2.16 : Asimetrik membranların yapısi.

Şekil 2.17'de bir asimetrik membranlara ait tipik bir yan görünüş gösterilmektedir. İki tabakadan oluşan bu yapının üst kısmını çok ince seçici bir tabaka (aktif tabaka) oluşturur. Alt tabaka ise gözenekli destek tabakası şeklindedir. Asimetrik membranlarda üst tabaka membranın performansını belirler. Gözenekli alt tabaka ise sadece membranların mekanik dayanımını sağlar. Simetrik membranlar üst yoğun tabakaya sahip değildir (Shilton ve diğ , 1997).



Şekil 2.17 : Bir asimetrik membrana ait şematik kesit görüntüsü (Shilton ve diğ , 1997).

Eğer membranların üst tabakası ile gözenekli alt tabakası aynı malzemeden ise bu tarz membranlara bütünleşik ciltli membran denir. Diğer taraftan gözenekli alt tabaka ile üst aktif tabaka farklı malzemelerden ise bu tarz membranlara kompozit membran denir. Kompozit membranların avantajı, toplam performansı geliştirmek için alt ve üst tabaka ayrı olarak optimize edilebilir (Shilton ve diğ , 1997).

Asimetrik membranların dört tipi vardır (Baker , 2004);

- Faz değişim membranları (Phase inversion membranes)
- Arayüzey polimerizasyon membranları (Interfacial polymerization membranes)

- Çözelti kaplamalı kompozit membranlar (Solution-coated composite membranes)
- Diğer anizotropik membranlar

2.4.2.1 Faz değişim yöntemiyle üretilen membranlar

Ticari amaçlı üretilen membranların geneli bu yöntem ile üretilir. Birçok farklı morfolojiye sahip membranların hazırlanmasında kullanılan çok amaçlı bir yöntemdir. Membran morfolojisinin değişimi sistemin termodinamik ve kinetik parametrelerinin değişimine bağlıdır. Polimer bir solvent içerisinde çözünür ve çözelti film şeklinde çekilir. Daha sonra polimer çözeltisi bir faz değiştirici sıcaklıktaki değişim ya da çözelti kompozisyonunun değişimi tarafından çökeltilir. Bu şekilde sıvı formdan katı forma geçilerek polimerik membran film oluşturulmuş olur (Wienk , 1993).

Faz değişimi 2 farklı yolla yapılabilir.

1. Termal olarak başlatılmış faz ayrımı
2. Difüzyon ile başlatılmış faz ayrımı

Termal Olarak Başlatılmış Faz Ayrımı

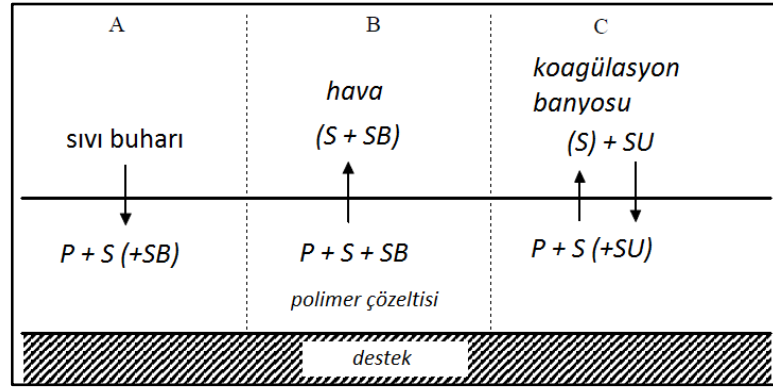
Bu üretim tekniğinde polimer çözeltisi yüksek sıcaklıkta hazırlanır ve ardından soğumaya bırakılır. Eğer solventin buharlaşması üst tabakada polimer konsatrasyonunda bir artış meydana getirirse, süreç sonrası asimetrik yapılı bir membran yapısı elde edilmiş olur (Wienk , 1993).

Difüzyon ile Başlatılmış Faz Ayrımı

Bu üretim tekniğinde polimer çözeltisi su buharı veya bir sıvı ile temas ettirilerek polimer filmin lokal kompozisyonunda difüzyonel değişime yol açılması amaçlanır. Bu şekilde polimer çökeltilerek film katılaştırılır. Sıvı buharı çözelti içerisine difüze olur, sıvı ise çözeltideki solvent ile yer değiştirir. Bu teknik 3 farklı şekilde uygulanabilir.

- Buhar faz ile çöktürme (Solvent olmayan bir sıvının buharı ile temas)
- Solvent buharlaştırılması
- Solvent olmayan bir sıvı içerisine daldırma

Difüzyon ve solvent-sıvı değişimini gösteren şematik çizim Şekil 2.18’de verilmiştir.



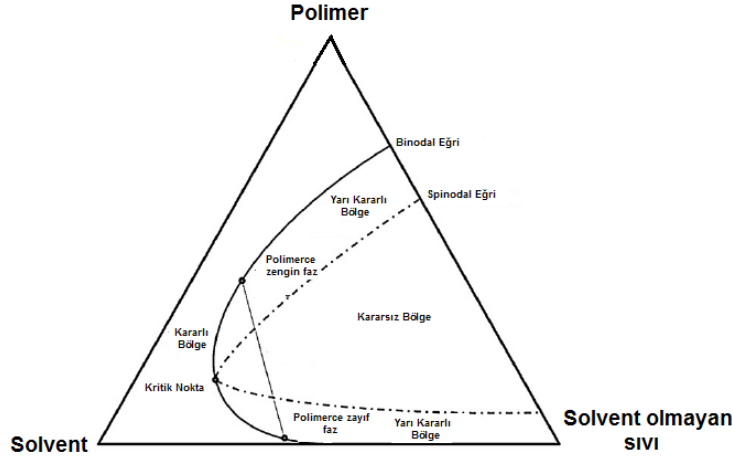
Şekil 2.18 : Faz dönüşüm versiyonunun şematik gösterimi (Shilton ve diğ , 1997).

Buhar fazı ile çöktürme; Polimer ve solvent içeren bir polimer çözeltisi film şeklinde çekilir ve bu film solvent buharı ile doyurulmuş solvent olmayan çözelti buharı ile dolu ortama bırakılır. Ortam polimerin çözündüğü solvent buharına doygun olduğu için bu durum solventin çözeltiliden buharlaşmasına engel olacaktır. Ancak solvent özelliğinde olmayan çözelti buharı polimer çözeltisi içerisine zamanla difüze olarak faz ayrımının gerçekleşmesine neden olacaktır (Shilton ve diğ , 1997).

Solvent buharlaştırılması ile çöktürme; Bu metot yoğun homojen membranların yapımında kullanılır. Eğer polimer uçucu ve uçucu özellikte olmayan iki farklı solvent karışımı içerisinde çözünür ve bu çözeltiliden solvent buharlaştırılırsa poroz membranlar yapmak mümkündür (Baker , 2004).

Su banyosu içerisine daldırma ile çöktürme; Bu yöntem iki şekilde uygulanabilir. Prosesdeki farklılıklar membranların morfolojik özelliklerini etkilemektedir. Bu yöntemin esasında iki farklı mekanizma vardır. Bunlar koagülasyon banyosu içerisine polimer çözeltilisinden solventin difüzyonu ve suyun polimer çözeltisi içerisine difüzyonudur. Ticari membranlar genellikle bu yöntem uygulanarak üretilir (Wienk , 1993).

Evre dönüşümü hem yoğun hemde poroz ticari polimerik membranların yanı sıra kompozit membranların destek tabakalarının üretilmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir (He ve diğ , 2003). Genelde üçlü sistemlerde evre dönüşümü gösteren şematik grafik Şekil 2.19’da verilmiştir.



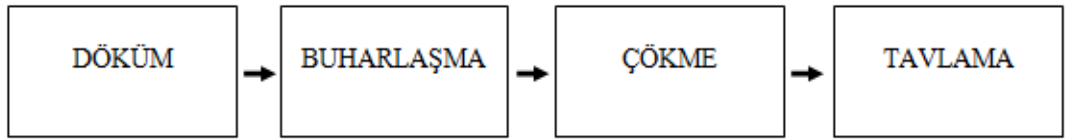
Şekil 2.19 : Evre dönüşümü teorik gösterimi.

Diyagramda iki ana bölge bulunmaktadır. Bunlardan birisi denge faz sınırı dışında kalan homojen faz bölgesi veya tek faz bölgesidir. Diğeri ise denge faz sınırı içinde kalan iki faz bölgesidir. Denge faz sınırı ve yarı istikrarlı faz sınırı arasında kalan bölge ise yarı kararlı bölgedir. Daldırma ile çökeltme metodu ile membran oluşum prosesinde tipik olarak iki mekanizmanın var olduğu kabul edilmektedir. Bu mekanizmalardan birisi membran çözeltisinin koagülasyon banyosu içerisine girdikten hemen sonra membranın oluşturulduğu anlık sıvı-sıvı karışımıdır (hat 2). Diğeri mekanizma ise ertelenmiş karışımdır. Bu mekanizmayı diğerinden ayıran özellik çözelti koagülasyon banyosu içerisine daldırıldığında membran oluşum mekanizmasının devreye girmesi yani çökeltmenin başlaması için zamana ihtiyaç duyulmasıdır (hat 1). Çözelti koagülasyon banyosuna daldırıldıktan sonra devam eden zaman ile kompozisyon yolu hat 3’de gösterildiği gibi değişecektir. Hızlı karışım şartları altında membranların çok ince üst tabakalı ve birçok boşluğa sahip alt tabakalı olarak oluşması beklenir. Ertelenmiş karışım ile elde edilen membranlar çok yoğun ve kalın üst tabaka açık veya kapalı hücre yapısına sahiptirler (Khayet , 2011).

Polimer çözeltisi içerisine ikincil polimer olarak eklenen PVP gözenek oluşturmak amacı ile kullanılır. PVP polimer çözeltisi içerisine eklendiğinde membranların yapısı önemli ölçüde değişmektedir. PVP çökeltme prosesi esnasında kolaylıkla suya geçmektedir. Aynı zamanda çökeltme prosesi esnasında polimerce zengin ve fakir olmak üzere iki faz oluşur. Polimerce fakir faz çekirdek şeklinde membran matriksi içerisinde meydana gelir. Oluşan çekirdeklere PVP difüze olmaya çalışır. Çökeltme prosesi tamamlandıktan sonra polimerce zengin fazdan fakir faza PVP’nin hareketi

gözeneklerin birbirleriyle bağlantılı olmasını sağlamaktadır. Bu durum membranların geçirgenlik olarak performansını artırmaktadır. PVP ve PEI (polieterimid) içeren mikrofiltrasyon membranlarında gözeneklerin yüksek oranda birbirleri ile birleşik olması durumu için bir açıklama getirmiştir. PVP polimer çözeltisi içerisinde ki bütün bileşenler (polimer, solvent ve su) içerisinde yüksek oranda çözünürlüğe sahiptir. Literatür bilgisine göre evre dönüşümü boyunca PVP polimerce az faza doğru difüze olmaktadır. Ancak makromolekülleri büyük olduğu için difüzyon oldukça yavaş olduğundan PVP tamamı ile polimerce az faza ulaşamamakta ve polimerce zengin fazın katılaşması esnasında polimer içerisinde tutulmaktadır. Bu durum gözenek ve polimer arasında yani gözenek duvarlarında PVP'den meydana gelen bir ortam yaratmaktadır. Oluşan bu tabaka kurutma ve üretim sonrası işlemler ile kolaylıkla uzaklaştırılabilir ve porların yüksek oranda birbirleri ile bağlantılı olması (Wienk , 1993).

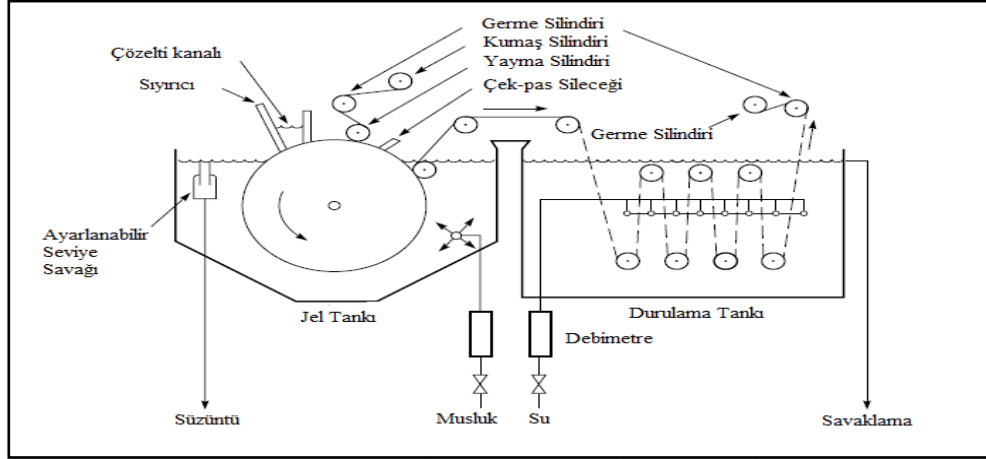
Su ile polimer çöktürme yöntemi; Tertip edilen polimer filminin bir su banyosuna daldırılmasıyla çöktürme olayı gerçekleştirilir. Orjinal Loeb-Sourirajan prosesinde, su ile çözünebilir bir çözelti içinde çözündürülmüş, %20-25 civarında selüloz-asetat içeren bir çözelti cam bir plaka üzerine ince bir film halinde dökülür. Film 10 ile 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 2.20'de gösterilmektedir (Baker , 2004).



Şekil 2.20 : Loeb- Sourirajan su çöktirilmiş evre dönüşümü membranları proses şeması (Baker , 2004).

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 2.21'de gösterilmektedir (Baker , 2004). 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 0,1-1µm 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 (Baker , 2004).



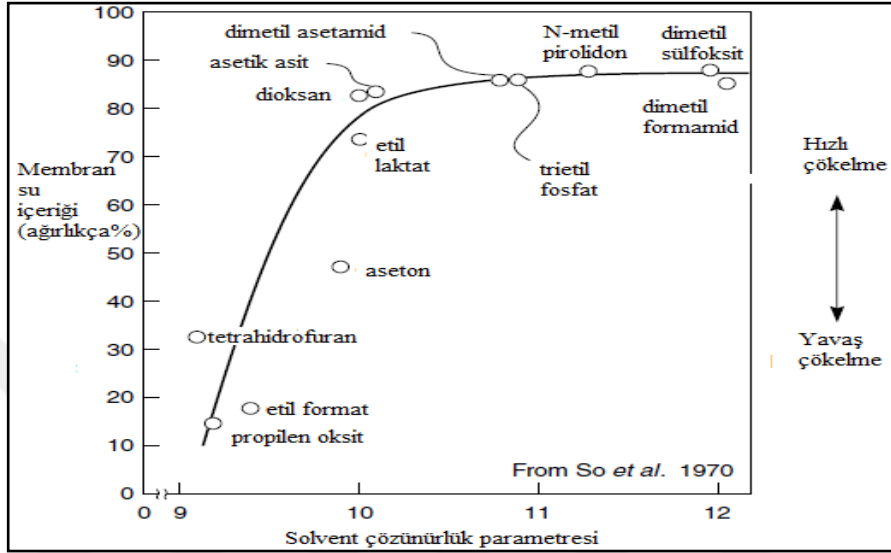
Şekil 2.21 : Loeb-Sourirajan membran döküm makinesiyle ters osmoz veya ultrafiltrasyon membranlarının hazırlanmasının şematik gösterimi (Baker , 2004).

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

Polimer seçimi; İdeal polimer; dayanıklı, amorf (kristal yapısı olmayan), kırılğan olmayan, termoplastik yapıda ve camsı geçiş sıcaklığı kullanım sıcaklığından 50°C yukarıda olmalıdır (Baker , 2004). 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 (Baker , 2004). Ayrıca polimer suda çözünemeyen uygun bir çözücüde çözülmelidir. Bu özelliklere uyan polimerler arasında selülozasetat, polisülfon, poly(vinilidin florid), polieterimid ve aromatik poliamidler vardır (Baker , 2004).

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 üretilmiş membranların gözeneklerinin değişik çözücülerdeki durumu Şekil 2.22'de verilmiştir (Baker , 2004).



Şekil 2.22 : Ağırlıkça % 15 selüloz asetat'tan üretilmiş membranların gözeneklerinin değişik solvenlerdeki durumu (Baker , 2004).

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. 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 selülöz asetat ters ozmos membranlarının yapımında sıklıkla kullanılmaktadır (Baker , 2004).

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 oluşturmalarına

rağmen membran performansını önemli bir biçimde etkilemektedir (Baker , 2004). 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 (Baker , 2004).

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 çökelir 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 (Baker , 2004).

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(Baker , 2004). 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. Hücreler arası bağlantı geçiş yolları genellikle mikrometre boyutlarındadır. Membranların anizotropisi alt yüzey ile üst yüzey soğutma oranlarını farklı oranlarda değiştirerek arttırılabilir (Baker , 2004).

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 (Baker , 2004). Polimer çözeltisinin

cam bir plaka üzerine dökümü yapılır. Uçucu olan çözücü buharlaşıp ortamdan uzaklaşırken, döküm çözeltisi uçucu olmayan kısımda zenginleşir, böylece polimer çökerek membran yapısını oluşturur (Baker , 2004). 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 (Baker , 2004). Genelde hazırlanan döküm çözeltisinin içindeki çözücü olmayan içeriği arttırmak veya polimer konsantrasyonunu azaltmak poroziteyi arttırmaktadır. (Baker , 2004).

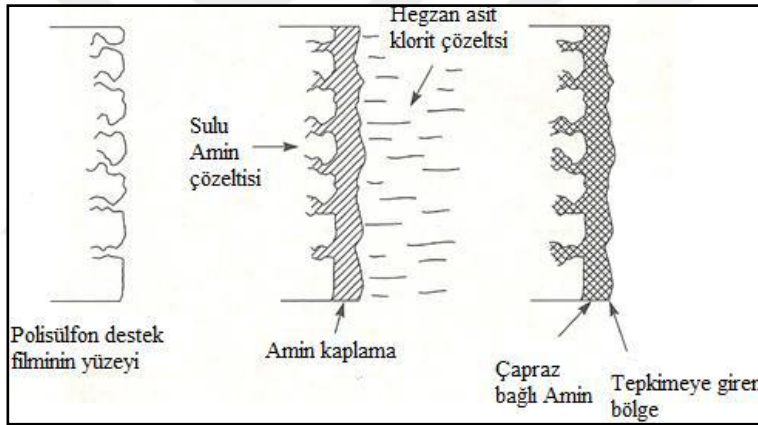
Su buharının emilimiyle polimer çöktürmesi; Çözücü buharlaştırma ile nemli bir havadan su buharının emiliminin kombinasyonu mikrofiltrasyon membranları üretimi için önemli bir methodtur. Bu membranları yapmak için hazırlanan döküm çözeltileri oldukça karmaşıktır ve sıklıkla 5-10 bileşen içerir. Örnek 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 (Baker , 2004).

Döküm çözeltisinin hareket eden paslanmaz çelikten yapılmış 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 (Baker , 2004). 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 (Baker , 2004).

Ortam bölmelerinde yapılan çöktürme işleminden sonra membran ikinci bir fırına geçer. Burada sıcak kuru hava sirküle ettirilir ve kalan çözücüler buharlaştırılır, film kurutulur. Bu tarz membranlar genellikle mikrofiltrasyonda kullanılır (Baker , 2004).

2.4.2.2 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 poliamid 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 (Baker , 2004). Neredeyse tüm ters osmoz membranları Şekil 2. 23'de gösterilen arayüz polimerizasyonu yöntemiyle yapılmaktadır (Baker , 2004).

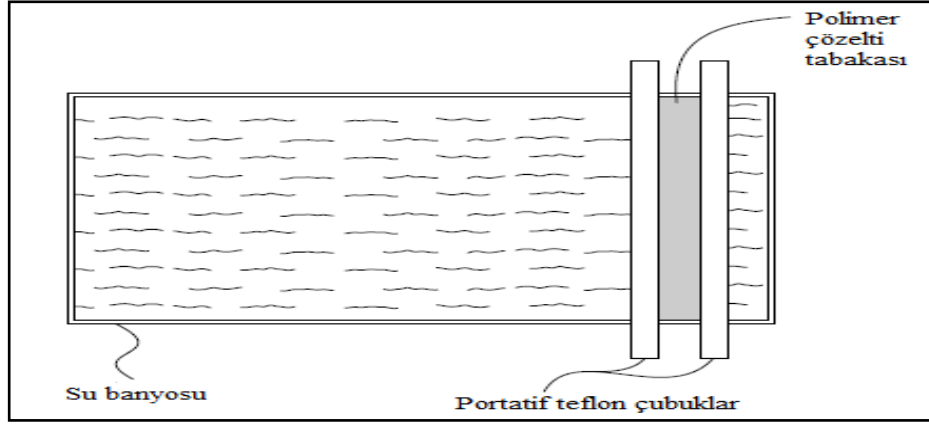


Şekil 2.23 : Arayüz polimerizasyon proses şeması (Baker , 2004).

2.4.2.3 Çözelti kaplamalı kompozit membranlar

Bu tip membranlar ilk olarak Langmuir sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu sistemde uçucu ve suda çözünmeyen bir çözeltide çözölmüş seyreltik polimer çözeltisi su dolu bir kabın yüzeyine yaydırılır. Ufak boyutlarda, su üzerine dökümlü membran yapımında kullanılan cihaz Şekil 2.24'te gösterilmiştir. Seyreltik polimer çözeltisi iki teflon çubuk arasında kalacak şekilde yüzeye dökülür (Baker , 2004).

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 (Baker , 2004).



Şekil 2.24 : Ward ve diğ. tarafından geliştirilen aparatın şematik görünümü (Baker , 2004).

2.4.2.4 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 çöker. 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 stokiyometrisi orjinal monomere göre oldukça farklı olabilir. Bunun sebebi ise plazma polimerizasyonu prosesi esnasında monomer moleküllerinin kırılmasıdır (Baker , 2004).

Monomerlerin plazma polimerizasyonuna yatkınlığını veya ortaya çıkan membranın karakterini tahmin etmek güçtür. Örnek olarak birçok 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 (Baker , 2004).

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 (Baker , 2004). 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 (Baker , 2004). Uzun yıllar RO için kullanılmışlardır ancak güvenilir ve düzenli işlemediği için arayüzeyli kompozit membranlar gibi yüksek performanslı membranlar çıktığında kullanımı çok çok azalmıştır (Baker , 2004).

2.5 Membran Üretiminde Kullanılabilen Nanomateriyaller

Polimerik membran üretiminde nanoparçacık kullanımı son yıllarda özellikle akının iyileştirilmesi ve tıkanmanın önlenmesi konularında oldukça önem kazanmıştır. Polimerik membran sentezi sırasında boyutları 4-100 nm arasında değişen nanoparçacık ve nanotüp ekleme girişimlerinin başarılı olduğu literatürdeki birçok çalışmada belirtilmektedir. Bu nanomateriyallerin tıkanmanın azalmasında, süzüntü suyu karakterinin iyileşmesinde ve akının artmasında çok önemli rol oynadıkları bildirilmiştir. Titanyum, alumina, silika, gümüş, zeolit, demir ve karbon nanotüp gibi nano materyaller en çok tercih edilen malzemelerdir. Çizelge 2.3'te ve Çizelge 2.4'te literatürdeki çalışmaların bir kısmının özeti verilmiştir.

2.5.1 Gümüş (nAg)

Gümüş kimya, gıda ve tekstil sanayisinde antibakteriyel ürün olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Bu antibakteriyel etki, gümüşün bakteriyel proteinin yapısında bulunan thiol grupları ile reaksiyona girerek elektron taşıma zincirine ve DNA'nın yapısına zarar vermesinden kaynaklanmaktadır. Aynı şekilde virüslerin yapısına da zarar verirler. Gümüş nanoparçacıklar, selüloz asetat, poliimid, poliamid gibi membranlar ile birlikte laboratuvar ölçeğinde üretilmiştir. Membranın polimer matrisinin yapısına katılarak membrana anti bakteriyel özellik kazandırdığı

belirtilmiştir. Polisülfon ile ilgili olarakta birkaç çalışma yapılmıştır. Fakat gümüşün membran yapısındaki mekanizması tam olarak belirlenememiştir. Özellikle, uzun süreli ve gerçek çamur ortamında performans çalışmaları henüz yapılmamıştır. (Ng ve diğ, 2010).

2.5.2 Alüminyum (Al)

Al nanoparçacıklarının stabilitesi yüksek olduğu için membranların mekanik yapısını güçlendirirler. Maliyetinin düşük olması, toksik olmaması, yüksek aşındırma özelliği ve kimyasal temizleme sırasındaki indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına karşı direncinin yüksek olması en büyük avantajlarından. (Wang ve diğ. , 2011)

2.5.3 Titanyum (Ti)

Genellikle membran hazırlama aşamasında TiO_2 formu kullanılır. Sahip olduğu fotokatalitik etki nedeniyle organik kimyasalları parçalar ve bakterileri öldürürler. Bunun yanında membranların hidrofilik özelliklerini arttırırlar. Membranların dayanıklılığını azaltan aşırı boşluklu yapının oluşumunu önlerler. (Ng ve diğ, 2010).

2.5.4 Silika (Si)

Kimyasal ve termal olarak oldukça stabil inorganik nanomateriyallerdir. Yüksek yüzey alanına ve sulu çözeltide homojen dağılıma sahiptir. Çevresel olarak inert bir maddedir. Membran üretiminde kullanılması, organik-inorganik kompozit membran oluşumunu sağlar. Boyutları genellikle 20-50 nm aralığındadır. Polimerik zincirlerin serbest hareketini sınırladığı için membranların gerilme dirençlerini arttırırlar. Diğer nanomateriyallere benzer şekilde membranların boşluk oranını ve hidrofiliğini arttırırlar. Özellikle yağlı atıksuların arıtımında kirlenme açısından yüksek performans göstermişlerdir. (Ng ve diğ, 2010).

2.5.5 Karbonnanotüp (CNT)

CNT'ler ilk olarak 1991 yılında (Lijima,2010) tarafından keşfedilmiş ve kısa sürede kullanım alanı artmıştır. CNT her iki ucu kapalı tüp şeklindedir ve çok değişik boyutlara sahiptir. Tek katlı CNT'ler (SWCNTs) tek bir graphene yapısına, çok katmanlı CNT'ler birden fazla graphene yapısına sahiptir. Polimerik membran üretiminde kullanımlarından önce mutlaka uygun solventler ile aktifleştirilmeleri gerekir. Bu konuyla ilgili çok fazla çalışma olmamasına rağmen özellikle protein kirlenmesini önleme de avantaj sağladığı belirtilmiştir(Qiu ve diğ. ,2009).

Çizelge 2.3 : Nanomalzemeler ve membrane üzerindeki etkileri.

Nano Malzemeler	Geçirgenlik	Temas Açısı	Pürüzlülük
AgNP eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla;	AgNP eklenmesi ile değerler artmış. Ancak oran arttıkça değerlerde değişme olmamıştır.	Değerleri azalmış.	Değişiklik olmamıştır.
SiNP eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla;	SiNP eklenmesi ile değerler azalmıştır. Ancak oran arttıkça değerlerde artmıştır.	Temas açısı değerleri çok fazla değiştirmemiş.	Değerler artmıştır.
CNT eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla;	CNT eklendikçe geçirgenlik azalmıştır. Oran arttıkça geçirgenlik artmıştır.	CNT saf membranların temas açısı değerlerini azaltmış ve artan CNT oranlarında da membranların hidrofilikliği artmıştır.	Değerler değişmemiştir.
AlONP eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla;	AlONP eklendiği zaman geçirgenlik artmıştır. Oranlar arttıkça akı değerleri azalmıştır.	AlONP'nin eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla AlONP saf membranların temas açısı değerlerini azaltmıştır.	Pürüzlülük artmıştır.
TiNP eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla;	Geçirgenlik değerleri artmıştır.	TiNP saf membranların temas açısı değerlerini azaltmıştır.	Pürüzlülüğü arttırmış,

Çizelge 2.4 : Literatürde nanomalzeme katkılı membranların üretimi ve deney sonuçları.

Membran malzemesi	Nanomateriyal tipi	Çalışmanın Amacı	Sonuçlar
Polisülfon (Abdullah N. ve diğerleri 2016)	Sulu Demir Oksit	Membran üretimi yapılmıştır.Sulu çözeltiden kurşun tutunumu deneyleri yapılmıştır.	Nanomateriyal konsantrasyonu artması sonucunda saf su akılarında artış gözlenmiştir. Kurşun tutunumu artmıştır.
Emulsion Poly(Vinyl Chloride) (EPVC) (Rabiee H. ve diğerleri 2014)	Titanyum Dioksit	Membran üretimi ve karakterizasyonu yapılmıştır. BSA tutunumu deneyleri yapılmıştır.	Nanomateriyal konsantrasyonu arttıkça, belirli bir yüzdeye kadar saf su akısı artmış belirli bir konsantrasyon sonrasında saf su akılarında azalma gerçekleşmiş, temas açısı azalmış ve BSA tutunumu da belirli bir konsantrasyona kadar artmış sonrasında azalmıştır.
Polisülfon (Leo C.P. ve diğerleri 2012)	ZnO	Membran üretimi yapılmıştır. Oleik Asit birikmesi sebebiyle oluşan tıkanmayı azaltmak amacıyla deneyler yapılmıştır.	Nanopartikül artması sonucunda karakterizasyon özelliklerinde değişiklikler gözlenmiştir. Belirli bir konsantrasyona kadar geçirgenlik artarken belirli bir yüzde sonrasında azalma meydana gelmiştir. Temas açısı belirli bir yüzdeye kadar azalırken belirli bir konsantrasyon sonrasında artmıştır.

Çizelge 2.4 devamı : Literatürde nanomalzeme katkılı membranların üretimi ve deney sonuçları.

Membran malzemesi	Nanomateryal tipi	Çalışmanın Amacı	Sonuçlar
Polisülfon (Hu Z. ve diğerleri 2016)	Ag–Cu ₂ O nanowires	Membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Antimikrobial performans testleri ve metal iyonlarının salınımı yapılmıştır. BSA tutunumu yapılmıştır.	Nanoparçacık oranı arttıkça, gözeneklilik artmıştır, temas açısı azalmıştır, ortalama por çapı artmıştır. Akı belirli bir konsantrasyona kadar artmıştır sonrasında azalma gözlenmiştir. BSA akılarında da konsantrasyon arttıkça artmıştır.
Polisülfon (Köseoğlu D.Y. ve diğerleri 2013)	Gümüş Nanoparçacık	Membran üretimi gerçekleştirilmiş ve filtrasyon performansı deneyleri yapılmıştır.	Nanoparçacık eklendiğinde temas açısı azalmıştır. Akı belirli bir konsantrasyona kadar artmıştır ancak sonrasında azalma gözlenmiştir.
Polisülfon (Choi J.H. Ve diğerleri 2006)	Çok duvarlı karbon nanotüpler	Membran üretimi ve karakterizasyonları yapılmıştır.	Nanotüp arttıkça temas açısı azalmıştır. Belirli bir konsantrasyona kadar akılarda artış gözlenmiştir ancak belirli bir konsantrasyon sonucunda akılarda azalma olmuştur. Basınç artışıyla birlikte akılar artmıştır.

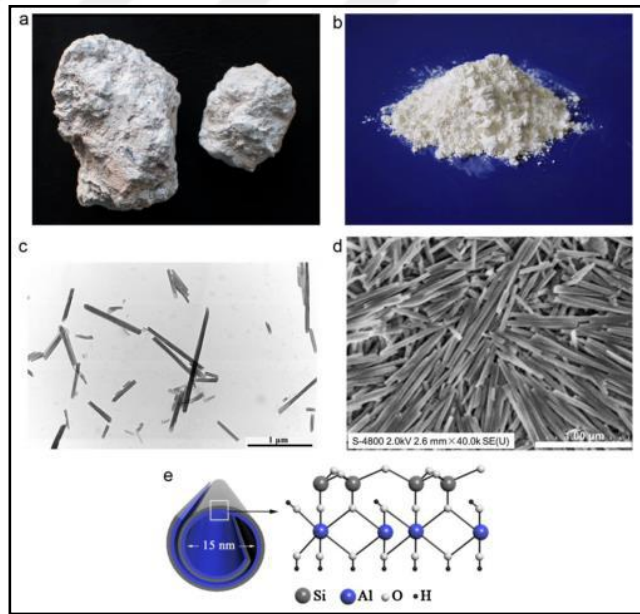
Çizelge 2.4 devamı : Literatürde nanomalzeme katkılı membranların üretimi ve deney sonuçları.

Membran malzemesi	Nanomateriyal tipi	Çalışmanın Amacı	Sonuçlar
Polisülfon (Ahmad A.L. Ve diğerleri 2005)	-	Polisülfon ve PEG konsantrasyonları değiştirilerek membran üretimi gerçekleştirilmiştir.	Polimer oranı arttıkça saf su akılarında azalma gözlenmiştir. Eklenen PEG oranı arttıkça saf su akılarında azalma meydana gelmiştir. Nanomateriyal oranı arttıkça viskoziteleri artmıştır. Temas açısı belirli bir konsantrasyona kadar azalırken, belirli bir konsantrasyon sonrasında artmıştır. Saf su akıları da belirli bir konsantrasyona kadar artarken belirli bir konsantrasyondan sonra akılar azalmıştır.
Polisülfon (Yang Y. ve diğerleri 2007)	Titanyum Dioksit	Membran üretimi, karakterizasyonu ve performans deneyleri yapılmıştır.	Nanoparçacık oranı arttıkça saf su akıları ve BSA akıları artmıştır ancak belirli bir konsantrasyon sonrasında hem saf su akılarında hem de BSA akılarında azalma gerçekleşmiştir. BSA tutunumları ise önce artmış sonrasında azalma gözlenmiştir.
Polisülfon (Mollahosseini A. ve diğerleri 2012)	Gümüş Nanoparçacık	Membran üretimi, karakterizasyonu ve BSA tutunum performans deneyleri yapılmıştır.	

2.6 Halloysit Nanotüp (HNT)

Organik ve inorganik nano katkı malzemeleri içeren polimer nanokompozitler, geniş yüzey alanlı, yüksek yüzey reaktiviteli ve düşük maliyetli olması gibi eşsiz karakteristik özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel alanda oldukça ilgi çekmeye başlamıştır (Sinha ve Okamoto , 2003). Geleneksel nano katkı malzemeleri siyah karbon, grafit, silika ve sikatı içerir: bu malzemeler gaz permeabilitesinin azaltılması, termal direnç ve mekanik özelliklerin artırılması gibi polimerlerin özelliklerini iyileştirmektedir. Halloysit nanotüp (HNT), morfolojik olarak çok duvarlı karbon nanotüp (CNT)’e benzeyen daha uygun maliyetli bir alternatiftir (Liu ve diğ , 2014).

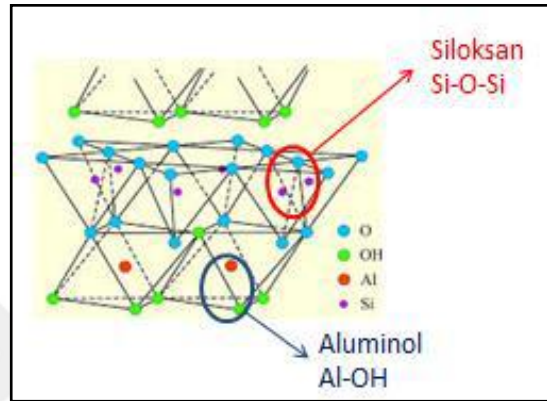
Halloysit ismi ilk defa 1826 yılında Berthier tarafından kullanılmış olup bu isim, minerali 1 defa Belçika’da bulan Omalius d’Halloy’ un isminden türetilmiştir. 1940’larda halloysit üzerine geniş çalışmalar başlamıştır. Son zamanlarda malzeme bilim ve teknolojisinde tüpsü nanoparçacıklara olan ilginin artmasıyla halloyiste olan ilgi tekrardan başlamıştır. Aşağıdaki şekil 2.25’te halloysitin ham hali ve öğütülmüş hali verilmiştir.



Şekil 2.25 : (a)ham halloysit, (b)öğütülmüş halloysit, (c)TEM ve (d)SEM görüntüsü, (e)HNT’nin kristal yapısı.

2.6.1 Halloysitin genel özellikleri

Halloysit, doğal nanotüp içeriği, alüminyum, silisyum hidrojen ve oksijen çift tabakalı yapısından oluşmuş eşsiz bir kil mineralidir. Kaolinitik kil grubunun bir üyesi olan halloysit, alimüna silikat minerallerinin bozulması ile ve çoğunlukla kaolen ile birlikte oluşmuştur (Pavia ve diğ , 2008). Kimyasal formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ şeklindedir ve kaolen ile aynıdır ancak nanotüplü yapısı sayesinde kaolenden ayırt edilebilir özelliktedir (Şekil 2.26) (Mingliang ve diğ , 2006).



Şekil 2.26 : Halloysitin formu.

Halloysitin, biri hidrate diğeri dehidrate (meta halloysit) olmak üzere iki yaygın formu bulunur. Hidrate form $80^{\circ}C$ nin üzerine ısıtıldığında dehidrate halloysite dönüşür. Hidrate halloysitin katmanları arasındaki boşluk 1 nm (10Å) iken dehidrate halloysit için tabakalar arası mesafe değeri 0.7 nm(7Å)'dir. Halloysit doğada çapları 30nm civarında ve uzunlukları 0.5 ve 10 mikrometre arasında değişen küçük silindirler şeklinde bulunmaktadır (Rawtani ve diğ , 2012). Halloysitin spesifik yüzey alanı $65 m^2/g$, yoğunluğu ise ortalama $2.54 g/cm^3$ 'tür. Sahip oldukları yüksek iç ve dış yüzey alanının yanı sıra iç ve dış yüzeylerinin farklı iyonik yapılarda olması halloysitin yüzey modifikasyonu yapılmasına olanak sağlamaktadır (Hui , 2010).

2.6.2 HNT'nin jeolojik özellikleri

Kaolin grubuna ait bir mineral olan halloysitin ($Al_4[(OH)_8/Si_4O_{10}]4H_2O$) Türkiye'deki varlığı 1960'lardan bu yana bilinmekle birlikte, oluşumların bazıları uzun süre kaolen yerine değerlendirilmiş, ancak 1990'lardan bu yana sınırlı da olsa halloysit madenciliği önem kazanmaya başlamıştır. Günümüzde Çanakkale - Balıkesir bölgesinde yılda 5 bin ton dolayında halloysit üretilmekte ve çoğu ihraç edilmektedir.

2.7 Tekstil Endüstrisine Genel Bakış

2.7.1 Giriş

Tekstil endüstrisi çeşitli hammaddelerin kullanılması ile tekstil ürünleri imal edilen tesisleri kapsayan endüstri dalı olarak nitelendirilmektedir. Doğal elyafların temizlenmesi ve iplik haline getirilmesi tekstil endüstrisi kapsamında yer alırken circırlama, kimyasal elyafların üretimi ve giyim sanayi tekstil endüstrisi kategorisinin dışında kalmaktadır. Tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler doğal, sentetik ve yapay ipliklerin hazırlanması; dokuma, örme veya başka yöntemler aracılığıyla dokunmuş kumaş, örgü kumaş, halı gibi tekstil ürünleri elde edilmesi; iplik, elyaf, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşa boya, baskı, apre gibi terbiye proseslerini içermektedir (Göknıl ve diğ , 1984 ; Tunay , 1996)

Tekstil endüstrisi, çok sayıda ve birbirinden oldukça farklı ürünlerin üretimini içermektedir. Kullanılan temel hammaddeler olan yun, pamuk, yapay, sentetik elyaf ve bunların karışımlarıyla başlayan üretim farklılıkları dokuma, örme, keçeleştirme ve benzeri işlemler aracılığıyla yarı ürünlerin oluşturulması sonucunda genişlemekte ve son işlemler olarak nitelendirilen mercerizasyon, ağartma, boyama ve apre gibi işlemler sırasında en fazla çeşitliliğe ulaşmaktadır. Ürünlerdeki ve üretim yöntemlerindeki bu çeşitlilik, tekstil endüstrisi atıksularında da kendisini göstermektedir. Tekstil endüstrisi; kullanılan ham ve kimyasal maddelerin, yürütülen işlemlerin, her işlem için uygulanan teknolojilerin çeşitliliği ile farklı su kullanımlarına bağlı olarak değişken yapıya sahip bir endüstri dalıdır (Germirli ve diğ , 1990 ; Lin ve diğ , 1994 ; Freeman , 1995 ; Eremektar ve diğ , 1997 ; Lin ve diğ , 1997)

2.7.2 Tekstil endüstrisi atıksuları özellikleri

Tekstil endüstrisi genelinde atıksuları karakterize eden başlıca kirletici parametreler, organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres, renk, toplam krom, fenoller, toplam sülfür, yüzey aktif maddeler, pH ve sıcaklık olarak sıralanabilir.

Su kirlenmesini önlemek için evlerden ve endüstrilerden gelen atıksuların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Atıksulardaki kirleticiler genellikle çözünmüş ve askıdaki organik maddelerdir. Anaerobik arıtma gibi biyolojik prosesler genellikle bu tip atıkların stabilizasyonunda kullanılır.

2.7.2.1 Renk

12 farklı kromojen grubunu içeren boya molekülleri arasında en sık kullanılan ve tekstil boya maddelerinin % 60-70'ini oluşturan grup azo boyalardır. Boyaların ikinci tür sınıflandırılması ise boyanın tekstile uygulanma şekline göre değişerek, reaktif, asit, metal-kompleks, dispers, vat, mordant, direkt, küp, naftol, bazik ve sülfür boyalar olarak ayrılmaktadır. Tekstil atıksularından renk gideriminde reaktif boyalar üzerinde yoğun bir çalışma başlamıştır. Bunun 3 nedeni vardır. Birincisi, reaktif boyalar diğer boyalar arasındaki pazar payını arttırmakta ve yaklaşık %20-30'luk bir paya ulaşmaktadır. İkincisi geniş fraksiyonudur. Alkali boya banyolarındaki boya hidrolizinden dolayı uygulanan reaktif boyaların %30'luk bir kısmı atık olarak bırakılmaktadır. Sonuç olarak boyahane atıksuları içinde yaklaşık 0,6-0,8 g boya dm^3 oranında boya bulunmaktadır. Üçüncü olarak, konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri, sorpsiyon ya da aerobik bozunmaya yönelik olduğundan reaktif ya da diğer anyonik çözünür boyalardan kaynaklanan rengin giderilmesinde etkili olamamaktadır (Birgül , 2006).

2.7.2.2 pH

pH sudaki asitliğin veya bazikliğin bir ölçüsüdür. Özellikle düşük pH a sahip sular korozyona sebep olur. Su hayatında da pH önemli bir parametredir. pH'ın 5 - 9,5 arasında öldürücü etkisi olmamasına karşın organizmaların üretkenlikleri üzerine etkili olduğu saptanmıştır. Ayrıca ani pH değişimleri zararlı etkilere ve balık ölümlerine yol açabilir. pH bunun yanında, birçok maddenin de zehirlilik derecesini etkilemektedir (Göknil ve diğ. , 1984).

2.8 Tekstil Endüstrisindeki Membran Teknolojileri Uygulamaları

Tekstil endüstrisinin üretim proseslerinde kullanılan su ve kimyasal madde miktarının fazla oluşu, ürün hammaddelerinin maliyetli olması ve gün geçtikçe artan çevre kirliliği sorunları, endüstrileri entegre çözümler üretmeye zorlamaktadırlar. Su ve hammadde maliyetlerinin azaltılması ve üretimin her türlü çevre boyutunun ele alınması için en yeni teknolojilerin uygulanması gerekmektedir.

Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının giderimi hem fiziksel hem kimyasal hem de biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Fiziksel ve kimyasal arıtımın avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Örneğin membran

filtrasyonunda tüm boya tipleri arıtılabilir. Bunun yanı sıra su ve kimyasalların geri kazanımı yapılabilir. Ancak hem maliyet çok yüksektir hem de oluşan çamurun bertarafı problemlere sebep olabilir. Yapılan karakterizasyonlar boyalı atıksuyun kimyasal yapısına ve boyama prosesine göre değişim göstermesinden dolayı zordur (Correia ve diğ , 1994). Çizelge 2.5'te boyar maddelerin arıtım prosesleri sıralanmıştır.

Çizelge 2.5 : Arıtım yöntemleri.

Fiziksel Arıtım	Kimyasal Arıtım	Biyolojik Arıtım
Adsorpsiyon	Oksidatif Süreçler	Aerobik Biyolojik Arıtma
Işınlama	Koagülasyon-Flokülasyon	Anaerobik Biyolojik Arıtma
Membran Prosesi	Elektrokoagülasyon	
	İyon Değişimi	

Tekstil atıksuları, kanunlar ile belirlenen deşarj kriterleri doğrultusunda aktif çamur tesislerinde arıtılabilir, fakat bu tür bir işlem sonrasında elde edilen su proseste yeniden kullanmak için yeterli kalitede olmayabilir. Bu sebepten dolayı, endüstriler fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma tesisleri gibi konvansiyonel arıtma sistemlerinden öteye geçip ileri arıtma alternatiflerini değerlendirmelidirler.

Su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak kirliliğin küçük bir kısmını oluştursa bile istenmeyen bir durumdur. Boyar maddeler içerisindeki organik ve inorganik formdaki birleşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, atıksuların özellikleri de farklılık gösterir. Tekstil boya konsantrasyonunun 1 mg/L'den düşük olması halinde dahi atıksu gözle görülebilecek bir kirletici olarak su içerisinde ılık geçirgenliğini engellemekte ve sudaki tür çeşitliliğini azaltmaktadır. Ayrıca bazı sucul organizmalarda biriken boyar maddeler toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelmesine neden olur. Bu yüzden renk giderim prosesleri ekolojik açıdan çok önemlidir.

Tekstil sektöründen kaynaklanan atıksuların genel olarak içeriği;

- Organik madde, askıda katı madde, yağ-gres, amonyum iyonu, sülfat, nitrat;
- Hidrolize olmuş sodyum asetat silikat larpartin sülfat türevleri;
- Hidrolize olmuş vinil sülfat türevleri, fosfat türevleri, polimerler, üre;
- Seyrelmiş halde, hidrolize olmuş boyama prosesi atıkları;
- Hidrolize olmuş yağ asitleri, türevleri ve etoksilatlar;
- Hidrolize olmuş organik ve inorganik bileşikler;
- Çözünmüş oksijen, haşıl maddeleri ve inorganik iyonlar (sodyum, sülfat);
- Hidrolize olmuş antarkinon türevlerini içeren kimyasal karakterli maddelerden oluşmaktadır.

Membran sistemleri seçilirken;

- Arıtılacak suyun kullanım ihtiyacına en uygun membran,
 - Membran gözenek boyutu: Bu özellik membranın hangi maddeleri tutup hangi maddeleri geçireceğini göstermektedir.
 - Membran materyali: Bu özellik membranın kimyasal dayanımını, tıkanma eğilimini ve ayırma işlemlerine uygunluğunu ifade etmektedir.
 - Membranın şekli: Bu özellik membranın tıkanma hassasiyetini, ön arıtma ihtiyacını ve temizleme ihtiyacını belirtmektedir.
- İlk yatırım ile işletme maliyetlerini dengeleyecek olan membran konfigürasyonu
- Kurulacak membran sisteminin üretim prosesine entegrasyonu gibi hususlar dikkate alınmalıdır.

2.8.1 Tekstil endüstrisinde kullanılan membran çeşitleri

Tekstil endüstrisinde en çok kullanılan membran sistemler UF ve NF membranlarıdır. TO'a göre daha düşük basınçta çalışan bu sistemler, tekstil endüstrisi için yeterli arıtmı sağlamaktadırlar. MF ise direkt olarak kullanılmamakta, daha çok UF, NF ve RO öncesi ön arıtma olarak kullanılmaktadır. Membranlarda por çapı küçüldükçe, arıtım için verilmesi gereken işletme basıncı dolayısıyla da ilk

yatırım ve işletme maliyetleri de artmaktadır. Bu nedenle, ihtiyaca uygun membranın seçilmesi önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisinde üretilen membranlardan polimerik (selüloz, asetat, polisulfon, poliamid, polivinilden florit) olanlar karakteristiği göz önüne alındığında tekstil atıksuları için daha elverişli olduğu görülmektedir. Bu alanda son teknoloji ürünü olarak anisotrop (asimetrik) membranlar göze çarpmaktadır. Son zamanlarda geliştirilen kompozit membranlar ise klasik asimetrik membranların üzerine küçük gözeneklere sahip ince film tabakası halinde döşenmiş halidir. Bu membranlar özellikle TO için geliştirilmiş olup, UF için de son zamanlarda kullanılmaktadır (Ciardelli ve diğ , 2000)

MF ile UF membranları karşılaştırıldığında, aynı atıksu numunesinde MF membranı %40 oranında renk ve bulanıklık giderdiği, ancak halen yüksek miktarda çözünmüş tuz bulundurduğu görülmüştür. UF membranları ise yüksek miktarda bulanıklık (%90) ve MF'den biraz daha fazla renk (%50) gidermiştir (Fersi ve diğ , 2005)

UF Membranları ile Arıtım ve Geri Kazanım: UF sistemleri; tekstil işlemlerinin birçok adımında kullanabilmektedir. Bazı üreticiler UF membranı fazla tuzu boyadan sökmek için de kullanılmaktadır. UF ile yağları tutarak %30-50 oranında yağ içeren ve ekonomik olarak kullanılabilecek halde olan emülsiyon elde edilir.

2.8.2 Membran seçimine etki eden faktörler

2.8.2.1 Membran seçiminde pH etkisi

Genellikle pH iki ya da daha fazla değerlikli iyonları önemli ölçüde etkiler. Sodyum ve potasyum olduğunda bu etki beklendiği kadar yüksek değildir. Çok değerlikli iyonlar düşük pH'ta düşük geçirgenlik gösterirken, sodyum ve potasyum tüm pH değerlerinde yüksek geçirgenlik gösterir. Bununla birlikte iyonlar için en iyi sonuçlar yüksek pH'ta alınmıştır. Çizelge 2.6'da pH'ın geçirgenliğe etkileri gösterilmiştir.

Çizelge 2.6 : pH'ın geçirgenliğe etkileri.

Maddeler	pH			
	3	3.5	4	4.5
Sodyum(mg/L)	350	350	396	420

Çizelge 2.6 devamı : pH'ın geçirgenliğe etkileri.

Maddeler	pH			
	3	3,5	4	4,5
Potasyum(mg/L)	924	946	958	98
Magnezyum(mg/L)	14	20	42	65
Kalsiyum(mg/L)	84	91	125	-
Fosfat(mg/L)	206	220	300	-
Klorür(mg/L)	1135	1124	1135	1210
Sülfat(mg/L)	98	92	98	98
Laktoz(%)	3	3	4	10
Protein(%)	0.2	0.2	0.2	0.2

2.8.2.2 Membran Seçiminde Basıncın Etkisi

Tuz tutunumu akının artmasıyla birlikte artar. Bu yüzden en iyi geçirgenlik tüm membranlarda düşük basınçlarda olur ki bu da 6 bardır.

2.8.2.3 Membran Seçiminde Sıcaklığın Etkisi

Atıksuların birleşenlerinin hassaslığına göre; endüstride genellikle aynı aralıkta sıcaklıklar kullanılır. Bu sıcaklık aralığı geçirgenliği yüksek ölçüde etkiler. Sıcaklık arttıkça akının arttığı gözlemlenir. Ancak yapılan deneyler optimum 25°C de akı sabitlenir.

2.8.2.4 Membran Seçiminde Renk Türünün Etkisi

12 farklı kromojen grubunu içeren boya molekülleri arasında en sık kullanılan ve tekstil boya maddelerinin % 60-70'ini oluşturan grup azo boyalardır. Boyaların ikinci tür sınıflandırılması ise boyanın tekstile uygulanma şekline göre değişerek, reaktif,

asit, metal-kompleks, dispers, vat, mordant, direkt, küp, naftol, bazik ve sülfür boyalar olarak ayrılmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuları, sahip oldukları renge bağlı olarak üç farklı sınıfta ele alınmaktadır. Bunlar ; Zayıf renge sahip atıksular bazik, asidik ve metal kompleks boyaların kullanımı; Orta kuvvetli renge sahip atıksular dispers, küp, naftol, direkt ve kükürtlü boyaların kullanımı; Kuvvetli renge sahip atıksular ise reaktif boyaların kullanımı sonucunda meydana gelmektedir.

2.9 Tekstil Endüstrisinde Ultrafiltrasyon Membranlarının Kullanımı

Ultrafiltrasyon membranları ile boya atıksularının arıtılması üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Majewska-Novak ve Winnicki (1986)'nin yaptığı çalışmada, polisulfon membranları kullanılarak boyalı atıksuların arıtılması çalışması yapılmıştır. Deneyde kullanılan boya adları ve molekül ağırlıkları Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 : Boya adları ve molekül ağırlıkları.

Boya Adı	Molekül Ağırlığı (g)
Direkt red 79(DR)	1048.2
Direkt green 81(DG)	878.1
Direkt black 38(DB)	781.2
Reaktif yellow(RY)	593.6
Asit orange 52(AO)	327

Sentetik numuneler, boya konsantrasyonları 1000 g/m^3 olacak şekilde hazırlanmıştır. Yüksek moleküler ağırlığına sahip boyalar için giderme verimi, % 95-100 ve 1.5 Mpa basınç için akı, $0.08\text{-}0.18 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{gün}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Sıcaklık arttıkça, akı değeri de artmış ve membran kalınlığının akı üzerinde bir etkisi olmamıştır. Buna karşın giderme verimi, sıcaklık ve membran kalınlığı ile değişmiştir. Majewska-Novak ve diğ. (1989), ultrafiltrasyon membranlarını kullanarak hem sentetik boyalar hem de gerçek tekstil boyahane atıksuları üzerinde, yatay akış hızının etkisini incelemişlerdir. Deneyler, polisulfon membranları ile yapılmıştır. Sentetik boya

numunesi olarak, direkt green G (M.A., 878.1), direkt black meta (M.A. 781.2) ve eriochrome black T (M.A., 461) kullanılmıştır. Boya konsantrasyonu, 100 g/m³ olarak seçilmiştir. Deneyler, 0.1, 0.15 ve 0.2 Mpa basınç ve 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 ve 900 dm³/h debilerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan gerçek tekstil boya atıksularının kompozisyonu, Direkt Brown RC (20 g/ m³), Direkt Brown 56 (60 g/ m³), Black BO (15 g/ m³) ve NaCl (5 g/ m³)’den oluşmuştur. Bu atıksular ile 200 saat boyunca, 0.15 Mpa basınç altında ve 600 dm³/h debide çalışılmıştır. Bu sonuçlara göre, yatay hız arttıkça hem akı hem de giderme verimi artmıştır. Yatay akış hızının 0.28 m/sn’den küçük olduğu durumlarda, hem akı hem de giderme verimi küçük olmuştur. 0.28 ile 0.65 m/sn’lik hız aralığında, akıdaki bu artış maksimum seviyesine ulaşmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı boyaların giderim verimi daha yüksek olmuştur. Akı başlangıçta azalma eğilimi gösterirken, sonraları sabit kalmıştır. Akı 0.6-1 m³/m².gün arasında değişmiştir. Gerçek tekstil endüstrisi atıksuları ile 200 saat boyunca ultrafiltrasyon membranlarının kullanıldığı membran sisteminde, büyük ölçüde renk giderme verimi elde edilmiştir. Majewska-Novak ve diğ. (1996a) ’nin yaptığı çalışmada, kapiler membranların direkt boya giderimindeki etkisi, yatay hıza bağlı olarak incelenmiştir. Üç değişik MWCO’a sahip ultrafiltrasyon membranları denenmiştir. Sentetik olarak hazırlanan numunelerde, Direkt Black Meta, Helion Grey ve Methyl Orange boyaları kullanılmıştır. Boya konsantrasyonları, 100 g/m³ olacak şekilde ayarlanmıştır. Kullanılan gerçek tekstil atıksularının kompozisyonu da Çizelge 2.8’de verilmiştir. 0.05, 0.1 ve 0.15 MPa olacak şekilde, üç değişik basıncın etkisine bakılmıştır.

Çizelge 2.8 : Gerçek boya banyolarının kompozisyonu (Majewska-Novak ve diğ., 1996a).

Örnek	Boya banyosu numarası	Boyalar	Konsantrasyon, kg/m ³
Çıkış A	1	Helion Grey B1	3.0
		Na ₂ SO ₄ x10H ₂ O	7.2
	2	Helion Orange 3R1	4.0
		Na ₂ SO ₄ x10H ₂ O	7.2

Çizelge 2.8 devamı : Gerçek boya banyolarının kompozisyonu (Majewska-Novak ve diğ., 1996a).

Örnek	Boya banyosu numarası	Boyalar	Konsantrasyon, kg/m ³
Çıkış B	3	Helion Orange 3R1	4,0
		Helion Yellow	2,0
		Na ₂ SO ₄ x10H ₂ O	7,2
	4	Black rayon dye	40.0
		CA	
		Na ₂ SO ₄ x10H ₂ O	54.0
		NaOH	20.0

Bu sonuçlara göre, artan yatay akış hızı ile birlikte akı ve giderim veriminin arttığı, yatay akış hızı artıkça, giderme verimindeki artışın da azaldığı ve 1 m/sn'nin üzerindeki yatay hızlarda artık sabit hale geldiği belirlenmiştir. Buna göre en verimli yatay hız, 1 m/sn olarak tesbit edilmiştir. UFTA PS10 membranı için 0.05 Mpa'da yapılan deney sonuçlarına göre, direkt black meta ve helion grey için giderme verimleri sırasıyla, % 98 ve % 95 civarında olmuştur. Methyl orange için giderme verimi moleküler ağırlığına bağlı olarak daha düşük olmuştur. PS10 membranı ile 0.1 MPa basınç altında yapılan gerçek atıksu deneylerine göre akı her iki atıksu için de zamanla azalmış ve belli bir süreden sonra sabit kalmıştır. İki değişik atıksu kaynağı (Çıkış A ve B) için sırasıyla, 0.55 m³/m².gün ve 0.45 m³/m².gün'dür. Bunun konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Çıkış A ve B için sırasıyla, renk giderimi % 75-85 ve %90-99 olmuştur. Renk gideriminin, sentetik numunelere göre düşük olmasının nedeni, gerçek atıksularda kullanılan Na₂SO₄ konsantrasyonuna bağlanmıştır. (Matsuura ve diğ , 1983). Akı değeri ve boya giderme verimi, boyaların moleküler ağırlıklarına bağlı olarak farklı olmuş ve en yüksek akı ve en iyi giderme verimi, moleküler ağırlığı en yüksek olan direkt black boya türünde elde edilmiştir.

3. MATERYAL METOD

3.1 Membran Üretimi ve Dökümü

Ultrafiltrasyon (UF) membranları tez kapsamında ön arıtma amacıyla kullanılmak amacıyla üretilmişlerdir.

3.1.1 Destek tabakası niteliğinde membran üretimi

PSf polimeri ile HNT katkılı UF membranları hazırlanmıştır. Bunlar hazırlanırken ise ilk olarak dağıtma yöntemi optimize edilmiş ve elde edilen yöntem ile UF membranları üretilmiştir. Bu çalışmalar aşağıdaki alt başlıklar da detaylı olarak açıklanmıştır. Literatürde ticari polimerlerle kullanılarak hazırlanan tüm membranların, polimer ve gözenek oluşturuju ajanların özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Destek tabakası niteliğinde membran üretimi için kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Adı	Markası	Moleküler Ağırlığı (Dalton)	Kullanım Amacı
Polisülfon (PSf)	Solvay		Polimer
Polisülfon (PSf)	Solvay	80.000 – 86.000	Polimer
Polietersülfon (PES)	Solvay	62.000 – 64.000	Polimer
Polivinildenflorit (PVDF)	Solvay	300.000 – 320.000	Polimer
Polivinilpirolidon (PVP10)	Sigma- Aldrich	10.000	Gözenek oluşturucu
Polivinilpirolidon (PVP40)	Sigma - Aldrich	40.000	Gözenek oluşturucu

Çizelge 3.1 devamı : Destek tabakası niteliğinde membran üretimi için kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Adı	Markası	Moleküler	Kullanım Amacı
		Ağırlığı (Dalton)	
Polieterglükol (PEG)	Sigma-Aldrich	10.000	Gözenek oluşturun
N - Metil – 2 - püroliden (NMP)	Asland	-	Çözücü
N,N - Dimetilformamid (DMF)	Akkim	-	Çözücü

3.1.2 PSf polimeri ile HNT katkılı parmaklı yapıda olan membranların dökümü

PSf polimeri ile farklı konsantrasyonlarda HNT içeren membranların üretimi için membranların dökümü aşağıda anlatıldığı gibi yapılmıştır. Membran dökme işlemi oda sıcaklığında yapılmıştır, ayrıca koagülasyon banyosu da 25°C’de tutulmuştur. Hazırlanan polimer çözeltileri laboratuvar ölçekli membran çekme cihazı kullanılarak faz inversiyon yöntemiyle non-woven destek tabakasına dökülmüş 130 µm bıçak ile kesilmiştir. Parmaklı yapıda üretilen bu membranlar, karakterizasyon analizlerinden önce 1 hafta boyunca distile su içinde soğuk odada bekletilmiştir.

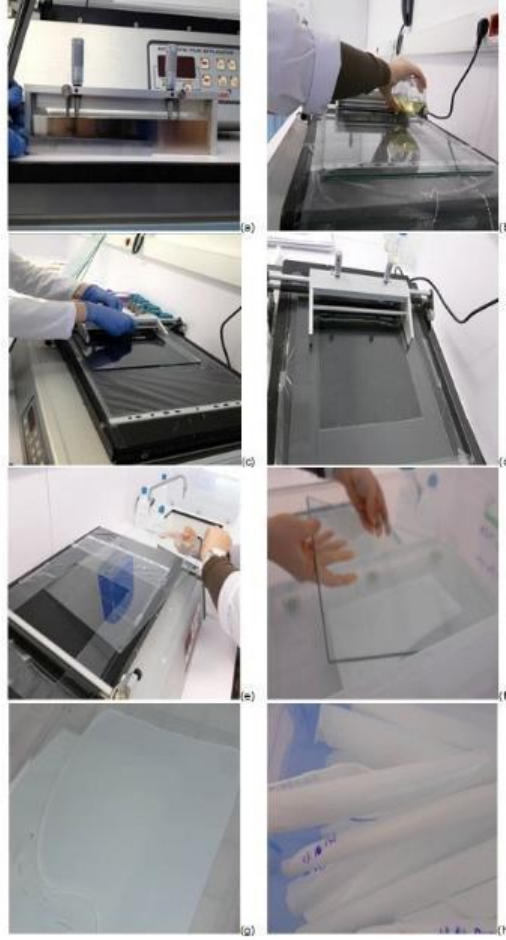
Destek tabakası üretimi için laboratuvar ölçekte evre dönüşümü yöntemi ile membran üretilmiştir. Bu yöntem ile membran üretiminin detayları aşağıda verilmiştir.

- Polimer çözeltilerini hazırlamak için 200ml’lik çözelti şişeleri kullanılmıştır. Bu şişeler polimer çözeltisi hazırlanmadan önce distile su ile yıkanır. Bütün şişeler etüvde kurutulduktan sonra kullanılacak çözücü ile yıkanmıştır. Bunun yanı sıra karıştırma için kullanılacak balıklar da kullanılacak çözücü ile yıkanmıştır.
- Üretilen membran sünger yapıli olacaks N-Metil-2-püroliden (NMP) kullanılmıştır. Eğer üretilen membran parmaklı yapıda olacaks N,N-Dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır.
- Polimer olarak ticari polisülfon (PSf) polimerleri kullanılmıştır.

HNT katkılı polimerlerin hazırlama yöntemi aşağıda sırasıyla açıklanmıştır:

- Solvent 750 rpm- 60 derece de karışırken HNT eklenmiştir. Yarım saat daha karıştırılmıştır ve 30 dk. Sonic prop ile dağıtılmıştır. 30 dk. Ultrasonik banyoda bekletilmiştir. 1 saat 1000 rpm’de karıştırılmıştır. 400 rpm’de karıştırılırken yavaş yavaş polimer eklenmiştir. 2 gün boyunca 1000 rpm 60 derecede karıştırılmıştır. Soğuduktan sonra dökülmüştür.

Membranlar evre dönüşümü yöntemiyle dökülmeden önce polimer çözeltisinde oluşan baloncukların giderilmesi için ultrasonik banyoda yarım saat bekletilmişlerdir. Çözeltiler oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuş ve membran dökme işlemi gerçekleştirilmiştir. Membran dökme işlemine başlamadan önce ilk olarak, dikdörtgen cam levhalar üzerine 90 µm kalınlığındaki destek tabakaları bant ile düzgün bir şekilde yapıştırılmıştır. Ardından bu cam levhalar film aplikatör cihazına yerleştirilmiştir. Cihazdaki vakum uygulaması açılarak camın hareket etmesi engellenmiştir. Bıçağı hareket ettirecek olan çubuğun hızı da 80 mm/saniye olarak belirlenmiştir. Membran kalınlığını ayarlamak için 130 µM kalınlığında membran kesme bıçağı ayarlanmıştır. Cam üzerine yerleştirilen bıçağın içerisine solüsyondan döküm yapılacak alana yetecek kadar konulup, cihaz çalıştırılmıştır. Solüsyon, dağılan yüzey üzerinde 10 saniye bekledikten sonra içerisinde distile su bulunan koagülasyon havuzuna alınmıştır. Böylece, solventle su yer değiştirmekte ve polimer çökerek membranlar elde edilmektedir. Koagülasyon havuzundaki sular her döküm esnasında değiştirilmiştir. Membran kalınlığı membranın farklı noktalarından kontrol edildikten sonra saklamak üzere içerisinde distile su bulunan plastik kaplara alınmıştır. Dökme ve kontrol işleminden sonra membranlar +4 °C’deki soğuk odada bir hafta bekletilmiş ve bundan sonra karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir. Membran dökme işlemi kademe kademe Şekil 3.1’de fotoğraflanmıştır. Finger –like olarak üretilen UF membranlar hem 5 µm hem de 63 µm maksimum boyuta sahip HNT’ler ile 6 farklı oranda üretimiştir (% 0.63 - %1.88 -%3.13-%6.3 - %18.8-%31.3).



Şekil 3.1 : Membran dökme işleminin aşamaları.

3.2 Membran Karakterizasyonu

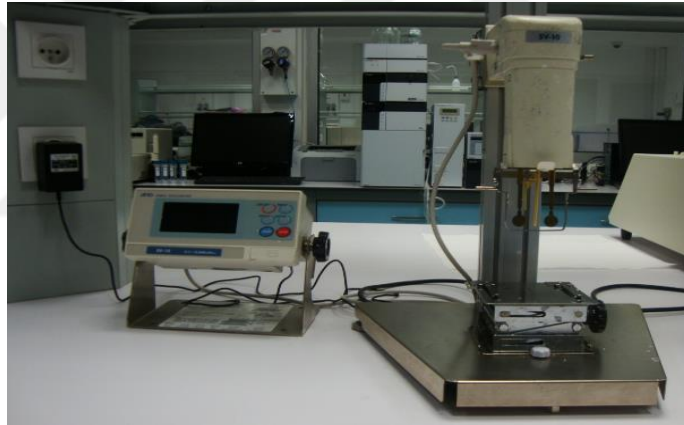
Üretimi tamamlanan tüm membranlar 1 hafta boyunca $+4^{\circ}\text{C}$ 'de soğuk odada bekletildikten sonra karakterizasyon deneylerine başlanmıştır. Karakterizasyon deneylerinden önce membranların kalınlıkları mikrometre yardımı ile hassas bir şekilde ölçülmüştür. Üretilen her bir destek tabakası niteliğinde ultrafiltrasyon (UF) membranları için yapılan karakterizasyon analizleri aşağıdaki gibidir ;

- Hazırlanan membran çözeltilerinden bir miktar ayrılarak çözeltinin viskozitesine bakılmıştır.
- 1-1.5-2 bar basınçları altında saf su akılarına bakılmış ve geçirgenlikleri hesaplanmıştır.
- MWCO analizi yapılmıştır.
- Zeta potansiyeli analizi yapılmıştır.

- Temas açılara bakılmıştır.
- Mekanik dayanımı (DMA) incelenmiştir.
- Por çapı analizi porometre cihazı ile yapılmıştır.
- SEM görüntüleri alınmıştır.

3.2.1 Viskozite ölçümü

Deneyler sırasında hazırlanan polimer çözeltisinin içerisine eklenen HNT miktarına göre değişimini incelemek amacıyla her bir membran çözeltisi için viskozite ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ölçümde AND-Vibrometer marka cihaz kullanılmıştır. Her bir deney serisi için polimerlerin viskoziteleri aynı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Her ölçüm öncesinde cihazın kalibrasyonu ultra saf su kullanılarak yapılmış ve kalibrasyon sonrasında 30 ml polimer çözeltisi viskozimetre ölçüm hücresine yerleştirilmiştir. Viskozite ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : Viskozite cihazı.

3.2.2 Geçirgenlik testi

Membranların geçirgenlik değerleri (R) birim zamanda ve birim basınç altında birim membran alanından geçen suyun miktarı olarak tanımlanmaktadır. Membranların geçirgenlik değerleri aşağıda verilen formülle hesaplanır; $R = J / \Delta P$

Permeabilite formülünde kullanılan semboller;

- R : Geçirgenlik ($L/m^2 \text{ sabar}$)
- J : Akı ($L/m^2 \text{ sa}$)
- ΔP : Basınç (bar)

Geçirgenlik testine başlamadan önce membranların gözeneklerinin açılması amacıyla membranlar akı değerleri sabitlenene kadar kullanılması planlanan en yüksek basınç olan 5 bar altında saf su filtrasyonu ile membranın sıkıştırılması olarak ifade edilen işleme tabi tutulmaktadır. Bu işlem sırasında filtrasyon sistemindeki filtrasyon hücresine uygun boyutlarda kesilen düz-plaka membran yerleştirilir. Bu hücreye 300 ml distile su eklenir ve 1 saat boyunca sabit basınç (5 bar) altında saf suyun akışı takip edilir. Ardından filtrasyon hücresine tekrar saf su doldurulur ve 3 farklı basınç altında (1bar - 1,5bar ve 2 bar) 11 dakika süreyle filtrasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında geçirgenlik değerleri sürekli olarak bilgisayara aktarılmaktadır. Microsoft Excelde hazırlanmış formül seti ile basınç değerlerinden elde edilen değerlere karşılık akı değerleri bulunur ve buradan 3 noktalı doğru denklemi elde edilir. $y = ax + b$ şeklindeki bu denklemden, doğrunun eğimine karşılık gelen değer membranın geçirgenlik değerini vermektedir. Bu işlemler laboratuvar ölçeğinde dökülen membranların herbirinden 3 farklı örnek olarak tekrarlanarak bulunmuştur. Geçirgenlik deneylerinin yapıldığı sistem Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3 : Sterlitech sistemi.

3.2.3 MWCO analizleri (Molecular Weight Cut Off)

Membranlarda GPC-HPLC analizi performans testinin çok önemli bir parçasıdır. Bu analizin yapılması sırasında Sterlitech HP4750 marka manyetik karıştırıcı klasik filtrasyon hücresi kullanılmıştır. Bu kısımda molekül ağırlığı stok kimyasallardan GPC-HPLC cihazının ölçüm aralığına uygun konsantrasyonda hazırlanmıştır. Stok kimyasalları olarak Polietilenglikol (PEG) 4400, 10000, 35000 ve 100000 Da'luk molekül ağırlıkları seçilmiştir. Saf su filtrasyon geçirgenlik testine benzer şekilde

filtrasyon hücresine düz-plaka membran yerleştirilir. Filtrasyon sistemine 50 ml stok çözeltiden konularak süzüntü çıkışından 1ml GPC-HPLC analizi için alındı. Bu performans testi her bir membran için tekrarlanarak elde edilen süzüntüler GPC-HPLC cihazından okumaya alındı. GPC-HPLC cihazı tek seferde 100 adet 1ml'lik numune şişesi alabilmektedir. Analiz sırasında RID 10A detektör, PSS Suprema 1000Å kolon ve mobil faz olarak 0.05 M Sodyum Azide (NaN_3) kullanılmıştır. Ölçüm sırasında kolona zarar vermesi muhtemel partiküllerin engellenmesi amacıyla güvenlik kolonu (Guard Column) kullanılmıştır. Ölçüm sırasında kolon fırınının sıcaklığı 40°C olarak ayarlanmıştır. MWCO analizlerinin yapıldığı cihaz Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4 : MWCO analizinin cihazı.

3.2.4 Zeta potansiyeli ölçümleri

Membranın elektrokinetik özellikleri membran yüzeyinin elektriksel karakterini gözler önüne sermektedir. Membranın elektrokinetik özelliklerine yüklü yüzeylerin ve elektrolit çözeltisinin rölatif hareketinin sıvı akımı potansiyel farkı ya da elektro-osmoz ile belirlenmesine membranın zeta potansiyeli olarak tanımlanmaktadır. Bu terim yüzeydeki kayma gerilmesi potansiyelini ortaya çıkarır. Farklı pH aralıklarında membran yüzeyindeki sıvı akımı potansiyel farkının ölçülmesi membran yüzeyinin izoelektrik noktasını ölçmemize imkân tanımaktadır. Yüzey yüküne pH'ın etkisini anlamak membran yüzeyindeki fonksiyonel grupların asit-baz özelliklerinin anlaşılmasında çok büyük rolü bulunmaktadır. Sıvı akımı potansiyel farkı, yüklü türler içeren bir sıvı ile hidrostatik basınç gradyanı tarafından yüklenen yüzeyin rölatif hareketinden meydana gelmektedir. Ölçülen sıvı akımı potansiyel farkı ile zeta potansiyeli arasındaki fark Poisson-Boltzman denkleminin lineerleştirilmesinden ve Helmholtz-Smoluchowski sıvı akım farkı eşitliği ile çözülmesinden ileri gelmektedir.

Yüzey yükü ölçümleri iki farklı yolla yapılabilir: ilk olarak membran gözeneklerinden (transmembran sıvı akım potansiyel farkı) yani, akımın membranın aktif tabakasına dikey yönde olması diğer metot ise, membran aktif yüzeyinin üzerinde (teğetsel sıvı akımı potansiyel farkı) yani, akımın membran yüzeyinde yatay olduğu metottur. İlk metottan elde edilen veriler çok tabakalı (destek tabakası+aktif tabaka) membranlar için yalnızca kalitatif kanıtlar verirken, ikinci metotla yapılan ölçümde membran aktif tabakası hakkında direkt bilgiler elde edilir. Membranların elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi işletme şartları ve sistemin kimyasal yıkanması hakkında değerlendirme yapmaya imkân tanımaktadır. Ayrıca, kimyasal yıkama ajanının membran yüzeyine etkisi elektrokinetik ölçüm sonuçları dikkate alınarak değerlendirilir. Deneylerde kullanılan metot membranın aktif tabakası hakkında direkt olarak bilgi edinmemizi sağlayan teğetsel sıvı akımı potansiyel farkı metodudur. Zeta Potansiyeli ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5 : Zeta Potansiyeli cihazı.

3.2.5 Temas açısı ölçümleri

Polar gruba sahip olan moleküller su ile hidrojen bağı oluşturarak suyun içerisinde çözünürler. Bu tür moleküllere **hidrofilik** (suyu seven) denir. Apolar moleküller su içerisinde çözünmezler ve **hidrofobik** (sudan kaçan) olarak isimlendirilirler. Bu tür moleküller su ile hidrojen bağı oluşturamayacakları için diğer hidrofobik moleküllerle interaksiyon (etkileşime) girerler. Dökümü yapılan membranların hidrofilik (su sever) ve hidrofobik (sudan kaçan) özelliklerinin belirlenmesi amacıyla

KSV Attension marka Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda kullanılan yöntem membran yüzeyine ultra saf su damlatılması yöntemidir. Temas açısı ölçümleri ıslak membran yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Cihaz her bir membran numune için en az 6 ölçüm yapmaktadır. Ölçüm sonucunda cihazdan ortalama standart sapma ve damlatılan numune değerleri alınabilmektedir. Ölçümlerde kullanılan cihaz ve ölçüme numune hazırlama aşamaları Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 : Temas Açısı ölçüm cihazı.

3.2.6 Membranların mekanik özelliklerinin karakterizasyonu

Bu yöntemde membranların mekanik özellikleri SII Nanotechnology DMS6100(200Hz) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazda numune ölçümü yaparken numune iki çene ya da sınırlayıcı eleman arasındaki bölüme yerleştirilir. Bu uygulama; dönerek (tipik olarak ileri ve geri) ve lineer olarak (tipik olarak aşağı ve yukarı) hareket eden, frekansa (titreşim hızı) ve kuvvete (numuneye enerji girişi) sahip olan elektrik motorunun kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Cihazda ölçüm yapabilmek için kullanılan numune ebatları 1 cm en ve 2 cm boy olarak belirlenmiştir. Numunenin boyutları ve kalınlık değeri programa girilerek ölçüm yapılır. Ölçümün tamamlandığı nokta numunenin kopma noktasıdır. Test sonucunda numunenin kopma noktasındaki kuvveti (N/mm^2), uzaması (%) ve Young modülü değerleri rapor edilmektedir. Ölçümde kullanılan cihaz ve numuneyi ölçüme hazırlama aşamaları Şekil 3.7'de gösterilmektedir.

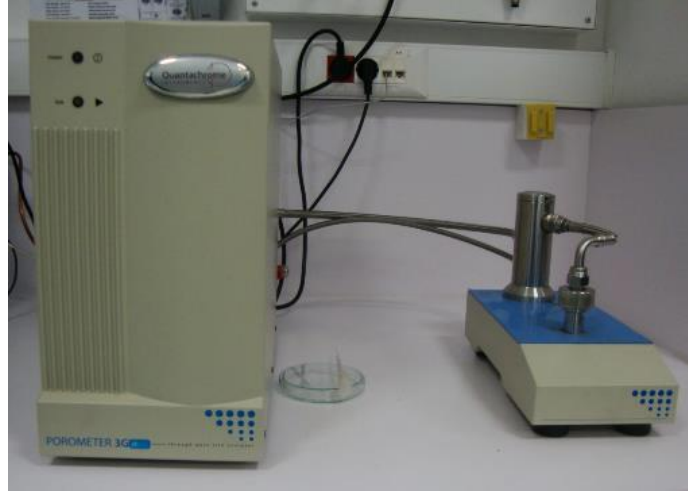


Şekil 3.7 : DMA ölçümü cihazı.

3.2.7 Por boyutu analizleri

Üretimi yapılan membranların gözenek çaplarının ölçülmesi için porometre ölçümü Quantachrome 3G Porometer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Quantachrome 3G Porometer kılcal akış porometresi aynı zamanda sıvı itme tekniği olarak da bilinen gaz basıncının nemlendirici sıvıyı numunenin gözeneklerinden uzaklaştırma tekniği ile çalışmaktadır. Membrandaki gözenekler sayesinde kolayca numunenin bir tarafından diğer tarafına doğru ulaşmaktadır. Gözenek boşluklarındaki basınç gözenek çapıyla ters orantılıdır. Yani, daha büyük gözenekler nispeten küçük gözeneklere göre daha düşük basınca ihtiyaç duyarlar. Boşluk oluşturan gazların hacimsel akışı sonucunda ölçüm tamamlanır. Gözenek çapı Washburn denklemi kullanılarak, bilgisayar programında otomatik olarak hesaplanmaktadır.

En büyük gözeneğin boşluk olması (en düşük basıncın akım oluşturmaya) “kabarcık noktası” olarak tanımlanmaktadır. Tüm gözeneklerin aynı numune üzerinde öncelikle ıslak ve sonrasında kuru olarak ölçümü sonucunda (ulaşılabilen en yüksek basınca kadar) tüm gözeneklerde boşluk oluşturulur. Tamamlanmış veri setlerinden çeşitli akışla ilgili gözenek çapı parametreleri, gözenek çapı dağılımları ve gaz permeabilitesi hesaplanabilmektedir. Porometre analizleri kullanılan cihaz Şekil 3.8’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8 : Porometre analiz cihazı.

3.2.8 SEM analizleri

Membranların yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Ölçümde kullanılan cihaz FEI marka Quanta Feg 250 modelidir ve MEM-TEK (Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi)'te bulunmaktadır. Membran numuneleri ölçüm öncesinde saf su içerisinde muhafaza edilmektedir. Ancak, SEM cihazındaki numunelerin ölçümleri kuru ve ortam neminin çok az olduğu şartlarda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle membran numuneleri saf su içerisinden çıkarılıp önce % 30, devamında % 60 ve % 100 etanol/su karışımı içeren çözeltide yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ardından, numuneler cihaza özel numune hücrelerine yerleştirilerek yüzeyler Au-Pt ile belirli voltaj ve sürede kaplanmıştır. Şekil 3.9'da Au-Pt kaplama cihazı ve SEM cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.9 : Ölçümlerde kullanılan Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri.

3.3 Membran Performans Testleri

Bu tez kapsamında UF membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Ultrafiltrasyon için uygulanan performans testleri aşağıdaki başlıklarda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.3.1 Destek tabakası niteliğindeki membranların performansı

Ultrafiltrasyon membranlarının performans deneyleri Sterlitech marka HP4750 model ölü uç manyetik karıştırıcı filtrasyon düzeneğinde yapılmıştır. Bu kısımda manyetik karıştırıcı kullanılmasının nedeni membran yüzeyinde çapraz akış yaratmaktır. Kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.

Parametre	Değer
Membran çapı	49 mm
Aktif membran alanı	14.6 cm ²
Maksimum hacim	300 ml
Maksimum sıcaklık	120 ⁰ C
Maksimum basınç	69 bar

Ünitenin bileşenleri;

- Paslanmaz çelik hücre
- Alt Hücre
- Bar Montajı
- Üst Kavrama, Alt Kavrama
- Gözenekli Paslanmaz Çelik Membran Disk
- İki O-ringler
- Üst Conta

Filtrasyon sisteminin hazırlanması için, poröz destek üzerine membranın üst yüzeyi yerleştirilir. Membran aktif tarafı ile hücre rezervuarına monte edilir. Kestiğimiz membran boyutunun, paslanmaz çelik gözenekli disk örnek olarak kullanılabilir. Kesme aracı olarak pürüzsüz, düz bir parça kullanılmalıdır. Membranın performans kaybını engellemek için su ya da çözücü ile ıslatılarak kuruması engellenir. Membranı yerinde tutabilmek için üzerine gözenekli zar yapıda olan destek disk yerleştirilir. Daha sonra hücrenin sabit durabilmesi için hücre alt bölümü monte edilir ve kelepçe ile bağlanır. Aynı işlem üst kısımda yapılır ve kelepçe ile sabitlenir. HP4750 Karıştırılmalı Hücre, basınçlı hava veya gaz basınç kaynağıyla aktive edilir. Hücre üst bağlantısına yüksek basınç hortumu takılır. Gaz kaynağı (N₂) veya basınçlı hava kaynağı üzerindeki basınç regülatörü montajı için hortumun diğer ucunu bağlanır. Aşağıdaki Şekil 3.10'da adım adım sistemin kurulumu resimlerle gösterilmiştir.



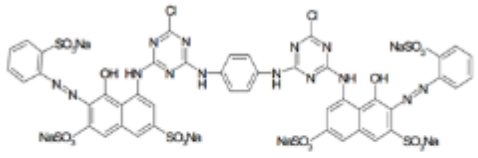
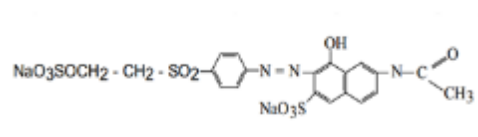
Şekil 3.10 : Sistemin kurulumu.

Ultrafiltrasyon düzeyinde üretilen membranlar ile bu filtrasyon düzeneğinde boya giderim verimleri araştırılmıştır.

3.3.2 Boya performans testleri

İki farklı tip boya hazırlanarak boya testlerine başlanmıştır. Boyalarımız Setazol Kırmızı Boya (Setazol Red 3B) ve Reaktif Turuncu Boya (Reaktif Orange 16)' dır. Aşağıdaki Çizelge 3.3'te boyaların özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Boyalar ve özellikleri.

	Setazol Red 120 C.I. 25810 MA : 1463 g/mol Lamda 520 nm
	Reactive Orange 16 C.I. 18097 MA : 617.54 g/mol Lamda 492 nm

Boya çözeltileri 100 mg/L konsantrasyonunda çift distile suyu kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 3.11'de boyaların hazırlanmış halleri gösterilmiştir.



Şekil 3.11 : Boyaların hazırlanmış hali.

Boylar hazır olduklarında numuneler alınarak dalga boyu taraması için UV-Spectrofotometre cihazında ölçüm yapılmıştır. Şekil 3.12'te cihaz gösterilmiştir. Aşağıda spektrofotometre ve spektrofotometreden çıkan grafikler ve sonuçlar verilmiştir. Çizelge 3.4'te dalga boyu taraması şekilleri gösterilmiştir. Grafiklerden lamda değerleri okunmuştur.



Şekil 3.12 : Spektrofotometre cihazı.

Spektrofotometrede hazırlanan boyalarla dalga boyu taraması yapılmış olup, çıkan eğrilerden lamda değerleri okunmuştur. Bu değerler kullanılarak giderim verimleri hesaplanmıştır. Aşağıdaki çizelge 3.4'te dalga boyu taraması sonucunda çıkan eğriler ve bunların en üst noktaları belirtilmiştir. En üst nokta bize o numunenin lamdasını vermektedir.

Çizelge 3.4 : Dalga boyu taraması sonuçları.

Setazol Kırmızı Boya	Reaktif Turuncu Boya
Dalga Taraması	Dalga Taraması

Ardından filtrasyon sistemi kullanılarak her bir membranda hem kırmızı boya için hem de turuncu boya için 1 saatlik 2 barda veriler alınmıştır. Bu veriler sonucunda hesaplamalar yapılarak ortalama akılar bulunmuştur. Grafikleri zamana bağlı olarak çizdirilmiştir. Deneyler sonucunda giriş ve çıkış numuneleri alınıp fotoğraflanmış ardından da spektrofotometrede absorbans değerleri okutulmuştur. Bu okutulma

sırasında yukarıdaki tarama sonuçları olan lamda değerleri kullanılmıştır. Giriş ve çıkış absorpsiyonları bize boya giderim verimini vermektedir. Bu deneyler bittğinde seçilen iki membranda öncelikle sıcaklık değişimine bağlı olarak saf su akılarına bakılmıştır. Aynı methodla sterlitech konulan su önce 15 derecede daha sonra 25 derecede ve en son 40 derecede akı değerlerine bakılmıştır. Her bir sıcaklık için 3 farklı basınçta 11 dakikalar veriler alınmış ve bu verilerden akı grafikleri çizdirilmiştir. Bu methodla sıcaklık arttırıldığında akının nasıl değiştiği gözlenmiştir. Sıcaklık değişimi sadece saf su da yapılırken, aynı anda hem pH'ı hem de sıcaklığı değiştirdiğimiz deneyler boyalı çözeltilerle birlikte gerçekleştirilmiştir. Boyalı çözeltinin pH'ı ve sıcaklığı ölçülüp pH'ı 11'e arttırmak için baz çözeltisi, pH'ı 4'e indirmek için de asit çözeltisi hazırlanmış ve otomatik pipet yardımıyla pH istenilen değerlere getirilmiştir. Öncelikle pH4 iken 15 derece, 25 derece ve 40 derece de 11 dakikalık 1bar 1,5 bar ve 2 bar da veriler toplanmıştır. Ardından aynı işlem pH7 ve pH11 iken yapılmıştır. Bütün bu deneyler sonucunda veriler karşılaştırılmış ve grafiklerle gösterilmiştir. Ayrıca giriş ve çıkış numuneleri alınarak fotoğraflanmış ve giderim verimleri spektrofotometreden çıkan sonuçlar yardımıyla hesaplanmıştır.

3.4 Yapılan Deneysel Çalışmaların Özeti

Çizelge 3.5, Çizelge 3.6, Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8'de bu tez kapsamında yapılan tüm çalışmalar gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 : Membran Hazırlanışı ve Oranları.

Membran Adı	Polimer Adı	Polimer Oranı	Nanotüp Adı	Halloysit Nanotüp Oranı
16PSf Saf	Polisülfon	16%	Halloysit Nanotüp	0%
16PSf 0,63HNT	Polisülfon	16%	Halloysit Nanotüp	0,63%
16PSf 1,88HNT	Polisülfon	16%	Halloysit Nanotüp	1,88%
16PSf 3,13HNT	Polisülfon	16%	Halloysit Nanotüp	3,13%
16PSf 6,3HNT	Polisülfon	16%	Halloysit Nanotüp	6,3%
16PSf 18,8HNT	Polisülfon	16%	Halloysit Nanotüp	18,8%
16PSf 31,3HNT	Polisülfon	16%	Halloysit Nanotüp	31,3%

Çizelge 3.6 : Membranlarla yapılan karakterizasyonlar

	16PSf Saf	16PSf 0,63 HNT	16PSf 1,88 HNT	16PSf 3,13 HNT	16PSf 6,3 HNT	16PSf 18,8 HNT	16PSf 31,3 HNT
Viskozite	+	+	+	+	+	+	+
MWCO	+	+	+	+	+	+	+
Zeta Potansiyeli	+	+	+	+	+	+	+
Temas Açısı	+	+	+	+	+	+	+
Youngs Modülü	+	+	+	+	+	+	+
Ortalama Por Çapı	+	+	+	+	+	+	+
SEM							

Çizelge 3.7 : Membranlarla yapılan performans deneyleri (sıcaklık deneyleri)

	16PSf Saf	16PSf 0,63 HNT	16PSf 1,88 HNT	16PSf 3,13 HNT	16PSf 6,3 HNT	16PSf 18,8 HNT	16PSf 31,3 HNT
<i>15 derece</i>	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Akı Değerleri	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Akı Değerleri	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+
<i>25 derece</i>	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Akı Değerleri	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Akı	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+
<i>40 derece</i>	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Akı	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Akı	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+

Çizelge 3.8 : Membranlarla yapılan performans deneyleri (pH deneyleri)

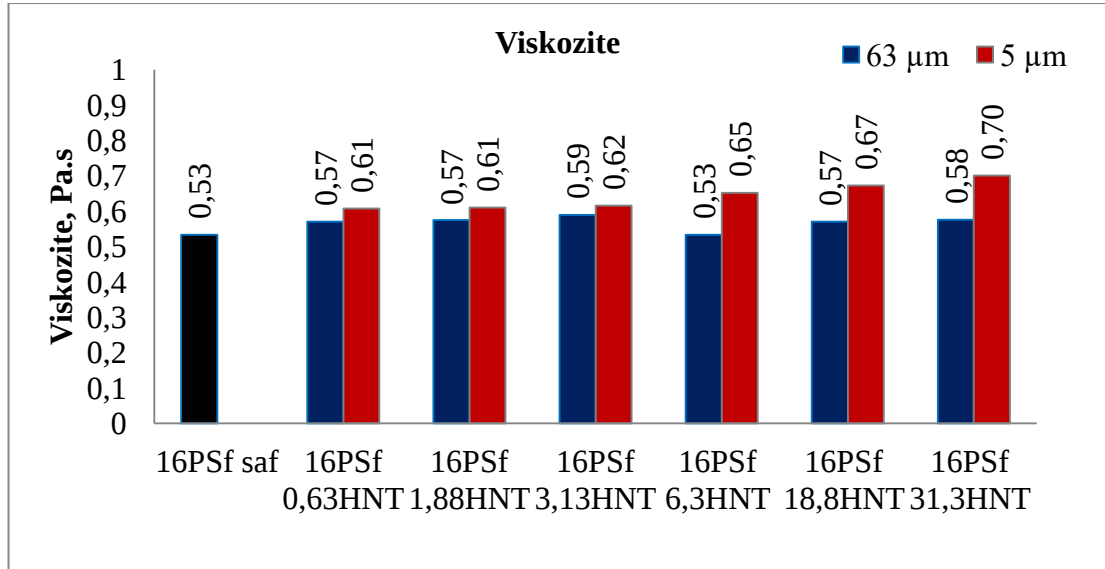
	16PSf Saf	16PSf 0,63 HNT	16PSf 1,88 HNT	16PSf 3,13 HNT	16PS f 6,3 HNT	16PSf 18,8 HNT	16PSf 31,3 HNT
pH 4	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Akı Değerleri	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Akı Değerleri	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+
pH 8	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Akı Değerleri	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Akı Değerleri	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+
pH 11	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Akı Değerleri	+	+	+	+	+	+	+
Setazol Kırmızı Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Akı Değerleri	+	+	+	+	+	+	+
Reaktif Turuncu Giderim Verimi	+	+	+	+	+	+	+

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

4.1 Üretilen Membranlar İçin Yapılan Karakterizasyonlar

Bu tez kapsamında ilk olarak hazırlanan membran çözeltisinin içine farklı konsantrasyonlarda HNT eklenerek üretilen membranlar için karakterizasyon ve boya performans deneyleri yapılmıştır. Boya performans testlerinde Setazol Kırmızı ve Reaktif Turuncu boya kullanılmıştır. Bu boyaların sonuçları karşılaştırılmıştır. HNT ilavesinde iki tip boyut HNT kullanılmıştır. Öncelikle 63 µm aglomerasyon boyutundaki HNT'lerle çalışmalar yapılmış daha sonrasında alternatif olarak daha küçük boyutta (5 µm) HNT'lerle aynı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki bölümlerde yapılan deneyler ve sonuçları daha geniş olarak anlatılmış ve yorumları yapılmıştır.

4.1.1 HNT katkılı membran çözeltilerinin viskozite ölçümü



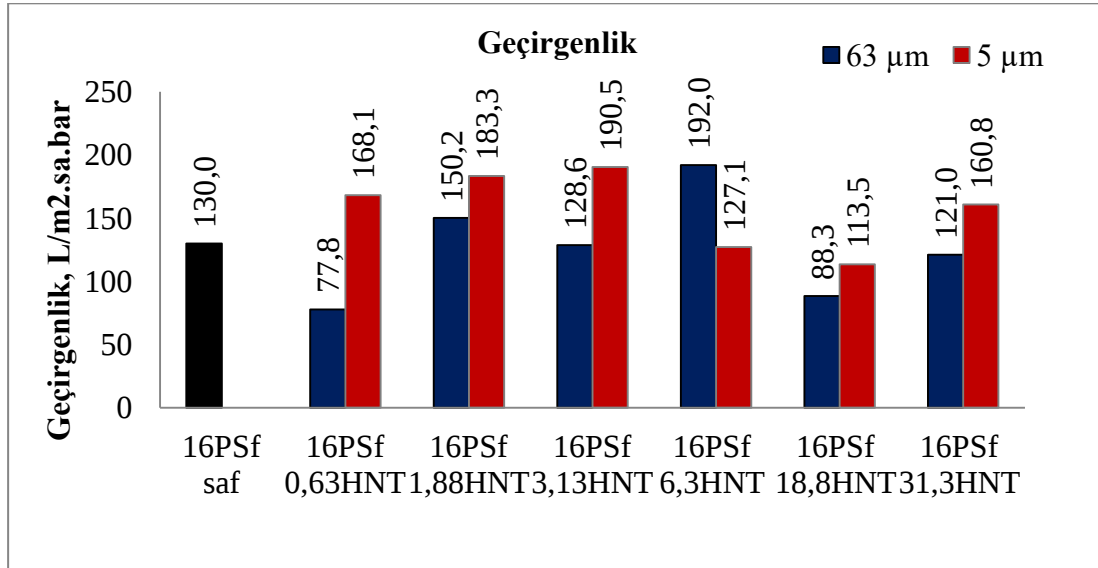
Şekil 4.1 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının viskozite verilerinin karşılaştırılması.

Viskozite sonuçları şekil 4.1’de verilmiştir. HNT eklenmesi ile viskozitelerde artış gözlenmektedir. 5 µm boyutundaki HNT’li polimer çözeltiğinde bu artış daha fazla

görülmüştür. Bunun da 5 µm HNT'lerin çözelti içinde daha iyi dağılmış olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.2 HNT katkılı membranların geçirgenlik testi

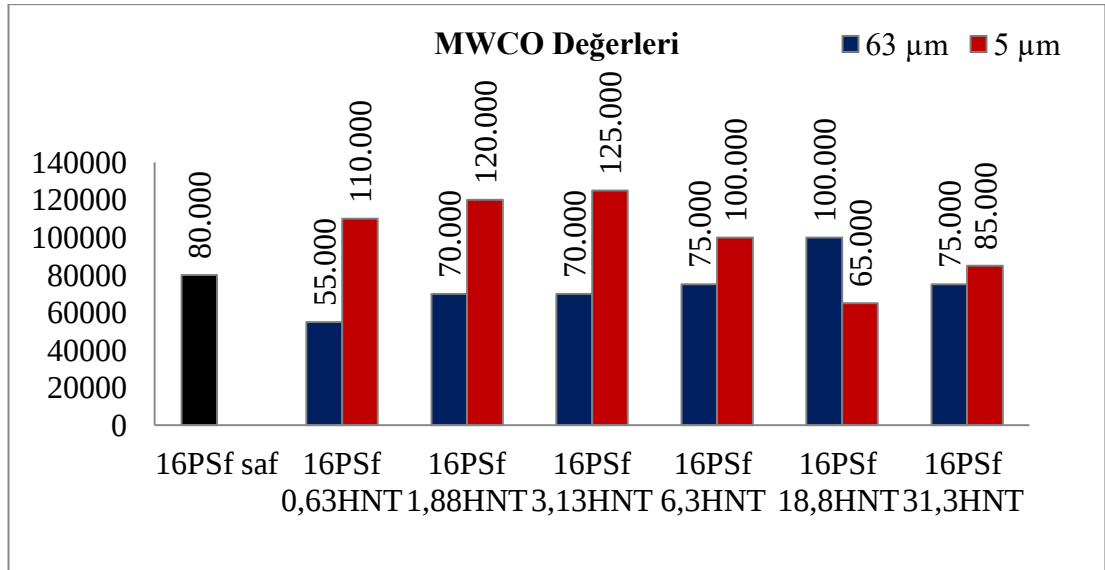
5 µm ve 63 µm HNT içeren membranların geçirgenlik verileri şekil 4.2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 5 µm küçük boyutlu HNT 'lerin geçirgenlik performansı 63 µm olanlara göre daha iyidir. Ancak bu trend HNT oranı %3.13'ü geçince bozulmakta ve geçirgenlikte düşüşler gözlemlenmektedir. Bunun da konsantrasyonlar arttıkça HNT'lerin dağıtılmasında problemler çıkmaya başlayıp aglomerasyonların oluşmasından olduğu düşünülmektedir. Bu aglomere parçacıklar gözenekleri tıkayıp geçirgenliklerde düşüşlere neden olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının geçirgenliklerinin karşılaştırılması.

4.1.3 HNT katkılı membranların MWCO testi

Üretilen membranların MWCO sonuçları şekil 4.3'te verilmiştir. MWCO değerleri ve geçirgenlik değerleri arasında bir tutarlılık gözlenmiştir. Genel olarak MWCO değerleri bakıldığında üretilen membranların UF özelliğinde oldukları görülmektedir. 5 µm HNT'lerin MWCO değerleri 63 µm HNT'ye göre daha yüksek olmuştur.

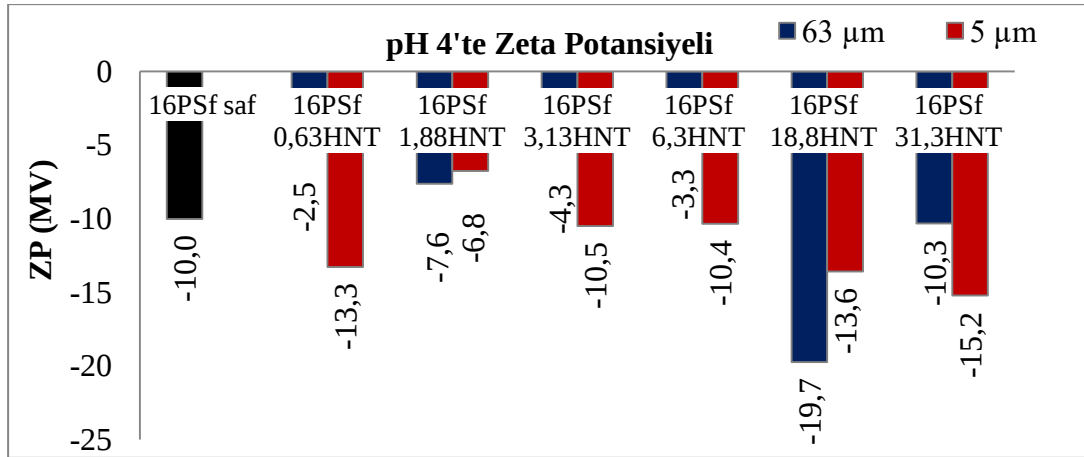


Şekil 4.3 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının MWCO verilerinin karşılaştırılması.

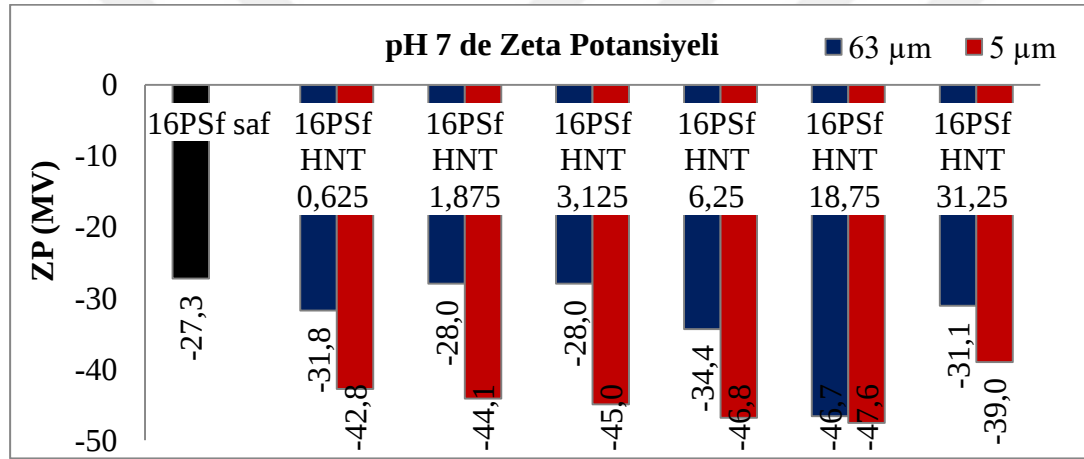
4.1.4 HNT katkılı membranların yüzey yükü ölçüm sonuçları

Sülfon grupları içeren polimerler daha fazla negatif yüke sahiptirler. Bu durum negatif yüke sahip kirleticilerin filtrasyon esnasında membran yüzeyini tıkanmasını ve filtrasyona direnç oluşturmalarını engellemektedir. Bilindiği üzere tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyalar negatif yüklüdürler. Bundan dolayı negatif yüklü membran yüzeyi bu boyaları itecek ve arıtılmış suyun geçişini kolaylaştıracaktır. Membran tıkanması da azalacağından membranın faydalı kullanım ömrü de bu şekilde artacaktır.

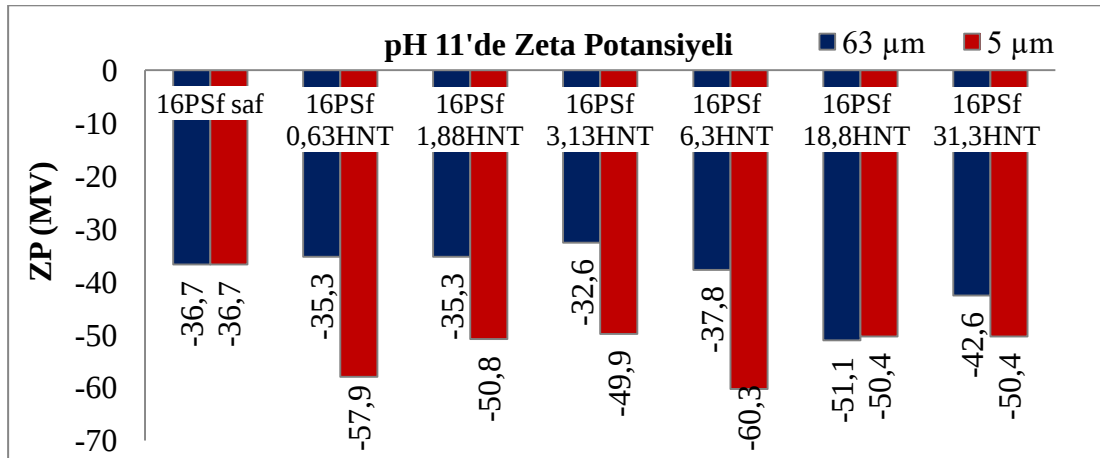
5 µm ve 63 µm HNT içeren nanokompozit membranlarının pH 4,7 ve 11’de ki zeta potansiyelleri şekil 4.4’te Şekil 4.5’te ve şekil 4.6’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Küçük HNT içeren membranların yüzey yükünün daha negatif olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin küçük boyuttaki HNT’lerin membran çözeltisinde iyi karışması ürün kısmında da membran yapısı içerisinde oldukça iyi dağılması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.4 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının pH 4'te yüzey yükü sonuçları.



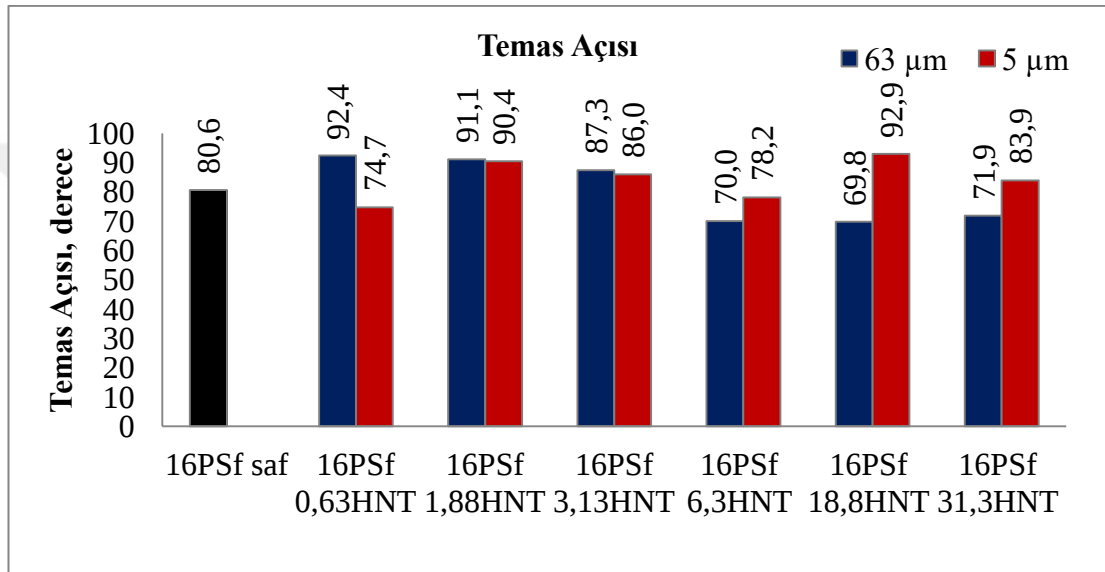
Şekil 4.5 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının pH 7'de yüzey yükü sonuçları.



Şekil 4.6 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının pH 11'de yüzey yükü sonuçları.

4.1.5 HNT katkıli membranların temas açısı sonuçları

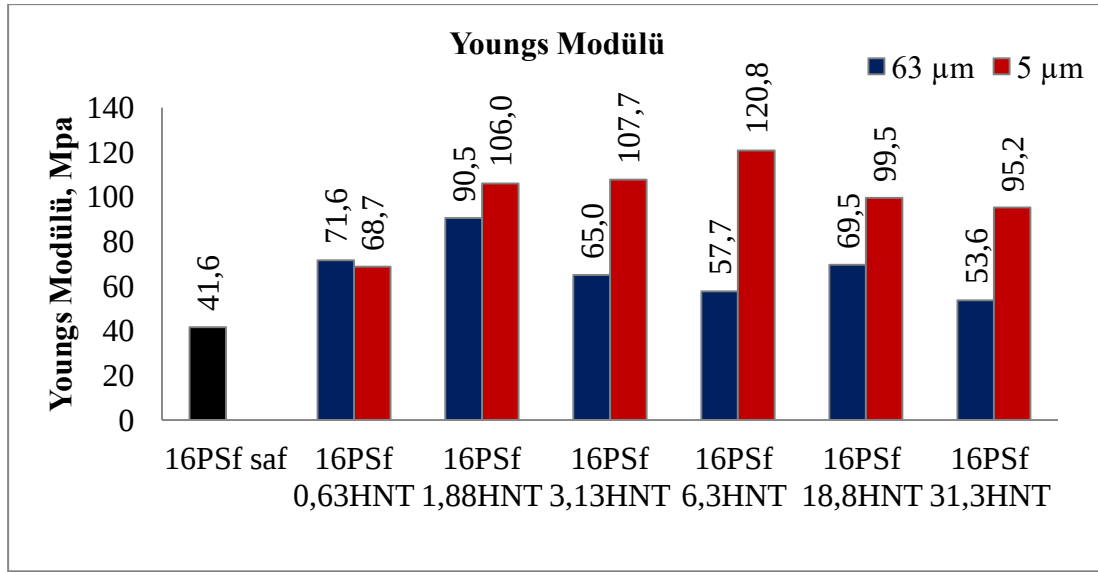
Üretilen her bir membran için ortalama 6 adet temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bunlardan standart sapmalar ve birbirine yakınlık dereceleri göz önünde bulundurularak 3 tanesi seçilerek değerlendirme yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 4.7’de verilmiştir. 5 µm HNT içeren membranların temas açılarında genel olarak düşüşler görülmektedir ancak yüksek konsantrasyonlarda aglomerasyonlardan dolayı yüzeydeki pürüzlülüğün değişmesiyle temas açısının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.7 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının temas açısı sonuçlarının karşılaştırılması.

4.1.6 HNT katkıli membranların mekanik test sonuçları

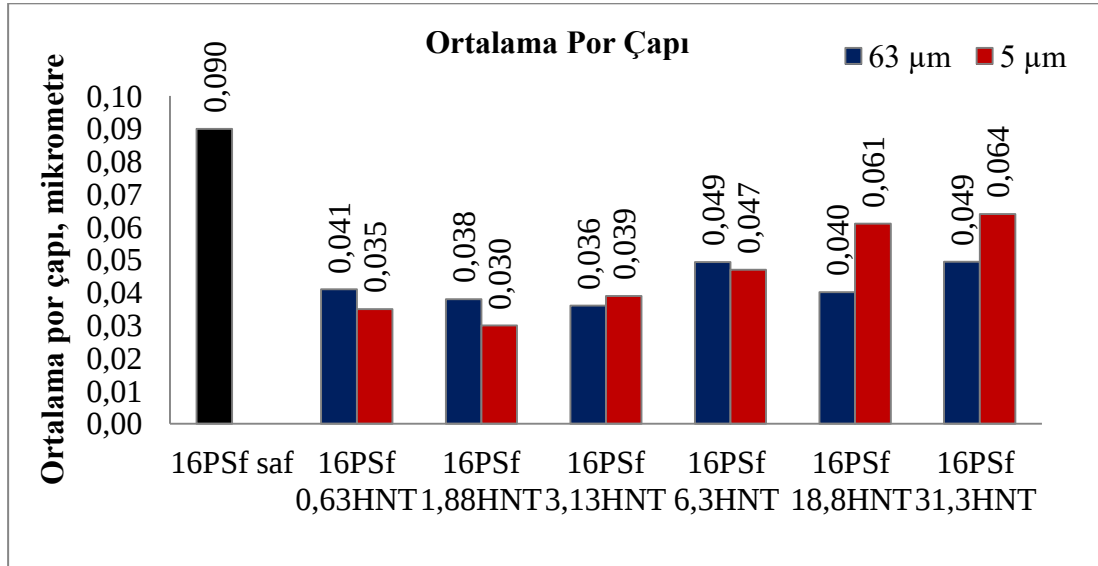
5 µm ve 63 µm HNT içeren nanokompozit destek tabakası membranlarının youngs modülü sonuçlarının karşılaştırması şekil 4.8’de verilmiştir. 5 µm HNT içeren membranların polimer çözeltisi içinde daha iyi dağıldığı göz önüne alınırsa Youngs Modüllerindeki artış beklenen bir artıştır.



Şekil 4.8 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının young modülü sonuçlarının karşılaştırılması.

4.1.7 HNT katkılı membranların gözenek dağılımı analizi sonuçları

5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası niteliğindeki membranların ortalama por çapları karşılaştırmalı olarak şekil 4.9’da verilmiştir. 5 µm HNT içeren membranların ortalama por çaplarında artışlar gözlenmektedir. Bu artışlarda geçirgenlikte gözlenen artışları doğrulamaktadır.



Şekil 4.9 : 5 µm ve 63 µm HNT içeren destek tabakası membranlarının ortalama por çaplarının karşılaştırılması.

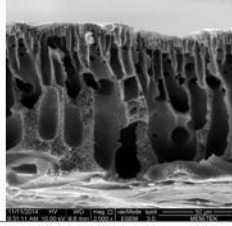
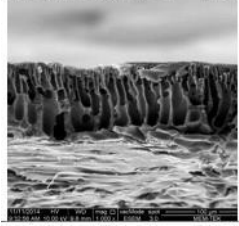
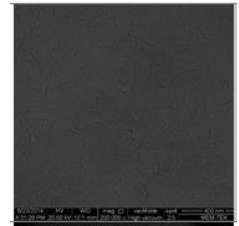
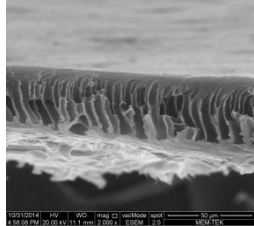
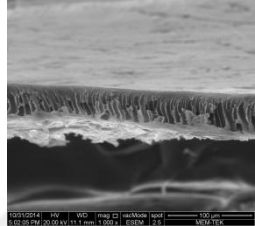
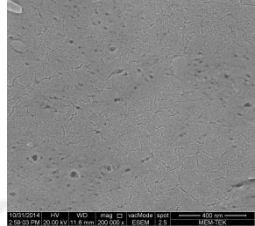
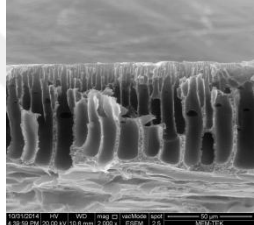
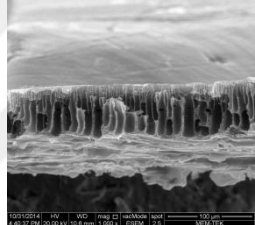
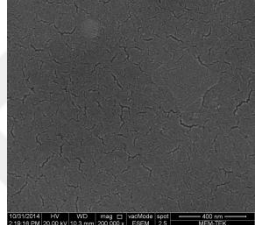
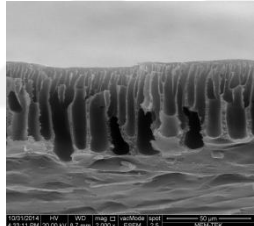
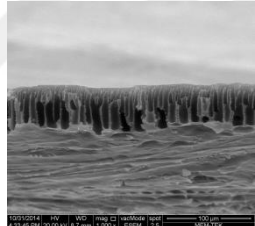
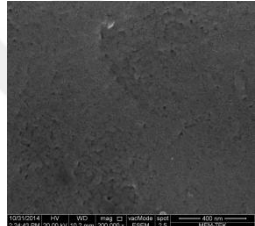
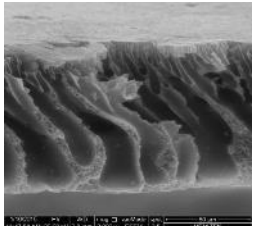
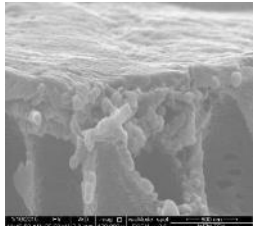
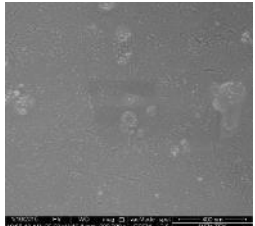
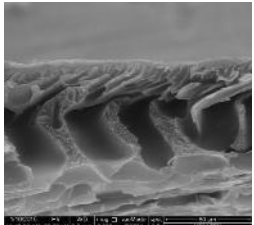
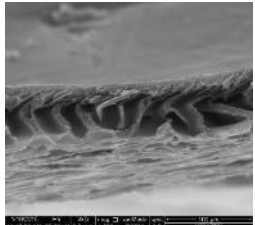
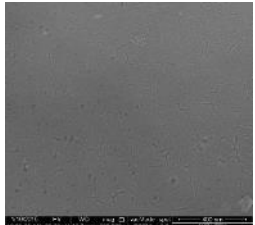
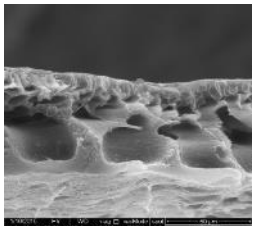
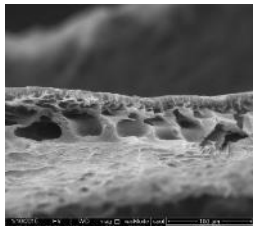
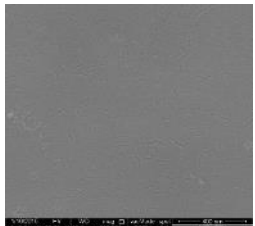
4.1.8 HNT katkılı membranların SEM analizi sonuçları

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'deki SEM analiz görüntülerine bakıldığında membranların parmaksı morfolojiye sahip oldukları görülmektedir. Asimetrik yapıda üretilen membranların yüzeylerinde aktif tabaka olarak adlandırılan yoğun bir tabaka bulunmaktadır. Asıl arıtma işlemi bu aktif tabakada gerçekleştiğinden dolayı partiküller membran yüzeyinde tutulur. Parmaksı yapıdan kaynaklanan geniş boşluklar içerisine partiküler maddeler girmezler. Böylece membranlar gözenek tıkanıklığından ziyade geri dönüştürülebilir ve yüzey tıkanmadan kaynaklı performanslarında azalma meydana gelir. Fiziksel veya kimyasal yıkama ile bu tıkanma giderilebilir.

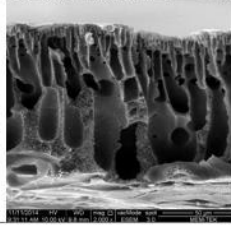
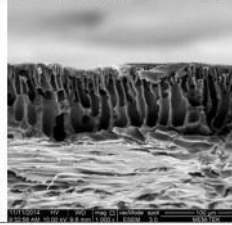
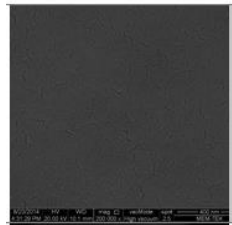
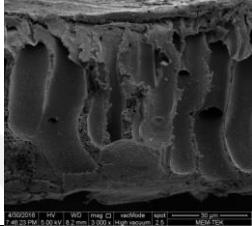
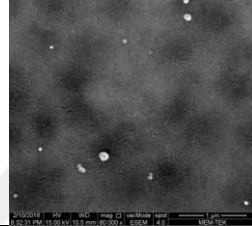
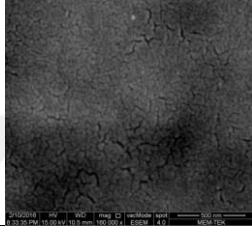
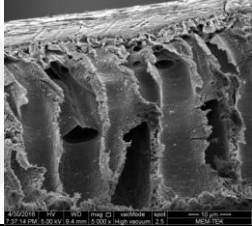
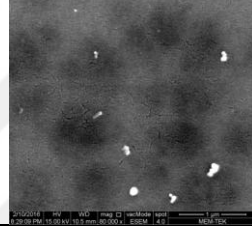
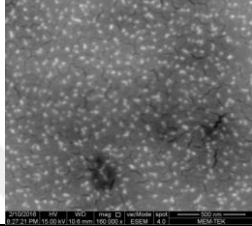
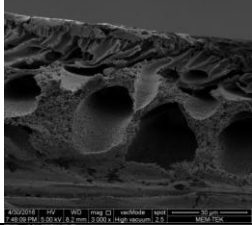
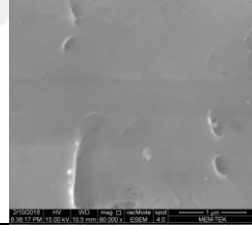
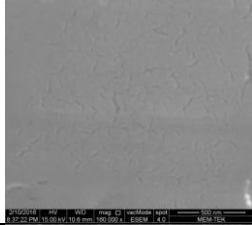
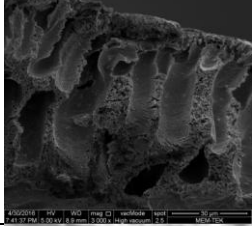
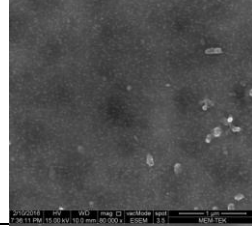
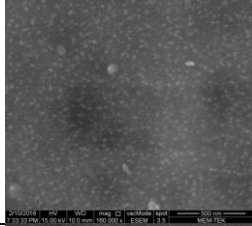
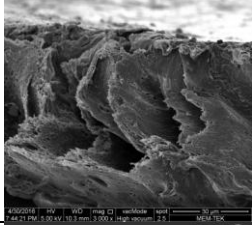
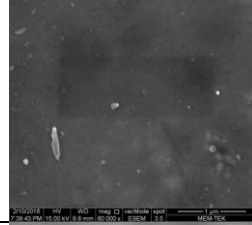
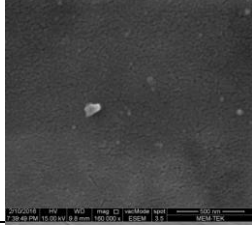
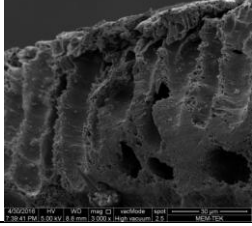
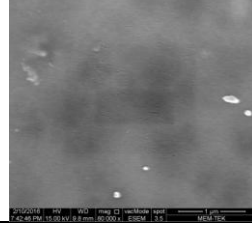
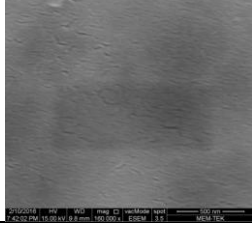
Membranların parmaksı morfolojide olmaları membran matriksi boyunca meydana gelecek olan dirence karşı avantaj gösterir. Süzdüğümüz su membrandan geçerken daha az engelle karşılaşacağından dolayı akı değerlerinde süngerimsi yapıya göre daha fazla akı elde edilebilir. HNT konsantrasyonunun arıtışıyla üretilen membranlardaki parmaksı yapıların dahada büyüdüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak faz dönüşümü esnasında HNT'lerin kinetik koşulları etilemesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Yani ısı transferi ve suyun solventle yerdeğiştirme hızının değişmesi oluşan final morfolojiyi etkilemiştir. HNT'lerin hidrofilik olmasından dolayı su tutma oranları yüksektir. Bu durum solvent ile su arasındaki değişim hızını (exchange rate) değiştirmektedir. Böylece HNT konsantrasyonu arttıkça membran morfolojilerinde değişiklikler gözlemlenir. Üretilen membranlardaki parmaksı yapıların geniş veya dar olması HNT'lerin hidrofilikliğinin evre dönüşümü mekanizmasına olan etkisinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Yüzey görüntülerine bakıldığında membranlar dairesel gözenek yapısına sahip olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni yüzeyde bulunan aktif tabakanın yoğun olmasından kaynaklanmaktadır. HNT'ler polimer çözeltisi içerisine karışım yapıldığından dolayı membran matriksi içerisine dağınık halde bulunmaktadır. Ancak özellikle 5 mikronluk HNT'ler membran yüzeyinde SEM görüntüleri vasıtasıyla görülmüştür. Bunun nedeni 5 mikronluk HNT'lerin çözelti içerisinde daha iyi dağılımı ve küçük çaplarından dolayı film çekimi esnasında yüzeyde kalmış olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1 : 63 µm HNT içeren membranların SEM görüntüleri

Membran Adı	63 µm HNT içeren membranlar		
16PSf saf			
16PSf 0,63HNT			
16PSf 1,88HNT			
16PSf 3,13HNT			
16PSf 6,3HNT			
16PSf 18,8HNT			
16PSf 31,3HNT			

Çizelge 4.2 : 5 µm HNT içeren membranların SEM görüntüleri

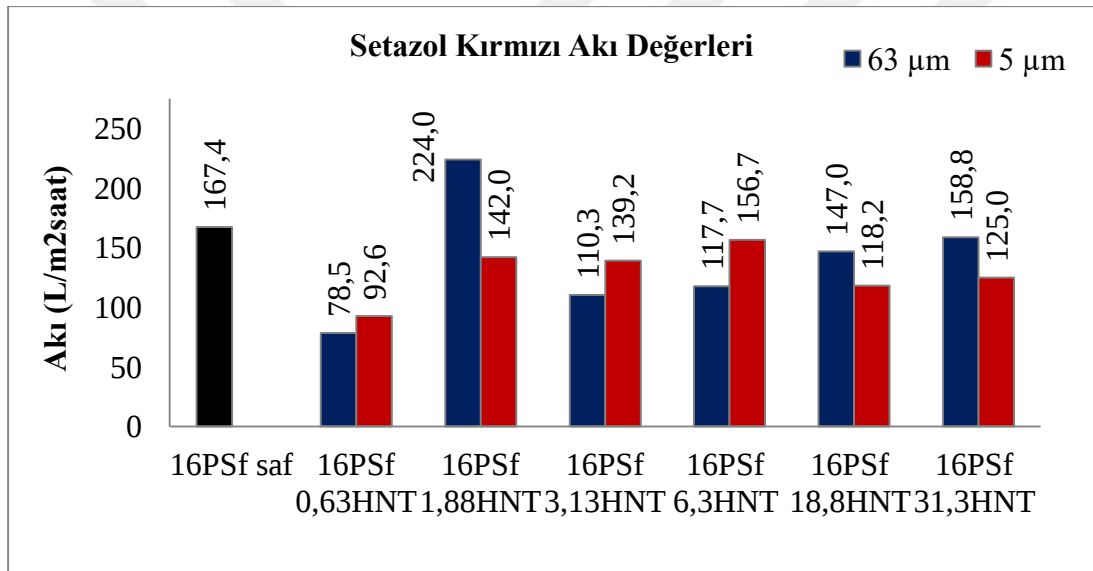
Membran Adı	5 µm HNT içeren membranlar		
16PSf saf			
16PSf 0,63HNT			
16PSf 1,88HNT			
16PSf 3,13HNT			
16PSf 6,3HNT			
16PSf 18,8HNT			
16PSf 31,3HNT			

4.2 Üretilen Membranlar İçin Yapılan Boya Performans Testleri

Bu kısımda boyalarda değişiklik yapılmış ve Setazol Kırmızı boya ile Reaktif Turuncu boya kullanılmıştır. 63 µm HNT içeren membranlarla 5 µm HNT içeren membranlar aşağıdaki bölümde boya giderim performansı ve akı bakımından karşılaştırılmıştır. Bu kısımda boyanın kendi pH'ında (pH 8) oda sıcaklığında (25°C) ve 2 barda deneyler yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

4.2.1 Setazol kırmızı boya performansı

Şekil 4.10'da 63 µm ve 5 µm HNT içeren membranların Setazol Kırmızı boyasının akı değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir.



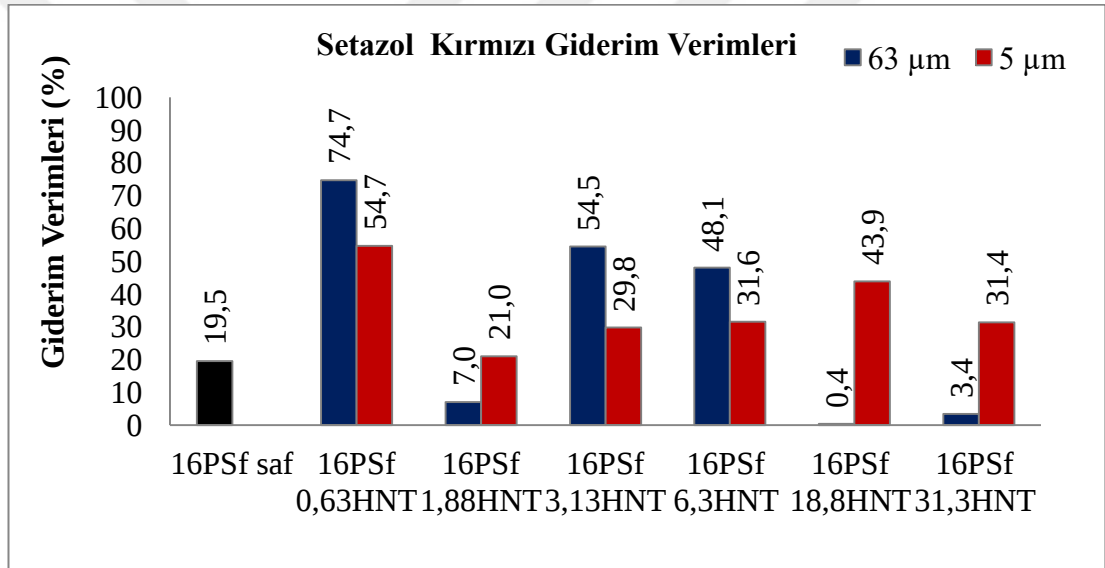
Şekil 4.10 : Setazol Kırmızı boyasının 63µm ve 5µm akı değerlerinin karşılaştırılması.

- 63 µm HNT içeren membranlarla saf membranlar karşılaştırıldığında; en yüksek akının %1,88 HNT içeren membranlarda olduğu ve en düşük akının %0,63 HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir. Belli bir konsantrasyona kadar HNT artması sonucu akının arttığı belli bir konsantrasyon sonrasında akının azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun HNT'nin gözenekler içerisinde yarattığı dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir.
- 5 µm HNT içeren membranlarla saf membranlar karşılaştırıldığında; en yüksek akının saf membranlarda olduğu ve en düşük akının %0,63 HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir. Belli bir konsantrasyona kadar

HNT artması sonucu akının arttığı belli bir konsantrasyon sonrasında akının azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun HNT'nin gözenekler içerisinde yarattığı dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir.

- 63 µm ve 5 µm HNT karşılaştırıldığında; %6,3 HNT içeren membranlara kadar olan konsantrasyonlarda en iyi sonuçların 5 µm HNT de olduğu gözlenmiştir. O konsantrasyon sonrasında HNT'nin gözenekler içerisinde yarattığı dirençten dolayı 63 µm daha iyi sonuç vermektedir. 5 µm HNT'nin 63 µm'ye göre daha geniş yüzey alanı olduğu için akı değerlendirilmesi yapıldığında daha iyi sonuç verdiği deneyler sonucunda anlaşılmıştır.

Şekil 4.11'de ise 63 µm ve 5 µm HNT içeren membranların Setazol Kırmızı boya giderim verimleri karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.11 : Setazol Kırmızı boyasının 63µm ve 5µm giderim verimlerinin karşılaştırılması.

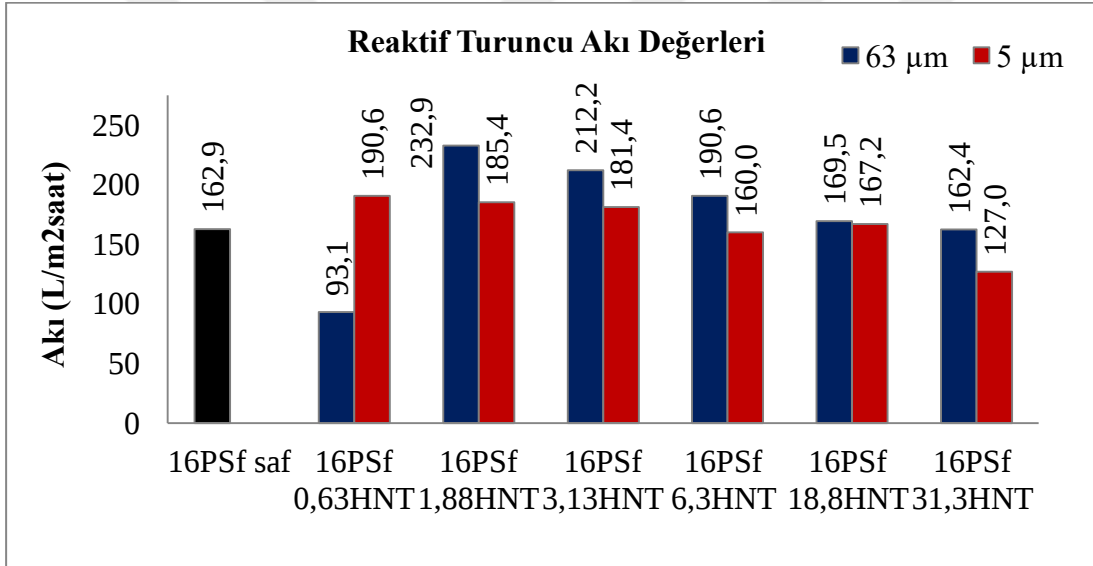
- 63 µm HNT içeren membranlarla saf membranlar karşılaştırıldığında; en yüksek verimin %0,63 HNT içeren membranlarda olduğu ve en düşük verimin %18,8 HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir. HNT konsantrasyonu arttıkça verimlerde düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu durum finger-like morfolojiden kaynaklanan pin-hole probleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca deneyler sonucunda “akı arttıkça verim azalır” teorisini de doğrulamıştır.
- 5 µm HNT içeren membranlarla saf membranlar karşılaştırıldığında; en yüksek verimin %0,63 HNT içeren membranlarda olduğu ve en düşük

verimin HNT içermeyen membranlarda olduğu gözlenmiştir. HNT konsantrasyonu arttıkça verimlerde belirli bir miktar artış olduğu gözlenmiştir. Ancak belirli bir konsantrasyon sonrasında verimlerde düşüş olduğu gözlenmiştir.

- 63 µm ve 5 µm HNT karşılaştırıldığında; belirli konsantrasyonlarda en iyi sonuçların 63 µm HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir. Ancak akı ve verimler birlikte değerlendirildiğinde 5 µm HNT içeren membranların daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

4.2.2 Reaktif turuncu boya performansı

Şekil 4.12’de 63 µm ve 5 µm HNT içeren membranların Reaktif Turuncu boyasının akı değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir.



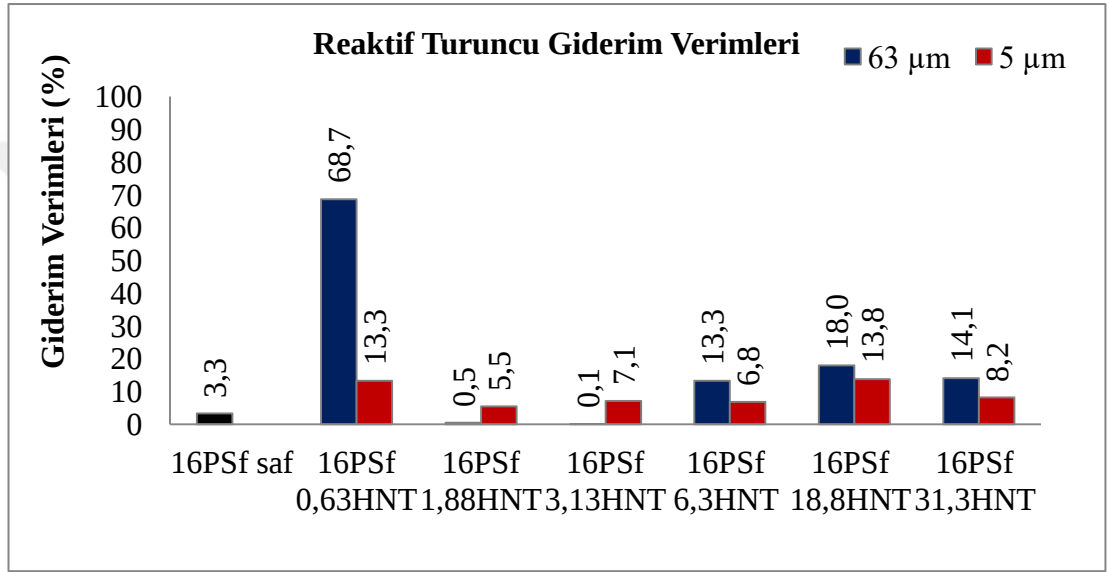
Şekil 4.12 : Reaktif Turuncu boyasının 63µm ve 5µm akı değerlerinin karşılaştırılması.

- 63 µm HNT içeren membranlarla saf membranlar karşılaştırıldığında; en yüksek akının %1,88 HNT içeren membranlarda olduğu ve en düşük akının %0,63 HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir. Deneyler sonucunda HNT artması sonucu akının azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun HNT’nin gözenekler içerisinde yarattığı dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir.
- 5 µm HNT içeren membranlarla saf membranlar karşılaştırıldığında; en yüksek akının %0,63 HNT içeren membranlarda olduğu ve en düşük akının %31,3 HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir. Deneyler sonucunda

HNT artması sonucu akının azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun HNT'nin gözenekler içerisinde yarattığı dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir.

- 63 µm ve 5 µm HNT karşılaştırıldığında; %0,63 HNT içeren membranlara kadar olan konsantrasyonlarda en iyi sonuçların 5 µm HNT de olduğu gözlenmiştir. O konsantrasyon sonrasında HNT'nin gözenekler içerisinde yarattığı dirençten dolayı 63 µm daha iyi sonuç vermektedir.

Şekil 4.13'te ise 63 µm ve 5 µm HNT içeren membranların Reaktif Turuncu boyasının giderim verimleri karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.13 : Reaktif Turuncu boyasının 63µm ve 5µm giderim verimlerinin karşılaştırılması.

- 63 µm HNT içeren membranlarla saf membranlar karşılaştırıldığında; en yüksek verimin %0,63 HNT içeren membranlarda olduğu ve en düşük verimin %3,13 HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir. HNT konsantrasyonu arttıkça verimlerde belirli bir konsantrasyona kadar düşüş olduğu daha sonrasında artış olduğu gözlenmiştir.
- 5 µm HNT içeren membranlarla saf membranlar karşılaştırıldığında; en yüksek verimin %18,8 HNT içeren membranlarda olduğu ve en düşük verimin HNT içermeyen membranlarda olduğu gözlenmiştir. HNT konsantrasyonu arttıkça verimlerde belirli bir konsantrasyona kadar düşüş olduğu daha sonrasında artış olduğu gözlenmiştir.
- 63 µm ve 5 µm HNT karşılaştırıldığında; %0,63 HNT içeren membranlarda en iyi sonucu 63 µm HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir. Diğer

konsantrasyonlarda ise en iyi sonuçların 5 µm HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir. Ancak akı ve verimler birlikte değerlendirildiğinde 5 µm HNT içeren membranların daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak;

- Setazol Kırmızı boyasının moleküler ağırlığı daha fazla olduğu için membran yüzeyinde daha fazla tutunduğu, bu yüzden bu boya ile yapılan deneyler sonucunda akının düşük, verimin yüksek olduğu gözlenmiştir.
- Reaktif Turuncu boyasının moleküler ağırlığı daha az olduğu için membran yüzeyinde tutunamadığı bu yüzden bu boya ile yapılan deneyler sonucunda akının yüksek, verimin düşük olduğu gözlenmiştir.
- Yapılan deneyler sonucunda 63µm ile 5µm kıyaslandığında 5µm HNT içeren membranların daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

4.3 Seçilen 5 µm HNT İçeren Membranlar İçin Sıcaklık ve pH Değiştirilerek Yapılan Boya Performans Testleri

Bundan sonraki deneyler 5 µm HNT ile ve seçilen iki membran (HNT içermeyen ve %0,63 HNT içeren) ile yapılmıştır. Boyaların sıcaklıkları ve pH ları değiştirilmiştir. Sıcaklıklar 15°-25°-40° olup ; pH'lar 4-8-11 dir.

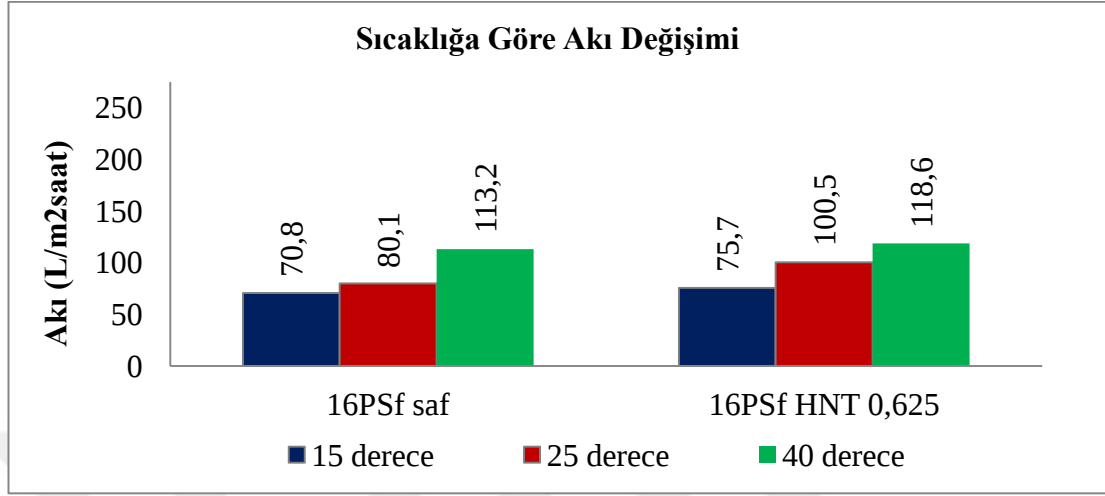
4.3.1 Saf suyun sıcaklığının değiştirilmesi

Bu kısımda suyun pH'ı sabit kalarak saf suyun sıcaklığı 15°, 25° ve 40° olacak şekilde ayarlanıp 2 barda membranların saf su akı deneyleri yapılmıştır. Aşağıdaki Çizelge 4.3'de membranların sıcaklığa göre akıları yer almaktadır.

Çizelge 4.3 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklıklardaki ortalama saf su akı verileri.

Akı (L/m ² .sa)			
Membran Adı	15°	25°	40°
16PSf saf	70,8	80,1	113,2
16PSf 0,63HNT	75,7	100,5	118,6

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.14 birlikte incelendiğinde sıcaklık artması sonucunda membranlarda akıların arttığını söyleyebiliriz. Bu durumun sıcaklık artışıyla membranların gözeneklerinin büyümesinden dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir.

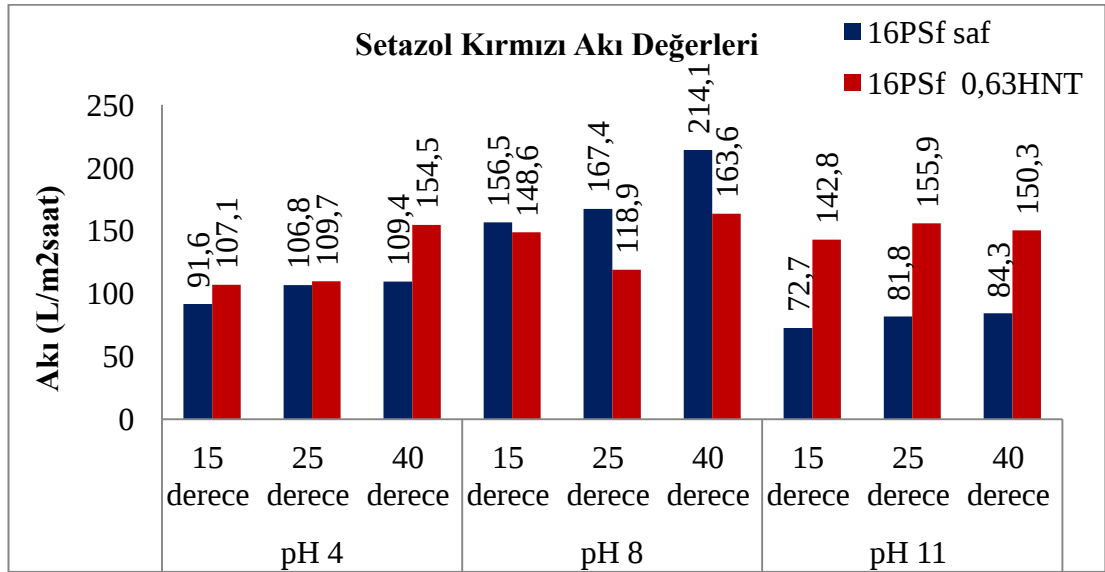


Şekil 4.14 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklıklardaki saf su akıları.

4.3.2 Sıcaklık ve pH değişimine göre yapılan deneyler

4.3.2.1 Setazol kırmızı boya performansı

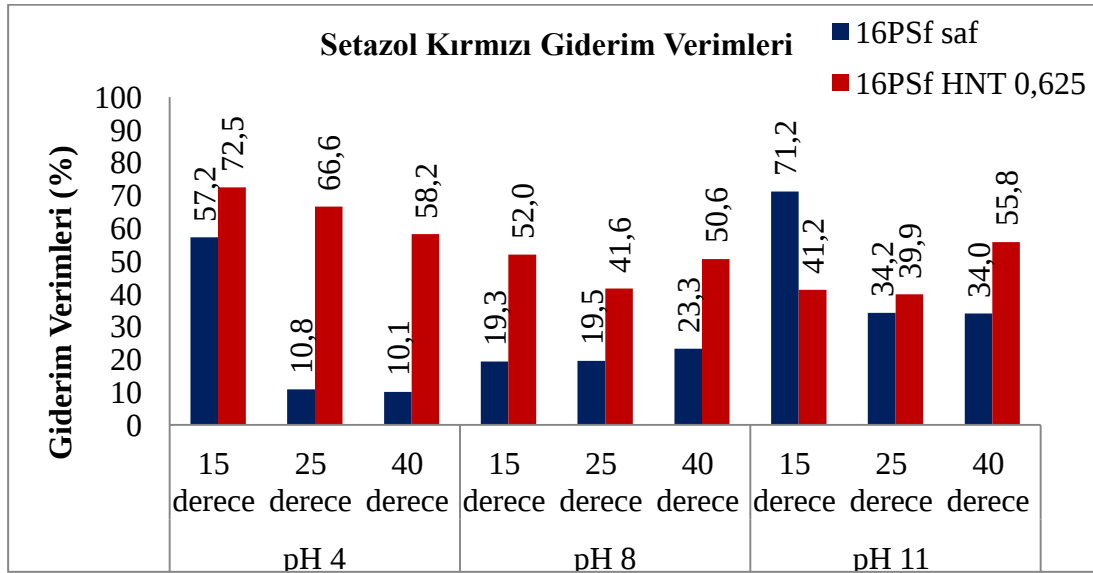
Şekil 4.15'te bu deneyler için seçilen 16PSf saf ve 16PSf 0,63HNT membranların karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.15 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklık ve pH'da Setazol kırmızı boya akı değişimleri.

- 16PSf saf membranlarda; pH 4 iken sıcaklık arttığında gözlenen akı artışı, pH8 ve pH11’de de geçerli olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık 15° iken pH 4’ten pH 8’ e kadar akılarda artma olduğu ancak pH 11 de akının düştüğü gözlenmiştir. Bu durum sıcaklık 25° ve sıcaklık 40° ikende gerçekleşmiştir.
- 16PSf 0,63HNT membranlarında; pH 4 iken sıcaklık arttığında gözlenen akı artışı gözlenmiştir. Ancak pH8 iken sıcaklık 25°’ye artması sonucunda akılarda düşüş gözlenmiştir. Sıcaklık 40°’ye çıktığında ise akılarda artış gözlenmiştir. Bu durum pH11 için de geçerlidir. Sıcaklık 15° ve 40° iken pH 4’ten pH 8’ e kadar akılarda artma olduğu ancak pH 11 de akının düştüğü gözlenmiştir. Sıcaklık 25° iken pH 4’ten pH 11’ e kadar akılarda artma olduğu gözlenmiştir.
- 16PSf saf membranlarla 16PSf 0,63HNT membranları karşılaştırıldığında; pH4 iken tüm sıcaklıklarda en yüksek akının HNT içeren membranlarda olduğu, pH8 iken tüm sıcaklıklarda en yüksek akının saf membranlarda olduğu ve pH 11 iken tüm sıcaklıklarda en yüksek akının HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.16’da bu deneyler için seçilen 16PSf saf ve 16PSf 0,63HNT membranların karşılaştırılması verilmiştir.

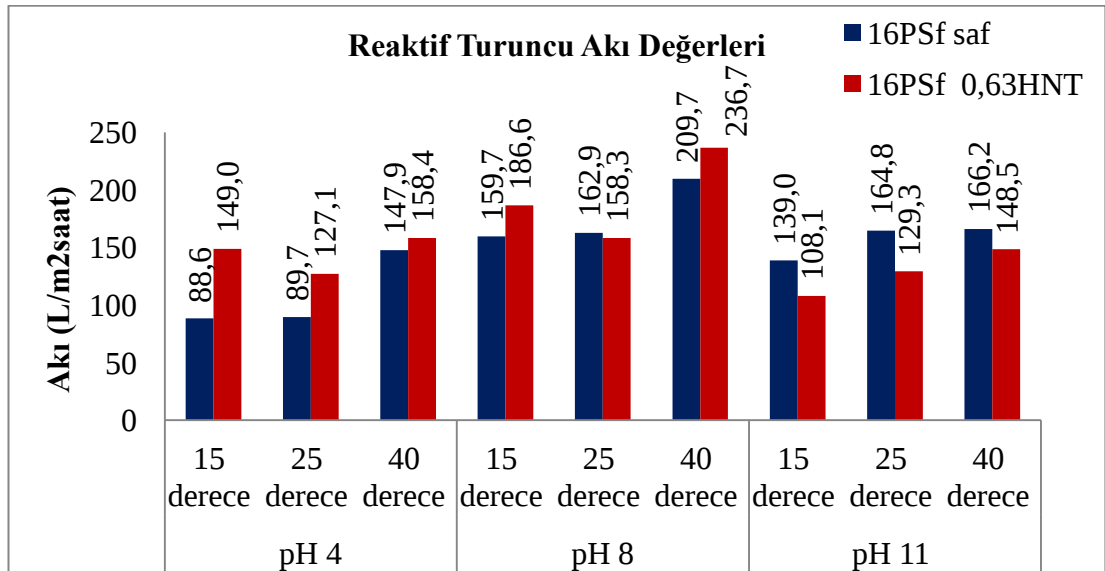


Şekil 4.16 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklık ve pH’da Setazol kırmızı boya giderim verimleri.

- 16PSf saf membranlarda; pH 4 iken sıcaklık arttıkça boya giderim verimlerinde azalma gözlenmiştir. pH 8 iken sıcaklık artması ile birlikte boya giderim verimlerinde artma gözlenmiştir. pH 11 iken sıcaklık arttıkça boya giderim verimlerinde azalma gözlenmiştir. Sıcaklık 15° iken pH 4'ten pH 8' e kadar boya giderim verimlerinde azalma olduğu ancak pH 11 de boya giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık 25° ve sıcaklık 40° iken boya giderim verimleri pH arttıkça artmıştır.
- 16PSf 0,63HNT membranlarında; pH 4 iken sıcaklık arttığında gözlenen boya giderim verimlerindeki düşüş olduğu , pH8 ve pH 11'de de sıcaklık 25° olana kadar azaldığı sonrasında arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık 15° ve 25° iken pH arttıkça boya giderim verimlerinde azalma olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık 40° iken pH 4'ten pH 8'e kadar boya giderim verimlerinde azalma olduğu sonrasında arttığı gözlenmiştir.
- 16PSf saf membranlarla 16PSf 0,63HNT membranları karşılaştırıldığında; pH4 ve pH8 ve pH11 de 15° dışında tüm sıcaklıklarda en yüksek boya giderim verimlerinin HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir.

4.3.2.2 Reaktif turuncu boya performansı

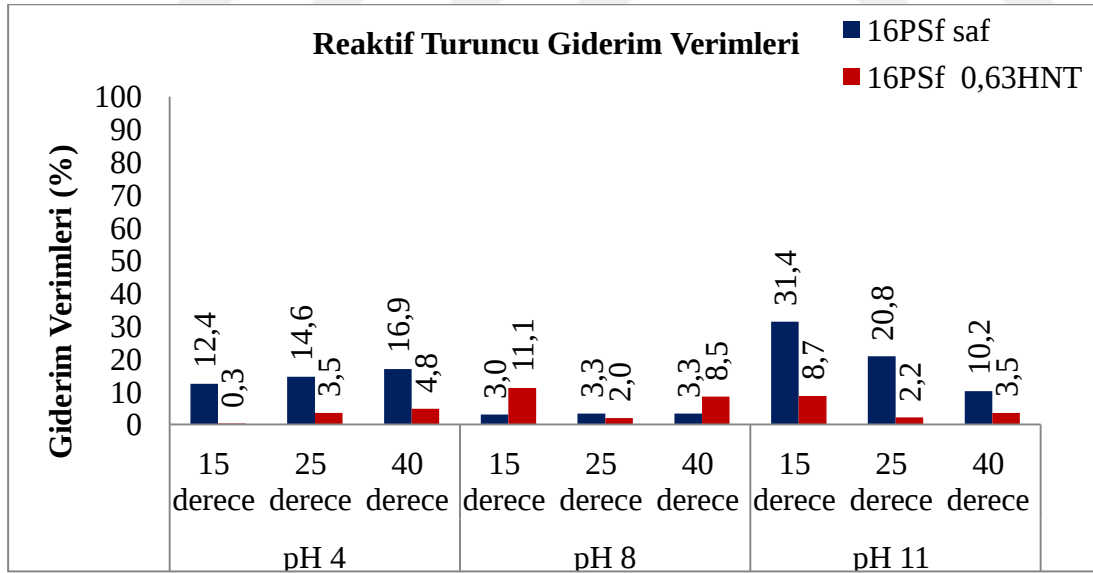
Şekil 4.17'de bu deneyler için seçilen 16PSf saf ve 16PSf 0,63HNT membranların karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.17 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklık ve pH'da Reaktif turuncu boya akı değişimleri.

- 16PSf saf membranlarda; pH 4 iken sıcaklık arttığında gözlenen akı artışı, pH8 ve pH11’de de geçerli olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık 15° ve sıcaklık 40° iken pH 4’ten pH 8’ e kadar akılarda artma olduğu ancak pH 11 de akının düştüğü gözlenmiştir. Ancak sıcaklık 25° iken pH artışı akıyı arttırmıştır.
- 16PSf 0,63HNT membranlarında; pH 4 ve pH 8 iken 15°’den 25°’e kadar akı değerlerinde bir düşüş varken sıcaklık 40° olduğunda akı değerleri artmıştır. pH 11 iken sıcaklık arttığında akı değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık 15°, 25° ve 40° de iken pH 4’ten pH 8’ e kadar akılarda artma olduğu ancak pH 11 de akının düştüğü gözlenmiştir.
- 16PSf saf membranlarla 16PSf 0,63HNT membranları karşılaştırıldığında; pH4 iken tüm sıcaklıklarda en yüksek akının HNT içeren membranlarda olduğu, pH11 iken tüm sıcaklıklarda en yüksek akının saf membranlarda olduğu ve pH 8 iken 25° dışında tüm sıcaklıklarda en yüksek akının HNT içeren membranlarda olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.18’de bu deneyler için seçilen 16PSf saf ve 16PSf 0,63HNT membranların karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.18 : 5µm HNT içeren membranların farklı sıcaklık ve pH’da Reaktif turuncu boya giderim verimleri.

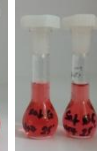
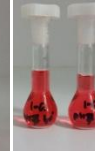
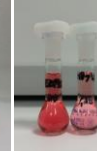
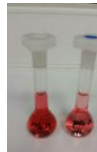
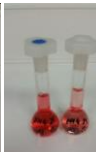
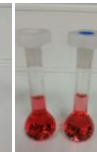
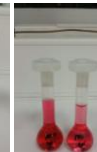
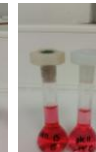
- 16PSf saf membranlarda; pH 4ve pH 8 iken sıcaklık arttıkça boya giderim verimlerinde artma gözlenmiştir. pH 11 iken sıcaklık arttıkça boya giderim verimlerinde azalma gözlenmiştir. Sıcaklık 15°, 25° ve 40° iken

pH 4'ten pH 8' e kadar boya giderim verimlerinde azalma olduğu ancak pH 11 de boya giderim veriminin arttığı gözlenmiştir.

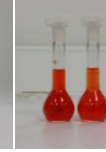
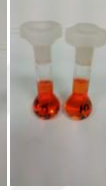
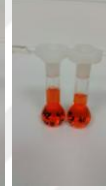
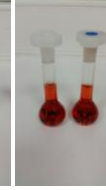
- 16PSf 0,63HNT membranlarında; pH 4 iken sıcaklık arttığında boya giderim verimlerinde artış, pH 8 ve pH 11'de sıcaklık 15°'den 25°'e giderken boya giderim verimlerinde azalma olduğu ancak sıcaklık 40° olduğunda boya giderim verimlerinde artma olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık 15° ve 40° iken pH 4'ten pH 8' e kadar boya giderim verimlerinde artma olduğu ancak pH 11'de boya giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık 25° iken pH 4'ten pH 8' e kadar boya giderim verimlerinde azalma olduğu ancak pH 11'de boya giderim veriminin arttığı gözlenmiştir.
- 16PSf saf membranlarla 16PSf 0,63HNT membranları karşılaştırıldığında; pH4'te tüm sıcaklıklarda , pH 11'de tüm sıcaklıklarda ve pH 8'de 25°'de en yüksek boya giderim verimlerinin HNT içermeyen membranlarda olduğu gözlenmiştir.

Üretilen membranlar da gerçekleştirilen boya giderim verimi çalışmaları sonucunda giriş ve çıkış numunelerinden alınan örnekler resimlenerek Çizelge 4.4'de ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : 5µm HNT içeren membranların Setazol Kırmızı boya giriş çıkış fotoğrafları.

Setazol Kırmızı									
	pH 4			pH 8			pH 11		
	15°	25°	40°	15°	25°	40°	15°	25°	40°
HNT' siz									
HNT' li									

Çizelge 4.5 : 5µm HNT içeren membranların Reaktif Turuncu boya giriş çıkış fotoğrafları.

Reaktif Turuncu									
	pH 4			pH 8			pH 11		
	15°	25°	40°	15°	25°	40°	15°	25°	40°
HNT' siz									
HNT' li									

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Halloysit nanotüp doğal bir kil minerali olup, Türkiye’de mevcuttur. Bu yüzden de maliyet açısından bir sıkıntı oluşturmamaktadır.

HNT ilavesi birçok avantaj sağlamaktadır. Aşağıda bunlar sırasıyla verilmiştir.

1) Akının ve verim artması;

Saf membranda zeta potansiyeli deney sonuçlarını incelediğimizde negatifliğin olduğu ancak bunun çok yüksek olmadığı gözlenmiştir. Boyalarda negatif yüklü olduklarından dolayı membran yüzeyinden uzaklaştırıldıkları ve bu sayede akı ve verimlerin UF membranlara oranla fazla olduğunu söyleyebiliriz. HNT’nin dışı negatif yüklü olduğu için zeta potansiyelleri sonuçları saf membrana oranla daha yüksektir.

Saf membranla HNT li membranlar kıyaslandığı zaman akı ve verimlerin yaklaşık %50-%70 arasında olduğu gözlenmiştir. Bu değişimin HNT konsantrasyonu değişiminden kaynaklı olduğunu söyleyebiliriz. Boyalarda negatif olduklarından dolayı membran yüzeyi ne kadar negatif olursa membran yüzeyinin boyaları itmesi sonucunda akıların ve verimlerin yüksek olduğu söylenebilir.

Bunun dışında sıcaklık ve pH değiştirildiğinde HNT’nin mekanik özelliklerinden dolayı akı ve verimlerde çok fazla azalma olmadığı ve membranların dayanıklı oldukları gözlenmiştir.

2) Maliyetin fazla olmaması;

UF ile NF membranlar kıyaslandığında basınçlara baktığımızda NF membranlarda 9 barda çalışırken UF membranlarda 2 bar çalışma yapılmasından kaynaklı enerji anlamında bir kazanım mevcuttur. Bu yaklaşık olarak %25 enerji kazanımına denk gelmektedir. Bunun yanı sıra akı ve verimlere göre incelendiğinde akı anlamında UF membranı NF membrana göre %40 daha fazla

boya süzmektedir. Verimlerde ise NF membranı UF membrana göre %40'a yakın fazladır. Bütün bunlar göz önüne alındığında UF membranları %25 daha az maliyetli olmaktadır. Bu da kurulacak pilot ölçekli sistemler için iyi bir avantajdır.

3) Tıkanma durumu;

Saf membranlarda HNT olmadığından kaynaklı yüzey yükünün negatifliği az olduğundan ve saf membranlarda tutunma olayı gözeneklerde olduğundan dolayı gözenekleri daha çabuk tıkanabiliyor bu yüzden de geri yıkama için gerekli olan süre daha kısa oluyor. HNT'li membranlarda ise yüzey negatifliği çok fazla olduğu için gözeneklerin tıkanması daha uzun sürede gerçekleşme ve membranların geri yıkanarak tekrar kullanılması için geçen süre daha uzundur. Bu bize maliyet açısından da fayda sağlamaktadır.

4) Kullanım durumu;

Membranların kullanılması sonucunda kalan boyalı suyu direk deşarj edemiyoruz. Bunun bu sistem NF öncesinde ön arıtma amacıyla gerekli sistemlerde kullanılabilir. Böylelikle hem NF membranların yükünü azaltır hem de büyük partikülleri tutarak diğer tutulması gereken maddeleri de ortamdan uzaklaştırmış olur.

5.1 Karakterizasyon Sonuçları

5.1.1 HNT ilavesi sonucunda gözlenen sonuçlar

HNT ilavesi sonucunda ;

- Viskozitelerde artış gözlenmiştir.
- Geçirgenlik %3,13 HNT içeren membranlara kadar artmıştır. Sonrasında azalma gözlenmiştir.
- MWCO'lara bakıldığında bütün sonuçlar membranların UF seviyesinde olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra geçirgenlik ile MWCO değerleri arasında bir tutarlılık gözlenmiştir.
- pH7'de Zeta potansiyeli bakıldığında; HNT arttıkça negatifliğin arttığı gözlenmiştir.

- Membranların temas açılarında genel olarak düşüşler gözlenmiştir. Ancak yüksek konsantrasyonlarda aglomerasyondan kaynaklı yüzeydeki pürüzlülük değişmiştir ve temas açısı artmıştır.
- Young modülü test sonuçlarına göre ; HNT arttıkça membranların dayanıklılıkları artmıştır.
- Ortalama por çapları %3,125 HNT içeren membranlara kadar azalmıştır sonrasında ise artma gözlenmiştir.

5.1.2 63 µm ve 5 µm HNT içeren membranların karşılaştırılması

- 5 µm boyutundaki HNT'li polimer çözeltilerinde viskozitelerindeki artış daha fazla görülmüştür.
- 5 µm HNT 'lerin geçirgenlik performansı 63 µm olanlara göre daha iyidir. Ancak bu trend HNT oranı %3.125'i geçince bozulmakta ve geçirgenlikte düşüşler gözlemlenmektedir.
- 5 µm HNT'lerin MWCO değerleri 63 µm HNT'ye göre daha yüksek olmuştur.
- 5 µm HNT içeren membranların yüzey yükünün daha negatif olduğu görülmüştür.
- 5 µm HNT içeren membranların temas açılarında genel olarak düşüşler görülmektedir ancak yüksek konsantrasyonlarda aglomerasyonlardan dolayı yüzeydeki pürüzlülüğün değişmesiyle temas açısının arttığı görülmektedir.
- 5 µm HNT içeren membranların polimer çözeltisi içinde daha iyi dağıldığı göz önüne alınırsa Youngs Modüllerindeki artış beklenen bir artıştır.
- 5 µm HNT içeren membranların ortalama por çaplarında artışlar gözlenmektedir. Bu artışlarda geçirgenlikte gözlenen artışları doğrulamaktadır.

5.2 Boya Performans Sonuçları

Moleküler ağırlığı fazla olan boyalarda membran yüzeyinde daha fazla tutunma gerçekleştiği için akının düşük olduğu ama verimin yüksek olduğu gözlenmiştir.

Moleküler ağırlığı az olan boyalarda membran yüzeyinde daha az tutunma gerçekleştiği için verimin düşük olduğu ancak akının yüksek olduğu gözlenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda 63µm ile 5µm kıyaslandığında 5µm HNT içeren membranların daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

5.2.1 Sıcaklık ve pH durumları

5.2.1.1 Saf su sıcaklığı

Sıcaklık artması sonucunda membranlarda akıların arttığını söyleyebiliriz. Bu durumun sıcaklık artışıyla membranların gözeneklerinin büyümesinden dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Saf membran ile HNT içeren membran kıyaslandığında en iyi akı değeri HNT içeren membranda çıkmıştır.

5.2.1.2 Sıcaklık ve pH değişimine göre yapılan deneyler

Setazol kırmızı boyası için ;

pH'lar sabit iken sıcaklık arttıkça akının arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte verimlerde düşüş gözlenmiştir.

Sıcaklıklar sabitken pH arttığında belirli bir noktaya kadar akının arttığı sonrasında azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca verimlerinde pH arttıkça başta azaldığı belirli bir pH sonrasında arttığı gözlenmiştir.

Reaktif Turuncu boyası için ;

pH'lar sabit iken sıcaklık arttıkça akının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklık artışı verimleri de arttırmıştır.

Sıcaklıklar sabitken pH arttığında belirli bir noktaya kadar akının arttığı sonrasında pH 11'de akıların azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte akı azaldığı pH'larda verimin arttığı gözlenmiştir.

5.3 Öneriler

Bundan sonraki çalışmalarda seçilen ultrafiltrasyon membranı ile tekstil atıksuyu kullanılarak gerekli denemeler yapılacaktır. Laboratuar çalışmaları bittikten sonra pilot ölçekli sistem için membranlar üretilecek ve deneysel çalışmalar pilot ölçekli sistem ile yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdullah, N., Gohari, R.J., Yusof, N., Ismail, A.F., Juhana, J., Lau, W.J. & Matsuura T.** (2016) Polysulfone/hydrous ferric oxide ultrafiltration mixed matrix membrane: Preparation, characterization and its adsorptive removal of lead (II) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* , 289 , 28–37
- Ahmad,A.L., Sarif,M. & Ismail,S.,** (2005) Development of an integrally skinned ultrafiltration membrane for wastewater treatment: effect of different formulations of PSf/NMP/PVP on flux and rejection , *Desalination* 179 , 257-263
- AWWA Manual** (1999). Reverse Osmosis and Nanofiltration, American Water Works Association.
- Baker,R.W.** (2004). *Membrane Technology and Applications*, 2nd edition, John Wiley&Sons Ld,Membrane Technology and Research, Inc., Menlo Park, California.
- Bhattacharyya,D. , McCarthy,J.M. & Grieves,R.B.** (1974). Charged membrane ultrafiltration of inorganic ions in single and multi-salt systems, *AIChE Journal*, 20, 604.
- Birgül,A.** (2006). *Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında Ğleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı.Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi*
- Blanco,J.F. , Nguyen,Q.T. & Schaetzel,P.** (2000). Novel hydrophilic membrane materials: sulfonated polyethersulfone Cardo, *Journal of Membrane Science*, 186, 267–279.
- Chen,H.Li. & Fane,A.G.** (2004). “Non-Invasive Observation of Synthetic Membrane Processes- A Review of Methods”, *Journal of Membranes Science*, 241, 1.
- Chew,C.M. , Aroua,M.K. , Hussain,M.A. & Wan Ismail,W.M.Z.** (2014). Practical performance analysis of an industrial-scale ultrafiltration membrane water treatment plant, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 46, 132–139.
- Choi,J.H., Jegal,J. & Kimb,W.N.,**(2006) Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes , *Journal of Membrane Science* 284 , 406–415
- Ciardelli,G. , Corsi,L. & Marcucci, M.** (2000). Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resources, Conservation and Recycling*, 31, 189-197

- Conlon,W.J. (1985).** Pilot field test data for prototype ultra low pressure reverse osmosis elements, *Desalination*, 56, 203.
- Eremektar, G. , Germirli, F. , Ceki, S. & Tunay,O. (1997).** Tekstil endüstrisi atıksularında inert KOİ - örnek uygulama, *Su Kirlenmesi Kontrolü*, 7 (2), 25-31.
- Eriksson,P. (1988).** Nanofiltration extends the range of membrane filtration, *Environmental Progress*, 7, 58.
- Fersi,C. , Gzara,L. & Dhahbi,M. (2005).** Treatment of textile effluents by membrane technologies, *Desalination*, 185, 399-409.
- Freeman, H. M. , (1995).** Pollution prevention in the textile industries, in *Industrial Pollution Prevention Handbook*, pp. 829-847, McGraw-Hill, Inc.
- Fu,D. & Xu,J. (2008).** Diffusion dialysis for acid recovery and its development (in Chinese), *Pollution Control Technology*, 21, 59–61.
- Germirli,F. ,Tünay, O. &Orhon, D. (1990).** An overview of the textile industry in Turkey - pollution profiles and treatability characteristics, *Water Science and Technology*, 22 (9), 255-265.
- Ghayeni,S.B. , Beatson,P.J. , Schneider,R.P. & Fane,A.G. (1998).** Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration-reverse osmosis (ME-RO): Preliminary performance data and microbiological aspects of system operation, *Desalination*, 116, 65–80.
- Göknıl,H. , Toröz,İ. & Çimşit,Y. (1984).** Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi – Tekstil Endüstrisi, İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi, İstanbul.
- He,T. , Mulder,M.H.V. & Wessling,M. (2003).** “Preparation of Porous Hollow Fiber Membranes with a Triple-Orifice Spinneret”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 2151–2157.
- Hui,C. (2010).** Emerging trends and challenges in synthetic clay-based materials and layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 48, 1-4.
- Jitsuhara,L. & Kimura,S. (1983).** Rejection of inorganic salts by charged ultrafiltration membranes made of sulfonated polysulfone, *Journal of Chemical Engineering Jap.*, 16, 394.
- Jitsuhara,L. & Kimura,S. (1983b).** Structure and properties of charged ultrafiltration membranes made of sulfonated polysulfone, *Journal of Chemical Engineering Jap*, 16, 389.
- Jonsson,G. & Boesen,C.E. (1975).** Water and solute transport through cellulosic acetate reverse osmosis membranes, *Desalination*, 17, 145–165.
- Khayet,M. & Matsuura,T. (2011).** Chapter 4-Formation of hollow fibre MD membranes, *Membrane Distillation*, 59-87.
- Koseoglu-Imer,D.Y., Kose,B., Altınbas,M. & Koyuncu,I.,(2013)** The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): Physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes , *Journal of Membrane Science* 428 , 620–628

- Kurihara,M. & Himeshima,Y.** (1991). The major developments of the evolving reverse osmosis membranes and ultrafiltration membranes, *Polymer Journal*, 23, 513-520.
- Kurihara,M. , Uemura,T. , Nakagawa,Y. & Tonomura,T.** (1985). The thin-film composite low-pressure reverse osmosis membranes, *Desalination*, 54, 75-88.
- Leo, C.P., Cathie Lee, W.P., Ahmad, A.L. & Mohammad, A.W.,** (2012)Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid , *Separation and Purification Technology* 89,51–56
- Li,N. , Fane,A. , Winston Ho,W. & Matsuura,T.** (2008). *Advanced Membrane Technology and Applications*, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons Inc.
- Lin, S.H. & Peng,C.F.** (1994). Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Research*, 28 (2), 277-282.
- Lin,S.H. & Chen,M.L.** (1997). Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water Research*, 31 (4), 868-876.
- Liu,M. , Jia,Z. , Jia,D. & Zhou,C.** (2014). “Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-Polymer Nanocomposite”, *Progress in Polymer Science*, 39, 1498-1525.
- Maaskant,W. , Tholen,J. & Mulder,M.H.V.** (1996). *Nederlandse membraangids*.
- Majewska-Nowak,K. , Winnicki,T. & Kabsch-Korbutowicz,M.** (1996a). Capillary membranes for separation of dye particles, *Desalination* , 105, 91–103.
- Mingliang,D. , Baochun,G. & Demin,J.** (2006). *European Polymer Journal*, 42,1362.
- Mollahosseini,A., Rahimpour,A., Jahamshahi,M., Peyravi,M. & Khavarpour,M.,** (2012) The effect of silver nanoparticle size on performance and antibacterality of polysulfone ultrafiltration membrane, *Desalination* 306 , 41–50
- Naveed,S. , Bhatti,I. & Ali,K.** (2006). Membrane technology and its suitability for treatment of textile waste water in Pakistan. *Journal of Research (Science)*, Bahauddin ZakariyaUniversity, Multan, Pakistan, 17, 155-164
- Ng,L. Y. , Mohammad, A. W. , Leo, C. P., Hilal, N.** (2010). Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review, *Desalination* Volume 308, Pages 15–33
- Pavia,L.B. , Morales,A.R. & Diaz,F.V.** (2008). *Organoclays: Properties, preparation and applications*, *Applied Clay Science*, 42, 8-24.
- Petersen,R.J.** (1993). Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 83,81.
- Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H., Gao, C.,** (2009)Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 342, 165–172.

- Rabiee, H., Abadi Farahani, M.H.D. & Vatanpour V.,** (2014), Preparation and characterization of emulsion poly(vinyl chloride) (EPVC)/TiO₂ nanocomposite ultrafiltration membrane , *Journal of Membrane Science* 472 , 185–193
- Ramesh Babu,B. , Parande,A.K. , Raghu,S. & Prem Kumar,T.** (2007). Textile technology.Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. *The Journal of Cotton Science*, 11, 141- 153.
- Rawtani,D. & Agrawal,Y.K.** (2012). *Rev. Advanced Matererials Science*, 30, 282-295.
- Richards,L.A. , Richards,B.S. , Corry,B. & Schäfer,A.I.** (2013). Experimental Energy Barriers to Anions Transporting through Nanofiltration Membranes”, *Environmental Science and Technology*, 47, 1968–1976.
- Riley,R.L. , Fox,R.L. , Lynos,C.R. , Milstead,C.E. , Seroy,M.W. & Tagami,M.** (1976). Spiral-wound poly(ether/amide) thin-film composite membrane systems, *Desalination*, 19, 113-126.
- Riley,R.L. , Milstead,C.E. , Seroy,M.W. & Tagami,M.** (1977). Spiral-wound thin-film composite membrane systems for brackish and seawater desalination by reverse osmosis, *Desalination*, 23, 331–355.
- Shilton,S.J. , Ismail,A.F. & Gough,P.J.** (1997). Molecular orientation and the performance of synthetic polymeric membranes for gas separation, *Polymer*, 38, 2215-2220.
- Sinha,R.S. & Okamoto,M.** (2003). “Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing”, *Prog Polym Sci.*, 28, 1539–641
- Skerlos,S.J. , Rajagopalan,N. , DeVor,R.E. , Kapoor,S.G. & Angspatt,V.D.** (2001). Microfiltration polyoxyalkylene metalworking fluid lubricant additives using aluminum oxide membranes, *J. Man. Sci. Eng. Trans.*, 123, 692–699.
- Tansel,B.** (2012). Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects, *Separation and Purification Technology*, 86, 119–126.
- Tsuru,T. , Nakao,S.L. & Kimura,S.** (1985). Effective charge density and pore structure of charged ultrafiltration membranes, *Desalination*, 54, 75-88.
- Tunay,O.** (1996). “Endüstriyel Kirlenme Kontrolü”, İTÜ İnfaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Wang, X. M., Li, X. Y., Shih, K.** (2011) . In situ embedment and growth of anhydrous and hydrated aluminum oxide particles on polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes, *Journal of Membrane Science*, 368, 134–143.
- Wienk,I.M.** (1993). Ultrafiltration membranes from a polymer blend, Doctorate Thesis, University of Twente, Netherlands.

Xu,Z., Ye,S., Zhang,G., Li,W., Gao,C., Shen,C. & Meng, Q., (2016) Antimicrobial polysulfone blended ultrafiltration membranes prepared with Ag/Cu₂O hybrid nanowires , Journal of Membrane Science 509 , 83–93

Yang,Y., Zhang,H., Wang,P., Zheng,Q. & Li,J., (2007) The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane, Journal of Membrane Science 288, 231–238

Url-1 <<http://www.aritim.com/su-aritma/endustrilere-ozel-cozumler/tekstil-sektoru>>, erişim tarihi: 28.01.2016.

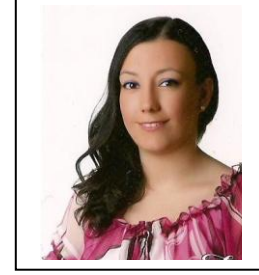
Url-2 <<http://www.liquidfiltration-products.com/LiquidFiltration/Osmonicsfiltraspec.html>>, erişim tarihi: 24.02.2016





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Başak KESKİN
Doğum Tarihi ve Yeri : 06-08-1990 İSTANBUL
E-posta : keskinbasak@hotmail.com



ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

PROJELER , YARIŞMALAR VE ÖDÜLLER:

- TÜBİTAK tarafından 113Y371 Kodlu Alkali ve Boyar Madde İçeren Endüstriyel Atıksulardan Membranlar ile Su ve Kimyasal Madde Geri Kazanımı adlı proje kapsamında bu tez çıkmıştır.
- Antibakteriyel etki gösteren gümüş nanoparçacık katkılı (Agnanokompozit) membranların üretimi ve atıksu filtrasyonunda kullanımı konulu projemiz TÜBİTAK 2209-A/2012-1/ Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Araştırma Projeleri Destek Programı tarafından desteklendi.
- Keskin, B. & Eren K. & Yılmaz, B. (2013). Gümüş Nanoparçacık Katkılı (Ag-Nanokompozit) Membranların Üretimi (Preparation of Silver Nanoparticle Embedded Ultrafiltration Membranes) ‘XI. NE ÜRETELİM Yarışması’ İzmir, Turkey (Honourable Mention Award (Cevdet Inci Education Foundation))

SUNUMLAR VE BİLDİRİLER

- “Boya Arıtımında Ultrafiltrasyon Membranlarının Kullanımı” konulu çalışmamı 7-8 Ekim 2015 tarihleri arasında gerçekleştirilen MEMTEK 2015 4. Ulusal Membran Teknolojileri Ve Uygulamaları Sempozyumu’nda sözlü sunum yaparak sundum.
- IWA (The International Water Association) adlı konferansta sözlü sunum yapılacaktır.(22-24 Ağustos 2016)