İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİAKRİLONİTRİL (PAN) VE POLİVİNİLİDEN FLORÜR (PVDF) POLİMERLERİ KULLANILARAK DÜZ PLAKA MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf KESKİN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

NİSAN 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİAKRİLONİTRİL (PAN) VE POLİVİNİLİDEN FLORÜR (PVDF) POLİMERLERİ KULLANILARAK DÜZ PLAKA MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf KESKİN
(501111754)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

NİSAN 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501111754 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Yusuf KESKİN ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "POLİAKRİLONİTRİL (PAN) VE POLİVİNİLİDEN FLORÜR (PVDF) POLİMERLERİ KULLANILARAK DÜZ PLAKA MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Süleyman ÖVEZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Halil HASAR
Fırat Üniversitesi

Teslim Tarihi : **20 Nisan 2015**
Savunma Tarihi : **23 Ocak 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Dünyanın büyük çoğunluğunda olduğu gibi ülkemizde de ilerleyen yıllarda su sıkıntılarının yaşanması kaçınılmazdır. Çok yönlü bir problem olan su yetersizliğinin çözümüne yönelik uygulamaların teknolojik ayağında membran prosesler sağladıkları verim ve iktisadi avantajları nedeniyle alternatiflerine göre öne çıkmaktadır. Membran proseslerde sıklıkla tercih edilen polimerik membranların halihazırda ülkemizde yerel imkanlarla üretimi gerçekleştirilememektedir. Bu ihtiyacın giderilmesine yönelik, materyal bazında, üretime ve karakterizasyona yönelik yerli bilgi birikimine katkı sağlamak amacıyla bu yüksek lisans tezi gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında Poliakrilonitril (PAN), Poliviniliden florür (PVDF) ve bu polimerlerin karışımları kullanılarak membranlar üretilecektir. Ayrıca gerekli görüldüğü yerlerde por formlaştırıcı ajan olarak polivinil pirolidon (PVP) kullanılacaktır. Üretilen membranlara geçirgenlik, moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO), hidrofilisite tespitine yönelik temas açısı, mekanik dayanıklılık, zeta potansiyeli, por yapılarının izlenmesine yönelik taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve yüzey pürüzlülüğü tespitine yönelik atomik kuvvet mikroskopu (AFM) analizleri yapılarak membranların karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ilk etapta 25 ^{o}C koagülasyon banyosuyla üretilen membranların bir kısmıyla aynı özellikte polimer çözeltileri hazırlanarak 50 ^{o}C koagülasyon banyosunda da membran dökümü yapılmış ve koagülasyon banyosu sıcaklığının membran performansına etkisi gözlenmiştir.

Tez çalışmam ve yüksek lisans eğitimim boyunca destekleri ve yardımları için tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya, kıymetli katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Derya KÖSEOĞLU İMER'e, laboratuvardaki deneysel çalışmalarım sırasında desteklerini herzaman hissettiğim çalışma arkadaşlarım Mehmet Emin PAŞAOĞLU'na, Serkan GÜÇLÜ'ye, Türker TÜRKEN'e ve Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi (MEM-TEK) çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Nisan 2015

Yusuf Keskin
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xxv**
SUMMARY ..... **xxvii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tezin Amacı 3
1.2 Tezin Kapsamı 6
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI **7**
2.1 Membranlar Hakkında Genel Bilgiler 7
2.2 Gözenekli Membranlardan Taşınım 10
2.3 Membran Tipleri 12
2.4 Membran Malzemeleri 13
2.5 Membran Üretim Yöntemleri 15
2.5.1 Sinterleme (Sintering) 17
2.5.2 Germe (Stretching) 18
2.5.3 Boşluk Oluşturma (Track-etching) 19
2.5.4 Kalıp Filtreleme (Template Leaching) 21
2.5.5 Electrospinning 21
2.5.6 Faz İnversiyonu 22
2.6 Tez Kapsamında Kullanılan Polimerler ve Bunlarla İlgili Literatür Değerlendirmesi 25
2.6.1 Poliakrilonitril Membranlar 25
2.6.2 Polivinilidenflorid (PVDF) Membranlar 34
2.6.3 PAN ve PVDF Karışık Membranlar 39
2.7 Çeşitli Parametrelerin Membran Morfolojisine Etkileri 43
2.7.1 Polimer seçimi 43
2.7.2 Çözücü Tercihi 45
2.7.3 Döküm çözeltisinin tamamlayıcıları 46
2.7.4 Çökelme ortamı 46
3. MATERYAL METOD **47**
3.1 Kullanılan Kimyasallar 47
3.2 Hazırlanan Membran Tüleri 47
3.2.1 PAN Membranların Üretilmesi 47
3.2.1.1 Çöktürme Banyosu Sıcaklığının 25 ^{O}C Olduğu Ortamda Yapılan Üretimler 47
3.2.1.2 Çöktürme Banyosu Sıcaklığının 50 °C Olduğu Ortamda Yapılan Üretimler 48

3.2.1.3 Seçilen PAN membranların Sodyum Hipoklorit (NaOCl) ile yıkanması ... 48
3.2.2 PVDF Membranların Üretilmesi ... 49
3.2.2.1 Çöktürme Banyosu Sıcaklığının 25 ^{O}C Olduğu Ortamda Yapılan Üretimler ... 49
3.2.2.2 Çöktürme Banyosu Sıcaklığının 50 $^{\circ}$C Olduğu Ortamda Yapılan Üretimler ... 49
3.2.3 PAN+PVDF Karışık Membranların Dökülmesi ... 50
3.2.3.1 PAN+PVDF Karışık Membranların 25°C Çöktürme Banyosunda Üretilmesi ... 50
3.2.3.2 PAN+PVDF Karışık Membranların 50°C Çöktürme Banyosunda Üretilmesi ... 50
3.3 Membranların Karakterizasyonu ... 51
3.3.1 Akı ve permeabilite analizleri ... 51
3.3.2 Temas açısı ölçümleri ... 53
3.3.3 Viskozite ölçümleri ... 54
3.3.4 MWCO analizleri ... 55
3.3.5 DMA ölçümleri ... 55
3.3.6 SEM analizleri ... 56
3.3.7 Zeta potansiyeli ölçümleri ... 57
3.3.8 AFM analizleri ... 57
3.3.9 Porometre analizleri ... 58
4. DENEY SONUÇLARI ... 59
4.1 PAN Membranlar ... 59
4.1.1 PAN Membran Çözeltilerinin Viskozitesi ... 59
4.1.2 PAN Membranların Permeabiliteleri ... 59
4.1.3 PAN Membranların Temas Açısı Ölçümleri ... 61
4.1.4 PAN Membranların DMA Analizleri ... 61
4.1.5 PAN Membranların MWCO ve Por Çapı Analizleri ... 62
4.1.6 PAN Membranlarda Yüzey Yükü Analizi ... 63
4.1.7 PAN Membranların SEM Görüntüleri ... 65
4.1.7.1 PAN Membranların Yüzey SEM Görüntüleri ... 65
4.1.7.2 PAN Membranların Kesit SEM Görüntüleri ... 65
4.1.7.3 PAN Membranların AFM Görüntüleri ... 65
4.1.8 Seçilen Membranların NaOCl ile Yıkanması ... 66
4.2 PVDF Membranlar ... 70
4.2.1 PVDF Membranların Viskoziteleri ... 70
4.2.2 PVDF Membranların Permeabiliteleri ... 71
4.2.3 PVDF Membranların Temas Açısı Ölçümleri ... 71
4.2.4 PVDF Membranların DMA Analizleri ... 72
4.2.5 PVDF Membranların MWCO ve Por Çapı Analizleri ... 73
4.2.6 PVDF Membranların Yüzey Yükü Analizleri ... 74
4.2.7 PVDF Membranların SEM Analizleri ... 76
4.2.7.1 PVDF Membranların Yüzey SEM Görüntüleri ... 76
4.2.8 PVDF Membranların AFM Analizleri ... 76
4.3 PAN+PVDF Karışımı Membranlar ... 77
4.3.1 PAN+PVDF Karışımı Membran Çözeltilerinin Viskoziteleri ... 77
4.3.2 PAN+PVDF Karışımı Membranların Permeabiliteleri ... 78
4.3.3 PAN+PVDF Karışımı Membranların Temas Açıları ... 78
4.3.4 PAN/PVDF Karışımı Membranların DMA Analizleri ... 79

4.3.5 PAN/PVDF Karışımı Membranların MWCO ve Por Çapı Analizleri..... 80
4.3.6 PAN/PVDF Karışımı Membranların Yüzey Yükü Analizleri 81
4.3.7 PAN/PVDF Karışımı Membranların SEM Analizleri 83
4.3.7.1 PAN/PVDF Karışımı Membranların Yüzey SEM Görüntüleri 83
4.3.7.2 PAN+PVDF Karışımı Membranların Kesit SEM Görüntüleri 83
4.3.7.3 PAN+PVDF Karışımı Membranların EDS Analizleri..... 83
4.3.8 PAN+PVDF Karışımı Membranların AFM Analizleri..... 85
5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 87
KAYNAKLAR 89
EKLER..... 93
EK A1. PAN MEMBRANLARIN YÜZEY SEM GÖRÜNTÜLERİ..... 95
EK A2. PAN MEMBRANLARIN KESİT SEM GÖRÜNTÜLERİ..... 101
EK A3. PVDF MEMBRANLARIN YÜZEY SEM GÖRÜNTÜLERİ 107
EK A4. PVDF MEMBRANLARIN KESİT SEM GÖRÜNTÜLERİ..... 111
EK A5. PAN-PVDF KARIŞIK POLİMER MEMBRANLARIN YÜZEY SEM GÖRÜNTÜLERİ 115
EK A6. PAN-PVDF KARIŞIK POLİMER MEMBRANLARIN KESİT SEM GÖRÜNTÜLERİ 119
EK B1. PAN MEMBRANLARIN AFM GÖRÜNTÜLERİ..... 123
EK B2. PVDF MEMBRANLARIN AFM GÖRÜNTÜLERİ..... 135
EK B3. PAN-PVDF KARIŞIK POLİMER MEMBRANLARIN AFM GÖRÜNTÜLERİ 141
ÖZGEÇMİŞ..... 147

KISALTMALAR

PES : Polietersülfon
PAN : Poliakrilonitril
PVDF : Poliviniliden Florür
PVP : Polivinilprolidon
PEG : Polietilenglikol
MWCO : Moleküler Ağırlık Engelleme Sınırı
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
MF : Mikrofiltrasyon
UF : Ultrafiltrasyon
NF : Nanofiltrasyon
NMP : 1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP)
DMF : Dimetilformamid

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Membran Prosesler 8
Çizelge 2.2: Membran Hazırlama Teknikleri 16
Çizelge 2.3: Mikrofiltrasyon Membranların Hazırlanma Teknikleri 17
Çizelge 2.4: Poliakrilonitrilin özellikleri 25
Çizelge 2.5: Farklı PAN konsantrasyonlarıyla hazırlanan membranlar için tutunum ve kabarma noktası analizleri 30
Çizelge 2.6: Farklı molekül ağırlıkta ve farklı konsantrasyonlarda PVP ile hazırlanan membranların su akısı, kalıntı PVP miktarı, molekül ağırlık engelleme sınır değerleri (%12 PAN membranı) 34
Çizelge 2.7: Polimerik membran üretiminde kullanılan polimerlerin yüzey gerilimleri. 35
Çizelge 2.8: PVDF için kullanılabilecek en uygun solventler ve özellikleri 36
Çizelge 2.9: Wang ve diğ.(2012) çalışmasına ait membranların özellikleri. 39
Çizelge 2.10: Su temas açısı (θ)/ Membran adhezyon çalışması ve denge su sabiti (EWC-denge su içeriği) 40
Çizelge 2.11: PAN ve PVDF polimerlerinin karıştırılabilirliği 42
Çizelge 2.12: PAN/PVDF oranı, katkı maddesi tür ve oranının akı ve giderim oranına etkisi 43
Çizelge 2.13: Hollow-Fiber membranın mekanik özelliklerine polimer karışımının etkisi 43
Çizelge 3.1: Deneylerde kullanılan kimyasalların marka ve kodları 47
Çizelge 3.2: 25 °C çöktürme ortamında üretilen PAN membranların listesi 48
Çizelge 3.3: 50 °C çöktürme ortamında üretilen PAN membranların listesi 48
Çizelge 3.4: NaOCl yıkama uygulanan PAN membranların listesi 49
Çizelge 3.5: 25 °C çöktürme ortamında üretilen PVDF membranların listesi 49
Çizelge 3.6: 50 °C çöktürme ortamında üretilen PVDF membranların listesi 49
Çizelge 3.7: PAN+PVDF Karışık Membranların Dökümünde Kullanılan Oranlar .. 50
Çizelge 3.8: PAN+PVDF Karışık Membranların Dökümünde Kullanılan Oranlar .. 50
Çizelge 3.9: PAN+PVDF karışık membranların 50°C çöktürme banyosunda üretiminde kullanılan oranlar 51
Çizelge 3.10: Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri 51
Çizelge 4.1: PAN membranların ortalama yüzey pürüzlülükleri 66
Çizelge 4.2: PVDF membranların ortalama yüzey pürüzlülükleri 76
Çizelge 4.3: PAN+PVDF karışımı membranların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri 86

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Düşük basınçlı membran pazarı büyüme öngörü grafiği 5
Şekil 2.1: Membran Filtrasyonu 8
Şekil 2.2: Gözenekli membranlarda bulunan temel geometrik gözenek şekilleri. 10
Şekil 2.3: Temel membran tiplerinin şematik görünümü 12
Şekil 2.4: Konvansiyonel ve yenilikçi membranlar; performans ve endüstriyelleştirebilirlik karşılaştıması 15
Şekil 2.5: Sinterlemede boyun oluşturarak kenetlenme 18
Şekil 2.6: Germe işlemiyle üretilen PTFE porlu membranların yapısnı gösteren SEM görüntüsü 19
Şekil 2.7: Track-etching yöntemiyle membran üretim prosesinin şematik gösterimi 20
Şekil 2.8: İnce polimerik filmlerde oluşan farklı poröz yapılara örnekler 20
Şekil 2.9: Polimer Solüsyonuyla uygulanan elektrospinning prosesinin şematik gösterimi 22
Şekil 2.10: Faz inversiyonu prosesi – Düz plaka membran 24
Şekil 2.11: Faz inversiyonu prosesi – Hollow fiber membran 24
Şekil 2.12: Poliakrilonitrilin kimyasal formülü 25
Şekil 2.13: 1 bar basınç altında farklı solventlerle hazırlanan farklı konsantrasyonlarda PAN ve sabit konsantrasyonda $ZnCl_2$ içeren membranlarda su akısı değişim grafiği 27
Şekil 2.14: Çeşitli polimer konsantrasyonu ve solvent çeşitleriyle hazırlanan PAN membranların protein tutunum kabiliyetleri 29
Şekil 2.15: PAN konsantrasyonunun dökme çözeltisi viskozitesine ve su akısına etkisi (1 bar) 30
Şekil 2.16: PAN konsantrasyonunun membran performansına etkisi. 31
Şekil 2.17: PVP konsantrasyonunun saf su akımına etkisi. 32
Şekil 2.18: Eklenen PVP konsantrasyonlarına bağlı olarak membran yüzey kalınlığı 32
Şekil 2.19: Farklı konsantrasyonlarda PVP(360K) ile hazırlanan PAN membranların FTIR spektrumları 33
Şekil 2.20: Farklı konsantrasyon ve molekül ağırlıktaki PVP ilavesiyle hazırlanan membranların akı değişimleri 34
Şekil 2.21: Farklı solventler ile üretilmiş PVDF membranların morfolojik görüntüsü 37
Şekil 2.22: PVDF membranların morfolojik görüntüsü 38
Şekil 2.23: PAN/PVDF membranların gerilme direnci ve uzama katsyaıları 41
Şekil 2.24: Membranların kesit görüntüleri: (a)PAN, (b)PAN91, (c)PAN82, (d)PAN73, (e)PAN64, (f)PVDF 41
Şekil 3.1: Filtrasyon deney düzeneğinin hazırlanma aşamaları 52
Şekil 3.2: Temas açısı ölçüm cihazı 54

Şekil 3.3: Ölçümlerde kullanılan viskozite cihazı ve ölçüm aşamaları 54
Şekil 3.4: Ölçümlerde kullanılan DMA cihazı ve numune yerleştirme aşamaları 56
Şekil 3.5: Ölçümlerde kullanılan Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri..... 56
Şekil 4.1: PAN membranların viskozitesi 59
Şekil 4.2: PAN membranların permeabilite değerleri 60
Şekil 4.3: PAN membranların temas açısı ölçümleri..... 61
Şekil 4.4: PAN Membranlar Normal Gerilme Değerleri (N/mm2) 61
Şekil 4.5: PAN Membranlar Birim Uzama Değerleri (%) 62
Şekil 4.6: PAN Membranlar Young Modülü Değerleri (Pa)..... 62
Şekil 4.7: Üretilen PAN membranların por çapı değerleri 63
Şekil 4.8: PAN membranların MWCO (KDa) değerleri 63
Şekil 4.9: %12 PAN içeren membranların yüzey yükü analiz sonuçları..... 64
Şekil 4.10: %14 PAN içeren membranların yüzey yükü analiz sonuçları..... 64
Şekil 4.11: %16 PAN içeren membranların yüzey yükü analiz sonuçları..... 64
Şekil 4.12: NaOCl ile yıkanan membranların permabilitelerinin yıkanmayan membranlar ile karşılaştırılması..... 67
Şekil 4.13: NaOCl ile yıkanan PAN membranların MWCO değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması 67
Şekil 4.14: NaOCl ile yıkanan PAN membranların por çapı değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması 68
Şekil 4.15: NaOCl ile yıkanan PAN membranların temas açısı değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması 68
Şekil 4.16: NaOCl ile yıkanan PAN membranların normal gerilme değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması..... 69
Şekil 4.17: NaOCl ile yıkanan PAN membranların birim uzama değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması 69
Şekil 4.18: NaOCl ile yıkanan PAN membranların Young modülü değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması..... 69
Şekil 4.19: NaOCl ile yıkanan PAN membranların zeta potansiyeli değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması..... 70
Şekil 4.20: PVDF membranların viskozite sonuçları 70
Şekil 4.21: PVDF membranların permeabilite sonuçları..... 71
Şekil 4.22: PVDF membranların temas açıları 72
Şekil 4.23: PVDF membranların Young Modülü sonuçları 72
Şekil 4.24: PVDF membranların koptuğu noktada uygulanan kuvvet sonuçları 73
Şekil 4.25: PVDF membranların koptuğu noktadaki birim uzamaları 73
Şekil 4.26: PVDF membranların MWCO sonuçları..... 74
Şekil 4.27: %14 PVDF membranların pH değerine bağlı zeta potansiyelleri 74
Şekil 4.28: %16 PVDF membranların pH değerine bağlı zeta potansiyelleri 75
Şekil 4.29: %18 PVDF membranların pH değerine bağlı zeta potansiyelleri 75
Şekil 4.30: 50 °C çöktürme banyosunda üretilen PVDF membranların pH değerine bağlı zeta potansiyelleri..... 75
Şekil 4.31: PAN+PVDF membranların hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin viskoziteleri 77
Şekil 4.32: PAN+PVDF karışımı membranların permabilite değerleri 78
Şekil 4.33: PAN+PVDF membranların temas açıları..... 79
Şekil 4.34: PAN+PVDF karışımı membranların koptuğu anda uygulanan kuvvet... 79
Şekil 4.35: PAN+PVDF karışımı membranların kopmadan önceki gösterdikleri birim uzama miktarları..... 80
Şekil 4.36: PAN+PVDF karışımı membranların Young modülleri 80

Şekil 4.37: PAN+PVDF karışımı membranların MWCO değerleri 81
Şekil 4.38: PAN+PVDF karışımı membranların por çapı değerleri 81
Şekil 4.39: % 14 PAN/PVDF membranlar zeta potansiyeli 82
Şekil 4.40: %16 PAN/PVDF membranların zeta potansiyelleri 82
Şekil 4.41: 50 ºC koagülasyon banyosunda dökülen membranların zeta potansiyelleri 82
Şekil 4.42: 50°C çöktürme banyosunda üretilen ve %14 Polimer içeren PAN+PVDF karışımı kombinasyonlarının kesit EDS analizleri 84
Şekil 4.43: %14 Polimer içeren PAN+PVDF karışımı kombinasyonlarının kesit EDS analizleri 84
Şekil 4.44: %14 Polimer içeren PAN+PVDF karışımı kombinasyonlarının kesit EDS analizleri 85
Şekil A.1: %12 PAN %0 PVP içeren membranın SEM görüntüleri 95
Şekil A.2: %12 PAN %2 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri 95
Şekil A.3: %12 PAN %4 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri 95
Şekil A.4: %12 PAN %6 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri 95
Şekil A.5: %12 PAN %2 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri 96
Şekil A.6: %12 PAN %4 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri 96
Şekil A.7: %12 PAN %6 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri 96
Şekil A.8: %14 PAN %0 PVP içeren membranın SEM görüntüleri 96
Şekil A.9: %14 PAN %2 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri 97
Şekil A.10: %14 PAN %4 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri 97
Şekil A.11: %14 PAN %6 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri 97
Şekil A.12: %14 PAN %2 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri 97
Şekil A.13: %14 PAN %4 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri 98
Şekil A.14: %14 PAN %6 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri 98
Şekil A.15: %16 PAN %0 PVP içeren membranın SEM görüntüleri 98
Şekil A.16: %16 PAN %2 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri 98
Şekil A.17: %16 PAN %4 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri 99
Şekil A.18: %16 PAN %6 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri 99
Şekil A.19: %16 PAN %2 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri 99
Şekil A.20: %16 PAN %6 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri 99
Şekil A.21: 50 °C çöktürme banyosunda üretilen % 14 PAN %0 PVP (sol) ve normal şartlarda üretilen % 14 PAN %0 PVP (sağ) 100
Şekil A.22: 50 °C çöktürme banyosunda üretilen % 14 PAN %2PVP10 (sol) ve normal şartlarda üretilen % 14 PAN %2PVP10 (sağ) 100
Şekil A.23: 50 °C çöktürme banyosunda üretilen % 14 PAN %2PVP40 (sol) ve normal şartlarda üretilen % 14 PAN %2PVP40 (sağ) 100
Şekil A.24: %12 PAN %0 PVP içeren membranların kesit SEM görüntüleri 101
Şekil A.25: %12 PAN %2 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 101
Şekil A.26: %12 PAN %6 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 101
Şekil A.27: %12 PAN %2 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 101
Şekil A.28: %12 PAN %6 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 102
Şekil A.29: %14 PAN %0 PVP içeren membranların kesit SEM görüntüleri 102
Şekil A.30: %14 PAN %2 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 102
Şekil A.31: %14 PAN %6 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 102
Şekil A.32: %14 PAN %2 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 103
Şekil A.33: %14 PAN %6 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 103
Şekil A.34: %16 PAN %0 PVP içeren membranların kesit SEM görüntüleri 103
Şekil A.35: %16 PAN %2 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 103

Şekil A.36: %16 PAN %6 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 104
Şekil A.37: %16 PAN %2 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 104
Şekil A.38: %16 PAN %6 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri 104
Şekil A.39: 50 ºC'de dökülmüş, %14 saf PAN içeren membranların kesit SEM görüntüleri 104
Şekil A.40: 50 ºC'de dökülmüş, %14 saf PAN %2 PVP 10kDa içeren membranların kesit SEM görüntüleri 105
Şekil A.41: 50 ºC'de dökülmüş, %14 saf PAN %2 PVP 40kDa içeren membranların kesit SEM görüntüleri 105
Şekil A.42: %14 PVDF – PVP içermeyen membranın yüzey SEM görüntüsü 107
Şekil A.43: %14 PVDF ve %2 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü ... 107
Şekil A.44: %14 PVDF ve %4 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü ... 107
Şekil A.45: %14 PVDF ve %6 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü ... 107
Şekil A.46: %16 PVDF – PVP içermeyen membranın yüzey SEM görüntüsü 108
Şekil A.47: %16 PVDF ve %2 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü ... 108
Şekil A.48: % 16 PVDF %4 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü 108
Şekil A.49: %16 PVDF ve %6 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü ... 108
Şekil A.50: %18 PVDF – PVP içermeyen membranın yüzey SEM görüntüsü 109
Şekil A.51: %18 PVDF ve %2 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü ... 109
Şekil A.52: %18 PVDF ve %4 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü ... 109
Şekil A.53: %18 PVDF ve %6 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü ... 109
Şekil A.54: 50°C'de üretilen %14 PVDF ve %0 PVP membranın yüzey sem görüntüsü 110
Şekil A.55: 50°C'de %14 PVDF ve %2 PVP10 membranın yüzey sem görüntüsü 110
Şekil A.56: % 14 PVDF – PVP içermeyen membranın kesit görüntüsü..... 111
Şekil A.57: % 14 PVDF %2 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü 111
Şekil A.58: % 14 PVDF %4 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü 111
Şekil A.59: % 14 PVDF %6 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü 111
Şekil A.60: % 16 PVDF – PVP içermeyen membranın kesit görüntüsü..... 112
Şekil A.61: % 16 PVDF %2 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü 112
Şekil A.62: % 16 PVDF %6 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü 112
Şekil A.63: % 18 PVDF – PVP içermeyen membranın kesit görüntüsü..... 112
Şekil A.64: % 18 PVDF %2 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü 113
Şekil A.65: % 18 PVDF %6 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü 113
Şekil A.66: 50°C çöktürme banyosunda üretilen % 14 PVDF %0 PVP içeren membranın kesit görüntüsü 113
Şekil A.67: 50°C çöktürme banyosunda üretilen % 14 PVDF %2 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü 113
Şekil A.68: %14 Polimer içeren %90 PAN %10 PVDF karışım membranı 115
Şekil A.69: %14 Polimer içeren %80 PAN %20 PVDF karışım membranı 115
Şekil A.70: %14 Polimer içeren %70 PAN %30 PVDF karışım membranı 115
Şekil A.71: %14 Polimer içeren %60 PAN %40 PVDF karışım membranı 115
Şekil A.72: %14 Polimer içeren %50 PAN %50 PVDF karışım membranı 116
Şekil A.73: %16 Polimer içeren %90 PAN %10 PVDF karışım membranı 116
Şekil A.74: %16 Polimer içeren %80 PAN %20 PVDF karışım membranı 116
Şekil A.75: %16 Polimer içeren %70 PAN %30 PVDF karışım membranı 116
Şekil A.76: %16 Polimer içeren %60 PAN %40 PVDF karışım membranı 117
Şekil A.77: %16 Polimer içeren %50 PAN %50 PVDF karışım membranı 117
Şekil A.78: 50°C çöktürme banyosunda üretilen %14 polimer %60 PAN %40 PVDF karışım membranı 117

Şekil A.79: 50°C çöktürme banyosunda üretilen %14 polimer %80 PAN %20 PVDF karışım membranı 117
Şekil A.80: %14 Polimer içeren %90 PAN %10 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü..... 119
Şekil A.81: %14 Polimer içeren %80 PAN %20 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü..... 119
Şekil A.82: %14 Polimer içeren %70 PAN %30 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü..... 119
Şekil A.83: %14 Polimer içeren %60 PAN %40 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü..... 119
Şekil A.84: %14 Polimer içeren %50 PAN %50 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü..... 120
Şekil A.85: %16 Polimer içeren %90 PAN %10 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü..... 120
Şekil A.86: %16 Polimer içeren %80 PAN %20 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü..... 120
Şekil A.87: %16 Polimer içeren %70 PAN %30 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü..... 120
Şekil A.88: %16 Polimer içeren %60 PAN %40 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü..... 121
Şekil A.89: %16 Polimer içeren %50 PAN %50 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü..... 121
Şekil B.1: %12 polimer konsantrasyonlu katkısız PAN membranların AFM görüntüleri..... 123
Şekil B.2: %12 polimer konsantrasyonlu %2 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 123
Şekil B.3: %12 polimer konsantrasyonlu %4 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 124
Şekil B.4: %12 polimer konsantrasyonlu %6 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 124
Şekil B.5: %12 polimer konsantrasyonlu %2 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 125
Şekil B.6: %12 polimer konsantrasyonlu %4 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 125
Şekil B.7: %12 polimer konsantrasyonlu %6 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 126
Şekil B.8: %14 polimer konsantrasyonlu katkısız PAN membranların AFM görüntüleri..... 126
Şekil B.9: %14 polimer konsantrasyonlu %2 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 127
Şekil B.10: %14 polimer konsantrasyonlu %4 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 127
Şekil B.11: %14 polimer konsantrasyonlu %6 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 128
Şekil B.12: %14 polimer konsantrasyonlu %2 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 128
Şekil B.13: %14 polimer konsantrasyonlu %4 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 129
Şekil B.14: %14 polimer konsantrasyonlu %6 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 129

Şekil B.15: 50 ºC çöktürme banyosunda dökülen %14 PAN membranların AFM görüntüleri 130
Şekil B.16: 50 ºC'de dökülen %2PVP10 katkılı %14 PAN membranların AFM görüntüleri 130
Şekil B.17: 50 ºC'de dökülen %2 PVP40 katkılı % 14 PAN membranların AFM görüntüleri 131
Şekil B.18: %16 polimer konsantrasyonlu katkısız PAN membranların AFM görüntüleri 131
Şekil B.19: %16 polimer konsantrasyonlu %2 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 132
Şekil B.20: %16 polimer konsantrasyonlu %4 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 132
Şekil B.21: %16 polimer konsantrasyonlu %6 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 133
Şekil B.22: %16 polimer konsantrasyonlu %2 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 133
Şekil B.23: %16 polimer konsantrasyonlu %4 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 134
Şekil B.24: %16 polimer konsantrasyonlu %6 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri 134
Şekil B.25: %14 PVDF saf membranların AFM görüntüleri 135
Şekil B.26: %14 PVDF %2 PVP10 membranların AFM görüntüleri 135
Şekil B.27: %14 PVDF %4 PVP10 membranların AFM görüntüleri 136
Şekil B.28: %16 PVDF %0 PVP membranların AFM görüntüleri 136
Şekil B.29: %16 PVDF %2 PVP10 membranların AFM görüntüleri 137
Şekil B.30: %16 PVDF %4 PVP10 membranların AFM görüntüleri 137
Şekil B.31: %16 PVDF %6 PVP10 membranların AFM görüntüleri 138
Şekil B.32: %18 PVDF %0 PVP membranların AFM görüntüleri 138
Şekil B.33: %18 PVDF %2 PVP10 membranların AFM görüntüleri 139
Şekil B.34: %18 PVDF %4 PVP10 membranların AFM görüntüleri 139
Şekil B.35: %18 PVDF %6 PVP10 membranların AFM görüntüleri 140
Şekil B.36: %16 Polimer 90 PAN + 10 PVDF membranların AFM Görüntüleri ... 141
Şekil B.37: %16 Polimer 80 PAN + 20 PVDF membranların AFM Görüntüleri ... 141
Şekil B.38: %16 Polimer 70 PAN + 30 PVDF membranların AFM Görüntüleri ... 142
Şekil B.39: %16 Polimer 60 PAN + 40 PVDF membranların AFM Görüntüleri ... 142
Şekil B.40: %16 Polimer 50 PAN + 50 PVDF membranların AFM Görüntüleri ... 143
Şekil B.41: %14 Polimer 90 PAN + 10 PVDF membranların AFM Görüntüleri ... 143
Şekil B.42: %14 Polimer 80 PAN + 20 PVDF membranların AFM Görüntüleri ... 144
Şekil B.43: %14 Polimer 70 PAN + 30 PVDF membranların AFM Görüntüleri ... 144
Şekil B.44: %14 Polimer 60 PAN + 40 PVDF membranların AFM Görüntüleri ... 145
Şekil B.45: %14 Polimer 50 PAN + 50 PVDF membranların AFM Görüntüleri . 145
Şekil B.46: %14 Polimer 60 PAN + 40 PVDF, 50 oC membranların AFM Görüntüleri 146
Şekil B.47: %14 Polimer 80 PAN + 20 PVDF, 50 oC membranların AFM Görüntüleri 146

POLİAKRİLONİTRİL (PAN) VE POLİVİNİLİDEN FLORÜR (PVDF) POLİMERLERİ KULLANILARAK DÜZ PLAKA MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Artan dünya nüfusla birlikte dünya kaynakları üzerindeki talep de aynı şekilde artmaktadır. Bu kaynaklar içerisinde en sınırlı bir kaynak olan suyun kullanımındaki edep ve mevcut suların kirletilmeden muhafaza edilmesi hayati önem arz etmektedir. Lakin artan sanayileşme, şehirleşme ve değişen tüketim alışkanlıkları, doğal denge üzerine aşırı bir kirlilik yüküyle müdahale etmektedir. Bu durumda doğanın muhafazası için çevre teknolojileri stratejik önem kazanmaktadır. Son yıllarda çevre teknolojilerinde ciddi gelişmeler sağlanmış, hükümetler ve firmalar çevreye yönelik ar-ge fonlarını arttırmışlardır. Fakat geliştirilen bir teknolojinin verim ve maliyet açısından uygulanabilir olması gerekmektedir. Çevre yatırımları gibi üretim maliyetleri üzerinde belirgin etkisi olan bir iktisadi kalemin uygulayıcıya külfet getirmeyecek şartları haiz olması elzemdir. Membran teknolojileri bu noktada ön plana çıkmaktadır. Atıksuların yeniden kullanılması, ileri arıtım, desalinasyon, konvansiyonel arıtma sistemlerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi gibi noktalarda membran teknolojileri birçok diğer sisteme göre ön plana çıkmaktadır.

Membran filtrasyonu sistemlerindeki gelişmeler, kimyasal arıtma sistemlerinin yerini membranların almasına sebep olmuştur. 2009 yılında 1,5 milyon dolar olan membran teknolojisi marketinin, 2020 yılına kadar 2,8 milyon dolarlık bir büyüklüğe ulaşması beklenmektedir.

Polimerik membranların üretiminde kullanılan polimerlerin her biri farklı özellikler göstermektedir. Bu polimerlerden Poliviniliden florür (PVDF) polimeri yüksek fiziksel dayanımı nedeniyle Poliakrilonitril (PAN) polimeri ise yüksek su severliği (hidrofilikliği) nedeniyle membranların üretiminde kullanılmaktadır. Her iki polimer malzemesi için de geçmişte çok fazla membran üretim denemesi yapılmıştır. Ancak, ticari boyutta iki polimerinde bazı kısıtları olması nedeniyle, bu polimerlerin tekil olarak kullanılmasının yanında iki polimerin belirli oranda karışımının kullanılması düşüncesi ortaya çıkmıştır Tez kapsamında yapılan çalışmada iki farklı polimer kullanılmıştır. Kullanılan polimerlerden PAN hidrofilik özelliği ile bilinen ticari bir polimer olup diğeri özellikle mekanik dayanımı ile öne çıkan PVDF'tir. PAN, %12, %14, %16 olmak üzere ağırlıkça üç farklı konsantrasyonda uygulanmış ve por formunu değiştirmek amaçlı %2, %4 ve %6 konsantrasyonlarında 10000 Da ve 40000 Da'luk PVP denenmiştir. Ayrıca üretilen ilk seri membranlardan örnek membranlar seçilerek koagülasyon banyosu sıcaklığı 50 ^{o}C'ye çıkarılarak sıcaklığın etkisi gözlenmiştir. Kullanılan ikinci polimer olan PVDF ağırlıkça %14, %16, %18 konsantrasyonlarında denenmiş ve por düzenleyici 10000 Da'luk PVP %2, %4 ve %6 olmak üzere üç farklı konsantrasyonda denenmiştir. Ayrıca koagülasyon banyosu sıcaklığı etkisi PVDF için de yapılmıştır.

PAN membranların hidrofilik özelliklerinden dolayı avantajlı olduklarını PVDF membranların mekanik dayanıklılıklarının iyi olduğu bilinmektedir. Bu iki polimerik malzemenin belli oranlarda karıştırılarak hem hidrofilik hem de dayanıklı membranların üretilip üretilemeyeceği incelenmiştir. Bu amaçla ağırlıkça %14 ve %16 lık polimer kombinasyonları PAN:PVDF=50:50, PAN:PVDF=60:40, PAN:PVDF=70:30, PAN:PVDF=80:20, PAN:PVDF=90:10 oranlarında denenmiştir.

Üretilen bütün membranların permeabilite testleri, molekül ağırlık engelleme sınırı testleri, por çapı analizleri, mekanik dayanıklılık testleri, hidrofilisite (temas açısı) testleri, yüzey yükü testi, atomik kuvvet mikroskobu ile yüzey pürüzlülük analizleri ve taramalı elektron mikroskobu ile morfolojik incelemeleri yapılmıştır.

Her iki polimer türünde de membran matsiksindeki polimer konsantrasyonu arttıkça akıda düşme olmaktadır fakat membranın ayırma kapasitesi artmaktadır. Ayrıca membranların mekanik dayanıklılığı da artmaktadır. Düşük oranda PVP ilavesi membranın arttırmaktadır. Lakin yüksek oranlarda bu mekanizma çalışmamaktadır. Özellikle PAN membranlarından PVP tam olarak uzaklaşmamaktadır.

Karışık üretilen membranlarda membran morfolojisi beklendiği şekilde oluşmamıştır. Polimer çözeltilerinde beklenen homojenlik sağlanamamıştır.

PRODUCTION AND CHARACTERISATION OF POLYACRYLONITRILE (PAN) AND POLYVINYLIDENE FLUORIDE (PVDF) FLAT SHEET MEMBRANES

SUMMARY

World population is increasing day by day, therewith demand on World resources is increasing too. Water is one of the most limited resources of the nature. Behavior of water use and protecting the water resources is very important. Because of industrialization and chancing consuming behaviors of society natural balance is getting deteriorated. In this case, managing the pollution is becoming very important. Environmental Technologies take a strategic role on the production of solution.

Membranes are one of the most common filtration elements used in commercial and industrial applications. Membrane is a selective barrier that allows the passage of constituents and retains the others. Membrane properties such as durability, reliability, stability, high permeability and selectivity make membranes essential for use in variety of applications. Most of the membranes are used in water & wastewater treatment and pharmaceutical and medical use sectors. The demand for membranes for use in industrial gas processing industry and pharmaceutical & medical use industry are major drivers of the membranes market in the coming years (URL-1).

The need and growth of membrane technology systems are improving and increasing year-on-year basis. Presently, the global membrane technology market is rapidly growing stronger due to growth drivers such as challenges pertaining to water shortages, environmental degradation and regulations, water sanitation, exploration of new applications, advancement in the field of material science, enhancing process technologies, and much more. The membrane technology market is also witnessing significant growth due to the rising number of membrane technology applications and increase in pharmaceutical production worldwide. Due to these factors, growth of membrane technology is insistently driven in pharmaceutical, biopharmaceutical and life sciences industries, and also across several emerging regions such as North America, Europe, and Asia (URL-2)

In recent years, significant improvements have been achieved in environmental technologies. Research and development investments on environmental technologies started being supported by governments and industry. Environmental investments have a significant effect on the economy of industrial applications, because of that reason technologies for environment must have as less effect as possible on costs. At is point, membrane technologies for environmental applications come to the fore. In areas such as reuse of wastewaters, advanced treatment, desalination, improvement of conventional treatment systems, membrane systems has many advantages.

Developments in membrane filtration systems make membrane systems more efficient than chemical treatment systems. Global demand on membrane modules in water treatment and industrial uses combined was valued at approximately US$15.6 billion

in 2012. Growing by 8% annually in the coming years, the market is expected to reach US$21.22 billion by 2016 and to approach US$25 billion by 2018 (URL-3).

Membrane production is the most important point for membrane prosess applications. But, there is not a company or a center which is manufacturing the membrane material on a commercial scale in our country. In this context, polymers are very important for membrane production. The most common polymers that are used for commercial membrane production are polymers like polyvinilidenflorid (PVDF) and polyacrylonitrile (PAN). When rewieving the literature it is possible to see that the most important problem with PVDF membranes is their hydrophobicity. However the physical strength of PVDF membranes is higher than the membranes which are produced by other materials. On the other hand, PAN mambranes have higher hydrophilicity. From this point, PAN/PVDF mixed polymeric membranes are investigated.

Production and characterization of the PAN, PVDF single membranes and the PVDF/PAN mixed membranes are the main purpose of this thesis. At first 12% (w/w), 14% (w/w) and 16% (w/w) PAN membranes are produced. Each concentration category has four types; one of them is pure PAN membrane and others are %2, %4, %6 (w/w) PVP added PAN membranes. To determine the effect of PVP molecular weight on membrane structure; 10 kDa and 40 kDa PVP are used for each concentration. To determine the effect of coagulation bath temperature on PAN membrane character, casting of membranes is done with 25 ^{o}C coagulation bath temperatures for each membrane and 50 ^{o}C for selected membranes,

Three types of pure PVDF membranes are produced which have the concentrations of 14% (w/w), 16% (w/w) and 18% (w/w). Each concentration category has four types; one of them is pure PAN membrane and others are %2, %4, %6 (w/w) PVP added PVDF membranes. Only 10 kDa molecular weight of PVP is used for casting PVDF membranes.

To determine the effect of PVDF on the mechanical strength of PAN membranes PAN/PVDF blend membranes were casted in laboratory scale at 25 and 50 ^{o}C. 16% and 18% total polymer (PAN+PVDF) concentrations were chosen for fabrication. For each total concentration different ratios of PAN/PVDF (PAN:PVDF=50:50, PAN:PVDF=60:40, PAN:PVDF=70:30, PAN:PVDF=80:20, PAN:PVDF=90:10) membranes casted.

For all of casted membranes casting solution viscosity, permeability, molecular weight cut off (MWCO), dynamic mechanic analysis (DMA), contact angle, surface roughness with AFM and scanning electron microscopy measurements are done during the characterizatiın study.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusu hızla artmaktadır. Artan nüfusla birlikte dünya kaynakları üzerindeki talep de aynı şekilde artmaktadır. Bu kaynaklar içerisinde en sınırlı bir kaynak olan suyun kullanımındaki edep ve mevcut suların kirletilmeden muhafaza edilmesi hayati önem arz etmektedir. Lakin artan sanayileşme, şehirleşme ve değişen tüketim alışkanlıkları, doğal denge üzerine aşırı bir kirlilik yüküyle müdahale etmektedir. Bu durumda doğanın muhafazası için çevre teknolojileri stratejik önem kazanmaktadır.

Dünyanın toplam yüzeyi 510 milyon km^2'dir ve bunun yaklaşık %71'i sularla kaplıdır. Dünyadaki toplam su miktarı 1,4 milyar km^3 olup, % 97,5'I okyanuslarda ve denizlerde tuzlu su olarak, % 2,5'I nehir ve göllerde tatlı su olarak bulunmaktadır. Bu kadar az olan tatlı su kaynaklarının % 90'ının kutuplarda ve yeraltında bulunması nedeniyle insanoğlunun kolaylıkla yararlanabileceği tatlı su miktarının ne kadar az olduğu anlaşılmaktadır (Denhez, 2007; Dündar 2007). Dünyada kullanılabilir tatlı suyun önemli bölümü, ekosistemlerin devamlılığı için gereklidir (Kibaroğlu, 2008). Denizlerdeki tuzlu sular insanların gereksinimlerini karşılayabilecek niteliklere sahip olmayıp, karalardaki suyun yalnız % 10'u kullanılabilir tatlı su sınıfına girmektedir. Bu da toplam su potansiyelinin % 0,3'ü kadar yani 5 500 km^3'tür. Bu değer tüm akarsuların yıllık 37 000 km^3'lük debisi ile kıyaslandığında, % 15 gibi önemli bir değer çıkmaktadır. Bu sonuç gelecekte artacak olan su gereksiniminin karşılanmasında büyük sorunlar oluşturacağını ortaya koymaktadır (Küçükyavuz, 2009).

Her yıl 500 bin km^3 su buharlaşıp atmosphere karışmaktadır. Kıtalar buharlaşmayla 70 bin km3 su kaybederken, yağışlarla 110 bin km^3 su almaktadır Yaklaşık 40 km3'ü akışa geçerek nehirlerle denizlere ve kapalı havzalardaki göllere ulaşan bu yağışın ancak 9 000 km3'ü teknik ve ekonomik olarak kullanılabilmektedir (Koluman, 2013; Dündar, 2007)

BM tarafından yapılan çalışmalara göre 2006 yılı itibariyle yaklaşık olarak dünya nüfusunun beşte birine karşılık gelen 1,2 milyar insan fiziksel olarak su kıtlığı olan bölgelerde yaşamakta iken 500 milyon insan da bu tehlike ile yüz yüzedir. 2012 tarihi

itibariyle 43 ülkede 700 milyon insan doğrudan su kıtlığı yaşamaktadır. 2025 yılına gelindiğinde 1,8 milyar insan su kıtlığı yaşanan ülke veya bölgelerde yaşayacak hale gelecektir. Mevcut iklim değişikliği senaryosu çerçevesinde, 2030 yılında ise dünya nüfusunun yaklaşık olarak yarısının su sıkıntısı yaşayacağı, 24 ila 700 milyon insanın da kurak ve yarı kurak bölgelerden göç edeceği tahmin edilmektedir. Su kıtlığı hem doğal hem de insan kaynaklı bir olgudur. Esasında dünya üzerinde 7 milyar insana yetecek kadar tatlı su bulunmakla birlikte coğrafi olarak yeryüzüne eşit olmayan şekilde dağılmış olup, bunun da büyük bölümü israf edilmekte, kirletilmekte ve sürdürülemez şekilde yönetilmektedir (Perçin, 2014).

Küresel iklimdeki gözlenen ısınmanın yanı sıra, en gelişmiş iklim modelleri, küresel ortalama yüzey sıcaklıklarında 1990-2100 dönemi için 1,4 C° ile 5,8 C° arasında bir artış olacağını öngörmektedir. Küresel sıcaklıklardaki artışlara bağlı olarak da, hidrolojik döngünün değişmesi, enerji temin güvenliği ve su kaynaklarının hacminde ve kalitesinde azalma, kara ve deniz buzullarının erimesi, kar ve buz örtüsünün alansal daralması, deniz seviyesinin yükselmesi, kıyı ekosistemlerinin olumsuz etkilenmesi, kuraklık ve sele maruz kalan bölgelerde tarım ve mera bölgelerinde azalma, iklim kuşaklarının yer değiştirmesi ve yüksek sıcaklıklara bağlı salgın hastalıkların ve zararlıların artması gibi, dünya ölçeğinde sosyoekonomik sektörleri, ekolojik sistemleri ve insan yaşamını doğrudan etkileyecek önemli değişikliklerin olabileceği beklenmektedir (Kibaroğlu, 2008).

Gerek nüfus artışı, gerek iklim değişikliği gerekse de farklılaşan kullanım alışkanlıkları suya olan talepteki artış ve mevcut su kaynaklarındaki verim düşüklüğüne bağlı olarak ilerleyen yıllarda ciddi su sıkıntılarının yaşanabileceğini göstermektedir. Bilhassa su fakiri ülkelerde kişi başında düşen kullanım suyu miktarı, tarımsal sulama suyu miktarı ve sanayi için kullanılan suyun miktarı azalacak ve ciddi sosyo-ekonomik sorunların yaşanmasına sebep olabilecektir.

Bütün bu göstergeler ekseninde su kalitesini muhafaza etmeye yönelik önlemlerin alınması, gerek yönetim gerekse de teknoloji bazında sürdürülebilir çözümlerin üretiminin hayati önem taşıdığı söylenebilir. Hem kirliliği engelleme yönünde, hem de yeni su kaynakların geliştirilmesi yönünde çevre teknolojilerinin önemi kaçınılmazdır. Son yıllarda çevre teknolojilerinde ciddi gelişmeler sağlanmış, hükümetler ve firmalar çevreye yönelik ar-ge fonlarını arttırmışlardır. Fakat geliştirilen bir teknolojinin verim ve maliyet açısından uygulanabilir olması gerekmektedir. Çevre yatırımları gibi üretim maliyetleri üzerinde belirgin etkisi olan bir iktisadi kalemin uygulayıcıya külfet getirmeyecek şartları haiz olması elzemdir. Membran teknolojileri bu noktada ön plana çıkmaktadır. Atıksuların yeniden kullanılması, ileri

arıtım, desalinasyon, konvansiyonel arıtma sistemlerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi gibi noktalarda membran teknolojileri birçok diğer sisteme göre ön plana çıkmaktadır

1.1 Tezin Amacı

Türkiye'de yıllık ortalama yağış yaklaşık 643 mm olup, yılda ortalama 501 milyar m3 suya tekabül etmektedir. Bu suyun 274 milyar m^3'ü toprak ve su yüzeyleri ile bitkilerden olan buharlaşmalar yoluyla atmosfere geri dönmekte, 69 milyar m^3'lük kısmı yeraltı suyunu beslemekte,158 milyar m3'lük kısmı ise akışa geçerek çeşitli büyüklükteki akarsular vasıtasıyla denizlere ve kapalı havzalardaki göllere boşalmaktadır. Yeraltı suyunu besleyen 69 milyar m^3'lük suyun 28 milyar m^3'ü pınarlar vasıtasıyla yerüstü suyuna tekrar katılmaktadır. Ayrıca komşu ülkelerden ülkemize gelen yılda ortalama 7 milyar m^3 su bulunmaktadır. Böylece ülkemizin brüt yerüstü suyu potansiyeli 193 milyar m^3 olmaktadır.

Yeraltı suyunu besleyen 41 milyar m^3 de dikkate alındığında, ülkemizin toplam yenilenebilir su potansiyeli brüt 234 milyar m^3 olarak hesaplanmıştır. Ancak günümüz teknik ve ekonomik şartları çerçevesinde, çeşitli maksatlara yönelik olarak tüketilebilecek yerüstü suyu potansiyeli yurt içindeki akarsulardan 95 milyar m^3, komşu ülkelerden yurdumuza gelen akarsulardan 3 milyar m^3 olmak üzere, yılda ortalama toplam 98 milyar m^3'tür. 14 milyar m^3 olarak belirlenen yeraltı suyu potansiyeli ile birlikte ülkemizin tüketilebilir yerüstü ve yeraltı su potansiyeli yılda ortalama toplam 112 milyar m^3 olup, 44 milyar m^3'ü kullanılmaktadır.

Türkiye'nin su kaynakları potansiyeli aşağıda listelenmiştir:

- Yıllık ortalama yağış: 643 mm/yıl
- Türkiye'nin yüzölçümü: 783,577 km^2
- Yıllık yağış miktarı: 501 milyar m^3
- Buharlaşma: 274 milyar m^3
- Yer altına sızma: 41 milyar m^3
- Yüzey Suyu
    - Yıllık yüzey akışı: 186 milyar m^3
    - Kullanılabilir yüzey suyu: 98milyar m^3
- Yer Altı Suyu

- Yıllık çekilebilir su miktarı: 14 milyar m^3

- Toplam Kullanılabilir Su (net): 112 milyar m^3
- Gelişme Durumu
  - DSİ Sulamalarında Kullanılan: 32 milyar m^3
  - İçmesuyunda Kullanılan: 7 milyar m^3
  - Sanayide Kullanılan 5 milyar m^3
  - Toplam Kullanılan Su: 44 milyar m^3

Su varlığına göre ülkeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Su Fakirliği: Yılda kişi başına düşen kullanılabilir su miktarı 1.000 m^3'ten daha az.
- Su Azlığı: Yılda kişi başına düşen kullanılabilir su miktarı 2.000 m^3'ten daha az.
- Su Zenginliği: Yılda kişi başına düşen kullanılabilir su miktarı 8.000-10.000 m^3'ten daha fazla.

Türkiye su zengini bir ülke değildir. Kişi başına düşen yıllık su miktarına göre ülkemiz su azlığı yaşayan bir ülke konumundadır. Kişi başına düşen yıllık kullanılabilir su miktarı 1.519 m^3 civarındadır.

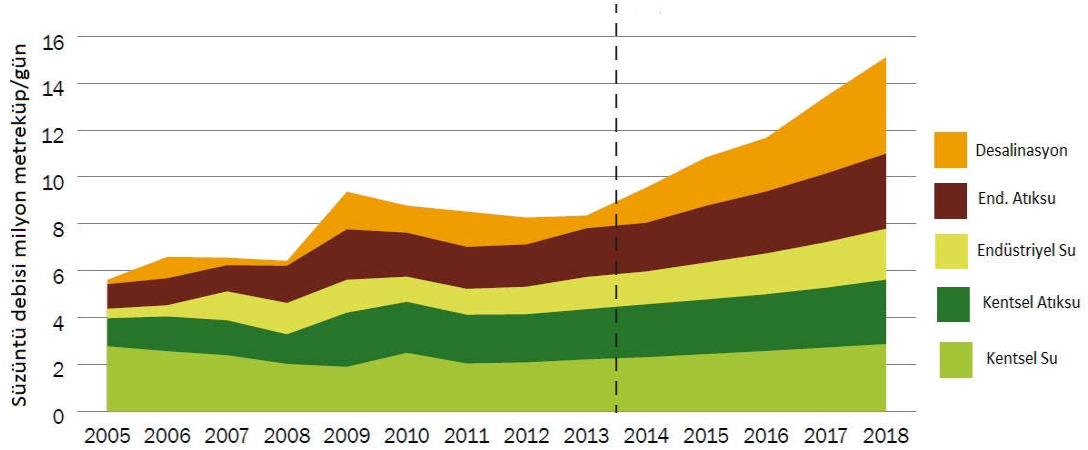
Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2030 yılı için nüfusumuzun 100 milyon olacağını öngörmüştür. Bu durumda 2030 yılı için kişi başına düşen kullanılabilir su miktarının 1.120 m3/yıl civarında olacağı söylenebilir. Mevcut büyüme hızı, su tüketim alışkanlıklarının değişmesi gibi faktörlerin etkisi ile su kaynakları üzerine olabilecek baskıları tahmin etmek mümkündür. Ayrıca bütün bu tahminler mevcut kaynakların 20 yıl sonrasına hiç tahrip edilmeden aktarılması durumunda söz konusu olabilecektir. Bu sebeple Türkiye'nin gelecek nesillerine sağlıklı ve yeterli su bırakabilmesi için kaynakların çok iyi korunup, akılcı kullanılması gerekmektedir (URL-4)

Yukarıdaki veriler ışığında ülkemiz için su yönetimi hususunda; mevcut arıtma sistemlerinin yenilikçi yöntemlerle geliştirilmesi ve daha verimli hale getirilmesi, kullanılmış suların uygun alanlarda kullanılmak üzere geri kazanılması, doğal kaynaklardan daha fazla faydalanabilmek üçün etkin arıtımın ve şartlandırmanın sağlanması gibi uygulamalar hayati önem kazanmaktadır. Bahsi geçen başlıklarla ilgili mevcut ve gelişen sistemler arasında mühendislik gerekleri açısından membran proseslerin öne çıktığını söylemek mümkündür. Son yıllarda

birçok yeni membran üreticisi ve sistem geliştiricisi firma kurulmuştur. Halihazırda dünyada mevcut gelişmiş bir ar-ge birikimi vardır. Lakin ülkemizde yerel materyal ve bilgi kaynaklarıyla membran üretimi yapılmamaktadır. Ülkemizde tasarlanan birçok membran arıtma sisteminin membran ve modülleri yurtdışından ithal edilmektedir. Önümüzdeki yıllarda bu sistemlerin daha fazla yaygınlaşacağı düşünüldüğünde yerli üretimin sağlanmasının önemi daha iyi anlaşılacaktır.

Her yirmi yılda küresel su tüketiminin ikiye katlandığı düşünülürse 450 milyar dolar büyüklüğündeki su sektörünün, inovasyonlarla hızlı bir gelişim sağladığını anlamak mümkündür. Sayıları gittikçe artan birçok firma suyun yeniden kullanımı, desalinasyon gibi totalde daha ekonomik uygulamaları tercih etmeye başlamıştır. Membran filtrasyonu sistemlerindeki gelişmeler, kimyasal arıtma sistemlerinin yerini membranların almasına sebep olmuştur. 2009 yılında 1,5 milyon dolar olan membran teknolojisi marketinin, 2020 yılına kadar 2,8 milyon dolarlık bir büyüklüğe ulaşması beklenmektedir (URL-5).

Küresel finansal dalgalanmalara rağmen, MF / UF membranlar en hızlı büyüyen teknoloji sektörlerinden biri olmaya devam etmektedir. Önümüzdeki 5 yıl içerisinde tahimini %11,9'un üzerindeki bir bileşik büyüme oranı ile desalinasyon ve sanayi sektöründe kullanımı başı çekmektedir. Şekil 1.1 ile membran sektörünün tahmini gelişimi gösterilmiştir (URL-6).



Şekil 1.1 : Düşük basınçlı membran pazarı büyüme öngörü grafiği (URL-3)

Gelişen bu pastadan Türkiye'nin de pay alabilmesi için, konuda ilerlemiş firmaların dinamizminin sağlaması ve yerli üretime yönelik bilgi birikiminin sağlanması gerekmektedir. Bu tez bu noktada önemli bir açığı kapamaktadır. Tez kapsamında ciddi bir bilgi birikimi sağlanmıştır.

Polimerik membranların üretiminde kullanılan polimerlerin her biri farklı özellikler göstermektedir. Bu polimerlerden Poliviniliden florür (PVDF) polimeri yüksek fiziksel dayanımı nedeniyle Poliakrilonitril (PAN) polimeri ise yüksek su severliği (hidrofilikliği) nedeniyle membranların üretiminde kullanılmaktadır. Her iki polimer malzemesi için de geçmişte çok fazla membran üretim denemesi yapılmıştır. Ancak, ticari boyutta iki polimerinde bazı kısıtları olması nedeniyle, bu polimerlerin tekil olarak kullanılmasının yanında iki polimerin belirli oranda karışımının kullanılması düşüncesi ortaya çıkmıştır.

1.2 Tezin Kapsamı

Tez kapsamında yapılan çalışmada iki farklı polimer kullanılmıştır. Kullanılan polimerlerden PAN hidrofilik özelliği ile bilinen ticari bir polimer olup diğeri özellikle mekanik dayanımı ile öne çıkan PVDF'tir. PAN, %12, %14, %16 olmak üzere ağırlıkça üç farklı konsantrasyonda uygulanmış ve por formunu değiştirmek amaçlı %2, %4 ve %6 konsantrasyonlarında 10000 Da ve 40000 Da'luk PVP denenmiştir. Ayrıca üretilen ilk seri membranlardan örnek membranlar seçilerek koagülasyon banyosu sıcaklığı 50 ^{o}C'ye çıkarılarak sıcaklığın etkisi gözlenmiştir. Kullanılan ikinci polimer olan PVDF ağırlıkça %14, %16, %18 konsantrasyonlarında denenmiş ve por düzenleyici 10000 Da'luk PVP %2, %4 ve %6 olmak üzere üç farklı konsantrasyonda denenmiştir. Ayrıca koagülasyon banyosu sıcaklığı etkisi PVDF için de yapılmıştır.

PAN membranların hidrofilik özelliklerinden dolayı avantajlı olduklarını PVDF membranların mekanik dayanıklılıklarının iyi olduğu bilinmektedir. Bu iki polimerik malzemenin belli oranlarda karıştırılarak hem hidrofilik hem de dayanıklı membranların üretilip üretilemeyeceği incelenmiştir. Bu amaçla ağırlıkça %14 ve %16 lık polimer kombinasyonları PAN:PVDF=50:50, PAN:PVDF=60:40, PAN:PVDF=70:30, PAN:PVDF=80:20, PAN:PVDF=90:10 oranlarında denenmiştir.

Üretilen bütün membranların permeabilite testleri, molekül ağırlık engelleme sınırı testleri, por çapı analizleri, mekanik dayanıklılık testleri, hidrofilisite (temas açısı) testleri, yüzey yükü testi, atomik kuvvet mikroskobu ile yüzey pürüzlülük analizleri ve taramalı elektron mikroskobu ile morfolojik incelemeleri yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Membranlar Hakkında Genel Bilgiler

1960' lı yıllarda uygulanmaya başlanan membran prosesleri, ilk olarak deniz suyunun demineralizasyonu için kullanılmıştır. Son 30 yılda membran teknolojilerinin gelişmesiyle membran prosesleri deniz suyu arıtımı, içme suyu eldesi ve atıksu arıtımı gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Membran teknolojisindeki gelişmeyi üç ayrı kısma ayırmak mümkündür. 1950' li yıllar membran sistemlerinin ilk olarak ortaya çıktığı, 1960'lı yıllar araştırmaların yoğunlaştığı dönemdir. 1980 sonrası ise membran proseslerinin endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlandığı dönemdir (Koyuncu; 2011).

Membranlar, kendine bir sürücü kuvvet uygulandığında fiziksel ve kimyasal özelliklerin bir fonksiyonu olarak çözelti içindeki bazı türleri ayırma yeteneğine sahip ince bir film tabakasıdır. Membran, besleme çözeltisi içindeki bazı maddeleri tutarak, diğer tarafa arıtılmış suyun geçmesini sağlamaktadır.

Membranlardan, molekül ve partikül transferi, homojen bölgelerdenbirine bir kuvvet uygulayarak gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvet, sürücü kuvvet olarak adlandırılmakta ve membrana doğru meydana gelen potansiyel farklılığının, membran kalınlığına olan oranıolarak tarif edilmektedir. Buna göre sürücü kuvvet;

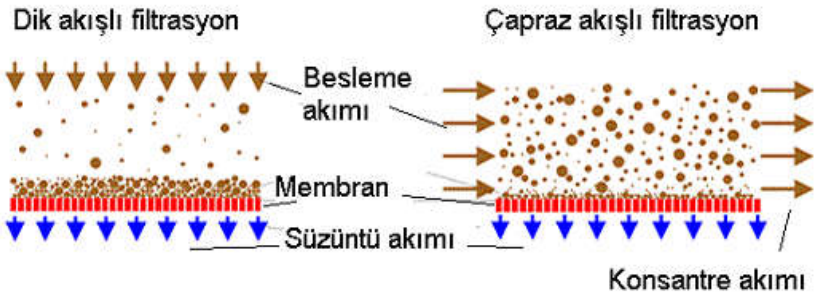
$$\text{Sürücü kuvvet} = \frac{\Delta F}{\Delta X} \tag{2.1}$$

ΔF : Membrana doğru meydana gelen potansiyel farklılık

ΔX : Membran kalınlığı

Membran filtrasyonu, partikül maddelerin, kolloidlerin, büyük moleküllerin, iyonların, askıda katı maddelerin ve çözünmüş maddelerin ayırımı amacıyla kullanılan bir teknolojidir. Besleme akımı, sürücü kuvvetlerin (basınç farklılığı, sıcaklık farklılığı,

konsantrasyon farklılığı) etkisiyle membrandan geçerken süzüntü ve konsantre olmak üzere iki akıma ayrılır. Membran filtrasyona ait gösterim Şekil 2.1'de verilmiştir (Arı, 2009).



Şekil 2.1 : Membran Filtrasyonu (Arı, 2009)

Membranların sürücü kuvvetlerine göre sınıflanıdırlması ise Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Membran Prosesler (Arı, 2009)

Membran Prosesi	Faz I	Faz II	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon (MF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ultrafiltrasyon (UF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Nanofiltrasyon (NF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ters Osmos (RO)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Gaz ayırma	Gaz	Gaz	Basınç
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon farklılığı
Osmoz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon farklılığı
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	Basınç
Elektrodiyaliz (ED)	Sıvı	Sıvı	Elektriksel potansiyel farklılığı
Termo-osmoz	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/Basınç
Membran distilasyonu	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/Basınç

Membranların performansı, akı, alıkoyma veya seçicilik terimleriyle ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Akı, m^3/m^2.gün veya L/m^2.saat birimleriyle ifade edilir. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik (alıkoyma) ile yüksek akı istenir. Membrandan geçen akım, membrana uygulanan basınç (ΔP) ile doğru orantılıdır. Akı miktarı Darcy kanununa göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır;

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \tag{2.2}$$

Denklemde;

J : Akı

ΔP : Membrandaki basınç farkı

μ : Akışkanın dinamik viskozitesi

R_m : Membrandaki hidrolik direnç

Akı ve basınç arasında doğrusal bir ilişki vardır. Membrana sabit bir basınç uygulandığında, kararlı hal meydana geldikten sonra sabit bir akım söz konusu olmaktadır. Bu ilişki;

$$Akı\ (J) = Geçirimlilik\ katsayısı\ (L_p) \times Basınç\ (P) \tag{2.3}$$

eşitliği ile ifade edilir. Geçirimlilik katsayısı (L_P), besleme çözeltisindeki bileşenlerin membrandan hangi hız ile transfer edileceğini belirler. L_P, membran sisteminin fizikokimyasal yapısına bağlı olarak, sıcaklık, basınç ve çözeltinin konsantrasyonuna göre değişmektedir (Mulder, 1996).

Giderme verimi, membran tarafından alıkoyulan kısmın ölçüsüdür. Membranın giderme verimi "R" ile ifade edilmektedir. R birimsiz bir büyüklüktür ve 0-1 arasında değişir. "0" değeri, bütün çözünmüşmaddelerin membrandan geçtiğini, "1" değeri ise membranın hiçbir madde geçişine izin vermediğini gösterir. Membran sisteminde, gözlenen giderme verimi (R_o) ve gerçek giderme verimi (R_g) olmak üzere iki çeşit giderme verimi vardır. Gözlenen giderme verimi, süzüntü akımı konsantrasyonunun besleme akımı konsantrasyonuna oranını ifade eder. Gerçek giderme verimi ise süzüntü akımıkonsantrasyonu ile çözeltinin membran yüzeyindeki konsantrasyonundan yola çıkılarak hesaplanan giderim verimini ifade etmektedir.

$$R_0(\%) = \frac{C_b - C_s}{C_b} = 1 - \frac{C_s}{C_b} \tag{2.4}$$

$$R_g(\%) = \frac{C_m - C_s}{C_m} = 1 - \frac{C_s}{C_m} \tag{2.5}$$

Denklemde;

C_b : Besleme suyu konsantrasyonu

C_s : Süzüntü suyu konsantrasyonu

C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyon

Membranda geri kazanım (y), süzüntü akımının, besleme akımına oranıdır. Geri kazanım değeri aşağıdaki ifade ile gösterilir:

$$y = \frac{Q_b - Q_k}{C_b} = \frac{Q_s}{Q_b} \tag{2.6}$$

Denklemde;

Q_b : Besleme suyu debisi

Q_k : Konsantre kısmın debisi

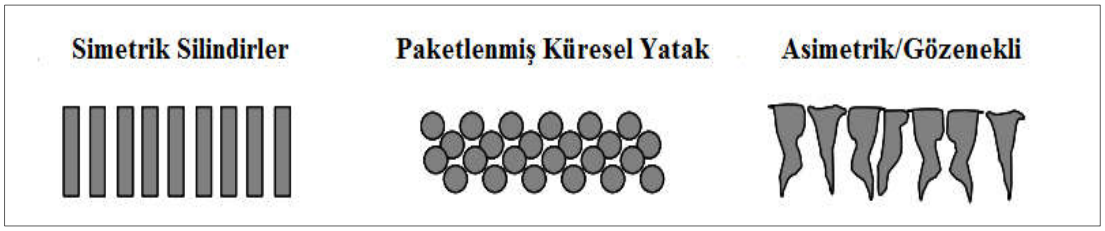
Q_s : Süzüntü kısmın debisi

2.2 Gözenekli Membranlardan Taşınım

Gözenekli membranlar mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon prosesleri için kullanılırlar. Bu membranlar polimerik matriksleri içerisinde 2 nm'den 10 μm büyüklüğe kadar değişebilen gözenekler bulundururlar. Şekil 2.2'de karakteristik yapıları şematize edildiği üzere farklı gözenek geometrileri muhtemeldir. Mikrofiltrasyon membranlarında bütün membran kalınlığı boyunca aynı por yapısı görülmektedir ki bu tip membranlarda direnç toplam membran kalınlığı ile ifade edilir. Fakat ultrafiltrasyon membranları genellikle asimetrik yapıdadır. Bu tip membranlarda gözenekli ist katman geçirgenliğe karşı direnci belirler; sıvı transportunun gerçekleştiği kalınlık 1 μm veya daha azdır.

Farklı por yapılarının mevcudiyetinden dolayı, membranlardan geçişi açıklamak için birçok farklı model geliştirilmiştir. Bu geçirgenlik modelleri özellikle hangi yapısal parametrelerin önemli olduğunun belirlenmesi noktasında faydalıdır. Taşınım modelleri gözeneksiz membranlara göre daha gelişmiş olmasına rağmen çeşitli yapılara sahip gözenek geometrileri ve membran karakteristikleri model parametreleri üzerinde büyük oranda etkiye sahiptir. Bu karakteristikler her bir modelde ayrı ayrı teşkil edilmektedir. Gözenekli membranlarda tüm taşınımlar besleme tarafından süzüntü tarafına doğru membranın yoğun matriskinden ziyade gözeneklerden olmaktadır.

Gözenek boyutu, gözenek dağılımı, gözeneklilik, gözenek yapıları ve gözeneklerin geometrisi çeşitli membran modelleri geliştirilirken hesaba katılmalıdır.



Şekil 2.2 : Gözenekli membranlarda bulunan temel geometrik gözenek şekilleri.

Gözenekli membranlarda bulunan en temel geometri, bir seri düzenli silindirik gözeneklerin membran yüzeyi boyunca dikey doğrultuda dizilimi şeklindedir. İdeal silindirik, aynı çaplarda gözeneklere sahip membranda hacimsel akı Hagen-Poiseuille denklemi tarafından tanımlanmaktadır.

$$J = \frac{\varepsilon . r_p^2}{8.\mu.\tau} . \frac{\Delta P}{\Delta x} \tag{2.7}$$

Denklemde:

ε : Yüzey gözenekliliği (porozite)

τ : Por kıvrımlılığı

μ : Viskozite

r_p : Gözenek yarıçapı

ΔP : Membran boyunca basınç farkı

Δx : Membran kalınlığı (gözenek uzunluğu)

Yüzey gözenekliliği ya da porozite, kısmi por alanını ifade eder. Porozite toplan gözenek alanının membran alanine oranıdır. Silindirik gözenekler için kıvrımlılık 1'e eşittir. Gözenek boyutlarının kıvrımlılık faktörüne etkisini belirlemek zordur. Denklem (2.7)'deki eşitlikte morfoloji ve membran yapısı karakteristikleri membrandan taşınımını etkilemektedir. Bu eşitlik iyi tanımlanmış paralel gözenekler için iyi bir şekilde tanımlamaktadır. Ancak, bu tarz yapılar gerçekte yaygın değildir ve parametrelerdeki değişim membran karakteristiklerini etkilemektedir.

Şekil 2.2.'de görülen paketlenmiş küresel yatak formundaki por yapısı tipik olarak sinterleme ve bazı faz inversiyonu membranlarında bulunmaktadır. Birçok araştırmacı gözenekli ortam boyunca akışı, filtrasyon kum yatalarında ve yeraltı suyu akışı özelinde incelemiştir. Gözenekli ortamda akış Kozeny-Carmen tarafından paketlenmiş kürecikler için denklem (2.8)'de olduğu gibidir.

$$\mathrm{J} = \frac{\varepsilon^3}{\mathrm{K}.\mu.S^2.(1-\varepsilon)^2} . \frac{\Delta P}{\Delta x} \tag{2.8}$$

Denklemde:

ε : Gözeneklerin hacimsel fraksiyonu (yatak gözenekliliği)

K : Kozeny-Carmen sabiti

S : İç yüzey alanı

μ : Akışkan viskozitesi

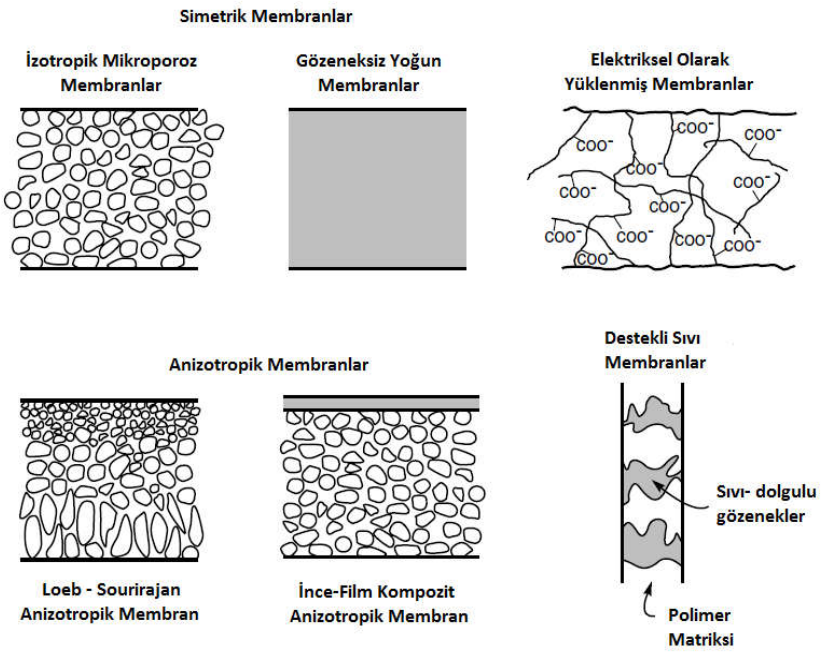
ΔP : Membran boyunca basınç farkı değişimi

Δx : Membran kalınlığı (Gözenekli ortam kalınlığı)

Faz inversiyounu membranlarından daha çok süngersi por yapısıyla karşılaşılır. Bu tip membranlarda hacimsel akı denklem 2.7 ve 2.8 de verilen ifadelerden herhangi biri ile açıklanabilir (Mulder, 1996).

2.3 Membran Tipleri

Esasen membran iki fazı birbirinden ayıran bir yapı olarak tanımlamaktadır. Bu arayüz tamamen uniform bileşimde ve yapıda olup moleküler olarak homojen olabilir ya da kimyasal veya fiziksel olarak boşluklar ya da sınırlı boyutlarda tabaka yapıları içerebilmektedir. Bu tanımlara uyan normal bir filtre 1 μm ile10μm arasından büyük süspanse partiküllerin ayıran yapılar ile sınırlıdır. Temel membran tipleri aşağıdaki Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmiş ve kısaca açıklanmıştır (Baker, 2004).



Şekil 2.3 : Temel membran tiplerinin şematik görünümü (Baker, 2004).

2.4 Membran Malzemeleri

Membranlar malzemelerine göre, organik veya inorganik olarak sınıflandırılabilirler. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir. İnorganik membranlar, kimyasal ve termal olarak organik membranlara göre daha iyi dayanıklılık gösterirler. Ana yapım maddelerine göre inorganik membranlar başlıca; seramik membranlar, cam membranlar ve metalik membranlar olarak gruplandırılırlar. Bazı membran malzeme tip ve yapıları aşağıda verilmiştir.

- Geliştirilmiş doğal ürünler; selüloz asetat (selüloz 2-asetat, selüloz 2.5-asetat, selüloz 3-asetat), Selüloz asetobutirat, selüloz rejenerat, selüloz nitrat.
- Sentetik ürünler; Poliamid (aromatik poliamid, kopoliamid, poliamid hydrazide), polibenzimidazole, polisülfon, vinil polimers, polifuran, polikarbonat, polietilen, polipropilen, PVA, PAN, polieterfon, poliolefin, silikon, naylon.
- Karışık ürünler; Polielekrod kompleks, boşluklu cam, ZrO_2-poliakrilik asit, ZrO_2-karbon, Al_2O_3, SiC, metaller (kurşun, gümüş, paslanmaz çelik, alimünyum), seramik

Membran malzeme tipinin seçiminde gözönüne alınan parametreler şu şekilde sıralanabilir:

i. Sıcaklılığa dayanıklık: Sıcaklık plastik malzemenin performansını etkileyen başlıca faktördür. Özellikle yüksek sıcaklıklı endüstriyel ayırma proseslerinde, kullanılacak malzemeye dikkat edilmelidir. 0°C'den 82 °C' a kadar olan sıcaklıklarda membran teknolojisi kullanılabilmektedir. Ters osmoz sistemi, ultrafiltrasyon'a göre daha hassastır. En çok kullanılan membran türü olan ve maliyeti diğerlerine göre daha düşük olan selüloz asetat membranlarının 35-40 °C ye kadar dayanıklılığı vardır. Diğer bir membran türü olan seramik membranlara uygulanan sıcaklık, 800°C ye kadar çıkabilmektedir (Scott, 1995).

ii. Kimyasal Uygunluk: Membran polimerleri kimyasal olarak çözeltiye uygun ve dayanıklı olmalıdır. Çözelti içindeki kimyasal maddelere göre, membranda performans düşüklüğü meydana gelebilir. Selüloz asetat membranları özellikle klora karşı dayanıksızdırlar. Bu sebepten bu tip membranların besleme suyunda klor olmamalıdır. Ayrıca suyun pH'sı belli aralıklarda olmalıdır (Scott, 1995).

iii. Basınca Dayanıklılık: Her bir membran türü için ayrı basınçlar uygulanmaktadır. En düşük basınç mikrofiltrasyonda (< 2 bar) tatbik edilmektedir. Ultrafiltrasyonda (1-8 bar), nanofiltrasyonda (10-30 bar) ve en yüksek olarak ters osmozda (10 -100 bar) basınç

uygulanmaktadır. Normalden yüksek basınç uygulamaları, membranların yapılarını bozmaktadır (Mulder, 1991).

iv. pH'ya Dayanıklılık: Asitlik ve bazikliğin bir belirtisi olan pH, membranın ömrü açısından önemlidir. Genelde kullanılan pH aralığı 2-8 dir. Selüloz asetat membranları pH'ya çok hassastırlar. Yüksek pH'larda membran kullanımı sınırlıdır. (Scott, 1995; Mulder, 1996).

v. Mekanik Kararlılık: Mekanik kararlılık, diğer özelliklere göre daha az önem taşır Yüksek basınçların kullanıldığı membranların mekanik dayanıklılığı da yüksek olması gerekir. Genel olarak membranlar yüksek geçirgenlik, iyi seçicilik, kararlı işletme özelliğine sahip olmak ve düşük maliyet gerektirmelidir (Mulder, 1996)

Membran üretiminde konvansiyonel malzemeler olarak genelde polimerik, seramik ve kompozit malzemeler kullanılır, bunun dışında yenilikçi malzemeler olarak son zamanlarda nanoyapıya sahip, reaktif ya da biyo-benzetimli malzemeler kullanılmaktadır (Pendergast ve Hoek, 2011).

Üretimde polimerik malzemeler daha yaygın kullanılır. Bunun sebebi kolay gözenek oluşturmaya yatkın olması, ucuz ve birçok uygulamaya uyarlanabilir malzemeler oluşundan kaynaklanmaktadır. Membranlarda sıklıkla kullanılan polimerik malzemeler selüloz asetat, polietersülfon, polisülfon, polivinilden flörür, poliakrilonitrildir. (Chou ve diğ., 2005; Han ve diğ., 2010; Loh ve diğ., 2011).

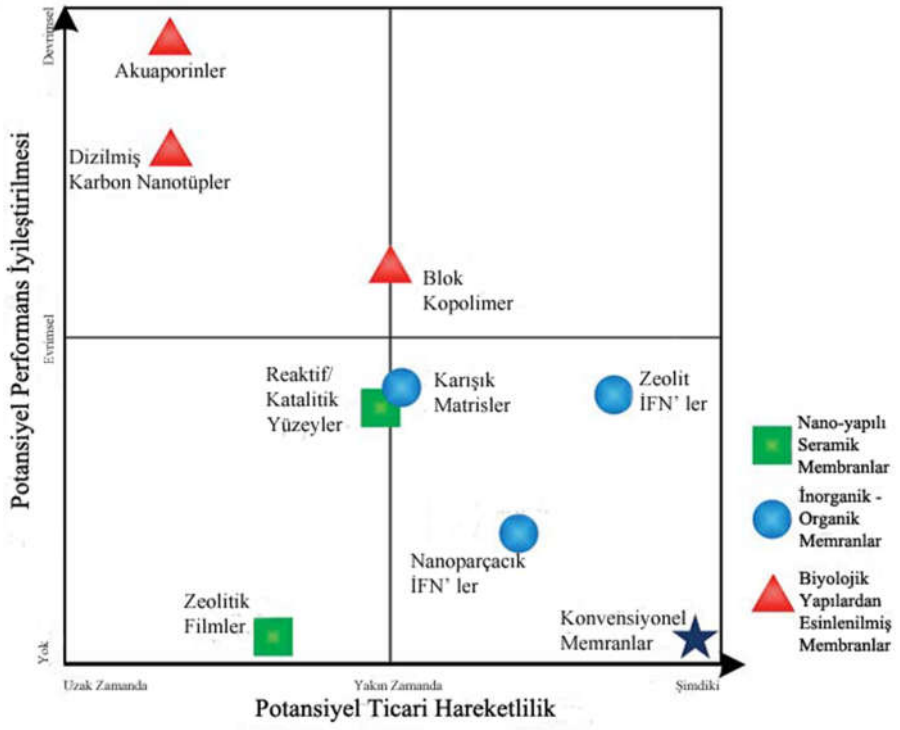
Seramik membranlar daha küçük gözenek çapı dağılımına sahip olmalarından; yüksek gözenekliliklerinden; ayırma etkinliğinden; mekanik ve kimyasal dayanıklıklarından dolayı polimerik membranlara göre daha iyidir. Seramik membranlarda sıklıkla kullanılan malzemeler ise zirkonyum, silika, alumina vb. gibi malzemelerdir (Pendergast ve Hoek, 2011). Kullanım süreleri uzun olmakta birlikte, iktisadi açıdan dezavantalıdırlar.

Kompozit membranlar olarak ince film kaplama membranlar gösterilebilir. İnce film kaplama membranlarda sıklıkla kullanılan ince film kısmı poliüre, poliamid gibi malzemeler oluştururken; destek tabakasını ise polisülfon; polietersülfon; poliakrilonitril gibi malzemeler oluşturmaktadır (Pendergast ve Hoek, 2011).

Yenilikçi membran malzemeleri göz önüne alındığında literatürde yapılan çalışmalar içerisinde zeolitli, katalitik, nanokompozit, biyo-benzetimli membranlar bulunmaktadır. Zeolitli membranlarda zeolit, hidrotermal, katma katman kristilasyon gibi yöntemlerle üretilir. Katalitik membranlarda sıklıkla kullanılan malzemeler ise titanyum dioksit, çinko oksit, demir oksittir.

Nanokompozit membranlarda ise gümüş, silika, aluminyum, magnezyum ve titanyum bazlı nanoparçacıklar ile karbon nanotüp ve grafen gibi nanomalzemeler kullanılmaktadır (Pendergast ve Hoek, 2011; Ng ve diğ., 2010; Goh. ve diğ., 2013; Mishra, 2011; Buonomenna, 2013). Bu membranlar düşük maliyetli, kolay üretilebilir ve yüksek mekanik dayanıklılığa sahip olmalarından dolayı avantajlıdır.

Biyo-benzetimli membranlar ise oldukça yüksek kullanım potansiyeline ve özelliklere sahiptir. Fakat büyük ölçekte üretilmeleri henüz mümkün değildir. Aquaporin bazlı membranlar, dikey yerleştirilmiş karbon nanotüp membranlar, blok kopolimerler kullanılıp üretilmiş membranlar bu grup içerisine girmektedir (Pendergast ve Hoek, 2011). Şekil 2.4'de membran üretiminde kullanılan malzemeler ve bu malzemelerin endüstriyel ölçekte yapılabilirliklerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 2.4 : Konvansiyonel ve yenilikçi membranlar; performans ve endüstriyelleştirebilirlik karşılaştırması (Pendergast ve Hoek, 2011).

2.5 Membran Üretim Yöntemleri

Malzeme yapılarına ve ayırma prensiplerine göre 3 çeşit temel membran vardır:

i. Gözenekli membranlar (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon)

ii. Gözenekli olmayan membranlar (gaz ayırması, pervaporasyon)

iii. Sıvı membranlar (ara taşıyıcılı transport).

Bununla birlikte sistemi tam karakterize eden bir ifade şekli yoktur. Mesela RO membranları, gözenekli veya gözenekli olmayan membranların arasında bulunurlar. Bu sebepten RO 'yu tam karakterize etmek mümkün değildir

Sentetik membranlar iki ana geometride üretilirler:

- Düz Plaka – düz plaka, disk, spiral sargı, levha ve çerçeve modülleri şeklinde kullanılırlar.
- Silindirik – tübülar, kapiler veya hollow fiber modüller şeklinde kullanılırlar.

Sentetik polimerik membranların üretiminde birçok farklı yöntem uygulanabilmektedir. Bu metotlardan hangisinin kullanılacağı büyük ölçüde polimerin cinsine ve üretim neticesinde elde edilmesi hedeflenen morfolojiye bağlıdır (Howell, 1993). Organik ve organik olmayan membranların nasıl üretilebileceği ve üretilen membranın tipi çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Li K, 2008).

Çizelge 2.2 : Membran Hazırlama Teknikleri (Li K, 2008)

Membran Hazırlama Prosesi	**Hazırlanan Membranların Cinsi**
Faz inversiyonu (Phase Inversion)	Gaz, ters ozmos, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve diyaliz membranları
Faz Ayrımı/Ayrıştırma (Phase Seperation/Leaching)	Na_2O-B_2O_3-zengin faz SiO_2-zengin faz (cam ve seramikler)
Sol/Gel Teknikleri	Metal alkoksitleri hidrolize olmuş, polimerize olmuş (alümina, titanya, zirkonya)
Sinterleme (Sintering)	0,1-20 mikron por büyüklüğü (fibröz hasırlar, PTFE, PE, PP vb)
Kontrollü Germe (Controlled Stretching)	0,1-5 mikron por büyüklüğü (Goretex ve Celgard)
Ekstrüzyon/Aktivasyon (Extrusion/Activation)	Silikon kauçuk, Nafion
Kontrollü Piroliz (Controlled Pyrolysis)	Temel organik membranlar, silika ve karbon moleküler elek membranları hazırlamak için pirolizlenir.
Boşluk oluşturma (Track Etching)	Önce radyoaktiviteye sonra aside maruz bırakılır. (0,5-1 nm, Nucleopore)
İnce-Film Kaplama (Thin-Film Deposition)	Püskürtme kaplama, buhar depozisyonu (geçiş metal alaşımları örneğin; Al/Ag, Cu/Zr, Ni/Pd)
Anodik Oksidasyon/Aşındırma (Anodic Oxidation/Etching)	Bir yüzünden oksidasyon; kuvvetli metal asidiyle aşındırma
Kaplama (Coating)	Kompozit membranlar
Electrospinning	Nanofiber membranlar

Mikrofiltrasyon membranları birçok farklı malzemeden üretilebilmektedir. Çizelge 2.3'de membranların hazırlanma teknikleri ve bu tekniklerin membran morfolojisine olan etkileri

gösterilmiştir. Ticari membranların kahir ekseriyeti daldırma – çöktürme veyahut ısıl işleme tabi tutma işlemlerinden müteşekkil faz dönüşümü teknikleri ile hazırlanmaktadır (Howell ve diğ, 1993).

Çizelge 2.3 : Mikrofiltrasyon Membranların Hazırlanma Teknikleri (Howell ve diğ, 1993).

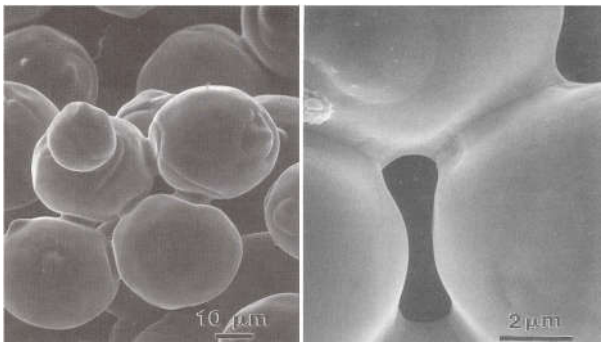
Proses	Yapı	Porozite	Por Çapı Dağılımı
Sinterleme (Sintering)	Simetrik	Düşük/Orta	Dar/Geniş
Germe (Stretching)	Simetrik	Orta/Yüksek	Dar/Geniş
Boşluk Oluşturma (Track Etching)	Simetrik	Düşük	Dar
Faz Dönüşümü (Phase İnversion)	Asimetrik	Orta/Yüksek	Dar/Geniş

2.5.1 Sinterleme (Sintering)

Sinterleme, hem organik hem de inorganik materyallerden porlu membran üretimini sağlayan oldukça basit bir yöntemdir. Yöntem, belli bir boyutta partiküllerden müteşekkil tozun sıkıştırılması ve yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesinden ibarettir. Gereken sıcaklık kullanılan materyale bağlıdır. Sinterleme sırasında temas eden parçalıklar arasındaki ara yüzler kaybolur (Şekil 2.5).

Polimer tozlarından (polietilen, politetrafloroetilen, polipropilen), metallere (paslanmaz çelik, tungten), seramikten (alüminyum oksit, zirkonyum oksit), grafite (karbon) ve cama (silikat) kadar çok çeşitli malzemeler için sinterleme işlemi uygulanabilir.

Erime sıcaklığı altında malzemelerin pişirilmesi teknik olarak "sinterleme" olarak bilinir ve malzemenin yoğunlaşması, toz parçacıkların birleşmesi, kaynaşması, gözeneklerin kapanması ve malzemenin büzülerek çekilmesi bu süreç sırasında oluşur. Sinterleme mekanizması, malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca, atomların yayılması (yüzey ve hacimsel) ile vizkoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterleşmeyi sağlayan itici güç, Gibbs serbest enerjisindeki azalmadır. Sinterleme, toz halindeki malzemenin erime sıcaklığı altındaki bir sıcaklığa belli bir süre maruz bırakılarak tozların birbirine değdikleri noktalardan başlayarak kaynaşmasıdır. Moleküler çekim kuvvetleriyle partikül kabuğunda oluşan yüzey geriliminin sıcaklıkla azaltılıp, birbirine kaynaşması, bu yönüyle eriterek kaynaşmadan çok farklılık gösterir (Soyhan 2007).



Şekil 2.5 : Sinterlemede boyun oluşturarak kenetlenme (Soyhan 2007)

Sinterleme işlemi genelde tozların ergime sıcaklığının yarısından yüksek bir sıcaklıkta yapılmaktadır. Sinterlemede 1 mm'den küçük ve küre şekline yakın tozlar kullanılmaktadır. Tozlar küçük ve birbirlerine yakın olduğu zaman sinterleme normale göre daha düşük sıcaklıklarda olabilmektedir. Tozların bu şekilde katı-katı bağıyla oluşturdukları sinterlemeye "katı hal sinterlenmesi" denilmektedir. Endüstriyel uygulamalarda ekonomiklik çok önemli olduğu için tozlara çeşitli katkılar yapılarak sinterleme sıcaklığı düşürülmekte ve hızlandırılmaktadır. Bu nedenle yapıya sinterlenmek istenen tozdan daha düşük sıcaklıkta eriyen bir katkı atılır. Böylece eriyen ikinci fazın yardımıyla tozlar daha düşük sıcaklıkta hızlı olarak sinterlenir. Bu tür sinterleme yöntemine de "sıvı faz sinterlenmesi" denir. Bu iki temel sinterleme mekanizmaları yanında, ayrıca sinterlenme sırasında basınç uygulanmasıyla farklı sinterleme mekanizmaları da oluşmaktadır (Soyhan 2007).

Sinterleme işlemi neticesinde üretilen membranın por büyüklüğü, sinterlenen tozun parçacık büyüklük dağılımına bağlıdır. Parçacık büyüklüğü ne kadar küçükse, por büyüklük dağılımı da o derece küçük olur. Bu teknik 0,1 – 10 µm civarında por büyüklüklerinin oluşmasını sağlar, en küçük por büyüklüğü sınırı, mimimum parçacık büyüklüğüne bağlıdır.

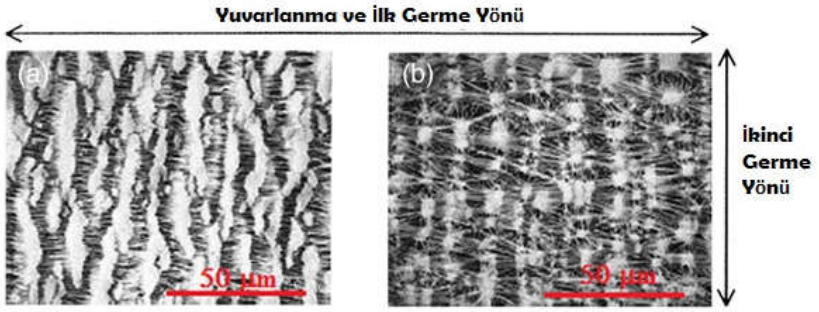
Kimyasal ve termal açıdan oldukça dayanıklı olan ve aynı zamanda çözülebilir olmayan politetrafloroetilenden membran hazırlanması için sinterleme çok uygun bir işlemdir. Sinterleme işlemiyle sadece mikrofiltrasyon membranları üretilebilmektedir. Gözenekli polimerik membranların porozitesi genelde düşüktür, normal şartlarda %10 ile %20 aralığında veyahut biraz daha yüksek olduğu söylenebilir (Mulder, 1996).

2.5.2 Germe (Stretching)

Çoğunlukla MF, UF ve MD için kullanılan mikroporöz membranlar germe tekniğiyle ekstrüzyonla üretilirler. Germe tekniğiyle polimerik membran üretimi 1970'li yıllarda

geliştirilmiş ve bu sahaya özgü şirketler kurulmuştur. Celgard isimli firma enerji depolama cihazları için kullanılmak üzere polietilen ve polipropilen bazlı membranları üretmiştir.

Germe yöntemi solvent olmadan uygulanan bir yöntemdir; bu teknikte polimer erime sıcaklığının üstüne kadar ısıtılır ve ince sayfalar gibi şekil alana kadar preslenir, bu işleri takiben gözenekli hale getirilmek üzere gerilir. Germe tekniği yüksek kristal yapıya sahip polimerler için uygun bir yöntemdir. Kristal yapılar polimerde dayanıklılığı artırır, amorf kısımlar ise porları oluşturur. Genelde germe işlemi iki merhalede gerçekleşir, bunlardan ilki soğuk germe olup bunu sıcak germe takip eder (Şekil 2.6). Soğuk germe ile filmde mikropor yapıların çekirdeklerinin oluşmasını takiben sıcak germe ile membranın nihai por yapısının oluşması sağlanır. Bu proseste, materyalin fiziksel özellikleri (krististallik, ergime noktası, gerilme direnci gibi) ve prosesin uygulama parametreleri nihai por yapısında ve membran özelliklerinde belirleyicidir (Hashaikeh, 2013).



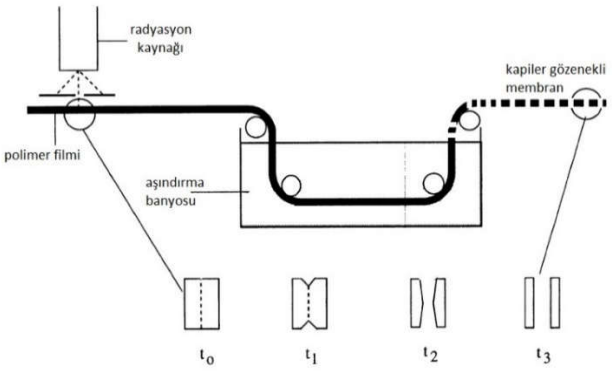
Şekil 2.6 : Germe işlemiyle üretilen PTFE porlu membranların yapısnı gösteren SEM görüntüsü : a) Tekeksenli germe membran b) (a) görüntüsünde görülen ilk germe işleminden sonra hazırlanan çift eksenli membran (Hashaikeh, 2013).

2.5.3 Boşluk Oluşturma (Track-etching)

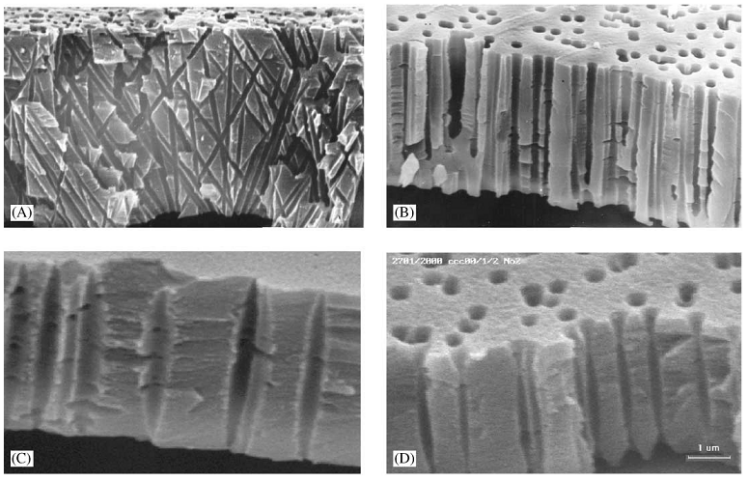
Boşluk oluşturma membranları ilk kez General Electric Corporation Scenectady Laboratuvarı'nda geliştirilmiştir (Fleischer ve diğ. , 1972). İki adımlı hazırlama prosesi Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Öncelikle ince polimer bir film, bir nükleer reaktör veya radyasyon kaynağından sağlanan fizyon parçacıklarıyla ışınlanır. Büyük ve etkili parçacıklar filmin içinden geçerken polimer zincirlerini kırmakta ve arkalarında hassaslaştırılmış, zarar gördürülmüş polimer moleküllerinden oluşan bir yol bırakmaktadırlar. Bu yollar kimyasal ataklardan ana polimer maddelere göre çok daha kolay etkilenirler. Film polimeri aşındıran bir solüsyondan (asit veya alkali bir çözelti) geçirildiğinde öncelikle nükleer olarak hassaslaştırılmış yolları aşındırır ve böylece delikler oluşur.

Radyasyona maruz kalma süresi membrandaki deliklerin sayısını, aşındırma süresi ise delik çapını belirlemektedir (Porter, 1974). Delikler membranı dik açılarla kesen üniform silindirlerdir. Temel membran materyali olarak polikarbonat veya polyester filmler, aşındırıcı olarak ise sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmaktadır. Başka materyallerde kullanılmaktadır; örneğin aşındırılmış mika araştırma çalışmalarında kullanılmaktadır (Gingrich, 1988).

Por büyüklüğü 0,02 µm'den 10 µm'ye kadar değişebilir fakat yüzey porozitesi maksimum %10'lara varan oranlarda daha düşüktür. Materyal seçimi daha çok film kalınlığına ve uygulanan parçacıkların radyasyon enerjisine göre yapılır (genelde yaklaşık 1 MeV). Bu enerji düzeyinde parçacıkların maksimum nüfuz kalınlığı 20 µm civarındadır. Parçacıkların enerjisi yükseldikçe film kalınlığı da artar ve böylece inorganik materyaller de (mika) kullanılabilir. Porozite esasen radyasyon süresiyle belirlenirken, por çapı aşındırma süresine bağlıdır (Mulder, 1996).



Şekil 2.7 : Track-etching yöntemiyle membran üretim prosesinin şematik gösterimi (Mulder, 1996).



Şekil 2.8 : İnce polimerik filmlerde oluşan farklı poröz yapılara örnekler: (A) polikarbonat, (B) polipropilen, (C) polietilen terefitalat, (D) polietilen terafitalat (Apel, 2001)

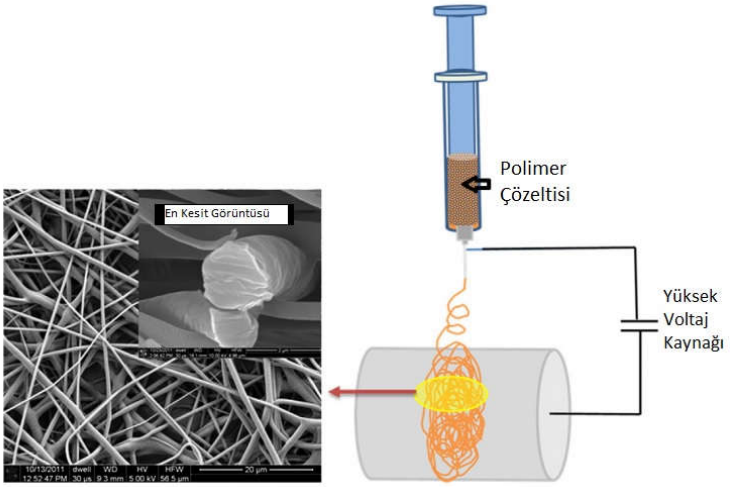
2.5.4 Kalıp Filtreleme (Template Leaching)

Kalıp filtreleme yöntemi, bilinen organik solventlerde çözünmeyen polimerlerden poröz membranların hazırlanması için uygulanmaktadır. Bu yöntemde, membran matriks meateryali ve ayrışabilir bir maddenin homojen bir karışımı hazırlanır. Bu ayrışabilir bileşen, çözülebilir düşük molekül ağırlıklı bir madde veya PVA (polivinil alkol), PEG (polietilen glikol) gibi makromoleküler bir malzeme olabilir. Filmin hazırlanmasından sonra ayrışabilir bileşen uygun bir kimyasalla uzaklaştırılır. Uygun koşullarda, sonuç olarak poröz bir yapı oluşur (Sanguanruksa, 2004).

2.5.5 Electrospinning

Dilimize elektro lif çekimi, elektro çekim gibi terimlerle giren Electrospinning mikro - nano boyutlarda liflerin elde edilmesinde kullanılan basit, kurulumu ucuz, kolay ve hızlı, çok değişik polimerlerin çekilmesine elverişli, ticari üretime uygun bir işlemdir. Bu işlemde bir pipet ya da şırınga içerisinde konulan polimer çözeltisi elektrik ile yüklenmekte ve iki elektrot arasında kV seviyesinde oluşturulan yüksek voltaj sayesinde bir çekim alanı oluşturulmaktadır. Alan oluşturulmadan pipet ya da şırınga ucunda damla formunda olan polimer çözeltisi, alan oluşturulduktan sonra elektrik yükleri nedeniyle koni formunu (Taylor konisi) almakta ve elektrik kuvvetleri polimer çözeltisinin yüzey gerilimi ve viskozitesini yendiğinde ince bir polimer çözeltisi yüzeyden fışkırmaktadır. Elektrik kuvvetleriyle fışkıran polimer çözeltisi hızlanmakta fakat viskozite direnci nedeniyle bir süre sonra ivme yavaşlamakta ya da sıfır olmaktadır ki bu anda stabil olmayan bir davranış göstermektedir (Şekil 2.9). Fışkıran polimerin uzaması ve çözücünün uçmasıyla liflerin çapı küçülmekte, küçülen çap nedeniyle yüklenme artmakta ve daha küçük çaplara bölünmektedir (İkiz, 2009).

Elektro çekim yönteminde çözeltinin vizkozitesi, yüzey gerilimi, iletkenliği; işlem şartlarından voltaj değeri, besleme miktarı, pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe; atmosfer şartları elde edilen nanoliflerin özellikleri belirleyen en önemli etkenlerdir. Elde edilen lif çaplarının nano boyutlarda olması çok yüksek yüzey alanı sağladığından filtrasyon, ilaç taşıma, kontrollü ilaç salınımı, koruyucu tekstil, yakıt hücreleri gibi çok özel alanlarda kullanımına olanak vermektedir (İkiz, 2009).



Şekil 2.9 : Polimer Solüsyonuyla uygulanan elektrsospinning prosesinin şematik gösterimi (Hashaikes, R.,2013).

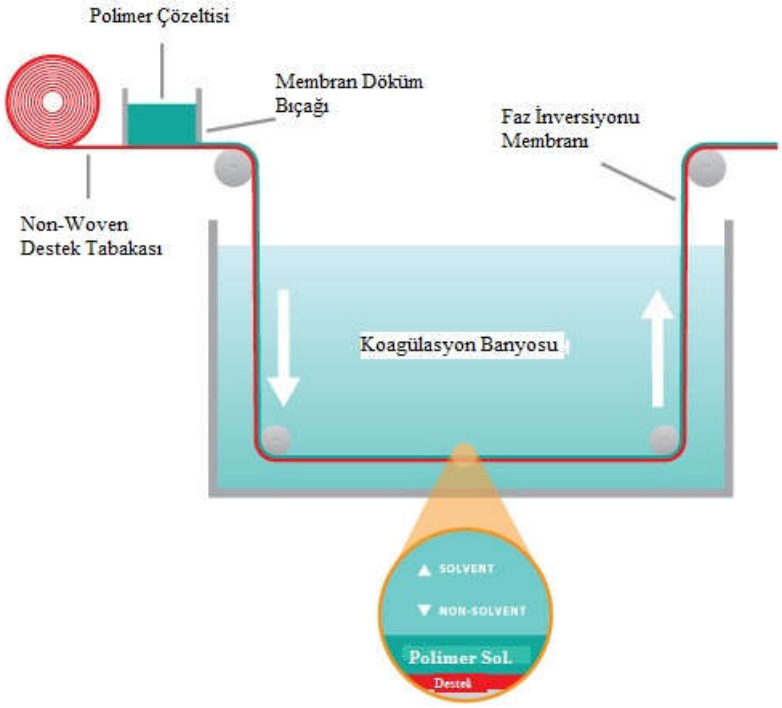
2.5.6 Faz İnversiyonu

Bu yöntemde bir polimer, kontrollu şartlarda bir sıvı pozisyonundan bir katı pozisyonuna dönüştürülür. Katılaştırma prosesinin başlangıcında bir sıvı iki farklı sıvıya ayrılır, daha yoğun polimer konsantrasyonuna sahip faz katılaşır. Burada değişik teknikler uygulanır, bunlar solvent buharlaştırma, kontrolllu buharlaştırma ile çökeltme, buhar fazından çökeltme ve dalma (immersion) çökeltmesi olarak verilmektedir. Faz ayırma membranlarının büyük çoğunluğu "dalma çökeltmesi" yolu ile üretilmektedir.

- Solvent Buharlaştırma Yolu İle Çökeltme: Faz ayırma membranlarının üretiminde kullanılan en basit yöntemdir. Bu yöntemde bir polimer bir solvent içinde çözülür. Daha sonra polimer çözeltisi cam plaka veya başka bir kalıp üzerine boşaltılır. Bu kalıp malzemeleri bazen non-woven polyester malzemeler gibi poroz olabilecekleri gibi, metal, cam veya polymethacrylate gibi polimer veya teflon gibi non poroz malzemelerden yapılabilir. Solvent bu kap içinde buharlaşmaya terkedilirken, kapta yoğun homojen yapıya sahip bir membran elde edilmiş olur.
- Buhar Fazında Çökeltme: Bu metod 1918 yıllarında Zsigmondy tarafından kullanıldı. Burada polimer ve bir solventten oluşan döküm filmi solvente doymuş çözünmeyen bir maddenin bulunduğu ortam içine yerleştirilir. Buhar fazındaki yüksek konsantrasyonlu solvent, filimden solventin buharlaşmasını önler. Bu sırada ad non-solvent dökme filmin içine nüfuz ederek membranının teşekkülünü sağlar. Üst tabakası olmayan bir membran oluşmuş olur.

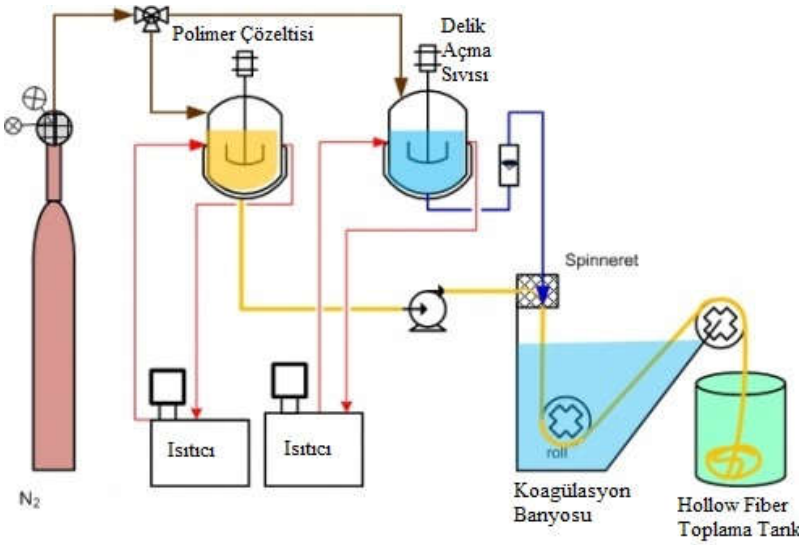
- Kontrollu Buharlaştırma İle Çökeltme: Burada polimer, bir solvent ile bir non-solvent içinde çözülür. Solvent, non-solvente nazaran daha çabuk buharlaşabildiği için buharlaşma sonucunda non-solvent ve polimerden oluşan kompozit bir membran ortaya çıkar.
- Termal Çökeltme: Karışık veya sadece bir solventin içindeki polimer çözeltisi soğumaya terkedilir. Bu sırada faz ayırımı meydana gelir. Bu şekilde zar membranı elde edilir. Bu metod ile mikrofiltrasyon membranları elde edilir.
- Daldırma Çöktürmesi: Ticari olarak üretilen membranların büyük çoğunluğu bu yöntem'e göre hazırlanır. Burada bir polimer çözeltisi (veya polimer+solvent) uygun bir kalıbın üzerine dökülür ve daha sonra non-solvent ihtiva eden bir koagülasyon banyosu içine daldırılır. Solvent ve non-solventin değişimi sırasında çökelme meydana gelir. Bu gün en çok kullanılan membranlar, daldırma çöktürmesi ile elde edilmiş membranlardır. Faz ayırma da çok çeşitli polimerler kullanılır. Burada en önemli husus polimerin bir solventte veya solvent karışımında çözülebilir olmasıdır. Aşağıda daldırma çökelmesinin uygulandığı tekniklerin prensipleri verilmektedir, bu işlemler polimerden polimere ayrıcalık göstermektedir:

  (1) Tabaka (Flat) Membranlar: Bu membranlar ya tabaka halinde ya da spiral sarılmış halde kullanılırlar. Genel hazırlama şeması Şekil 2.10'de verilmiştir. Polimer çözeltisi doğrudan doğruya polyester (non-woven) bir örtü üzerine dökülür. Bu yöntemle 50-500 µm arasında kalınlık elde edilir.bu yayılan film daha sonra non-solvent ihtiva eden bir banyoya daldırılır. Banyoda polimer çökelmesi meydana geilr. Burada solvent /non-solvent çiftinin seçimi çok önemlidir. Membranın hazırlanmasında etkili olan diğer faktörler; polimerin konsantrasyonu, havalandırma süresi, rutubet, sıcaklık, koagülasyon banyosu katkı malzemeleridir. 1000 cm^2 'den küçük düz tabaka şekilli membranlar elle veya yarı otomatik olarak üretilirler. Bu membranlar non-woven malzeme yerine cam veya metal bir elemanın üzerine dökülebilirler.



Şekil 2.10 : Faz inversiyonu prosesi – Düz plaka membran (URL-7)

(2) Tüp Membranlar: Bu membranların yapıları aynı fakat geometrik şekilleri farklıdır. Çaplarına göre gruplandırılır: (i) İçi boş fiber membranlar Ø<0,5 mm, (ii) Kapiler membranlar 0,5<Ø<5 mm ve (iii) Tüp membranlar Ø>5 mm. İçi boş ve kapiler membranlar üç farklı metoda göre hazırlanabilir. Bunlar; ıslak sarma, rutubetli sarma ve kuru sarmadır (Şekil 2.11).

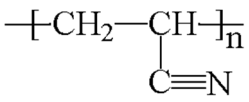


Şekil 2.11 : Faz inversiyonu prosesi – Hollow fiber membran (URL-8)

2.6 Tez Kapsamında Kullanılan Polimerler ve Bunlarla İlgili Literatür Değerlendirmesi

2.6.1 Poliakrilonitril Membranlar

Poliakrilonitril sentetik, yarı kristalli yapıya sahip bir organik polimer reçinesidir. Lineer formülü $(C_3H_3N)_n$'dir (Şekil 2.12). Termoplastik olmasına rağmen normal koşullar altında erimez. Isınma hızı dakikada 50 ^{O}C veya daha fazla olduğunda 300 ^{O}C'nin üzerinde erir. Hemen hemen bütün Poliakrilonitril reçineleri, ana komponent olarak akrilonitril monomerinin karışımından elde edilen kopolimerlerdir. Çok yönlü uygulamaları olan bir polimerdir; ultrafiltrasyon membranlarından, ters osmozda kullanılan hollow fiberlere, tekstil uygulamalarında kullanılan fiberlerden, oksitlenmiş PAN fiberlerine kadar birçok uygulaması vardır. PAN fiberleri yüksek kalitedeki karbon fiberlerin kimyasal öncüleridir. PAN oksitlenmiş PAN fiberlerini elde etmek için öncelikle havada 230 ^{O}C mertebesinde oksitlenirler daha sonra 1000 ^{O}C üzerinde ve inert ortamda, yüksek teknolojili uygulamalarda ve günlük kullanım alanlarında çokça kullanılan, karbon fiberlerine dönüştürülürler. Çizelge 2.4'de PAN polimerinin genel kimyasal formülü verilmiştir.



Şekil 2.12 : Poliakrilonitrilin kimyasal formülü

Poliakrilonitrilin kendine özgü bir yapısı vardır. Birbirine paralel ve komşu intramoleküler nitril gruplarının kuvvetli ve itici dipol-dipol etkileşimlerinden dolayı, polimer omurgası düzensiz sarmal bir yapıya sahiptir. Farklı zincir gruplarındaki antiparallel nitril grupları arasındaki güçlü ve çekici dipol-dipol etkileşimleri tek tek düzensiz sarmalların paralel oryantasyonunu sağlar.

Çizelge 2.4 : Poliakrilonitrilin özellikleri (URL-9)

IUPAC Adı	poly(1-acrylonitrile)
Ampirik Formül	$(C_3H_3N)_x$
Molar Kütle	53.0626 ± 0.0028 g/mol C 67.91%, H 5.7%, N 26.4%
Cam Geçiş Sıcaklığı	~95 °C
Füzyon Sıcaklığı	322 °C

Çizelge 2.4, devamı

IUPAC Adı	poly(1-acrylonitrile)
Çözünürlük Özellikleri	26.09 $MPa^{1/2}$ (25 °C) 25.6 to 31.5 $J^{1/2}$ $cm^{-3/2}$
Yoğunluk	1.15 $g.cm^{-3}$
Dielektrik Sabiti	5.5 (1 kHz, 25°C) 4.2 (1 MHz, 25°C)

Poliakrilonitril üretimi için uygulanan yaygın metotların tamamı akrilonitrilin serbest radikal polimerizasyonuna dayanmaktadır. Uygulamaların çoğunda, akrilonitrilin yanı sıra cüzi miktarda (% 1-10) diğer vinil komonomerleri de kullanılır. PAN sentezi için ayrıca anyonik polimerizasyon yöntemi de uygulanabilir. Tekstil uygulamaları için 40,000 ile 70,000 arasındaki moleküler ağırlıklar tercih edilirken, karbon fiber üretiminde daha yüksek molekül ağırlıklarını tercih etmekte fayda vardır.

Poliakrilonitril homopolimerleri gaz filtrasyon sistemleri için gerekli olan fiberler olarak, tente, çadır olarak, yat yelkeni olarak ve fiber takviyeli betonlarda kullanım alanı bulurlar. Ayrıca çeşitli tekstil malzemelerinde de oldukça fazla kullanım alanları vardır.

Poliakrilonitril metal iyonlarının çoğunu absorplar ve absorpsiyon malzemelerine uygulamada yardımcı olur. PAN düşük yoğunluk, termal stabilite, yüksek dayanıklılık ve yüksek elastisite modülü gibi ileri polimer teknolojisi uygulamalarında elzem olan niteliklere sahiptir (URL-9).

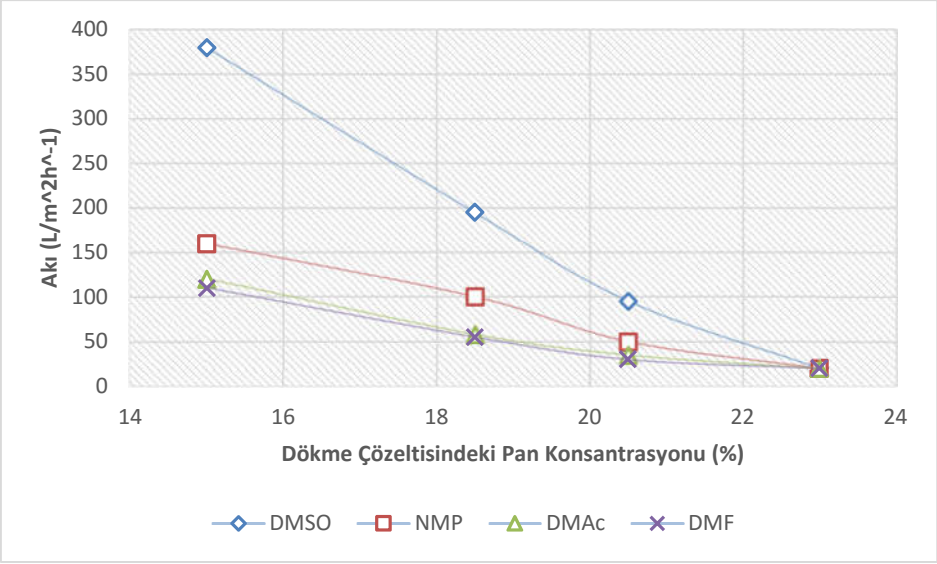
Poliakrilonitril, yeterli solvent stabilitesinden dolayı en yaygın ultrafiltrasyon membranı üretiminde kullanılan malzemelerden biridir. N,N-dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksid (DMSO), N,N-dimetilasetemid (DMAc), N-metil-2-pirolidon (NMP) gibi faz inversiyonu yöntemiyle membran hazırlanmasında kullanılan solventlerin hepsinde oldukça iyi çözünür. Poliakrilonitril; polietersülfon ve polisülfon gibi malzemelerle mukayese edildiğinde daha yüksek bir hidrofilisite değerine sahiptir (Kharul, 2011).

Piyasanın talepleri doğrultusunda kimyasal stabilitenin membranlar için oldukça önemli olduğu söylenebilir. Membran ile işlem görebilecek agresif nitelikteki çözeltilere karşı, membran yıkamasında kullanılacak asidik ve bazik maddelere karşı membranın kimyasal açıdan dayanıklı olması gerekmektedir. Bunun yanında membranlar yüksek tutunum değerleriyle birlikte, yüksek permeabilite değerlerine sahip olmalıdır. Kimyasal olarak stabil olduğu söylenebilecek birçok membran için, polimerik malzemenin hidrofobik niteliği problem teşkil eder. Hidrofobik malzemeden üretilen bir membranın su akısı açısından problem oluşturacağı bilinmektedir. Lakin PAN bazlı membranlar gerek kimyasal stabilite açısından, gerekse de sulu

çözeltilerin filtrasyonundaki performansları açısından oldukça niteliklidir. Ticarileşmiş PAN bazlı polimerik membranların çoğu kırılgan niteliğe sahiptir. Bu nedenle bu membranların saklanırken veya kullanımları sırasında kurumalarına izin verilmemelidir. Poliakrilonitril bazlı membranların kuruması durumunda porlarda çökme gerçekleşir ve malzeme kırılganlaşır, böylece filtrasyonun engellenmesi hali hasıl olur (Scharnagl, 2001).

Faz inversiyonu metoduyla hazırlanan membranların porozitesinde; dökme çözeltisi konsantrasyonu, dökme çözeltisi hazırlanırken kullanılan organik solvent, dökme çözeltisine ilave edilen katkı maddeleri, buharlaşma süresi, solvent non-solvent kompozisyonu, koagülasyon banyosu sıcaklığı gibi etkenler etkinlik gösterir (Kharul, 2011).

Kharul U. v.d. (2011) tarafından dökme çözeltisi içindeki PAN konsantrasyonunun, kullanılan çözücülerin ve bazı katkı maddelerin membran performansına etkilerinin incelendiği bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada dört farklı polimer konsantrasyonu (15, 18.5, 20.5, 23%) ve sabit konsantrasyonda $ZnCl_2$ dört farklı solventte (N,N-dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksid (DMSO), N,N-dimetilasetemid (DMAc), N-metil-2-pirolidon (NMP)) çözülmüş ve hazırlanan membranların performansları üzerine analizler yapılmıştır. Şekil 2.13'de farklı polimer konsantrasyonlarında solventin akıya etkisi gösterilmiştir. Buna göre; polimer konsantrasyonu arttıkça solventin akıya etkisi azalmaktadır. %15 oranında PAN içeren membranlarda akılar DMSO>NMP>DMAc≈DMF sırasına göre gözlenmiştir. %15 PAN konsantrasyonunda akılar arasındaki fark açıkken, konsantrasyon arttıkça fark azalmış ve %23 olan membranlarda fark neredeyse ortadan kalkmıştır.



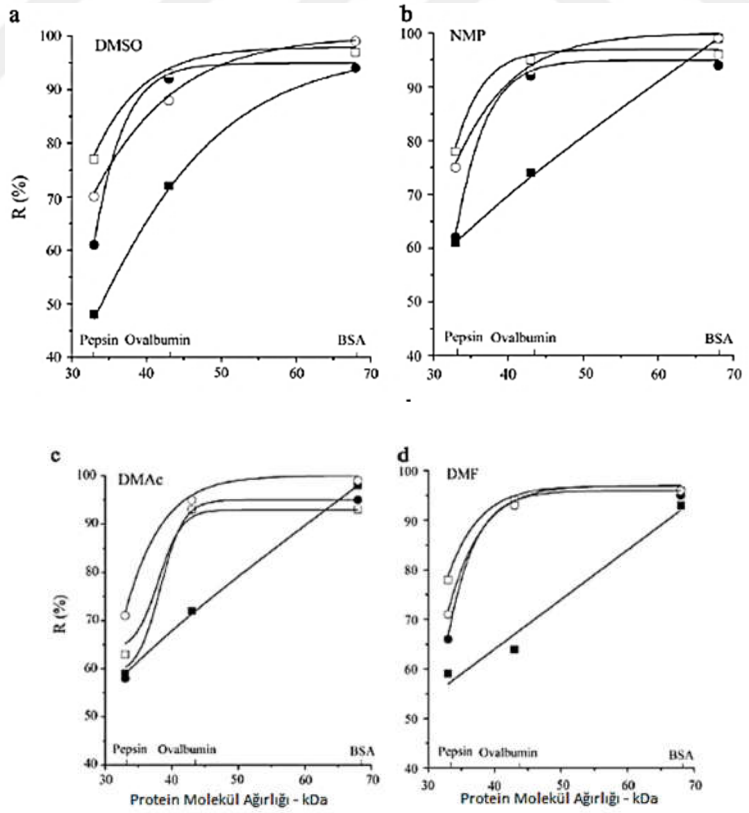
Şekil 2.13 : 1 bar basınç altında farklı solventlerle hazırlanan farklı konsantrasyonlarda PAN ve sabit konsantrasyonda $ZnCl_2$ içeren membranlarda su akısı değişim grafiği (Kharul, 2011)

Yine aynı çalışmada akı analizi yapılan membranlara protein tutunum performansı analizleri yapılmıştır. Bu analizlerde 33000 Da molekül ağırlığına sahip pepsin, 43000 Da molekül ağırlığına sahip ovalbumin ve 68000 Da molekül ağırlığına sahip BSA kullanılmıştır. Her membran türünde BSA %90 üzerinde tutulabilmiştir. Aynı şekilde PAN_{23}, $PAN_{20.5}$, $PAN_{18,5}$ membranlarıyla ovalbumin giderme değeri, PAN_{23} ve DMSO kullanılarak hazırlanan membran dışında %90 mertebelerindedir. PAN_{15} konsantrasyonunda her dört solventte de ovalbumin rejection değeri %62-73 aralığındadır. 33kda molekül ağırlığına sahip olan pepsin ile yapılan rejection analizlerinde, her koşulda bu değerin %48-78 aralığında olduğu tespit edilmiştir. DMSO ile hazırlanan membranların diğer membranlara kıyasla daha yüksek akı değerleri gösterdiği fakat protein tutunum performanslarının düşük olduğu görülmektedir. Buradan DMSO'nun membranda daha büyük por çaplarını sağladığını söyleyebiliriz. DMF ve DMAc ile hazırlanan membranların hem akı hem de protein tutunum performansları açısından birbirine çok yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. NMP'nin farklı konsantrasyonlardaki PAN ile hazırlanan membranlarda en iyi akı ve protein tutunum performansı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. %17 PAN konsantrasyonu ve NMP ile hazırlanan membranda en iyi performans kombinasyonları görülmektedir. Bu çeşitliliğin solvent ve non-solvent yani su arasındaki etkileşim ve yatkınlık ile ilişkili olabileceği ifade edilmektedir (Kharul U, 2011). Bu tahlile ait neticeler Şekil 2.14'de gösterilmiştir.

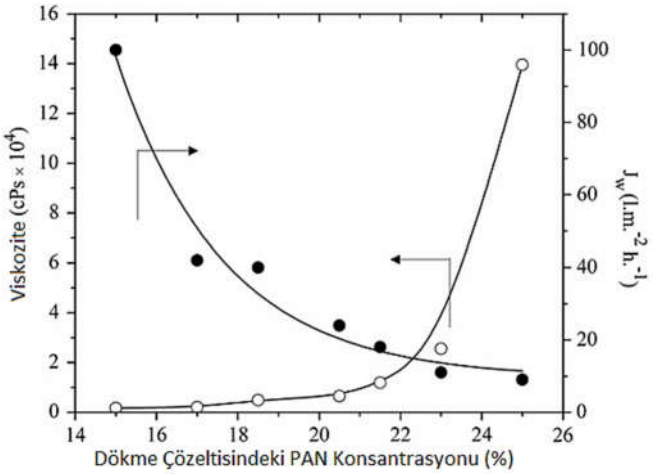
Kharul v.d. çalışmalarında polimer konsantrasyonunun çeşitli parametrelere etkilerini de incelemişlerdir. Bu çalışmada membran çözeltisindeki polimer (PAN) konsantrasyonunun etkisini araştırmak için, solvent olarak DMF ve katkı maddesi olarak $ZnCl_2$ (%4 w/w) kullanılmıştır. Membranlar ağırlıkça yüzde 15, 17, 18.5, 20.5, 21.5, 23, 25'lik PAN konsantrasyonlarıyla, benzer döküm şartlarında (20 ºC jelasyon sıcaklığında, 8 sn hava temas süresi, 40 ºC sertleştirme banyosu sıcaklığı ve Viledon H1006 destek tabakası). Şekil 2.15'de sunulduğu üzere PAN konsantrasyonundaki artışla birlikte viskozitede bir artış ve su akısında bir azalma görülmüştür. 15'lik ile %18,5 lik PAN konsantrasyonlarıyla hazırlanan döküm çözeltilerinde vizkozite artışı hemen hemen lineer olmasına rağmen, akıdaki azalma anidir. Bu konsantrasyondan sonra, % 25'lik konsantrasyona kadar viskozite artışı daha keskin olmasına rağmen, su akısındaki azalma göreceli olarak daha küçüktür. Kharul v.d. buradan yola çıkarak su akısındaki değişimin, dökme çözeltisi viskozitesi veya konsantrasyonuyla lineer bir ilişkisi olmadığını belirtmişlerdir.Ancak, su akısındaki varyasyonlar membran por karakteristiğiyle (por büyüklüğü ve yoğunluğu) korele edilmiştir. Kabarcık noktası analiziyle ölçülen en büyük por çapı Çizelge 2.5'da gösterilmiştir. Dökme solüsyonu çözeltisi konsantrasyonu %20,5 olana

kadar, en büyük por çapı büyüklüğü, çözelti konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak, sürekli şekilde azalmaktadır. Bu konsantrasyon dışında, çok küçük bir ölçüde olsa bile en büyük porun büyüklüğünde bir artış gözlendiği belirtilmiştir.

Por büyüklüğündeki bu artışa rağmen akı da bir azalma görülmüş, bu durum araştırmacılar tarafından düşen konsantrasyonun ötesinde aynı zamanda por yoğunluğundaki (birim alandaki porların toplam sayısı) azalmayla ilişkilendirilmiştir. Bunun dışında muhtemel bir sebebin de porların bir ucundan bir ucuna boşlukların iyi bir şekilde bağlantı kuramamış olabileceği ihtimali üzerinde durulmuştur. Daha önceki çalışmalarda polimer konsantrasyonundaki artış hasebiyle por büyüklüğünde bir azalmanın olacağı daha önceden raporlanmıştır fakat bu araştırma göstermektedir ki PAN kullanılması durumunda bu bilgi sadece belli bir kritik konsantrasyon (%20,5) ve viskozite değerine kadar geçerlidir. Dökme solüsyonundaki PAN oranı %20,5 olana kadar artan konsantrasyon (ve buna bağlı olarak viskozite) diğer durumlarda olduğu gibi por büyüklüğünde bir azalmaya neden olur. Konsantrasyonun ötesinde viskozite de oldukça yükseldiği gözlenmiş ve buna bağlı olarak jelasyon prosesinin yavaşlayabileceği araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır.



Şekil 2.14 : Çeşitli polimer konsantrasyonu ve solvent çeşitleriyle hazırlanan PAN membranların protein tutunum kabiliyetleri. (▪) PAN_{15}; (●) $PAN_{18.5}$; (▫)$PAN_{20.5}$; (○)PAN_{23} (Kharul U. v.d. (2011))



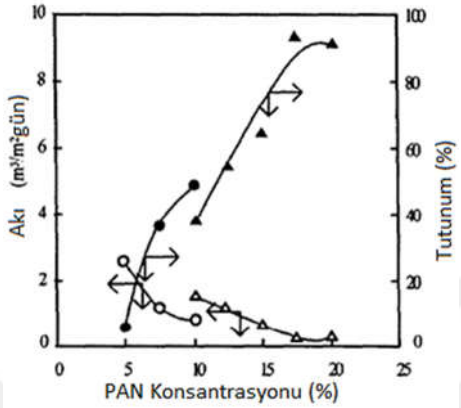
Şekil 2.15 : PAN konsantrasyonunun dökme çözeltisi viskozitesine ve su akısına etkisi (1 bar) (Kharul U. v.d. (2011))

Çizelge 2.5 : Farklı PAN konsantrasyonlarıyla hazırlanan membranlar için tutunum ve kabarma noktası analizleri (Kharul v.d., 2011)

Membran Tipi	PAN konsant. (%)	Kabarma Noktası (bar) IPA/hava	En büyük por çapı (nm)	R_{pepsin} (%)	$R_{ovalbumin}$ (%)	R_{BSA} (%)
PAN_{15}	15	1,4	311,2	59	64	98
PAN_{17}	17	2,1	207,4	57	82	96
$PAN_{18,5}$	18,5	2,5	174,2	66	93	95
$PAN_{20,5}$	20,5	6,9	63,1	78	94	97
$PAN_{21,5}$	21,5	5,4	80,7	67	95	98
PAN_{23}	23	3	145,2	71	93	99
PAN_{25}	25	3,8	114,6	63	96	99

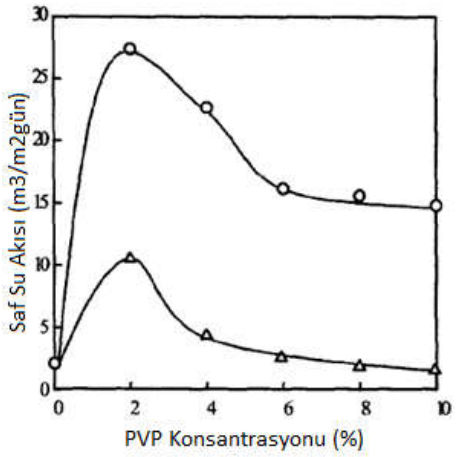
Yanagishita v.d. (2002) tarafından bir başka çalışmada kullanılan PAN polimerlerinin molekül ağırlıklarının membran performansına etkisi ve değişik polimer konsantrasyonlarının membran performansına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 70.000 ve 400.000 Da molekül ağırlığına sahip PAN polimerleri ve çözücü olarak da DMAc kullanılmıştır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da konsantrasyon arttıkça viskozitede artış gerçekleşmiştir. Molekül ağırlığı 400.000 olan PAN için disolüsyon limiti %10'luk konsantrasyon düzeyindeir. Şekil 2.16'da membran performansına dökme çözeltisindeki membran konsantrasyonunun etkisi gösterilmiştir. Burada test solüsyonu olarak ağırlıkça %0,1'lik dekstran (Mw 500.000) çözeltisi kullanılmıştır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da artan PAN konsantrasyonuyla birlikte daha düşük test solüsyonu akısı gözlenmiştir. PAN konsantrasyonu %10 olan membranlardan, mw 70.000 olan PAN ile hazırlanan membranın akısı mw 400.000 olana göre iki kat civarında daha yüksektir. Fakat aynı koşullarda tutunum değeri arasında ciddi bir fark görülmemiştir.

Araştırmacılar tarafından polimer konsantrasyonunun düşük fakat viskozitenin yüksek olmasından dolayı hazırlanan membranın iyi bir yüzey tabakası oluşturmamış olabileceği hususu vurgulanmıştır. Moleküler ağırlık engelleme sınırı parametresi açısından molekül ağırlığı 70.000 olan PAN ile hazırlanan membranlarda daha geniş bir engelleme sınırı aralığı sağlandığından, araştırmaya bu membranlar tercih edilerek devam edilmiştir.



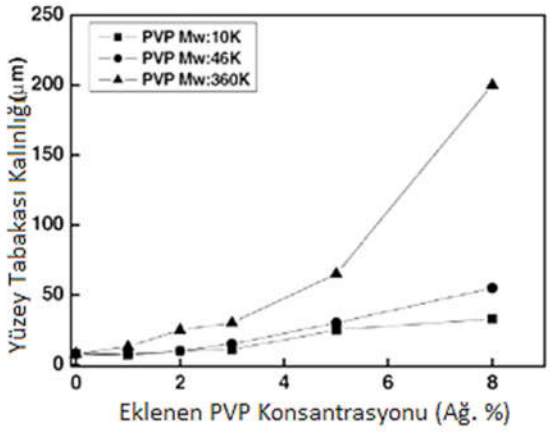
Şekil 2.16 : PAN konsantrasyonunun membran performansına etkisi. ○: PAN molekül ağırlığı 400.000; Δ: PAN molekül ağırlığı 70.000; Uygulanan basınç: 0,05 MPa; test solüsyonu: ağırlıkça %0,1'lik 500.000 molekül ağırlığına sahip dextran çözeltisi. (Yanagishita v.d., 2002)

Nouzaki v.d. (2002) yaptıkları çalışmada daha yüksek bir akı elde edebilmek için suda çözülebilen bir malzeme olan PVP'yi (polivinilpirolidon) farklı konsantrasyonlarda denemişlerdir. Bunun için mw 70.000 olan PAN sabit %10 konsantrasyonunda ve iki farklı molekül ağırlığındaki PVP (mw 40.000 Da ve mw 630.000 Da) farklı konsantrasyonlarda uygulanmıştır. Neticeler Şekil 2.23'da gösterilmiş olup buradan da görüleceği üzere, %2'lik konsantrasyonda mw 40.000 olan PVP ile hazırlanan membran aynı konsantrasyonda mw 630.000 olan PVP ile hazırlanana göre 13 kat daha fazla akı sağlamıştır. Bunun dışında %2'den daha yüksek PVP konsantrasyonlarında akı değerleri azalmıştır. Bu durum Şekil 2.17'da gösterilmiştir (Nouzaki, 2002).



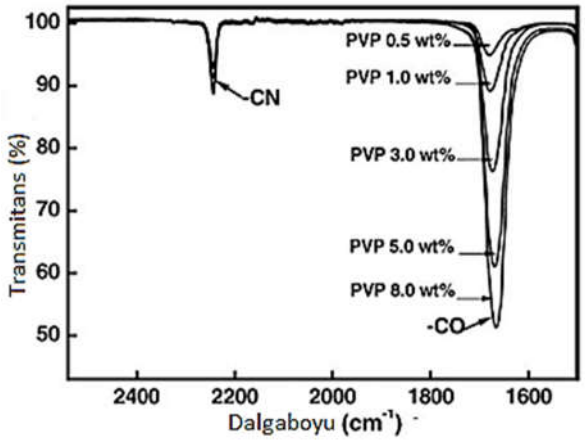
Şekil 2.17 : PVP konsantrasyonunun saf su akımına etkisi. (Uygulanan basıç: 0,05 Mpa. Dökme çözeltisi: %10'luk PAN70.000 ve solvent: DMAc. ○:PVP MW 40.000 ; Δ:PVP MW630.000). (Nouzaki v.d., 2002)

Daha önceden de yapılan çalışmalara bakıldığında PVP ilavesiyle birlikte membranın hidrofilisitesinin arttığı, rejection ve kirlenme gibi performans parametreleri açısından membranda iyileşme sağlanabileceği vurgulanmıştır. Membran yüzey katmanının ve makrovoidlerin yapısı ilave edilen PVPlerin molekül ağırlığından doğrudan etkilenmektedir. düşük molekül ağırlıklı PVP, membranın yavaşça temizlenmesi sırasında olduğu gibi, membranın oluşumu sırasında solventin yıkanması işleminde hızlıca suya geçmektedir. Buradan, yüzey tabakanın kalınlığı ve parmaksı yapıdaki makrovoidlerin oluşumu katkı maddesi PVP'nin çözünürlüğü ile ilişkilidir. Hazırlanan membranlarda molekül ağırlığı açısından ne kadar PVP'nin membranda kaldığını bilmek oldukça önemlidir. Eklenen membran türü ve miktarına bağlı yüzey tabakası kalınlığını gösteren grafik Şekil 2.18'da sunulmuştur (Jung, 2004).



Şekil 2.18 : Eklenen PVP konsantrasyonlarına bağlı olarak membran yüzey kalınlığı (R. Jung v.d., 2004)

PAN ve PVP'nin nitril gerilim bandı (2240 cm^{-1}) ve PVP ilavesinden mütevellit karbonil bandı (1640 cm^{-1}) karakteristik fonksiyonel gruplarına sahip olmasından dolayı IR spektrum analizleri yapılmıştır. Şekil 2.25'de görülebileceği üzere membrandaki kalıntı PVP (360K) iki belirgin bant ile karakterize olmuştur. Membrana ilave edilen PVP konsantrasyonu arttıkça, hazırlanan membrandaki karbonil bandının pik alanı; hazırlanan membranda kalan PVP dolayısıyla artmaktadır. Mesela, ağırlıkça %8 PVP eklendiğinde, yüksek molekül ağırlıklı PVP (360K) bütün katı içerisinde %26 mol orana sahiptir ve hazırlanan membranda PVP oranı %12,8 mol civarındadır, yani hemen hemen PVP'nin %50'si suya geçmiştir. Orta büyüklükteki molekül ağırlıktaki PVP (46K) ile hazırlanan membranlarda, polimer çözeltisi filmi %74 mol PVP içermekte olup hazırlanan membranda sadece %1,53 mol oranında PVP kalmıştır. Başka bir deyişle membran çözeltisindeki PVP'nin %98'i membran döküldükten sonra non-solvent koagülasyon banyosuna geçmiştir. Aynı şekilde PVP'nin suya geçişi hadisesi küçük molekül ağırlıklı PVP (10K) ile hazırlanan membranlarda daha bariz bir şekilde gerçekleşmektedir ki; başlangıçta dökme çözeltisindeki PVP oranı %93 mol iken, nihai membranda % 0,33 mol civarındadır ve PVP'nin %99,6 mol kadarı suya geçmiştir. Buradan yola çıkarak molekül ağırlığı arttıkça hazırlanan membrandaki suya geçmeyen PVP oranının arttığı söylenebilir. Ayrıca özelikle yüksek molekül ağırlıklarında kalıntı PVP membran por odacıkları içerisinde ve PAN matriksinde görülebilmektedir. Çizelge 2.6'da farklı membran türlerinde kalıntı PVP oranları gösterilmiştir (Jung, 2004).

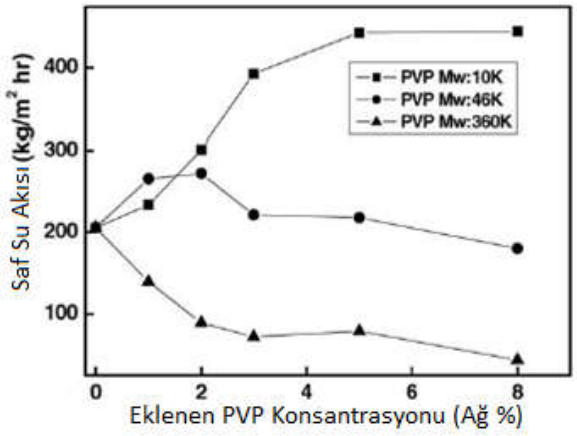


Şekil 2.19 : Farklı konsantrasyonlarda PVP(360K) ile hazırlanan PAN membranların FTIR spektrumları (R. Jung v.d., 2004).

Çizelge 2.6 : Farklı molekül ağırlıkta ve farklı konsantrasyonlarda PVP ile hazırlanan membranların su akısı, kalıntı PVP miktarı, molekül ağırlık engelleme sınır değerleri (%12 PAN membranı) (R. Jung v.d., 2004)

Eklenen PVPlerin Kons. (Ağırlıkça %)	PVP Mw: 10K			PVP Mw: 46K			PVP Mw: 360K		
	Su Akısı ($kg/m^2.h$)	MWCO (Da)	Kalıntı PVP (% mol)	Su Akısı ($kg/m^2.h$)	MWCO (Da)	Kalıntı PVP (% mol)	Su Akısı ($kg/m^2.h$)	MWCO (Da)	Kalıntı PVP (% mol)
0	205	160	-	205	160	-	205	160	-
1	234	139	0,067	266	172	0,70	139	150	6,61
2	301	137	0,183	273	142	1,01	89	60	9,98
3	392	114	0,232	221	90	1,08	72	31	10,1
4	443	262	0,285	218	70	1,29	79	24	12,6
5	444	418	0,33	180	65	1,53	44	4,2	12,8

Membran morfolojisinin, yüzey tabakası kalınlığı ve makrovoidlerin ne ölçüde önemli olduğu B. Jun vd (2004) tarafından incelenmiştir ve membran filtrasyonunda yüzey tabakası kalınlığının önemi vurgulanmıştır. Yüzey tabakasının kalınlığı arttıkça su akısı ciddi oranda azalmaktadır. Su akısı yüzey tabakası kalınlığıyla ilişkili olmakla birlikte, alt tabakanın parmaksı yapısıyla, açık ve kapalı çapraz bağlı porların yapısıyla da ilişkilidir. Şekil 2.20'de farklı konsantrasyonlarda ve molekül ağırlıklarda PVP ile hazırlanan membranların su akısını gösteren grafik yer almaktadır (R. Jung, 2004).



Şekil 2.20 : Farklı konsantrasyon ve molekül ağırlıktaki PVP ilavesiyle hazırlanan membranların akı değişimleri (Jung, 2004)

2.6.2 Polivinilidenflorid (PVDF) Membranlar

Son yıllarda poly(vinylidene fluoride) (PVDF) en popüler membran materiyal haline gelmiştir. Polysulfone (PS), Polietersulfone (PES) ve polyimide (PI) gibi diğer materyaller PVDF'e göre nispeten daha hidrofobiktir. Polimerlerin hidrofobisitesi yüzey gerilimlerine bağlıdır ve kullanılan membran materiyaller için yüzey gerilimleri Çizelge 2.7'de sıralanmıştır (Liu ve diğ. 2011, Nohmi ve diğ., 1983).

Çizelge 2.7 : Polimerik membran üretiminde kullanılan polimerlerin yüzey gerilimleri. (Liu ve diğ. 2011, Nohmi ve diğ., 1983).

Polimer	Kritik yüzey gerilimi (dynes/cm)
Poliakrilonitril (PAN)	44
Polisülfon (PS)	41
Polifenil oksid (PPO)	41
Polietilen (PE)	31
Polipropilen (PP)	29
Polivinildenflorid (PVDF)	25-28,5
Polifloroetilen (PEE)	22
Politetrafloroetilen (PTFE)	18,5
Floruneted etilen propilen (FEP)	16
Etilentetrafloroetilen (ETFE)	17

PP ve PTFE gibi yüksek performanslı polimerlerin solvent içerisinde çözünmemesi ve faz ayrımının sınırlı olmasından dolayı membran distilsyon ve membran kondaktörler için en iyi seçeneğin PVDF olduğu görülmüştür (Bottino, 2005). Çünkü PVDF kolayca organik solventler içerisinde çözünebilir ve poroz PVDF membranlar faz ayrım metodu ile üretilebilir. Bununla birlikte iyi derecede termal stabilitelerinden dolayı PVDF membranlar birçok endüstriyel uygulama için kullanılmaktadırlar (Liu, 2011). PVDF aynı zamanda diğer membran materyalleri içerisinde yüksek mekanik dayanım ve mükemmel düzeydeki kimyasal direnç göstermesinden dolayı atıksu arıtımında en çok tercih edilen membran materyalidir.

PVDF membranlar işk kez 1980'li yılların başında üretilmeye başlandı. Başlarda faz ayrımıda dahil olmak üzere sintering, track etch gibi yöntemler kullanılmasına rağmen çoğu ticari PVDF membran günümüzde faz ayrım metodu (phase inversion) ile üretilmektedir (Munari, 1983 ve Bottino, 2001). Bu yöntemin basit oluşu, esnek üretim hattının oluşturulabilmesi ve düşük maliyetinden dolayı ticari firmalar tarafından tercih edilmektedir (Kesting, 1985 ve Mulder, 1996).

Faz dönüşümü metodu ile membran üretiminde; solventler nihai membran özelliklerini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Polimer molekülleri iyi bir solvent içerisinde kolayca dağıldıkları için homojen polimer çözeltisi oluşturmak mümkündür. Ancak zayıf solventlerde agregasyon problemi meydana gelerek kaliteli döküm çözeltisi elde edilememektedir. PVDF membranların yapımında kullanılan en uygun solventler Çizelge. 2.8'de verilmiştir.

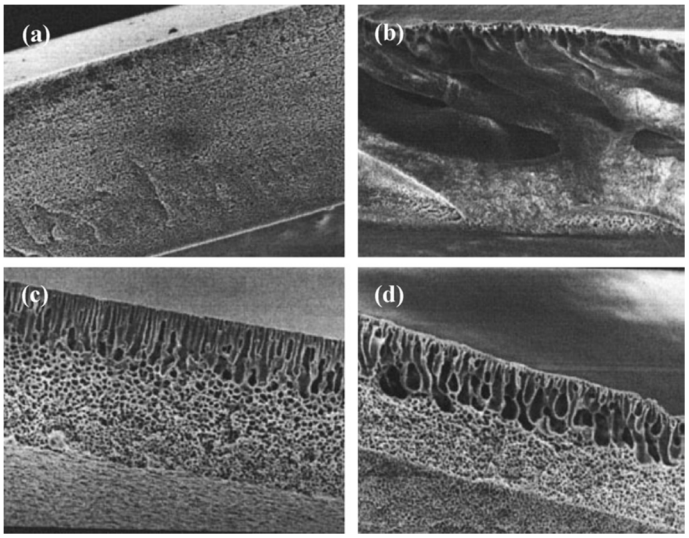
Çizelge 2.8 : PVDF için kullanılabilecek en uygun solventler ve özellikleri (Liu ve diğ, 2011).

Solvents	Dispersion parametreler ($MPa^{1/2}$)	Polar parametre ($MPa^{1/2}$)	Hidrojen bağ parametresi ($MPa^{1/2}$)	Toplam çözünürlük ($MPa^{1/2}$)	Kaynama Noktası (^oC)
N,N-Dimetilacetamit (DMAc)	16,8	11,5	10,2	22,7	165,0
N,N-Dimetilformamid (DMF)	17,4	13,7	11,3	24,8	153,0
Dimetilsulfoksit (DMSO)	18,4	16,4	10,2	26,7	189,0
Hegzametil fosforamid) (HMPA)	18,4	8,6	11,3	23,2	232,5
N-Metil-2-prolidon (NMP)	18,0	12,3	7,2	22,9	202,0
Trietil fosfat (TEP)	16,8	8,2	11,1	21,7	215,2
Trimetil fosfat (TMP)	16,8	11,5	9,2	22,3	197,2

PVDF membranların üretilmesinde üretim parametreleri membranların nihai morfolojisini ve performansını etkilemektedir. Aşağıda üretimi etkileyen parametreler ve her bir parametrenin membran performans ve morfolojisine olan etkisi detaylandırılmıştır.

Çözünürlük katsayıları göz önünde bulundurularak literatürde yapılan araştırmalar göstermiştir ki DMAc, DMF, NMP, DMSO yüksek kaynama noktaına sahip güçlü solventlerdir. Aseton, tetrahidrofuran düşük kaynama noktalı solvent olarak PVDF membran üretiminde kullanılmaktadır (Uradami, 1981; Munari, 1983, Battino, 1991; Bottino 1988).

Yeow ve diğ. yaptığı çalışmada farklı solventler kullanılarak üretilen düz plaka PVDF membranlarda farklı morfolojiye sahip membranlar üretilmiştir (Yeow, 2004). Şekil 2.21'de farklı solventlerle üretilmiş membranların SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 2.21'de verilen membranların morfolojilerine göre solvent olarak tetraetilfosfat (TEP) kullanıldığında membran morfolojisinde üniform süngerimsi morfojik yapı gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucuna göre koagülasyon banyosunda kullanılan su ile TEP arasındaki ilişkinin diğer solventlere göre daha zayıf olduğu buda faz dönüşümünü yavaşlatarak süngerimsi yapının oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.21 : Farklı solventler ile üretilmiş PVDF membranların morfolojik görüntüsü a) TEP; b) NMP; c) DMF ve d) DMAc.

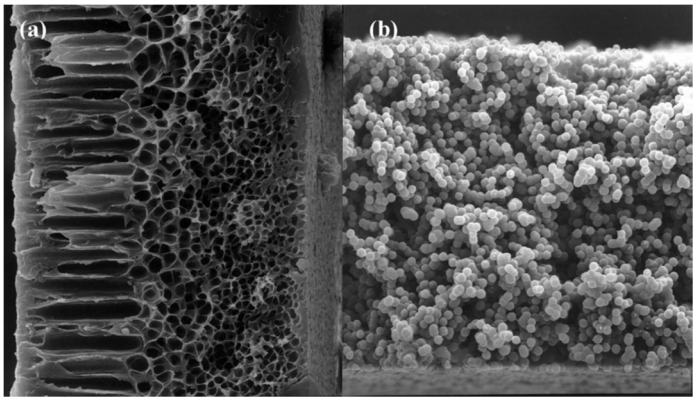
Li'nin yaptığı araştırmada ise TMP-DMAc ve TEP-DMAc solvent olarak kullanılmıştır (Li, 2010). Bu çalışmanın sonucuna göre güçlü solventler kullanıldıklarında faz dönüşüm hızı artmakta ve daha az membran büzüşmektedir. Sonuç olarak daha yüksek akılı membranlar elde edilebilir. Yavaş sistemlerde ise daha yüksek tutma verimi ve mekanik dayanım gözlemlenmiştir.

Munari ve diğ. yaptığı araştırmada farklı buharlaşma zamanlarının çeşitli solventlerden üretilmiş PVDF membranların üzerine etkisi incelenmiştir (Munari, 1983). DMF ve NMP yüksek kaynama noktalı solvent THF ve aseton ise düşük kaynama noktalı solvent olarak kullanılmıştır. Çalışmada buharlaşma zamanı ile ternary sistemler ile elde edilen membranların mekanik özelliklerinin değiştirilebildiği görülmüştür.

Koagülasyon ortamı nihai membran özelliklerini belirleyen anahtar noktalardan biridir. Su iyi bilinen ve en güçlü non-solventtir. Bu yüzden suyun koagülasyon banyosu içerisinde ki varlığı hızlı sıvı-sıvı karışım prosesini meydana getirir. Sonuç olarak, asitmetrik yapıda parmak tipi boşlukların oluştuğu bir morfoloji elde edilir. Koagülasyon banyosu içerisine solvent eklendiğinde ise geciktirilmiş sıvı-sıvı karışımı prosesi devreye girer. Oluşan membran ise süngerimsi yapılı kısmet simetrik yapıdaki membranlardır (Kesting,1985).

Literatürde yapılan birkaç çalışmada koagülasyon banyosu olarak 1-octanol kullanılmıştır (Cheng, 1999; Young, 1999). Şekil 2.22'de de görüldüğü üzere farklı membran yapıları elde edilmiştir. Koagülasyon banyosu su olduğunda asimetrik yapılı yoğun aktif tabakalı ve parmak tipi boşlukların olduğu membran ekde edilmiştir. Ancak 1-octanol'un kullanıldığı koagülasyon

banyosunda üretilen membranlar aynı çaplı dairesel partiküllerden oluşan bir morfoloji elde edilmiştir (Young ve diğ., 1999).



Şekil 2.22 : PVDF membranların morfolojik görüntüsü a) Koagülasyon banyosu olarak su ve b) Koagülasyon banyosu olarak 1-octanol (Young ve diğ., 1999).

Çöktürme sıcaklığı PVDF membranların nihai membran morfolojisini ve performansını etkileyen en faktörlerden biridir. Yüksek sıcaklık parmaksı boşlukların oluşmasına neden olur. Ancak düşük sıcaklık süngerimsi yapının meydana gelmesine neden olur. Cheng koagülasyon banyosu sıcaklığının PVDF membranların morfolojisi üzerine etkisini incelemiştir (Cheng, 1999). Koagülasyon banyosu sıcaklığı 25 ^{o}C'den 65 ^{o}C'ye kadar değiştirilerek küresel kristallerden oluşan simetrik yapıda ki membranlardan asimetrik yapıda yoğun aktif yüzeye sahip membranlar üretilmiştir.

Membran döküm solüsyonuna non-solvent eklentisi membran morfolojisini geliştirmek için kullanılan metotlardan biridir. Çözelti içerisine yapılan eklenti gözenek oluşturucu olarak, solüsyon viskozitesini artırmak ve faz dönüşüm prosesini hızlandırmak için kullanılabilir

Polivinilprolidon (PVP) polimerik eklentiler içerisinde en popüler olanıdır. PVP hidrofilik özelliği sayesinde poroz membranların üretilmesine olanak sağlar ve sıvı-sıvı karışım prosesini tetikler. PVP hidrofilikliğinden dolayı koagülasyon banyosu içerisindeki non-solvent polimer çözeltisi içerise doğru akar ve parmaksı yapıdaki boşlukları oluşturur (Liu, 2011). Etkili poroziteyi artırarak membran akısının artmasına neden olur.

Wang ve diğ tarafından farklı moleküler ağırlığa sahip PVP kullanımının PVDF membran üzerinde ki etkisi incelenmiştir. Düşük moleküler ağırlıklı PVP (Mw: 10.000) membran üretiminde yüksek flux ve iyi düzeyde madde tutunumu sağlamıştır. Ancak yüksek moleküler ağırlığa sahip PVP (Mw: 360.000) kullanıldığında ters etki gözlemlenmiştir. Düşük moleküler ağırlıklı PVP küçük gözeneklerin oluşmasına imkan sağlayarak membran matriksinden kolayca

yıkanabiliyorken yüksek moleküler ağırlığa sahip PVP membran matriksinde haps olarak birbirine bağlantılı bütün boşlukları tıkamaktadır. Bu durum su akısında azalmaya neden olmaktadır. Wang'ın çalışması özetle PVP konsantrasyonundaki artış su akısında azalmaya neden olduğunu ve yüksek madde tutunumu sağladığı görülmüştür.

PVDF'in mükkemmel düzeydeki kimyasal dayanımından dolayı su ve atıksu arıtımında kullanılması en uygun materyaldir. Atıksu arıtımında kullanılan membranları en büyük sınırlayıcı etken tıkanmadır. Özellikle tıkayıcıların kompleksliği tıkayıcı ile membran arasındaki ilişki toplam performansı etkileyen faktörlerdir. Bu açıdan su ve atıksu arıtımında kullanılacak membranların gözenek çapı, gözenek morfolojisi, hidrofilikliği ve zeta potansiyeli gibi parametreler membranın tıkanma potansiyeli için büyük önem taşır.

Literatürde ki birçok araştırma mikrofiltrasyon membranlarının oluşum mekanizmasını incelemesine rağmen derinlemesine bir araştırma için yeterli bilgi bulunmamaktadır. Birçok çalışma membranların anti-tıkanma özelliklerinin geliştirimesi amacı ile gerçekleştirilmiştir.

Wang ve diğ. (2012) MBR prosesinde PVDF membranların kullanılabilmesi için bir çalışma yürütmüştür. Bu amaçla DMAc, TEP, DMSO ve karışık solvent çözeltileri ile membran üretimi gerçekleştirmiş ve nihai performans ve morfolojiyi incelemişlerdir. Deneysel çalışmaların sonucunda farklı solvent sistemleri için yüzey porozitesi, toplam porozite, kalınlık, hidrofiliklik, zeta potansiyeli ve saf su akısı Çizelge 2.9'de verilmiştir.

Çizelge 2.9 : Wang ve diğ.(2012) çalışmasına ait membranların özellikleri.

Solvent içeriği	Yüzey porozitesi (%)	Hacim porozitesi (%)	Kalınlık (μm)	Yüzey temas açısı (o)	Zeta potansiyeli (mV)	SSA ($L/m^2.h.bar$)
DMF	0,23	32,2	34,7	80,1	-55,11	99,6
DMAC	0,17	33,7	50,1	83,8	-56,02	87,7
TEP	0,09	34,4	51,3	87,5	-44,72	89,1
DMSO	1,4	45,8	131,3	81,2	-62,43	272,2
DMF/DMAC	0,75	38,3	59,4	83,5	-58,25	71,3
DMF/TEP	0,03	8,2	32,5	86,1	-59,61	35,2
DMF/DMSO	7,67	50,2	201,8	83,0	-68,05	215,1
DMAC/TEP	0,64	44,2	79,2	84,9	-56,28	89,6
DMAC/DMSO	1,44	48,7	84,4	81,4	-62,23	245,7
TEP/DMSO	1,47	28,6	61,9	83,5	-65,50	102,2

2.6.3 PAN ve PVDF Karışık Membranlar

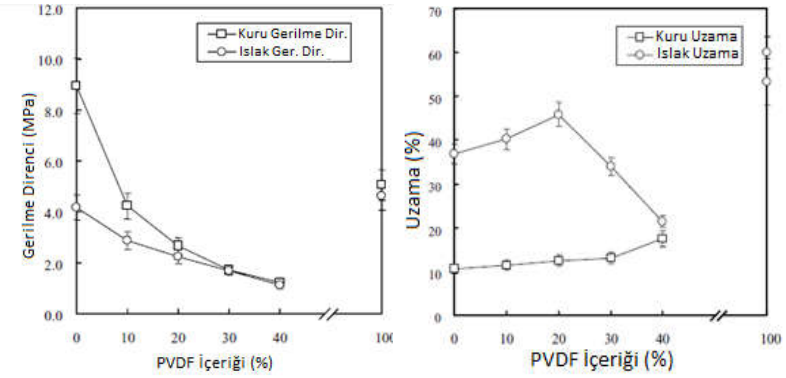
Yang ve Liu (2003) poliakrilonitril ve poliviniliden flörür polimerlerini karıştırarak diyaliz kullanımına yönelik membran üretmişler ve bu membranların performanslarını ve

morfolojilerini incelemişlerdir. PAN ve PVDF polimerini bir arada dimetilformamid (DMF) çözücüsü içerisinde çözmüşler ve daha sonra faz inversiyonu yöntemiyle PAN/PVDF karışım membranlarını üretmişlerdir. Polimer oranını %20 sabit tutarken PVDF/PAN oranını değiştirmişlerdir. İki farklı özellik içeren polimerin karıştırılarak her iki özelliğinin kullanılabileceği malzeme üretimi yeni polimerler geliştirmekten hem daha ucuz hem de daha kolay olduğu için bu yolu seçmişler. Şekil 2.23'de ürettikleri membranların hem yüzey hem de kesit görüntüleri verilmiştir. PVDF konsantrasyonu arttıkça membranın içyapısı daha boşluklu hale gelmiş, parmaksı boşluklar artmıştır. Ek olarak küresel PVDF parçacıkları bu karışım membran yapısı içerisinde görülmüştür. Bu durum membran içerisinde de bir faz ayrımı görüldüğünü göstermektedir. Saf PAN ve saf PVDF membranların yüzeyleri daha pürüzlü çıkmıştır. PVDF içeriği arttıkça por çapıda artmıştır. Membranların yüzey hidrofilisiteleri temas açısı yöntemiyle ölçülmüş ve sonuçları Çizelge 2.10'de verilmiştir. En düşük temas açısı saf PAN membrannda çıkmıştır. En yüksek temas açısı ise PVDF membranında çıkmıştır. Karışım membranları içerisindeki PVDF içeriği arttıkça membranın temas açısıda yükselmiş. PAN membranın yüzey enerjisi 12,65 N/m iken yüzey enerjisi 7,83 N/m olan saf PVDF membranın ilavesi ile yüzey yükü düşmüştür.

Çizelge 2.10 : Su temas açısı (θ)/ Membran adhezyon çalışması ve denge su sabiti (EWC-denge su içeriği) (Yang ve Liu, 2003)

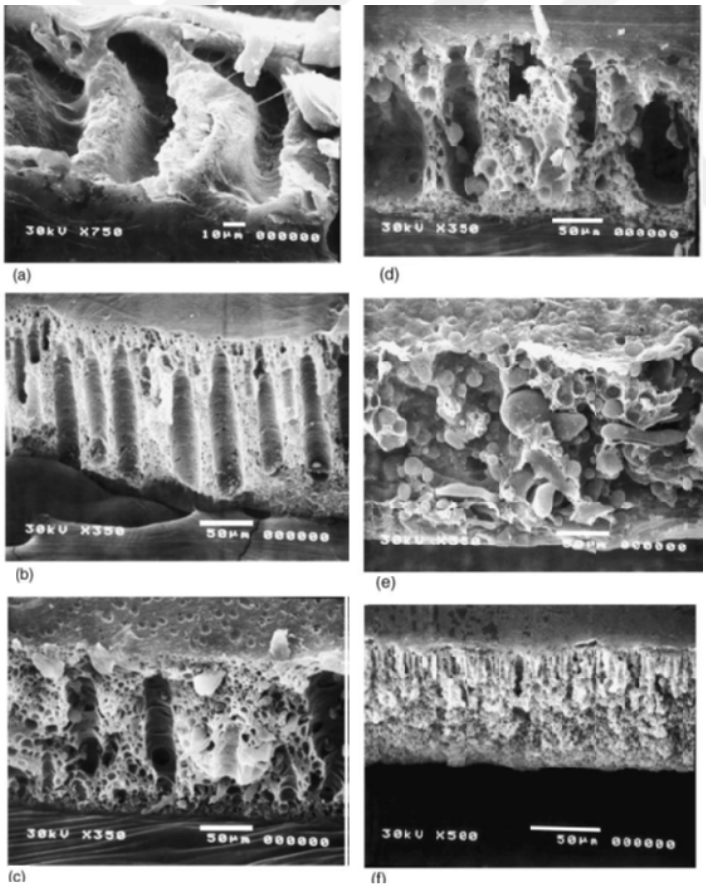
Membran	PAN:PVDF	Temas Açısı (θ)	W_A (mN/m)
PAN	10:0	42.5±0.6	126.5
PAN91	9:1	46.9±2.8	122.5
PAN82	8:2	53.6±0.6	116.0
PAN73	7:3	61.1±0.9	107.9
PAN64	6:4	70.1±1.6	97.6
PVDF	0:10	A- 85.6 ±0.5	78.3

Membranın basınç altında dayanımını ölçebilmek ve mekanik özelliklerini ortaya koyabilmek için kuru ve ıslak membranlarda gerilme direnci ve uzama oranı testi uygulanmıştır. PAN membranın mukavemeti karışım membranların mukavemetine göre daha yüksek çıkmış; PVDF eklentisi artıkça membranların gerilim dayanımı düşmüştür. Karışım membranların gerilim dayanımı daha yüksek çıkmasına karşın uzama oranı daha yüksek çıkmıştır. PVDF eklentisi ile uzama/esneme oranı artmıştır.



Şekil 2.23 : PAN/PVDF membranların gerilme direnci ve uzama katsyaıları (Yang ve Liu, 2003)

Membranların moleküler giderme verimlerini incelediklerinde en iyi giderme oranının saf PAN membranında çıktığı gözlemlenmiştir. Karışım membranlarındaki PVDF oranı arttıkça giderim oranının azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.24 : Membranların kesit görüntüleri: (a)PAN, (b)PAN91, (c)PAN82, (d)PAN73, (e)PAN64, (f)PVDF (Yang ve Liu, 2003)

Xiuli ve diğ. (1998) PAN ve PVDF membranlarını birbirlerine karıştırarak hollow fiber membranı üretmişlerdir. Çözücü olarak dimetilasetamid kullanmışlardır. Kullandıkları

polimerin moleküler ağırlığı 45000 Da iken kullandıkları PVP katkı maddesinin moleküler ağırlığı 30000 Da'dır.

Çözelti teorisine göre polar ilişkisi ve hidrojen bağları olmayan bir sistem için iki polimerin birbirine karışım için uygunluğu çözünürlük parametresi ile açıklanabilir. Çözünürlük parametresi (δ) birbirine yakın olan iki polimer daha homojen çözelti oluşturup daha iyi karışırlar. Aslında $I\delta_a-\delta_bI > 0,5$ ise birbirine tamamen karışan bir çözelti yapmak oldukça zordur. $\Delta(PAN)=14,39$ (Cal/cm^3) iken $\delta(PVDF)= 15,10$ (Cal/cm^3) dir. Bu değerlere bakılırsa bu polimerleri birbirine tamamen karıştırabilmek imkansızdır. Ancak polimerlerin yapısı incelenirse biri kuvvetli polar –CN grubu içerirken diğeri iki F atomuna sahiptir. Ayrıca PVDF içerisindeki dipol ile PAN içerisindeki nitril arasında özel bir ilişki bulunması lazımdır. Bu sebeple uygun bir solvent seçilmelidir. DMAC non-proton olan polar bir solventtir ve polar malzemeler için iyi bir çözücüdür. DMAC içerisindeki –C=O grubu PAN ve PVDF için uygundur ve iyi bir karışım imkanı sunmaktadır. Çizelge 2.11'de bu çalışmada kullanılan karışım oranlarının testleri verilmiştir. Sıcaklık karışım üzerinde oldukça etkilidir. Ayrıca düşük karışım oranlarında başarılı karışım sağlanmıştır.

Çizelge 2.11 : PAN ve PVDF polimerlerinin karıştırılabilirliği (Xiuli, 1998)

Sıcaklık (^OC)	PAN: PVDF				
	9:1	7:3	5:5	3:7	1:9
25	X	X	X	X	O
40	O	X	X	O	O
60	O	O	X	O	
80	O	O	X	O	O

Not: O – karıştırılabilir; X – İki katmana ayrılmış; çözücü: DMAC; katkı maddesi: PEG-60 konsantrasyonu %10; polimer konsantrasyonu: %15

PVDF polimeri ile stabil ve başarılı bir şekilde membran üretimi sağlanırken PAN polimerinin hidrofilik olması sebebiyle problem yaşamışlar. PAN hidrofilik olduğu için faz dönüşümü çok hızlı gerçekleşerek çöktürme banyosunda membran hızlı bir şekilde oluşmaktadır. Yani çökelme hızı çok fazladır. Çökelme hızının fazla olması membranın kontrollü bir şekilde üretimini engellemektedir. Ayrıca membran oluşturulduktan sonra oldukça kırılgan olmaktadır. PAN membran içeriğine az miktarda PVDF kattıklarında çökelme hıznın yavaşladığı, dolayısıyla daha kontrollü bir çökelme ile istedikleri kalitede hollow fiber membranı ürettiklerini belirtmişler. Çizelge 2.12'da akı ve giderim oranı ile ilgili veriler sunulmuştur.

Giderme testleri 2 bar basınç altında %0,1 BSA içeren çözelti ile yapılmıştır. PVDF ilavesi ile membranın akısı artarken giderme oranı kabul edilebilir bir seviyede kalmıştır.

Çizelge 2.12 : PAN/PVDF oranı, katkı maddesi tür ve oranının akı ve giderim oranına etkisi (Xiuli ve diğ. (1998))

Katkı Maddesi	PAN:PVDF					
	Akı (L/m^2sa)			Giderim Oranı (%)		
	10:0	9:1	7:3	10:0	9:1	7:3
PVP (%5)	99.4	287.7	271.6	92.6	88.9	87.2
PEG-600 (%5)	74.5	179.4	164.5	94.6	93.5	88.1
PEG-600 (%10)	73.3	254.8	237.3	94.5	96.6	93.6

Not: Polimer içeriği %15; döndürme sıcaklığı 70^OC

Çizelge 2.13'da ise membranların çekme dayanımı ve uzama miktarları verilmiştir. En yüksek çekme dayanımı PAN membranda gözlemlenirken PVDF ilavesi ile beraber membranların mekanik dayanımı azalmıştır. Saf PVDF membranın mekanik dayanımı ise PAN:PVDF=1:9 membranından daha iyi çıkmıştır. Ancak PVDF ilavesi ile beraber membranların uzama katsayısı yani esnekliği artmıştır. En yüksek esneklik saf PVDF membranında gözlemlenmiştir..

Çizelge 2.13 : Hollow-Fiber membranın mekanik özelliklerine polimer karışımının etkisi (Xiuli, 1998)

Özellik	PAN: PVDF					
	10:0	9:1	7:3	3:7	1:9	0:10
Gerilme Direnci (MPa)	3.1	2.7	2.1	1.1	1.4	2.3
Uzama Oranı (%)	5	19	25	50	83	145

Not: katkı maddesi: %10 PEG-600; test sıcaklığı: oda sıcaklığı; polimer içeriği: %15; üretim sıcaklığı 70 ^oC

2.7 Çeşitli Parametrelerin Membran Morfolojisine Etkileri

2.7.1 Polimer seçimi

İdeal polimer dayanıklı, amorf (kristal yapısı olmayan), kırılgan olmayan, termoplastik yapıda ve cam geçiş ısısı kullanım ısısından 50 ^oC yukarıda olmalıdır

Yüksek moleküler ağırlığa sahip olmalıdır. Enjeksiyon kalıplama için kullanılan ticari polimerlerin molekül ağırlıkları 30000-40000 Dalton arasında değişmektedir. Ancak yüksek molekül ağırlığı çözelti çöktürme polimerlerinde genellikle tercih sebebidir.

Eğer polimer kristal yapıda veya katı cam yapıda ise üretilen membran çok kristalimsi olur ve daha sonraki bükme işlemlerinde kırılabilir.

Ayrıca polimer suda çözünebilen uygun bir çözücüde çözülmelidir. Bu özelliklere uyan polimerler arasında selülozasetat, polisülfon, poly (vinilidin florid), polieterimid ve aromatik polyamid'ler vardır.

Membran üretiminde farklı malzemeler kullanılmaktadır. Çoğunlukla sentetik polimerler tercih edilmekle birlikte, inorganik membranlar olarak isimlendirilen seramik veya mineral membranlar da kullanılabilmektedir. Su ve atıksu arıtımında en çok tercih edilen polimerik membran malzemeleri ve özellikleri şu şekildedir (Nath, 2008):

Selüloz türevleri; Selüloz, membran üretiminde kullanılan en önemli doğal polimerdir. Yüksek yapısal düzeni ve içerdiği hidroksil grupları ile moleküler arasındaki hidrojen bağı, selülozu çözünmeye karşı dayanıklı yapmaktadır. Membran sistemlerinde en çok kullanılan selüloz türleri inorganik (nitrat) ve organik (asetat) esterlerdir. Selüloz nitrat (SN), filtrasyon için üretilen ilk sentetik polimerdir. Selüloz asetat (SA) ise daha düşük maliyeti ile selüloz nitrata alternatif olarak üretilmiştir. Selüloz asetatın en büyük avantajı, istenilen yüksek akılar için farklı gözenek boyutlarında üretilebilmeleridir. Selüloz triasetat (STA) ise asetil içeriği % 42,3'ten büyük olan selüloz türevi bir membrandır. Selülozik membranlar, hidrofilik membranlar olarak bilinmektedirler ve bu özellikle membran kirlenmesi için avantaj sağlamaktadır. Selülozik membranların en büyük dezavantajları ise, çalışma sıcaklık aralığının dar olması (30-400 ^{o}C), düşük pH aralığı (pH 3-6) ve klorlu türlere olan düşük dayanıklılıktır (Nath, 2008).

Aromatik poliamidler; Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen ve organik solventlere karşı yüksek direnç özelliklerine sahip membranlardır. Yapısındaki bir amid (-CONH-) bağı ile karakterize edilirler. Selüloz asetat membranların birçok dezavantajının (pH ve sıcaklıktan etkilenme gibi) üstesinden gelirler, fakat klor türlerine olan dayanıklılıkları selülozik membranlardan daha kötüdür. Çünkü klor, poliamidin aromatik halkalarına zarar vererek membranın geçirgenliği arttırıp seçiciliğini azaltır (Nath, 2008).

Polisülfon; Polisülfon, bisfenol-A ve dikloradifenil sülfonun yoğunlaştırılmış bir ürünüdür. Bu membranlar –SO2 grubu içerirler. Polisülfon ve polietersülfon membranlar, yüksek moleküler ve boyutsal stabiliteye, sert ve dirençli bir yapıya sahiptirler. Geniş bir sıcaklık aralığında çalışmaya uygundur, polisülfon membran 75^0C'ye, polietersülfon membran 125^0C'ye kadar çalıştırılabilirler. Bu membranların pH aralıkları da geniştir, pH 1-10 aralığında kullanılabilirler. Klora dayanıklılığı diğer membranlara göre daha yüksektir. Sülfon grupları elektronların aromatik gruplar içerisinde hapsolmasını sağlar bu da membranların direncini arttırır. İstenilen gözenek boyutunda hazırlanabilir olması ve hem tabaka halinde hem de tübüler olarak kullanımının olması nedeniyle bu membranlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz sistemlerinde sıklıkla tercih edilmektedirler (Nath , 2008).

Polikarbonat: Bu membranlar –OCOO- grubu içerirler. Yapıları genellikle amorftur. İnce kalınlığı (~10 μm) ve yüksek moleküler ağırlığı nedeniyle, diğer membranların hazırlanmasında da kullanılabilirler. Diğer amorf polimerlerden farklı olarak yüksek pürüzsüzlüğe ve esnekliğe sahiptir. Termoplastik yapısı nedeniyle farklı şekil ve tabakalarda hazırlanabilir. Özellikle polietilenglikol ve silikon ile birlikte hemodiyaliz membranların hazırlanmasında kullanılır (Nath , 2008).

Poliakrilonitril (PAN): PAN membranlar metilmetakrilat gibi ko-monomere sahip membranlardır. Genellikle evre dönüşüm yöntemi ile üretilirler ve stabilitesi yüksek membranlardır. Bazı durumlarda kompozit membran üretiminde hidrofilikliği arttırmak amacıyla da kullanılabilirler (Scott, 1999).

2.7.2 Çözücü Tercihi

Genelde en iyi çözücüler dimetill formamid, N-methyl pirolidon and dimetil asetamid gibi aprotik çözücülerdir. Tetrahidrofuran, aseton, dioksan ve etil format gibi düşük çözünürlüklü çözücüler pek tercih edilmez. Membran döküm çözeltisinin konsantrasyonunu arttırmak poroziteyi ve membranın akısını azaltacaktır (So ve diğ. ,1973). UF membranları için tipik konsantrasyonlar ağırlıkça % 15-20 arasında değişmektedir. RO (ters osmoz) ve gaz ayırma membranları için ağırlıkça % 25 civarlarındadır. 60-80 ^{o}C çalışma sıcaklığında, spinning yöntemi ile hollow fiber membranları üretmek için kullanılan çözeltilerde %35 polimer mevcuttur (Baker, 2004).

2.7.3 Döküm çözeltisinin tamamlayıcıları

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

Aseton, tetrahidrofuran veya dioksan gibi düşük çözünürlüklü çözücülerin ilavesi daha yoğun daha su geçirmez bir membran yapısına sebep olmaktadır. Ayrıca polimer konsantrasyonunu 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 membanları 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 anizotropik membranların üretilmesine sebep olur. (Baker, 2004).

2.7.4 Çökelme ortamı

Su hemen hemen her zaman döküm solüsyonunun çöktürülmesi için bir ortamdır. Methanol, izopropanol 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).

3. MATERYAL METOD

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Membranların üretilmesinde ve karakterizasyonunda kullanılan kimyasalların listesi Çizelge 3.1'de verilmiştir. Kimyasallar ticari olarak takdim edildikleri şekilde kullanılmış olup herhangi bir ilave saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Çizelge 3.1 : Deneylerde kullanılan kimyasalların marka ve kodları

Kimyasal adı	Marka
Poliakrilonitril (PAN, Mw= Da)	Aksa
Poliviniliden Florid (PVDF, Mw=320000 Da)	Solvay
Polyvinylpyrrolidone (PVP, Mw=10000 Da)	Sigma-Aldrich
Polyvinylpyrrolidone (PVP, Mw=40000 Da)	Sigma-Aldrich
1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP)	Sigma-Aldrich
Dimetilformamid (DMF)	Sigma-Aldrich
PEG (Mw=4400 Da)	Sigma-Aldrich
PEG (Mw=10000 Da)	Sigma-Aldrich
PEG (Mw=35000 Da)	Sigma-Aldrich
Sodyum Hipoklorid	

3.2 Hazırlanan Membran Tüleri

3.2.1 PAN Membranların Üretilmesi

3.2.1.1 Çöktürme Banyosu Sıcaklığının 25 ^{O}C Olduğu Ortamda Yapılan Üretimler

PAN polimeri kullanılarak yapılan çalışmalarda temel olarak %12, %14 ve %16 olmak üzere 3 temel PAN konsantrasyonu kullanılmıştır. Bu PAN konsantrasyonlarını içeren çözeltilere boşluk ve gözenek oluştursun ve hidrofilikliğe katkısı olsun diye %2, %4 ve %6 oranlarında olmak üzere 10 kDa molekül ağırlıklı PVP10 ve 40 kDa ağırlıklı PVP40 polimerler eklenmiştir. Çözeltilerde solvent olarak dimetil formamid organik çözücüsü kullanılmıştır. Çöktürme banyosunda distile su kullanılırken çöktürme banyosu sıcaklığı 25 °C olarak ayarlanmıştır. Deneylerde gerçekleştirilen üretimlerin listesi aşağıda Çizelge 3.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.2 : 25 °C çöktürme ortamında üretilen PAN membranların listesi

% 12 PAN Oranlı Membranlar	% 14 PAN Oranlı Membranlar	% 14 PAN Oranlı Membranlar
%12 PAN – PVP Katkısız	%14 PAN – PVP Katkısız	%16 PAN – PVP Katkısız
%12 PAN %2 PVP10	%14 PAN %2 PVP10	%16 PAN %2 PVP10
%12 PAN %4 PVP10	%14 PAN %4 PVP10	%16 PAN %4 PVP10
%12 PAN %6 PVP10	%14 PAN %6 PVP10	%16 PAN %6 PVP10
%12 PAN %2 PVP40	%14 PAN %2 PVP40	%16 PAN %2 PVP40
%12 PAN %4 PVP40	%14 PAN %4 PVP40	%16 PAN %4 PVP40
%12 PAN %6 PVP40	%14 PAN %6 PVP40	%16 PAN %6 PVP40

3.2.1.2 Çöktürme Banyosu Sıcaklığının 50 °C Olduğu Ortamda Yapılan Üretimler

Üretilen membranların bir kısmı seçilerek çöktürme banyosunda su sıcaklığının 50 °C durumda denenmiştir. Su sıcaklığının 50 °C olması faz dönüşümü hızını etkilemektedir. Membranların hem daha süngerimsi ve mukavemetli olması hem de yapılarında boşluk oluşturucu olarak kullanılan PVP'lerin daha iyi uzaklaştırılması sağlanabilir. Bu durumların denenmesi için seçilen membranların listesi Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 : 50 °C çöktürme ortamında üretilen PAN membranların listesi

% 14 PAN Oranlı Membranlar (50 °C çöktürme ortamı)
%14 PAN – PVP Katkısız
%14 PAN %2 PVP10
%14 PAN %2 PVP40

3.2.1.3 Seçilen PAN membranların Sodyum Hipoklorit (NaOCl) ile yıkanması

Sodyum Hipoklorit güçlü bir oksidandır. PVP'nin sahip olduğu bağları parçalayarak PVP'nin membran matriksinden uzakşaltırılmasında kullanılmaktadır. PAN polimeri hidrofilik olduğu için PVP gideriminde problemlerle karşılaşıldığı, PVP'nin membran matriksinden yeterince uzaklaştırılamadığı düşünüldü. Bunun için yapılan çalışmalardan bazı membranlar seçilerek 1 gün boyunca 4000 ppm sodyum hipoklorit çözeltisi içerisinde bekletildi. NaOCl ile yıkanmak üzere seçilen membranmların listesi Çizelge 3.4'de verilmiştir. NaOCl'nin membran matriksine zarar verip vermediğini görmek için PVP kullanılmayan saf membranlarda deneylere dahil edilmiştir.

Çizelge 3.4 : NaOCl yıkama uygulanan PAN membranların listesi

% 14 PAN Oranlı Membranlar (50 °C çöktürme ortamı)
%16 PAN – PVP Katkısız
%16 PAN %2 PVP10
%16 PAN %4 PVP10
%16 PAN %6 PVP10
%16 PAN %2 PVP40
%16 PAN %4 PVP40
%16 PAN %6 PVP40

3.2.2 PVDF Membranların Üretilmesi

3.2.2.1 Çöktürme Banyosu Sıcaklığının 25 ^{O}C Olduğu Ortamda Yapılan Üretimler

PVDF polimeri kullanılarak yapılan çalışmalarda temel olarak %14, %16 ve %18 olmak üzere 3 temel PVDF konsantrasyonu kullanılmıştır. Bu PVDF konsantrasyonlarını içeren çözeltilere boşluk ve gözenek oluştursun ve hidrofilikliğe katkısı olsun diye %2, %4 ve %6 oranlarında olmak üzere 10 kDa molekül ağırlıklı PVP10 polimerleri eklenmiştir. Çözeltilerde solvent olarak dimetil formamid organik çözücüsü kullanılmıştır. Çöktürme banyosunda distile su kullanılırken çöktürme banyosu sıcaklığı 25 °C olarak ayarlanmıştır. Deneylerde gerçekleştirilen üretimlerin listesi aşağıda Çizelge 3.5'de sunulmuştur.sunulmuştur.

Çizelge 3.5 : 25 °C çöktürme ortamında üretilen PVDF membranların listesi

%14 PVDF Oranlı	%16 PVDF Oranlı	%16 PVDF Oranlı
%14 PVDF – PVP Katkısız	%16 PVDF – PVP Katkısız	%18 PVDF – PVP Katkısız
%14 PVDF %2 PVP10	%16 PVDF %2 PVP10	%18 PVDF %2 PVP10
%14 PVDF %4 PVP10	%16 PVDF %4 PVP10	%18 PVDF %4 PVP10
%14 PVDF %6 PVP10	%16 PVDF %6 PVP10	%18 PVDF %6 PVP10

3.2.2.2 Çöktürme Banyosu Sıcaklığının 50 $^{\circ}$C Olduğu Ortamda Yapılan Üretimler

Üretilen membranların bir kısmı seçilerek çöktürme banyosunda su sıcaklığının 50 °C durumda denenmiştir. Denenmesi için seçilen membranların listesi Çizelge 3.6'de verilmiştir.

Çizelge 3.6 : 50 °C çöktürme ortamında üretilen PVDF membranların listesi

%16 PVDF (50 °C çöktürme)
%16 PVDF – PVP Katkısız
%16 PVDF %2 PVP10

3.2.3 PAN+PVDF Karışık Membranların Dökülmesi

3.2.3.1 PAN+PVDF Karışık Membranların 25°C Çöktürme Banyosunda Üretilmesi

PAN/PVDF karışık membranların hazırlanmasında solvent olarak DMF kullanılmıştır. %14 ve %16 polimer konsantrasyonları üzerinden, farklı PAN ve PVDF oranları ile membran döküm çözeltileri hazırlanmış ve membranların dökümleri tamamlanmıştır. PAN ve PVDF polimerleri kullanılarak karışık olarak hazırlanan membranlarda kullanılan polimerlerin ve çözücüler içerisindeki oranları detaylı bir şekilde Çizelge 3.7. ve 3.8.'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.7 : PAN+PVDF Karışık Membranların Dökümünde Kullanılan Oranlar

%14 POLİMER ve %86 ÇÖZÜCÜ				
PAN		PVDF		
Polimerler İçindeki Oran	Çözelti İçindeki Oran	Polimerler İçindeki Oran	Çözelti İçindeki Oran	DMF
%50	%8	%50	%8	%84
%60	%9,6	%40	%6,4	%84
%70	%11,2	%30	%4,8	%84
%80	%12,8	%20	%3,2	%84
%90	%14,4	%10	%1,6	%84

Çizelge 3.8 : PAN+PVDF Karışık Membranların Dökümünde Kullanılan Oranlar

%16 POLİMER ve %84 ÇÖZÜCÜ				
PAN		PVDF		
Polimerler İçindeki Oran	Çözelti İçindeki Oran	Polimerler İçindeki Oran	Çözelti İçindeki Oran	DMF
%50	%8	%50	%8	%84
%60	%9,6	%40	%6,4	%84
%70	%11,2	%30	%4,8	%84
%80	%12,8	%20	%3,2	%84
%90	%14,4	%10	%1,6	%84

3.2.3.2 PAN+PVDF Karışık Membranların 50°C Çöktürme Banyosunda Üretilmesi

Çizelge 3.9'da verilen karışımlar ile çöktürme banyosunun 50°C olduğu durumda üretimler gerçekleştirilmiştir. Çöktürme banyosu sıcaklığının öneminden önceki bölümlerde bahsedilmiştir

Çizelge 3.9 : PAN+PVDF karışık membranların 50°C çöktürme banyosunda üretiminde kullanılan oranlar

%14 POLİMER ve %86 ÇÖZÜCÜ				
PAN		PVDF		
Polimerler İçindeki Oran	Çözelti İçindeki Oran	Polimerler İçindeki Oran	Çözelti İçindeki Oran	DMF
%60	%9,6	%40	%6,4	%84
%80	%12,8	%20	%3,2	%84

3.3 Membranların Karakterizasyonu

Üretimi tamamlanan saf ve PVP katkılı membranlar 1 hafta boyunca +4 ºC'de soğuk odada bekletildikten sonra karakterizasyon deneylerine başlanmıştır. Karakterizasyon deneylerinden önce membranların kalınlıkları mikrometre yardımı ile hassas bir şekilde ölçülmüş kalınlığı yaklaşık 200 μm olan membranlar deneylerde kullanılmak üzere seçilmişlerdir.

Karakterizasyon deneylerinde Sterlitech HP4750 marka manyetik karıştırmalı klasik filtrasyon hücresi kullanılarak geçirgenlik, ve membran performansları molekül ağırlıkları belli Polietilenglikol (PEG) çözeltileri kullanlarak belirlenmiştir. Cihazlar kullanılarak yapılan analizler temas açısı, SEM, GPC-HPLC, Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Optik Profilometre, Viskozite ölçümleri olarak belirlenmiştir. Aşağıda tez kapsamından membran karakterizasyonunda yapılmış işlemler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.3.1 Akı ve permeabilite analizleri

Filtrasyon deneylerinde istenilen basınca ayarlanabilen azot gazı kullanılarak Sterlitech HP4750 marka manyetik karıştırmalı klasik filtrasyon hücresi kullanılmıştır. Bu kısımda manyetik karıştırıcı kullanılmasının nedeni membran yüzeyinde membran yüzeyinde çapraz akış yaratmaktır. Kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen özellikleri Çizelge 3.10'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.10 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.

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

Filtrasyon sisteminin deney düzeneğinin hazırlanma aşamaları Şekil 3.2'da detaylı olarak verilmiştir. Filtrasyon hücresinde gerçekleştirilen deneyler ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir.

Şekil 3.1 : Filtrasyon deney düzeneğinin hazırlanma aşamaları

Membranların geçirgenlik değerleri (R) birim zamanda ve birim basınç altında birim membran alanından geçen suyun miktarı olarak tanımlanmaktadır. Membranların geçirgenlik değerleri aşağıda (3.1)'de verilen formülle hesaplanır;

$$R = \frac{J}{\Delta P} \qquad \textbf{(3.1)}$$

Permeabilite formülünde kullanılan semboller:

R: Geçirgenlik (L/m^{2}sa.bar)

J: Akı (L/m^{2}sa)

ΔP: Basınç (bar) olarak tanımlanmıştır.

Geçirgenlik testine başlamadan önce membranların gözeneklerinin açılması amacıyla membranlar akı değerleri sabitlenene Kadar kullanılması planlanan en yüksek basınç 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 altında saf suyun akışı takip edilir. Bu işlem sırasında geçirgenlik değerleri sürekli olarak bilgisayara aktarılmaktadır. Buradaki Microsoft Excel programında hazırlanmış formül vasıtasıyla değerlerin sabit olduğu nokta belirlenir ve membranların büyük çoğunluğunda bu değerlerin sabitlenmesi 1 saat civarındadır. Daha sonra filtrasyon hücresine tekrar saf su doldurulur ve 3 farklı basınç altında 11 dakika süreyle filtrasyon işlemi gerçekleştirilir. Sıkıştırma prosesinde kullanılacak basınçlar üretilen membranın kullanılması planlanan basınçlara göre düzenlenir. Örneğin, üretilen membran maksimum 3 bar basınç altında kullanılacaksa, sıkıştırma testi de 3 bar basınç altında permeabilite sabitlenene kadar devam edilir. Yine Microsoft Excel'de 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 ölçekte dökülen membranların morfolojik olarak homojen yapıda olduğunu kontrol etme açısından her bir numuneden 3 farklı örnek alarak tekrarlanarak bulunmuştur.

3.3.2 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.

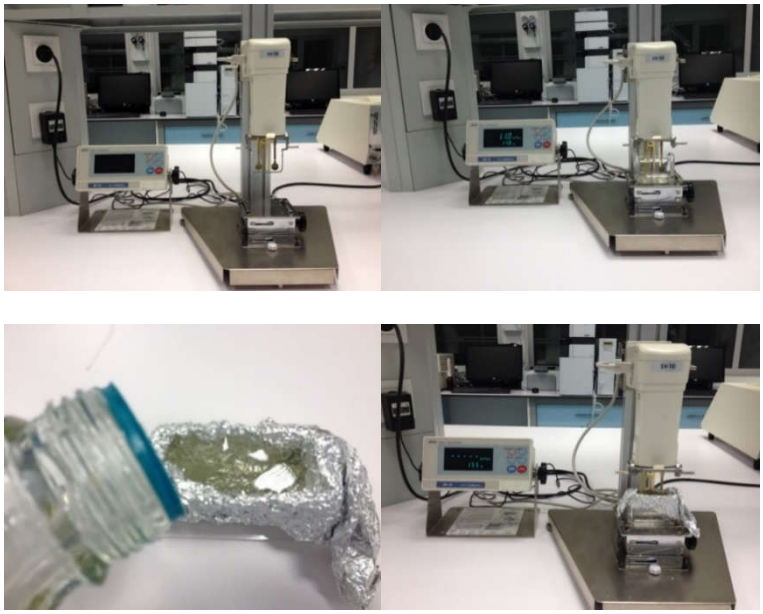
Dökümü yapılan membranların hidrofilik ve hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla KSV Attension marka Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda kullanılan yöntem membran yüzeyine ultra saf su damlatılması yöntemidir. Ölçümlerde kullanılan cihaz ve ölçüme numune hazırlama aşamaları Şekil 3.2'de verilmiştir. Temas açısı ölçümleri ıslak membran yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Cihaz her bir membran numune için

en az 10 ölçüm yapmaktadır. Ölçüm sonucunda cihazdan ortalama standart sapma ve damlatılan numune değerleri alınabilmektedir.

Şekil 3.2 : Temas açısı ölçüm cihazı

3.3.3 Viskozite ölçümleri

Deneyler sırasında hazırlanan polimer çözeltilerinin içerisine eklenen PVP miktarına göre değişimini incelemek amacıyla her polimer çözeltisi için viskozite ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ölçümde AND-Vibrometer marka cihaz kullanılmıştır. Viskozite ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 3.3'de gösterilmektedir. 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.



Şekil 3.3 : Ölçümlerde kullanılan viskozite cihazı ve ölçüm aşamaları

3.3.4 MWCO analizleri

Membranlarda GPC-HPLC analizi performans testinin çok önemli bir parçasıdır. Bu analizin yapılması sırasında daha önceki başlıklarda bahsedilen filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Bu kısımda molekül ağırlığı stok kimyasallardan GPC-HPLC cihazının ölçüm aralığına uygun konsantrasyonda hazırlanmıştır. Stok kimyasalları olarak Polietilenglikol (PEG) 4400, 10000 ve 35000 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 ^{0}C olarak ayarlanmıştır.

3.3.5 DMA ölçümleri

Dinamik Mekanik Analiz (DMA); polimer eriyiklerinin ve katıların fiziksel özelliklerini ölçen, modül ve azalmayı raporlayan test yöntemi ve ilişkili analitik bir alet olup; kuvvet, gerilim, gerinim, frekans ve sıcaklık ölçümlerine programlanabilmektedir. DMA ayrıca; sıcaklık yanıtını alacak şekilde bilgilerin birleştirilmesinde, katı reolojisi ve Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMTA) olarak açıklanabilmektedir. Cihazın teorisi; titreşimli kuvvet (gerilim) uygulayarak titreşimli numune yanıtını kaydetmektedir. Modül; elastik yanıttan hesaplanmaktadır. Numunelerin ölçümünün yapıldığı cihaz SII Nanotechnology DMS6100 (200Hz) markadır. 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. Çünkü cihazın iki çenesi arasındaki mesafe ancak bu ebatlarda ölçüme izin vermektedir. DMA cihazı bilgisayara veri aktaran bir program ile çalışmaktadır. Bu programda ölçüm yapmadan önce numunenin boyutları ve kalınlık değeri girilerek ölçüm yapılır. Ölçümün tamamlandığı nokta numunenin kopma noktasıdır. Ölçüm sonucunda DMA cihazı kopma noktasındaki kuvveti (N/mm^2), deney süresinde ortam ve çene sıcaklığını ve %'ce uzama miktarını vermektedir.

DMA ölçümünde kullanılan cihaz ve numuneyi ölçüme hazırlama aşamaları Şekil 3.4'de gösterilmektedir.

Şekil 3.4 : Ölçümlerde kullanılan DMA cihazı ve numune yerleştirme aşamaları

3.3.6 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. SEM analizi sırasındaki numunelerin hazırlanması aşamaları ve ölçüm sırasındaki aşamalar Şekil 3.5'te gösterilmektedir. 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 karşımı içeren çözeltide yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ardından, numuneler cihaza özel numune hücrelerine yerleştirilerek yüzeyler Au-Pt ile belirli voltaj ve sürede kaplanmıştır. Şekil 3.5' te Au-Pt kaplama cihazı ve SEM cihazı gösterilmiştir.

Şekil 3.5 : Ölçümlerde kullanılan Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri

3.3.7 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-ozmos 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 Helmholz-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.

3.3.8 AFM analizleri

Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. Görüntüleme, iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleştirilir. Değişik amaçlar için farklı iğne uçları kullanılır. Atomik kuvvet mikroskopu üç farklı teknik ile kullanabilmektedir. Bunlar; iğnenin yüzeye temas ettirilerek uygulandığı temas yöntemi, iğnenin yüzeye temas etmediği temassız yöntem ve iğnenin yüzeye vurularak uygulandığı vurma yöntemidir. Örnek yüzeylerinin görüntülenmesi yanı sıra faz, elektrik iletkenlik ve manyetik farklılıklar da saptanabilmektedir.

Membranların yüzey morfolojileri Nanosurf EasyScan2 marka atomik kuvvet mikroskopu ile incelenmiştir.

3.3.9 Porometre analizleri

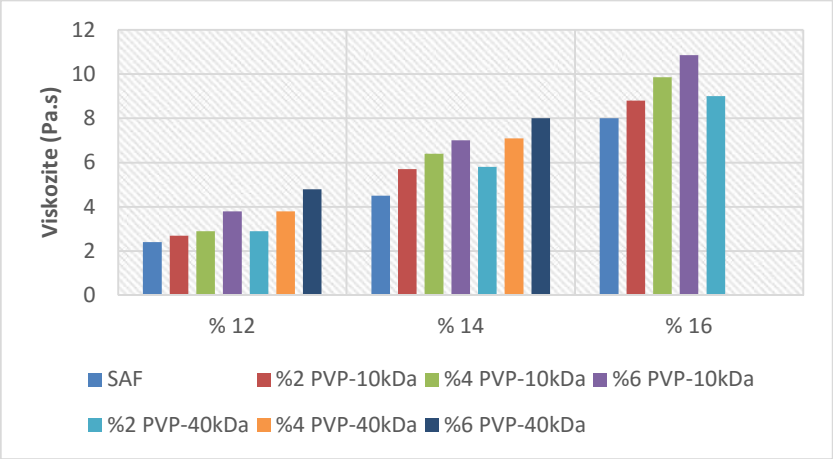
Üretimi yapılan membranların gözenek çaplarının ölçülmesi için porometre ölçümü Quantachrome 3G Porometer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Quantachrome 3G Porometer kılcal akış porometresi aynı zamanda sıvı itme tekniği olarak da bilinen gaz basıncının nemlendirici sıvıyı numunenin gözeneklerinden 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.

4. DENEY SONUÇLARI

4.1 PAN Membranlar

4.1.1 PAN Membran Çözeltilerinin Viskozitesi

PAN membran üretiminde kullanılan çözeltilerin viskoziteleri Şekil 4.1'de verilmiştir. PVP katılmamış çözeltilere bakıldığında polimer konsantrasyonu arttıkça viskozitenin arttığı görülmektedir. Ayrıca membran çözeltisi içerisine PVP ilavesi ile de viskozite artışı görülmüştür. 40000 Da PVP içeren çözeltinin vizkozitesi aynı oranda 10000 Da PVP içerene göre daha yüksektir. Çözelti viskozitesi membranların morfolojisi üzerine belirleyici bir rol oynar. Çözelti viskozitesi faz dönüşümü hızını etkileyerek membranın parmaksı veya süngerimsi yapıda olmasını etkiler.



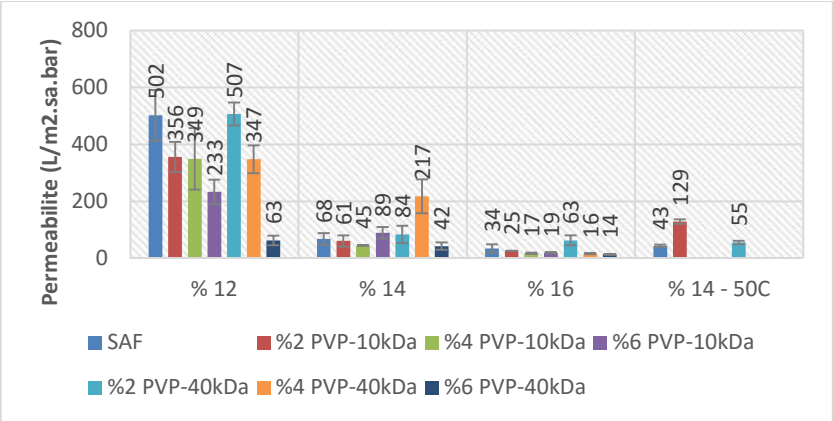
Şekil 4.1 : PAN membranların viskozitesi

4.1.2 PAN Membranların Permeabiliteleri

PAN membranların permeabilite ölçümleri Şekil 4.2 'de verilmiştir. PVP katılmamış membranlara bakıldığında membran çözeltisindeki PAN polimeri oranı arttığında akıda düşmüştür ve en düşük akı değerlerini %16 konsantrasyonda PAN içeren grup göstermiştir. PVP ilavesi membranlarda çok etkin bir permeabilite artışı sağlamamıştır. Hatta bazı membranlarda permeabilitenin azalmasına sebebiyet vermiştir. Özellikle %12 PAN içeren

membran grubunda PVP ilavesi ile permeabilitenin azaldığı gözlemlenmiştir. %14 PAN içeren membran gurubunda ise PVP ilavesi az da olsa permeabilite artışına sebebiyet vermiştir. 10 kDa molekül ağırlıklı PVP ilavesinde belirgin bir değişme gözlemlenmemiştir. Sadece % 6 PVP10 ilavesinde permeabilite 68 l/m^2.sa.bar seviyelerinden 89 l/m^2.sa.bar seviyelerine çıkmıştır. %14 PAN içeren membran grubuna 40 kDa molekül ağırlıklı PVP ilavesinde ise permeabilite daha da belirgin bir şekilde artmış ve özellikle %4 PVP40 ilavesinde yüksek değerlere çıkmıştır. %16 PAN içeren membran grubunda PVP hiçbir permeabilite arttırıcı etki göstermemiş aksine permeabiltenin düşmesine sebebiyet vermiştir. PVP ilavesine rağmen membranlarda permeabilite iyileşmesi olmaması iki durum ile açıklanabilir. PAN hidrofilik bir polimerdir. PVP'de oldukça hidrofilik bir polimerdir ve suda çözünme özelliğine sahiptir. PVP'nin boşluk oluşturucu etkiside buradan gelir. Membran matriksi içerisine katılan PVP su ile çözülerek ortamdan uzaklaştırılır ve membran matriksi içerisinde ekstra boşluklar oluşturulur. Her iki polimerde hidrofilik olduğu için etkileşimde bulunmuş olabilir ve PVP membran matriksinden uzaklaştırılamamış olabilir. Böylece PVP tam aksi bir rol gösterip membran içerisinde por tıkayıcı olarak davranmış olabilir. Bir diğer ihtimal ise PAN içerisinde sıkışan ve uzaklaştırılamayan PVP'ler su ile şişerek membran içerisindeki boşlukları tıkayıcı bir özellik göstermiş olabilir.

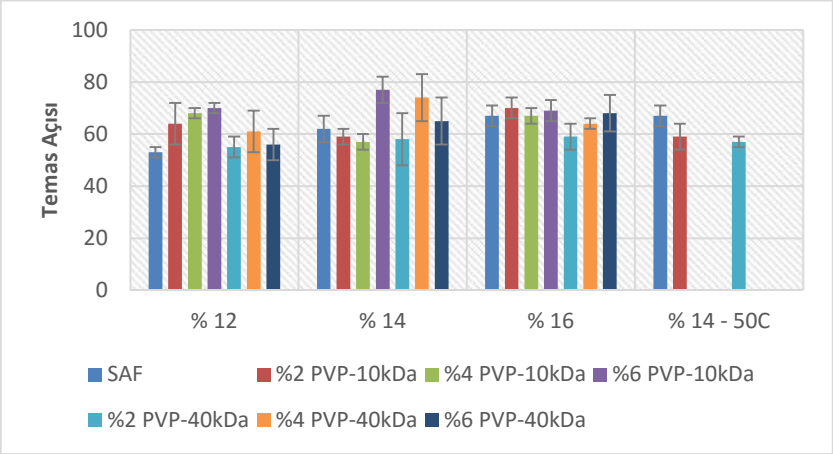
Seçilen bazı membranlar 50°C su içeren çöktürme banyosunda dökülmüşlerdir. Saf membranlar karşılaştırıldığında permeabilitede bir düşme gözlemlenmiştir. Sıcak su içerisinde faz dönüşümü yavaşlayıp daha süngerimsi bir yapı oluşacağından bu düşme normaldir. %2 PVP10 ilavesinde akı artarken %2 PVP40 ilavesinde akı azalmıştır. Sıcak su PVP'nin çözünmesi için daha uygun bir ortam hazırlamaktadır. Özellikle daha düşük molekül ağırlıklı PVP'nin daha iyi giderildiği ve oluşan süngerimsi yapıya rağmen boşluklar açarak daha iyi bir akı sağladığı söylenebilir.



Şekil 4.2 : PAN membranların permeabilite değerleri

4.1.3 PAN Membranların Temas Açısı Ölçümleri

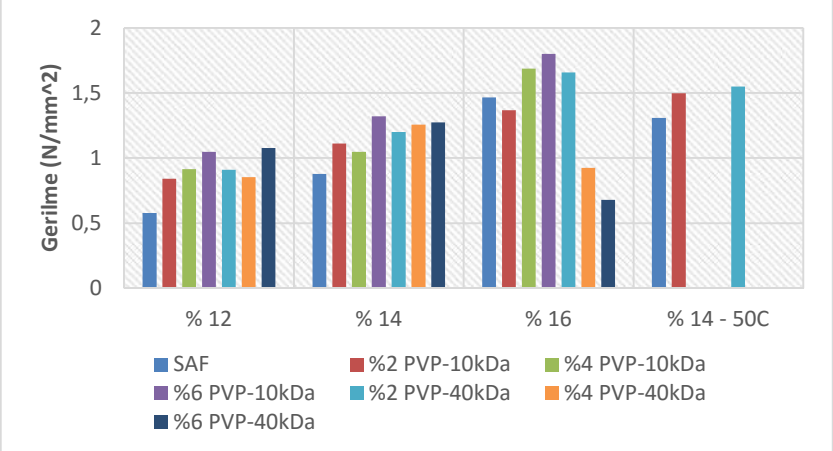
PAN membranın temas açısı ölçümleri Şekil 4.3'de verilmiştir. PAN membranlar zaten hidrofilik yapıdadır. İçerisine PVP ilavesinin hidrofilisiteye majör bir katkısı olmamıştır.



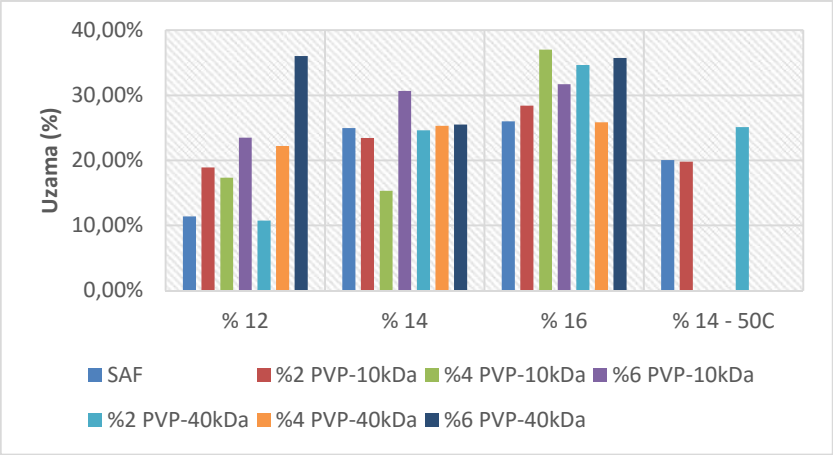
Şekil 4.3 : PAN membranların temas açısı ölçümleri

4.1.4 PAN Membranların DMA Analizleri

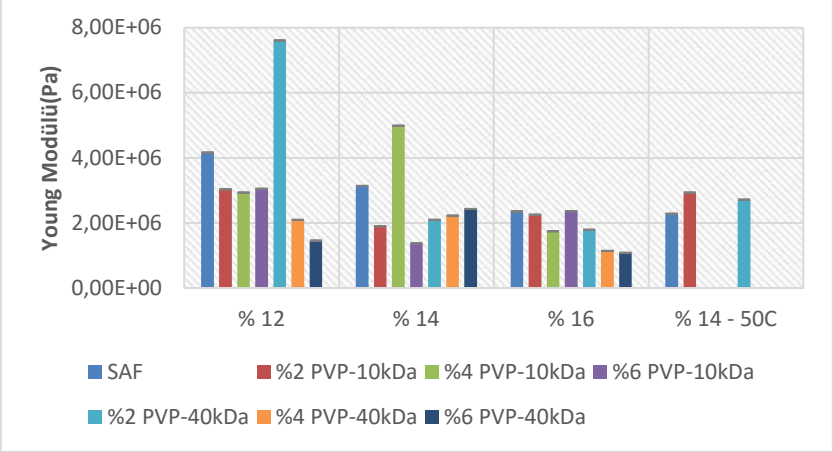
Şekil 4.4.'de PAN membranların normal gerilme değerleri, Şekil 4.5'de birim uzama değerleri, Şekil 4.6.'da Young Modülü değerleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde polimer konsantrasyonunun artması ile beraber Young modülünün azaldığı gözlemlenmektedir. Kopma noktasında uygulanan kuvvet artabilir ancak membran daha çok plastik özellik göstermektedir. Bu elastikiyet özelliğine artan çözelti viskozitesi ile beraber membran matriksinin daha süngerimsi olması dolayısıyla daha çok uzama ve elastiklik göstermesi sebep olabilir.



Şekil 4.4 : PAN Membranlar Normal Gerilme Değerleri (N/mm^2)



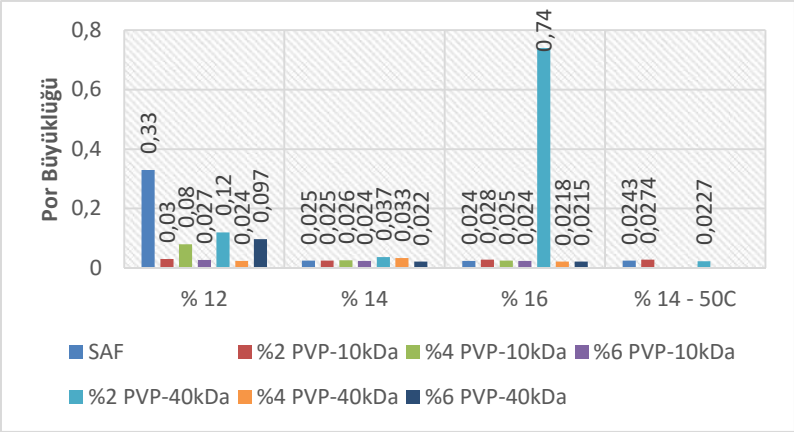
Şekil 4.5 : PAN Membranlar Birim Uzama Değerleri (%)



Şekil 4.6 : PAN Membranlar Young Modülü Değerleri (Pa)

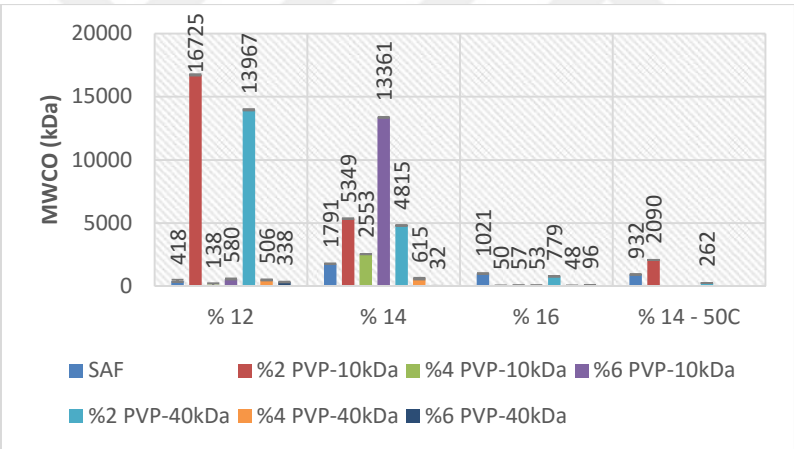
4.1.5 PAN Membranların MWCO ve Por Çapı Analizleri

Üretilen PAN membranların por çapı değerleri grafik halinde Şekil 4.7'de verilmiştir. Üretilmiş olan PAN membranlarının porometre cihazı ile por çapları ölçülmüştür. %14 ve %16 PAN içeren membran grubunda por çapları biraz daha dengeli çıkmıştır. %12 PAN içeren membran grubunda ise por çapları biraz daha dalgalıdır. Saf membranlara bakıldığında artan polimer konsantrasyonu ile por çapı da düşmüştür. Polimer konsantrasyonu arttığı için membran matriksi içerisinde oluşan boşluk miktarının azalması bu duruma sebeptir. %12 PAN membranların sonuçlarının daha büyük ve daha dalgalı olması ise polimer konsantrasyonunun az olmasından dolayı oluşturulan boşlukların üniform dağıtılmasında yaşanan problemler olabilir.



Şekil 4.7 : Üretilen PAN membranların por çapı değerleri

Üretilen PAN membranların MWCO değerleri grafik halinde Şekil 4.8'de verilmiştir. Genel izlenim olarak PAN polimer konsantrasyonunun artması ile beraber MWCO değerleri de düşmüştür. Özellikle %16 PAN içeren membranlar 40000-70000 Da arası MWCO değerine sahip UF membranı özelliği göstermektedirler.

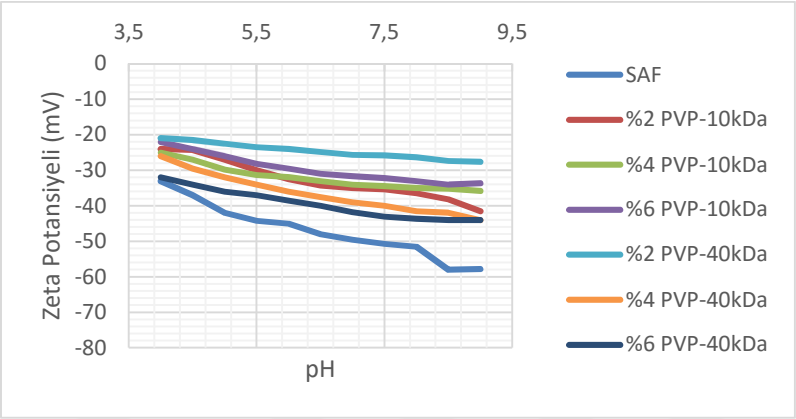


Şekil 4.8 : PAN membranların MWCO (KDa) değerleri

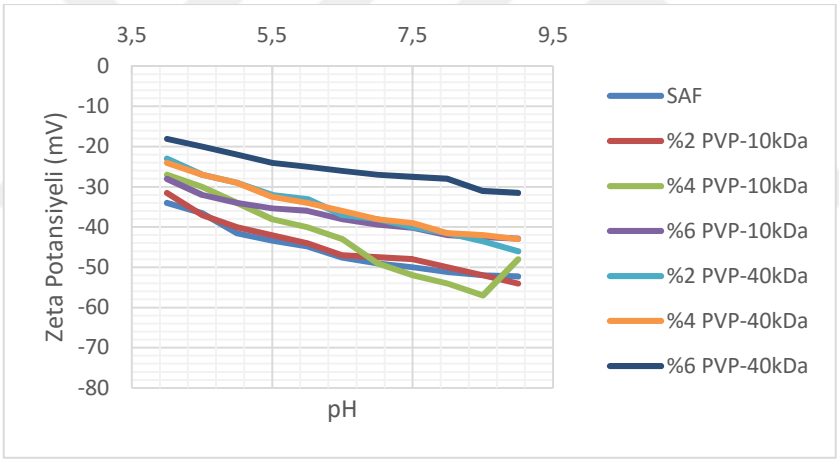
4.1.6 PAN Membranlarda Yüzey Yükü Analizi

%12, %14 ve %16 PAN içeren membranların yüzey yükü analizleri sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11. ile verilmiştir. PAN membranlarda polimer konsantrasyonu arttıkça yüzey yüküde negatif yönde artmıştır. Bu artış organik kirliliğin önlenmesi açısından önemlidir. Çünkü organik maddeler genelde negatif yüklüdür. Membranın da negatif yüklü olması hem membranın organik tıkanmasının azaltılması hem de daha iyi giderim oranı bakımından önem arz etmektedir. PVP ilavesi genel olarak membranlarda yüzey yükünü arttırmıştır yani daha pozitif değerler almasını sağlamıştır. En çok PVP ilavesinin gerçekleştiği durumda en yüksek yüzey yükü görülmüştür. bu organik tıkanma açısından istenen bir durum değildir. Ayrıca

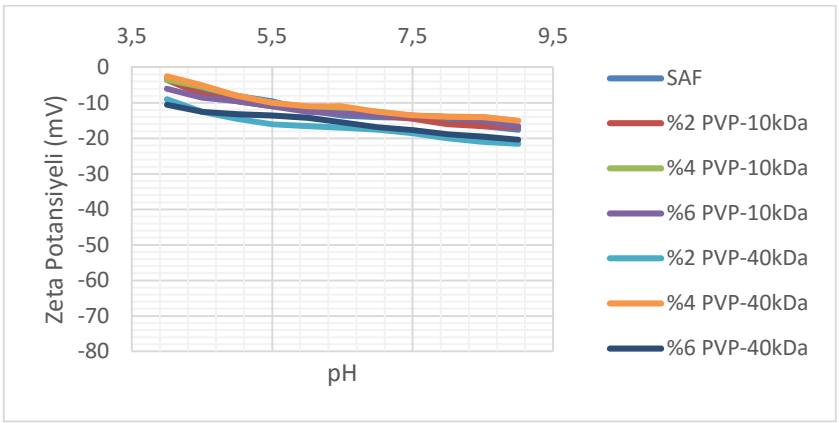
membranların yüzey yükleri belli bir pH aralığında ölçülmüştür. Böylece membranların kullanılacağı prosesteki su pH'sına göre ileride bir seçim yapılabilir. Ortam pH'ı yükseldikçe membranın yüzey yüküde daha negatif değerlere doğru düşmektedir. Bu durum bazik yıkama ile etkin bir organik kirlilik giderimi yapılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.9 : %12 PAN içeren membranların yüzey yükü analiz sonuçları



Şekil 4.10 : %14 PAN içeren membranların yüzey yükü analiz sonuçları



Şekil 4.11 : %16 PAN içeren membranların yüzey yükü analiz sonuçları

4.1.7 PAN Membranların SEM Görüntüleri

4.1.7.1 PAN Membranların Yüzey SEM Görüntüleri

%12 PAN içeren membranların yüzey SEM görüntüleri ekte yer alan Şekil A.1 ile Şekil A.23 arasında verilmiştir. Membranların yüzeylerindeki por dağılımları oldukça üniformdur. Membran yüzeylerinde üretime bağlı defolara rastlanmamaktadır. Membran matriksinde bulunan polimer konsantrasyonunun artmasıyla gözenekliliğin de azaldığı, por çaplarının azaldığı müşahade edilmektedir.

4.1.7.2 PAN Membranların Kesit SEM Görüntüleri

Üretilen PAN membranların kesit SEM görüntüleri Şekil A.24 ile Şekil A.41 arasında verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde iki durum dikkati çekmektedir. Birincisi PAN konsantrasyonu arttıkça membranın daha süngerimsi olması, parmaksı boşlukların ufalması ve yüzeydeki "skin layer" diye tabir edilen asıl seçicilik özelliği gösteren tabakanın kalınlaşmasıdır. Artan polimer konsantrasyonu ve dolayısıyla artan viskozitenin etkisiyle bu durum normaldir. Gözlemlenen bir diğer önemli durum ise artan PVP konsantrasyonunun membranın yine süngerimsiliğini arttırması ve seçici tabakayı kalınlaştırmasıdır. PVP ilavesi ile viskozitede önemli oranda artmaktadır. Viskozitede morfolojiyi etkilemektedir. Membranın daha süngerimsi olması, seçici tabakanın kalın olması membranlarda akının düşmesi ve Young modülü değerinin azalmasının başlıca müsebbibi artan konsantrasyon ve artan viskozitedir. Bir diğer sebep olan etken ise PVP'nin etkin bir biçimde membran matriksinden uzaklaştırılamamasıdır.

4.1.7.3 PAN Membranların AFM Görüntüleri

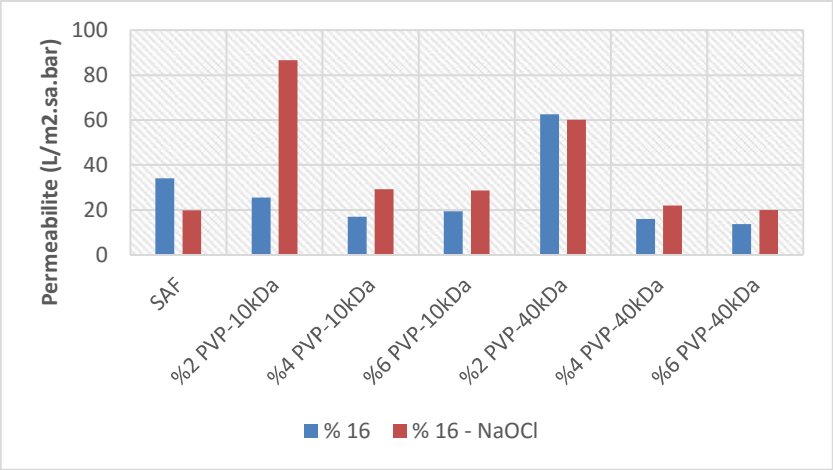
Membranların yüzey morfolojileri atomik kuvvet mikroskopu ile incelenmiş ve sonuç değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yüzey morfolojileri incelemesi 6 µm x 6 µm alanda ve 12 µm x 12 µm alanda yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında yüksek polimer konsantrasyonlarında pürüzlülüğün arttığı söylenebilir. Fakat yine de istatistiksel bir değer ortaya koyacak korelasyon mevcut değildir. Bu nedenle konsantrasyonla yüzey morfolojisi arasında sistemli bir ilişkinin mevcudiyetinden bahsedilemez.PAN membranlara ait AFM görüntüleri Şekil B.1 ile Şekil B.24 arasında verilmiştir.

Çizelge 4.1 : PAN membranların ortalama yüzey pürüzlülükleri

Membran	6 µm x 6 µm alanda pürüzlülük (nm)	12 µm x 12 µm alanda pürüzlülük (nm)
%12 – Saf	27,09	62,34
%12 - %2 PVP 10kDa	13,24	34,18
%12 - %4 PVP 10kDa	71,66	31,75
%12 - %6 PVP 10kDa	28,12	58,13
%12 - %2 PVP 40kDa	24,49	30,69
%12 - %4 PVP 40kDa	29,52	28,16
%12 - %6 PVP 40kDa	18,68	38,86
%14 – Saf	33,89	50,82
%14 - %2 PVP 10kDa	19,61	31,64
%14 - %4 PVP 10kDa	38,44	34,26
%14 - %6 PVP 10kDa	29,87	47,29
%14 - %2 PVP 40kDa	20,49	34,33
%14 - %4 PVP 40kDa	23,00	42,78
%14 - %6 PVP 40kDa	14,09	47,20
%16 – Saf	21,71	31,15
%16 - %2 PVP 10kDa	35,25	55,68
%16 - %4 PVP 10kDa	23,07	65,13
%16 - %6 PVP 10kDa	50,43	166,00
%16 - %2 PVP 40kDa	13,48	27,96
%16 - %4 PVP 40kDa	33,11	119,02
%16 - %6 PVP 40kDa	77,63	61,39
%14 – Saf (50 °C)	22,52	31,96
%14 – %2 PVP 10kDa (50 °C)	12,95	23,66
%14 – %4 PVP 40kDa (50 °C)	14,06	39,21

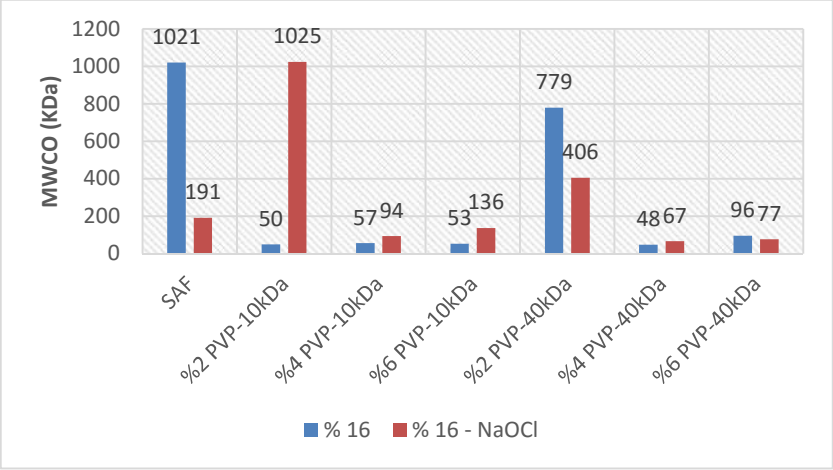
4.1.8 Seçilen Membranların NaOCl ile Yıkanması

İlave edilen PVP konsantrosyonunun tamamının faz inversiyonu sırasında membran matriksinden tamamen uzaklaştırılamadığı SEM görüntülerinden ve akı değerlerinden yola çıkarak düşünüldüğü için, güçlü bir oksidan olan sodyum hipoklorit (NaOCl) ile PVP'nin parçalanarak tamamen uzaklaştırılması düşünülmüştür. Sodyum hipoklorit çözeltisi ile yıkanan membranlara önceki membranlara uygulanan standart analizler uygulanmıştır. Şekil 4.12'deki permabilite sonuçlarına bakıldığında membran matriksinden PVP'lerin uzaklaştırılmasının membran permabilitesine pozitif etkisinin olduğu görülmektedir. Membran matriksi içerisinde açılan ve sayısı artan yeni boşluklarla bu durumun gözlemlenmesi normaldir.

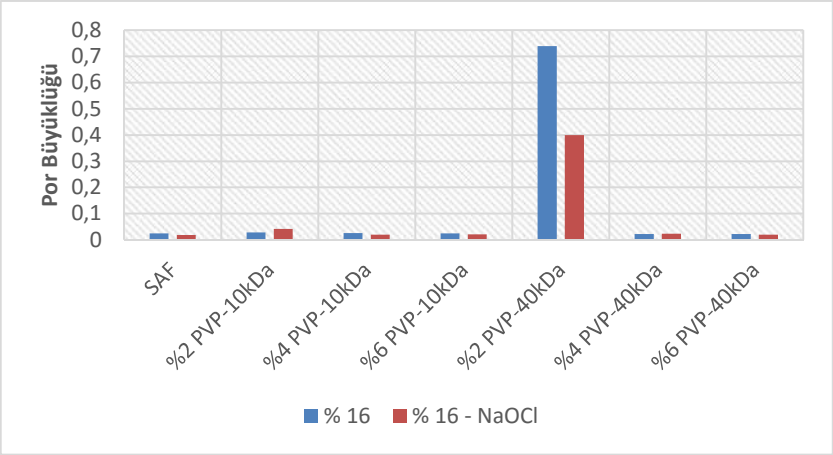


Şekil 4.12 : NaOCl ile yıkanan membranların permabilitelerinin yıkanmayan membranlar ile karşılaştırılması

NaOCl ile yıkama işleminin membranın por yapısına etkisini gözlemlemek amacıyla molekül ağırlık engelleme sınırı ve porometre analizleri yapılmıştır. Faz inversiyonu sonrasında membrane yapısında kalan PVP'nin NaOCl çözeltisinde bekletildiğinde tamamen uzaklaştığı buna bağlı olarak da po büyüklüklerinde bir miktar artış olduğu Şekil 4.14'de sonuçları verilen MWCO analizinden ve Şekil 4.14'da sonuçları verilen porometre analizlerinden de anlaşılmaktadır. Her ikis analizdede bilhassa düşük molekül ağırlıklı PVP'nin kullanıldığı membranlarda por büyüklüklerinde artış gözlenmiştir.

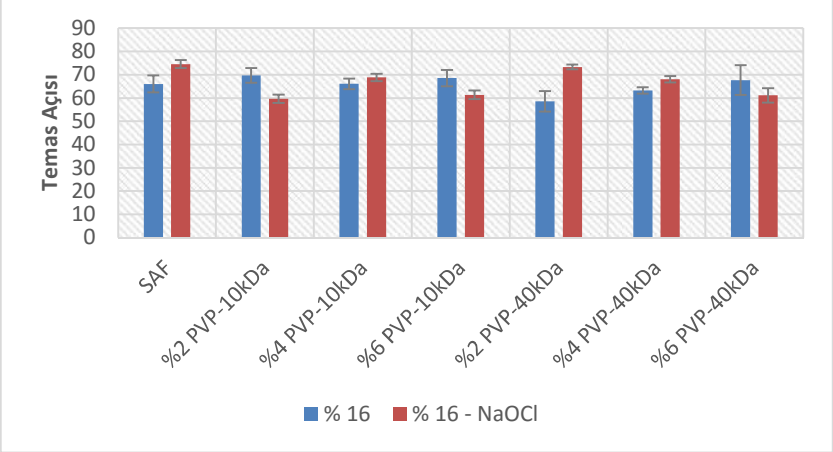


Şekil 4.13 : NaOCl ile yıkanan PAN membranların MWCO değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması



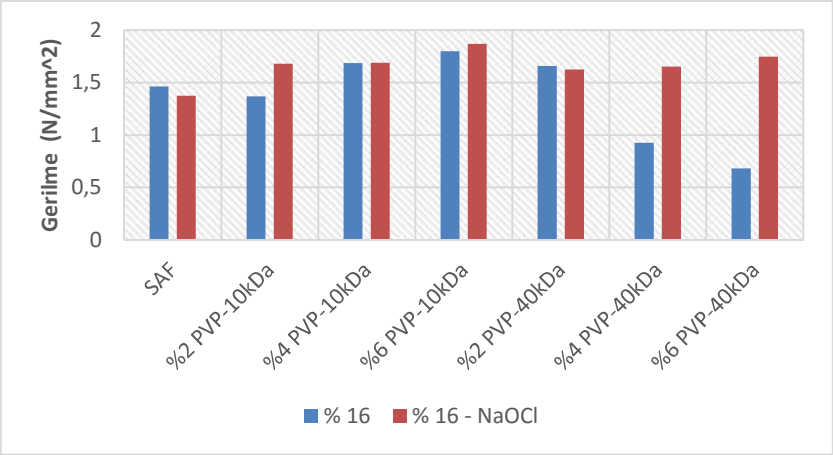
Şekil 4.14 : NaOCl ile yıkanan PAN membranların por çapı değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması

Seçilen PAN membranlar NaOCl ile yıkandıktan sonra temas açılarına da bakılmıştır. Şekil 4.15 'da temas açısı sonuçları verilmiştir. Genel olarak PVP giderildikten sonra temas açısının bir miktar arttığı söylenebilir.

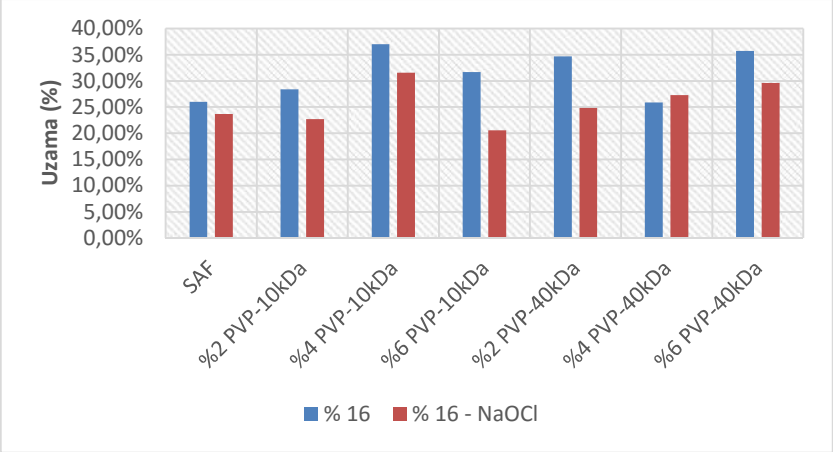


Şekil 4.15 : NaOCl ile yıkanan PAN membranların temas açısı değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması

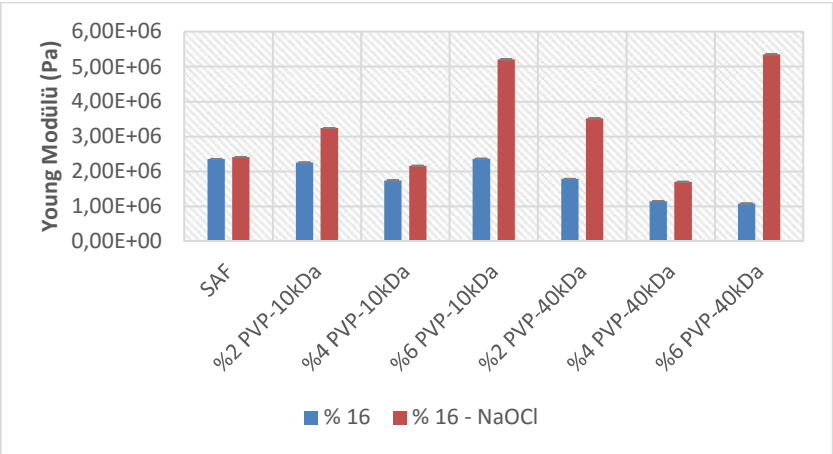
NaOCl ile yıkanan membranların, yıkama yapılmayan membranlara göre mekanik dayanıklılıklarında ne gibi bir değişim olduğunu gözlemlemek üzere DMA analizi neticeleri mukayeseli olarak Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18' de verilmiştir. NaOCl ile işleme tabi tutulan membranların normal gerilme ve birim uzama değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bununla birlikte Young Modülü değerleri yükselmiştir. Bu da membranın NaOCl ile muamalesi neticesinde elastikliğini kaybettiğini göstermektedir.



Şekil 4.16 : NaOCl ile yıkanan PAN membranların normal gerilme değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması

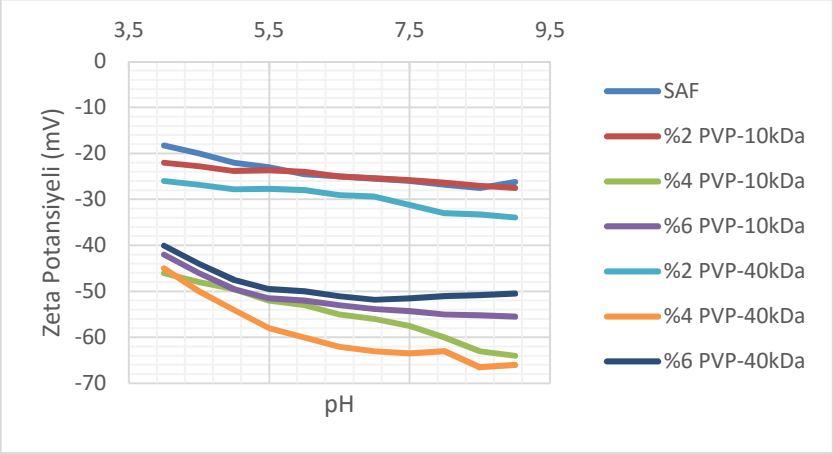


Şekil 4.17 : NaOCl ile yıkanan PAN membranların birim uzama değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması



Şekil 4.18 : NaOCl ile yıkanan PAN membranların Young modülü değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması

NaOCl ile yıkanan membranların zeta potansiyelindeki değişim incelenmiş olup, bu değerlerin yıkama yapılmayan membranlara göre daha negatif değerlere çekildiği gözlenmiştir.

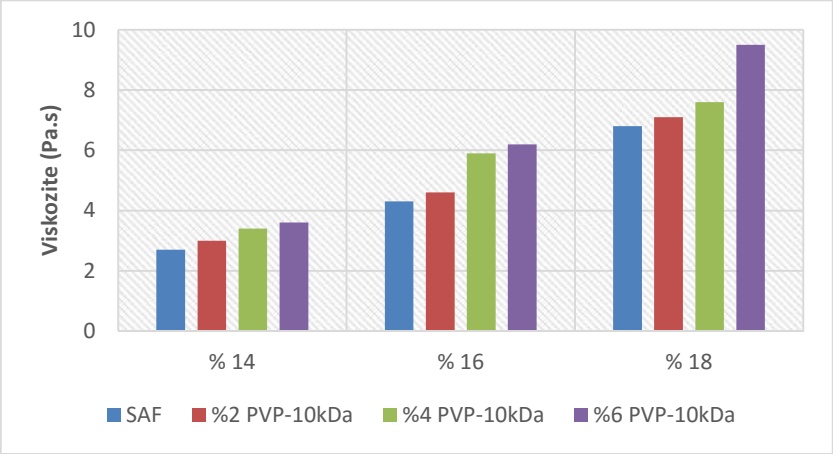


Şekil 4.19 : NaOCl ile yıkanan PAN membranların zeta potansiyeli değerlerinin yıkama yapılmamış membranlarla karşılaştırılması

4.2 PVDF Membranlar

4.2.1 PVDF Membranların Viskoziteleri

PVDF membran üretmek için hazırlanan çözeltilerin öncelikle viskozitelerine bakılmıştır. Membran çözeltilerinde PVDF konsantrasyonu arttıkça viskozitelerde artmıştır. Önceki membranlarda görüldüğü gibi PVP ilavesinin viskozite artışına etkisi olmuştur. Çözelti yapısına ilave edilen PVP oranı arttıkça çözeltinin viskozitesi de artmıştır. Viskozite sonuçları Şekil 4.20'de verilmiştir.

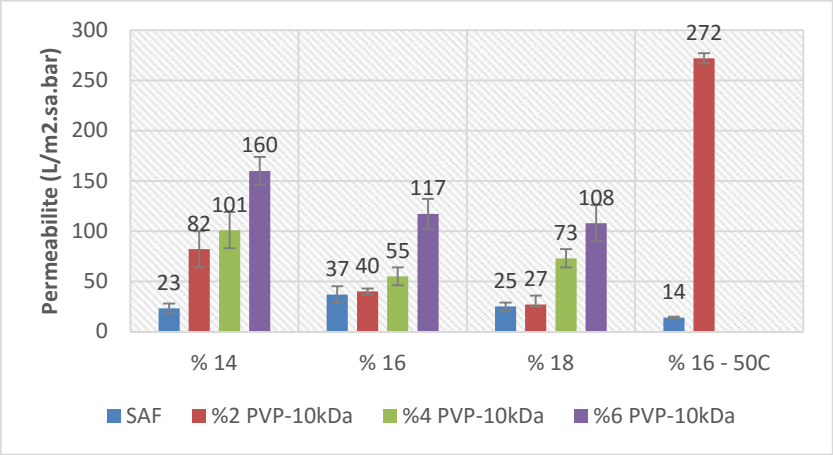


Şekil 4.20 : PVDF membranların viskozite sonuçları

4.2.2 PVDF Membranların Permeabiliteleri

Şekil 4.21'de membranların permabilite sonuçları verilmiştir. Bütün membranlarda PVP ilavesi ile permabilitenin arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış %14 PVDF membranlarında çok daha üniform bir biçimde gözlemlenmiştir. PAN ve PES membranlarında PVP'nin permabiliteyi arttırıcı özelliği net olarak gözlemlenememişti. Ancak PVDF membranlarda bu özellik tam anlamıyla gözlemlenebilmektedir. PVP ilavesi yapıldığında, hatta PVP'nin konsantrasyonu arttırıldığında membranların permabiliteleride artmıştır. Bu durum PVP'nin PVDF polimeri matriksi içerisinden kolaylıkla uzaklaştırılabildiğini göstermektedir.

Çöktürme banyosundaki su sıcaklığının 50 °C olduğu durumda yapılan üretimlerde %16 saf PVDF membranın permabilitesi düşerken %16 PVDF %2 PVP10 içeren membranın permabilitesi, 25°C ortamda üretilene göre oldukça yüksek çıkmıştır. Çöktürme banyosu sıcaklığı arttıkça faz dönüşümü hızı yavaşlamaktadır. Faz dönüşümü hızı yavaşlayınca membranlar daha süngerimsi bir yapıya yaklaşmaktadır. Parmaksı boşluk oranı azalmaktadır veya tamamen kaybolmaktadır. Böylece permabiliteyi etkileyen en önemli etkenlerden biri olan membranın gösterdiği direnç artmaktadır. Saf membranda gözüken durum böyle bir etkinin neticesinde gerçekleşmiş olabilir. PVP membran matriksinden sıcaklığın etkisi ile daha iyi uzaklaştırılabilmektedir. %2 PVP10 ilavesinde permabilitenin yükselmesi, sıcaklığın etkisiyle PVP'nin daha iyi giderilmesi sonucu gerçekleşmiş olabilir.

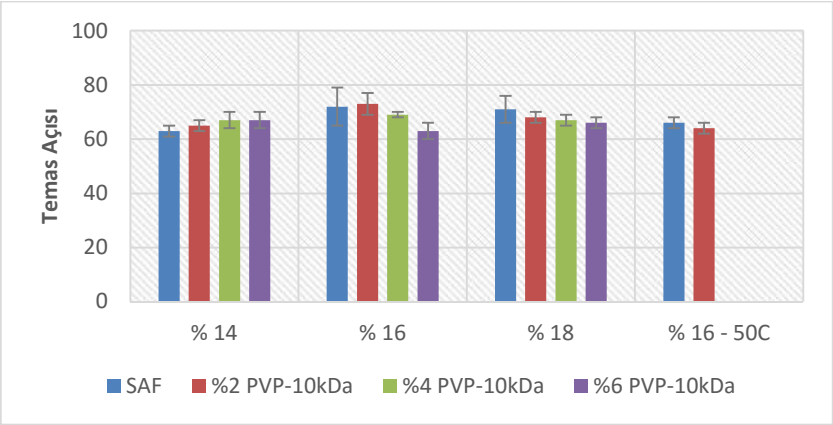


Şekil 4.21 : PVDF membranların permeabilite sonuçları

4.2.3 PVDF Membranların Temas Açısı Ölçümleri

PVDF membranların temas açısı sonuçları Şekil 4.22'te verilmiştir. Temas açıları birbirine benzer çıkmıştır. PVP ilavesinin hidrofilikliğe katkısının olması beklenmektedir. Ancak majör bir katkı gözlemlenmemiştir. %14 konsantrasyonda tam tersi bir etki gösterirken %18

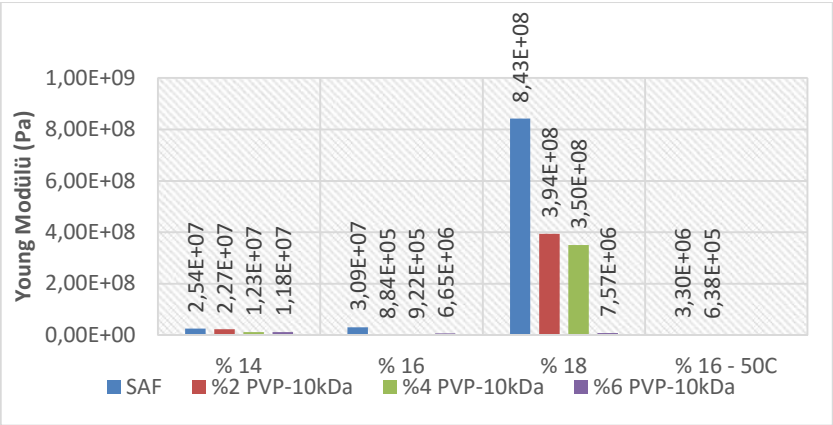
konsantrasyonda beklenen etkiyi göstermiştir. Çöktürme banyosu su sıcaklığının 50 °C olmasıda temas açısı üzerinde herhangi bir majör etki yaratmamıştır.



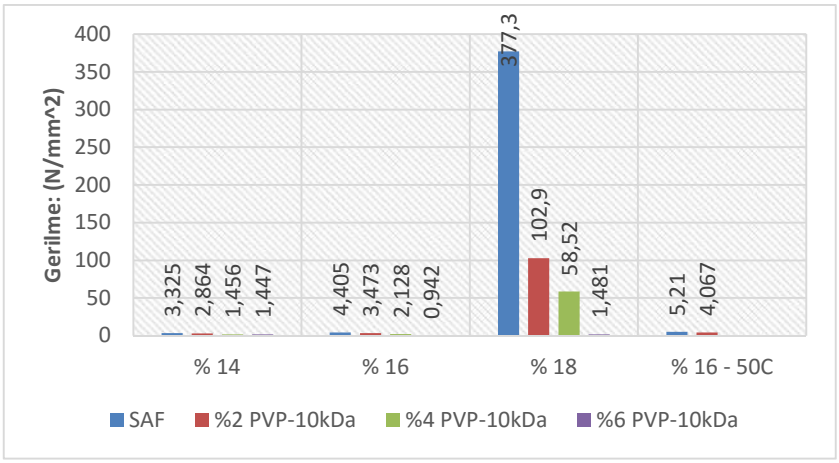
Şekil 4.22 : PVDF membranların temas açıları

4.2.4 PVDF Membranların DMA Analizleri

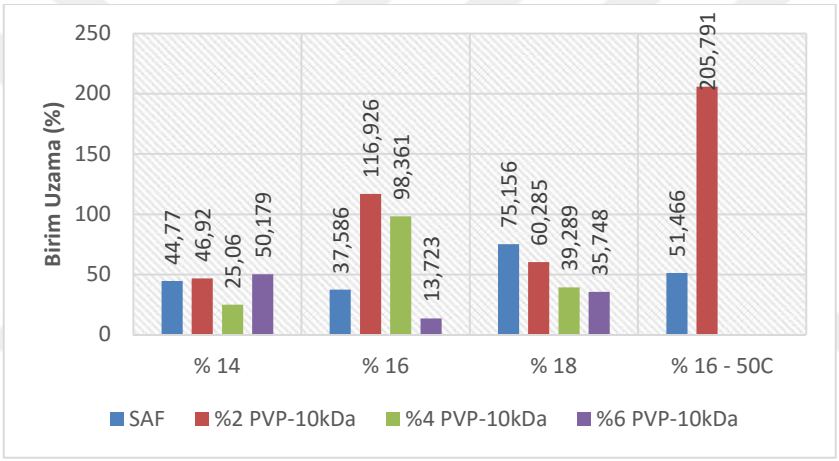
Şekil 4.23'de PVDF membranların Young modülleri verilirken, Şekil 4.24'da DMA analizi esnasında koptuğu noktada uygulanan kuvvet ve Şekil 4.25'de ise kopma esnasında görülen yüzdece uzama verilmiştir. Çözelti içerisindeki polimer konsantrasyonu arttıkça Young modülü değerleri artmaktadır. Bununla birlikte aynı polimer konsantrasyonunda PVP içeriği arttıkça Young Modülü değerlerinde bir azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.23 : PVDF membranların Young Modülü sonuçları



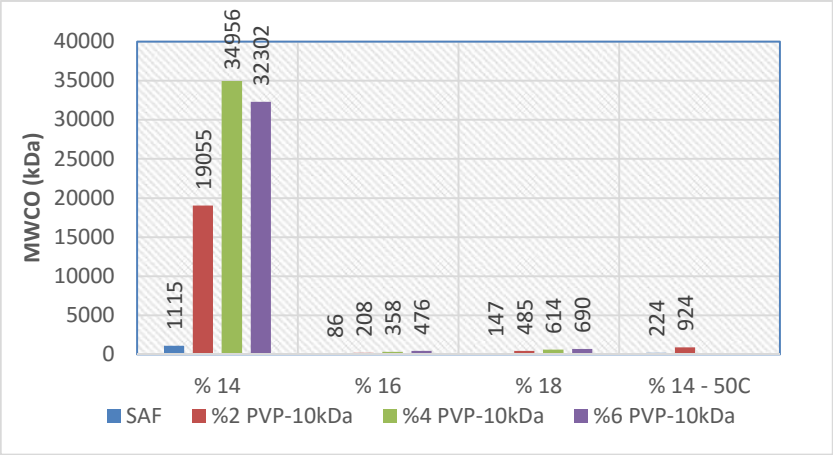
Şekil 4.24 : PVDF membranların koptuğu noktada uygulanan kuvvet sonuçları



Şekil 4.25 : PVDF membranların koptuğu noktadaki birim uzamaları

4.2.5 PVDF Membranların MWCO ve Por Çapı Analizleri

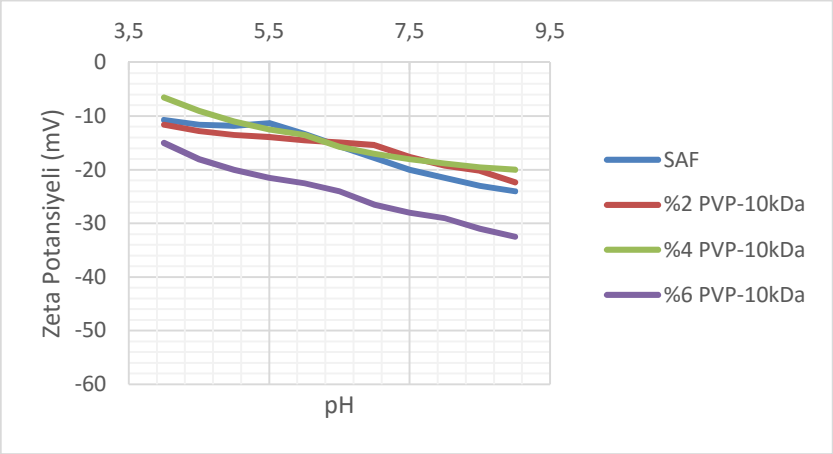
Şekil 4.26'de PVDF membranların MWCO sonuçları verilmiştir. En yüksek MWCO değerlerine %14 PVDF içeren membran sahiptir. En yüksek permabilite ve en yüksek por çaplarına sahip olan membran grubuda budur. %18 membran ile %16 PVDF içeren membranın MWCO değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Bu değerler neredeyse bir nanofiltrasyon membranı MWCO değerlerine yakındır. %18 PVDF içeren membranın MWCO değerlerinin daha düşük çıkması beklenirdi ancak %16 PVDF içeren membranın MWCO değerleri çok az da olsa daha düşük çıkmıştır. Yani daha iyi bir giderme verimi göstermiştir. PVP ilavesi ile beraber MWCO değerleride büyümüştür. PVP ilavesi hem akıyı hem de membranın porozitesini arttırmaktadır. Dolayısıyla gözlemlenen bu durum normaldir.



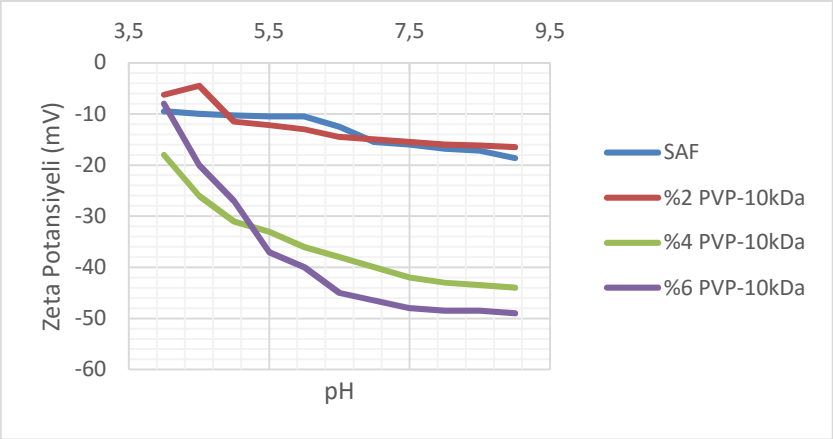
Şekil 4.26 : PVDF membranların MWCO sonuçları

4.2.6 PVDF Membranların Yüzey Yükü Analizleri

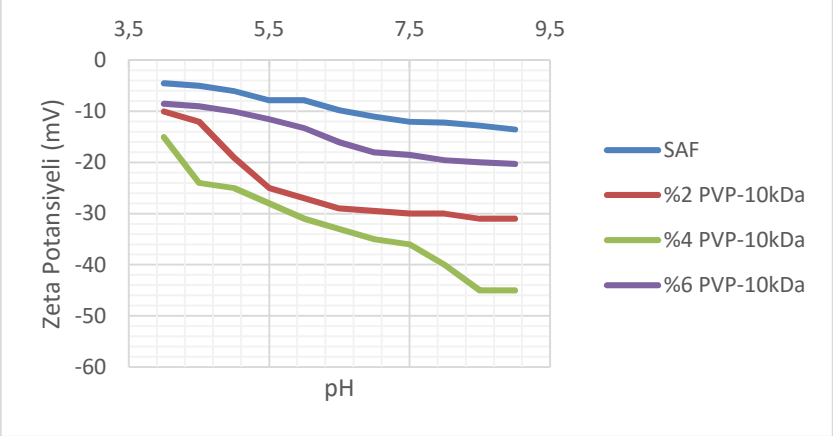
%14, %16 ve %18 PVDF içeren membran kombinasyonlarının yüzey yüklerinin farklı pH değerlerine göre değişiminin grafikleri sırasıyla Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29 ile verilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere PVP içermeyen saf PVDF membranların yüzey yükleri PVP katılmış olanlara nazaran daha pozitif çıkmıştır. Grafikler incelendiğinde %18 PVDF içeren membran grubu hariç denilebilir ki PVP oranı arttıkça yüzey yükleri de daha negatif bir değer almıştır. Bu durum organik tıkanmanın önlenmesi açısından iyidir. Çünkü membran yüzeyi ne kadar negatif değere sahip olursa o kadar organik tıkanmaya karşı dirence sahip olacaktır. Ayrıca pH değeri arttıkça membranların yüzey yükleri de azalmaktadır. Bazik yıkama ile sağlıklı bir organik madde gideriminin gerçekleşeceğini göstermektedir bu durum.



Şekil 4.27 : %14 PVDF membranların pH değerine bağlı zeta potansiyelleri

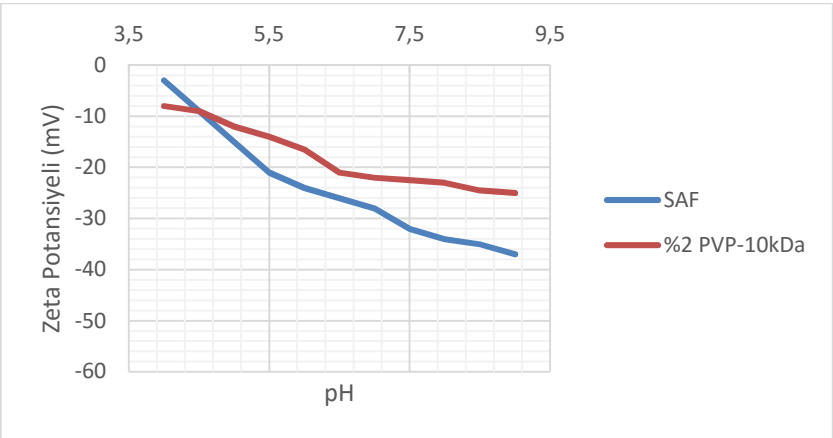


Şekil 4.28 : %16 PVDF membranların pH değerine bağlı zeta potansiyelleri



Şekil 4.29 : %18 PVDF membranların pH değerine bağlı zeta potansiyelleri

Şekil 4.30'de ise çöktürme banyosundaki suyun sıcaklığının 50°C olduğu durumda yapılan üretimin yüzey yükleri verilmiştir.



Şekil 4.30 : 50 °C çöktürme banyosunda üretilen PVDF membranların pH değerine bağlı zeta potansiyelleri

4.2.7 PVDF Membranların SEM Analizleri

4.2.7.1 PVDF Membranların Yüzey SEM Görüntüleri

PVDF içeren membran grubunun yüzey SEM görüntüleri ise Şekil A.42 ile Şekil A.55 arasında verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yüzeyde porlar oluşturulduğu ama bu porların üniform olmadığı görülmektedir. Her bir membran grubunda PVP ilavesinin por sayısını ve por dağılımını arttırdığı gözlemlenmektedir. PVP konsantrasyonu arttıkça da por sayısı ve por çapı dağılımında artış görülmüştür. PVDF Membranların Kesit SEM Görüntüleri

PVDF içeren membran grubunun kesit SEM görüntüleri ise Şekil A.56 ile Şekil A.65 arasında verilmiştir. Resimlerden açıkça seçileceği üzere PVP katkısı bulunmayan membranlar daha süngerimsi bir yapıya sahiptir. PVP ilavesi oldukça ve PVP konsantrasyonu arttıkça membran yapısı daha parmaksı boşluklara sahip olmaya başlamıştır. Bu parmaksı kanallar membranın içerisinden geçen suyun karşılaştığı direnci azaltmaktadır ve membran direncinin düşmesiyle membranın geçirgenliğini arttırmaktadır. Bütün PVDF konsantrasyonlarında parmaksı yapıdan süngerimsi yapıya geçiş gözlemlenmiştir.

4.2.8 PVDF Membranların AFM Analizleri

PVDF membranların AFM analizleri yapılıp hem yüzey pürüzlülük değerleri belirlenmiştir hem de yüzeyleri topografik olarak görüntülenmiştir. Yüzey pürüzlülük değerleri hem 6 nm hem de 12 nm alan için ayrı ayrı verilmiştir. AFM analizlerinden yüzey morfolojisi ile farklı polimer konsantrasyonları ve kombinasyonları arasında bir ilişki tespit edilememiştir. Membran üretiminde etkin olan, özellikle faz inversiyonunu etkileyen farklı koşulların morfoloji üzerinde etkin olması olasıdır. Çizelge 4.2.'de PVDF membranların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri verilmiştir. Değerler arasında istatistiksek bir uygunluk olmamakla birlikte, membranların uygulanmasında performansı etkileyecek kadar uç değerler hiçbir membrane türünde görülmemiştir. Çizelge devamında Şekil B.25 ile Şekil B.35 arasında AFM görüntüleri verilmiştir.

Çizelge 4.2 : PVDF membranların ortalama yüzey pürüzlülükleri

Membran	6 µm x 6 µm alanda pürüzlülük (nm)	12 µm x 12 µm alanda pürüzlülük (nm)
%14 – Saf	17,36	32,44
%14 - %2 PVP 10kDa	19,19	36,45
%14 - %4 PVP 10kDa	23,36	46,88

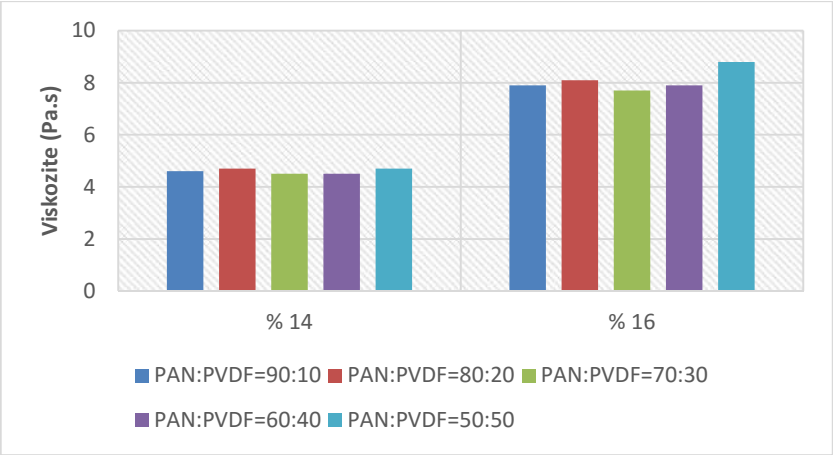
Çizelge 4.2, devamı

Membran	6 µm x 6 µm alanda pürüzlülük (nm)	12 µm x 12 µm alanda pürüzlülük (nm)
%14 - %6 PVP 10kDa	32,52	35,10
%16 – Saf	50,02	43,58
%16 - %2 PVP 10kDa	22,21	38,31
%16 - %4 PVP 10kDa	18,08	47,52
%16 - %6 PVP 10kDa	24,16	65,70
%18 – Saf	20,26	37,49
%18 - %2 PVP 10kDa	25,75	45,08
%18 - %4 PVP 10kDa	20,64	40,96
%18 - %6 PVP 10kDa	20,61	42,60
%14 – Saf (50 ºC)	17,36	32,44
%14 – %2 PVP 10kDa (50 ºC)		

4.3 PAN+PVDF Karışımı Membranlar

4.3.1 PAN+PVDF Karışımı Membran Çözeltilerinin Viskoziteleri

Şekil 4.31'da PAN+PVDF membranların hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin viskozite değerleri grafik olarak sunulmuştur. %16 polimer içeren karışımların viskozitesi %14 polimer içeren karışımların viskozitesine göre daha yüksek çıkmıştır. Ancak karışımların kendi içerisinde korelasyonu olmayıp genel olarak viskoziteleri birbirlerine yakındır.

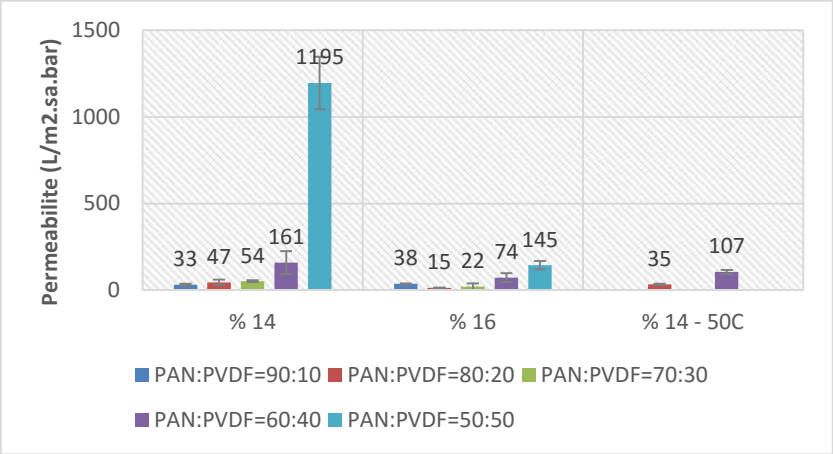


Şekil 4.31 : PAN+PVDF membranların hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin viskoziteleri

4.3.2 PAN+PVDF Karışımı Membranların Permeabiliteleri

Şekil. 4.32 'da PAN+PVDF karışımı membranların permabiliteleri verilmiştir. %14 polimer içeren karışımlara bakıldığında çözelti içerisindeki PVDF miktarı arttıkça permabilitede artmıştır. Ancak 50:50 konsantrasyonda permabilite oldukça yüksek çıkmıştır. Bu durum membranın yapısı ile alakalıdır. SEM görüntülerinde görüleceği üzere karışımdaki polimer oranı arttıkça membranın yapısıda bozulmaktadır. Bozulan bu yapı dolayısıyla boşluklar artıp membranın permabiliteside artmaktadır. %16 polimer içeren membranların permabilteleri %14 polimer içeren membran grubuyla karşılaştırıldığında %16 polimer içeren membran grubunun artan polimer konsantrasyonu ile beraber daha düşük permabilteye sahip olduğu söylenebilir.

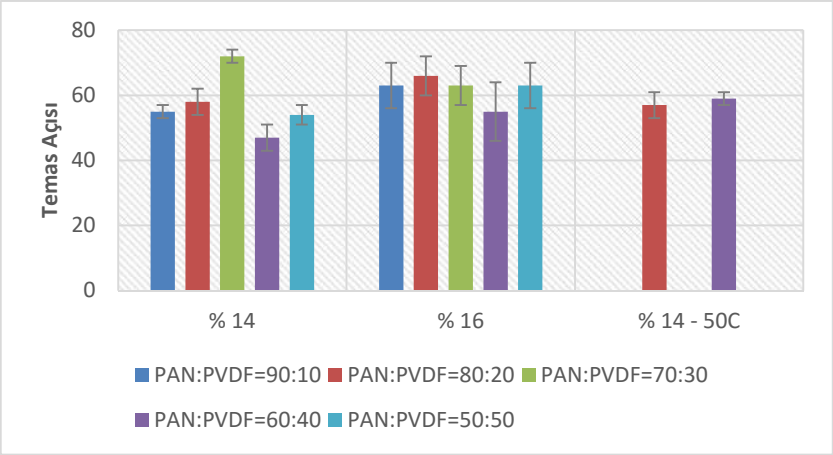
Çöktürme banyosundaki su sıcaklığının 50 °C olduğu durumda üretilen membranların permabiliteleri normal şartlarda üretilenlere göre daha düşük çıkmıştır. Sıcaklık faz dönüşümünü yavaşlatarak membranların daha süngerimsi yapı oluşturmasını sağlayıp membran direncini arttırmış olabilir.



Şekil 4.32 : PAN+PVDF karışımı membranların permabilite değerleri

4.3.3 PAN+PVDF Karışımı Membranların Temas Açıları

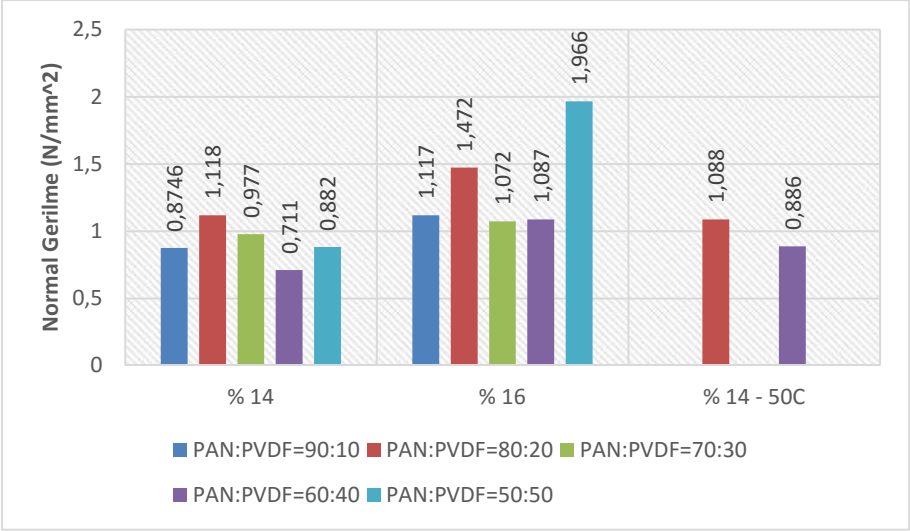
Şekil 4.33'de PAN+PVDF membranların temas açıları verilmiştir. Karışım membranların temas açılarında herhangi bir korelasyon görülmemiştir. Bu korelasyonsuzluğun sebebi PVDF polimerinin PAN matriksi içerisinde tam olarak dağılamamasıdır. Membran yüzeyinde farklı bölgeler ve farklı özellikler bulunmaktadır.



Şekil 4.33 : PAN+PVDF membranların temas açıları

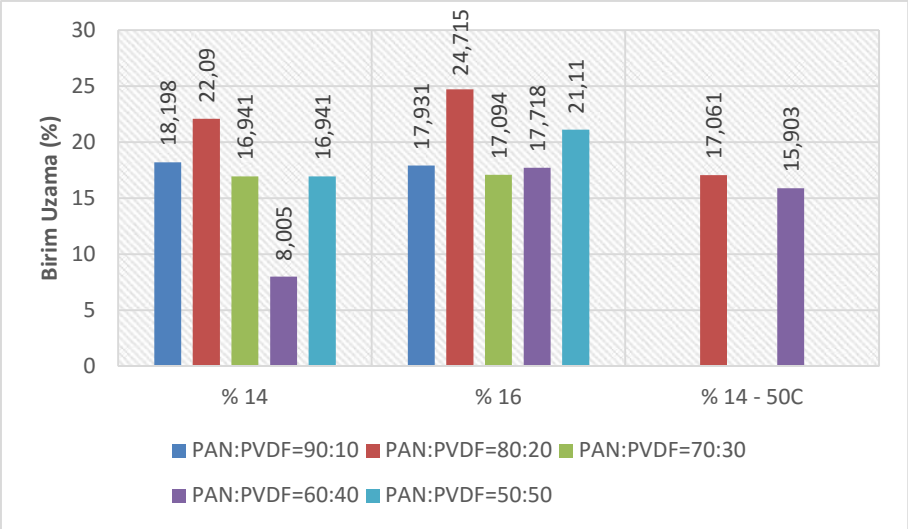
4.3.4 PAN/PVDF Karışımı Membranların DMA Analizleri

Şekil 4.34'da PAN+PVDF membranların koptuğu an uygulanan kuvvetler verilmiştir. Uygulanan kuvvetler ve PAN matriksine eklenen PVDF konsantrasyonu arasında bir korelasyon yoktur.

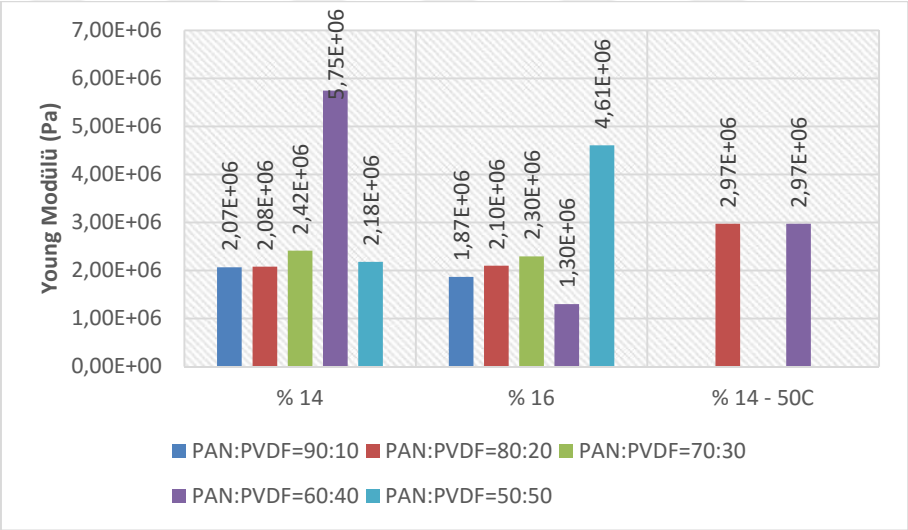


Şekil 4.34 : PAN+PVDF karışımı membranların koptuğu anda uygulanan kuvvet

Şekil 4.35'de ise PAN+PVDF karışımı membranların kopmadan önce kuvvet altında gösterdikleri uzamalar verilmiştir. Karışım membranlarda karşılaşılan bozuk membran matriksi sebebiyle burada da korelasyonlu ve tutarlı sonuçlar çıkmamıştır. Benzer tutarsızlık Şekil 4.36'de verilen Young modülleri sonuçlarında da vardır.



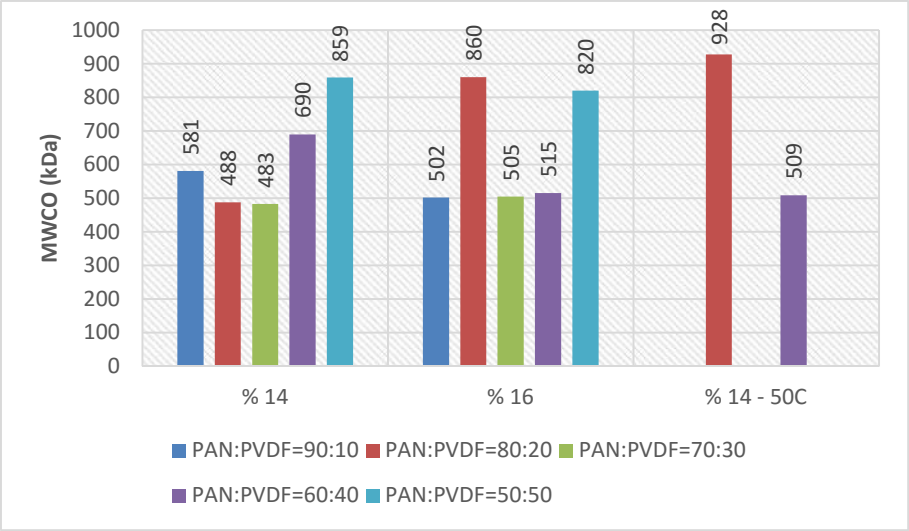
Şekil 4.35 : PAN+PVDF karışımı membranların kopmadan önceki gösterdikleri birim uzama miktarları



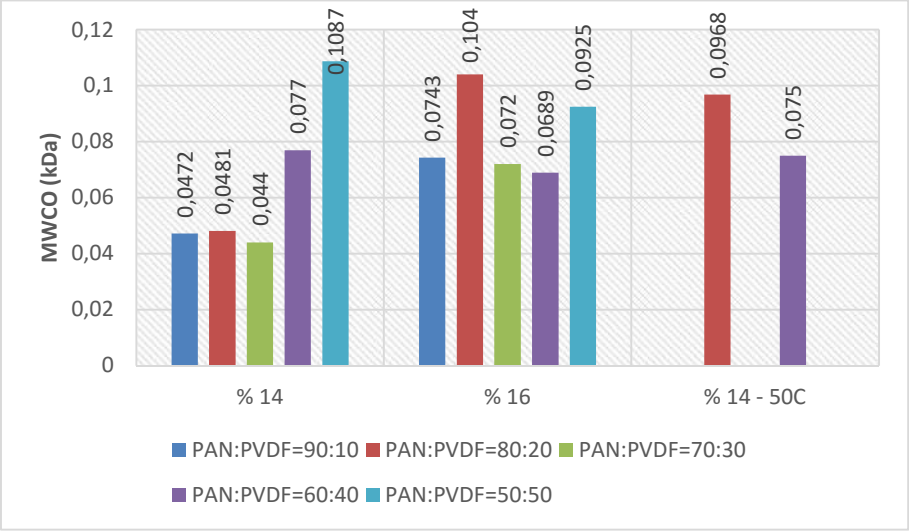
Şekil 4.36 : PAN+PVDF karışımı membranların Young modülleri

4.3.5 PAN/PVDF Karışımı Membranların MWCO ve Por Çapı Analizleri

Şekil 4.37'de PAN+PVDF karışımı membranların MWCO değerleri verilmiştir. Şekil 4.38'de ise bu membranların por çapı analizleri bulunmaktadır. MWCO değerleri incelendiğinde karışım konsantrasyonunun giderim üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Por çapları ve MWCO değerleri arasında da bir korelasyon yoktur. Büyük por çapının büyük MWCO değerine sahip olması beklenir ama bu yönde bir tutarlılık gözlemlenmemektedir. Bu durum membranın homojen üretilemediğini göstermektedir.



Şekil 4.37 : PAN+PVDF karışımı membranların MWCO değerleri

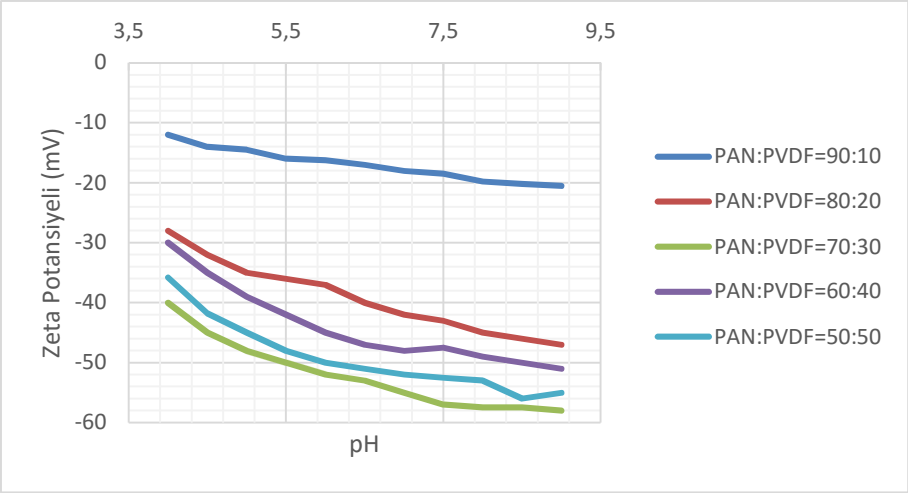


Şekil 4.38 : PAN+PVDF karışımı membranların por çapı değerleri

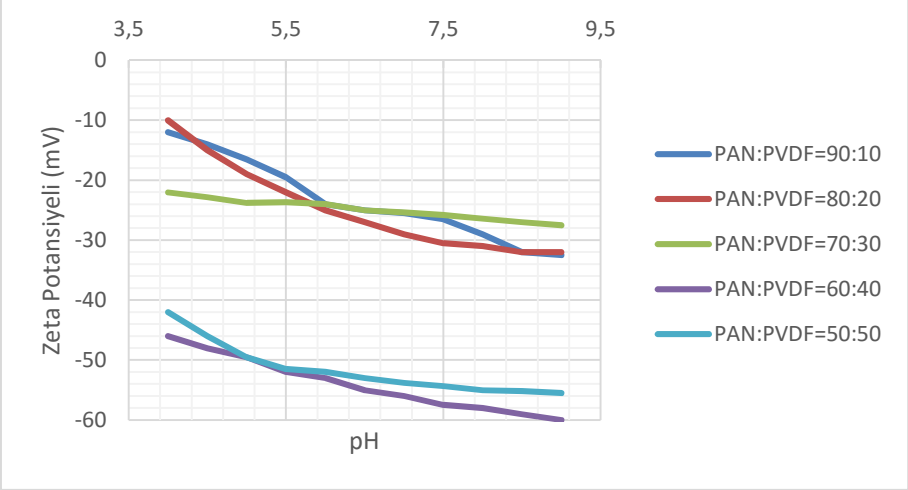
4.3.6 PAN/PVDF Karışımı Membranların Yüzey Yükü Analizleri

%14, %16 ve %18 polimerlerin yüzey yükleri sırası ile Şekil 4.39 ve Şekil 4.40 ile verilmiştir. Membran yapısına PVDF ilavesi arttıkça membranların yüzey yükleri daha negatif değerlere kaymıştır. Organik kirlenme açısından bu durum iyidir ancak membran matriksi içerisindeki polimer oranı arttıkça membranın mukavemeti kötüleştiği için sağlanan bu vantaj çok büyük bir avantaj değildir.

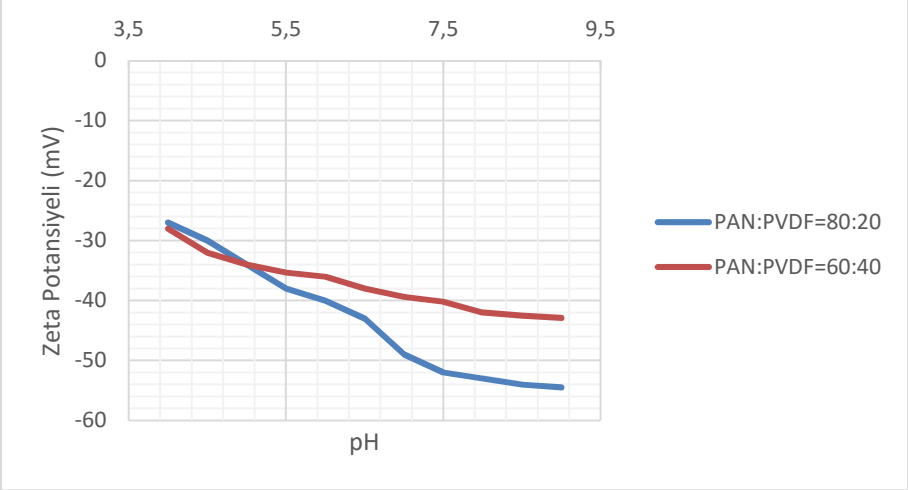
Şekil 4.41'de ise çöktürme banyosunun 50°C olduğu durumda yapılan üretim verilmiştir.



Şekil 4.39 : % 14 PAN/PVDF membranlar zeta potansiyeli



Şekil 4.40 : %16 PAN/PVDF membranların zeta potansiyelleri



Şekil 4.41 : 50 ºC koagülasyon banyosunda dökülen membranların zeta potansiyelleri

4.3.7 PAN/PVDF Karışımı Membranların SEM Analizleri

4.3.7.1 PAN/PVDF Karışımı Membranların Yüzey SEM Görüntüleri

%14 polimer içeren PAN+PVDF karışım membranının yüzey SEM görüntüleri Şekil A.68 ile Şekil A.72 arasında verilirken, %16 Polimer içeren grubun yüzey SEM görüntüleri Şekil A.73 ile Şekil A.77 arasında ve çöktürme banyosu su sıcaklığının 50°C olduğu durumda üretilen membranların yüzey SEM görüntüleri Şekil A.78 ve Şekil A.79 ile verilmiştir. Yüzeylerde defolar göze çarpmaktadır. "Pinhole" diye tabir edilen olağan por dağılımından büyük porlar göze çarpmaktadır. Yüzeydeki bozulma PAN içerisine katılan PVDF oranı arttıkça artmaktadır.

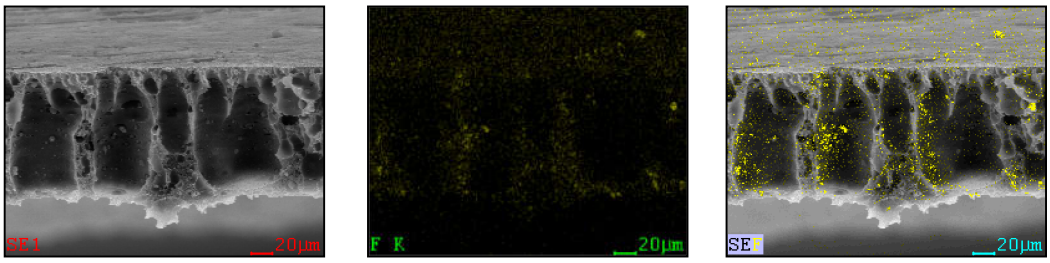
4.3.7.2 PAN+PVDF Karışımı Membranların Kesit SEM Görüntüleri

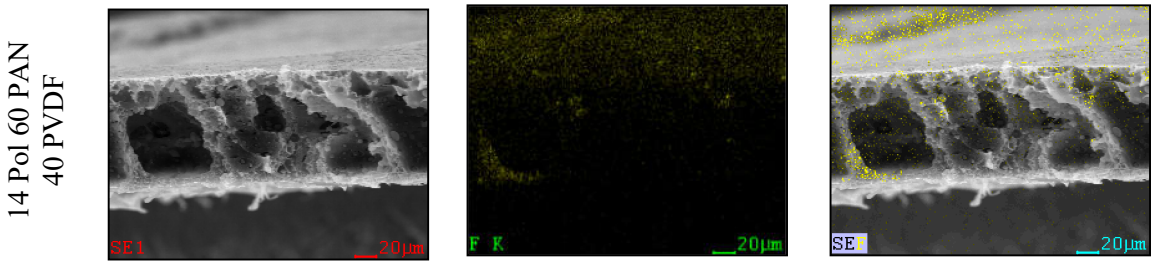
%14 polimer içeren PAN+PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüleri şekil A.80 ile şekil A.84 arasında verilmiştir. %16 polimer içeren PAN+PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüleri şekil A.85 ile şekil A.89 arasında verilmiştir Yüzeyde bozulmalar gözlemlendiği gibi PVDF polimeri artışı ile kesit görüntülerde de bozulmalar vardır. Özellikle 60:40 ve 50:50 konsantrasyonlarda bozulmalar had safhaya çıkmaktadır. PVDF çekirdeklenmeleri açık şekilde gözlemlenebilmektedir.

4.3.7.3 PAN+PVDF Karışımı Membranların EDS Analizleri

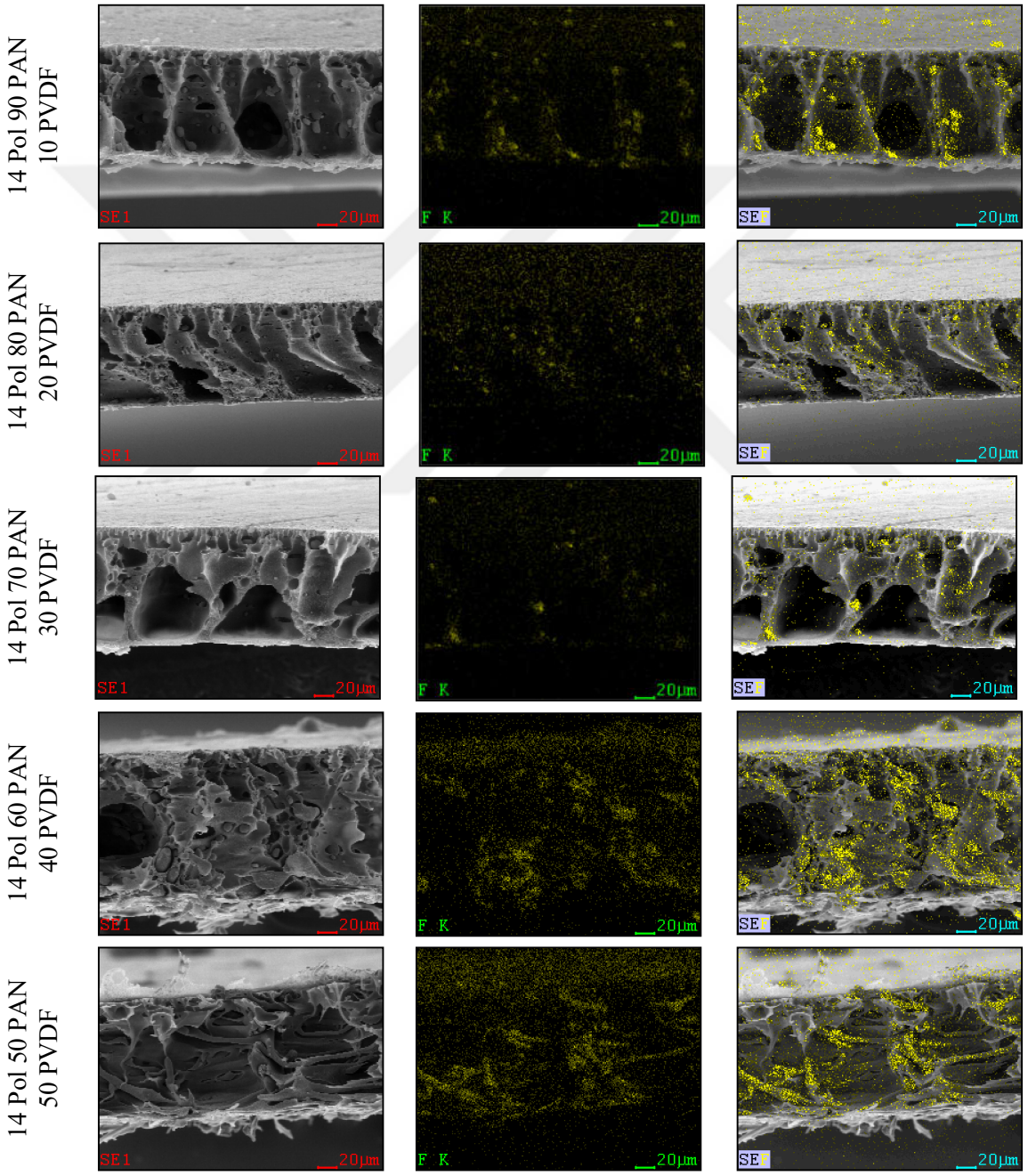
%14 polimer içeren grubun kesit EDS analizleri Şekil 4.166'de verilirken, %16 Polimer içeren grubun EDS analizleri Şekil 4.167'de sunulmuştur. EDS haritalamaları zaten kesit SEM görüntülerinde gözüken çekirdeklenmeleri ve topaklanmaları doğrulamaktadır. PVDF konsantrasyonu arttıkça hem alınan S sinyalleri artmıştır hem de topaklanan ve çekirdeklenen PVDF polimerlerinin oranı artmıştır. Bu durum 50°C ortamında üretilen membranlar içinde aynıdır.

14 Pol 80 PAN 20PVDF

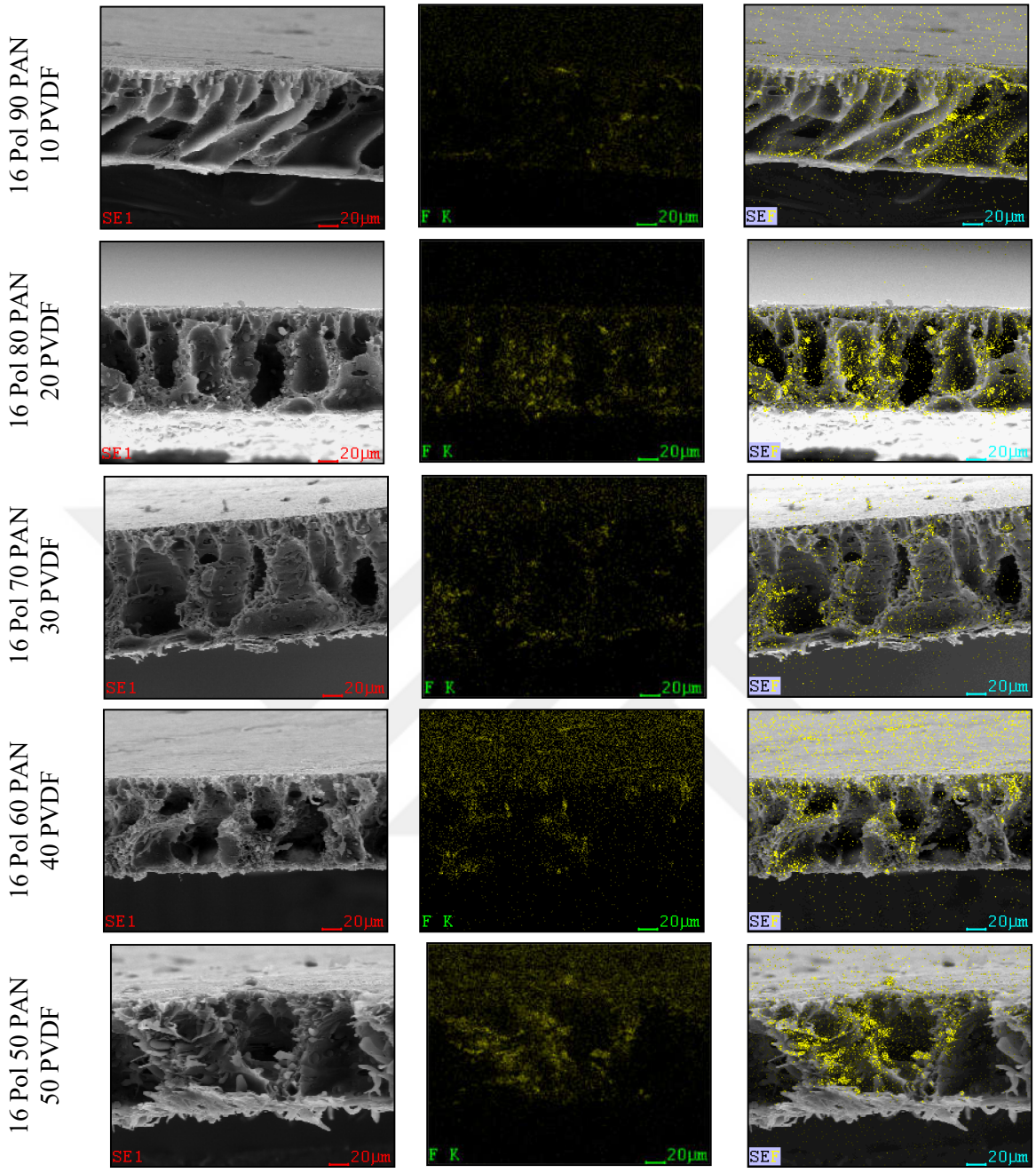




Şekil 4.42 : 50°C çöktürme banyosunda üretilen ve %14 Polimer içeren PAN+PVDF karışımı kombinasyonlarının kesit EDS analizleri



Şekil 4.43 : %14 Polimer içeren PAN+PVDF karışımı kombinasyonlarının kesit EDS analizleri



Şekil 4.44 : %14 Polimer içeren PAN+PVDF karışımı kombinasyonlarının kesit EDS analizleri

4.3.8 PAN+PVDF Karışımı Membranların AFM Analizleri

Çizrlge 4.3'de PAN+PVDF membranlarının AFM analizi sonucu bulunan yüzey pürüzlülüğü değerleri hem 6nmx6nm lik alan için hem de 12nmx12nm'lik alan için verilmiştir. Daha önce SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere yüzey pürüzlülüğü diğer membran türlerine göre oldukça fazla çıkmıştır. Ayrıca sonuçlar arasındada mevcut bir korelasyon bulunmamaktadır. Yüzeyden alınan AFM görüntüleri ve topografik haritalama ise Şekil B.36 ile Şekil B.47 arasında sunulmuştur.

Çizelge 4.3 : PAN+PVDF karışımı membranların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri

Membran	6 µm x 6 µm alanda pürüzlülük (nm)	12 µm x 12 µm alanda pürüzlülük (nm)
%14 Pol (%90 PAN+%10 PVDF)	55,25	66,36
%14 Pol (%80 PAN+%20 PVDF)	30,53	52,14
%14 Pol (%70 PAN+%30 PVDF)	28,91	111,51
%14 Pol (%60 PAN+%40 PVDF)	47,21	112,27
%14 Pol (%50 PAN+%50 PVDF)	80,44	300,07
%16 Pol (%90 PAN+%10 PVDF)	6,46	20,94
%16 Pol (%80 PAN+%20 PVDF)	23,35	52,97
%16 Pol (%70 PAN+%30 PVDF)	27,94	48,30
%16 Pol (%60 PAN+%40 PVDF)	28,32	68,02
%16 Pol (%50 PAN+%50 PVDF)	34,05	54,28
%14 Pol (%60 PAN+%40 PVDF) - 50 ^{0}C	15,68	30,13
%14 Pol (%80 PAN+%20 PVDF) - 50 ^{0}C	31,48	100,75

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Üretilen membranlar daha çok ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon düzeyinde membranlardır. Bilhassa membran biyoreaktör uygulamaları için düşünülen bu membranlar, por büyüklükleri açısından mbr prosesleri için uygundur.

Membran biyoreaktör uygulamaları için önemli bir kriter olan ve kirlenme mekanizmasına karşı direnç hususunda önem arzeden hidrofilisite kriteri açısından üretilen membranlar halihazırda uygulamaları bulunan ticari membranlarla benzer özelliklere sahiptir. Hidrofilik karakter açısından PAN membranlar PVDF'lere göre daha gelişmiştir.

Mekanik dayanıklılık açısından PVDF membranlar çok daha ileri düzeydedir fakat hidrofilik özelliği PAN'a göre daha zayıftır. Bu iki önemli özelliği bir arada sağlayabilmek için PAN ve PVDF polimerleri beraber kullanılarak membranlar üretilmiştir, fakat karışık polimerli membranlarda beklenen performans sağlanamamıştır.

Her iki polimerde de gözenek yapıcı ajan olarak PVP kullanılmıştır. Membran solüsyonunda yer alan PVP miktarı arttıkça belli düzeye kadar porozite de artış sağlanmış ve akı yükselmiştir fakat belli bir değerden sonra akı da düşme gözlenmiştir. Özellikle PAN membranlarda PVP katkısının faz inversiyonu sırasında tam olarak uzaklaşmadığı, uzun süreler suda bekletilmesine ragmen yüksek oranda PVP'nin hala membran içerisinde kaldığı tespit edilmiştir. Bu amaçla NaOCl ile uzaklaştırılabilirlik incelenmiştir. NaOCl PVP'yi oksitleyerek parçalamış, bu şekilde membran yapısında kalan PVP'ler uzaklaştırılabilmiş böylece hem akının artması hem de por çapının genişletilmesi sağlanmıştır. Ayrıca MBR membranlarında kimyasal yıkama olarakta NaOCl kullanılmaktadır. PVP içeren membranlar seçilip kullanıldığında daha sonra bu kimyasal yıkama esnasında membranın özellikleri değişeceği için problemler yaşanabilir. Bu membranlar modül yapılmadan önce NaOCl ile işlem görerek PVP'leri uzaklaştırılmalı ve nihai hallerine getirilmelidirler.

Karışık polimerlerle (PAN+PVDF) üretilen membranlarda homojen bir membran yapısı elde edilememiştir. Uzun karıştırma süreleri ve yüksek sıcaklıklarda karıştırma uygulamasına

rağmen membran yapısı beklenen özellikleri göstermemiştir. Özellikle mekanik dayanıklılıkları oldukça zayıf olan karışık membranların uygulama için uygun olmadığı düşünülmüştür.

Tez içerisinde PAN ve PVDF polimerleri kullanılarak mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon düzeyinde polimerik membranların üretim reçeteleri çalışılmış ve tüm farklı olasılıklar için detaylı karakterizasyonları yapılmıştır. Çalışmanın devamı olarak üretilen membranların kimyasal dayanımları, farklı uygulama ortamlarındaki performansları üzerinde durulabilir. Polimerlerin karıştırılması suretiyle elde edilen membranlarda istenilen performans gözlenememiştir.

KAYNAKLAR

Arı H. (2009); Türkiye'de İçme Suyu Amaçlı Büyük Kapasiteli Membran Sistemlerinin Maliyet Analizi (Y. Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi; Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Apel, P., (2001). Tracketching Technique In Membrane Technology. Radiation Measurements 34, 559–566.

Baker, R. W., (2004): Membrane Technology and Applications, 2nd edition, ohn Wiley&Sons Ltd, Membrane Technology and Research, Inc., Menlo Park, California**.**

Bottino, a., Camera-Roda, G., Capannelli, G., & Munari, S. (1991). The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation. *Journal of Membrane Science*, *57*(1), 1–20.

Bottino, a, Capannelli, G., Monticelli, O., & Piaggio, P. (2000). Poly(vinylidene fluoride) with improved functionalization for membrane production. *Journal of Membrane Science*, *166*(1), 23–29.

Bottino, a., Capannelli, G., & Comite, a. (2005). Novel porous poly (vinylidene fluoride) membranes for membrane distillation. *Desalination*, *183*(1-3), 375–382.

Buonomenna M.G., (2013). Nano-enhanced reverse osmosis membranes, Desalination 314 73–88

Cakmakci M., Baspinar A., B. Balaban U., Koyuncu I., Kinaci C., (2009) Comparison Of Nanofiltration And Adsorption Techniques To Remove Arsenic From Drinking Water, Desalination and Water Treatment, 9, 149-154.

Debik E., Kaykioglu G., Coban A., Koyuncu I, (2010) Reuse Of Anaerobically And Aerobically Pre-Treated Textile Wastewater By Uf And Nf Membranes, Desalination, Vol. 256, No. 1-3, s. 174-180.

Denhez, F., (2007), Küresel Isınma Atlası, NTV Yay., Çeviri: Özgür Adadağ. İstanbul, 80s.

Dündar, M., (2007), Su Kaynaklarının Uluslararası Sorun Oluşturması (Y. Lisans Tezi), KTÜ SBE, Uluslararası İlişkiler, ABD., Uluslararası İlişkiler Programı, Trabzon,

Eren, B.,(2006). Yapay Sinir Ağları ile Membran Proses Verimine Etki Eden Parametrelerin Analizi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yuksek Lisans Tezi.

Fleischer R.L., Alter, H.W., Furman, S.C., Price, P.B., Walker, R.M., (1975) Particle Track Etching, Science 172, 225.

Gingrich, J.E., (1988). The Nuclepore Story, The 1988 Sixth Annual Membrane Technology/Planning Conference, Cambridge, MA

Goh, P.S., Ismail, A.F., Ng, B.C., (2012). Carbon nanotubes for desalination: Performance evoluation and current hurdles, Desalination, 308, 2-14.

Han, L.F., Xu, Z.L., Yu, L.Y., Wei, Y.M., Cao, Y., (2010). Performance of PVDF/Multinanoparticles composite hollow fibre ultrafiltration membranes, Iranian polymer journal, 19 (7), 553-565

Hashaikeh, R., Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hilal, N. (2013). A Review On Membrane Fabrication: Structure, Properties And Performance Relationship. Desalination 326, 77-95.

Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N.A., Mohammad A.W., Abu Arabi M., (2004) A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy, Desalination 170, 281-308.

Howell, J.A., Sanchez, V., Field, R.W. (1993). Membranes In Biprocessing: Theory and Applications. Springer Science Business Media, B.V.

İkiz Y., (2009). Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanolif Morfolojisine Etkileri. Pamukkale ÜniversitesibMühendislik Bilimleri Dergisi Cilt 15, Sayı 3, Sayfa 363-369.

Judd S. J, 2006. The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment, Elsevier, Oxford, UK.

Jung, B., Yoon, J.K., Kim, B., Rhee, H.W. (2005). Effect of crystallization and annealing on polyacrylonitrile membranes for ultrafiltration. Journal of Membrane Science, 246, 67–76

Kartal, F. (1999). Su Yönetimi: Son Dönemdeki Politika Arayışları. Çağdaş Yerel Yönetimler Dergisi, 4, 8, 100-108.

Kesting, R.E; (1985). Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective, John Wiley & Sons Inc.,

Kharul, U., Lohokare, H., Bhole, Y., Taralkar, S., (2011). Poly(acrylonitrile) based ultrafiltration membranes: Optimization of preparation parameters. Desalination, 282, 46–53

Khulbe, K.C., Feng, C.Y., Matsuura, T. (2008). Synthetic Polymeric Membranes, Characterization By Atomic Force Microscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Kibaroğlu, A. (2008). Küresel İklim Değişikliğinin Sınır Aşan Su Kaynakları Politikasına Etkileri. *TMMOB 2. Su Politikaları Kongresi,* Ankara, Türkiye, Mart 2008, s.347-57.

Koluman, A., (2003), Dünyada Su Sorununa Genel Bir Bakış, Dünyada Su Sorunları ve Stratejileri, ASAM Yayınları, Ankara

Koyuncu, İ., (2001), Nanofiltrasyon membranlarıile tuz gideriminde organik iyon etkisi, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Koyuncu, İ. and Cakmakci, M., (2010) "Nanofiltration For Water And Wastewater Treatment", Horizon Press, Nanotechnology In Water Treatment Applications.

Küçükklavuz, E., 2009, Küresel Isınmanın Su Kaynakları Üzerine Etkileri: Türkiye Örneği (Yüksek Lisans Tezi), Harran Üniv., SBE İktisat Anabilim Dalı, 134 s. Şanlıurfa.

Leiknes, T., (2001) Gas Transfer and Degassing Using Hollow Fiber Membranes, Doctor Engineer Thesis , NTNU-Norway, ISBN 82-471-5391-2.

Li, K., Membrane Science and Membrane Seperatşon Processes. South Kensington, (Lecture Notes). Imperial College London.

Li, N., Xiao, C., An, S., & Hu, X. (2010). Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes. *Desalination*, *250*(2), 530–537.

Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. R. M., & Li, K. (2011). Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, *375*(1-2),

Loh, C.H., Wang, R., Shi, L., Fane, A.G., (2011). Fabrication of high performance polyethersulfone UF hollow fiber membranes using Pluronic block copolymers as pore forming additives, Journal of membrane science, 380, 111-123

Mishra A. K., S. (2011); Ramaprabhu, Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water, Desalination 282 39–45

Mulder M. (1996). Basic Pronciples Of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers. Enschede, The Netherlands.

S. Munari, A. Bottino, G. Capannelli, (1983). Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes, Journal of Membrane Science 16 181–193.

Nath K., 2008, Membrane Separation Processes. Prentice-Hall, India, pp.30-33.

Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P., Hilal, N., (2010). Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review, Desalination, doi: 10.1016/j.desal.2010.11.033

T. Nohmi, T. Yamada, (1983). Polyvinylidene fluoride type resin hollow filament microfilter and process for producing the same, U.S. Pat. 4,399,035

Pendergast M.and Hoek, E. (2011); A review of water treatment membrane nanotechnologies; Energy Environ. Sci. 4, 1946.

Perçin, S. (2014). *Genel Hatları İtibariyle ABD, AB Ve Türk Su Hukuku.* (Uzmanlık Tezi). Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara

Porter, M.C., (1974) A Novel Membrane Filter for the Laboratory, Am. Lab. November.

Sanguanruksa, J., Rujiravanit, R., Supaphol, P., Seiichi, T. (2004). Porous Polyethylene Membranes By Template-Leaching Technique: Preparation and Characterization. Polymer Testing, 23, 91-99.

Scharnagl, N., Buschatz, H. (2001). Polyacrylonitrile membranes for ultra and microfiltration. Desalination, 139, 191 -198.

Scott, K., (1999), Membrane Materials, Preparation and Characterisation, Handbook of Industrial Membranes, Elsevier Science & Technology Books, UK, pp 201.

So, M. T., Eirich, F. R., Strathmann , H., Baker, R. W., (1973) Preparation of Anisotropic Loeb-Sourirajan Membranes, Polym. Lett. 11, 201.

Song, Z. W., & Jiang, L. Y. (2013). Optimization of morphology and perf ormance of PVDF hollow fiber for direct contact membrane distillation using experimental design. *Chemical Engineering Science*, *101*, 130–143.

Soyhan, H. (2007). Seramiklerin Sinterleme Prosesi Süresince Şekil Değişikliklerinin İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

Turken, T., (2013) Nanocomposite hollow fiber membrane fabrication with silver nanoparticles, characterization and application, M.Sc. thesis, Istanbul Technical University

Wang Q., Wang Z., Wu Z., (2012) ; Effects of solvent compositions on phsicochemical properties anti-fouling ability of PVDF MF membranes for wastewater treatment., Desalination 297 79–86

Xiuli, Y., Hongbin, C., Xiu, W., Yongxin, Y., (1998) Morphology and properties of hollow-fiber membrane made by PAN mixing with small amount of PVDF, Journal of Membrane Science 146 179-184

Yanagishita, H., Nouzaki, K., Nagata, M., Arai J., Idemoto, Y., Koura, N., Negishi, H., Kitamoto, D., Ikegami, T., Haraya, K. (2002). Preparation Of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes For Watewater Treatment. Desalination,144, 53-59

Yang, S., & Liu, Z. (2003). Preparation and characterization of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, *222*(1-2), 87–98. doi:10.1016/S0376-7388(03)00220-5

URL-1 http://www.marketwatch.com/story/membranes-market-by-type-of-material-bytechnology-by-application-water-wastewater-treatment-pharmaceutical-medical-uses-food-beverages-chemical-processing-industrial-gas-processing-by-region-global-2014-08-19. Alındığı tarih: 26.03.2015

URL-2 http://www.europlat.org/membrane-technology-market-until-2019.htm. Alındığı tarih: 26.03.2015

URL-3 http://www.acmite.com/market-reports/environmentals/global-membrane-technology-market.html. Alındığı tarih: 26.03.2015

URL-4 http://www.dsi.gov.tr/toprak-ve-su-*kaynaklari* Alındığı tarih: 09.12.14

URL-5 http://www.businessinsider.com/10-fascinating-trends-in-water-companies-poised-to-gain2011-5?op=1 Alındığı tarih: 09.12.2014

URL-6 http://www.globalwaterintel.com/market-intelligence-reports/gwi-analysts-report-opportunities-and-dynamics-mfuf-membrane-market Alındığı tarih: 09.12.2014

URL-7 http://synderfiltration.com/learning-center/articles/introduction-to-membranes/phase-inversion-membranes-immersion-precipitation/ alındığı tarih: 26.02.2015

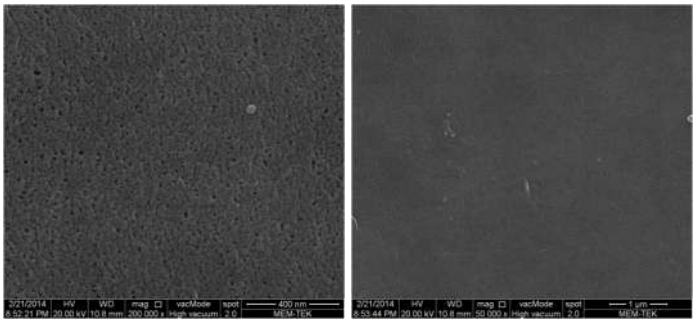
URL-8 http://advanceseng.com/chemical-engineering/preparation-and-properties-of-polyethersulfone-hollow-fiber-membranes-with-o-xylene-as-an-additive-used-in-membrane-contactors-for-co2-absorption/ Alındığı tarih: 26.02.2015

URL-9 http://en.wikipedia.org/wiki/Polyacrylonitrile. Alındığı tarih: 26.03.2015

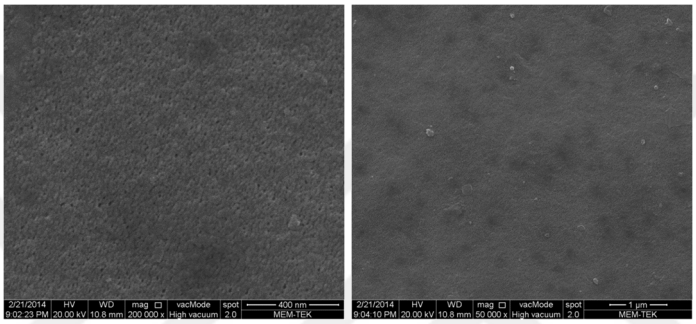
EKLER

EK A1. PAN Membranlarin Yüzey Sem Görüntüleri
EK A2. PAN Membranlarin Kesit Sem Görüntüleri
EK A3. PVDF Membranlarin Yüzey Sem Görüntüleri
EK A4. PVDF Membranlarin Kesit Sem Görüntüleri
EK A5. PAN-PVDF Karişik Polimer Membranlarin Kesit Sem Görüntüleri
EK B1. PAN Membranlarin AFM Görüntüleri
EK B2. PVDF Membranlarin AFM Görüntüleri
EK B3. PAN-PVDF Karişik Polimer Membranlarin AFM Görüntüleri

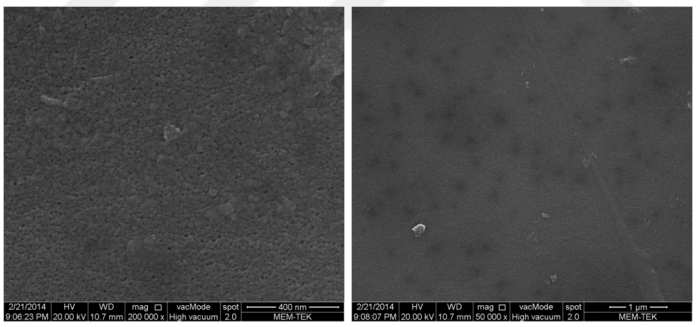
EK A1. PAN MEMBRANLARIN YÜZEY SEM GÖRÜNTÜLERİ



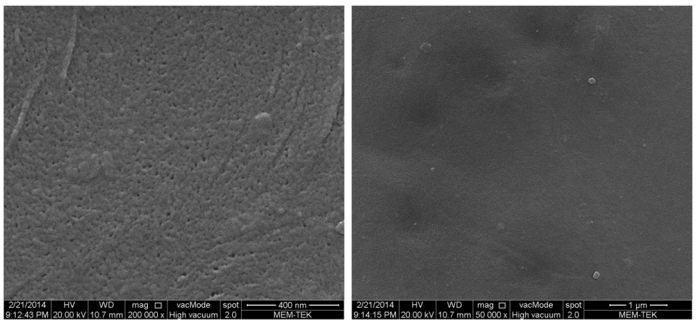
Şekil A.1 : %12 PAN PVP içermeyen membranın SEM görüntüleri



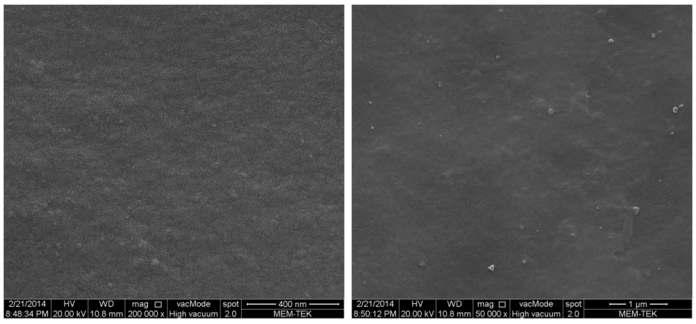
Şekil A.2 : %12 PAN %2 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri



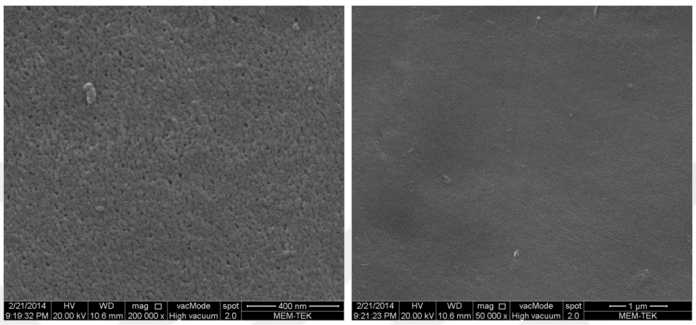
Şekil A.3 : %12 PAN %4 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri



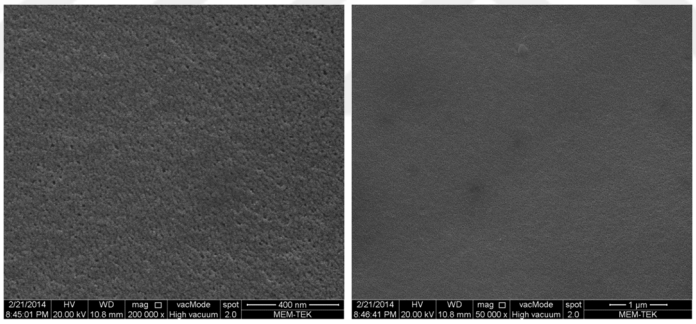
Şekil A.4 : %12 PAN %6 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri



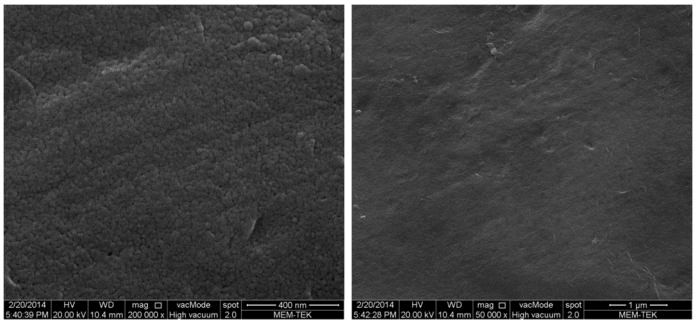
Şekil A.5 : %12 PAN %2 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri



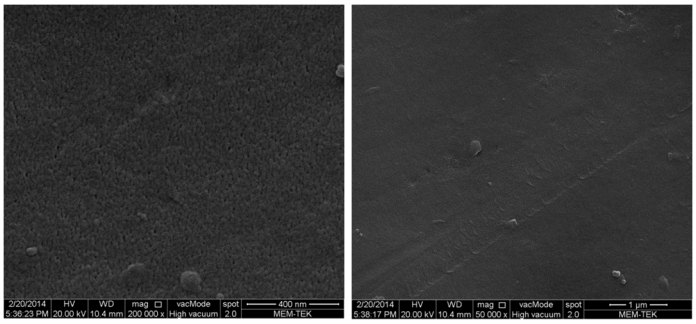
Şekil A.6 : %12 PAN %4 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri



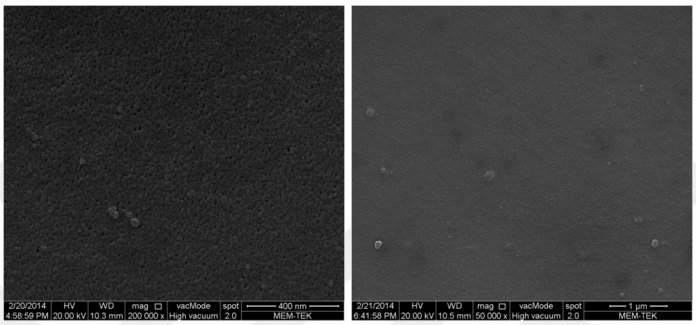
Şekil A.7 : %12 PAN %6 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri



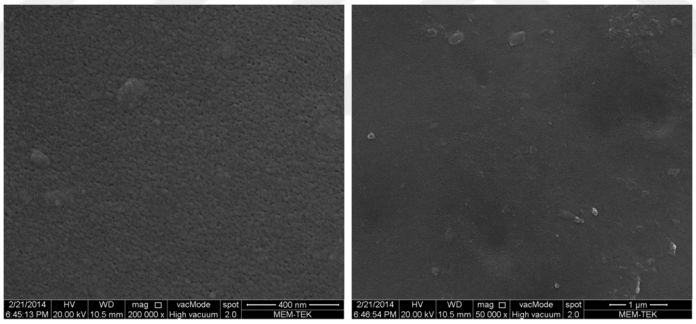
Şekil A.8 : %14 PAN %0 PVP içeren membranın SEM görüntüleri



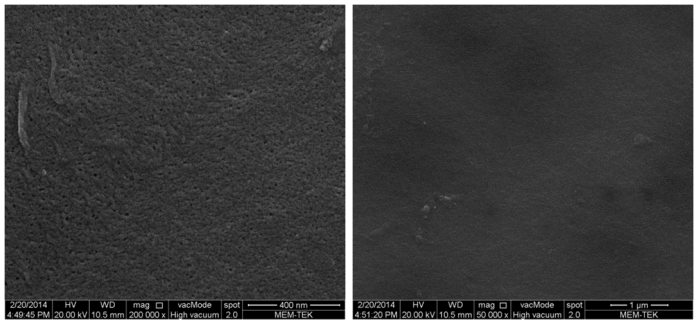
Şekil A.9 : %14 PAN %2 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri



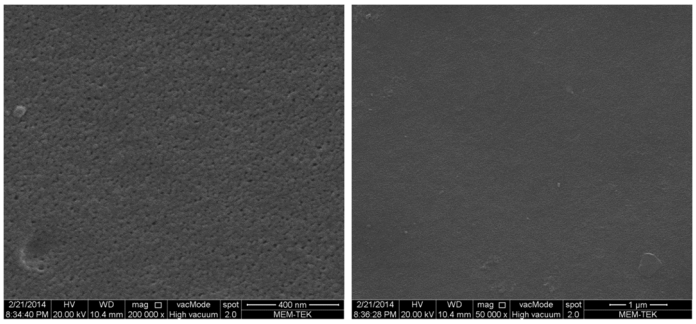
Şekil A.10 : %14 PAN %4 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri



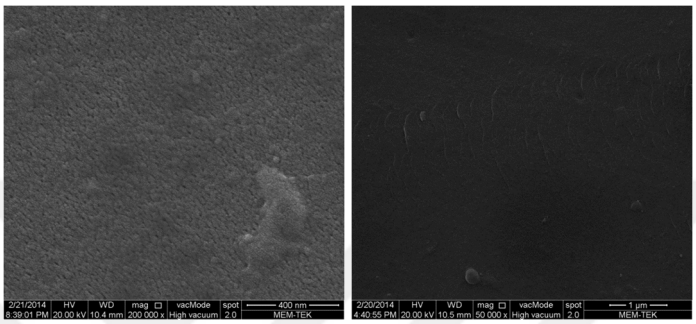
Şekil A.11 : %14 PAN %6 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri



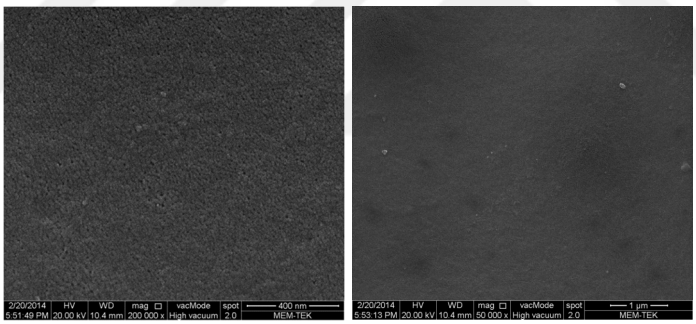
Şekil A.12 : %14 PAN %2 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri



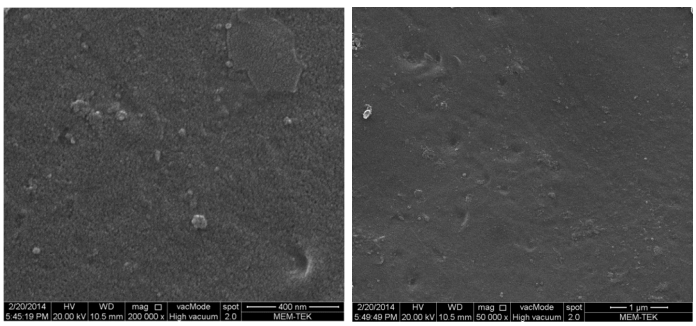
Şekil A.13 : %14 PAN %4 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri



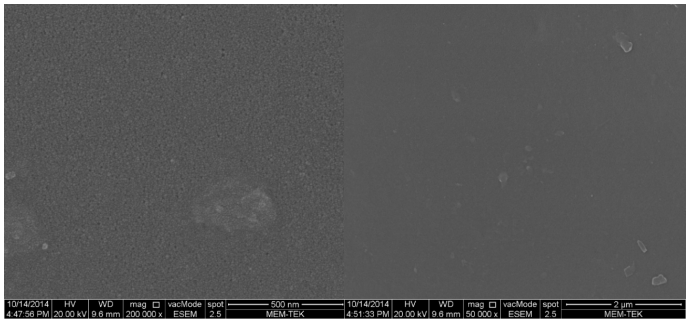
Şekil A.14 : %14 PAN %6 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri



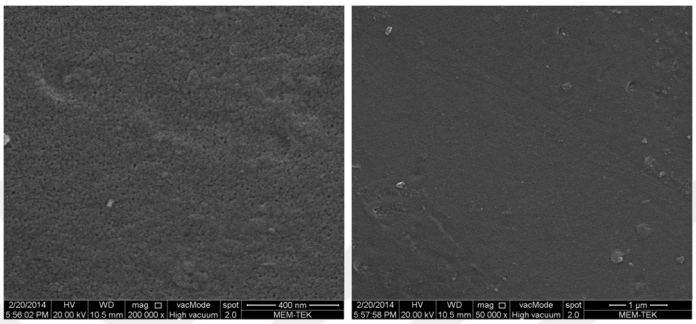
Şekil A.15 : %16 PAN %0 PVP içeren membranın SEM görüntüleri



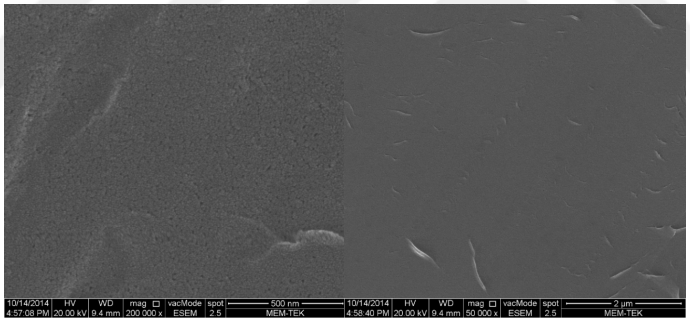
Şekil A.16 : %16 PAN %2 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri



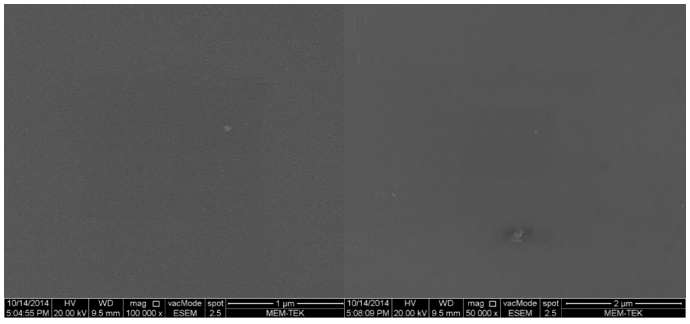
Şekil A.17 : %16 PAN %4 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri



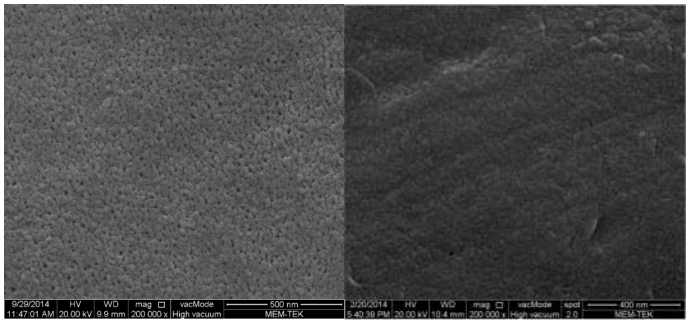
Şekil A.18 : %16 PAN %6 PVP10 içeren membranın SEM görüntüleri



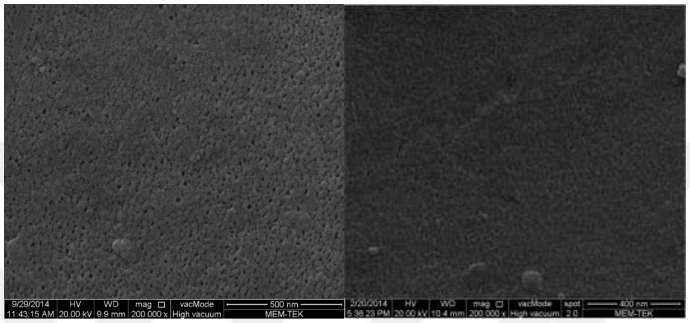
Şekil A.19 : %16 PAN %2 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri



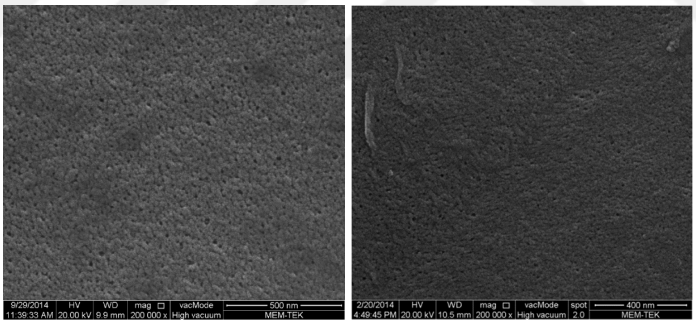
Şekil A.20 : %16 PAN %6 PVP40 içeren membranın SEM görüntüleri



Şekil A.21 : 50° C çöktürme banyosunda üretilen % 14 PAN %0 PVP (sol) ve normal şartlarda üretilen % 14 PAN %0 PVP (sağ)

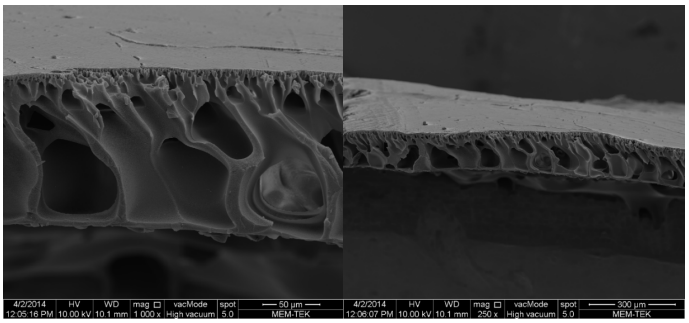


Şekil A.22 : 50° C çöktürme banyosunda üretilen % 14 PAN %2PVP10 (sol) ve normal şartlarda üretilen % 14 PAN %2PVP10 (sağ)

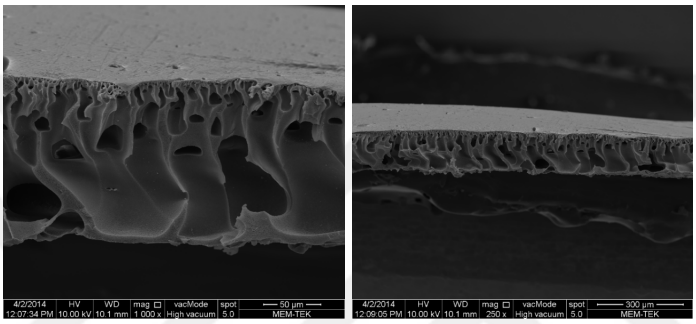


Şekil A.23 : 50° C çöktürme banyosunda üretilen % 14 PAN %2PVP40 (sol) ve normal şartlarda üretilen % 14 PAN %2PVP40 (sağ)

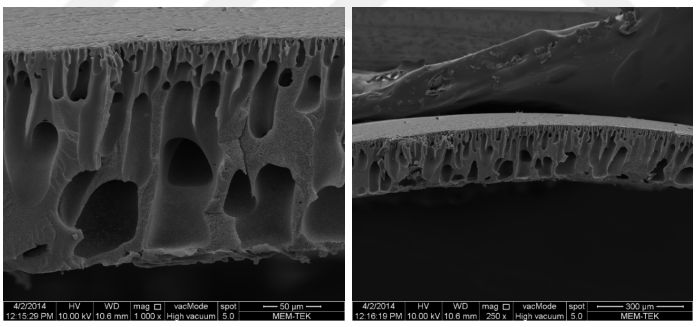
EK A2. PAN MEMBRANLARIN KESİT SEM GÖRÜNTÜLERİ



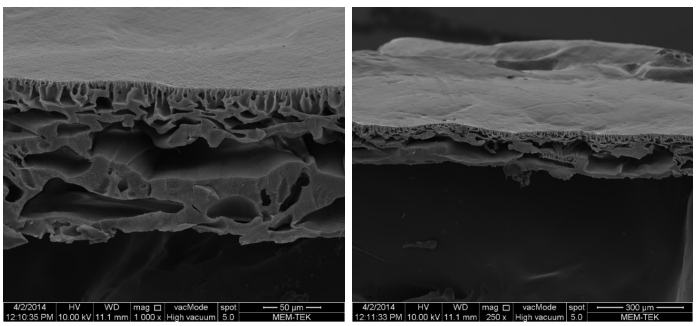
Şekil A.24 : %12 PAN %0 PVP içeren membranların kesit SEM görüntüleri



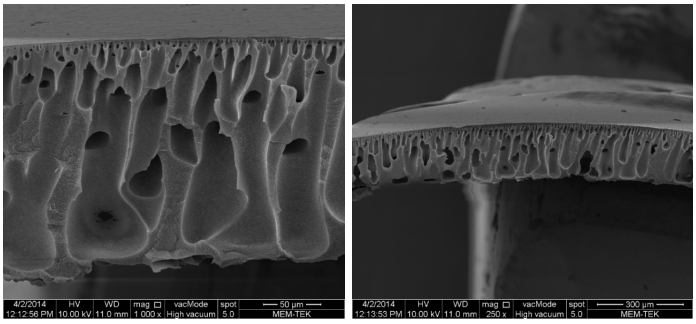
Şekil A.25 : %12 PAN %2 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



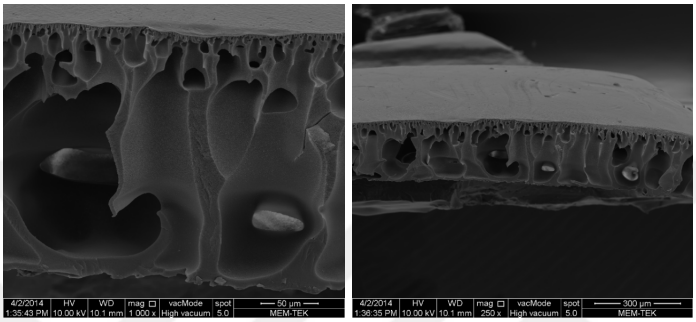
Şekil A.26 : %12 PAN %6 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



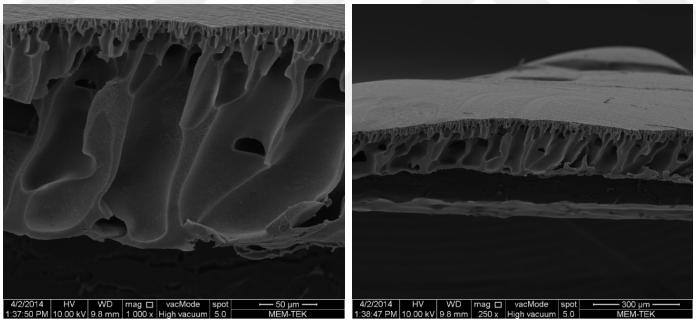
Şekil A.27 : %12 PAN %2 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



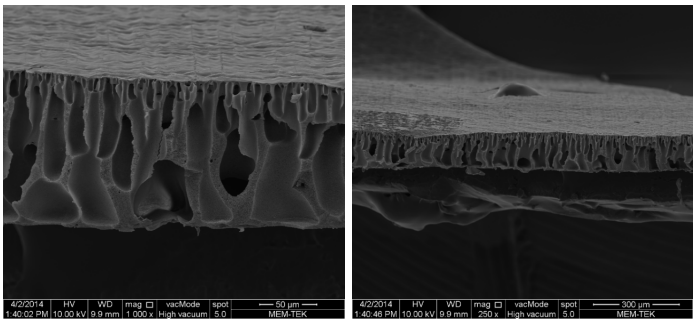
Şekil A.28 : %12 PAN %6 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



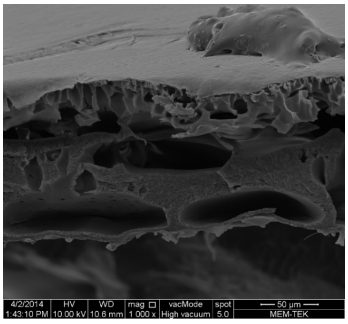
Şekil A.29 : %14 PAN %0 PVP içeren membranların kesit SEM görüntüleri



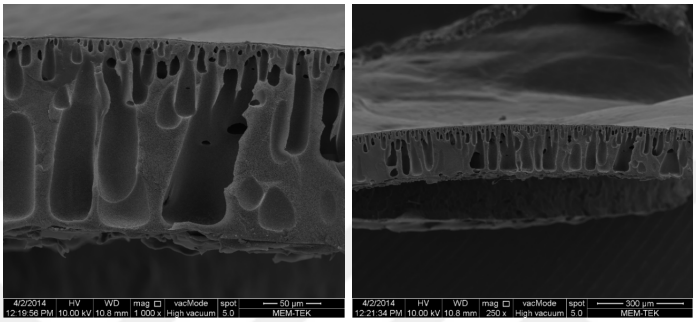
Şekil A.30 : %14 PAN %2 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



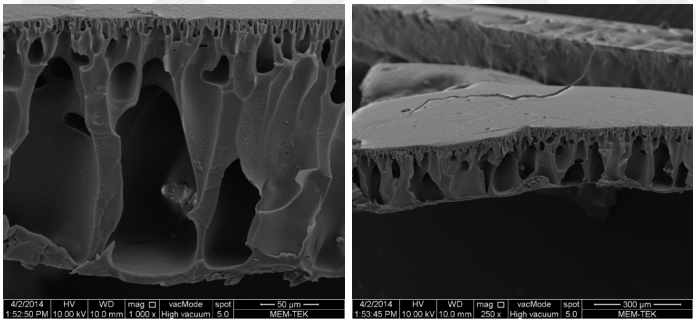
Şekil A.31 : %14 PAN %6 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



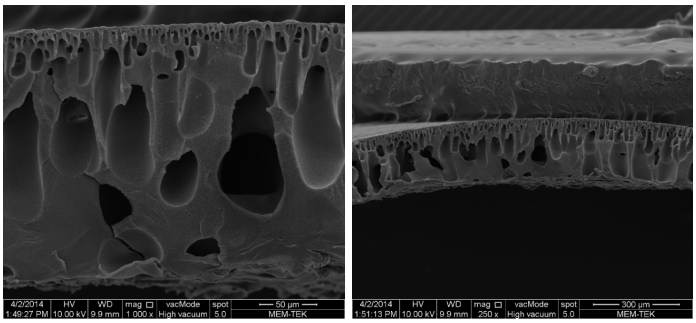
Şekil A.32 : %14 PAN %2 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



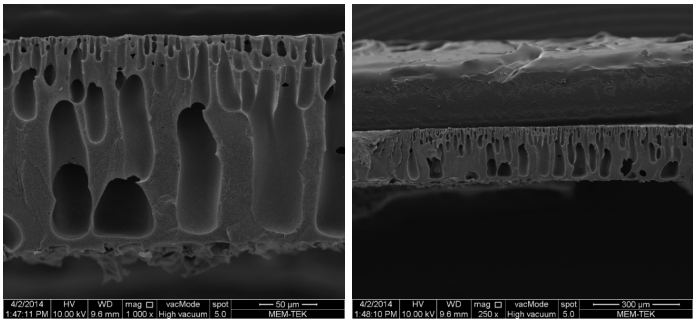
Şekil A.33 : %14 PAN %6 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



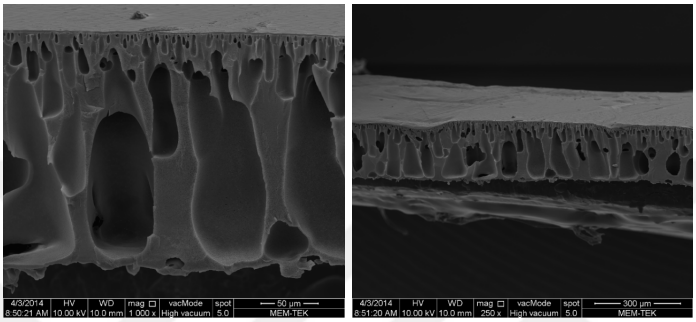
Şekil A.34 : %16 PAN %0 PVP içeren membranların kesit SEM görüntüleri



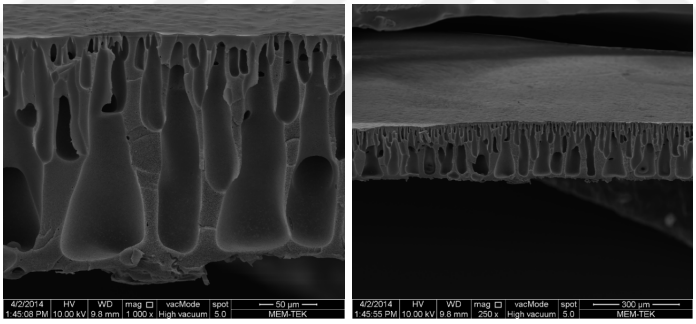
Şekil A.35 : %16 PAN %2 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



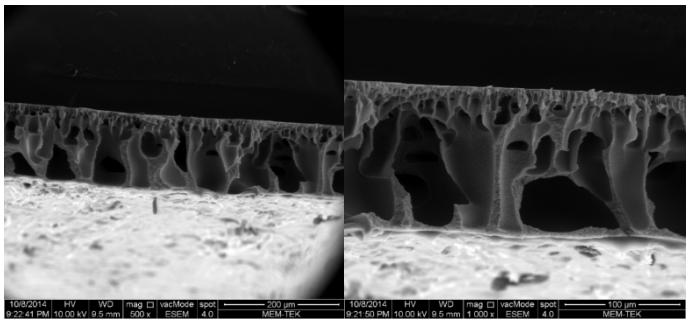
Şekil A.36 : %16 PAN %6 PVP10 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



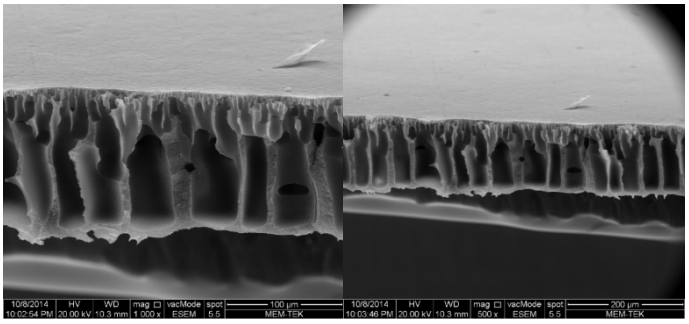
Şekil A.37 : %16 PAN %2 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



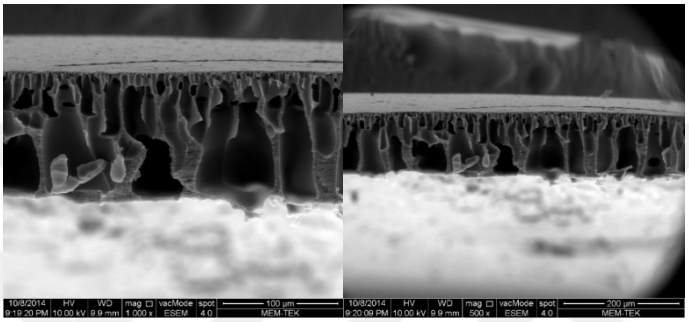
Şekil A.38 : %16 PAN %6 PVP40 içeren membranların kesit SEM görüntüleri



Şekil A.39 : 50 ºC'de dökülmüş, %14 saf PAN içeren membranların kesit SEM görüntüleri

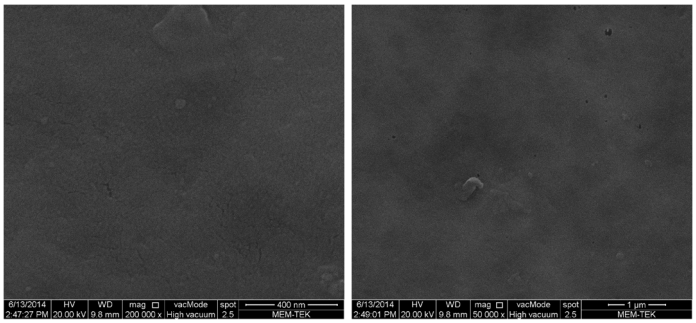


Şekil A.40 : 50 ºC'de dökülmüş, %14 saf PAN %2 PVP 10kDa içeren membranların kesit SEM görüntüleri

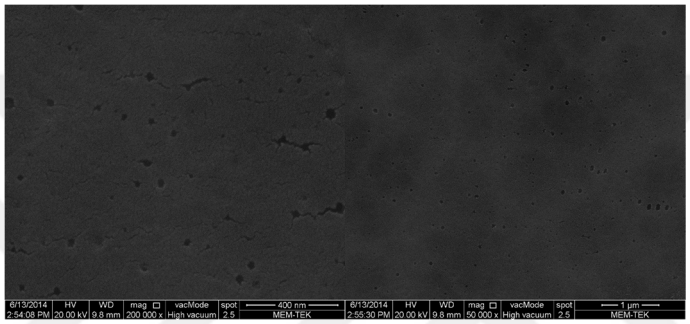


Şekil A.41 : 50 ºC'de dökülmüş, %14 saf PAN %2 PVP 40kDa içeren membranların kesit SEM görüntüleri

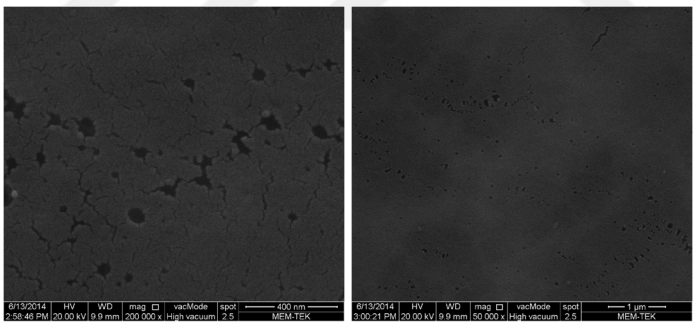
EK A3. PVDF MEMBRANLARIN YÜZEY SEM GÖRÜNTÜLERİ



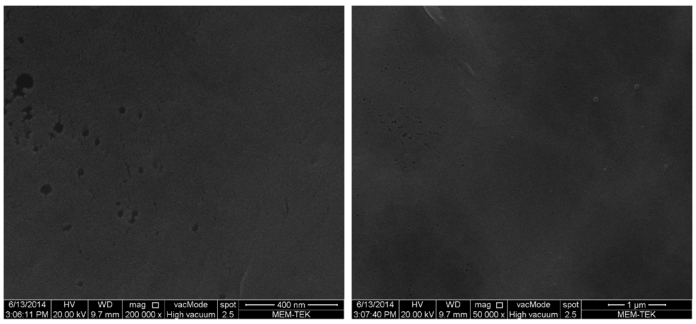
Şekil A.42 : %14 PVDF – PVP içermeyen membranın yüzey SEM görüntüsü



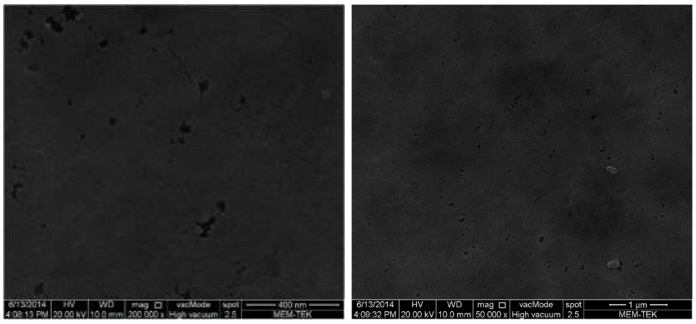
Şekil A.43 : %14 PVDF ve %2 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü



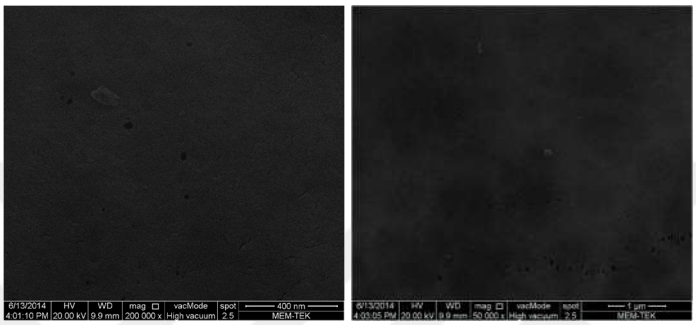
Şekil A.44 : %14 PVDF ve %4 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü



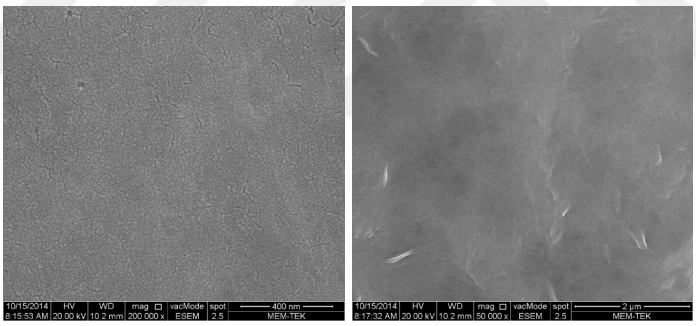
Şekil A.45 : %14 PVDF ve %6 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü



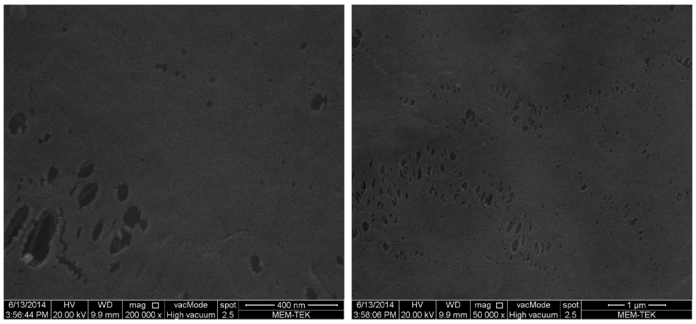
Şekil A.46 : %16 PVDF – PVP içermeyen membranın yüzey SEM görüntüsü



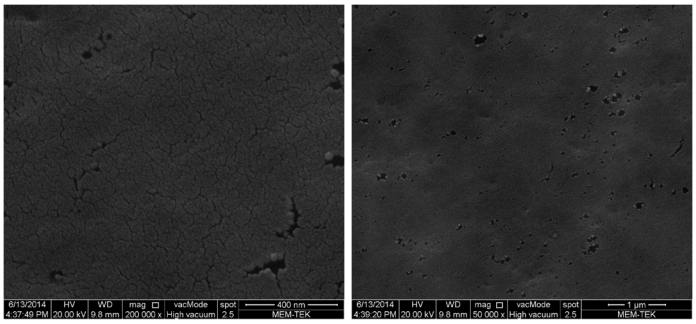
Şekil A.47 : %16 PVDF ve %2 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü



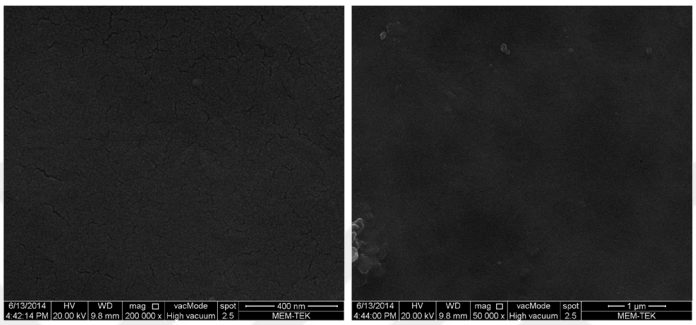
Şekil A.48 : % 16 PVDF %4 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü



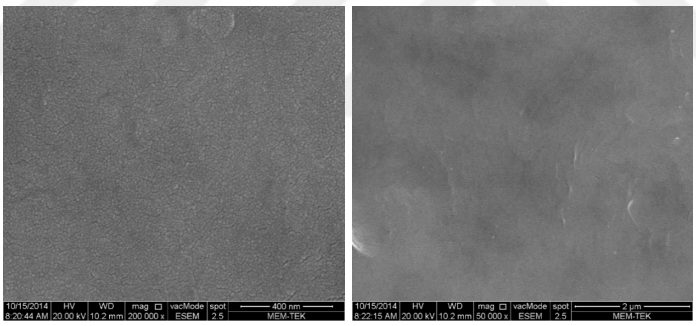
Şekil A.49 : %16 PVDF ve %6 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü



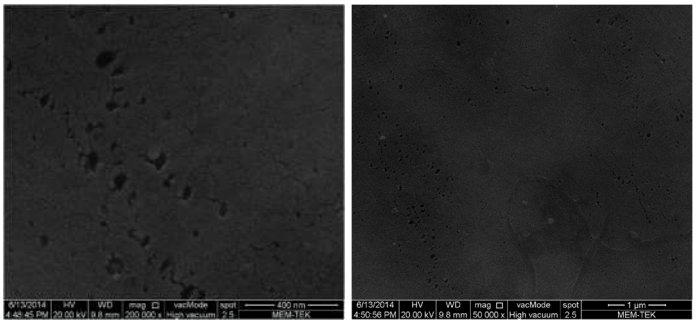
Şekil A.50 : %18 PVDF – PVP içermeyen membranın yüzey SEM görüntüsü



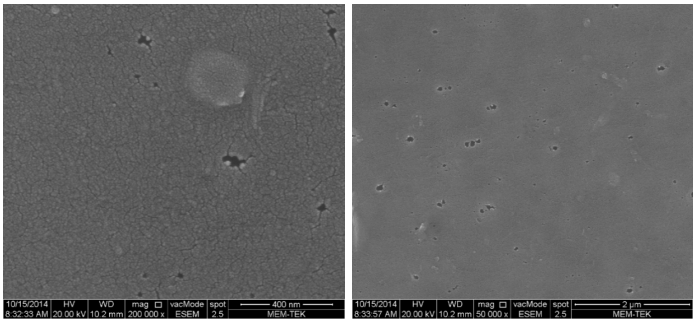
Şekil A.51 : %18 PVDF ve %2 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü



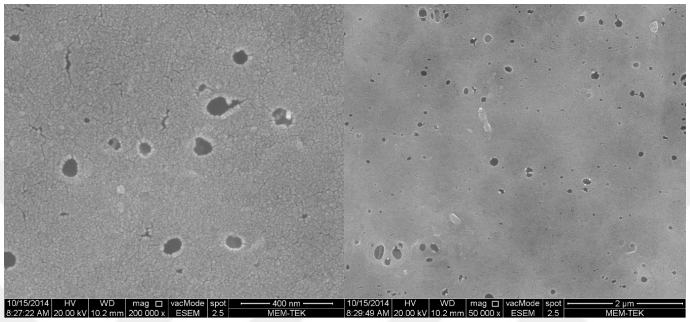
Şekil A.52 : %18 PVDF ve %4 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü



Şekil A.53 : %18 PVDF ve %6 PVP10 içeren membranın yüzey sem görüntüsü

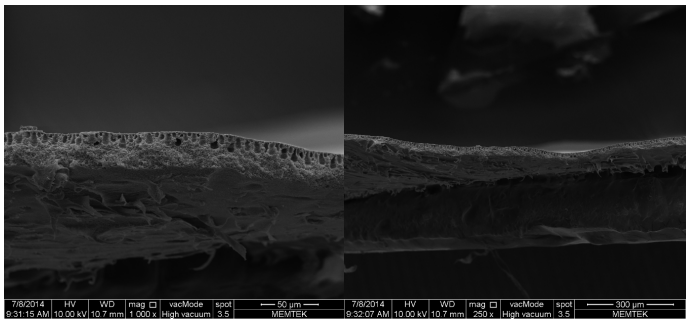


Şekil A.54 : 50°C'de üretilen %14 PVDF ve %0 PVP membranın yüzey sem görüntüsü

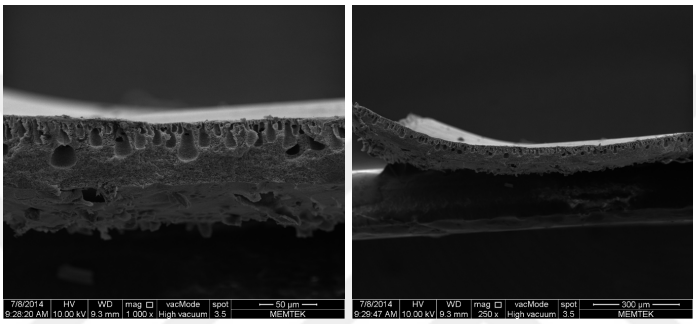


Şekil A.55 : 50°C'de %14 PVDF ve %2 PVP10 membranın yüzey sem görüntüsü

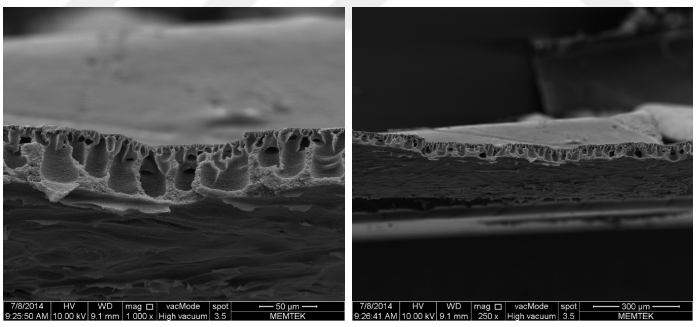
EK A4. PVDF MEMBRANLARIN KESİT SEM GÖRÜNTÜLERİ



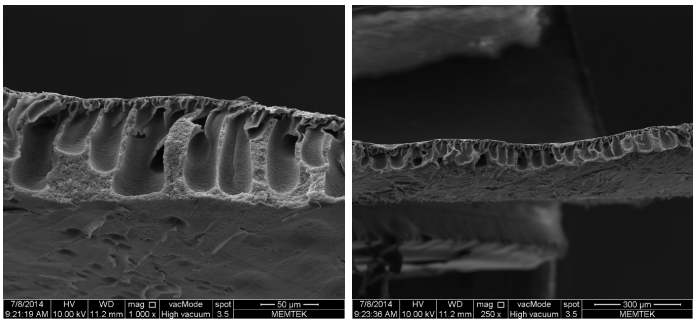
Şekil A.56 : % 14 PVDF – PVP içermeyen membranın kesit görüntüsü



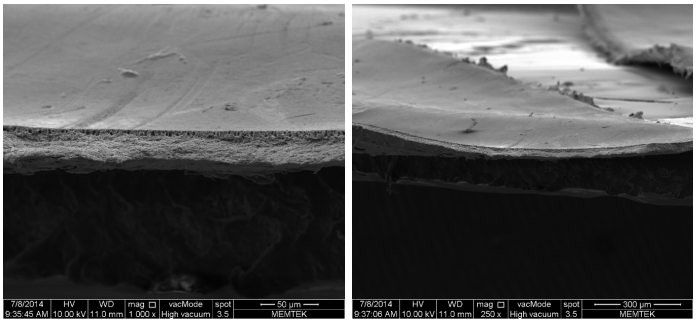
Şekil A.57 : % 14 PVDF %2 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü



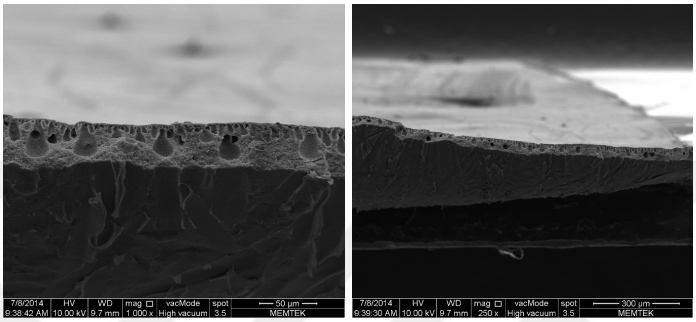
Şekil A.58 : % 14 PVDF %4 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü



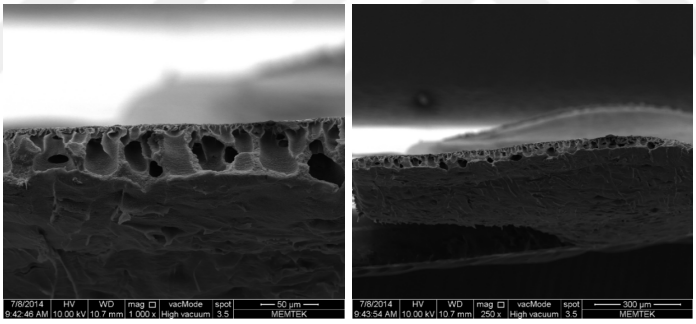
Şekil A.59 : % 14 PVDF %6 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü



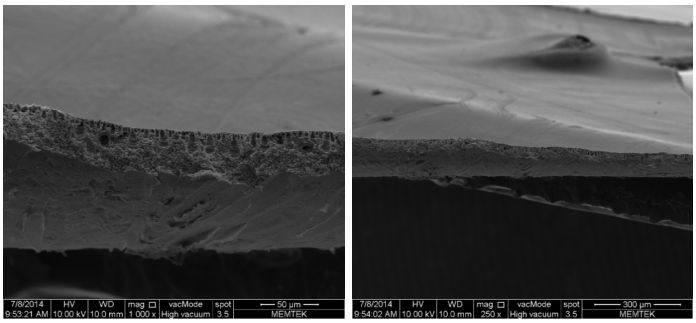
Şekil A.60 : % 16 PVDF – PVP içermeyen membranın kesit görüntüsü



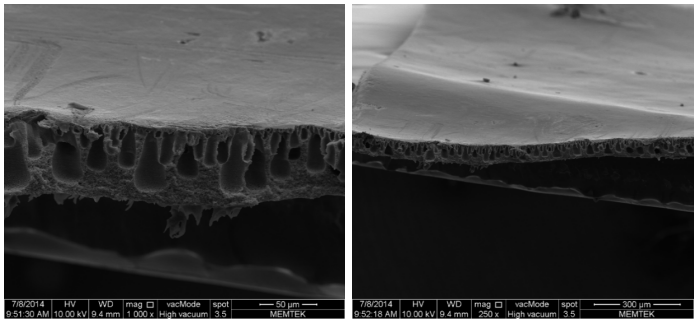
Şekil A.61 : % 16 PVDF %2 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü



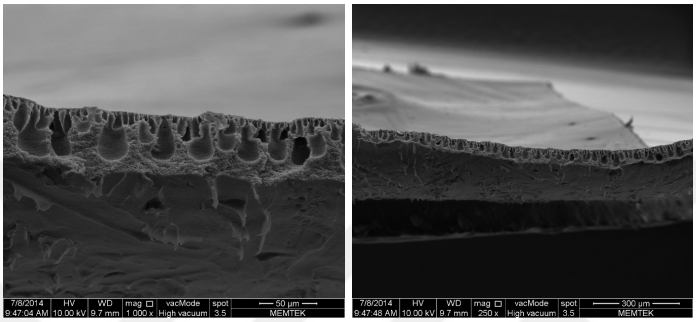
Şekil A.62 : % 16 PVDF %6 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü



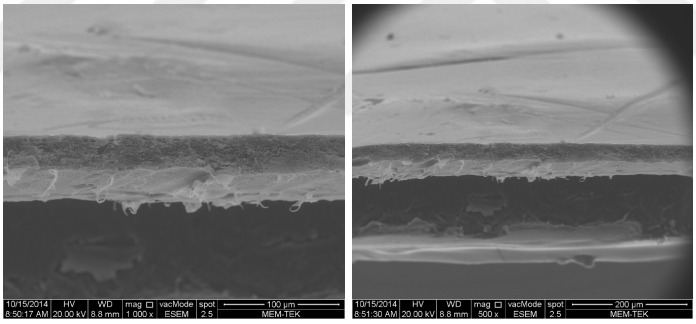
Şekil A.63 : % 18 PVDF – PVP içermeyen membranın kesit görüntüsü



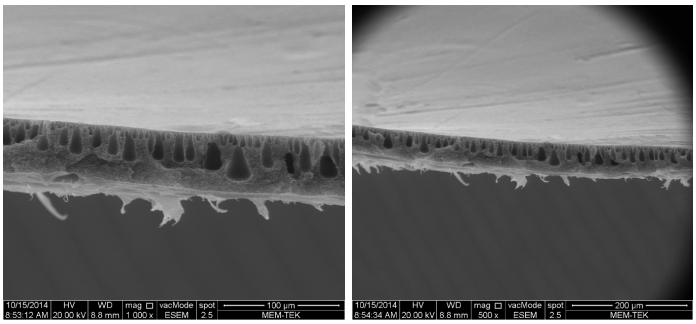
Şekil A.64 : % 18 PVDF %2 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü



Şekil A.65 : % 18 PVDF %6 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü

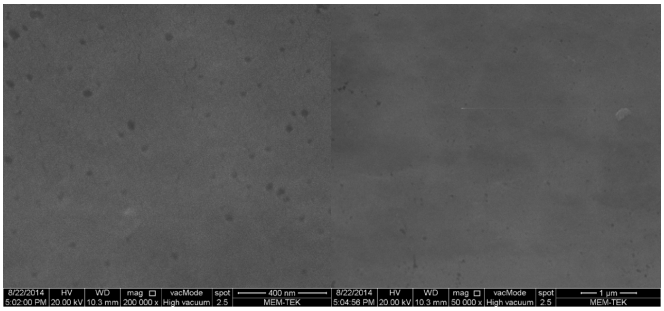


Şekil A.66 : 50°C çöktürme banyosunda üretilen % 14 PVDF %0 PVP içeren membranın kesit görüntüsü

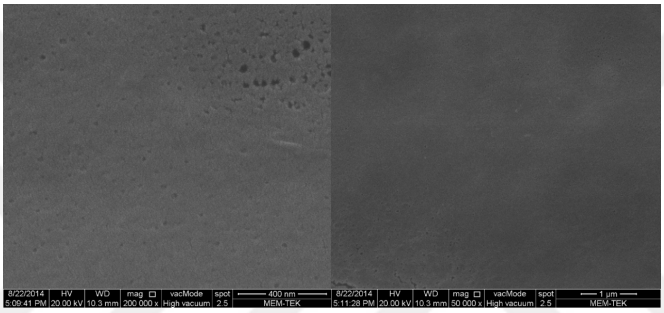


Şekil A.67 : 50°C çöktürme banyosunda üretilen % 14 PVDF %2 PVP10 içeren membranın kesit görüntüsü

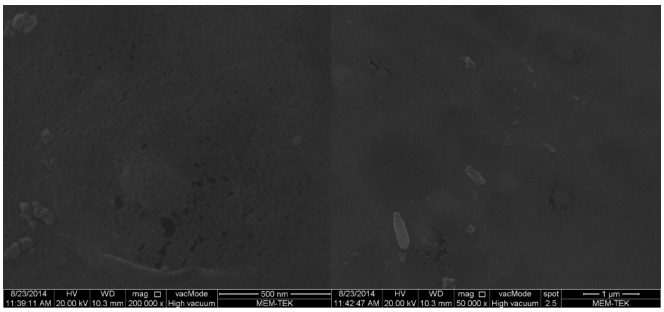
EK A5. PAN-PVDF KARIŞIK POLİMER MEMBRANLARIN YÜZEY SEM GÖRÜNTÜLERİ



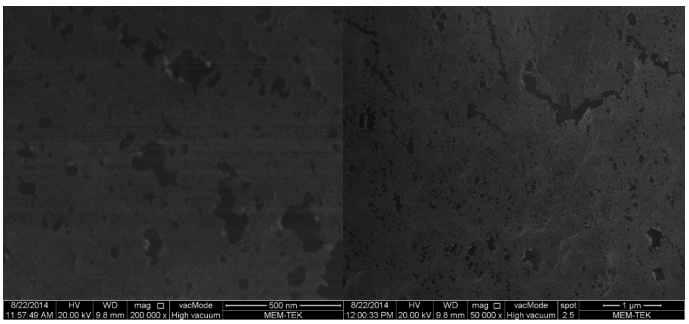
Şekil A.68 : %14 Polimer içeren %90 PAN %10 PVDF karışım membranı



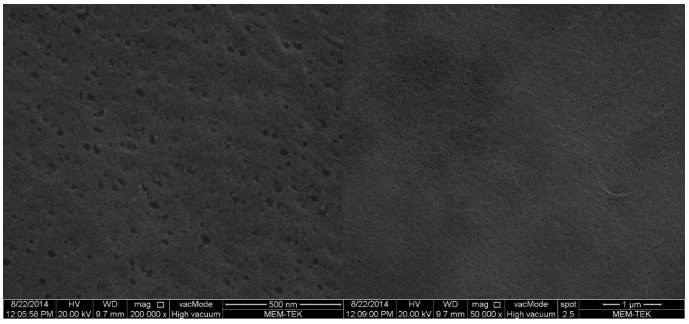
Şekil A.69 : %14 Polimer içeren %80 PAN %20 PVDF karışım membranı



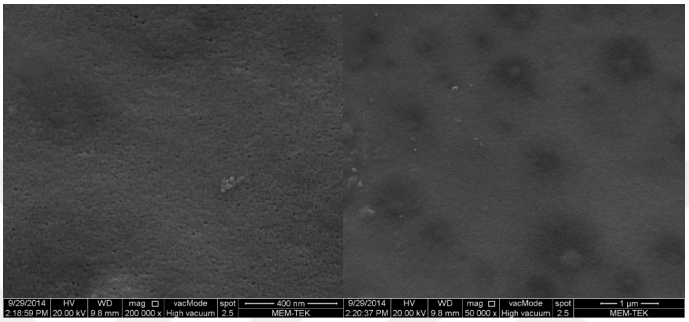
Şekil A.70 : %14 Polimer içeren %70 PAN %30 PVDF karışım membranı



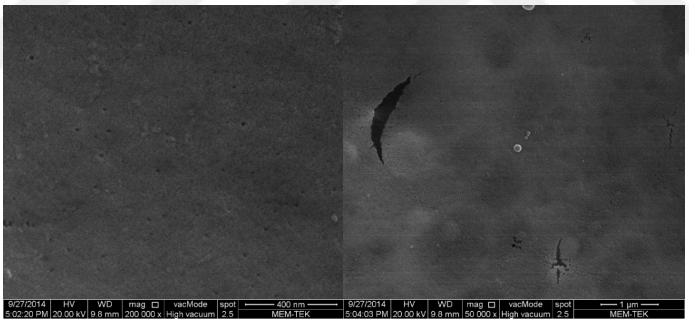
Şekil A.71 : %14 Polimer içeren %60 PAN %40 PVDF karışım membranı



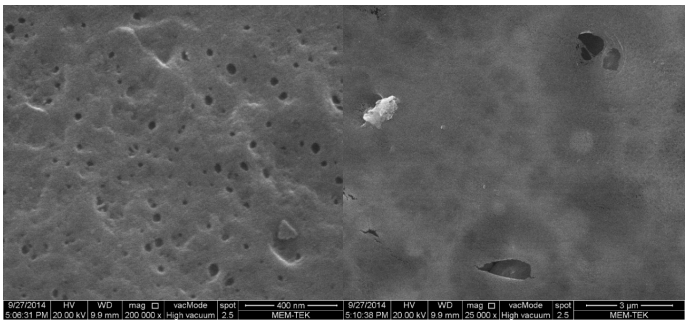
Şekil A.72 : %14 Polimer içeren %50 PAN %50 PVDF karışım membranı



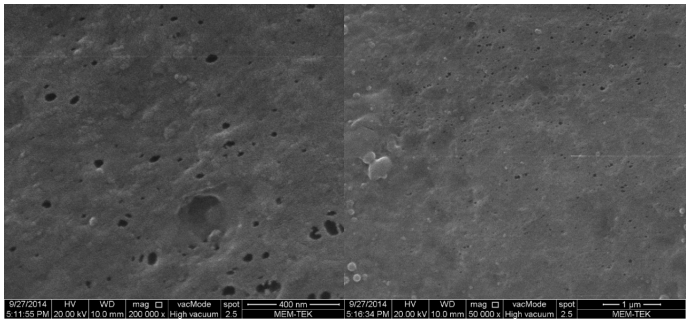
Şekil A.73 : %16 Polimer içeren %90 PAN %10 PVDF karışım membranı



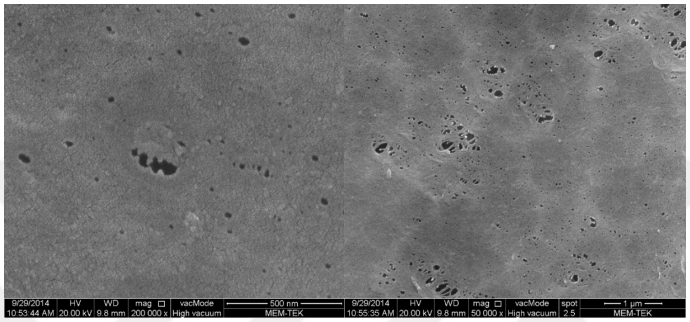
Şekil A.74 : %16 Polimer içeren %80 PAN %20 PVDF karışım membranı



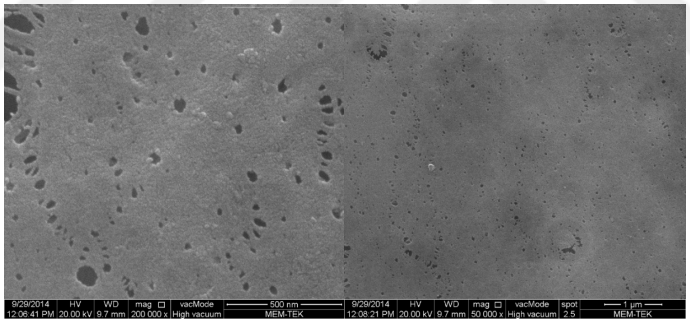
Şekil A.75 : %16 Polimer içeren %70 PAN %30 PVDF karışım membranı



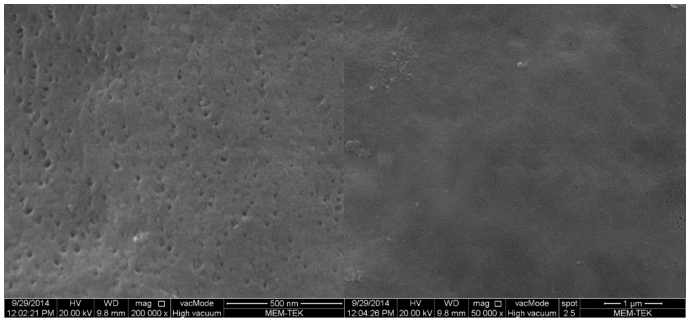
Şekil A.76 : %16 Polimer içeren %60 PAN %40 PVDF karışım membranı



Şekil A.77 : %16 Polimer içeren %50 PAN %50 PVDF karışım membranı

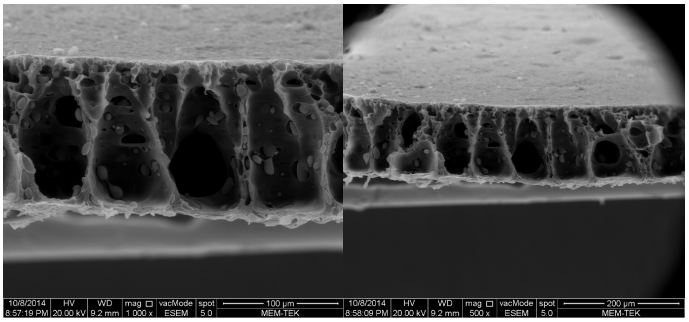


Şekil A.78 : 50°C çöktürme banyosunda üretilen %14 polimer %60 PAN %40 PVDF karışım membranı

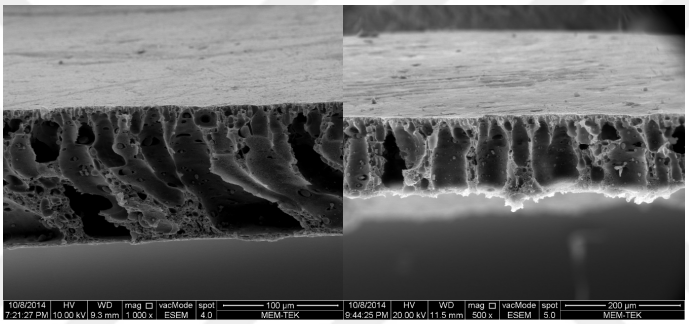


Şekil A.79 : 50°C çöktürme banyosunda üretilen %14 polimer %80 PAN %20 PVDF karışım membranı

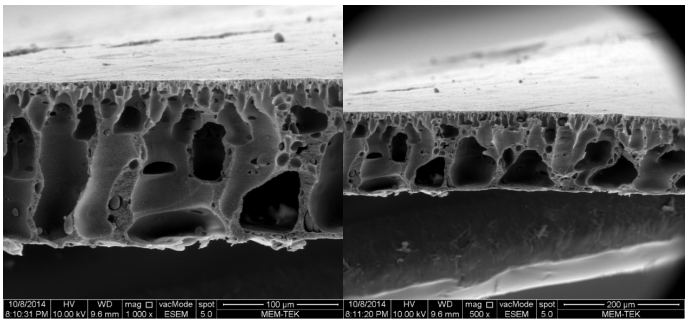
EK A6. PAN-PVDF KARIŞIK POLİMER MEMBRANLARIN KESİT SEM GÖRÜNTÜLERİ



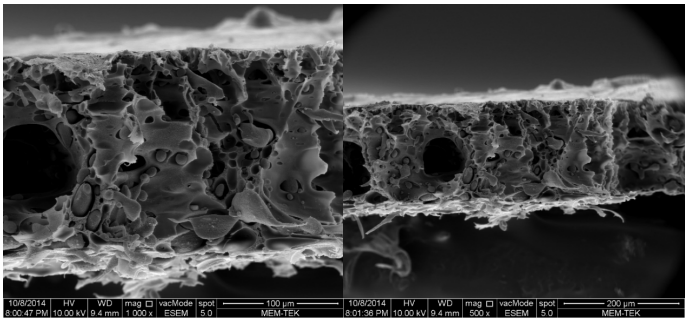
Şekil A.80 : %14 Polimer içeren %90 PAN %10 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü



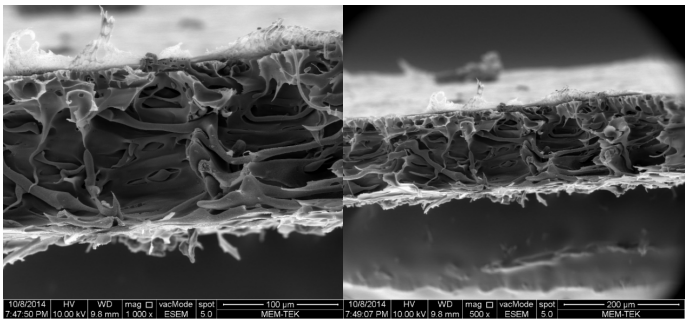
Şekil A.81 : %14 Polimer içeren %80 PAN %20 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü



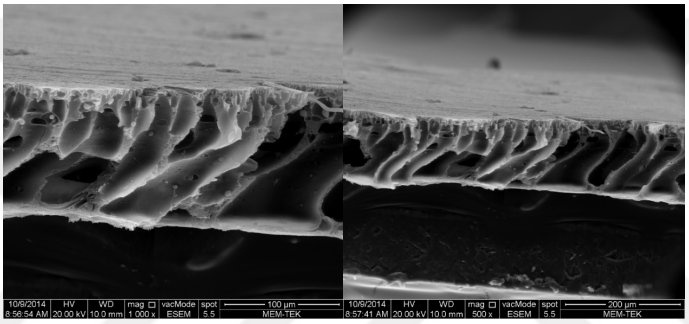
Şekil A.82 : %14 Polimer içeren %70 PAN %30 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü



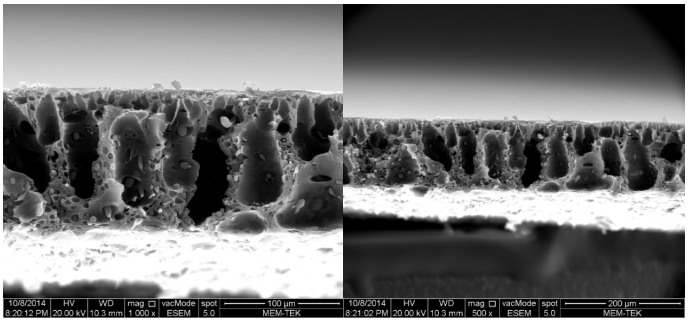
Şekil A.83 : %14 Polimer içeren %60 PAN %40 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü



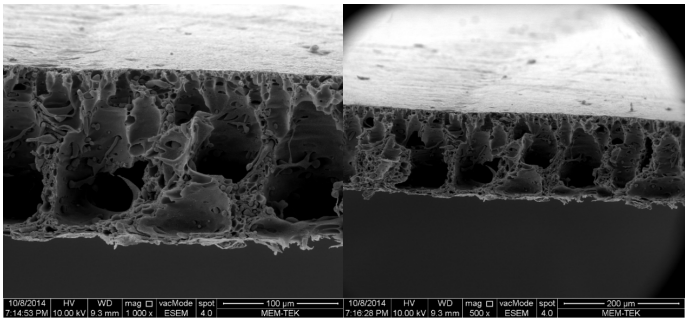
Şekil A.84 : %14 Polimer içeren %50 PAN %50 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü



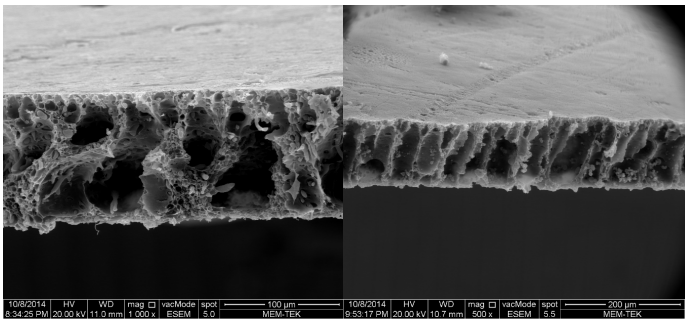
Şekil A.85 : %16 Polimer içeren %90 PAN %10 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü



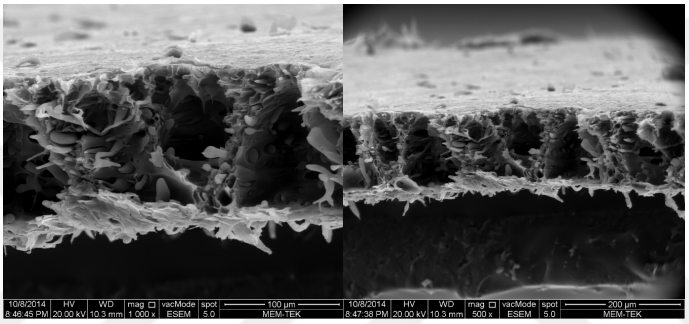
Şekil A.86 : %16 Polimer içeren %80 PAN %20 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü



Şekil A.87 : %16 Polimer içeren %70 PAN %30 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü

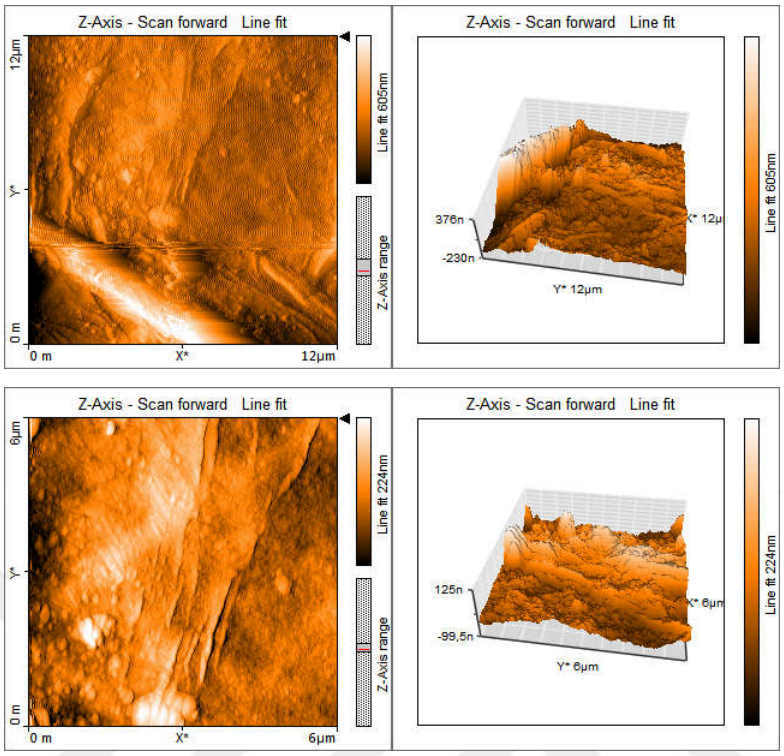


Şekil A.88 : %16 Polimer içeren %60 PAN %40 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü

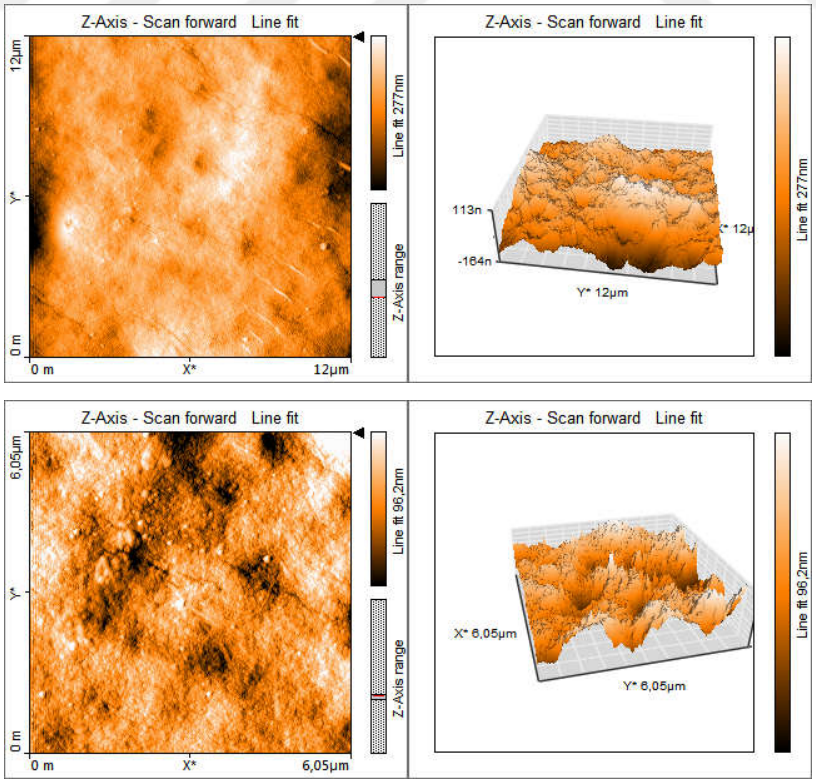


Şekil A.89 : %16 Polimer içeren %50 PAN %50 PVDF karışım membranının kesit SEM görüntüsü

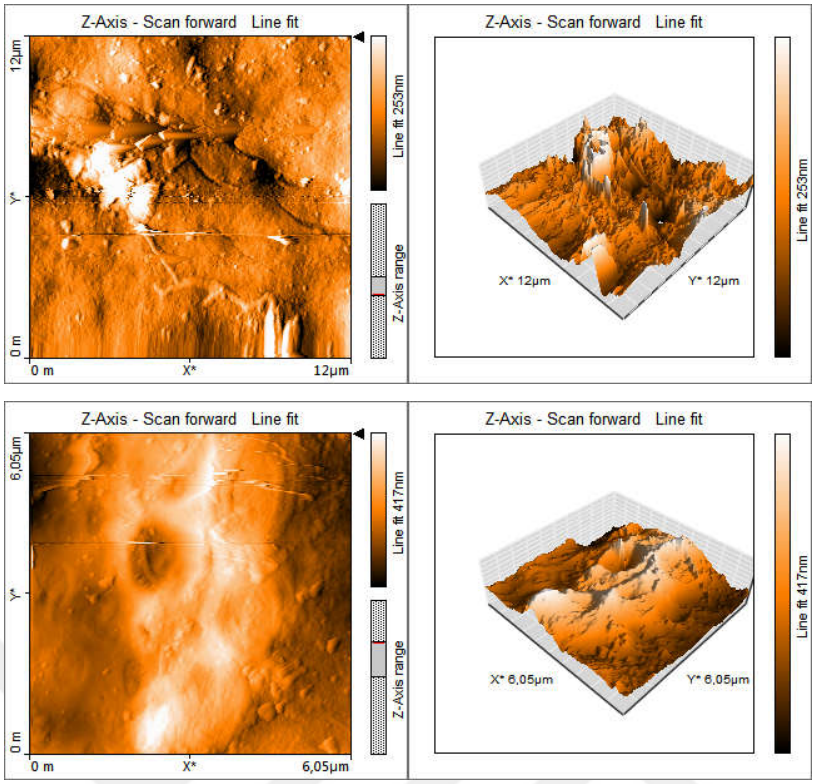
EK B1. PAN MEMBRANLARIN AFM GÖRÜNTÜLERİ



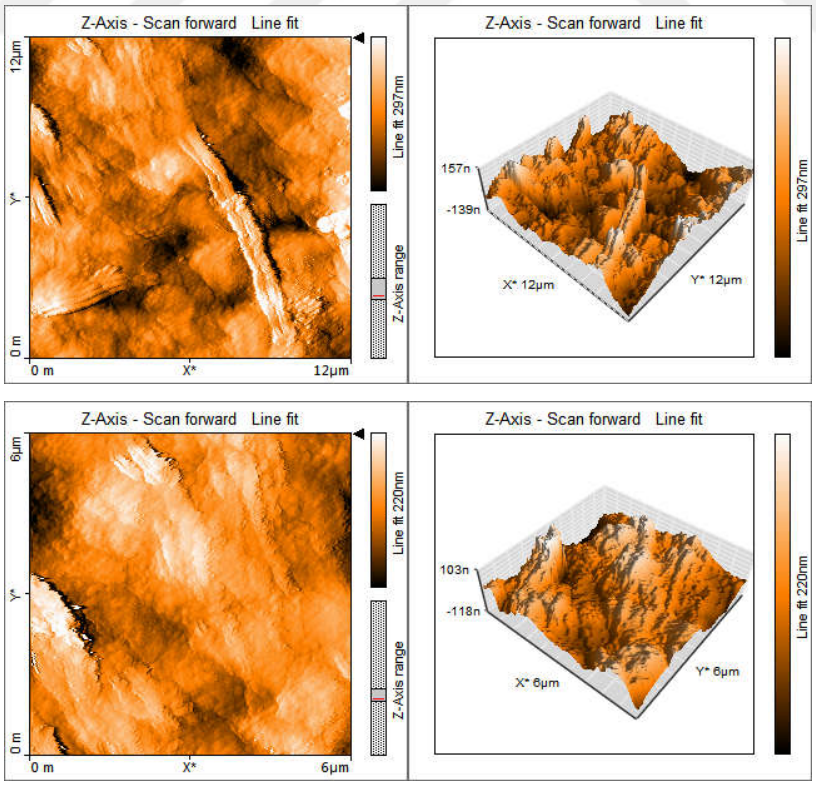
Şekil B.1 : %12 polimer konsantrasyonlu katkısız PAN membranların AFM görüntüleri



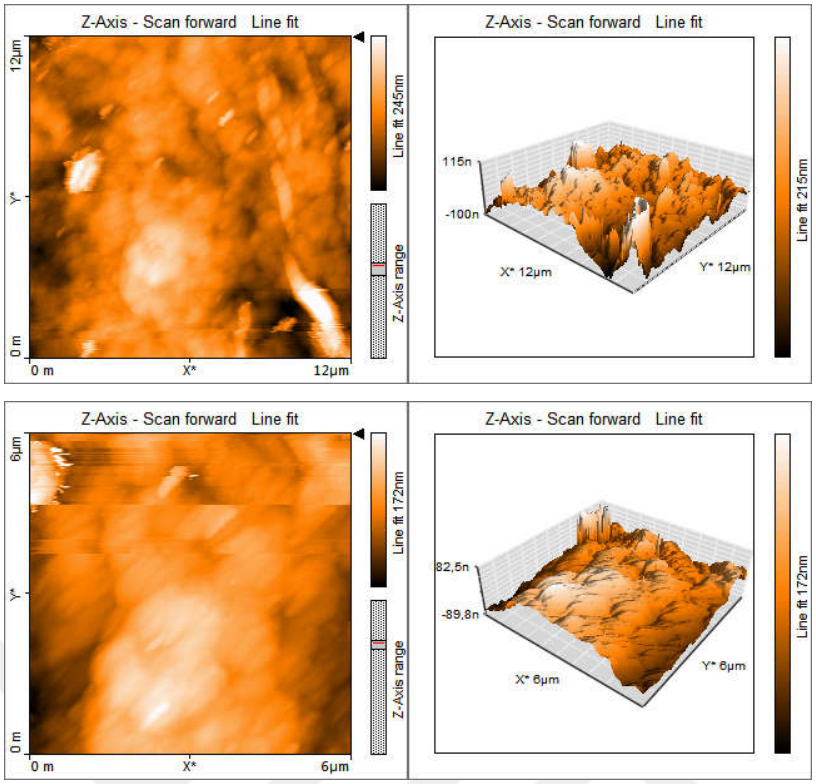
Şekil B.2 : %12 polimer konsantrasyonlu %2 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



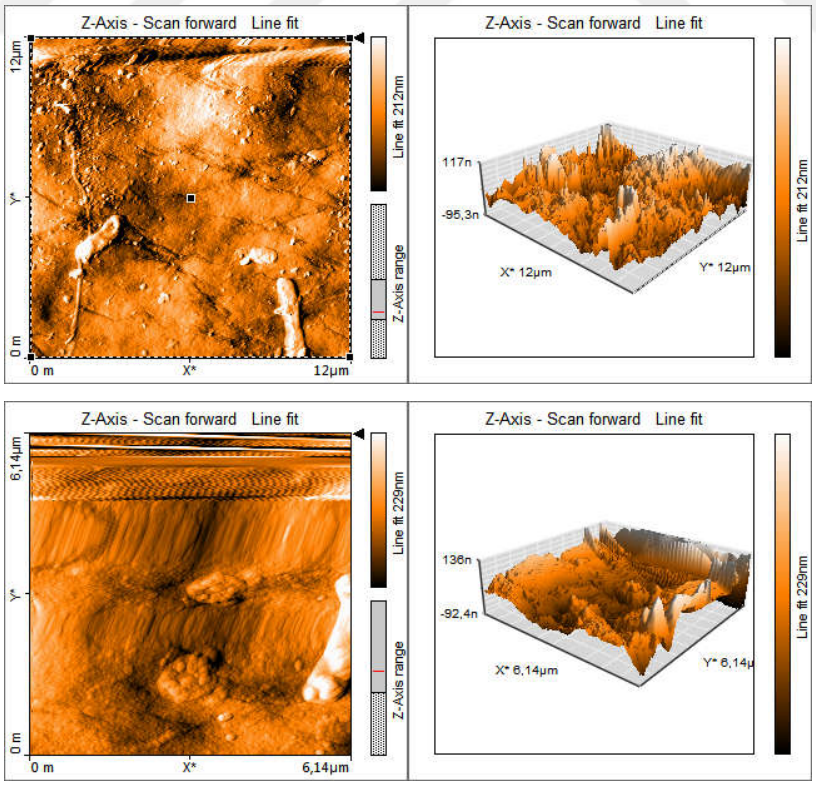
Şekil B.3 : %12 polimer konsantrasyonlu %4 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



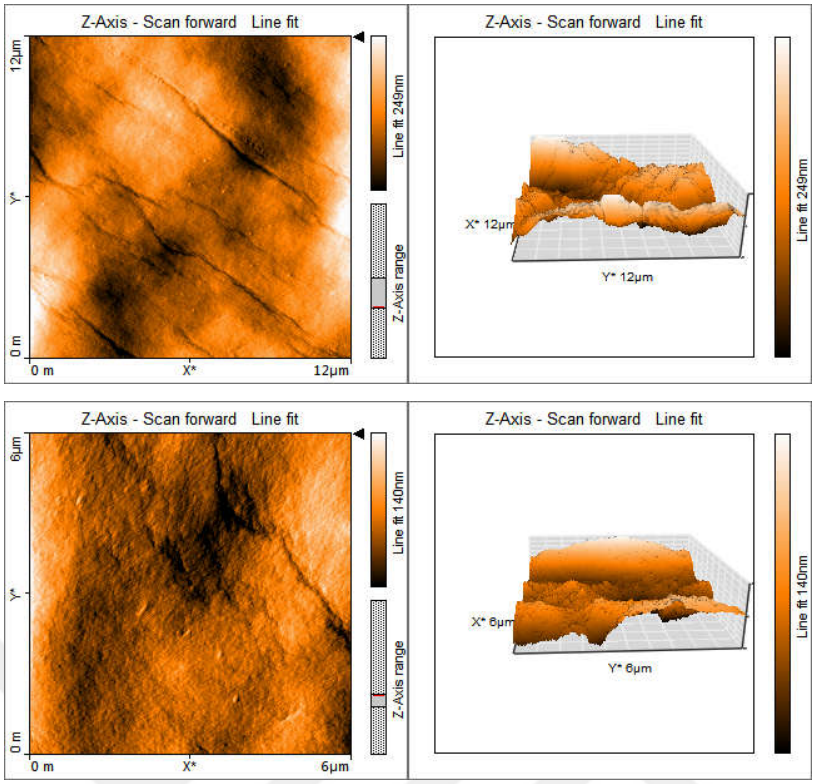
Şekil B.4 : %12 polimer konsantrasyonlu %6 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



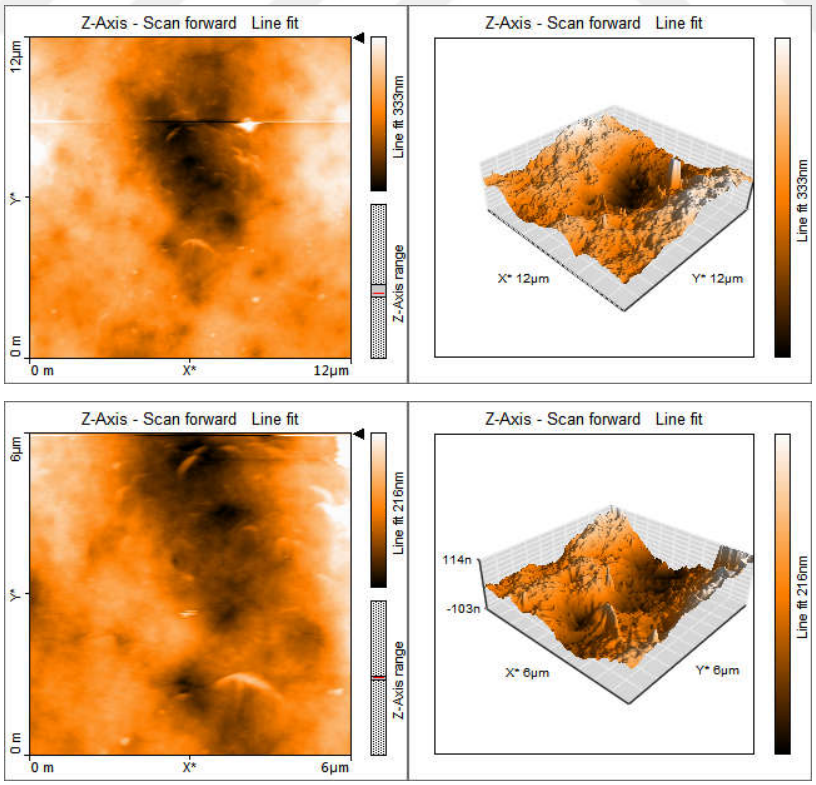
Şekil B.5 : %12 polimer konsantrasyonlu %2 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



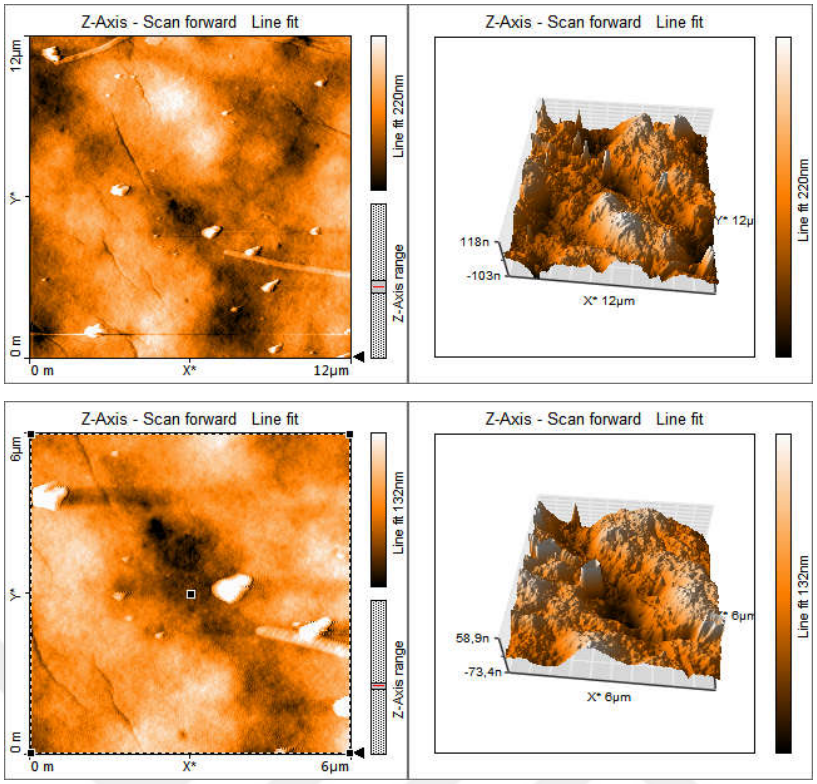
Şekil B.6 : %12 polimer konsantrasyonlu %4 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



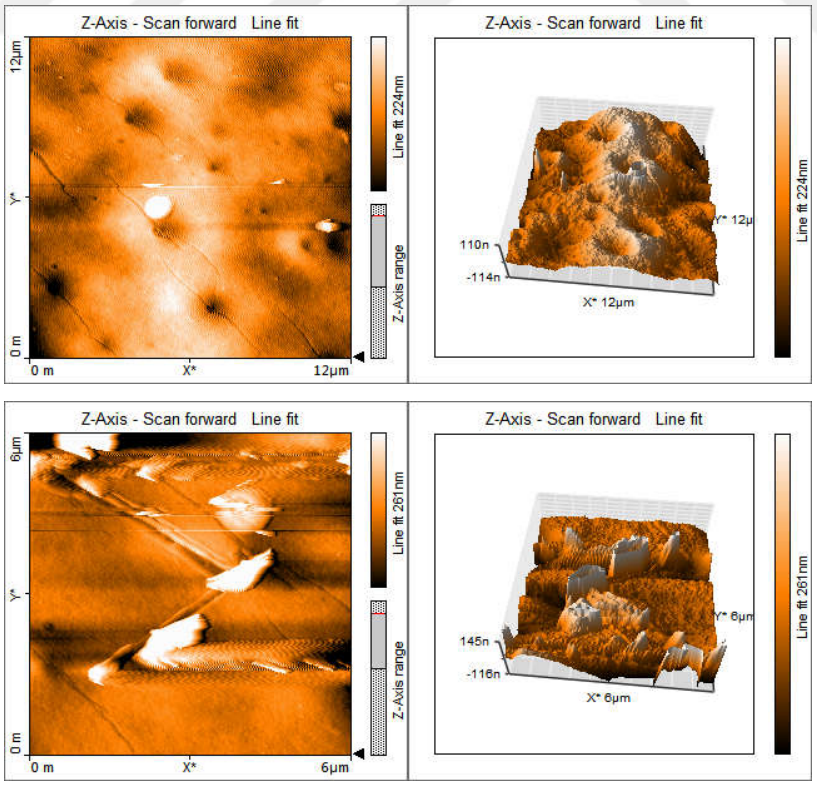
Şekil B.7 : %12 polimer konsantrasyonlu %6 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



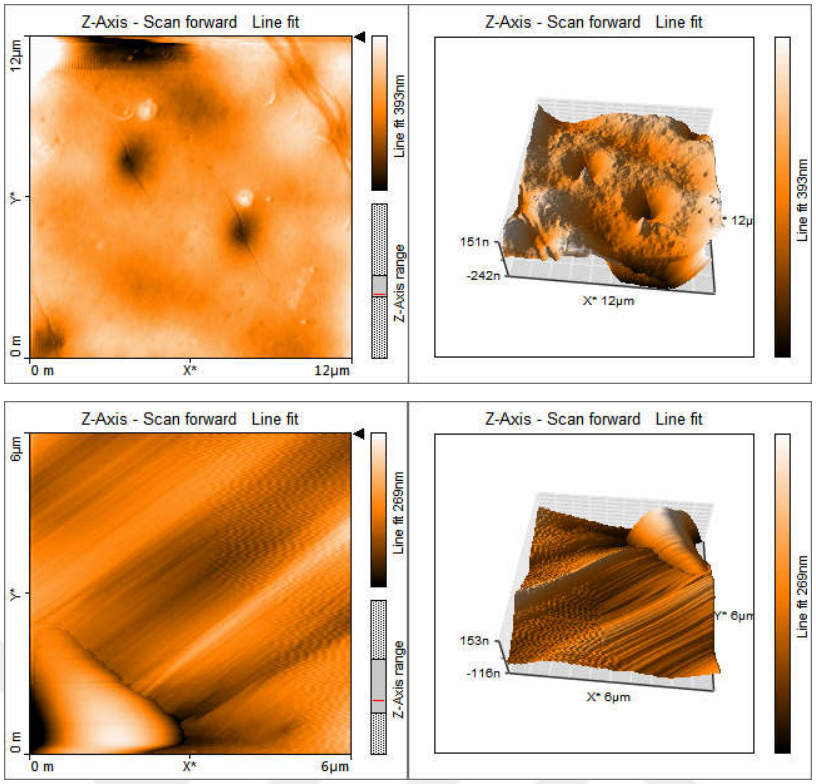
Şekil B.8 : %14 polimer konsantrasyonlu katkısız PAN membranların AFM görüntüleri



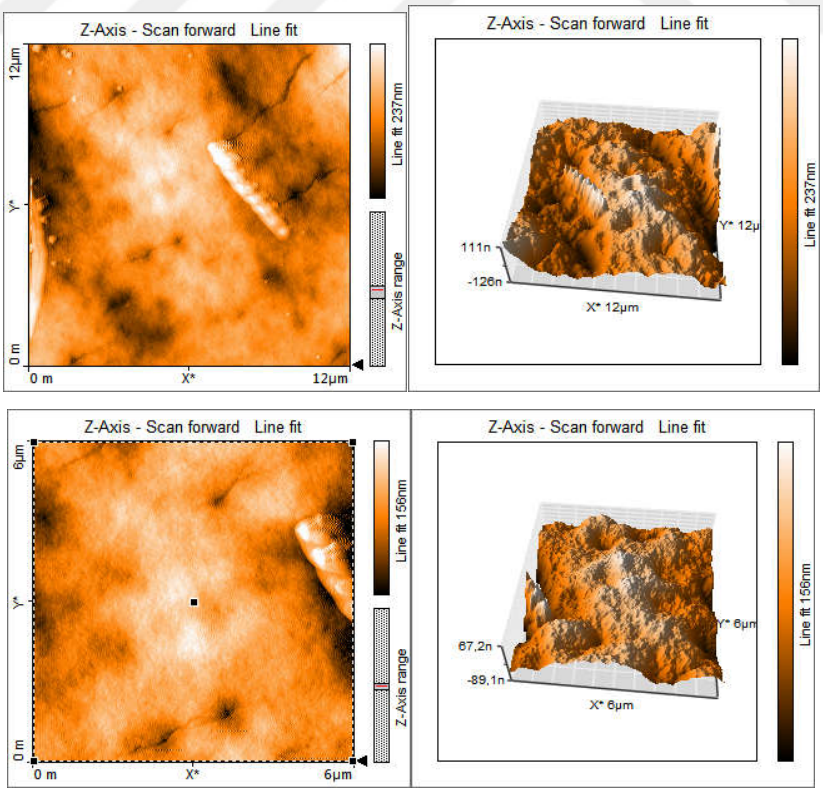
Şekil B.9 : %14 polimer konsantrasyonlu %2 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



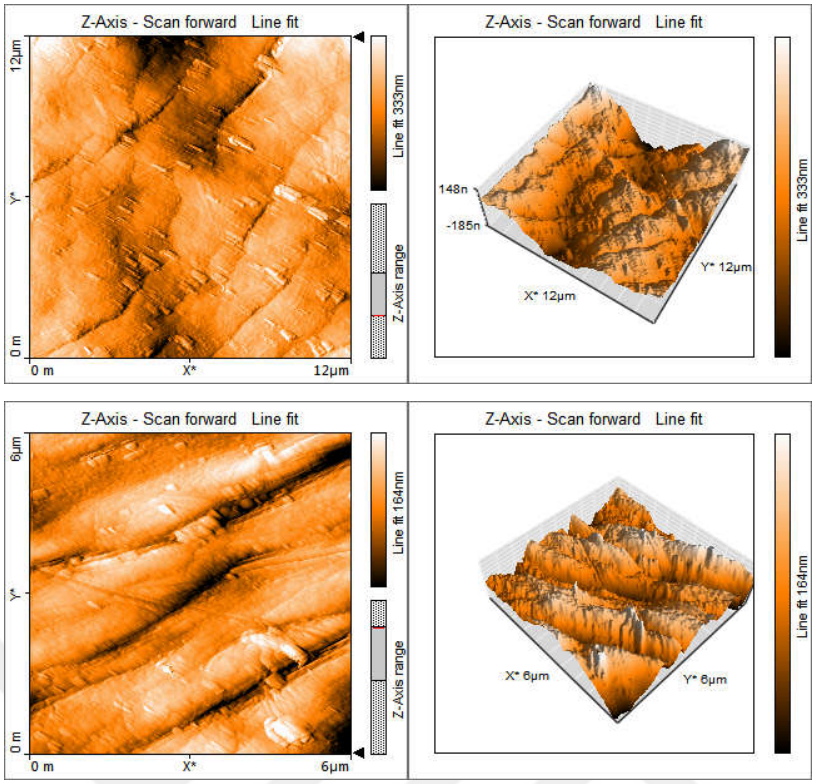
Şekil B.10 : %14 polimer konsantrasyonlu %4 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



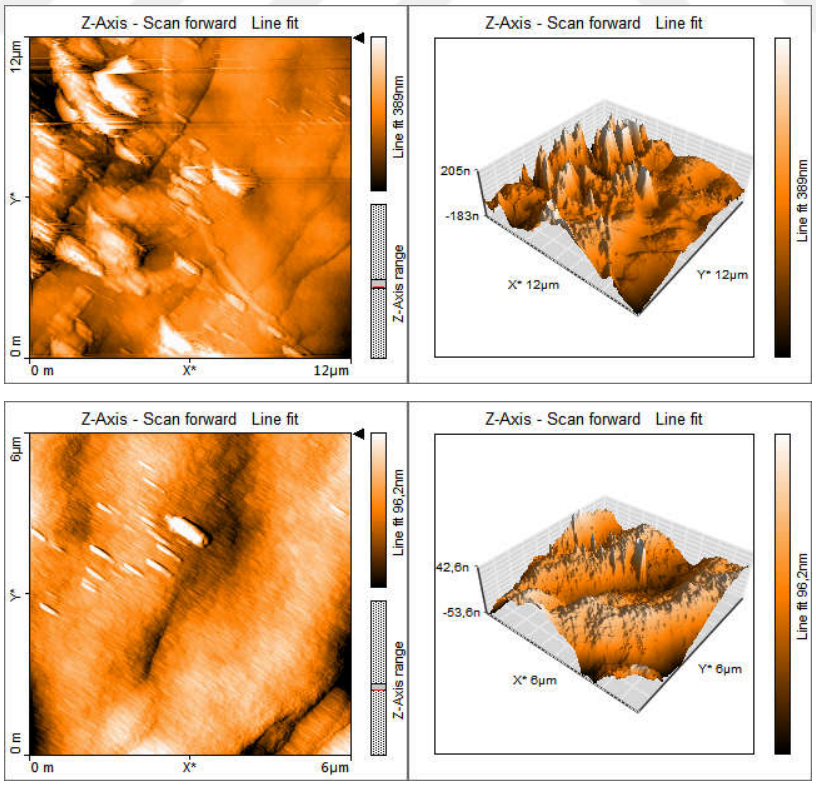
Şekil B.11 : %14 polimer konsantrasyonlu %6 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



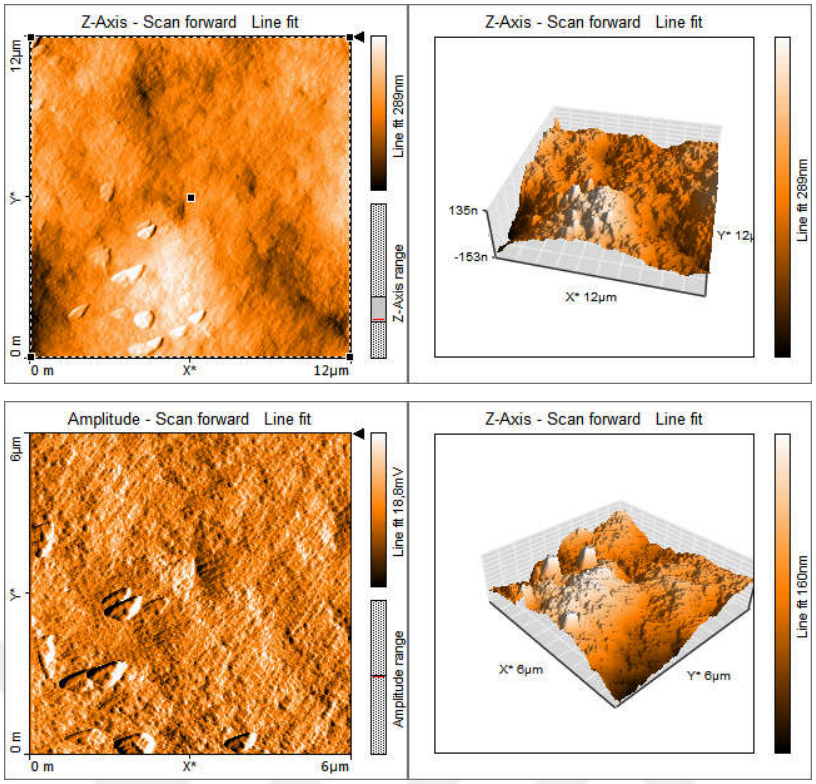
Şekil B.12 : %14 polimer konsantrasyonlu %2 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



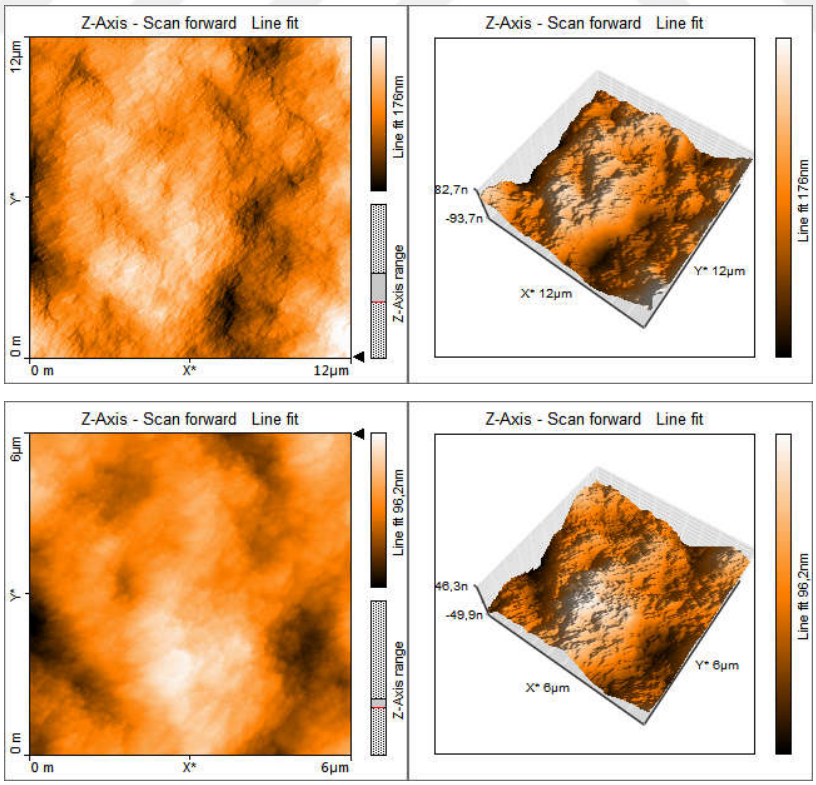
Şekil B.13 : %14 polimer konsantrasyonlu %4 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



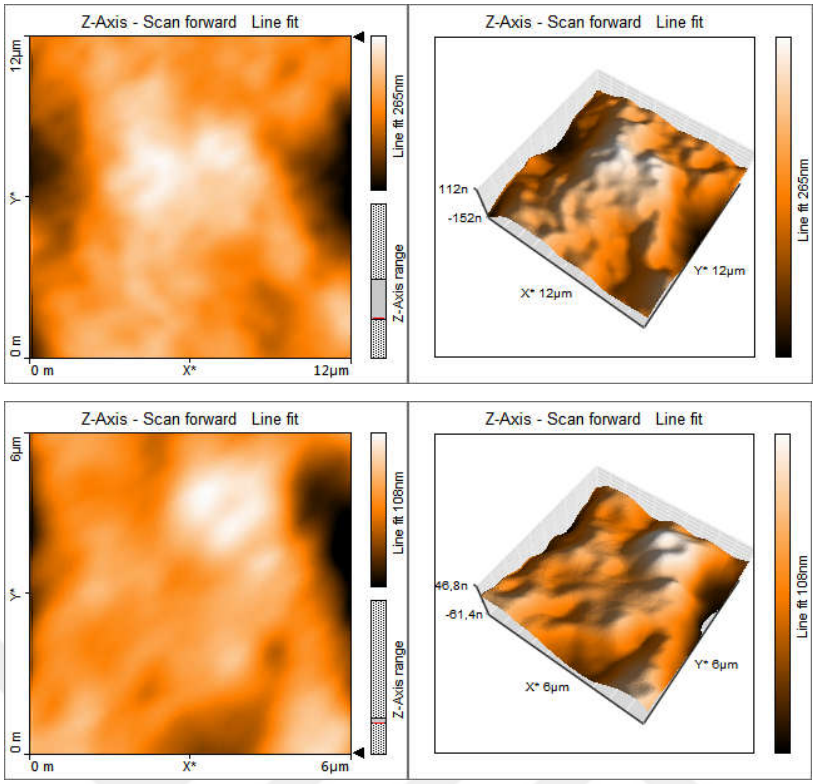
Şekil B.14 : %14 polimer konsantrasyonlu %6 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



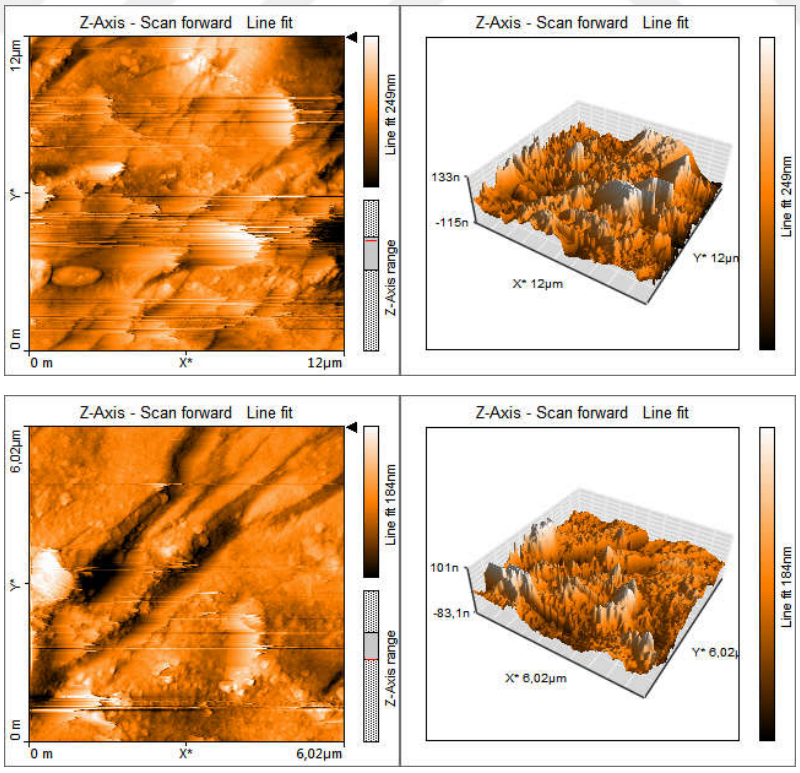
Şekil B.15 : 50 ºC çöktürme banyosunda dökülen %14 PAN membranların AFM görüntüleri



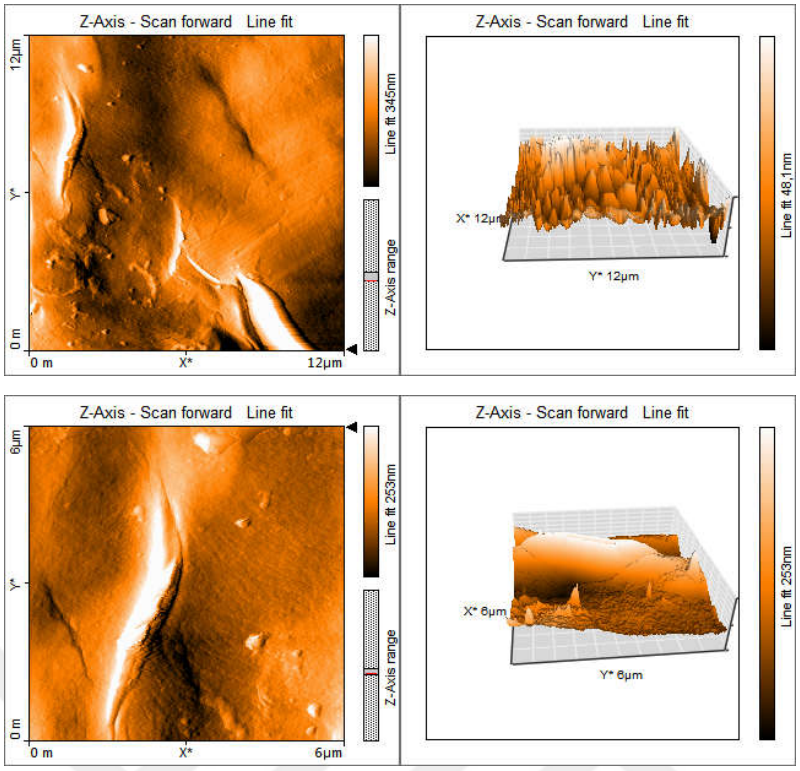
Şekil B.16 : 50 ºC'de dökülen %2PVP10 katkılı %14 PAN membranların AFM görüntüleri



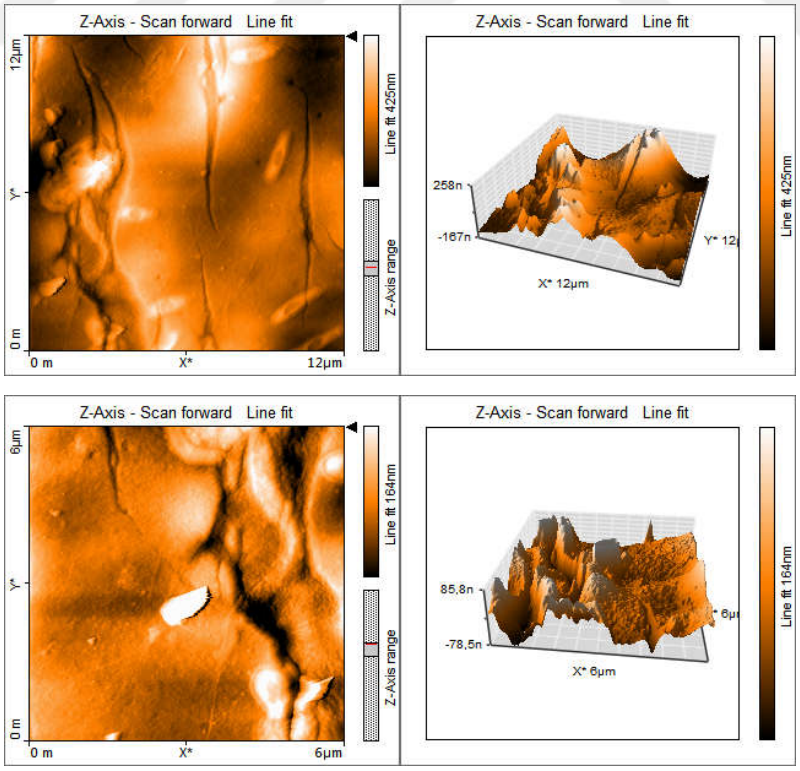
Şekil B.17 : 50 ºC'de dökülen %2 PVP40 katkılı % 14 PAN membranların AFM görüntüleri



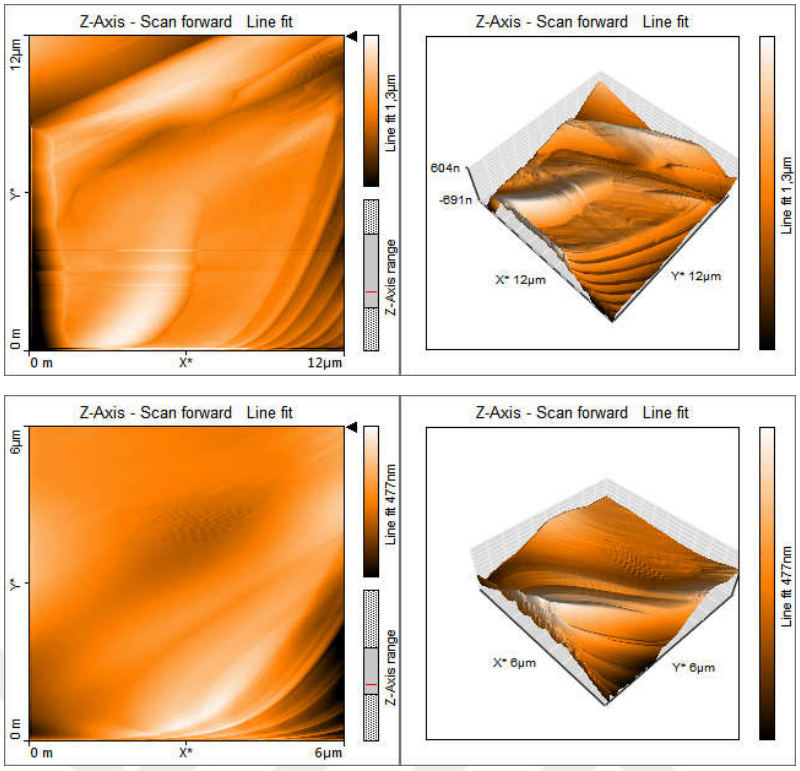
Şekil B.18 : %16 polimer konsantrasyonlu katkısız PAN membranların AFM görüntüleri



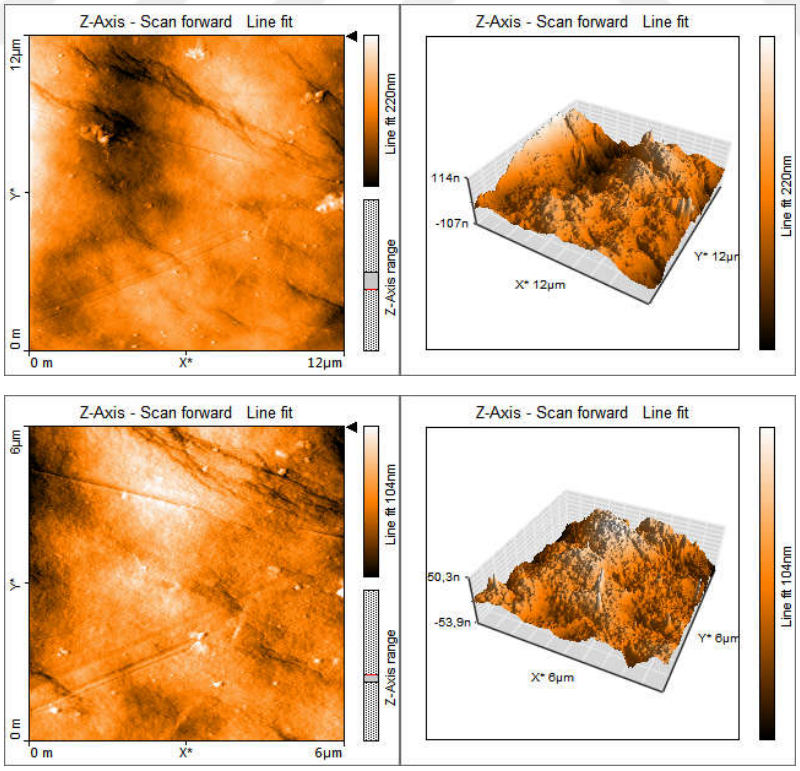
Şekil B.19 : %16 polimer konsantrasyonlu %2 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



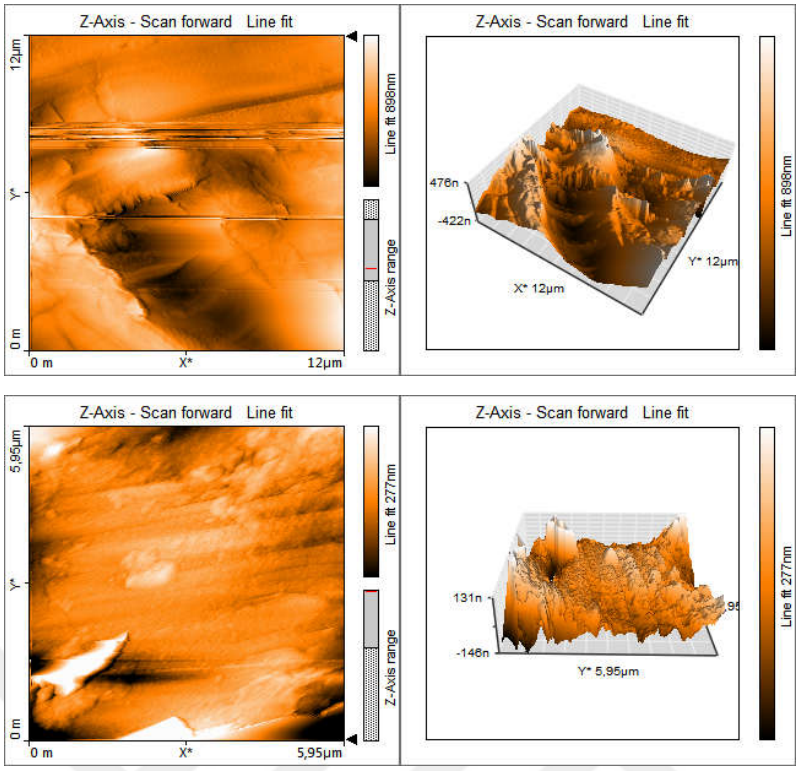
Şekil B.20 : %16 polimer konsantrasyonlu %4 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



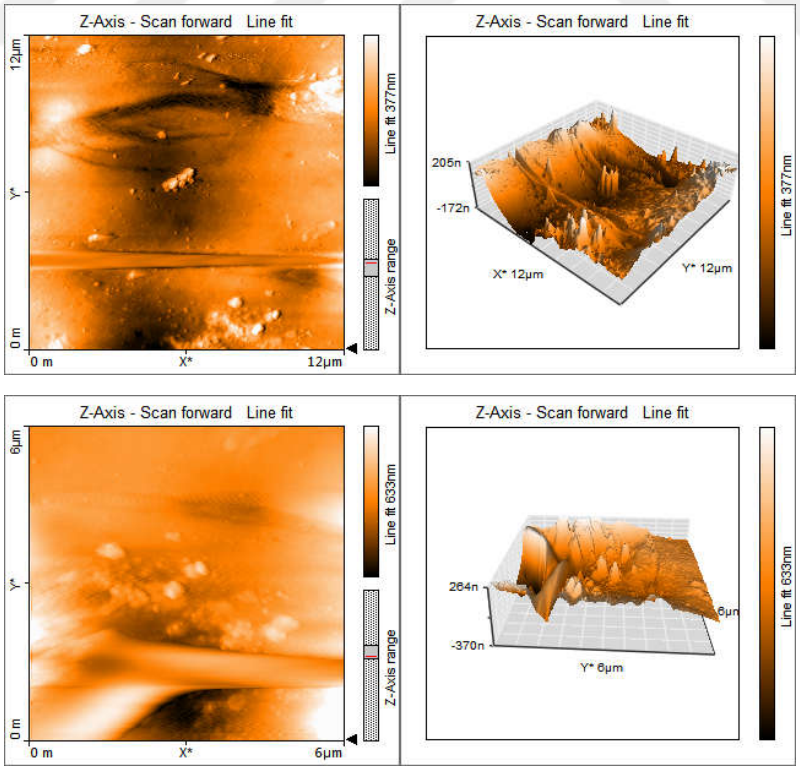
Şekil B.21 : %16 polimer konsantrasyonlu %6 PVP10 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri



Şekil B.22 : %16 polimer konsantrasyonlu %2 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri

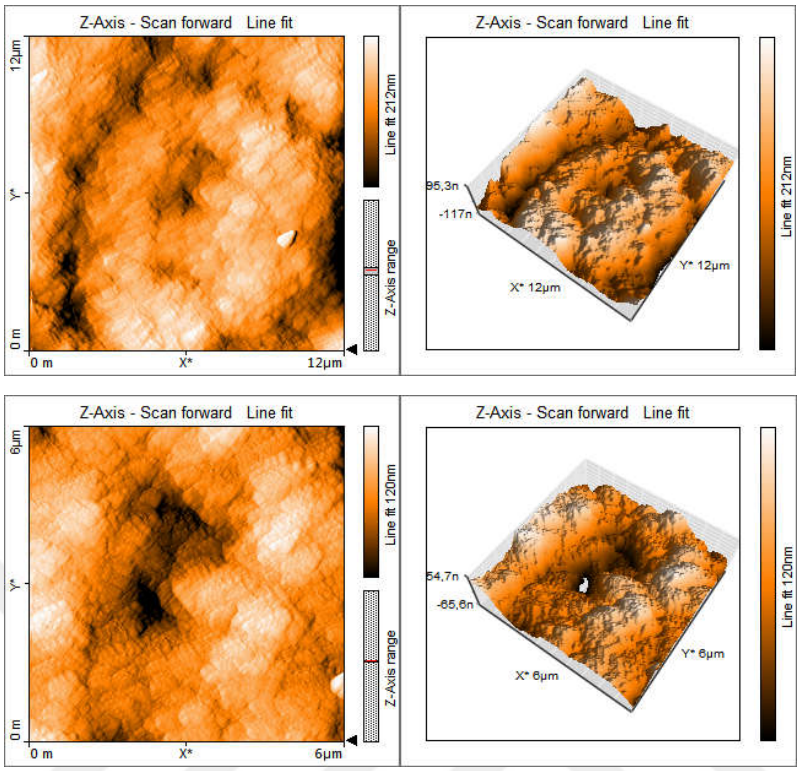


Şekil B.23 : %16 polimer konsantrasyonlu %4 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri

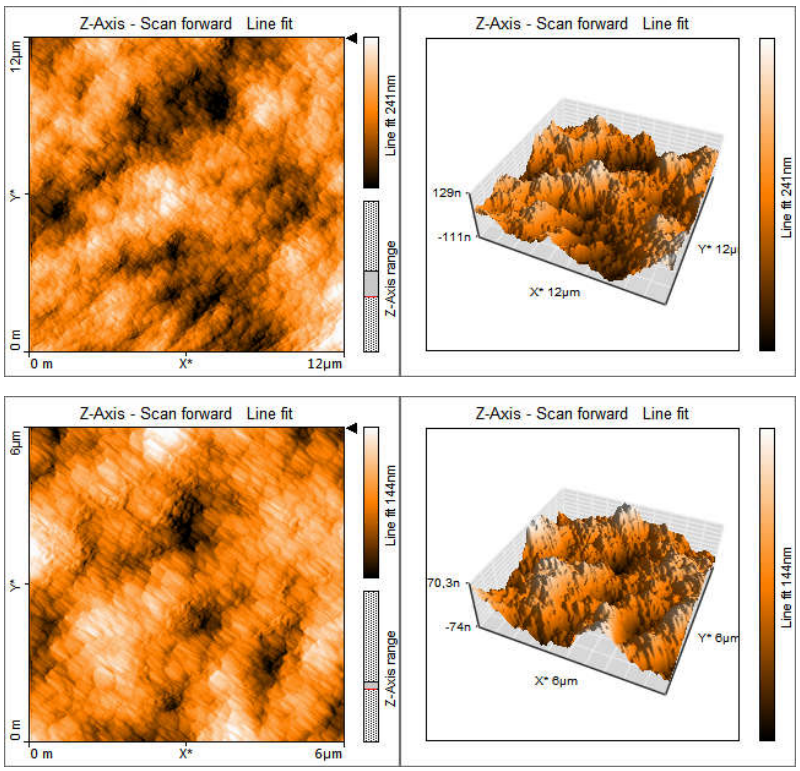


Şekil B.24 : %16 polimer konsantrasyonlu %6 PVP40 katkılı PAN membranların AFM görüntüleri

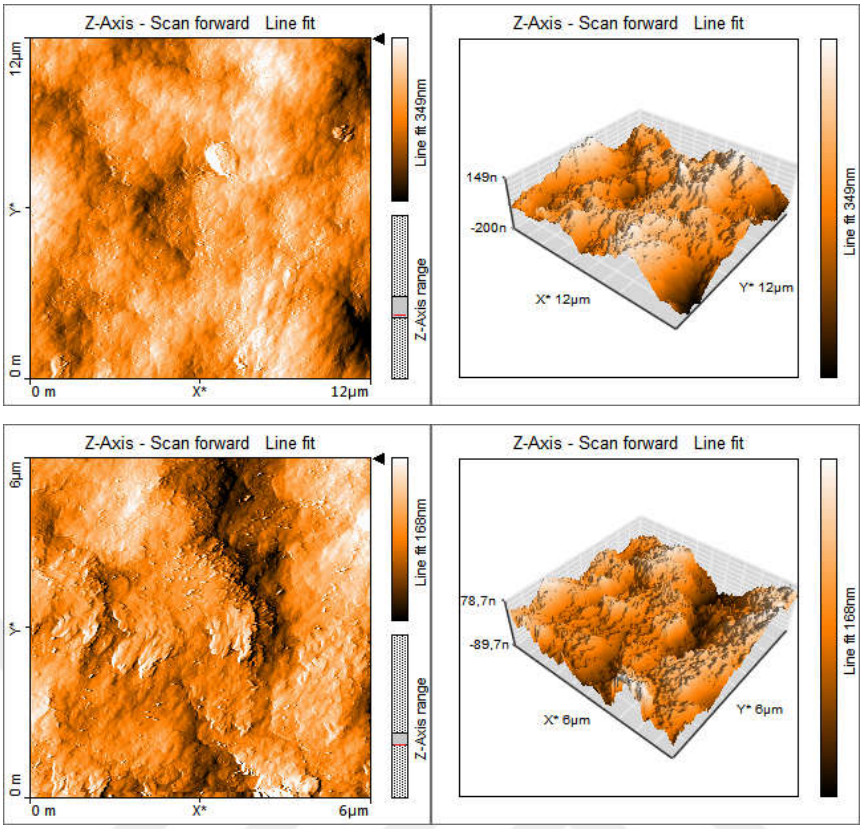
EK B2. PVDF MEMBRANLARIN AFM GÖRÜNTÜLERİ



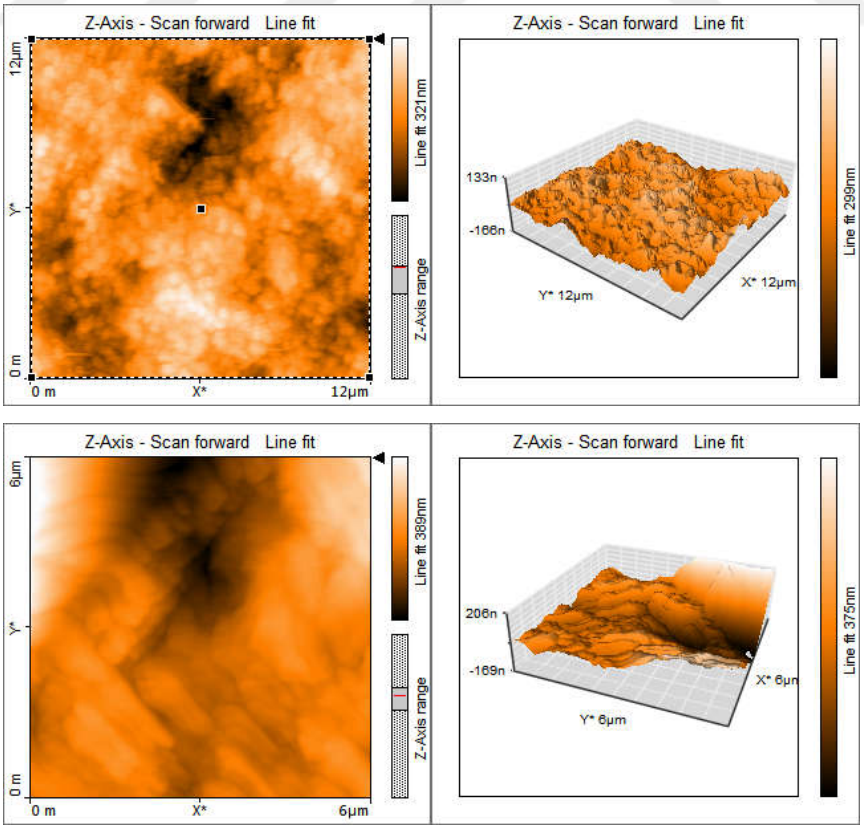
Şekil B.25 : %14 PVDF saf membranların AFM görüntüleri



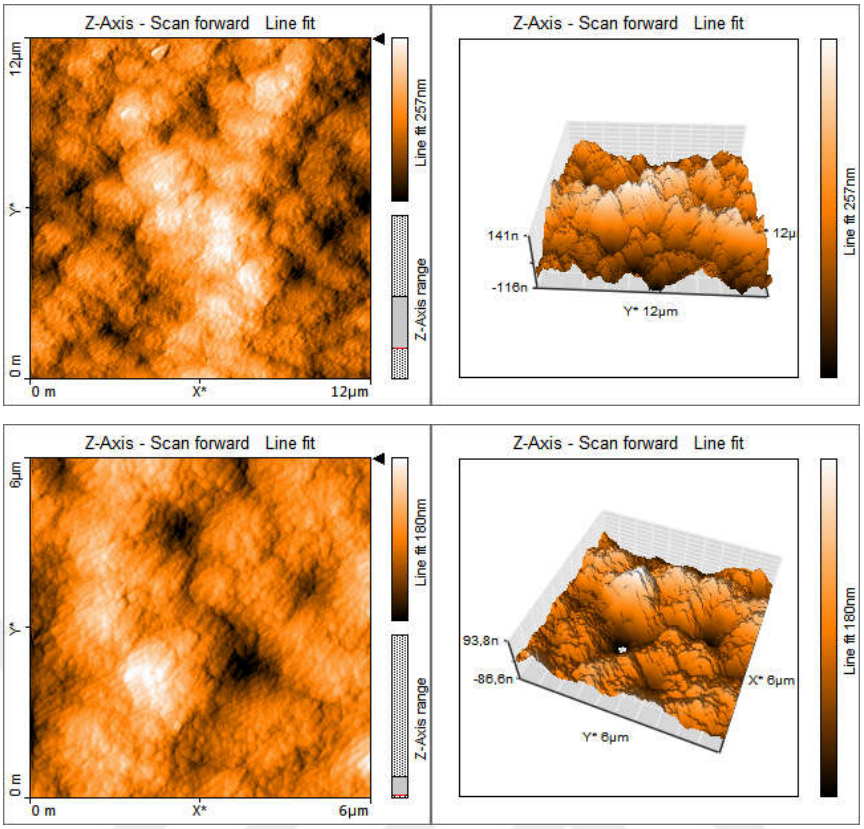
Şekil B.26 : %14 PVDF %2 PVP10 membranların AFM görüntüleri



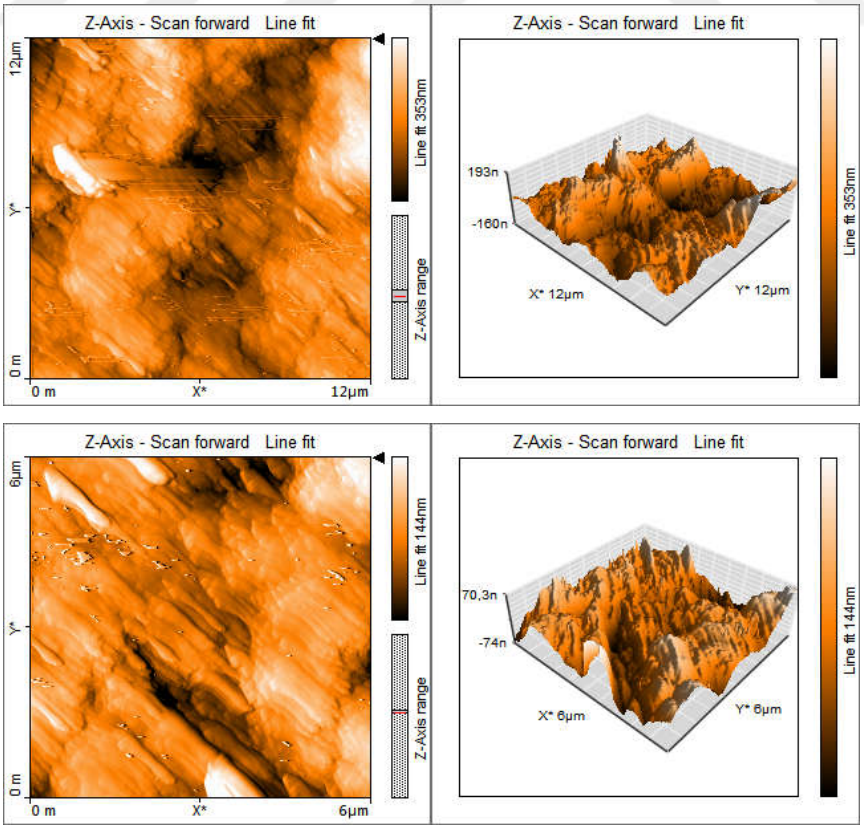
Şekil B.27 : %14 PVDF %4 PVP10 membranların AFM görüntüleri



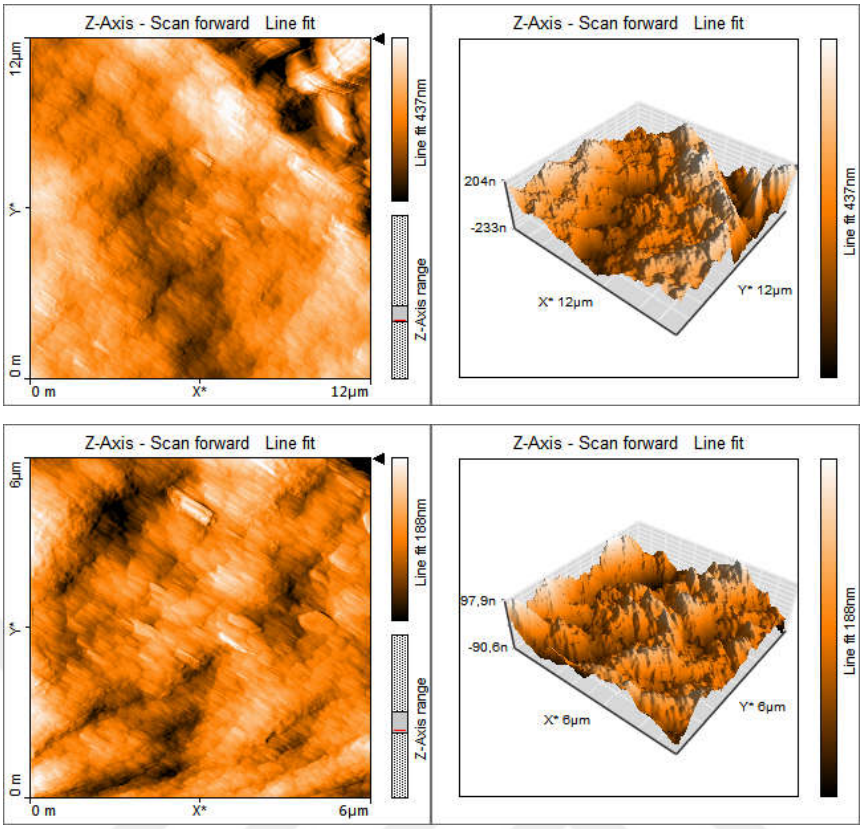
Şekil B.28 : %16 PVDF %0 PVP membranların AFM görüntüleri



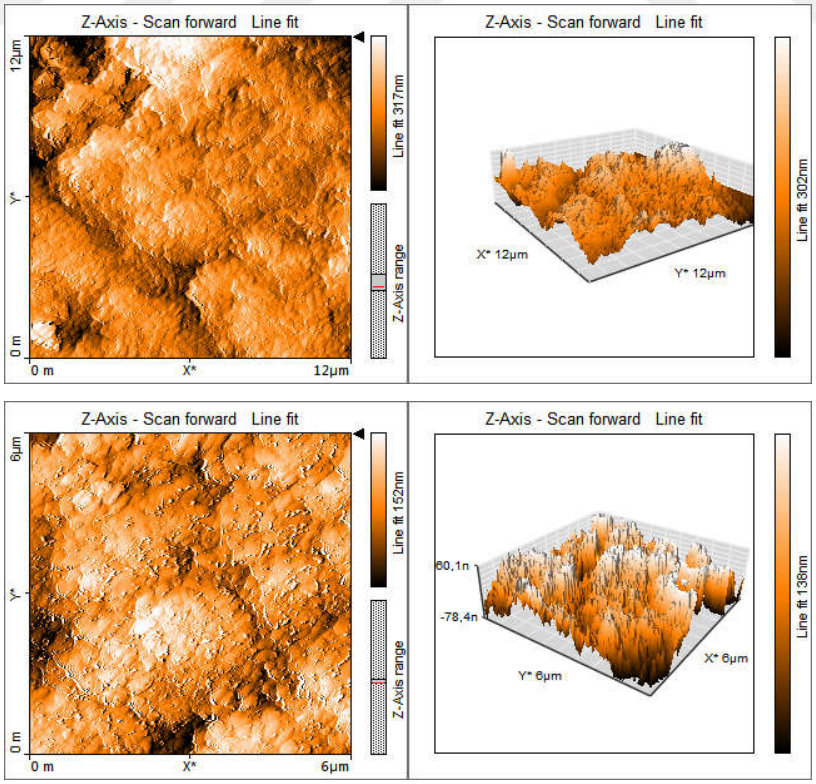
Şekil B.29 : %16 PVDF %2 PVP10 membranların AFM görüntüleri



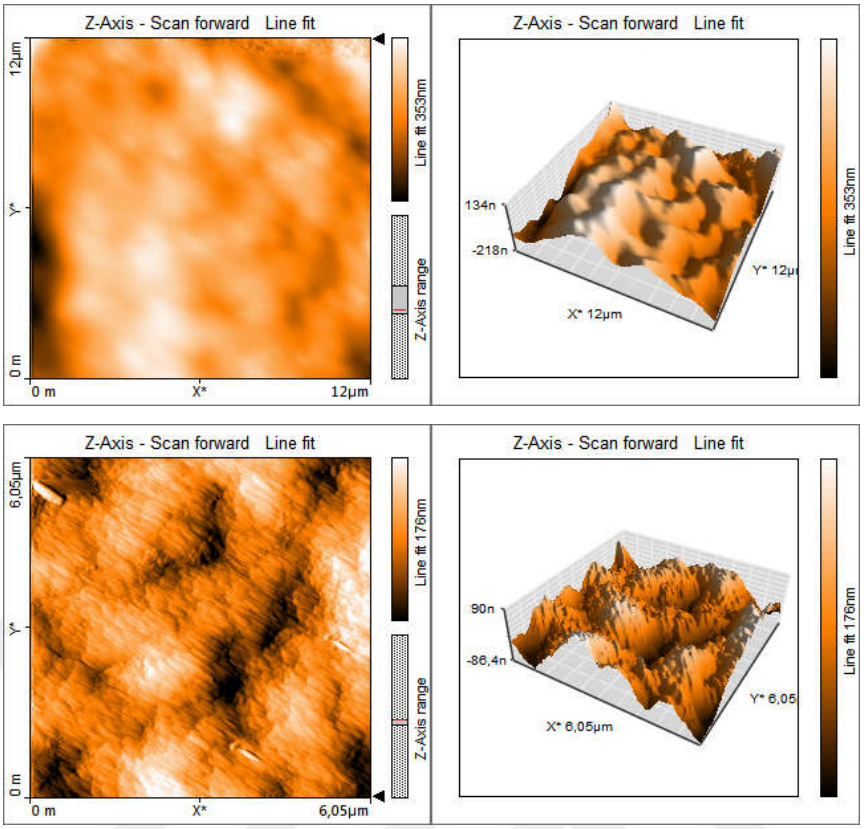
Şekil B.30 : %16 PVDF %4 PVP10 membranların AFM görüntüleri



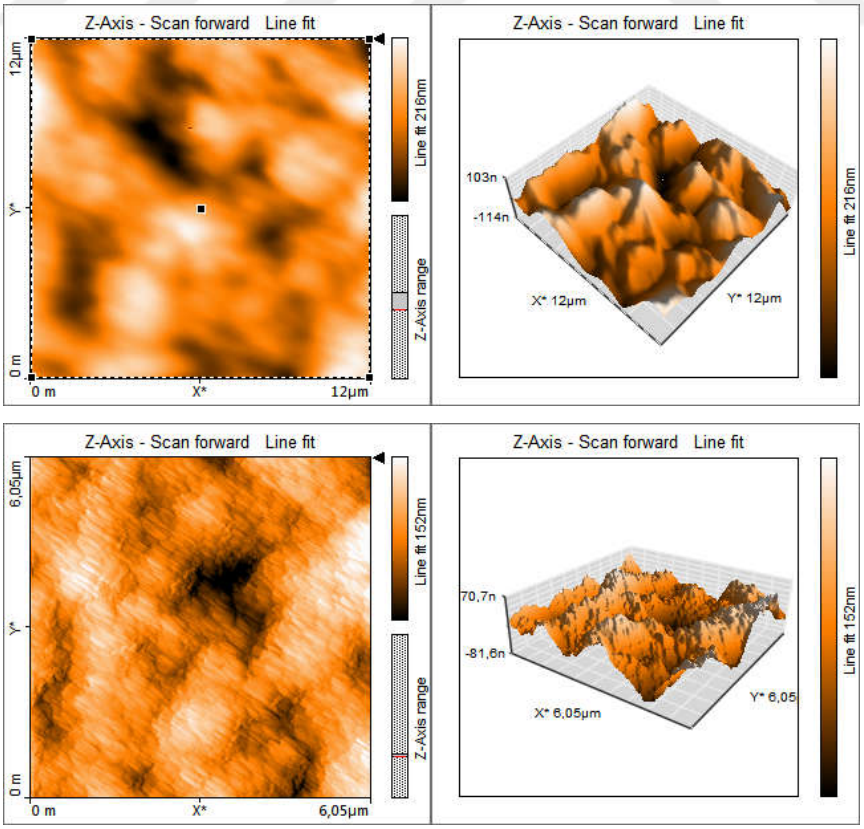
Şekil B.31 : %16 PVDF %6 PVP10 membranların AFM görüntüleri



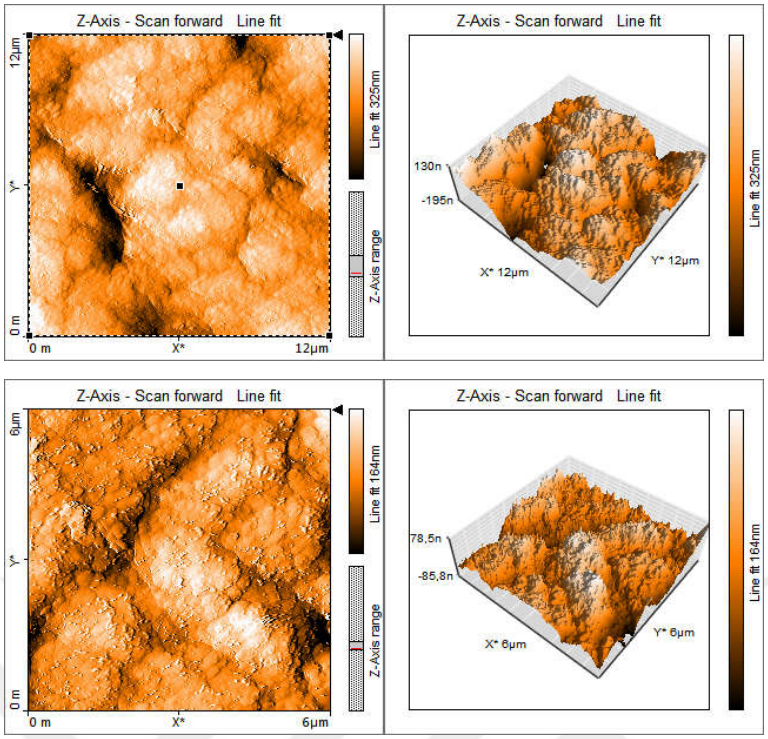
Şekil B.32 : %18 PVDF %0 PVP membranların AFM görüntüleri



Şekil B.33 : %18 PVDF %2 PVP10 membranların AFM görüntüleri

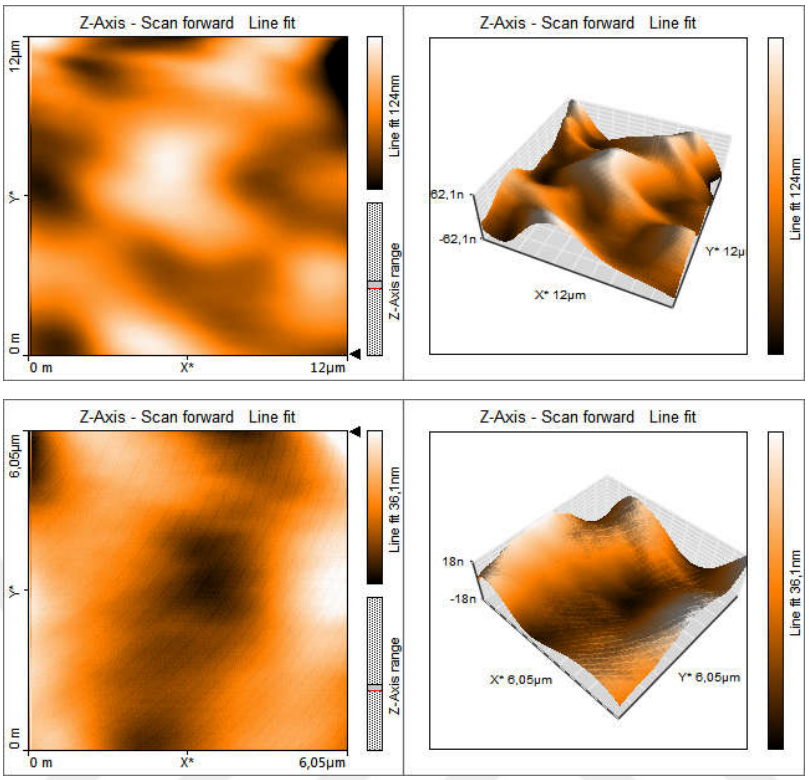


Şekil B.34 : %18 PVDF %4 PVP10 membranların AFM görüntüleri

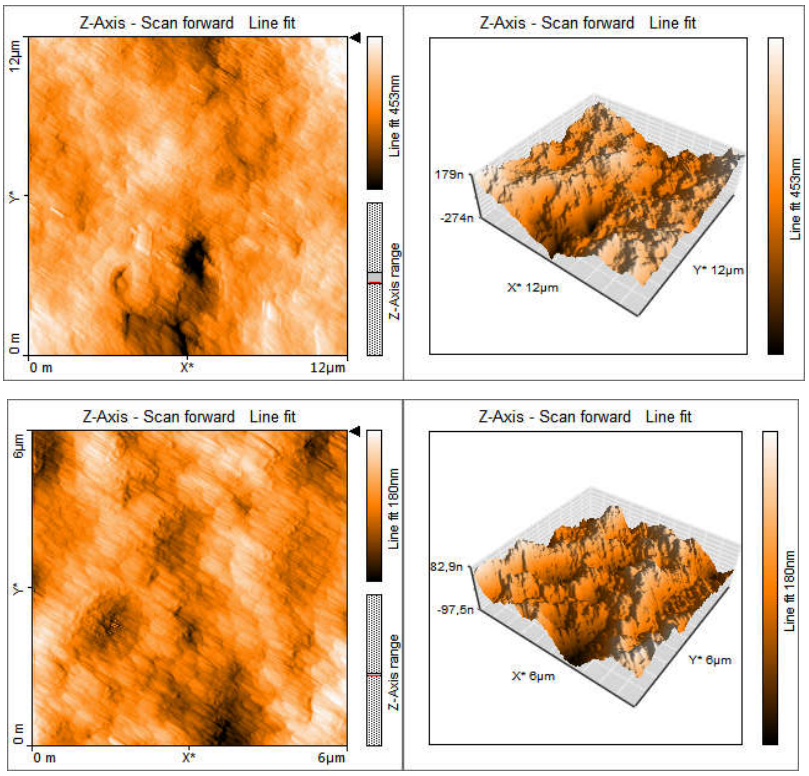


Şekil B.35 : %18 PVDF %6 PVP10 membranların AFM görüntüleri

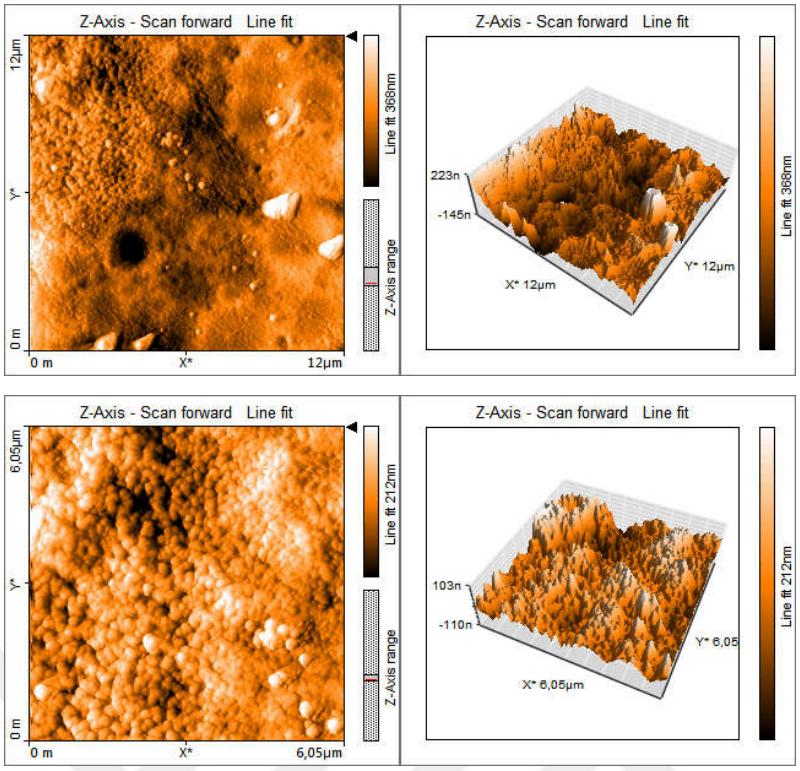
EK B3. PAN-PVDF KARIŞIK POLİMER MEMBRANLARIN AFM GÖRÜNTÜLERİ



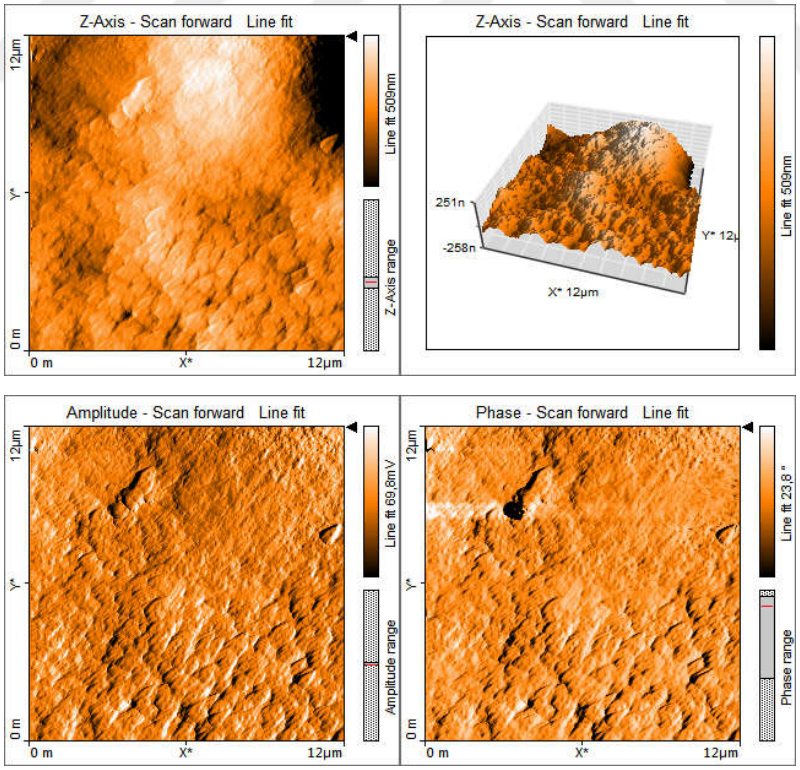
Şekil B.36 : %16 Polimer 90 PAN + 10 PVDF membranların AFM Görüntüleri



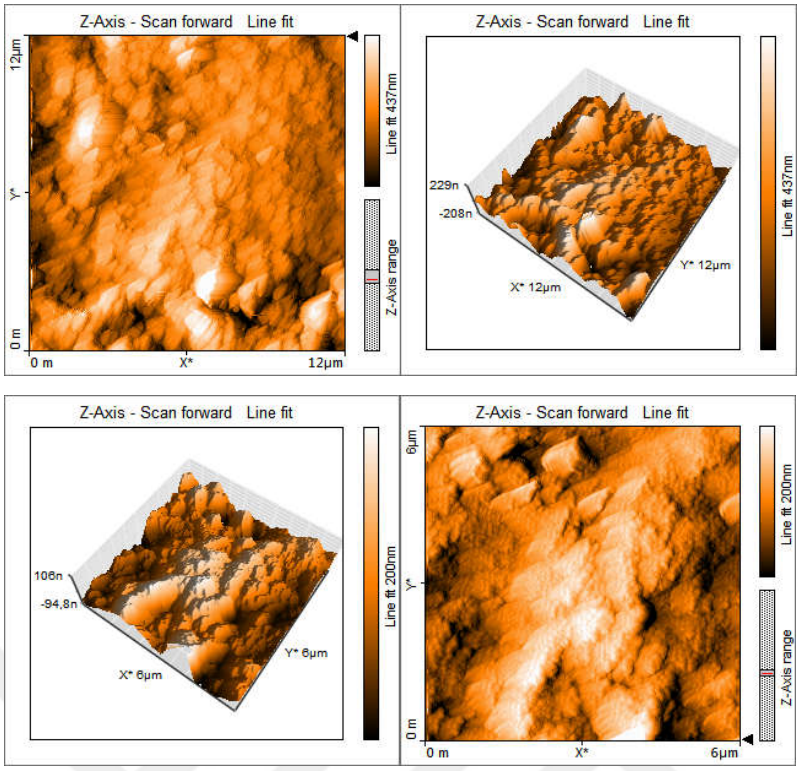
Şekil B.37 : %16 Polimer 80 PAN + 20 PVDF membranların AFM Görüntüleri



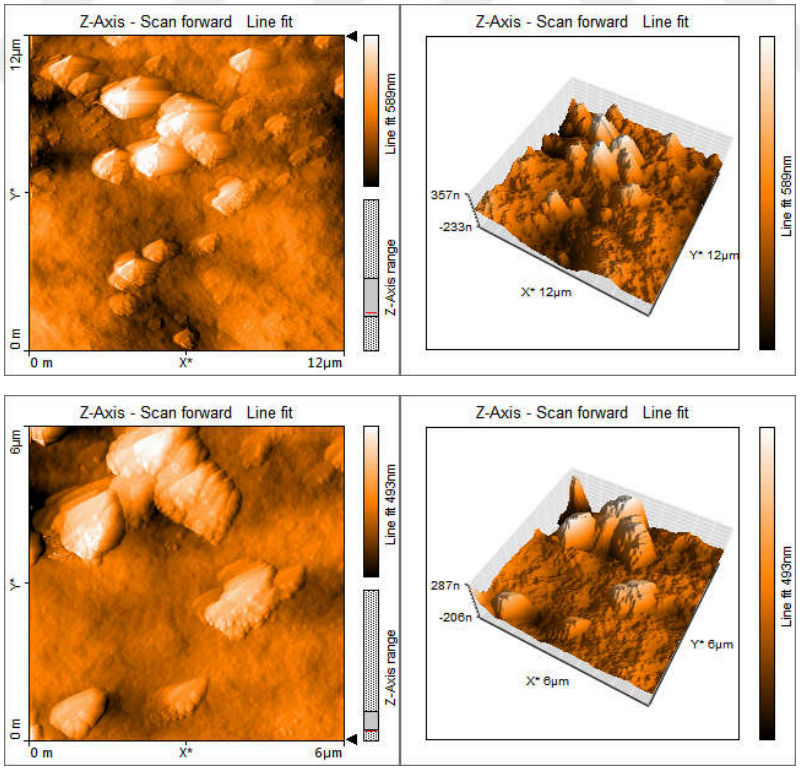
Şekil B.38 : %16 Polimer 70 PAN + 30 PVDF membranların AFM Görüntüleri



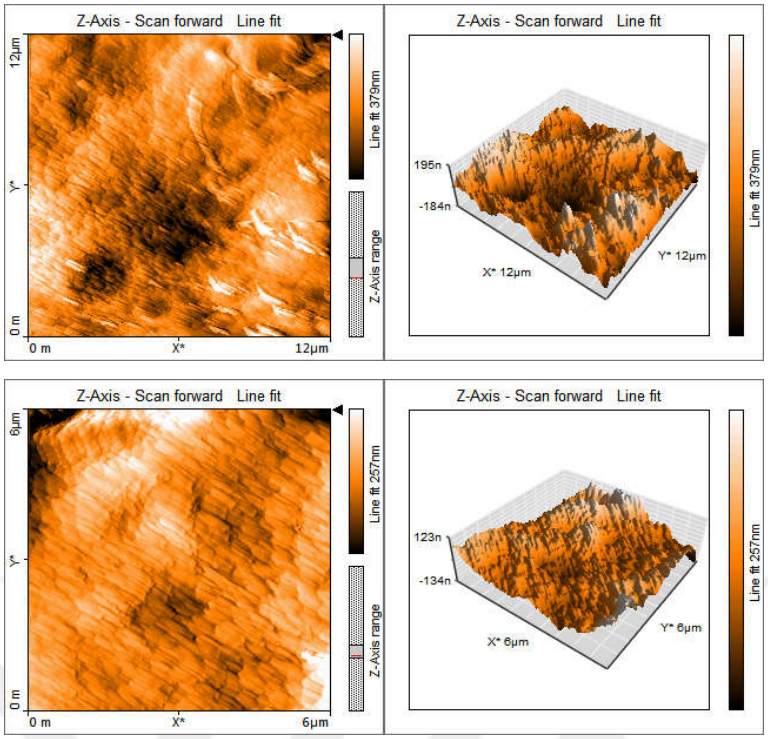
Şekil B.39 : %16 Polimer 60 PAN + 40 PVDF membranların AFM Görüntüleri



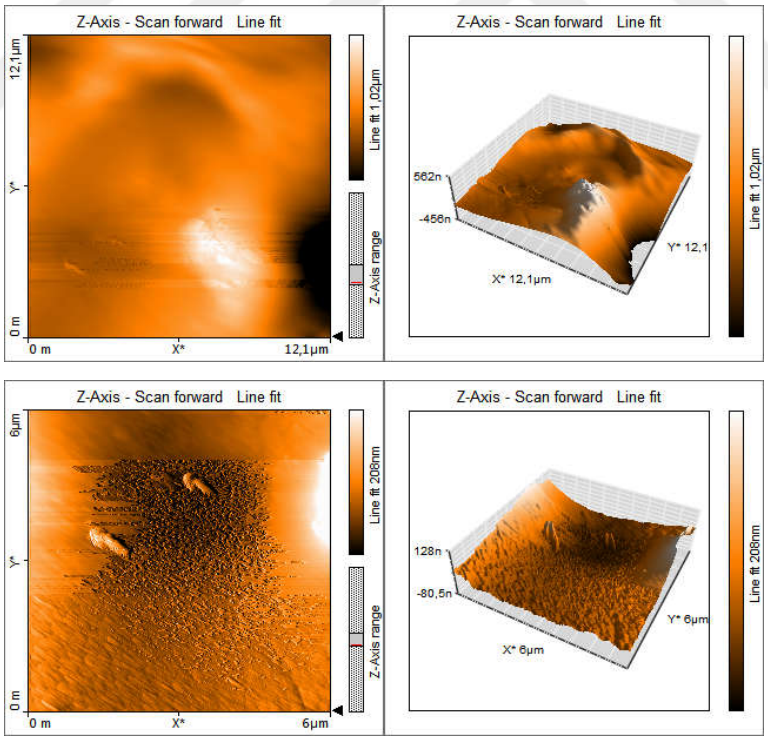
Şekil B.40 : %16 Polimer 50 PAN + 50 PVDF membranların AFM Görüntüleri



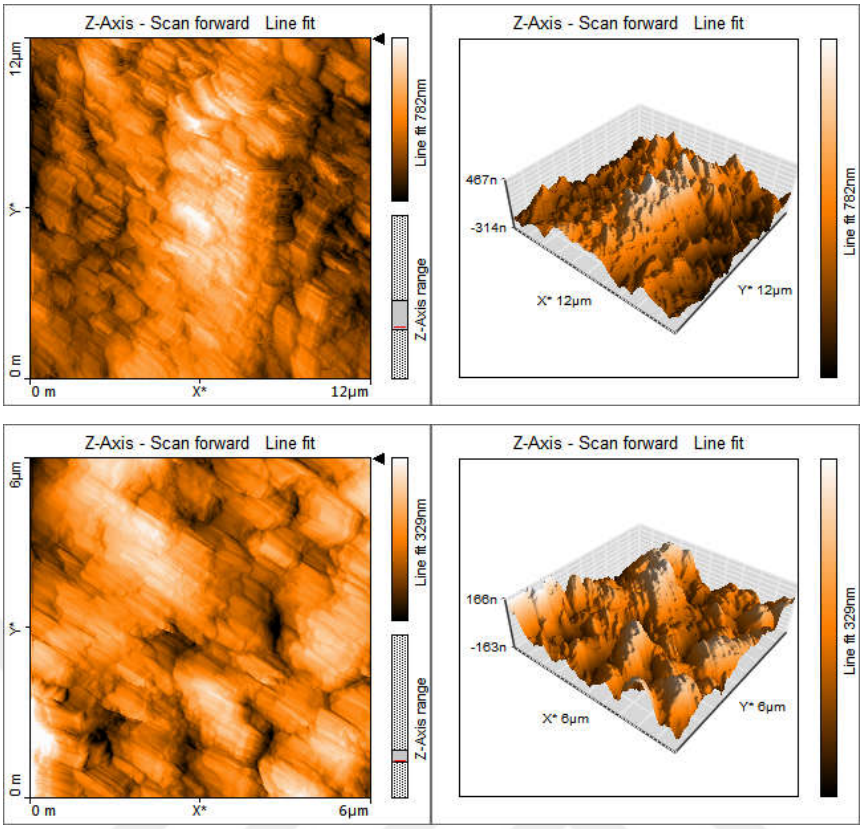
Şekil B.41 : %14 Polimer 90 PAN + 10 PVDF membranların AFM Görüntüleri



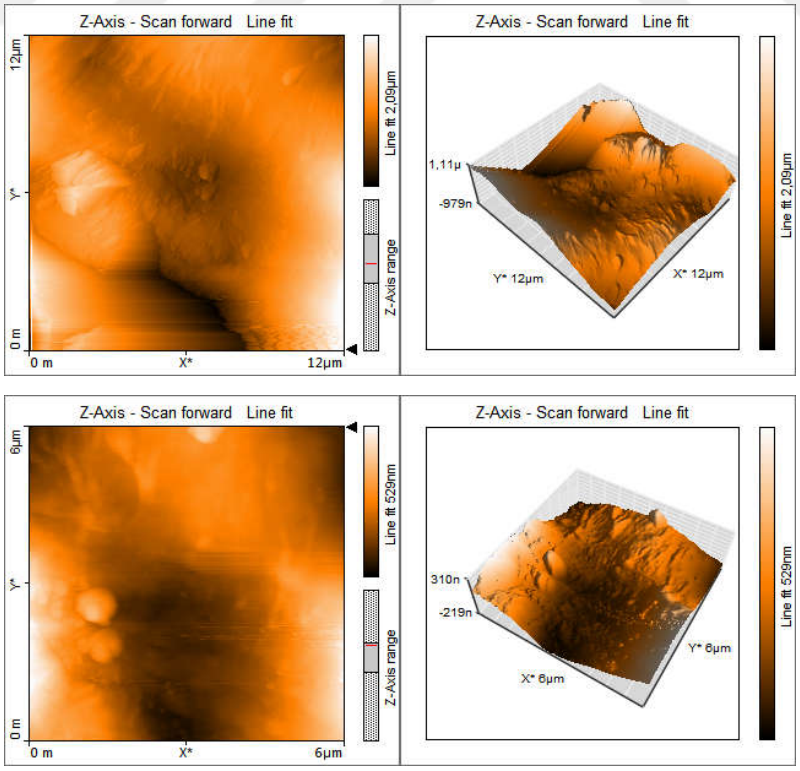
Şekil B.42 : %14 Polimer 80 PAN + 20 PVDF membranların AFM Görüntüleri



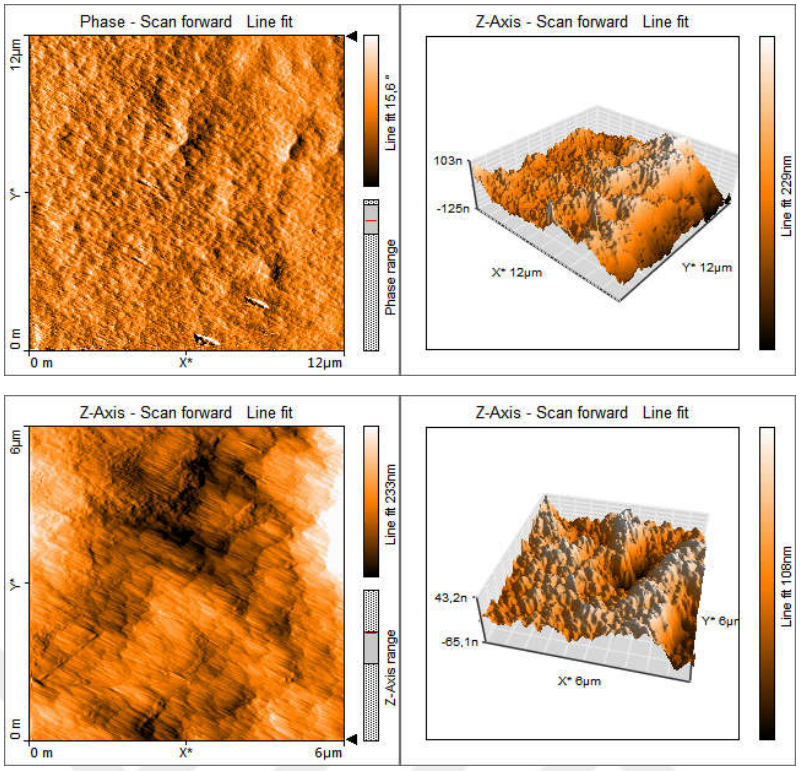
Şekil B.43 : %14 Polimer 70 PAN + 30 PVDF membranların AFM Görüntüleri



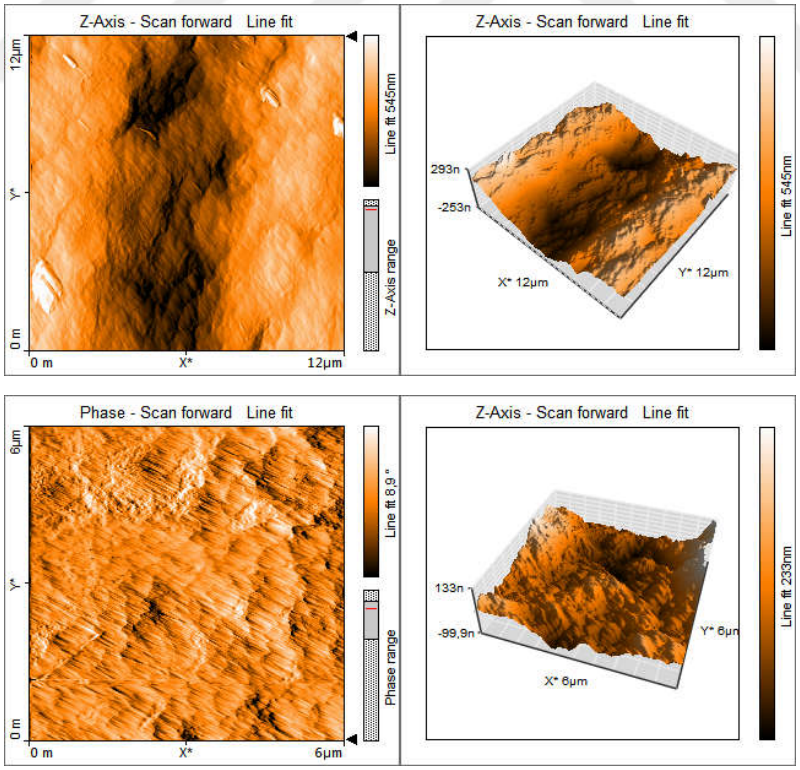
Şekil B.44 : %14 Polimer 60 PAN + 40 PVDF membranların AFM Görüntüleri



Şekil B.45 : %14 Polimer 50 PAN + 50 PVDF membranların AFM Görüntüleri



Şekil B.46 : %14 Polimer 60 PAN + 40 PVDF, 50 ºC membranların AFM Görüntüleri



Şekil B.47 : %14 Polimer 80 PAN + 20 PVDF, 50 ºC membranların AFM Görüntüleri

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad **:** Yusuf Keskin

Doğum Yeri ve Tarihi **:** Gölcük, 19/11/1987

E-Posta **:** ykeskin@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2011, İstanbul Üniversitesi, Çevre Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Fia Grup Proje, Çevre Mühendisi

İTÜ MEMTEK - Araştırmacı