

Sayı : 73873223/161.4.1/228421

Konu : 112M123 numaralı proje-Sonuç Raporu

**Sayın Yrd. Doç. Dr. PINAR ZEYNEP ÇULFAZ EMECEN**

Yürütücülüğünü yaptığınız 112M123 numaralı ve "Kirlenmeye Karşı Dirençli Poli(Eter Sülfon) (PES) Bazlı Kovuklu Elyaf Tipi Mikrofiltrasyon Membranlarının Hazırlanması ve Kirlenme Davranışlarının Analizi" başlıklı projenizin **Sonuç Raporu**, Grup Yürütme Komitemizin 28.11.2014 tarih ve 104 sayılı toplantısında görüşülmüştür. İlgili raporun kabulüne ve rapor dönemine ait Proje Teşvik İkramesinin ödenmesine karar verilmiştir.

Projenizin Sonuç Raporu dönemine ait Proje Teşvik İkramesi üniversiteniz tarafından projeniz için açılan banka hesabına transfer edilecektir. Proje Teşvik İkramesinin ödenebilmesi için, ödeneklerin proje hesabına transferini takiben, işbu yazı ve ekte verilen "PTİ Ödemeler Listesi" ile üniversitenizin ilgili birimine başvurmanız gerekmektedir.

Bilgilerinizi saygılarımla rica eder, çalışmalarınızda başarılar dilerim.

Dr. İLKNUR ÖZÇELİK  
MAG - MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA DESTEK GRUBU  
Grup Yürütme Komitesi Sekreteri

EK: PTİ Ödemeler Listesi (1 sayfa)

**Bilgi Notu:**

- 1) TÜBİTAK tarafından kabul edilebilir geçerli bir mazeret bildirilmeksizin, proje gelişme raporlarının sözleşmede belirtilen tarihlerde, proje sonuç raporlarının ise, sözleşmede belirtilen proje bitiş tarihinden itibaren 2 (iki) ay içinde gönderilmemesi halinde, ilgili rapor dönemine ait PTİ'ler ödenmeyecektir.
- 2) Araştırma Destek Programları Başkanlığı (ARDEB) tarafından desteklenen projelerin çıktısı, sonuç ve etkilerini nicelik ve nitelik olarak artırmak amacıyla 3/11/2012 tarihinden sonra sonuçlanan projelerin yürütücü ve araştırmacılarını ödüllendirmek için Proje Performans Ödülü (PPÖ)(ppo.tubitak.gov.tr) uygulamasına başlanmıştır. Bu uygulamaya paralel olarak proje çıktılarının değerlendirilmesi de ARDEB Proje Takip Sistemi'nden (pts.tubitak.gov.tr) yapılmaktadır. Bu kapsamda projenize ait çıktıların PTS'ye yüklenmesi önem taşımaktadır.

## ÖDEMELER LİSTESİ

Proje Sorumlusu : GÜLSÜN KARAMULLAOĞLU

| TC KİMLİK NO  | ADI SOYADI                 | IBAN NO | TOPLAM<br>BRÜT (TL) |
|---------------|----------------------------|---------|---------------------|
| 12787015146   | HALİL KALIPÇILAR           |         | 1.350,00            |
| 64960230280   | PINAR ZEYNEP ÇULFAZ EMECEN |         | 13.500,00           |
| GENEL TOPLAM: |                            |         | 14.850,00           |

Yukarıda tabloda yer alan kişilere belirtilen miktarlarda Proje Teşvik İkramesi ödenmesi uygundur.

Dr. İLKNUR ÖZÇELİK  
Grup Yürütme Komitesi Sekreteri

TÜBİTAK



**Kirlenmeye karşı dirençli poli(eter sülfon) (PES) bazlı  
kovuklu elyaf tipi mikrofiltrasyon membranlarının  
hazırlanması ve kirlenme davranışlarının analizi**

**Program Kodu: 3501**

**Proje No: MAG112M123**

**Proje Yürütücüsü:**

**Y. Doç. Dr. P. Zeynep Çulfaz-Emecen**

**Bursiyer:**

**Gülçin Kaltalı**

KASIM 2014

ANKARA



## ÖNSÖZ

MAG112M123 nolu ve "Kirlenmeye karşı dirençli poli(eter sülfon) (PES) bazlı kovuklu elyaf tipi mikrofiltrasyon membranlarının hazırlanması ve kirlenme davranışlarının analizi" başlıklı proje 15 Eylül 2012 - 15 Eylül 2014 tarihleri arasında TÜBİTAK 3501 programı tarafından (kurum hissesi hariç) 135,900 TL bütçe ile desteklenmiştir. Proje kapsamında bir yüksek lisans öğrencisi çalıştırılmış, öğrenci 29 Ağustos 2014 tarihinde tezini savunarak derecesini almıştır. Proje kapsamında elde edilen sonuçları içeren makale uygun bir dergiye sunulmak üzere hazırlanma aşamasındadır. Bunun yanında proje sonuçları çeşitli aşamalarda ulusal kongrelerde ve uluslararası bir yaz okulunda (European Membrane Society, 29. yaz okulu) poster ve sözlü olarak sunulmuştur. Bu rapor, proje kapsamında elde edilen sonuçları içermektedir.

# İçindekiler

|                                                                                            |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. GİRİŞ</b>                                                                            | <b>1</b>  |
| <b>2. LİTERATÜR ÖZETİ</b>                                                                  | <b>5</b>  |
| <b>3. GEREÇ VE YÖNTEM</b>                                                                  | <b>7</b>  |
| 3.1 Malzemeler . . . . .                                                                   | 7         |
| 3.2 Polimer çözeltilerinin bulutlanma noktasının belirlenmesi . . . . .                    | 7         |
| 3.3 Polimer çözeltilerinin suda faz değişim hızının belirlenmesi . . . . .                 | 7         |
| 3.4 Kovuklu elyaf üretimi . . . . .                                                        | 8         |
| 3.5 Membran karakterizasyonu . . . . .                                                     | 10        |
| 3.5.1 Membran morfolojisi . . . . .                                                        | 10        |
| 3.5.2 Membran yüzey kimyası . . . . .                                                      | 10        |
| 3.5.3 Saf su geçirgenliği . . . . .                                                        | 11        |
| 3.5.4 Protein tutma oranı . . . . .                                                        | 12        |
| 3.5.5 Patlama basıncı . . . . .                                                            | 15        |
| 3.5.6 Membran kirlenmesi . . . . .                                                         | 16        |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>                                                             | <b>19</b> |
| 4.1 Faz değişimi parametreleri . . . . .                                                   | 19        |
| 4.2 Film membranların üretimi . . . . .                                                    | 20        |
| 4.3 Kovuklu elyaf üretimi ve üretim tekrarlanabilirliğinin incelenmesi . . . . .           | 22        |
| 4.4 Kovuk sıvısı kompozisyonunun membran özelliklerine etkisinin incelenmesi . . . . .     | 26        |
| 4.5 Mikrofiltrasyon membranlarının üretimi . . . . .                                       | 27        |
| 4.6 Saf su geçirgenliği ve protein tutma oranları . . . . .                                | 33        |
| 4.7 Membranların kirlenme davranışı . . . . .                                              | 34        |
| 4.7.1 Ultrafiltrasyon membranları . . . . .                                                | 34        |
| 4.7.2 Mikrofiltrasyon membranları . . . . .                                                | 36        |
| 4.8 Membran yüzeyindeki PEO gruplarının varlığı ve membran matrisinde kalıcılığı . . . . . | 37        |
| <b>5. SONUÇ</b>                                                                            | <b>41</b> |

## Şekil Listesi

|          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1  | Tipik bir polimer-çözücü-çözmeyen sisteminin faz diyagramı . . . . .                                                                                                                                                                                                                                          | 1  |
| Şekil 2  | Sabit basınçlı kirlenme testlerinde akı düşüşü . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                      | 2  |
| Şekil 3  | Sabit akıli kirlenme testlerinde basınç artışı . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                      | 3  |
| Şekil 4  | Polimer çözeltilerinin faz değişim hızını belirlemek amacıyla kurulan ışık geçirgenliği düzeneği . . . . .                                                                                                                                                                                                    | 7  |
| Şekil 5  | Kovuklu elyaf çekme düzeneğinin dişli pompalar eklenmeden önce kullanılan halinin şematik çizimi . . . . .                                                                                                                                                                                                    | 8  |
| Şekil 6  | Kovuklu elyaf çekme düzeneğinin dişli pompalar eklenmeden önce kullanılan halinin fotoğrafları. (a) Sistemin bütünü, (b) spineret, (c) polimer tankı, (d) ilk banyodaki sarma makarası, (e) kovuk sıvısı pompası . . . . .                                                                                    | 9  |
| Şekil 7  | Kovuklu elyaf çekim düzeneğine eklenen iki adet dişli pompa . . . . .                                                                                                                                                                                                                                         | 10 |
| Şekil 8  | Kapalı-sonlu, sabit basınçlı saf su geçirgenliği ölçüm düzeneğinin şematik çizimi . . . . .                                                                                                                                                                                                                   | 11 |
| Şekil 9  | Kapalı-sonlu, sabit basınçlı saf su geçirgenliği ölçüm düzeneğinin fotoğrafı . . . . .                                                                                                                                                                                                                        | 11 |
| Şekil 10 | Çapraz akışlı, sabit basınçlı seçicilik ölçüm düzeneğinin şematik çizimi . . . . .                                                                                                                                                                                                                            | 12 |
| Şekil 11 | Çapraz akışlı, sabit basınçlı seçicilik ölçüm düzeneğinin fotoğrafı . . . . .                                                                                                                                                                                                                                 | 13 |
| Şekil 12 | Patlama basıncı modülü ve ölçüm düzeneği . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                            | 16 |
| Şekil 13 | Çapraz akışlı kirlenme testi düzeneği . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                               | 16 |
| Şekil 14 | Çapraz akışlı kirlenme analizi düzeneğinin fotoğrafları . . . . .                                                                                                                                                                                                                                             | 17 |
| Şekil 15 | Kapalı sonlu kirlenme analizi düzeneğinin şematik çizimi . . . . .                                                                                                                                                                                                                                            | 17 |
| Şekil 16 | Kapalı sonlu kirlenme analizi düzeneğinin fotoğrafı . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                 | 18 |
| Şekil 17 | NMP - su - PES / PES-Pluronic F127 / PES-PEG 10k / PES-Triton X100 sistemlerinin bulutlanma noktaları. Ayrıca literatürdeki iki ayrı referanstan PES-NMP-su sisteminin faz diyagramı da kıyaslama amaçlı gösterilmektedir. . . . .                                                                            | 19 |
| Şekil 18 | Farklı polimer çözeltilerinin zamana karşı ışık geçirgenliği. T, herhangi bir andaki ışık geçirgenliği, T <sub>0</sub> ise t=0 anındaki ışık geçirgenliğini simgelemektedir. . . . .                                                                                                                          | 20 |
| Şekil 19 | Pluronic P123 katkılı, hiç su içermeyen (a ve c) ve %85 koagülasyon değerinde (b ve d) polimer çözeltilerinden yapılan membranların kesit ve yüzey görüntüleri . . . . .                                                                                                                                      | 21 |
| Şekil 20 | Kovuklu elyafların yukarıdan aşağıya sırasıyla duvar, iç yüzey ve dış yüzey kesiti. HF4: (a-c), HF9: (d-f), HF5: (g-i), HF10: (j-l) . . . . .                                                                                                                                                                 | 24 |
| Şekil 21 | Farklı kovuk sıvısı kompozisyonları kullanılarak yapılan elyafların iç ve dış yüzey kesitleri. (a-b) HF6-1: %30 su - %70 NMP, (c-d) HF6-2: %20 su - %80 NMP, (e-f) HF6-3: %10 su - %90 NMP. Polimer çözeltisi kompozisyonu: %15 PES, %5 Pluronic F-127, %80 NMP. . . . .                                      | 25 |
| Şekil 22 | Farklı kovuk sıvısı kompozisyonları kullanılarak yapılan elyafların iç ve dış yüzey kesitleri. (a-b) HF7-1: %30 su - %70 NMP, (c-d) HF7-2: %20 su - %80 NMP, (e-f) HF7-3: %10 su - %90 NMP. Polimer çözeltisi kompozisyonu: %15 PES, %5 Pluronic F-127, %70.8 NMP, % 9.2 su (%95 koagülasyon değeri). . . . . | 26 |
| Şekil 23 | HF9 (a), HF6 (b), HF8 (c) ve HF11 (d) kodlu elyafların kesit SEM görüntüleri . . . . .                                                                                                                                                                                                                        | 28 |
| Şekil 24 | HF6-2 (a-b), HF7-2 (c-d), HF15 (e-f) ve HF16 (g-h) kodlu membranların dış yüzeydeki kabuk tabakalarının kesit ve yüzey görüntüleri . . . . .                                                                                                                                                                  | 30 |

|          |                                                                                                                                                                             |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 25 | HF18 (a-b), HF16 (c-d), HF17 (e-f) ve HF18 (g-h) kodlu elyafların kesit ve dış yüzey SEM görüntüleri . . . . .                                                              | 32 |
| Şekil 26 | HF7 kodlu membranın kovuk yüzeyi . . . . .                                                                                                                                  | 33 |
| Şekil 27 | Triton katkılı ultrafiltrasyon membranının (HF8) BSA ile kirlenme testi . . . . .                                                                                           | 34 |
| Şekil 28 | İlk filtrasyonun ardından membran yüzeylerinde kalan kirlenmeden kaynaklı direnç . . . . .                                                                                  | 35 |
| Şekil 29 | Membranların beş filtrasyon döngüsü boyunca kirlenme hızı . . . . .                                                                                                         | 35 |
| Şekil 30 | Beş filtrasyon döngüsü ve fiziksel temizlik sonunda membran yüzeylerinde kalan kirlenme dirancı . . . . .                                                                   | 36 |
| Şekil 31 | Mikrofiltrasyon membranlarında filtrasyon ile ardından yapılan fiziksel ve kimyasal temizlik sonunda yüzeyde kalan kirlenmeden kaynaklı direnç . . . . .                    | 37 |
| Şekil 32 | MF membranlarının FTIR spektrumları . . . . .                                                                                                                               | 38 |
| Şekil 33 | Katkı maddelerinin zamana karşı suda dayanıklılığını gösteren FTIR tepe oranları . . . . .                                                                                  | 39 |
| Şekil 34 | Katkı maddelerinin zamana karşı sodyum hipokloritte dayanıklılığını gösteren FTIR tepe oranları . . . . .                                                                   | 39 |
| Şekil 35 | Ultrafiltrasyon membranlarının suda 60 gün bekledikten sonraki FTIR spektrumları. Yukardan aşağıya katkı maddesiz, Pluronic katkılı, Triton katkılı ve PEG katkılı. . . . . | 40 |
| Şekil 36 | Ultrafiltrasyon membranlarının üretimden sonraki FTIR spektrumlarında katkı maddesinden kaynaklı piklerin PES'ten kaynaklı piklere yükseklik oranı. . . . .                 | 40 |

## Tablo Listesi

|          |                                                                                                                                                                                                               |    |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1  | Membran üretiminde kullanılan PEG grupları içeren katkı maddeleri . . . . .                                                                                                                                   | 4  |
| Tablo 2  | %90 ve %70 BSA tutma oranı olan membranlarda 0.2-2 m/s ve 5-30 L/h.m <sup>2</sup> arası oluşan konsantrasyon kutuplaşması modülü değerleri . . . . .                                                          | 15 |
| Tablo 3  | %90 ve %70 BSA tutma oranı olan membranlarda 0.2-2 m/s ve 5-30 L/h.m <sup>2</sup> arasında gözlemlenmesi beklenen BSA tutma oranları, R <sub>obs</sub> . . . . .                                              | 15 |
| Tablo 4  | Film halinde hazırlanan membranlarda kullanılan polimer çözeltileri ile membranların saf su geçirgenlikleri ve BSA tutma oranları. - olarak işaretlenen hücrelerde belirtilen ölçümler yapılmamıştır. . . . . | 21 |
| Tablo 5  | HF4, 5, 9 ve 10 kodlu kovuklu elyaf membranların üretim parametreleri . . . . .                                                                                                                               | 23 |
| Tablo 6  | HF4, HF5, HF9 ve HF10 kodlu kovuklu elyaf membranların saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları . . . . .                                                                                                    | 23 |
| Tablo 7  | İki farklı polimer çözeltisi ve üç farklı kovuk sıvısı kompozisyonu ile üretilen elyafların (HF6-1,2,3 ve HF7-1,2,3) saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları . . . . .                                      | 27 |
| Tablo 8  | HF9, HF6, HF8 ve HF11 kodlu kovuklu elyaf membranların hazırlanmasında kullanılan polimer çözeltileri . . . . .                                                                                               | 27 |
| Tablo 9  | HF9, HF6, HF8 ve HF11 kodlu kovuklu elyaf membranların saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları . . . . .                                                                                                    | 28 |
| Tablo 10 | HF6-2, HF7-2, HF15 ve HF16 kodlu kovuklu elyaf membranların üretim parametreleri . . . . .                                                                                                                    | 29 |
| Tablo 11 | HF16, 17, 18 ve 19 kodlu kovuklu elyaf membranların üretim parametreleri . . . . .                                                                                                                            | 31 |
| Tablo 12 | HF16, 17, 18 ve 19 kodlu kovuklu elyaf membranlarının saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları . . . . .                                                                                                     | 33 |



## ÖZET

Membran filtrasyonları sırasında membranın gözeneklerinden geçemeyen çözünmüş ve asıltı halindeki maddelerin membranın yüzeyinde veya gözeneklerinin içinde birikmesine membran kirlenmesi adı verilir. Günümüzde endüstriyel ölçekte belli ölçüde kullanılmakta olan mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon teknolojilerinin kullanımının yaygınlaşmasının önündeki bir numaralı engelin membran kirlenmesi olduğu belirtilmektedir. Membran kirlenmesini önlemekte kullanılan yaygın yöntemlerden biri membranın yüzey kimyasını membran tarafından geçirilmeyen maddelerin tutunamayacağı şekilde modifiye etmektir. Poli(etilen oksit) (PEO) bu amaçla yapılan yüzey modifikasyonlarında en sık kullanılan gruptur.

Bu projede kirlenmeye karşı dirençli mikrofiltrasyon membranlarının kovuklu elyaf geometrisinde üretilmesi amaçlanmıştır. Kirlenmeye karşı direnç oluşturmak amacıyla membranı oluşturacak baz polimere PEO içeren üç farklı katkı maddesi (PEO, Pluronic F127, Triton X100) eklenmiştir. Hazırlanan membranlar ile model besleme çözeltisi olarak Bovine Serum Albumin (BSA) filtrasyonu sabit süzüntü akısında yapılarak membranlarda kirlenme miktarı ve temizlenebilirliği incelenmiştir.

Her üç katkı maddesinin de PES membranların saf su geçirgenliğini artırdığı, bunun yanında BSA tutma oranında önemli bir farklılığa sebep olmadığı görülmüştür. Bu bulgu, membranlarda gözenekliliğin ve/veya gözenek bağlantılarının artması ile açıklanmıştır. Membran hazırlanan çözeltiye su eklenmesi, koagülasyon banyosu oda sıcaklığında olduğunda saf su geçirgenliğini düşürmüş, koagülasyon banyosu 50°C'de olduğundaysa hem saf su geçirgenliğini hem de gözenek boyunu önemli ölçüde artırmıştır. Sıcak koagülasyon banyosu polimer çözeltisinde su olmadığı durumda gözenek boyunu bu şekilde değiştirmemiştir. Bu sonuçlar, sıcak su banyosunun üzerindeki nemli hava ve polimer çözeltisinde bulunan suyun, elyafların su banyosuna girmeden koagülasyona uğramasına neden oluşu ile açıklanmıştır.

Bu şekilde üç katkı maddesiyle ve katkı maddesiz ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranları hazırlanmıştır. Ultrafiltrasyon membranları arasında, katkı maddesi içeren tüm membranların PES membrana kıyasla daha az ve temizlenebilir kirlenme gösterdiği, PEG içeren membranın diğer iki katkı maddesine kıyasla daha fazla protein adsorpsiyonuna maruz kaldığı görülmüştür. Mikrofiltrasyon membranlarında ise protein kirlenmesinin en az Pluronic içeren membranda olduğu, temizlenmenin ise Triton içeren membran hariç benzer ölçüde geri döndürülebildiği ancak bu oranın düşük olduğu görülmüştür. Ultrafiltrasyon membranlarının yüzeyleri FTIR ile incelendiğinde, üretiminde kullanılan tüm katkı maddelerinin membran matrisinde kalmış olduğu ve 60 güne kadar su içinde bekletildiklerinde dahi yıkanmadığı görülmüştür. Mikrofiltrasyon membranlarında ise Triton membran matrisinde kalmamış, PEG de Pluronic'e kıyasla daha az kalmıştır. Bu bulgular kirlenme testlerinin sonuçları ile de uyum içindedir.



## ABSTRACT

Membrane fouling is the deposition of material retained by the membrane on the membrane surface or inside the membrane pores. Today, fouling is considered as the major obstacle that restrains the wide use of filtration membranes. One of the common techniques used in alleviating membrane fouling is the modification of the membrane surface such that foulants will not preferentially adsorb and poly(ethylene oxide) (PEO) is the most common group used in these modifications.

In this project, fouling-resistant microfiltration membranes have been prepared in hollow fiber form. Three additives containing PEO groups (PEO, Pluronic F127 and Triton X100) were used to assess antifouling performance. Membrane fouling was investigated in constant permeate flux filtrations using solutions of Bovine Serum Albumin (BSA) as model foulant.

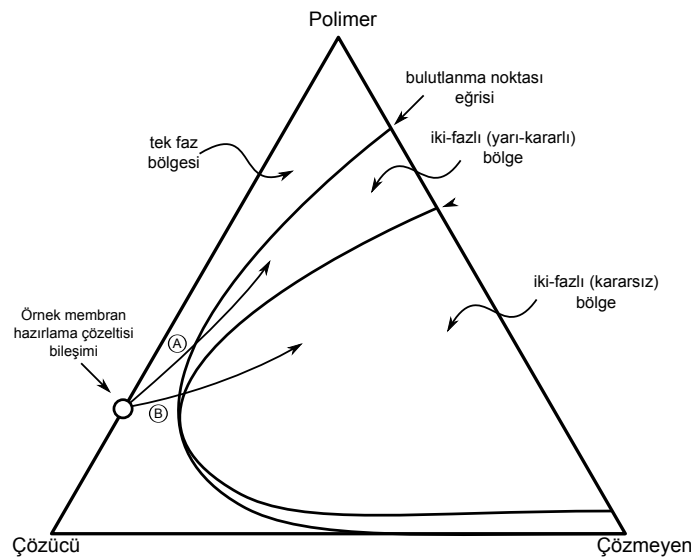
It was observed that all three additives increased pure water permeance of PES membranes, without significantly altering the BSA retention. This was attributed to a higher porosity and/or higher degree of pore connectivity. The addition of water to the polymer dope decreased the pure water permeance when the coagulation bath was at room temperature. On the other hand, when the coagulant was at 50°C, water in the dope increased pure water permeance and pore size. This effect was not observed when the polymer dope did not contain water. Overall, these results have shown that when there is water in the polymer dope, the humid atmosphere generated by the hot coagulation bath causes the onset of phase separation already in the air gap, which yields membranes in the microfiltration range.

The ultrafiltration membranes and microfiltration membranes prepared with and without additives have been subjected to fouling tests and surface analysis via FTIR. It was seen that all three additives improve fouling performance of the membranes by both decreasing the extent of fouling and increasing its reversibility. On the other hand, among microfiltration membranes Pluronic proved to be the best and Triton proved to be the worst in preventing fouling. Upon surface analysis of the membranes, it was seen that all additives were present in the matrices of ultrafiltration membranes, whereas Triton was absent and PEG was less than Pluronic among microfiltration membranes. These findings are in agreement with the fouling performance of the membranes.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde membranlı ayırma işlemleri sulu sistemlerden bakteriler, virüsler, asıltı halindeki parçacıklar, makromoleküller ve iyonların ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaklaşık 0.1 – 10  $\mu\text{m}$  boyutunda gözenekler içeren, sudaki bakteriler ve asıltı halindeki parçacıkları tutabilen membranlara mikrofiltrasyon membranları, yaklaşık 5 – 100 nm boyutundaki gözenekleri ile virüsler, asıltı halindeki daha küçük parçacıklar ve makromolekülleri (ör. proteinler, polisakkaritler, vb.) tutabilen membranlara ultrafiltrasyon membranları, suyu geçirirken iyonları geçirmeyen gözeneksiz membranlara ise ters ozmoz membranları denir.

Mikrofiltrasyon membranları çoğunlukla polimerlerden, kısmen de seramik malzemelerden üretilmektedir. Polimer bazlı mikrofiltrasyon membranları çözmeyen ile faz değişimi, sıcaklık ile faz değişimi, gererek esnetme gibi çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. Bu çalışmada kullanılan çözmeyen ile faz değişimi yöntemi basit ve düşük maliyetli olması açısından en sık tercih edilen yöntemdir. Çözmeyen ile faz değişimi yönteminde, bir polimer çözeltisi polimeri çözmeyen ancak polimerin çözücüsü ile tamamen karışabilen bir başka çözücü (*nonsolvent*, yani “çözmeyen”) ile temas ettirilerek faz değişimine uğratılır (Şekil 1). Bu yöntemde membranın özellikleri hem membranı oluşturmakta kullanılan sistemin termodinamik özelliklerine, hem de faz değişiminin hızına bağlıdır [1–3]. Çözmeyen ile faz değişimi yöntemi ile üretilen membranların gözenek boyu dağılımı, geçirgenlik ve seçicilik gibi özellikleri, kullanılan polimer, çözücü ve çözmeyen miktarlarına, polimer çözeltisindeki katkı maddelerine, sıcaklığa ve membran üretimi sırasında kullanılan diğer şartlara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada, PES, NMP, su ve poli(etilen glikol) (PEO ya da PEG) içeren katkı maddeleri kullanılarak faz değişimi yöntemi ile mikrofiltrasyona uygun gözenek boyutlarına sahip membranların üretilmesi hedeflenmiştir.



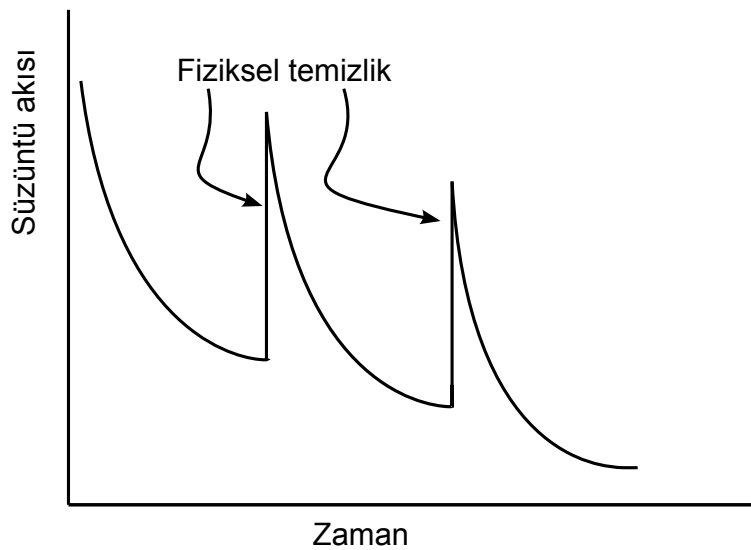
Şekil 1: Tipik bir polimer-çözücü-çözmeyen sisteminin faz diyagramı

Membranlar kovuklu elyaf geometrisinde üretilmiştir. Bu geometri, birim hacimde büyük membran alanı içerebilmesi ve membranın fiziksel temizliğinin ters yönden basınç uygulanarak basit ve tekrarlanabilir biçimde gerçekleştirilebilmesi açısından avantajlıdır ve sıklıkla tercih edilmektedir.

Mikrofiltrasyon işlemi sırasında membranın gözeneklerinden geçemeyen çözünmüş ve asıltı halindeki maddelerin membranın yüzeyinde veya gözeneklerinin içinde birikmesine membran kirlenmesi (*membrane fouling*) adı verilir. Bu, belli bir ölçüde hemen hemen her filtrasyon işleminde karşılaşılan bir durum olmakla birlikte, mümkün olan en yüksek verimin elde edilebilmesi için en aza indirgenmesi gerekmektedir. Günümüzde endüstriyel ölçekte belli ölçüde kullanılmakta olan mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters ozmoz teknolojilerinin kullanımının yaygınlaşmasının önündeki bir numaralı engelin membran kirlenmesi olduğu belirtilmektedir [4, 5].

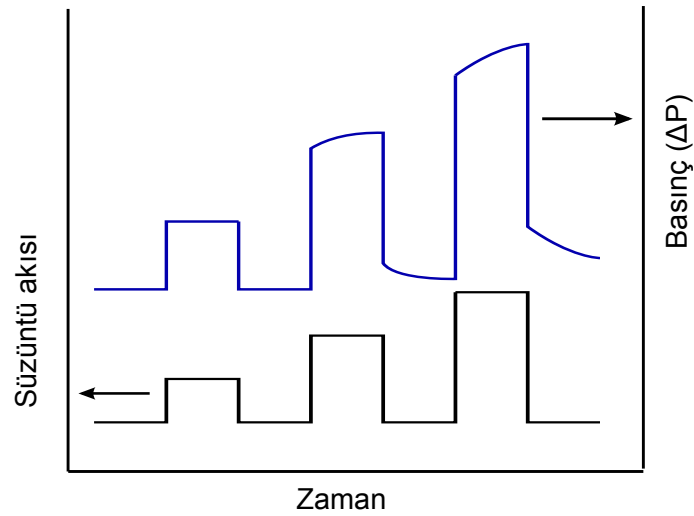
Membran kirlenmesi iki gruba ayrılır. Fiziksel yöntemlerle (ör. membranın ters taraftan basınç uygulanarak ya da membran yüzeyi süpürülecek şekilde yıkanması) temizlenebilen kirliliğe tersinir ya da temizlenebilir kirlilik denir. Fiziksel yöntemlerle temizlenemeyen kirliliğe ise tersinmez ya da temizlenemeyen kirlilik denir. Bu tip kirliliğin kimi zaman bazı kimyasallar yoluyla temizlenmesi mümkün olabilir, kimi zaman ise membran bu şekilde de temizlenemeyecek şekilde kirlenir. Temizlenemeyen kirlilik uzun vadede membran kalitesinin düşmesine ve sonunda membranın kullanılamaz hale gelmesine neden olur.

Membran kirlenmesi çeşitli yöntemler kullanılarak incelenebilir. Bu yöntemlerin bir kısmı membrandaki kirlenmeyi yerinde (*in situ*) incelemeye yönelik görüntüleme yöntemleridir [6, 7]. Daha yaygın olarak ise süzüntü akısı ile membranın besleme ve süzüntü tarafları arasında oluşturulan basınç farkı arasındaki ilişkiyi incelemeye yönelik dolaylı yöntemler kullanılmaktadır [5, 8–10].



Şekil 2: Sabit basınçlı kirlenme testlerinde akı düşüşü

Bu çalışmalarda membran kirlenmesi çoğunlukla sabit basınçta süzüntü akısındaki düşüş gözlemlenerek nitelendirilmektedir. Ardından belli bir fiziksel temizlik uygulandıktan sonra aynı filtrasyon işlemi tekrarlanarak membrandaki kirlenmenin temizlenebilirliği ölçülmektedir (Şekil 2) [11, 12]. Bu yöntem basit olması açısından membranların kirlenme özelliklerini incelemeye başlangıç olarak kullanılması çoğunlukla tercih edilen yöntemdir.



Şekil 3: Sabit akılı kirlenme testlerinde basınç artışı

Benzer şekilde kullanılan ikinci yöntem ise, süzüntü akısını sabit tutarak bu akıyı sağlamak için gerekli basıncı ölçmektir. Bu yöntemde ayrıca süzüntü akısı kademeli olarak artırılıp azaltılarak, membran yüzeyinde birikmenin başladığı akı ve bu birikmenin fiziksel yöntemlerle temizlenememeye başladığı akı ayrı ayrı belirlenebilir (Şekil 3) [9, 13, 14]. Bu yöntem şimdiye kadar genellikle ticari membranlar kullanarak besleme çözeltisinin membran kirliliğine etkisini incelemekte kullanılmıştır. Bu yöntemin ilk yöntemle kıyasla çeşitli avantajları vardır. Endüstriyel uygulamada membranlar çoğunlukla sabit süzüntü akısı sağlanacak şekilde çalıştırılmaktadır. Dolayısıyla sabit akıda yapılan deneyler, sabit basınçta yapılan deneylere kıyasla ölçek büyütüldüğünde gerçeğe daha yakın sonuçlar vermektedir. Ayrıca, ilk yöntemde çoğunlukla membranda kirlenmeye yol açacak yüksek bir basınç farkında ayırma yapılmakta, dolayısıyla kirlenme başladıktan sonraki miktar ve hız tespit edilmektedir. Kademeli olarak artan sabit akılı filtrasyonlarda ise düşük bir akı ile başlanarak kirlenmenin ilk olarak başladığı akı tespit edilebilir. Bu yöntem, endüstriyel uygulamaya ışık tutması açısından da anlamlıdır, zira endüstriyel bir membran prosesinde ayırmanın kirlenmeye sebep olmayan, yani “kritik akı”dan düşük bir akıda yapılması hedeflenmektedir. Dolayısıyla bu yöntemle farklı membranların kirlenme sorunu yaşamadan çalıştırılabilecekleri en yüksek akı belirlenebilir. Bu sebeplerden dolayı, sabit akıda yapılan ve kritik akı belirlemeye yönelik testler, membranların kirlenme potansiyeli hakkında daha çok bilgi sağlar ve ölçek büyütme kolaylığı açısından çok daha avantajlıdır [15].

Darcy kanununa göre gözenekli bir yapının içinden akan bir sıvının akışı şöyle ifade edilebilir:

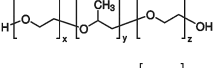
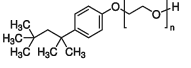
$$J = \frac{\Delta P}{R\eta} \quad (1)$$

Bu formülde, J süzüntü akışı,  $\Delta P$  membranın besleme ve süzüntü tarafları arasındaki basınç farkı,  $\eta$  süzüntünün viskozitesi, R ise membranın akışa direncidir. Bu direnç, membranın gözenekli yapısından kaynaklanan membran direnci ile membranın gözenekleri içinde ve/veya yüzeyinde biriken maddelerin oluşturduğu direncin toplamına eşittir. Membranın kirlenmesi, bu direncin artmasına neden olur. Filtrasyon besleme ve süzüntü arasındaki basınç farkı sabit tutularak yapılıyorsa, bu direnç artışı kendini süzüntü akışının zamanla düşmesi olarak gösterir. Eğer süzüntü akışı sabit tutuluyorsa, direnç arttıkça akışı sabit tutmak için sağlanması gereken basınç farkı artacaktır.

Membran kirlenmesini önlemek için uygulanabilecek yöntemler temel olarak iki çeşittir. Birinci yöntem membran yüzeyindeki sıvı akışını membran yüzeyine yakın bölgelerdeki yüksek derişimli çözeltiyi sürekli olarak karıştırarak (türbülanslı) şekilde düzenlemektir [9, 16]. İkinci yöntem ise membranın yüzeyinin kimyasını membran tarafından geçirilmeyen maddelerin tutunamayacağı şekilde modifiye etmektir [17, 18]. Bu yöntem temel olarak temizlenemeyen kirliliği önlemeyi ve membran yüzeyinde bir tabaka birikse bile bu tabakanın fiziksel yöntemlerle temizlenebilir olmasını hedef almaktadır.

Membran yüzeyinin modifikasyonu var olan bir membranın yüzeyini kaplamak veya yüzeyde bir tepkime sonucu yeni bir tabaka oluşturmak yoluyla membranın hazırlanmasından sonra yapılabileceği gibi, doğrudan membranın hazırlanmasında kullanılan polimer çözeltisine eklenecek katkı maddeleriyle de yapılabilir. İkinci yöntem basit ve düşük maliyetli olması açısından büyük ölçekte membran üretilirken daha çok tercih edilecek bir yöntemdir.

Tablo 1: Membran üretiminde kullanılan PEG grupları içeren katkı maddeleri

| Katkı maddesi | Üretici firma | Kimyasal yapı                                                                       | Molekül ağırlığı | PEO oranı |
|---------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------|
| PEG           | Fluka         |  | 10,000 g/mol     | %100      |
| Pluronic F127 | Sigma         |  | 12,600 g/mol     | %67       |
| Triton X100   | Sigma         |  | 625 g/mol        | %65       |

Bu projede kirlenmeye karşı dirençli mikrofiltasyon membranlarının kovuklu elyaf geometrisinde üretilmesi amaçlanmıştır. Kirlenmeye karşı direnç oluşturmak amacıyla membranı oluşturacak baz polimere PEO içeren üç farklı katkı maddesi (PEO, Pluronic F127, Triton X100) eklenmiştir (Tablo 1). Hazırlanan membranlar ile model besleme çözeltisi olarak Bovine Serum Albumin (BSA) filtrasyonu yapılarak membranlarda kirlenme miktarı ve temizlenebilirliği incelenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Mikrofiltrasyon membranları çözmeyen ile faz değişimi yöntemi kullanılarak poli(eter sülfon) (PES), poli(sülfon) (Psf), poli(vinilidin florit) (PVDF), poli(akrilonitril) (PAN) gibi çok çeşitli polimerler kullanılarak üretilir [19]. Bu yöntemle mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlarının üretiminde en sık kullanılan iki polimer PES ve PVDF'dir. Bu polimerlerin temel avantajı yüksek mekanik, kimyasal ve ısı dayanıklılıklarıdır. Bununla birlikte, hidrofobik özellikte polimerler olmaları PES ve PVDF'i membran kirlenmesine karşı dirençsiz kılmaktadır [12, 20]. Su arıtma, yiyecek-içecek sterilizasyonu, biyoteknoloji gibi uygulamalarda, membran tarafından geçirilmeyen maddeler çoğunlukla hidrofobik yapıda olduğundan membranın hidrofobik yüzeyine kolaylıkla tutunup geçirgenlik ve seçiciliği geri dönülemez bir şekilde değiştirebilmektedirler. Mikrofiltrasyon membranlarını bu tip membran kirlenmesine karşı dirençli hale getirmek için literatürde denenmiş çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler kabaca şöyle gruplanabilir:

I. Membran yüzeyine hidrofilik maddelerin kaplanması veya aşılması (ör. Dimetil akrilamit, hidroksietil metakrilat, n-vinil pirolidon)

II. Membran hazırlamakta kullanılan çözeltiye hidrofilik katkı maddelerinin eklenmesi (ör. Karboksimetil çitosan, selüloz asetat, poli (etilen glikol) metil eter metakrilat ile aşlanmış PVDF (PVDF-g-POEM), Pluronic® (poli(etilen glikol) – poli(propilen glikol) – poli(etilen glikol) kopolimer)

III. Membranın tamamen hidrofilik gruplar aşlanmış polimerler kullanılarak hazırlanması (ör. Akrilik asit veya metakrilik asit ile aşlanmış PVDF (PVDF-g-AAc, PVDF-g-MAA), poli(etilen glikol) metil etil metakrilat ile aşlanmış PVDF (PVDF-g-PEGMA), akrilamit ile aşlanmış PVDF (PVDF-g-PAM))

Bahsi geçen yöntemler arasında katkı maddelerinin membran oluşturmak için kullanılan polimer çözeltisine eklenmesi basit ve etkili bir yöntem olması açısından avantajlıdır. Sıklıkla kullanılan polimerik katkı maddeleri hidrofilik özellikte oldukları için faz değişimi sırasında membran yüzeyine doğru hareket ederek membranın yüzeyinin gövdesine oranla daha yüksek hidrofilik özelliğe sahip olmasını sağlarlar. Bu şekilde görece az miktarda katkı polimeri eklenmesi bile membranın yüzey özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir [21].

Bu projede PEO içeren katkı maddeleri kullanılarak PES bazlı membranlar üretilmiştir. PEO grupları kirlenme direnci oluşturmak amacıyla yapılan membran modifikasyonlarında en sık kullanılan gruplardır. PEO, protein tutunmasına karşı gösterdiği dirençten dolayı membran işlemlerinin yanında, medikal uygulamalar ve denizcilik malzemelerinde de yaygın olarak kullanılan bir malzemedir [22]. PEO'nun proteinlerin tutunmasına karşı bu direncinin sterik bir etki olduğu, sulu çözeltilerde yüzeyde oluşan PEO fırça tabakasının proteinlerin yüzeye yaklaşmasını engellediği düşünülmektedir [23, 24]. Bu bağlamda özellikle ultrafiltrasyon membranlarına yönelik bazı çalışmalarda PEO katkı maddesi olarak veya yüzey modifikasyonunda kullanılmış ve membran kirlenmesine karşı direnç oluşturduğu gözlemlenmiştir [25, 26].

Loh vd. çeşitli molekül ağırlığı ve PEO-PPO oranında Pluronic'ler kullanarak kovuklu elyaf membranlar hazırlamıştır. Membran hazırlanan çözeltiye Pluronic eklenmesi membranda gözenekliliği ve dolayısıyla saf su geçirgenliğini artırmıştır [21].



Susanto vd. film membranlar üzerine yaptıkları çalışmada katkı maddesi olarak Pluronic, PEG ve PVP kullanmış, Pluronic içeren membranların diğer iki katkı maddesine kıyasla daha az kirlenme gösterdiğini ve bu katkı maddesinin membran matrisi içinde daha kararlı olduğunu göstermiştir [12].

Wang vd. membran hazırladıkları çözeltiye baz polimer PES'in yanında Pluronic F-127 ekleyerek bu polimer karışımından membranlar elde etmiş, protein çözeltilerinin filtrasyonunda PES ve Pluronic F-127 kullanarak hazırladıkları membranların sadece PES içeren membranlara kıyasla hem daha yavaş kirlendiğini, hem de bu kirlenmenin daha büyük bir oranının tersinir olduğunu gözlemlemiştir [11].

Asatekin vd. ana polimer zinciri boyunca dallanmış şekilde PEO grupları içeren PAN-g-PEO kopolimeri sentezleyerek bu polimerden ultrafiltrasyon membranları üretmiştir. Bu membranlar ile model protein (BSA, "bovine serum albumin"), doğal organik madde (humik asit) ve Escherichia coli filtrasyonunu yapılmış, bu çalışmalar sonucunda, PAN-g-PEO içeren membranlarda kirlenmenin daha yavaş ve daha yüksek oranda temizlenebilir olduğu gözlemlenmiştir [27–29]. Bu membranlar ayrıca petrol endüstrisi atıksuyu arıtımında da saf PAN membranlara kıyasla daha az ve temizlenebilir kirlenme davranışı göstermiştir [30].

Bu projede PEO grupları içeren çeşitli katkı maddelerinin PES bazlı kovuklu elyaf tipinde mikrofiltrasyon membranlarının kirlenme performansına etkisinin incelenmesi ve katkı maddelerinin birbiri ile kıyaslanması hedeflenmiştir. Bu bağlamda Pluronic F127, Triton X100 ve PEG 10k üç farklı nitelikte katkı maddesi olarak seçilmiştir. Pluronic ve Triton amfifilik yapıda moleküller olup, Pluronic yüksek, Triton ise düşük molekül ağırlığına sahiptir. PEG ise tümüyle etilen(oksit) gruplarından oluşan hidrofilik yapıda bir moleküldür ve Pluronic F127 gibi görece yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Tablo 1'de görüldüğü gibi, Pluronic ve PEG (10kDa) katkı maddeleri yakın molekül ağırlığındadır. Pluronic ve Triton'da ise aynı oranda PEO bulunmaktadır. Bu şekilde benzer ve farklı yönleri olan üç katkı maddesi ile kovuklu elyaflar üretilmiş, üretilen membranlar arasından hem ultrafiltrasyon hem de mikrofiltrasyon özelliğine sahip olanların kirlenme özellikleri sabit süzüntü akısında yapılan testlerde incelenmiştir.

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1 Malzemeler

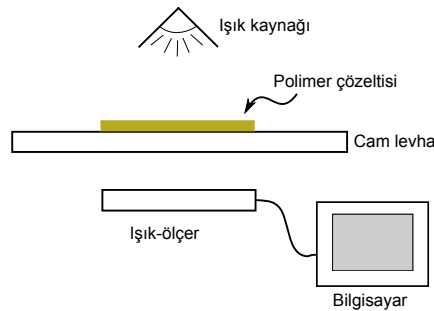
Poli(eter sülfon) (PES Ultrason E6020P) BASF tarafından temin edilmiştir. N-metil pirolidon (NMP, %99), Pluronic F127, poli(etilen glikol) (PEG 10kDa), Triton X100, gliserol (%86 sulu çözelti) ve Bovine Serum Albumin (BSA) Sigma-Aldrich'ten alınmıştır. Membran üretiminde kullanılan çözeltilerde ultrasaf su, çöktürme banyosunda ise Watermill Elegant 102 marka tezgahaltı su arıtma suyu cihazından sağlanan içme suyu kullanılmıştır. Membran hazırlamadan önce PES 80°C'lik etüvde, Pluronic ve PEG oda sıcaklığında vakum etüvünde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur.

#### 3.2 Polimer çözeltilerinin bulutlanma noktasının belirlenmesi

PES-katkı maddesi-NMP-su sistemlerinin faz diyagramlarının membran üretiminde kullanılabilecek kompozisyonları içeren bölümü bulutlanma noktası testleriyle belirlenmiştir. Bu testlerde öncelikle sabit PES-katkı maddesi oranında (3:1) polimer çözeltileri NMP içinde hazırlanmıştır. Ardından bu çözeltilere %75 su - %25 NMP karışımı damla damla eklenmiştir. Çözeltinin ilk olarak bulanıklaştığının gözlemlendiği nokta ile bu noktadan önce son olarak berrak çözeltinin gözlemlendiği noktadaki kompozisyonların ortalaması çözeltinin bulutlanma noktası olarak ifade edilmiştir. Belirlenen bulutlanma noktası değerlerine göre bulutlanma noktasındaki kadar su içeren polimer çözeltileri %100 koagülasyon değerinde olarak tanımlanmıştır. Daha az su içeren çözeltilerin koagülasyon değeri ise belli bir polimer konsantrasyonundaki çözeltinin kütlece içerdiği su miktarının aynı polimer konsantrasyonundaki çözeltinin bulutlanma noktasında içerdiği su miktarına oranı olarak belirlenmiştir [31, 32]. Koagülasyon değerleri daha sonra membran hazırlamada kullanılan çözeltilerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

#### 3.3 Polimer çözeltilerinin suda faz değişim hızının belirlenmesi

Polimer çözeltilerinin çözmeyen olarak su kullanıldığında faz değişim hızı Şekil 4'teki düzenek kullanılarak ölçülmüştür. Düzenekte ışık kaynağı olarak 42 W halojen ampullü bir masa lambası kullanılmış, ışığı yaymak için lambanın önüne 80 g/m<sup>2</sup>'lik beyaz kağıt konmuştur. Işık yoğunluğu Extech Instruments HD450 model ışıkölçer ile ölçülmüş ve bilgisayara eşzamanlı olarak kaydedilmiştir.

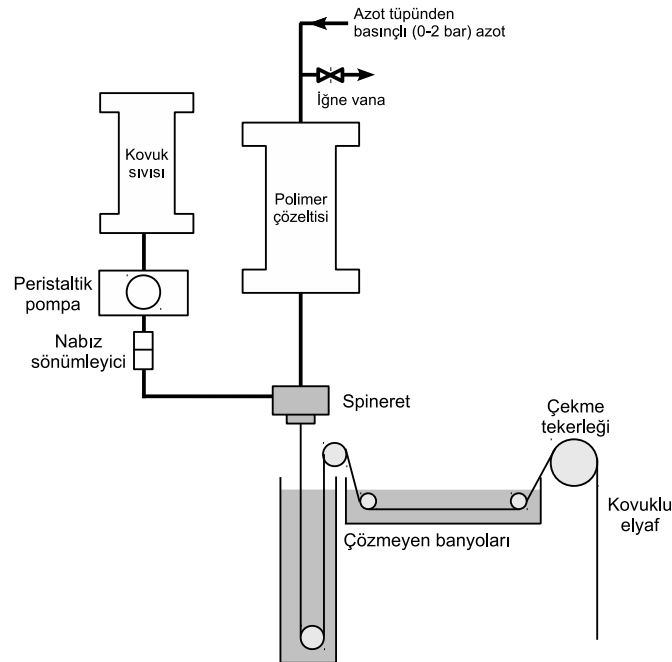


Şekil 4: Polimer çözeltilerinin faz değişim hızını belirlemek amacıyla kurulan ışık geçirgenliği düzeneği

Çözeltilerin faz değişim hızını ölçmek için cam bir yüzey üzerine farklı polimer çözeltileri 250 µm kalınlıkta dökülmüş, hemen ardından cam ve üzerindeki polimer çözeltileri su içine konmuş, çözeltiler suya kondukları andan itibaren zamana karşı ışık geçirgenlikleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sırasında faz değişiminin hemen mi yoksa gecikme ile mi başladığı, ve başladıktan sonraki ortalama hızı belirlenmiştir.

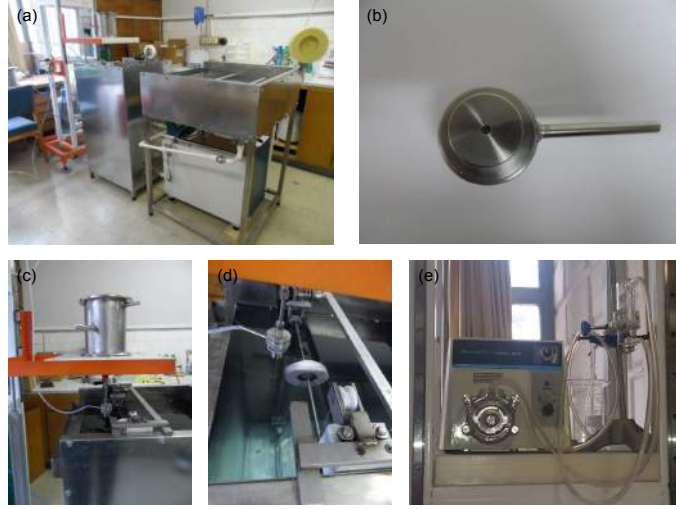
### 3.4 Kovuklu elyaf üretimi

Kovuklu elyaf üretiminde iki düzenek kullanılmıştır. Dişli pompaların teslimatı ve kurulumuna kadar bunların yerine polimer çözeltisi için gaz basıncı, kovuk sıvısı için ise peristaltik pompa kullanılan Şekil 5 ve 6'da gösterilen sistem kullanılmıştır. Bu düzende, polimer çözeltisi gaz basıncı ve hızının birlikte ayarlanmasıyla istenen hızda pompalanmakta, tam olarak çözelti akış hızı ölçülemediğinden polimer çözeltisinin akış hızı sarma tekerleğinde sabitlenen çekiş hızında sıfır esnetme olacak şekilde ayarlanmaktadır. Yani, akış hızı sarma tekerleği tarafından belirlenen çekiş hızında elyafın ne ilk banyodaki ilk makaraya tutunup esnediği, ne de banyonun dibinde biriktiği, makaranın etrafından esneme ya da birikme olmadan ikinci banyoya doğru ilerlediği hızda sabitlenmektedir. Kovuk sıvısının akış hızı ise peristaltik pompa tarafından sabitlenmekte, dolayısıyla elyaf üretim şartları kovuk sıvısı akış hızı ve elyaf çekme hızı ile ifade edilmektedir.



Şekil 5: Kovuklu elyaf çekme düzeneğinin dişli pompalar eklenmeden önce kullanılan halinin şematik çizimi

Polimer tankının ve kovuk sıvısı pompasının bulunduğu kule 2.2 m yüksekliğindedir. Polimer tankının bulunduğu platform bir hidrolik pompa vasıtasıyla su banyosundan 80 cm'ye kadar yukarıya kaldırılabilir. İlk su banyosu 270 L (60 cm × 90 cm × 50), ikinci su banyosu 100 L (70 cm × 70 cm × 20 cm) hacminde. İlk su banyosunda gerektiğinde banyodaki suyu yenilemek amacıyla



Şekil 6: Kovuklu elyaf çekme düzeneğinin dişli pompalar eklenmeden önce kullanılan halinin fotoğrafları. (a) Sistemin bütünü, (b) spineret, (c) polimer tankı, (d) ilk banyodaki sarma makarası, (e) kovuk sıvısı pompası

bir taşıma haznesi bulunmaktadır. Bu banyoda makaralar vasıtasıyla aşağı yukarı hareketi sağlanan ilk sarma makarası bulunmaktadır. Banyolar Watermill Elegant 102 marka tezgahaltı su arıtma suyu cihazından sağlanan içme suyu ile doldurulmaktadır. Sistemin sonundaki sarma tekerleğinin ardından elyaflar su dolu 55 L hacminde bir kovada toplanmakta, elyaf çekim işleminin ardından bir gün süreyle yenilenen suyla yıkanmaktadır. Sarma tekerleği 16.5 cm çapındadır ve 3-19 m/s hızda dönebilmekte, hızı bir potansiyometre ile kontrol edilmektedir.

İlk su banyosundaki suyun JSR JSIB-50T marka sirkülasyonlu su banyosu tarafından 50°C'ye kadar ısıtılabilirdiği test edilmiştir. Su banyosu suyu 100°C'ye kadar ısıtılmaktadır, ancak elyaf çekme düzeneğinin su banyosunun 50°C'den yüksek sıcaklıklara ısıtılması denenmemiştir. Sistemin su banyoları yalıtımlı olup, ısıtma banyosundan en fazla 5°C düşük sıcaklığa kadar ısıtılabilirdiği görülmüştür. Polimer çözeltisi tankı ceketli olup polimer çözeltisinin sıcaklığı da aynı su banyosundan ceket su pompalamak suretiyle ayarlanabilmektedir.

Şekil 7'de ise sisteme sonradan eklenen iki dişli pompa görülmektedir. Pompalar yaklaşık 0-20 mL/dk aralığında debide polimer çözeltisini ve kovuk sıvısını pompalayabilmektedir. Bu şekilde sistemin ikinci ve son haliyle üretilen membranlarda kovuk sıvısı akış hızının yanı sıra, polimer çözeltisinin akış hızını ve sistemin sonunda elyaf çekme hızını ayrı ayrı da kontrol etmek mümkün olmuştur. Çalışma boyunca üretilen ultrafiltrasyon membranları (HF15'ten öncesi) ilk sistem ile, bundan sonra üretilen mikrofiltrasyon membranları ise ikinci sistem ile üretilmiştir.

Elyafların yapımında kullanılan spineret OSTİM'de (Faymer Makina) yaptırılmıştır. Spineretin iç çapı 1.3 mm, dış çapı 3.0 mm'dir (Şekil 6.(b)).



Şekil 7: Kovuklu elyaf çekim düzeneğine eklenen iki adet dişli pompa

### 3.5 Membran karakterizasyonu

#### 3.5.1 Membran morfolojisi

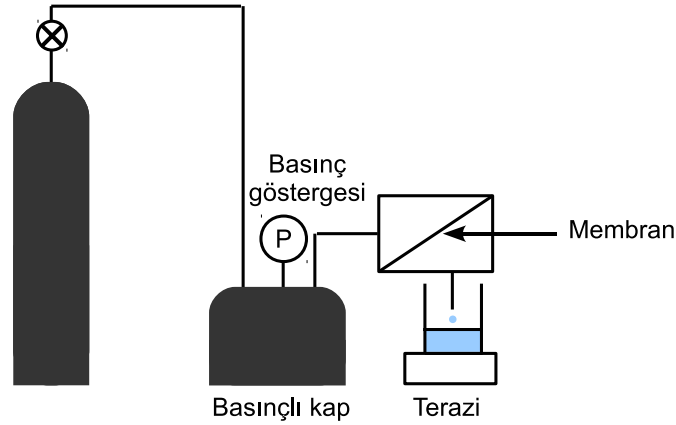
Taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI Quanta-400 F) analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Analizler öncesinde membranlar sıvı azotta kırılmış, oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuş ve Pd/Au ile kaplanmıştır. Elde edilen membranların boyut ve gözenek çapı analizleri ImageJ programı ile yapılmıştır.

#### 3.5.2 Membran yüzey kimyası

ATR-FTIR analizleri IR-PRESTIGE-21 (Schiamdzu) ile yapılmıştır. Katkı maddelerinin membranlar suda bekletildiğindeki stabilitesi test edilirken membranlar, mikrop büyümesini engellemek amacıyla suda %0.25'lik sodyum bisülfid çözeltisinde bekletilmiş, çözelti 3-4 günde bir yenilenmiştir. Membranlar ayrıca suda 400 mg/L sodyum hipoklorit çözeltisinde bekletilmiş, bu çözelti de yine 3-4 günde bir yenilenmiştir.

### 3.5.3 Saf su geçirgenliği

Membranın besleme ve süzüntü kısımları arasında sabit bir basınç farkı oluşturarak kapalı sonlu (*dead-end*) şekilde su geçirgenliğinin ölçüldüğü bir sistem kurulmuştur. Sistemde membranların süzüntü kısmı atmosfer basıncında, besleme kısmı ise su içeren basınçlı kaba bağlı gaz tüpünden ayarlanan basınçta tutulmaktadır. Sistemin şematik çizimi Şekil 8'de, fotoğrafı ise Şekil 9'da gösterilmektedir.



Şekil 8: Kapalı-sonlu, sabit basınçlı saf su geçirgenliği ölçüm düzeneğinin şematik çizimi



Şekil 9: Kapalı-sonlu, sabit basınçlı saf su geçirgenliği ölçüm düzeneğinin fotoğrafı

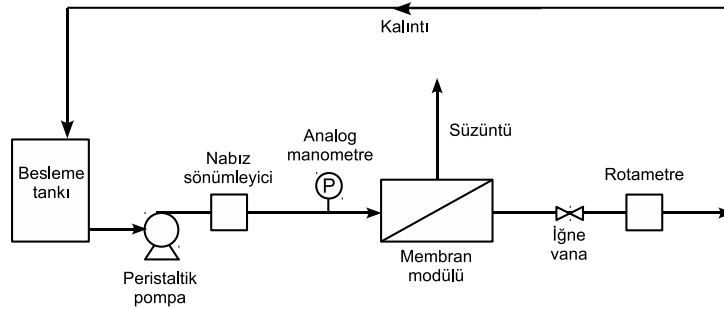
Kovuklu elyaf membranlar tüm filtrasyon sistemlerinde besleme ve süzüntü kısımlarını birbirinden ayıran modüller içinde kullanılmaktadır. Modüller 6 mm dış, 4 mm iç çapında plastik tüpler içine elyaflar yerleştirilip besleme ve süzüntü taraflarının arası Bison marka transparan epoksi ile doldurularak hazırlanmıştır. Membran modülleri Şekil 9 ve 11'de de görülmektedir. Epoksi katılaştığında besleme ve süzüntü arasında sızdırmazlığı sağlamaktadır.

### 3.5.4 Protein tutma oranı

Film membranların BSA tutma oranları karıştırmalı bir filtrasyon hücresi (Amicon cell) kullanılarak ölçülmüştür. Besleme olarak saf su içinde 1 g/L BSA çözeltisi kullanılmış, besleme, kalıntı ve süzüntüdeki BSA konsantrasyonları 260 nm'de çözeltilerin UV absorbansı (Shimadzu UV-255 UV-VIS Spektrofotometre) ölçülerek bulunmuştur. Tutma oranı besleme ve filtrasyon sonundaki kalıntının BSA konsantrasyonlarının ortalaması alınarak şu şekilde hesaplanmıştır:

$$R_{\text{mem}} = 1 - \left( \frac{2 \cdot C_{\text{sz.}}}{(C_{\text{bes.}} + C_{\text{kal.}})} \right) \quad (2)$$

Kovuklu elyaf membranların seçicilik ölçümlerinin yapılması için besleme-süzüntü arası sabit basınç sağlayan, çapraz akışlı bir sistem kurulmuştur. Sistemde membranların süzüntü kısmı atmosfer basıncında, besleme ve kalıntı kısımları ise kalıntı tarafındaki açıklığı ayarlanabilir vana ile atmosfer basıncından yüksek basınçta tutulmaktadır. Çapraz akış bir peristaltik pompayla sağlanmaktadır. Pompanın doğasından kaynaklanan nabızlı akışı azaltmak amacıyla pompa çıkışına bir nabız sönümleyici yerleştirilmiştir. Sistemin şematik çizimi Şekil 10'da, fotoğrafı ise Şekil 11'de gösterilmektedir.



Şekil 10: Çapraz akışlı, sabit basınçlı seçicilik ölçüm düzeneğinin şematik çizimi

Sistemde besleme olarak tuzlu fosfat tampon çözeltisi içinde (PBS, *Phosphate Buffered Saline*) 1 g/L BSA çözeltileri (pH=7.4) kullanılmıştır. Membranların gözenek boyu ve yapısından kaynaklanan seçiciliklerinin ölçülmesi amacıyla kurulan bu sistemde konsantrasyon kutuplaşmasının olabildiğince azaltılması gerekmektedir. Aksi takdirde konsantrasyon kutuplaşmasının miktarı membranın seçiciliğini etkileyecek, dolayısıyla ölçülen seçicilik yalnızca membranın değil işletim şartlarının bir fonksiyonu olacaktır [19, 33, 34]. Bu amaçla konsantrasyon kutuplaşması modülünü olabildiğince aza indireyecek işletim şartları, akış profili ve kütle transfer özellikleri ile ilgili özellikler tahmin edilerek bulunmaya çalışılmıştır. Burada konsantrasyon kutuplaşması modülü şu şekilde tanımlanmıştır [19]:

$$\frac{C_w}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{\exp\left(\frac{J}{k}\right) - R_{\text{mem}} \cdot \left[\exp\left(\frac{J}{k}\right) - 1\right]} \quad (3)$$



Şekil 11: Çapraz akışlı, sabit basınçlı seçicilik ölçüm düzeneğinin fotoğrafı

Eşitlik 3'te  $C_w$  membran tarafından tutulan bileşenin membran yüzeyindeki derişimini,  $C_b$  ise bu maddenin çözelti yığınınındaki derişimini simgelemektedir.  $J$  süzüntü akısını,  $k$  kütle transfer katsayısını,  $R_{mem}$  ise eşitlik 4'te gösterildiği gibi membranın gerçek tutma oranını simgelemektedir.

$$R_{mem} = 1 - \left( \frac{C_p}{C_w} \right) \quad (4)$$

Konsantrasyon kutuplaşması modülü 1'den büyük olduğunda membranın gözlemlenen tutma oranı,  $R_{obs}$ , gerçek tutma oranından düşük olacaktır (Eşitlik 5).

$$R_{obs} = 1 - \left( \frac{C_p}{C_b} \right) \quad (5)$$

Burada  $C_p$  membran tarafından tutulan maddenin süzüntü derişimini simgelemektedir. Eşitlik 3'te görüldüğü gibi  $J/k$  oranı ne kadar küçükse, konsantrasyon kutuplaşması modülü 1'e o kadar yakın, dolayısıyla membran yüzeyindeki konsantrasyon çözeltinin yığın konsantrasyonuna o kadar yakın olacaktır. Bununla birlikte konsantrasyon kutuplaşmasının yüzeyde jel birikmesine neden olduğu durumlarda bu jel tabakasının ekstra bir membran görevi görerek gözlemlenen tutma oranını artırması da söz konusu olabilir [19, 34].

Kütle transfer katsayısı katmanlı (*laminar*) akış şartlarında Eşitlik 6'ya, kargaşalı (*turbulent*) akış şartlarında ise Eşitlik 7'ye göre hesaplanarak çeşitli işletim şartlarında konsantrasyon kutuplaşması modülünün değeri hesaplanmıştır [35]. BSA'nın suda difüzyon katsayısı  $6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  [19], BSA çözeltisinin yoğunluk ve viskozitesi suyunkiyile aynı kabul edilmiştir. Modül uzunluğu 10 cm, modül iç çapı 4 mm, elyaf çapı da 1 mm olarak alınmıştır.

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} = 1.632 \cdot \left( \frac{u \cdot d_h^2}{D \cdot L} \right)^{1/3} \quad (6)$$

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} = 0.0096 \cdot Re^{0.913} Sc^{0.346} \quad (7)$$

Bu eşitliklerde Sh Sherwood sayısını,  $d_h$  hidrodinamik çapı, D difüzyon katsayısını, u çapraz akış hızını, L membran modülünün uzunluğunu, Re Reynolds sayısını, Sc ise Schmidt sayısını temsil etmektedir. 6 ve 7 no.lu eşitlikler kullanılarak %90 ve %70 BSA tutma oranlı membranlar için farklı çapraz akış hızı ve süzüntü akılarında hesaplanan konsantrasyon kutuplaşması modülleri Tablo 2’de, gözlemlenmesi beklenen BSA tutma oranları ( $R_{obs}$ ) ise Tablo 3’te gösterilmiştir.

Bu hesaplamalara göre çapraz akışlı filtrasyon sisteminde J/k oranının 1 civarında olması için [33] 5-10 L/h.m<sup>2</sup> aralığında süzüntü akısı sağlayacak düşüklükte basınç ve 1 m/s ve daha yüksek çapraz akış hızlarının sağlanması gerekmektedir. Ancak sistemin ilk denemelerinde, 0.5 m/s’den yüksek çapraz akış hızlarının sistemde çok kısa zamanda (ilk 5-10 dk içinde) aşırı köpüklenmeye neden olduğu görülmüştür. Düşük hızlarda da köpüklenme gözlemlenmiş ancak sistemde sorun yaratacak derecede köpüğün oluşması daha uzun sürmüştür. Sonuç olarak, 0.5 m/s çapraz akış hızında olabildiğince düşük süzüntü akısında çalışılması, bununla birlikte süzüntü akısının da aşırı köpüklenmeye neden olmayacak bir sürede BSA konsantrasyonunun ölçümünde gereken minimum örnek miktarının (yaklaşık 2 mL) elde edilebilecek kadar yüksek olması hedeflenmiştir. BSA tutma deneyleri 0.5 m/s çapraz akış hızında ve membranın saf su geçirgenliğine göre 0.1-0.5 bar basınçta yapılmıştır. Yapılan deneylerde membranların saf su geçirgenlikleri ile bu şartlar altındaki 1 g/L BSA çözeltisi geçirgenliklerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüş, bu da konsantrasyon kutuplaşmasının hemen hemen hiç oluşmadığının bir göstergesi olarak anlaşılmıştır.

Tablo 2: %90 ve %70 BSA tutma oranı olan membranlarda 0.2-2 m/s ve 5-30 L/h.m<sup>2</sup> arası oluşan konsantrasyon kutuplaşması modülü değerleri

| BSA tutma oranı=%90 |                        |                         |                         |                         |
|---------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| R=%90               | J=5 L/h.m <sup>2</sup> | J=10 L/h.m <sup>2</sup> | J=20 L/h.m <sup>2</sup> | J=30 L/h.m <sup>2</sup> |
| U=0.2 m/s           | 1.74                   | 2.85                    | 5.88                    | 8.37                    |
| U=0.5 m/s           | 1.51                   | 2.22                    | 4.22                    | 6.51                    |
| U=1 m/s             | 1.16                   | 1.34                    | 1.78                    | 2.33                    |
| U=2 m/s             | 1.08                   | 1.17                    | 1.37                    | 1.59                    |

| BSA tutma oranı=%70 |                        |                         |                         |                         |
|---------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| R=%70               | J=5 L/h.m <sup>2</sup> | J=10 L/h.m <sup>2</sup> | J=20 L/h.m <sup>2</sup> | J=30 L/h.m <sup>2</sup> |
| U=0.2 m/s           | 1.49                   | 2.02                    | 2.82                    | 3.17                    |
| U=0.5 m/s           | 1.36                   | 1.74                    | 2.46                    | 2.93                    |
| U=1 m/s             | 1.12                   | 1.25                    | 1.52                    | 1.80                    |
| U=2 m/s             | 1.06                   | 1.13                    | 1.27                    | 1.41                    |

Tablo 3: %90 ve %70 BSA tutma oranı olan membranlarda 0.2-2 m/s ve 5-30 L/h.m<sup>2</sup> arasında gözlemlenmesi beklenen BSA tutma oranları, R<sub>obs</sub>

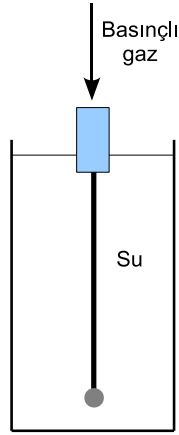
| BSA tutma oranı=%90 |                        |                         |                         |                         |
|---------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| R=%90               | J=5 L/h.m <sup>2</sup> | J=10 L/h.m <sup>2</sup> | J=20 L/h.m <sup>2</sup> | J=30 L/h.m <sup>2</sup> |
| U=0.2 m/s           | %83                    | %72                     | %41                     | %16                     |
| U=0.5 m/s           | %85                    | %78                     | %58                     | %35                     |
| U=1 m/s             | %88                    | %87                     | %82                     | %77                     |
| U=2 m/s             | %89                    | %88                     | %86                     | %84                     |

| BSA tutma oranı=%70 |                        |                         |                         |                         |
|---------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| R=%70               | J=5 L/h.m <sup>2</sup> | J=10 L/h.m <sup>2</sup> | J=20 L/h.m <sup>2</sup> | J=30 L/h.m <sup>2</sup> |
| U=0.2 m/s           | %55                    | %39                     | %15                     | %5                      |
| U=0.5 m/s           | %59                    | %48                     | %26                     | %12                     |
| U=1 m/s             | %66                    | %63                     | %54                     | %46                     |
| U=2 m/s             | %68                    | %66                     | %62                     | %58                     |

### 3.5.5 Patlama basıncı

Membranların filtrasyon ve geri yıkama sırasında sahip olacakları mekanik dayanıklılığı nitelen-dirmek amacıyla patlama basınçları ölçülmüştür. Bu testlerde membranlar Şekil 12'de görülen şekilde modüllere yerleştirilerek su içine daldırılmış, membranın kovuk kısmı bir gaz tüpüne bağlanarak basınç kademeli olarak artırılmıştır. Basıncın aniden düştüğü yani membranın patladığı basınç patlama basıncı olarak tanımlanmıştır.

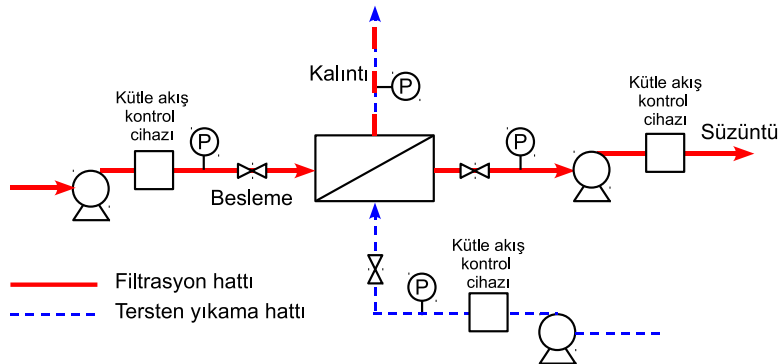


Şekil 12: Patlama basıncı modülü ve ölçüm düzeneği

### 3.5.6 Membran kirlenmesi

#### Çapraz akışlı kirlenme analizi düzeneği

Membran kirlenmesinin analizi için Şekil 13 ve 14'te görülen çapraz akışlı, sabit süzüntü akılı düzenek kurulmuş ve test edilmiştir. Sistmede kütle akış kontrol cihazları sayesinde süzüntü akısı ve tersten yıkama akısı 20-30 saniyelik bir süre içinde ayarlanan değere sapma yapmadan gelmekte ve bu değerlerde sabit tutulabilmektedir.



Şekil 13: Çapraz akışlı kirlenme testi düzeneği

Çarpaz akışlı kirlenme analizi düzeneğinin sorunsuz şekilde çalıştığı görülmüş, ancak hazırlanan membranların bu düzenek yerine kapalı sonlu düzende karakterize edilmesine karar verilmiştir. Bu sistem B planı olarak proje teklifinde de önerilmiş bir sistemdir. Bu kararın sebebi, hazırlanan membranların geçirgenliklerinin oldukça düşük olduğunun görülmesidir. Bu durum membranların kirlenme davranışlarının kıyaslamasına bir etki etmeyecek olmakla beraber, süzüntüde negatif basınçla çalışmak üzere tasarlanmış olan sistemi kullanışsız hale getirecektir. Bu tip sistemlerde, besleme tarafı atmosfer

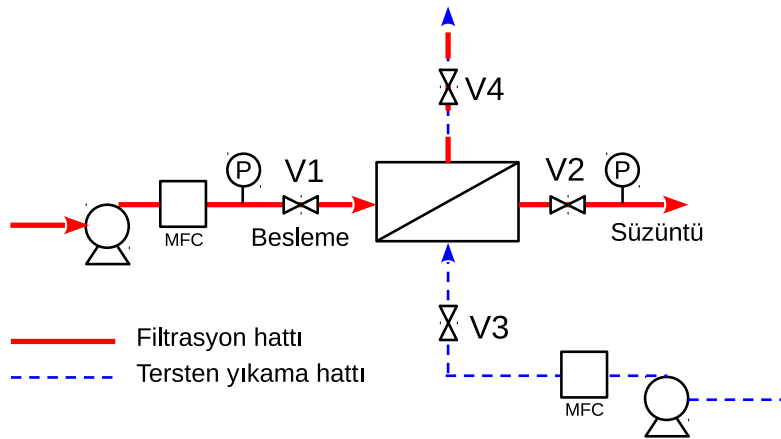


Şekil 14: Çapraz akışlı kirlenme analizi düzeneğinin fotoğrafları

basıncında olduğunda sağlanabilecek azami filtrasyon basıncı (*transmembrane pressure difference*) 0.9-1 bar olup, genellikle 0.6-0.7 bar civarında suda çözünmüş gazların açığa çıkması nedeniyle sorunlar yaşanmaktadır [9, 36]. Membranların düşük geçirgenlikleri hesaba katıldığında bu çok düşük akılarda çalışılmasını gerektirecek, bu da var olan kütle akış kontrol cihazının ölçüm sınırını zorlayacaktır. Kapalı sonlu kirlenme analizi düzeneğinde ise besleme pozitif basınçta, süzüntü ise atmosferik basınçta olacağından bu sorunla karşılaşılmayacak, yine sabit süzüntü akısında her membranda aynı filtreleme yükü kullanılarak membranlar adil bir şekilde kıyaslanabilecektir.

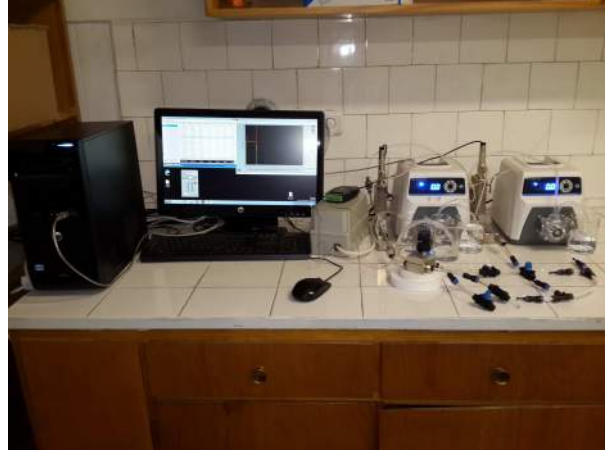
#### Kapalı sonlu kirlenme analizi düzeneği

Çapraz akışlı kirlenme analizi düzeneği modifiye edilerek kapalı sonlu hale getirilmiştir. Sistemin şematik çizimi Şekil 15'te, resmi ise Şekil 16'da görülmektedir.



Şekil 15: Kapalı sonlu kirlenme analizi düzeneğinin şematik çizimi

Sistemde vanalar aracılığıyla filtrasyon çözeltisi besleme, filtrasyon, geri yıkama (*backwash*) suyu besleme ve geri yıkama istenen hız ve akılarda yapılabilmektedir. Kirlenme testlerinde öncelikle 30 L/h.m<sup>2</sup> akıda temiz su geçirilmiş, ardından da 5 adet filtrasyon + geri yıkama döngüsü yapılmıştır. Filtrasyonda 1 g/L BSA çözeltisi (PBS içinde, pH=7.4) kullanılmıştır. Filtrasyonlar 30 L/h.m<sup>2</sup> akıda, geri yıkama ise 60 L/h.m<sup>2</sup> akıda gerçekleştirilmiştir. Bir filtrasyon + geri yıkama döngüsü şu evrelerden



Şekil 16: Kapalı sonlu kirlenme analizi düzeneğinin fotoğrafı

oluşmaktadır:

1. Filtrasyon çözeltisi besleme (V1-V4 açık): 3 dakika, 100 mL/dk hızla
2. Filtrasyon (V1-V2 açık): 15 dakika, 30 L/h.m<sup>2</sup> akıda
3. Basınç dindirme (tüm vanalar açık): 1 dakika
4. Geri yıkama suyu besleme (V2-V3 açık): 3 dakika, 100 mL/dk hızla
5. Geri yıkama (V3-V4 açık): 3 dakika, 60 L/h.m<sup>2</sup> akıda
6. Basınç dindirme (tüm vanalar açık): 1 dakika

Sonuçlar kısmında açıklanacağı gibi düşük saf su geçirgenliğinden dolayı sadece saf PES ultrafiltrasyon membranları için bu testler 5 L/h.m<sup>2</sup> filtrasyon akısı, 10 L/h.m<sup>2</sup> geri yıkama akısı kullanılarak yapılmış, testlerde filtrasyon 15 yerine 45 dakika, geri yıkama da 3 dakika yerine 9 dakika yapılmıştır.

Mikrofiltrasyon membranlarının testlerinde ise membranlardan 15 dakika boyunca 30 L/h.m<sup>2</sup> akıda 1 g/L BSA çözeltisi geçirilmiş, ardından 15 dakika boyunca besleme kısmından besleme ile süzüntü arasında basınç farkı sağlanmaksızın çapraz akıyla 500 g/sa hızda saf su geçirerek yüzeydeki kirliliğin temizlenmesi hedeflenmiştir.

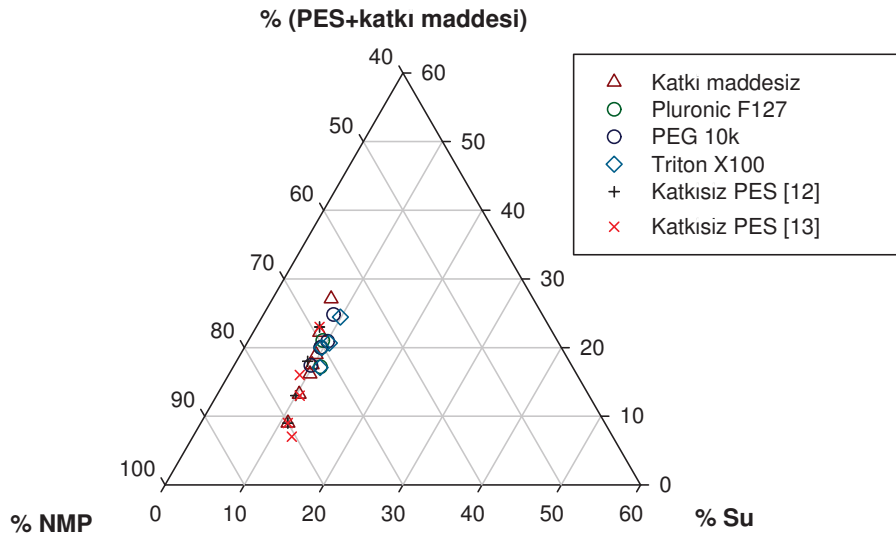
Filtrasyon sonrasında kimyasal temizlik için öncelikle membranlar bazik çözeltide, (pH=13, NaOH) yirmi dakika bekletilmiş, suyla iyice yıkandıktan sonra benzer şekilde asidik çözeltide (pH=1, HCl) bekletilmiş ve yeniden suyla yıkanmıştır.

Bütün bu testlerde, protein filtrasyonundan önce, fiziksel temizlikten (geri yıkama veya çapraz akış) sonra ve kimyasal temizlikten sonra saf su geçirgenliği ölçülmüş, bu ölçümler membran yüzeyinde temizlikten sonra kalan protein birikintisinin bir ölçütü olarak kullanılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Faz değişimi parametreleri

PES-katkı maddesi-NMP-su sistemlerinin faz diyagramlarının membran üretiminde kullanılabilecek kompozisyonları içeren bölümü bulutlanma noktası testleriyle belirlenmiştir. Bu testler iki veya üç kez yapılmış, sonuçlar ölçümlerin ortalaması olarak bildirilmiştir. Ölçümlerde bu ortalamadan sapmanın düşük (en fazla  $\pm 0.3$ ) olduğu görülmüştür. NMP içinde saf PES ve 3:1 oranında PES ve katkı maddesi içeren çözeltilerin tamamının %10-%30 toplam polimer konsantrasyonu aralığında yaklaşık %10 su konsantrasyonunda bulutlanma noktasına vardığı görülmüştür. Elde edilen deneysel veriler literatürde PES-NMP-su sistemi için rapor edilen bulutlanma noktası değerleriyle kıyaslanmış ve sonuçların birbirine yakın olduğu görülmüştür (Şekil 17) [37, 38]. Loh vd. ise, benzer şekilde NMP içinde %10 PES ve %5 Pluronic F127 içeren çözeltinin bulutlanma noktasını  $12.2 \pm 1.0$  olarak rapor etmiştir [21].



Şekil 17: NMP - su - PES / PES-Pluronic F127 / PES-PEG 10k / PES-Triton X100 sistemlerinin bulutlanma noktaları. Ayrıca literatürdeki iki ayrı referanstan PES-NMP-su sisteminin faz diyagramı da kıyaslama amaçlı gösterilmektedir.

Faz değişimi ile membran üretiminde elde edilen membranın morfolojisini belirleyen ikinci etmen faz değişim hızıdır. Her çözeltinin faz değişim hızı iki kez ölçülmüş, Şekil 18'de bu iki ölçümün ortalaması verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, katkı maddelerinin PES çözeltilerinin faz değişim hızını kullanılan sistemde ölçülebilecek derecede etkilemediğine, ancak %95 koagülasyon değerine sahip, dolayısıyla bulutlanma noktasına çok yakın olan çözeltilerin faz değişiminin hiç su içermeyen çözeltilere kıyasla daha hızlı gerçekleştiğine işaret etmektedir.

Termodinamik ve kütle transferi prensipleri göz önüne alındığında su içeren ve içermeyen çözeltiler arasında su içeren çözeltilerde faz değişiminin çözeltinin suya girdiği andan itibaren daha erken başlaması ve çözeltiden koagülasyon banyosuna NMP çıkışının konsantrasyon farkı daha az olduğu

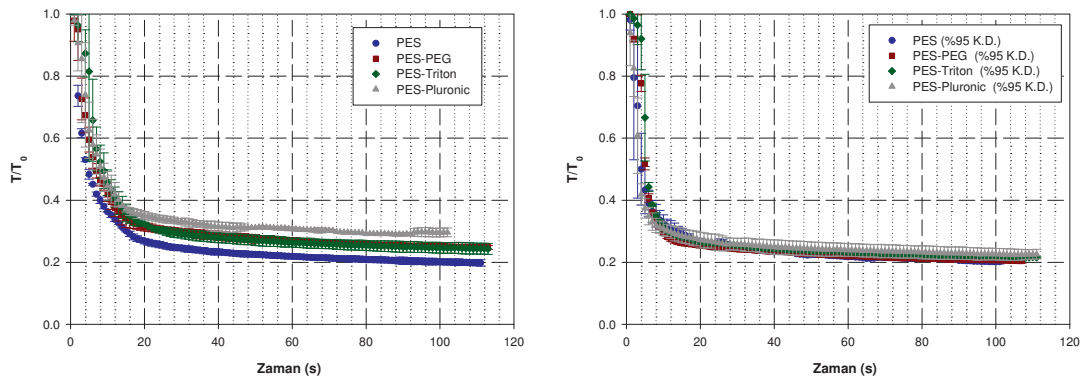
için bir miktar daha yavaş olması beklenebilir. Benzer şekilde koagülasyon banyosundan çözeltiye su difüzyonunun da su içeren çözeltiler için daha yavaş olması beklenebilir. Ayrıca polimer çözeltisinin viskozitesinin suya göre çok yüksek olması nedeniyle, çözelti içinde suyun difüzyon katsayısı, su banyosundaki çözücü difüzyon katsayısına kıyasla daha düşük olacaktır [19, 39, 40]. Bu faktörler arasında hangisinin ne kadar baskın olacağını tahmin etmek ise genellikle zordur. Bahsi geçen deneylerde elde edilen sonuç büyük ihtimalle faz değişim hızından, yani suyun ve NMP'nin sırasıyla polimer çözeltisi ve koagülasyon banyosu yönündeki difüzyon hızından, değil başlangıçta su içeren çözeltilerde faz değişiminin daha erken başlaması dolayısıyla faz değişim cephesinin koagülasyon banyosundan cam yüzeye daha erken ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Kurulmuş olan düzeneğe cam yüzeyden su-polimer çözeltisi ara yüzeyine kadar olan kalınlık boyunca farklı kalınlıklardaki faz değişim hızının ayırt edilmesi mümkün olmamakta, bu nedenle tüm kalınlıktaki ortalama faz değişim hızı gözlemlenmektedir.

## 4.2 Film membranların üretimi

Kovuklu elyaf çekme sisteminin kurulumu ile eş zamanlı olarak film şeklinde membranların üretimine başlanmıştır. Bu şekilde çeşitli üretim parametrelerinin membran özelliklerine etkisinin incelenmesi ve sonuçların kovuklu elyaf üretiminde kullanılacak parametrelerin seçiminde yol gösterici olması hedeflenmiştir.

Tablo 4'teki polimer çözeltileri kullanılarak PES bazlı membranlar öncelikle film şeklinde üretilmiştir. Membranların film olarak dökülmesinde Sheen Automatic Film Applicator 1133 cihazı kullanılmış, polimer çözeltileri cam bir yüzeyin üzerine 500  $\mu\text{m}$  kalınlığında dökülmüş ve bunun ardından koagülasyon banyosuna yerleştirilmiştir. Koagülasyon banyosu olarak musluk suyu kullanılmıştır.

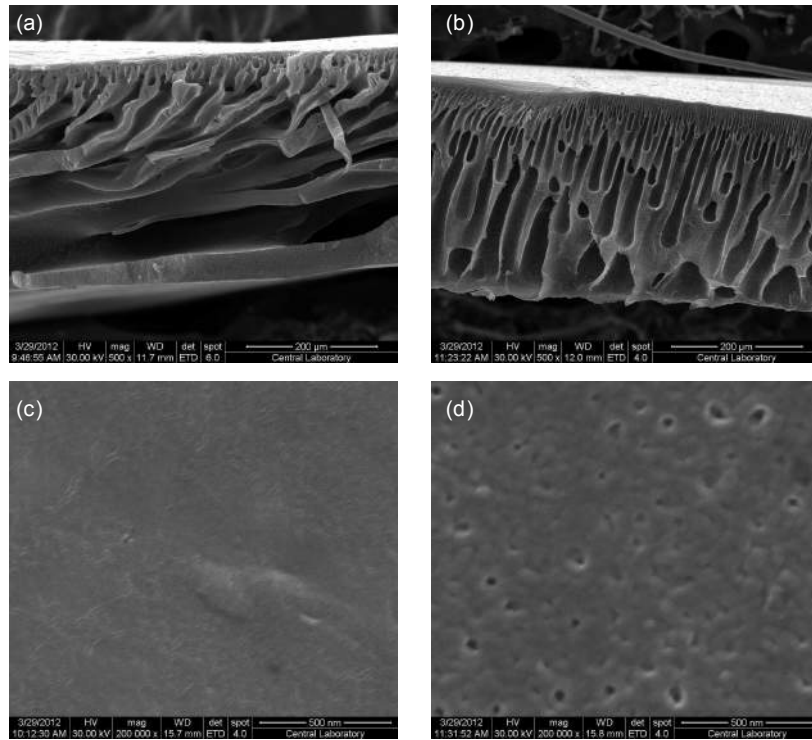
Pluronic P123 içeren membran hariç diğer bütün membranlarda başlangıç çözeltisine su katılmasının geçirgenliği düşürdüğü, bunun yanında BSA tutma oranını artırdığı görülmüştür. Katkı maddesi olarak Pluronic P123 içeren çözeltilerden yapılan membranlar ayrıca Taramalı Elektron Mikroskobu'nda da



Şekil 18: Farklı polimer çözeltilerinin zamana karşı ışık geçirgenliği.  $T$ , herhangi bir andaki ışık geçirgenliği,  $T_0$  ise  $t=0$  anındaki ışık geçirgenliğini simgelemektedir.

Tablo 4: Film halinde hazırlanan membranlarda kullanılan polimer çözeltileri ile membranların saf su geçirgenlikleri ve BSA tutma oranları. - olarak işaretlenen hücrelerde belirtilen ölçümler yapılmamıştır.

| Membran Kodu | Katkı maddesi | % PES | % Katkı maddesi | % NMP | % Su | % Koagülasyon değeri | Saf su geçirgenliği (L/m <sup>2</sup> .h.bar) | % BSA tutma oranı |
|--------------|---------------|-------|-----------------|-------|------|----------------------|-----------------------------------------------|-------------------|
| FS1          | -             | 15.0  | 0.0             | 85.0  | 0.0  | %0                   | -                                             | -                 |
| FS2          | -             | 15.0  | 0.0             | 76.0  | 9.0  | %89                  | -                                             | -                 |
| FS3          | -             | 20.0  | 0.0             | 80.0  | 0.0  | %0                   | -                                             | -                 |
| FS4          | -             | 20.0  | 0.0             | 71.9  | 8.1  | %89                  | -                                             | -                 |
| FS5          | Pluronic P123 | 15.0  | 5.0             | 80.0  | 0.0  | %0                   | 209                                           | -                 |
| FS6          | Pluronic P123 | 15.0  | 5.0             | 72.1  | 7.9  | %85                  | 205                                           | -                 |
| FS7          | Pluronic F127 | 15.0  | 5.0             | 80.0  | 0.0  | %0                   | 168                                           | %80               |
| FS8          | Pluronic F127 | 15.0  | 5.0             | 70.9  | 9.1  | %94                  | 41                                            | %92               |
| FS9          | PEG 10k       | 15.0  | 5.0             | 80.0  | 0.0  | %0                   | 124                                           | %78               |
| FS10         | PEG 10k       | 15.0  | 5.0             | 71.7  | 8.3  | %86                  | 22                                            | %85               |
| FS11         | Triton X100   | 15.0  | 5.0             | 80.0  | 0.0  | %0                   | 517                                           | %84               |
| FS12         | Triton X100   | 15.0  | 5.0             | 80.0  | 0.0  | %0                   | 24                                            | -                 |
| FS13         | Triton X100   | 15.0  | 5.0             | 70.3  | 9.7  | %99                  | 33                                            | -                 |
| FS14         | Triton X100   | 15.0  | 5.0             | 70.3  | 9.7  | %99                  | 4                                             | %93               |



Şekil 19: Pluronic P123 katkılı, hiç su içermeyen (a ve c) ve %85 koagülasyon değerinde (b ve d) polimer çözeltilerinden yapılan membranların kesit ve yüzey görüntüleri

karakterize edilmiştir. Membranların asimetrik, kabuklu bir yapıya sahip olduğu ve kesit boyunca makroboşlukların bulunduğu görülmüştür. Başlangıç çözeltisine su eklenmesi makroboşlukları küçültmüştür. Bu başka çalışmalarda da görülmüş bir durumdur [31, 32, 41]. %85 koagülasyon değerindeki çözeltiden elde edilen membranın yüzeyinden alınan SEM görüntüsünde yaklaşık 50 nm çapında gözenekler görülmüş, su içermeyen çözeltiden elde edilen membranın yüzeyinde ise gözlemlenebilen

gözenek olmamıştır. Bu, bahsi geçen ikinci membranın yüzeyindeki gözeneklerin çok küçük olmasında kaynaklanabileceği gibi SEM ayarlarının kullanıcı tarafından bu gözenekleri görmeye uygun şekilde yapılmamış olmasından da kaynaklanmış olabilir. İlerde sebepleriyle de anlatıldığı üzere film membran yapım çalışmalarına ara verilerek kovuklu elyaf çekimine odaklanıldığından bu ve diğer film şekilli membranlar bu bulguları doğrulamak için SEM ile yeniden incelenmemiştir.

Başlangıç olarak Triton X100 katkı maddesi içeren çözeltiden yapılan membranların üretimi tekrarlanmış, ancak elde edilen su geçirgenliği sonuçlarının birbirinden çok farklı olduğu görülmüştür (Tablo 4). Bu sonuçlar elde edildiği sırada, bu deneylere paralel olarak yürütülen kovuklu elyaf çekim düzeneğinin kurulumu pompaları hariç tamamlanmış olduğu için film membranların üretimine yönelik çalışmalarına ara verilmesine ve seçilen katkı maddeleri ile kovuklu elyaf membranların üretilmeye başlanmasına karar verilmiştir. Bu kararda üretilen film membranların üretim tekrarlanabilirliğinin düşüklüğü ve BSA tutma oranı ölçümünde konsantrasyon kutuplaşmasının engellenememesi bir etken olmuştur. Bu sistemlerin istenen şekilde iyileştirilmesine vakit harcanması yerine kovuklu elyaf üretiminde vakit harcanmasının daha doğru olacağı düşünülmüştür. Kovuklu elyaf üretimine geçilmesine karar verilmesinin bir başka sebebi de film membranlardan elde edilen sonuçlar ve literatürdeki çalışmalar göz önüne alındığında mikrofiltasyon membranlarının üretilmesi için polimer çözeltisinin suda çöktürülmeden önce bir süre su buharına maruz bırakılması gereğinin görülmesidir [42–46]. Buhar ortamı film membran üretiminde ve kovuklu elyaf üretiminde oldukça farklı ve kıyaslaması zor olacaktır. Buhar banyosu kullanarak film membranların üretiminde tipik olarak oda sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıktaki suyun içinden geçirilerek su buharıyla belli bir derecede doyurulmuş hava bir buhar haznesine verilmekte, film olarak dökülen polimer çözeltisi sıvı suda koagüle edilmeden önce bu buhar ortamında bekletilmektedir. Literatürde çeşitli çalışmalarda bildirilen mikrofiltasyon aralığında gözenekler elde etmek için buhar ortamında bekletme süresi 30 saniye ile 5 dakika arasında değişmektedir [45, 46]. Kovuklu elyaf üretiminde ise buhar ilk koagülasyon banyosunun sıcaklığını artırarak sağlanabilmekte, ancak tipik olarak çözeltinin buhara maruz kaldığı yani koagülasyon banyosuna girmeden önceki hava boşluğunda geçirdiği süre en fazla 5-10 saniye olabilmektedir. Bu süre içinde polimer çözeltisinin maruz kaldığı buhar konsantrasyonu ve buharın sıcaklığı çözelti koagülasyon banyosuna yaklaştıkça artmaktadır. Film membranlara kıyasla bu süre çok kısa olmakla birlikte bu sürenin kovuklu elyaf membranlarda mikrofiltasyona uygun gözenekler oluşturmaya yetebildiği görülmektedir [42–44].

#### 4.3 Kovuklu elyaf üretimi ve üretim tekrarlanabilirliğinin incelenmesi

Kurulan kovuklu elyaf düzeneğinde başlangıç olarak iki farklı polimer çözeltisi kullanılarak kovuklu elyaflar üretilmiştir. Bu iki şartta üretim ikiye kez yapılarak üretim tekrarlanabilirliğinin test edilmesi amaçlanmıştır. Üretim şartları sabitlendikten sonra 0-10 dk., 10-20 dk. ve 20-30 dk.'lık sürelerde olmak üzere üç çeşit örnek toplanmıştır. Bu membranların üretim parametreleri Tablo 5'te, SEM görüntüleri Şekil 20'de, saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları ise Tablo 6'da verilmiştir.

Şekil 20'de görülen elyafların dış yüzeyinde tipik olarak asimetric ultrafiltrasyon membranlarında görülen bir kabuk tabakasını oluşturduğu ve bu kabuğun altındaki duvarın büyük gözenekli bir destek

Tablo 5: HF4, 5, 9 ve 10 kodlu kovuklu elyaf membranların üretim parametreleri

|                        | HF4-HF9           | HF5-HF10                         |
|------------------------|-------------------|----------------------------------|
| Polimer çözeltisi      | %20 PES - %80 NMP | %20 PES - %71.35 NMP - %8.65 su* |
| Kovuk sıvısı           | %20 su - %80 NMP  | %20 su - %80 NMP                 |
| Kovuk sıvısı akış hızı | 2.7 mL/dk         | 2.7 mL/dk                        |
| Elyaf çekim hızı       | 9.4 m/dk          | 9.4 m/dk                         |
| Hava boşluğu           | 2 cm              | 2 cm                             |

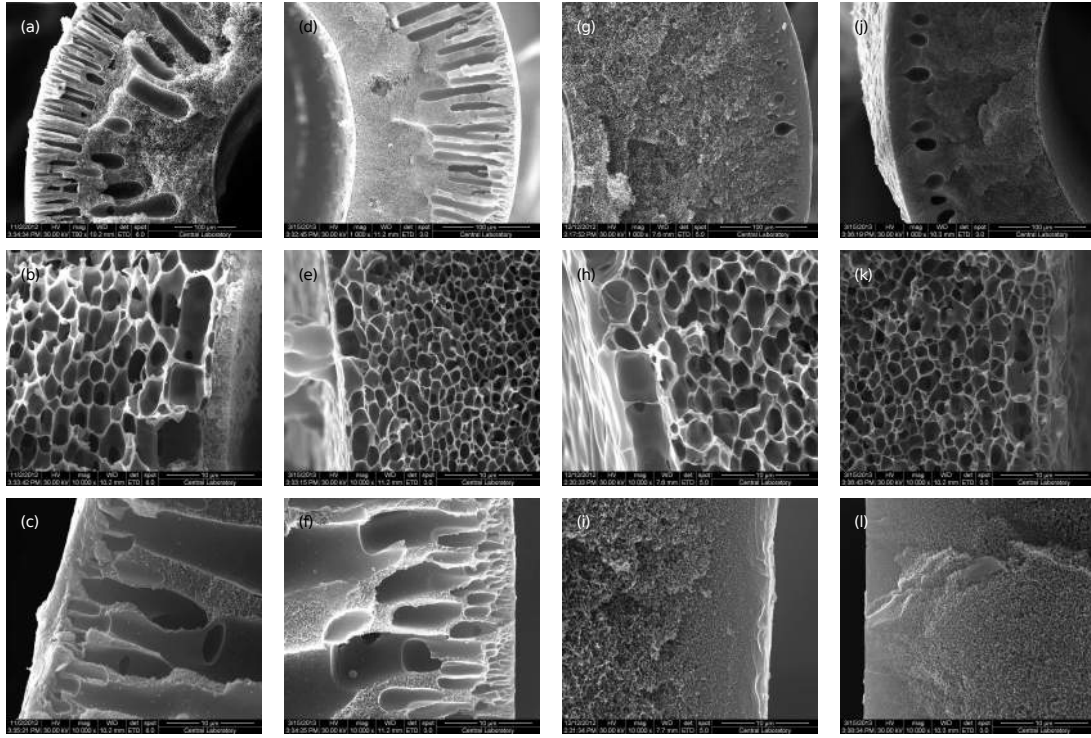
\*%95 koagülasyon değeri

tabakası şeklinde olduğu görülmüştür. %20 PES - %80 NMP bileşimindeki polimer çözeltisinden hazırlanan elyafın kesitinde makroboşluklar bulunmakta, başlangıç çözeltisine su eklendiğinde ise makroboşluklar neredeyse tamamen yok olmaktadır. Benzer bir gözlem bu çalışmada film membranların üretiminde ve literatürde de bulunmaktadır [31, 32, 41]. Membran kovuklarının elyafın tam ortasında değil orta eksenden bir miktar sapmış olduğu görülmektedir. Bu durumun kullanılan spineretteki asimetriden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Kabuk oluşumu duvar kalınlığının çok küçük bir kısmında gerçekleştiğinden bu asimetrisinin membranların geçirgenlik ve seçicilik özelliklerini fazla etkilemeyeceği, ancak mekanik özellikleri etkileyebileceği düşünülmektedir. Membranların mekanik dayanıklılığını test etmek için patlama basıncı testleri yapılmıştır. Üretilen kovuklu elyaf membranların tümünün patlama basıncının 5 bar'dan yüksek olduğu görülmüştür (6 bardan yüksek basınca çıkılmamıştır). 6 bar ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamaları için oldukça yüksek bir basınçtır. Bu uygulamalarda tipik olarak en yüksek 3-4 bar basınçta filtrasyon gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak elde edilen elyafların asimetrik duvar kalınlıklarına rağmen mekanik özelliklerinin hedeflenen uygulama açısından yeterli olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 6: HF4, HF5, HF9 ve HF10 kodlu kovuklu elyaf membranların saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları

| Membran | Saf su geçirgenliği<br>(L/m <sup>2</sup> .h.bar) | % BSA tutma<br>oranı |
|---------|--------------------------------------------------|----------------------|
| HF4     | 6                                                | 96                   |
| HF9     | 10±8                                             | 94±2                 |
| HF5     | 0.4                                              | 77                   |
| HF10    | 15±1                                             | 98±1                 |

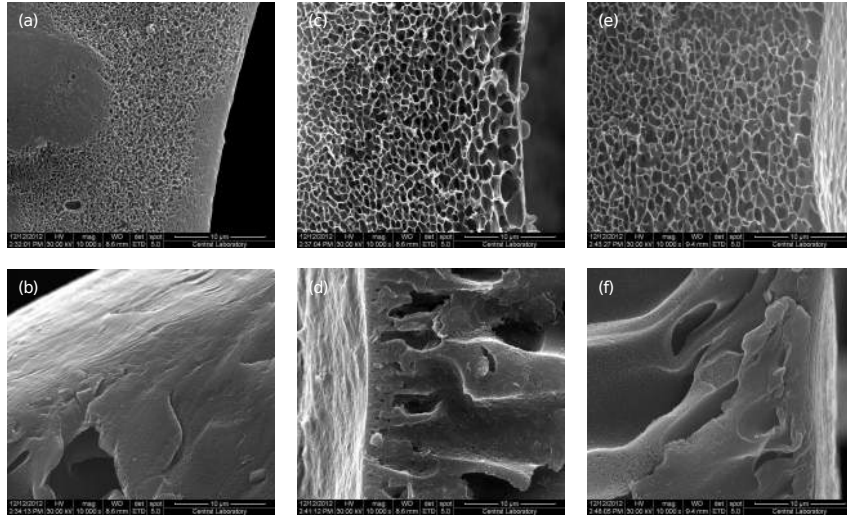
Farklı zamanlarda aynı üretim parametreleri ile üretilen membranların genel morfolojilerinin, iç ve dış yüzeydeki gözenek yapılarının birbirine benzer özellikte olduğu görülmüştür (Şekil 20). Bu membranlardan su katkısız, sadece %20 PES - %80 NMP çözeltisi kullanılarak yapılan HF4 ve HF9'un, saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları da birbirine çok yakın bulunmuştur (Tablo 5). Öte yandan, %95 koagülasyon değerinde, %20 PES - %71.35 NMP - %8.65 su bileşimindeki çözeltiden üretilen iki ayrı parti membranda saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranlarının birbirinden farklı olduğu görülmüştür.



Şekil 20: Kovuklu elyafların yukarıdan aşağıya sırasıyla duvar, iç yüzey ve dış yüzey kesiti. HF4: (a-c), HF9: (d-f), HF5: (g-i), HF10: (j-l)

Aynı partiden üretilen lab ölçekli ve ticari membranların farklı bölgelerinden alınan örneklerde saf su geçirgenliğinin ortalama değerden önemli ölçüde sapma göstermesi literatürde sıklıkla rapor edilen bir durumdur [31, 47–50]. Bu durum üretim parametrelerindeki ve ölçüm sırasında kullanılan parametrelerdeki (ör. basınç ve sıcaklık) varyasyona bağlı olduğu kadar faz değişimi yöntemi ile membran üretiminin de bir özelliğidir [34, 50]. Ayrıca, HF5 kodlu membranın geçirgenliğinin çok düşük olmasından dolayı BSA tutma analizi için toplanan süzüntü numunesi seyreltilerek analiz edilmiştir. Bu durum ölçüm hassasiyetini etkilediğinden, bu membranda ölçülen BSA tutma oranının da hassasiyeti diğer ölçümlere göre daha düşüktür. Ancak bu kadar düşük geçirgenliklere bu membran haricinde rastlanmamış, ilerde de açıklandığı gibi BSA tutma oranı ölçümlerinin hassasiyetinin ve tekrar edilebilirliğinin bu membran harici membranlarda oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Kullanılan iki çözelti arasında su içeren çözeltide daha yüksek oranda varyasyon görülmesinin bir sebebinin de bu çözelti kompozisyonunun bulutlanma noktasına çok yakın olması, dolayısıyla ortam havasıyla temas sonucunda çözeltiye emilecek nemin bu çözeltiden elde edilecek membranları daha çok etkilemesi olduğu düşünülebilir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında bu durumun etkisini en aza indirmek için çözelti hazırlanırken ve üretime kadar saklanırken (bir gün boyunca çözelti polimer tankında bekletilip çözeltideki hava baloncuklarının kaybolması beklenmektedir) nemli havadan olabildiğince yalıtılması konusunda alınan önlemler gözden geçirilmiş, özellikle üretim öncesinde çözeltinin tankta bekletildiği bir gün boyunca hava sızdırması muhtemel bağlantılar daha sıkı bir şekilde havadan yalıtılmıştır. Ayrıca bütün membranlarda çözelti hazırlama ve tankta bekletilme süresi eşit tutulmuş, böylelikle



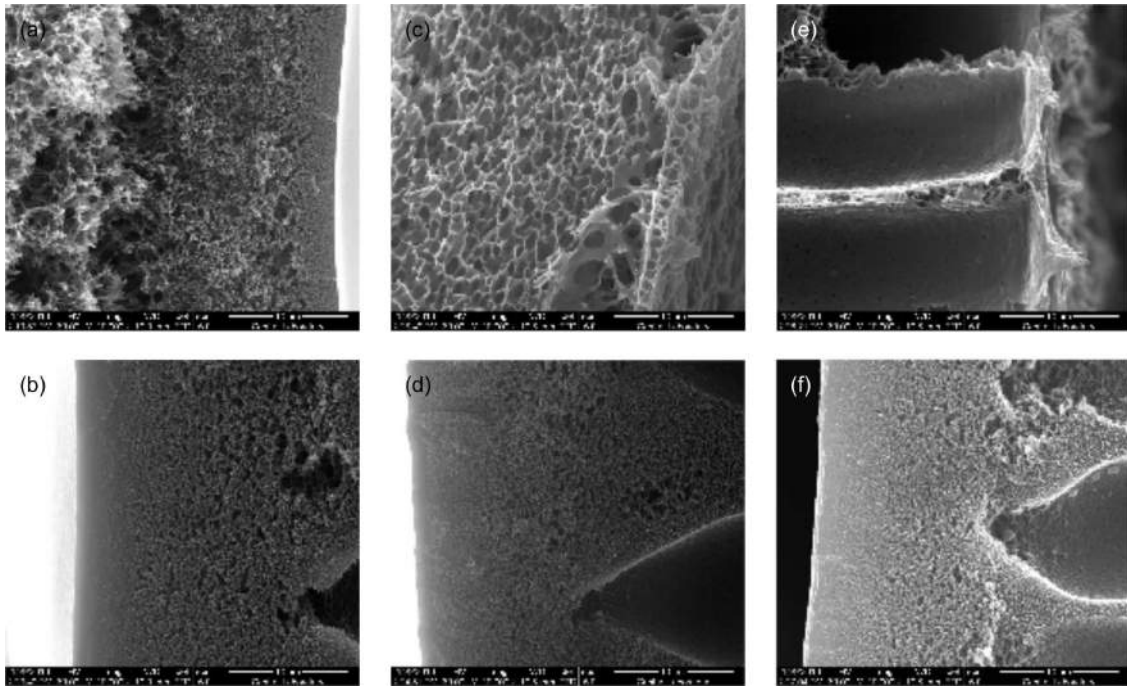
Şekil 21: Farklı kovuk sıvısı kompozisyonları kullanılarak yapılan elyafların iç ve dış yüzey kesitleri. (a-b) HF6-1: %30 su - %70 NMP, (c-d) HF6-2: %20 su - %80 NMP, (e-f) HF6-3: %10 su - %90 NMP. Polimer çözeltisi kompozisyonu: %15 PES, %5 Pluronic F-127, %80 NMP.

olası bir etkinin bütün çözeltiler için aynı olmasa da yakın miktarda olmasına çalışılmıştır. Membran morfolojilerinin birbirine çok benzediği ve bunun dışındaki karakterizasyonda görülen varyasyonun yüksek olmakla birlikte bu tip membranlarda yine de rastlabilen ölçülerde olduğu göz önüne alınarak bunun ötesinde üretim tekrarlanabilirliğini test etmek amaçlı ek bir çalışma yapılmamasına karar verilmiştir.

Üretim tekrarlanabilirliğinin yanında, aynı partiden üretilen membranlarda üretim şartları sabitlendikten sonra 0-10 dk., 10-20 dk. ve 20-30 dk.'lık sürelerde olmak üzere üç çeşit örnek toplanmıştır. Tablo 6'da HF9 ve HF10 kodlu membranlardan bu şekilde alınan üç örneğin saf su geçirgenliği ve BSA tutma değerlerinin ortalama ve standart sapma değerleri gösterilmektedir. Bunu izleyen bütün çalışmalarda da yine aynı şekilde her partiden üç örnek toplanmış ve ayrı ayrı analiz edilmiştir. Bu ölçümlerin hepsinde bir partiden üretilen membranların farklı yerlerinden alınan örneklerde saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranındaki varyasyonun kabul edilebilir ölçüde olduğu görülmüştür. Benzer şekilde saf su geçirgenliği ölçümlerinde ölçüm tekrarlanabilirliğinin test edilmesi amacıyla yine bu ve bunu izleyen membranlarda saf su geçirgenliği ölçülen membranlarda aynı ölçüm ertesi gün de tekrarlanmıştır. Sonuç olarak üretilen membranlarda saf su geçirgenliği için ölçüm hassasiyetinin en fazla %8, aynı partiden üretilen membranların saf su geçirgenliğindeki varyasyonun en fazla %34, BSA tutma değerlerindeki varyasyonun ise en fazla %3 civarında olduğu görülmüştür. Bu oranlar literatürde rapor edilen oranlara çok benzerdir [31, 47–50]. Yapılan bu ön çalışmalar sonucunda membran üretimi ve karakterizasyonunda kabul edilebilir ölçüde bir tekrar edilebilirlik oranının sağlandığına karar verilmiş, bu doğrultuda istenilen özelliklerde membranların üretilmesi yolunda çalışmalara başlanmıştır.

#### 4.4 Kovuk sıvısı kompozisyonunun membran özelliklerine etkisinin incelenmesi

Çözmeyen ile faz değişimi yöntemi ile üretilen kovuklu elyafların hemen hemen hepsinin asimetric bir yapıda olduğu, tercihen sadece bir yüzeyinde daha sıkı gözenekli bir kabuk tabakaya sahip oldukları görülmektedir [21, 32, 49]. Bu çalışmada üretilen membranlarda, kovuk sıvısı yüksek çözücü konsantrasyonunda tutularak kabuk tabakanın dış yüzeyde oluşması hedeflenmiştir. Bununla birlikte, iç yüzey morfolojisine etkisini incelemek amacıyla üç farklı kovuk sıvısı bileşimi kullanılarak membranlar üretilmiştir.



Şekil 22: Farklı kovuk sıvısı kompozisyonları kullanılarak yapılan elyafların iç ve dış yüzey kesitleri. (a-b) HF7-1: %30 su - %70 NMP, (c-d) HF7-2: %20 su - %80 NMP, (e-f) HF7-3: %10 su - %90 NMP. Polimer çözeltisi kompozisyonu: %15 PES, %5 Pluronic F-127, %70.8 NMP, % 9.2 su (%95 koagülasyon değeri).

HF6-1, HF6-2 ve HF6-3 kodlu membranlar, %15 PES, %5 Pluronic F-127, %80 NMP bileşiminde polimer çözeltisi kullanılarak ve sırasıyla %30 su - %70 NMP, %20 su - %80 NMP ve %10 su - %90 NMP bileşiminde üç farklı kovuk sıvısı ile üretilmiştir. HF7-1, HF7-2 ve HF7-3 kodlu membranlar ise, %15 PES, %5 Pluronic F-127, %70.8 NMP, % 9.2 su (%95 koagülasyon değeri) bileşiminde polimer çözeltisi kullanılarak ve yine sırasıyla %30 su - %70 NMP, %20 su - %80 NMP ve %10 su - %90 NMP bileşiminde üç farklı kovuk sıvısı ile üretilmiştir. Bu membranların iç ve dış yüzeylerinin kesiti Şekil 21 ve 22'de görülmektedir.

Kullanılan iki polimer çözeltisi ile de kovuk sıvısında çözücü oranının artırılmasının iç yüzeydeki gözenek boyunu bir miktar büyüttüğü görülmektedir. Özellikle HF7-1 kodlu membranda kovuk sıvısında çözücü miktarı %70 olduğunda iç yüzeydeki gözenek boyutunun oldukça küçük olduğu ve kabuk denebilecek bir tabakanın hem iç hem de dış yüzeyde oluştuğu gözlemlenmiştir.

Tablo 7: İki farklı polimer çözeltisi ve üç farklı kovuk sıvısı kompozisyonu ile üretilen elyafların (HF6-1,2,3 ve HF7-1,2,3) saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları

| Membran | Saf su geçirgenliği<br>(L/m <sup>2</sup> .h.bar) | % BSA tutma<br>oranı |
|---------|--------------------------------------------------|----------------------|
| HF6-1   | 55±3                                             | 80±1                 |
| HF6-2   | 72±1                                             | 92±1                 |
| HF6-3   | *                                                | *                    |
| HF7-1   | 39±8                                             | 79±1                 |
| HF7-2   | 66±7                                             | 90±2                 |
| HF7-3   | 77±7                                             | 93±2                 |

\*ölçüm yapılamadı

Bu membranların saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranı ölçümleri Tablo 7’de verilmektedir. Kovuk sıvısında çözücü oranı arttıkça saf su geçirgenliğinin ve BSA tutma oranının bir miktar arttığı görülmektedir, ancak bu artışın daha önce bu ölçümlerde görülen varyasyon da göze alındığında çok önemli olmadığı söylenebilir. Öte yandan çözücü oranı %90’a çıkarılan HF6-3 kodlu membranda saf su geçirgenliği ölçümü yapılamamış, membranların ölçüm sırasında patladığı gözlemlenmiştir. Bu seride kovuk sıvısında çözücü oranının artırılması membranın et kalınlığını azaltmış, dolayısıyla membranın mekanik olarak daha dayanıksız hale getirmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında kovuk sıvısı olarak %20 su - %80 NMP karışımı kullanılması en uygun seçenek olarak görülmüştür.

#### 4.5 Mikrofiltrasyon membranlarının üretimi

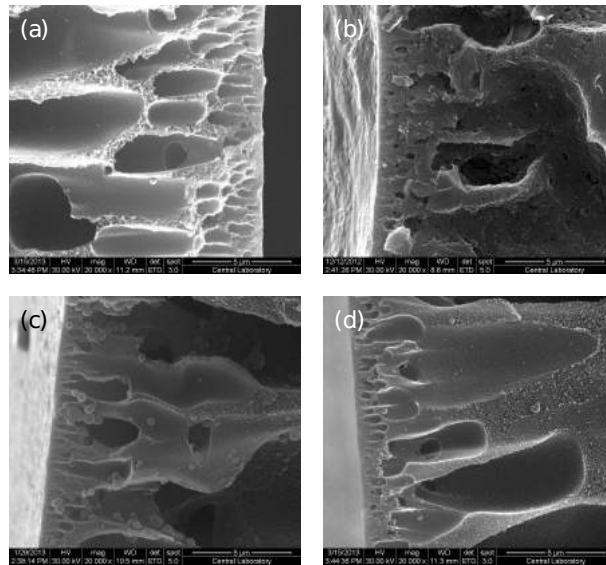
%15 oranında PES ve %5 katkı maddesi içeren polimer çözeltileri ve referans olarak sadece %20 PES içeren polimer çözeltisi, koagülasyon değerinin %95’i kadar su içeren ve su içermeyen şekilde hazırlanarak elyaflar çekilmiş, membranların morfoloji, saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları karakterize edilmiştir. Bu membranların üretim şartları Tablo 5 ve 8’de, SEM görüntüleri Şekil 23’te, saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları ise Tablo 9’da verilmiştir.

Tablo 8: HF9, HF6, HF8 ve HF11 kodlu kovuklu elyaf membranların hazırlanmasında kullanılan polimer çözeltileri

|       |                                      |
|-------|--------------------------------------|
| HF9:  | %20 PES - %80 NMP                    |
| HF6:  | %15 PES - %5 Pluronic F127 - %80 NMP |
| HF8:  | %15 PES - %5 Triton X100 - %80 NMP   |
| HF11: | %15 PES - %5 PEG (10 kDa) - %80 NMP  |

Tablo 9: HF9, HF6, HF8 ve HF11 kodlu kovuklu elyaf membranların saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları

| Membran | Katkı maddesi | Saf su geçirgenliği<br>(L/m <sup>2</sup> .h.bar) | % BSA tutma<br>oranı |
|---------|---------------|--------------------------------------------------|----------------------|
| HF9     | -             | 5 ± 1                                            | % 94 ± 2             |
| HF6     | Pluronic F127 | 75 ± 25                                          | %92 ± 1              |
| HF8     | Triton X100   | 200 ± 15                                         | %97 ± 1              |
| HF11    | PEG           | 170 ± 30                                         | % 98 ± 1             |



Şekil 23: HF9 (a), HF6 (b), HF8 (c) ve HF11 (d) kodlu elyafların kesit SEM görüntüleri

Membranların tamamında dış yüzeyde kabuk oluştuğu, BSA tutma oranının ultrafiltrasyon membranlarında bekleneneği gibi %90'ın üzerinde olduğu görülmüştür. Katkı maddesi kullanmadan hazırlanan PES membranın saf su geçirgenliğinin katkı maddeli membranlara kıyasla çok düşük olduğu görülmüştür. Hidrofilik katkı maddelerinin membranda gözenekliliği ve gözenekler arası bağlantıyı artırarak membran geçirgenliğini artırdığı literatürde sıklıkla rastlanan bir bulgudur [12, 21].

Bu çalışmaların ardından membranın dış yüzeyindeki gözenek boyutuna etkisini incelemek amacıyla, HF6-2 ve HF7-2 kodlu membranların üretim şartlarında ancak oda sıcaklığında değil 50°C'de koagülasyon (su) banyosu kullanarak kovuklu elyaflar üretilmiştir. Bu membranların ve aynı iki polimer çözeltisinden oda sıcaklığında koagülasyon banyosu ile üretilen membranların üretim şartları Tablo 10'da verilmiştir. 50°C'lik koagülasyon banyosunda üretilen membranlar sistemin dişli pompalar eklenmiş son halinde üretilmiştir. Dolayısıyla HF6-2/15 ve HF7-2/16 membran çiftlerinin üretim şartlarında tabloda da görüldüğü gibi ufak farklılıklar bulunmaktadır. Ancak membran özelliklerinin polimer çözeltisi akış hızı ve elyaf çekme hızı gibi parametrelerden çok daha fazla polimer çözeltisi, kovuk sıvısı ve koagülasyon ortamından etkilendiği bilinmektedir [31, 32].

Tablo 10: HF6-2, HF7-2, HF15 ve HF16 kodlu kovuklu elyaf membranların üretim parametreleri

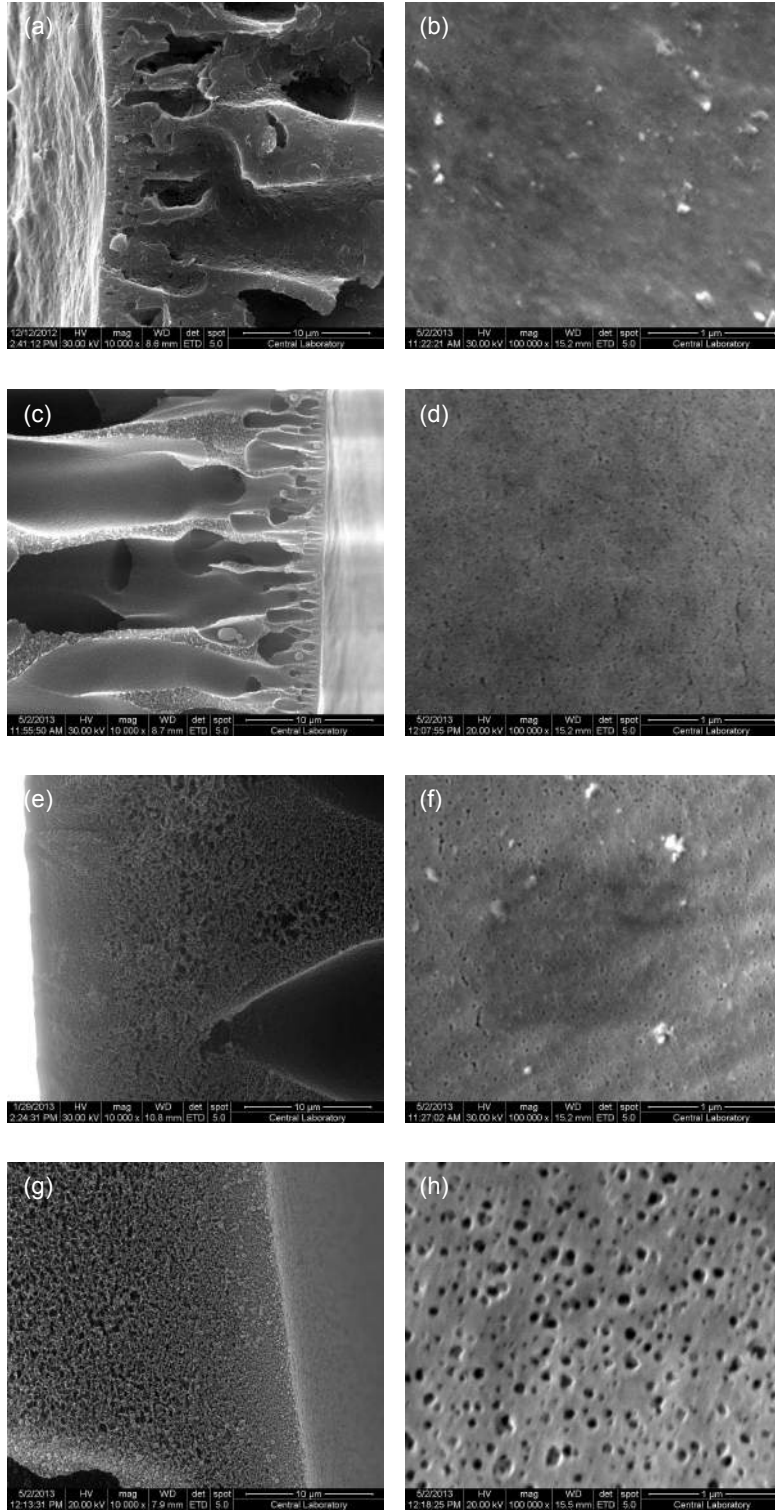
|                               | HF6-2                               | HF15      | HF7-2                                           | HF16      |
|-------------------------------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------|-----------|
| Polimer çözeltisi             | %15 PES, %5 Pluronic F-127, %80 NMP |           | %15 PES, %5 Pluronic F-127, %70.8 NMP, % 9.2 su |           |
| Kovuk sıvısı                  | %20 su - %80 NMP                    |           | %20 su - %80 NMP                                |           |
| Kovuk sıvısı akış hızı        | 2.7 mL/dk                           | 3.5 mL/dk | 2.7 mL/dk                                       | 3.5 mL/dk |
| Polimer çözeltisi akış hızı   | -                                   | 8.0 mL/dk | -                                               | 8.0 mL/dk |
| Elyaf çekim hızı              | 9.4 m/dk                            | 12.5 m/dk | 9.4 m/dk                                        | 12.5 m/dk |
| Hava boşluğu                  | 2 cm                                | 2.2 cm    | 2 cm                                            | 2.2 cm    |
| Koagülasyon banyosu sıcaklığı | 20°C*                               | 50°C      | 15°C*                                           | 50°C      |

\*Oda sıcaklığı

Tablo 10'da bahsi geçen dört membranın dış yüzeylerindeki kabuk tabakasının kesit ve yüzey görüntüleri Şekil 24'te görülmektedir. Koagülasyon banyosu sıcaklığından bağımsız olarak, su içeren çözeltilerden hazırlanan elyaflarda makroboşluk oluşumunun büyük ölçüde engellendiği, var olan makroboşlukların ise kabuktan daha ilerde oluşmaya başladığı görülmektedir [31, 32, 41]. Bununla birlikte HF6, HF7 ve HF15 kodlu membranların yüzeyindeki gözenek çapı 20-30 nm civarında iken, HF16 kodlu membran yüzeyinde 100 nm civarında gözenekler görülmektedir. Su içermeyen, %15 PES, %5 Pluronic F-127, %80 NMP bileşimindeki polimer çözeltisinden elde edilen membranlar arasında 50°C'de koagülasyon banyosunda oluşan membranın yüzeyindeki gözenek miktarının daha fazla olduğu, ancak gözenek boyu dağılımının oda sıcaklığında çöktürülen membranla benzer olduğu görülmektedir. Başlangıç çözeltisine bulutlanma noktasındaki %95'i kadar su eklendiğinde ise yüzeydeki gözeneklerin büyüyerek gözenek boyu dağılımının ultrafiltrasyon aralığından mikrofiltrasyon aralığına geçtiği gözlemlenmektedir. Bu bulgular, faz değişimi ile membran üretimine dair şu ana kadar literatürdeki bilgi birikimi ile de uyumludur.

Susanto vd. hidrofilik katkı maddesi olarak Pluronic, ikinci çözmeyen olarak trietilen glikol (TEG), çözücü olarak NMP kullanarak hazırladıkları film şekilli PES membranların üretiminde çözeltideki TEG miktarı ve suda koagülasyon öncesinde buhar banyosu süresi artırıldığında membranların gözenek boyunun arttığını ve ultrafiltrasyon tipi membranlardan mikrofiltrasyon tipi membranlara geçiş olduğunu belirtmiştir [45]. Bununla birlikte TEG miktarı %60'a kadar çıkarıldığı durumda bile buhar banyosu kullanılmadığında elde edilen membranların ultrafiltrasyon aralığında kabuk tabakaya sahip olduğu görülmüştür. Benzer bir gözlem yine PES film membranların üretiminde PES-NMP-2-metoksietanol çözeltilerini kullanan Shin vd. tarafından da rapor edilmiştir [51]. Shin vd. yine ikinci çözmeyen (2-metoksietanol) ve buhar banyosu süresinin artırılmasının membranda gözenek boyunu artırdığını göstermiştir.

Kovuklu elyaf üretiminde film şekilli membranların üretiminin aksine buhar banyosu uygulanması daha zor olmaktadır. Her ne kadar elyafın su banyosuna girmeden önce geçirdiği hava boşluğu kontrollü neme sahip olacak şekilde bir düzenek kurulabilse de, bu şekilde elyaf üretimi oldukça zordur. Bununla birlikte, su banyosu sıcaklığının artırılması spineret ile su banyosu arasında buhar konsantrasyonu ve sıcaklığın artmasına, dolayısıyla görece daha yüksek buhar konsantrasyonu olan bir ortam oluşmasına



Şekil 24: HF6-2 (a-b), HF7-2 (c-d), HF15 (e-f) ve HF16 (g-h) kodlu membranların dış yüzeydeki kabuk tabakalarının kesit ve yüzey görüntüleri

sebeptir. Ohya vd. farklı molekül ağırlıklarında poli(etilen glikol) (PEG) katkı PES elyafların üretiminde 50 °C'de polimer çözeltisi, 80 °C'de koagülasyon banyosu ve 40 cm uzunluğunda bir hava boşluğu kullanarak 600 Da - 150 kDa arası molekül ağırlıklarında ve çözeltide kütlece %30 PEG katkı maddesi ile tümü mikrofiltasyon aralığında membranların üretimini gerçekleştirmiştir [43]. Bu çalışmada PEG molekül ağırlığı arttıkça membranın dış tarafındaki kabuk tabakasında gözenek boyunun arttığı gözlemlenmiştir. Örnek olarak 6 kDa PEG ile yaklaşık 400 nm, 20 kDa PEG ile ise yaklaşık 600 nm boyunda gözenekler elde edilmiştir. Bununla beraber, yüksek çözücü konsantrasyonunda (%70 NMP - %30 su) kovuk sıvısı kullanılmasına rağmen bu membranların bazılarında iç yüzeyde daha küçük gözenekli bir kabuk tabaka oluşumu gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, benzer şekilde yüksek sıcaklıkta su banyosu kullanılmış, ancak daha düşük bir sıcaklık, kısa bir hava boşluğu ve düşük katkı maddesi konsantrasyonu ile 100 nm civarında gözenek boyu elde edilebilmiştir. Bahsi geçen çalışmalarda membranlarda gözenek boyunun büyümesinin buhar ortamında polimer çözeltisi içine nüfuz eden su buharının çözeltiyi iki faz bölgesinde bir konsantrasyona getirmesi ve çözeltiden çözücü çıkmadan oluşan polimerce fakir faz çekirdeklerinin büyümesi olduğu düşünülmektedir [19].

Bunun ardından diğer iki katkı maddesi ile ve katkı maddesi kullanılmadan %95 koagülasyon değerinde çözeltiler ve 50°C'de koagülasyon banyosu kullanılarak da kovuklu elyaflar hazırlanmıştır. Membran kodları ve üretimde kullanılan polimer çözeltisi kompozisyonları şöyledir:

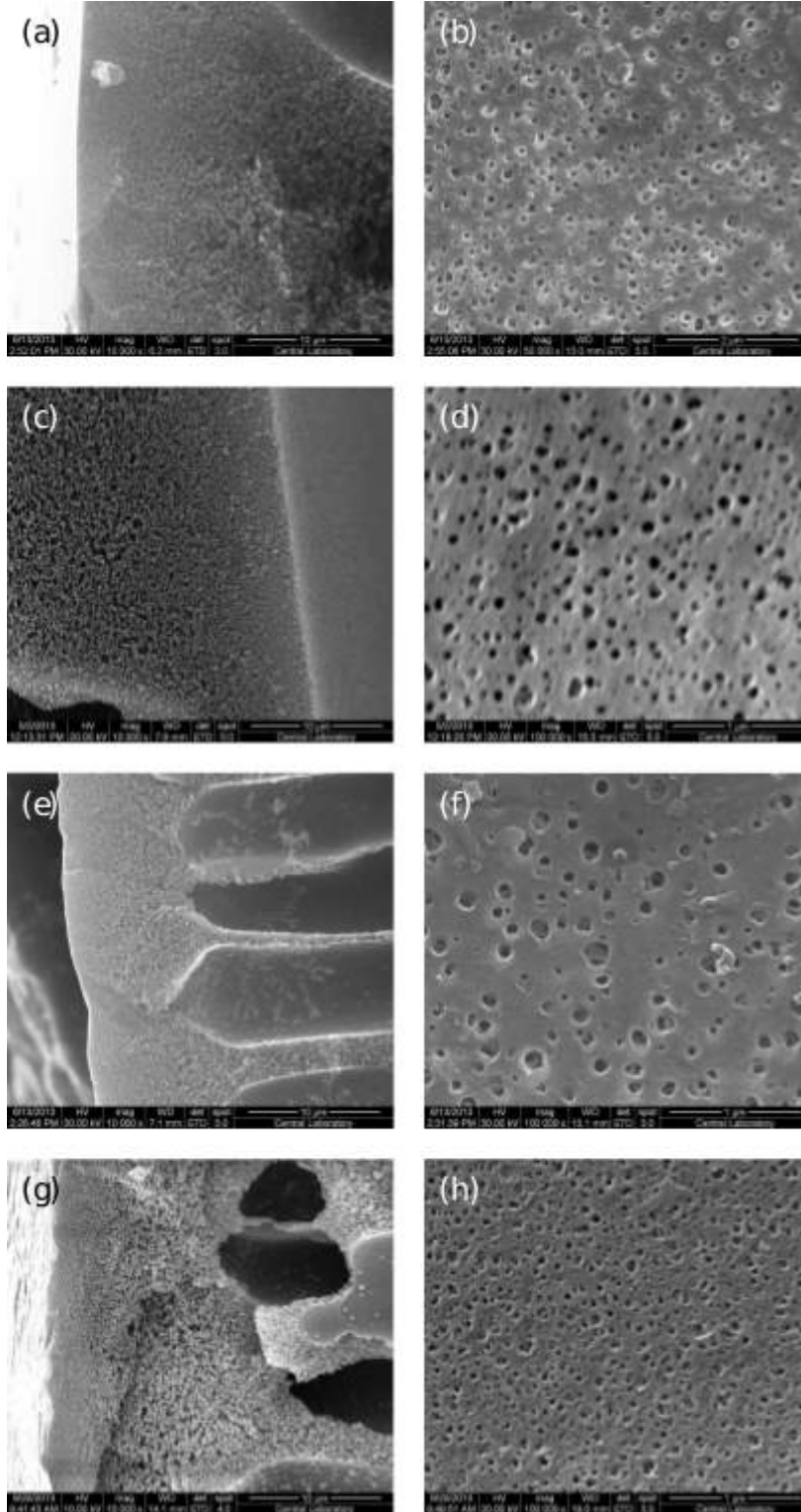
HF18: %15 PES - %75.3 NMP - %9.7 su  
HF16: %15 PES - %5 Pluronic F127 - %70.8 NMP - %9.2 su  
HF17: %15 PES - %5 Triton X100 - %70.7 NMP - %9.3 su  
HF19: %15 PES - %5 PEG - %70.9 NMP - %9.1 su

Çözeltilerin tamamında %95 koagülasyon değeri kadar su bulunmaktadır. Membranların diğer üretim parametreleri Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11: HF16, 17, 18 ve 19 kodlu kovuklu elyaf membranların üretim parametreleri

| Kovuk sıvısı                  | %20 su - %80 NMP |
|-------------------------------|------------------|
| Kovuk sıvısı akış hızı        | 3.5 mL/dk        |
| Polimer çözeltisi akış hızı   | 8.0 mL/dk        |
| Elyaf çekim hızı              | 12.5 m/dk        |
| Hava boşluğu                  | 2 cm             |
| Koagülasyon banyosu sıcaklığı | 50°C             |

Elyafların kesit ve dış yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil 25'te gösterilmektedir. Tüm elyafların dış yüzeyinde mikrofiltasyon aralığında gözenekler (yaklaşık 100 nm) olduğu görülmektedir. Triton X100



Şekil 25: HF18 (a-b), HF16 (c-d), HF17 (e-f) ve HF18 (g-h) kodlu elyafların kesit ve dış yüzey SEM görüntüleri

katkılı membranda yüzey gözenekliliğinin daha az ve gözeneklerin diğer membranlara kıyasla biraz daha büyük, PEG katkıli membranda ise yüzey gözenekliliğinin katkısız ve Pluronic F127 katkıli membranlara benzer ancak gözenek boyutunun bir miktar daha küçük olduğu gözlemlenmektedir.

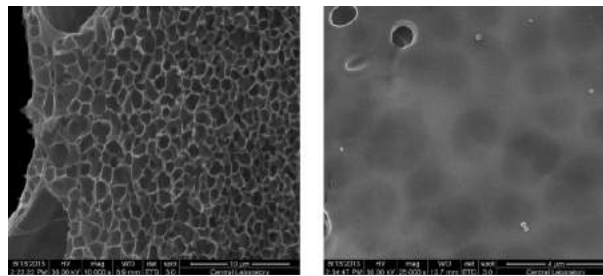
#### 4.6 Saf su geçirgenliği ve protein tutma oranları

Üretilen mikrofiltasyon membranlarının saf su geçirgenliği ve yüzde BSA tutma oranları Tablo 12'de gösterilmektedir.

Tablo 12: HF16, 17, 18 ve 19 kodlu kovuklu elyaf membranların saf su geçirgenliği ve BSA tutma oranları

| Membran | Katkı maddesi | Saf su geçirgenliği<br>(L/m <sup>2</sup> .h.bar) | % BSA tutma<br>oranı |
|---------|---------------|--------------------------------------------------|----------------------|
| HF18    | -             | 55 ± 5                                           | %23±1                |
| HF16    | Pluronic F127 | 150±50                                           | %34±1                |
| HF17    | Triton X100   | 70±5                                             | %29±1                |
| HF18    | PEG           | 30±5                                             | %25±1                |

Membranların tümünün, SEM'de gözlemlenen morfoloji ile uyumlu olarak BSA tutma oranlarının çok düşük olduğu görülmüştür. Membranların gözenek boyunun BSA'nın boyundan (yaklaşık 7 nm hidrodinamik çap [19]) çok daha büyük olmasına rağmen bu proteini %25-%35 mertebesinde tutma oranına sahip olması membran gözeneklerinin dolambaçlı yapısı ve bu yapıdaki darboğazlarda proteinin membran yüzeyine tutunması ile açıklanabilir [19]. Bununla birlikte membranların saf su geçirgenliğinin tipik olarak bu gözenek boyuna sahip mikrofiltasyon membranları ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bu düşük geçirgenliklerin kovuklu elyafların kovuk tarafında ince ve gözeneksiz bir kabuk tabakası oluşmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir (Şekil 26).

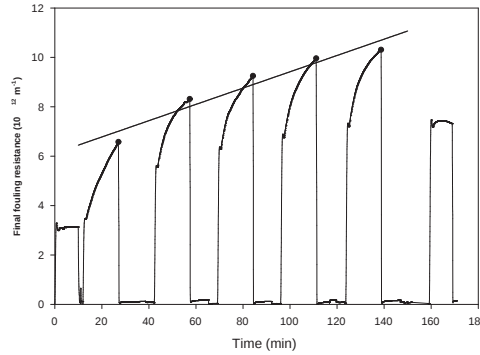


Şekil 26: HF7 kodlu membranın kovuk yüzeyi

## 4.7 Membranların kirlenme davranışı

### 4.7.1 Ultrafiltrasyon membranları

HF8 kodlu membranın BSA ile kirlenme testinin ham verileri örnek olarak Şekil 27'de verilmektedir.



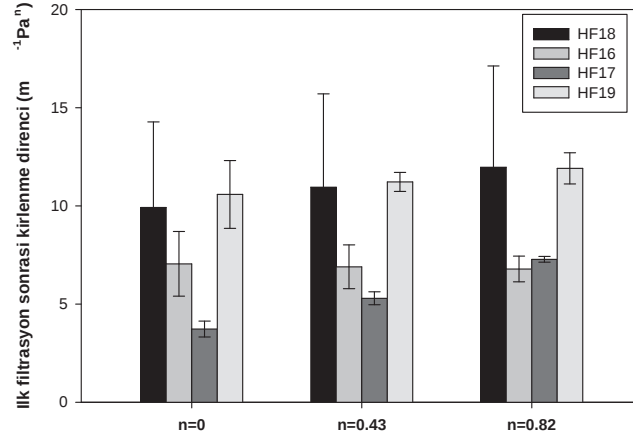
Şekil 27: Triton katkılı ultrafiltrasyon membranının (HF8) BSA ile kirlenme testi

Bu deneylerde membran kirlenmesinin analizinde üç özellik incelenmiştir. Bunlardan ilki, ilk filtrasyon sonucunda membran yüzeyinde biriken kirlenmeden kaynaklı dirençtir. İkincisi, her bir filtrasyon sonundaki kirlenmeden kaynaklı direncin filtrasyon döngüsü sayısına karşı grafiğinin eğiminden elde edilen kirlenme hızıdır. İlk özellik membranın ne kadar kirlendiğinin, ikincisi ise kirlenmenin temizlenebilirliğinin bir ölçüsü olarak kullanılmıştır. Membrandaki kirlenmenin geri yıkama ile tamamen temizlenebildiği durumda, bir sonraki filtrasyon sonunda ulaşılabilecek direnç öncekiyle aynı olacak ve bu eğim de sıfır olacaktır. Eğimin mutlak değeri kirlenmenin temizlenemezliği ile orantılıdır. Üçüncü olarak da beş filtrasyon ve geri yıkama ardından ölçülen saf su geçirgenliğinde membran yüzeyinde membran direncine ek olarak kalan kirlenmeden kaynaklı direncin miktarı ve beşinci filtrasyonun sonundaki kirlenme direncine oranı hesaplanmış, bu da kirlenmenin temizlenebilirliğinin ikinci bir ölçütü olarak değerlendirilmiştir.

Bu deneylerde membranların saf su geçirgenliklerindeki farklılıklar ve farklı derecede adsorpsiyondan dolayı aynı akıda gerçekleştirilen filtrasyonlar sırasında besleme tarafında oluşan basınç farkı olmuştur. Bu, yüzeyde biriken protein birikintisinin (kek tabakası) sıkışma derecesini farklı derecelerde etkilemiştir. Bu durumda, yüzeyde aynı miktarda protein birikse dahi daha fazla sıkışmadan dolayı daha fazla direnç görülebilmesi ihtimali ortaya çıkmıştır. Kek sıkışmasının etkisini göz önüne almak için kirlenme dirençleri kek sıkışabilirliği hesaba katılarak aşağıdaki şekilde modifiye edilmiştir.

$$R = R' \Delta P^n \quad (8)$$

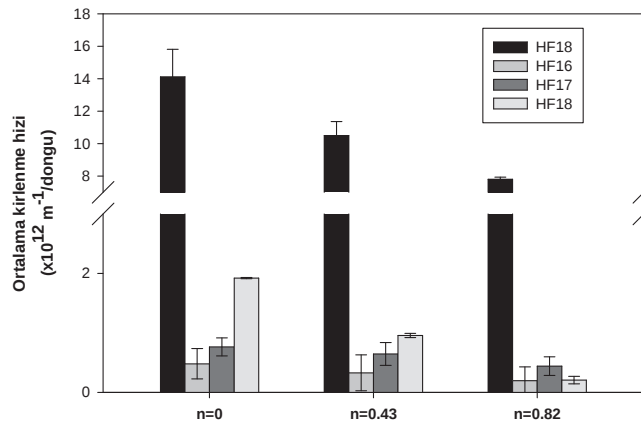
Bu şekilde, sonuçlarda  $R'$  değerleri  $n=0$  ( $R'=R$ ),  $n=0.43$  ve  $n=0.82$  ile hesaplanarak kıyaslanmıştır. 0.43 ile 0.82 şeklinde alt ve üst limit olarak alınan kek sıkışabilirliği değerleri için literatürdeki farklı



Şekil 28: İlk filtrasyonun ardından membran yüzeylerinde kalan kirlenmeden kaynaklı direnç

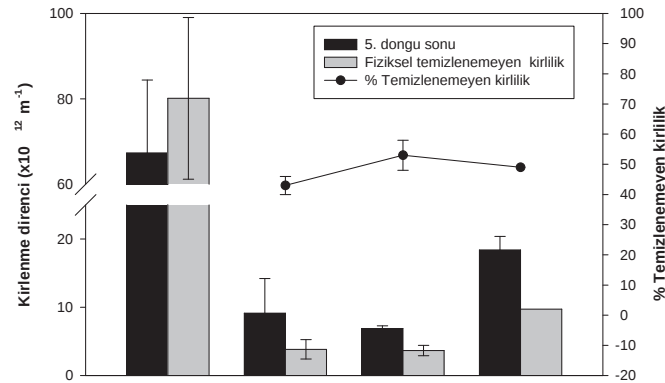
çalışmalar referans alınmıştır [52, 53].

Şekil 28’de ilk filtrasyonun ardından, üç katkı maddesi arasında en yüksek direncin PEG içeren membranda kaldığı görülmektedir. Bu, kek sıkışması hesaba katıldığında dahi böyledir. Bunun yanında, Triton içeren membranda Pluronic içeren membrana göre daha düşük direnç gözlemlenmiş, ancak kek sıkışması hesaba katıldığında bu farkın önemli olmayabileceği anlaşılmıştır. İlk filtrasyonun sonunda katkı maddesi içermeyen saf PES membran üzerinde, diğer membranların yarısı kadar kirlenmeye maruz kalmış olmasına rağmen, PEG içeren membran kadar kirlenmeden kaynaklı direnç kalmıştır. Bu, kullanılan üç katkı maddesinin de katkı maddesi kullanılmayan duruma kıyasla daha az kirlenmeyi sağladığını göstermektedir.



Şekil 29: Membranların beş filtrasyon döngüsü boyunca kirlenme hızı

Şekil 29'da membranların beş döngü sırasındaki ortalama kirlenme hızı gösterilmektedir. Saf PES membran katkı maddesi içeren membranlarla kıyaslandığında on kattan fazla kirlenme hızına sahiptir. Bunun sebebi kısmen PES yüzeylerde daha çok kirlenme olması, fakat kısmen de bu membranlarda kullanılabilen düşük geri yıkama akısıdır. Tipik olarak filtrasyon akısının iki katı akıda (veya iki katı basınçta) geri yıkama yapıldığı göz önüne alınarak, PES membranlarda kullanılabilen düşük geri yıkama hızının diğer membranlara da uygulanması, kıyaslanabilir temizlik yapılması anlamına gelecek olmakla beraber, düşünülmemiştir. Yine PES membranlarda kullanılan filtrasyon akısı 5 L/sa.m<sup>2</sup>, kütle akış kontrol cihazlarının alt ölçüm limitine yakın olduğu ve daha yüksek ölçüm belirsizliğine sebep olacağından bu akı diğer membranlarda kullanılmamıştır. Bunun yerine, literatür baz alındığında katkı maddeleri içeren membranlara kıyasla PES membranların daha çok ve zor temizlenen kirlenmeye sebep olduğu bilinir sayılarak, üç katkı maddesinin kendi arasında kıyaslanmasına odaklanılmıştır. Bu kıyaslama yapıldığında PEG içeren membranın ilk filtrasyonda diğer iki membrana göre daha çok kirlendiği görülmüş olmakla beraber, 5 döngünün ortalamasında katkı maddesi içeren üç membranın kirlenme hızlarının kek sıkışması göz önünde bulundurulduğunda birbirine çok benzer olduğu görülmüştür (Şekil 29).



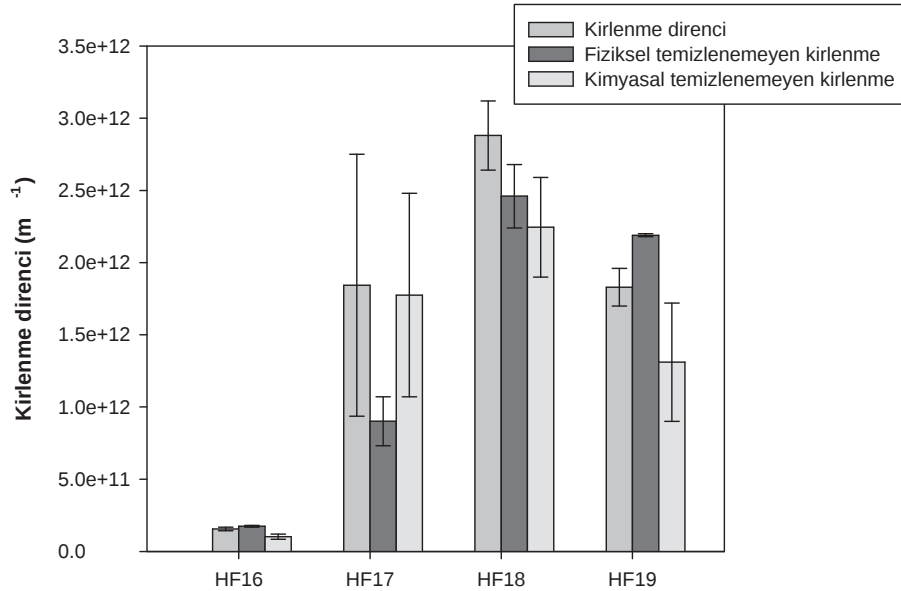
Şekil 30: Beş filtrasyon döngüsü ve fiziksel temizlik sonunda membran yüzeylerinde kalan kirlenme direnci

Benzer şekilde beş filtrasyon ve geri yıkama sonunda ölçülen saf su geçirgenliği sırasında membran yüzeyinde kalan kirlenmeden kaynaklı direncin her üç membranda da beşinci filtrasyon sonundaki direncin yarısı kadar olduğu görülmüştür (Şekil 30). Bu bulgular, katkı maddesi olarak PEG içeren membranın üzerinde ilk filtrasyonda daha çok protein adsorplandığına, ancak bundan sonraki filtrasyonlarda yüzeye biriken kirlenme miktarının her üç membranda da benzer olduğuna işaret etmektedir.

#### 4.7.2 Mikrofiltrasyon membranları

Üretilen mikrofiltrasyon membranlarının kirlenme testlerinde yine filtrasyon sonucunda membran yüzeyinde biriken ve kirlenmeden kaynaklı olan direnç ile filtrasyonun ardından yapılan çapraz akışlı yıkamadan sonra ölçülen saf su geçirgenliğinde belirlenen fiziksel olarak temizlenememiş kirlenme

incelenmiştir (Şekil 31). Bu membranlarda ayrıca kimyasal temizlik de uygulanmış, bundan sonra ölçülen saf su geçirgenliği de membranın kimyasal olarak temizlenebilirliğini nitelendirmekte kullanılmıştır.

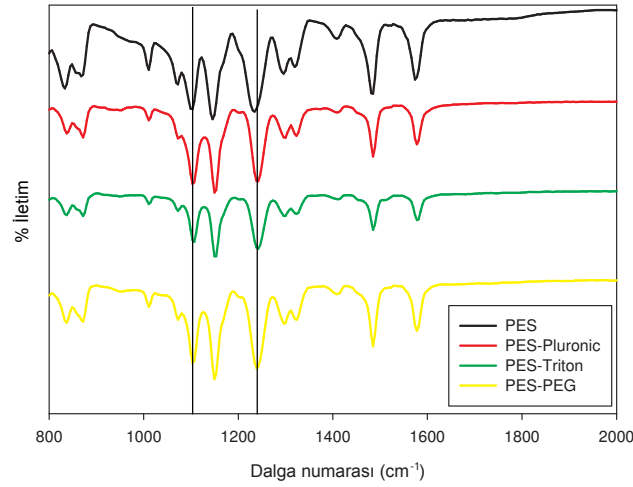


Şekil 31: Mikrofiltrasyon membranlarında filtrasyon ile ardından yapılan fiziksel ve kimyasal temizlik sonunda yüzeyde kalan kirlenmeden kaynaklı direnç

Bu membranlar arasında BSA ile kirlenmenin en az Pluronic içeren membranda olduğu, ve tüm membranlarda kirlenmenin fiziksel temizlenebilirliğinin düşük olduğu görülmüştür. BSA'nın bu membranlarda büyük ölçüde kesit içinde kirliliğe neden olacağı düşünüldüğünde fiziksel temizliğin etkisiz olması anlaşılmaktadır. Triton içeren membran dışındaki membranlarda ise kimyasal temizlik sonucunda bir miktar kirliliğin geri döndürülebildiği görülmüştür.

#### 4.8 Membran yüzeyindeki PEO gruplarının varlığı ve membran matrisinde kalıcılığı

Membran hazırlanmasında kullanılan PEO gruplu katkı maddelerinin membran matrisinde kalıp kalmadığı ve zamanla suda veya kimyasal temizlikte matristen çıkıp çıkmadığını anlamak için membran yüzeyleri FTIR-ATR ile incelenmiştir. Şekil 32'de sırasıyla katkısız, Pluronic F127 katkılı, Triton X100 katkılı ve PEG katkılı mikrofiltrasyon membranlarının FTIR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlarda 1105 cm<sup>-1</sup>'deki tepe PEO gruplarındaki C-O bağından, 1240cm<sup>-1</sup>'deki tepe ise PES'in armoatik gruplarındaki C=C bağından kaynaklanmaktadır [12, 45]. PEO gruplarının varlığı ve kararlılığı bu iki tepenin yüksekliklerinin oranı ile ifade edilmiştir. Katkı maddeleri içeren membranlarda bu oran, katkısız PES membrandaki orana bölünmüş, bu şekilde yüzeyin PEO gruplarınca ne kadar zenginleştiğinin bir kıyaslaması yapılmıştır. Membranlardan ayrı ikişer parça suda ve 400 mg/L sodyum hipoklorit çözeltisinde 60 gün boyunca bekletilmiş, bu süre içinde toplam beş kez örnek alınıp yüzeyleri incelenmiştir. Sodyum hipoklorit yaygın olarak kullanılan etkili bir kimyasal temizlik maddesidir [54, 55].



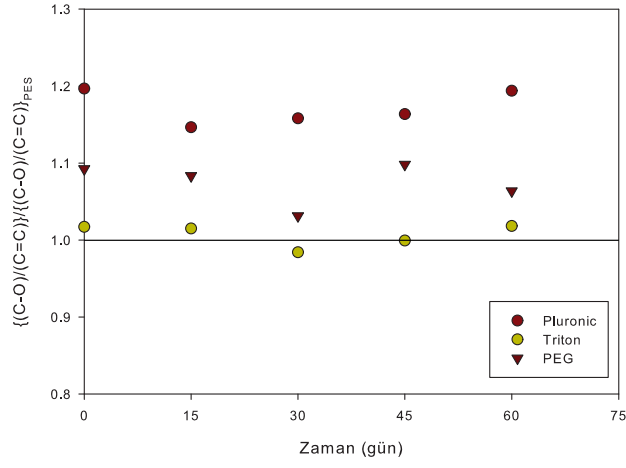
Şekil 32: MF membranlarının FTIR spektrumları

Ancak polimerik membranların yapısına zarar verebildiği de bilinmektedir [12]. HF18, HF16, HF17 ve HF19 kodlu membranlar için  $(C - O/C = C)/(C - O/C = C)_{PES}$  oranı hesaplanmış ve Şekil 33 ve 34'te verilmiştir.

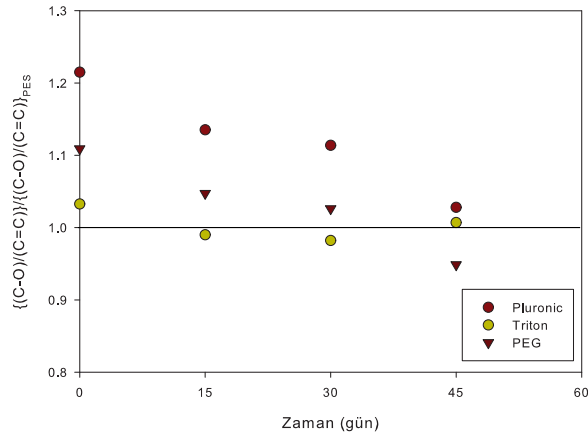
FTIR analizlerine bakıldığında mikrofiltrasyon membranlarının yüzeyindeki PEO oranının en çok Pluronic katkılı (HF16), ardından PEG katkılı (HF18) en az da Triton katkılı (HF17) membranda olduğu görülmektedir. Triton katkılı membranda, PEO'dan kaynaklı tepenin PES karakteristik tepesine oranının saf PES membranla neredeyse aynı olduğu görülmektedir.

Membranlar iki ay boyunca suda durduklarında yapılarında bir değişiklik olmadığı Şekil 33'te görülmektedir. Ancak sodyum hipoklorit çözeltisinde iki ay boyunca yüzeydeki PEO oranının azaldığı ve neredeyse sıfırlandığı anlaşılmaktadır (Şekil 34). PEO gruplarının düşük/yüksek pH ve sodyum hipoklorit gibi kimyasallara dayanıklılığının az olduğu bilinmektedir ve benzer bulgular literatürde de rapor edilmiştir [12].

Ultrafiltrasyon membranlarının FTIR spektrumları incelendiğinde ise, tüm katkı maddelerinin membran matrisinde kaldığı, ve membrandaki katkı maddesi miktarının membranlar suda bekletildiğinde benzer şekilde değişmediği görülmüştür (Şekil 35). Bu membranlarda PEO gruplarındaki C-O bağından kaynaklanan  $1105\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin yüksekliğinin, PES'in  $1240\text{ cm}^{-1}$  pikine oranı ile birlikte, katkı maddelerinin tümünde bulunan ancak PES'te bulunmayan  $2865\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-H alkan bağından kaynaklı pikin  $1240\text{ cm}^{-1}$  pikine oranı da kullanılmıştır. Şekil 35'te görüldüğü gibi  $2865\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik 60 güne kadar yok olmamış, bu da mikrofiltrasyon membranlarının aksine ultrafiltrasyon membranlarında tüm katkı maddelerinin matriste kaldığını göstermiştir. Mikrofiltrasyon membranlarında ise  $2865\text{ cm}^{-1}$ 'teki pik görülmemiştir (şekilde gösterilmeyor). Bu durum, sıcak su banyosundan çöktürülen mikrofiltrasyon membranlarının üretimi sırasında faz değişiminin daha yavaş olması, bu sebepten de küçük bir molekül olan Triton'un polimer çözeltisinden suya geçmek için daha fazla zamanı olmasından kaynaklanabilir.

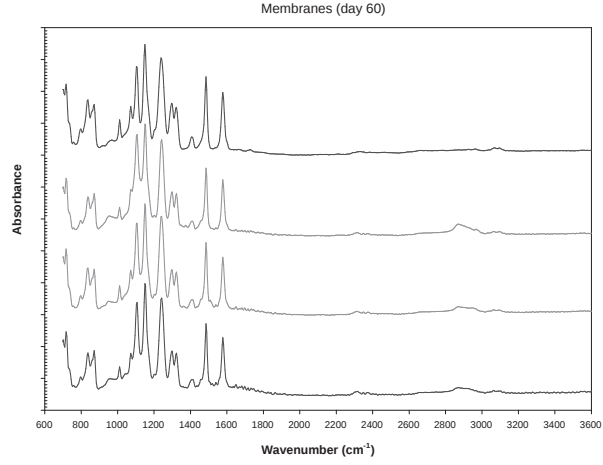


Şekil 33: Katkı maddelerinin zamana karşı suda dayanıklılığını gösteren FTIR tepe oranları

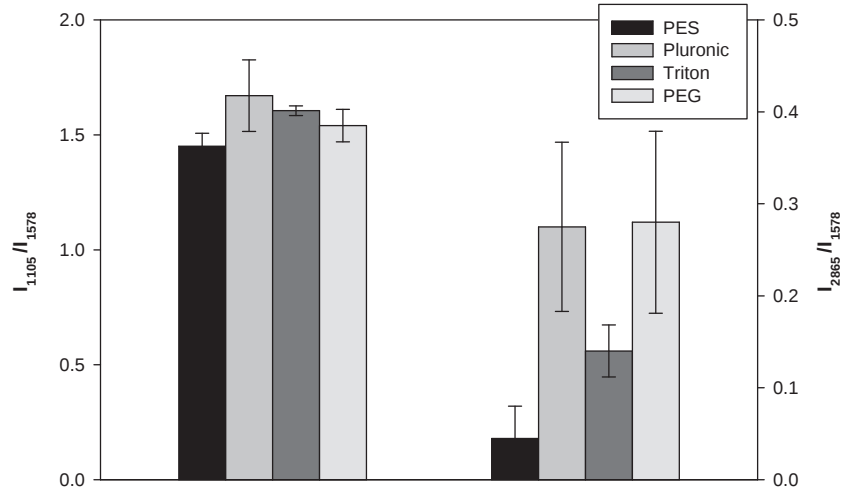


Şekil 34: Katkı maddelerinin zamana karşı sodyum hipokloritte dayanıklılığını gösteren FTIR tepe oranları

1105 cm<sup>-1</sup>'deki pikin yüksekliğinin, 1240cm<sup>-1</sup> pikine oranı ve 2865cm<sup>-1</sup>'deki pikin 1240cm<sup>-1</sup> pikine oranı dört membran için ayrıca Şekil 36'da da gösterilmektedir.



Şekil 35: Ultrafiltrasyon membranlarının suda 60 gün bekledikten sonraki FTIR spektrumları. Yukardan aşağıya katkı maddesiz, Pluronic katkılı, Triton katkılı ve PEG katkılı.



Şekil 36: Ultrafiltrasyon membranlarının üretimden sonraki FTIR spektrumlarında katkı maddesinden kaynaklı piklerin PES'ten kaynaklı piklere yükseklik oranı.



## 5. SONUÇ

Proje önerisinde projenin temel hedefleri şu şekilde planlamıştı:

- PES bazlı, PEO gruplu katkı maddeleri içeren mikrofiltrasyon membranlarının kovuklu elyaf geometrisinde üretilmesi
- Üretilen membranların geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin karakterizasyonu
- Üretilen membranların kirlenme özelliklerinin sabit süzüntü akısında karakterizasyonu

Proje sonucunda bu hedeflerin tümüne ulaşılmış ve şu bulgular elde edilmiştir:

- PEO içeren her üç katkı maddesi de PES membranların saf su geçirgenliğini artırmış, ancak model protein (BSA) tutma oranında önemli bir farklılığa sebep olmamıştır. Bu, membranlarda gözenekliliğin ve/veya gözenek bağlantılarının artması ile açıklanmıştır.
- Membran hazırlanan çözeltiye su eklenmesi, koagülasyon banyosu oda sıcaklığında olduğunda saf su geçirgenliğini düşürmüştür.
- Membran hazırlanan çözeltide su olmadığı durumda, koagülasyon banyosu sıcaklığının oda sıcaklığından 50°C'ye artırılması saf su geçirgenliğini artırmış ancak gözenek boyutları ve BSA tutma oranı benzer kalmıştır.
- Membran hazırlanan çözeltide %95 koagülasyon değerinde su olduğu durumda ise, koagülasyon banyosu sıcaklığının oda sıcaklığından 50°C'ye artırılması membran gözeneklerini önemli ölçüde büyütürken BSA tutma oranını da düşürmüştür. Bu membranlarda saf su geçirgenliğinde önemli bir artış gözlemlenmemesi elyafların iç tarafında oluşan ikinci bir kabuk tabakası ile açıklanmıştır.
- Su içermeyen çözeltilerden oda sıcaklığında koagülasyon banyosuyla ultrafiltrasyon membranları, su içeren çözeltilerden 50°C'de koagülasyon banyosuyla ise mikrofiltrasyon membranları hazırlanmış ve kirlenme davranışları kapalı sonlu, sabit süzüntü akılı sistemde incelenmiştir.
- Ultrafiltrasyon membranlarında, katkı maddesi içeren tüm membranların PES membrana kıyasla daha az ve temizlenebilir kirlenme gösterdiği, PEG içeren membranın diğer iki katkı maddesine kıyasla daha fazla protein adsorpsiyonuna maruz kaldığı görülmüştür.
- Mikrofiltrasyon membranlarında ise protein kirlenmesinin en az Pluronic içeren membranda olduğu, temizlenmenin ise Triton içeren membran hariç benzer ölçüde geri döndürülebildiği ancak bu oranın düşük olduğu görülmüştür.
- Ultrafiltrasyon membranlarının üretiminde kullanılan tüm katkı maddeleri membran matrisinde kalmış ve 60 güne kadar su içinde bekletildiklerinde dahi yıkanmamıştır.
- Mikrofiltrasyon membranlarında ise Triton membran matrisinde kalmamış, PEG de Pluronic'e kıyasla daha az kalmıştır. Bu bulgular kirlenme testlerinin sonuçları ile de uyum içindedir.



## Kaynaklar

- [1] H. Strathmann and K. Kock; *The formation mechanism of phase inversion membranes*; Desalination **21** (3) (1977) 241–255
- [2] P. Machado, A. Habert and C. Borges; *Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: Flat and hollow fiber polysulfone membranes*; Journal of Membrane Science **155** (2) (1999) 171–183
- [3] K. Kimmerle and H. Strathmann; *Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes*; Desalination **79** (2-3) (1990) 283–302
- [4] P. Le-Clech, V. Chen and T. Fane; *Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment*; Journal of Membrane Science **284** (1-2) (2006) 17–53
- [5] K. Howe and M. Clark; *Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters*; Environmental Science and Technology **36** (16) (2002) 3571–3576
- [6] S.-T. Kang, A. Subramani, E. Hoek, M. Deshusses and M. Matsumoto; *Direct observation of biofouling in cross-flow microfiltration: Mechanisms of deposition and release*; Journal of Membrane Science **244** (1-2) (2004) 151–165
- [7] D. Airey, S. Yao, J. Wu, V. Chen, A. Fane and J. Pope; *An investigation of concentration polarization phenomena in membrane filtration of colloidal silica suspensions by NMR micro-imaging*; Journal of Membrane Science **145** (2) (1998) 145–158
- [8] J. Howell; *Sub-critical flux operation of microfiltration*; Journal of Membrane Science **107** (1-2) (1995) 165–171
- [9] P. Çulfaz, M. Haddad, M. Wessling and R. Lammertink; *Fouling behavior of microstructured hollow fibers in cross-flow filtrations: Critical flux determination and direct visual observation of particle deposition*; Journal of Membrane Science **372** (1-2) (2011) 210–218
- [10] P. Çulfaz, S. Buetehorn, L. Utu, M. Kueppers, B. Bluemich, T. Melin, M. Wessling and R. Lammertink; *Fouling behavior of microstructured hollow fiber membranes in dead-end filtrations: Critical flux determination and NMR imaging of particle deposition*; Langmuir **27** (5) (2011) 1643–1652
- [11] Y.-Q. Wang, T. Wang, Y.-L. Su, F.-B. Peng, H. Wu and Z.-Y. Jiang; *Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of the permeation properties of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by blending with pluronic F127*; Langmuir **21** (25) (2005) 11856–11862
- [12] H. Susanto and M. Ulbricht; *Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives*; Journal of Membrane Science **327** (1-2) (2009) 125–135
- [13] D. Wu, J. Howell and R. Field; *Critical flux measurement for model colloids*; Journal of Membrane Science **152** (1) (1999) 89–98



- [14] P. van der Marel, A. Zwijnenburg, A. Kemperman, M. Wessling, H. Temmink and W. van der Meer; *An improved flux-step method to determine the critical flux and the critical flux for irreversibility in a membrane bioreactor*; Journal of Membrane Science **332** (1-2) (2009) 24–29
- [15] P. Bacchin, P. Aimar and R. Field; *Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications*; Journal of Membrane Science **281** (1-2) (2006) 42–69
- [16] D. Krstic, M. Tekic, M. Caric and S. Milanovic; *The effect of turbulence promoter on cross-flow microfiltration of skim milk*; Journal of Membrane Science **208** (1-2) (2002) 303–314
- [17] H. Susanto, M. Balakrishnan and M. Ulbricht; *Via surface functionalization by photograft copolymerization to low-fouling polyethersulfone-based ultrafiltration membranes*; Journal of Membrane Science **288** (1-2) (2007) 157–167
- [18] D. Rana and T. Matsuura; *Surface modifications for antifouling membranes*; Chemical Reviews **110** (4) (2010) 2448–2471
- [19] R. Baker; *Membrane Technology and Applications* (2004); John Wiley and Sons; 72
- [20] F. Liu, N. Hashim, Y. Liu, M. Abed and K. Li; *Progress in the production and modification of PVDF membranes*; Journal of Membrane Science **375** (1-2) (2011) 1–27
- [21] C. Loh, R. Wang, L. Shi and A. Fane; *Fabrication of high performance polyethersulfone UF hollow fiber membranes using amphiphilic Pluronic block copolymers as pore-forming additives*; Journal of Membrane Science **380** (1-2) (2011) 114–123
- [22] W. Gombotz, W. Guanghai, T. Horbett and A. Hoffman; *Protein adsorption to poly(ethylene oxide) surfaces*; Journal of Biomedical Materials Research **25** (12) (1991) 1547–1562
- [23] S. Jeon, J. Lee, J. Andrade and P. De Gennes; *Protein-surface interactions in the presence of polyethylene oxide. I. Simplified theory*; Journal of Colloid And Interface Science **142** (1) (1991) 149–158
- [24] S. Jeon and J. Andrade; *Protein-surface interactions in the presence of polyethylene oxide. II. Effect of protein size*; Journal of Colloid And Interface Science **142** (1) (1991) 159–166
- [25] M. Zhou, H. Liu, J. Kilduff, R. Langer, D. Anderson and G. Belfort; *High-throughput membrane surface modification to control NOM fouling*; Environmental Science and Technology **43** (10) (2009) 3865–3871
- [26] H. Susanto and M. Ulbricht; *Photografted thin polymer hydrogel layers on PES ultrafiltration membranes: characterization, stability, and influence on separation performance*; Langmuir **23** (14) (2007) 7818–7830
- [27] A. Adout, S. Kang, A. Asatekin, A. Mayes and M. Elimelech; *Ultrafiltration membranes incorporating amphiphilic comb copolymer additives prevent irreversible adhesion of bacteria*; Environmental Science and Technology **44** (7) (2010) 2406–2411

- [28] A. Asatekin, S. Kang, M. Elimelech and A. Mayes; *Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymer additives*; Journal of Membrane Science **298** (1-2) (2007) 136–146
- [29] S. Kang, A. Asatekin, A. Mayes and M. Elimelech; *Protein antifouling mechanisms of PAN UF membranes incorporating PAN-g-PEO additive*; Journal of Membrane Science **296** (1-2) (2007) 42–50
- [30] A. Asatekin and A. Mayes; *Oil industry wastewater treatment with fouling resistant membranes containing amphiphilic comb copolymers*; Environmental Science and Technology **43** (12) (2009) 4487–4492
- [31] P. Çulfaz, E. Rolevink, C. van Rijn, R. Lammertink and M. Wessling; *Microstructured hollow fibers for ultrafiltration*; Journal of Membrane Science **347** (1-2) (2010) 32–41
- [32] Y. Liu, G. Koops and H. Strathmann; *Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution*; Journal of Membrane Science **223** (1-2) (2003) 187–199
- [33] S. Platt, M. Mauramo, S. Butylina and M. Nyström; *Retention of pegs in cross-flow ultrafiltration through membranes*; Desalination **149** (1-3) (2002) 417–422
- [34] M. Mulder; *Basic Principles of Membrane Technology* (1996); Kluwer Publications; 416-463
- [35] R. Perry and D. Green; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*; McGraw-Hill; 5-62 - 5-64
- [36] D. Miller, D. Paul and B. Freeman; *A crossflow filtration system for constant permeate flux membrane fouling characterization*; Review of Scientific Instruments **84** (3)
- [37] R. Boom, H. Reinders, H. Rolevink, T. Van Den Boomgaard and C. Smolders; *Equilibrium thermodynamics of a quaternary membrane-forming system with two polymers. 2. Experiments*; Macromolecules **27** (8) (1994) 2041–2044
- [38] J. Barzin and B. Sadatnia; *Correlation between macrovoid formation and the ternary phase diagram for polyethersulfone membranes prepared from two nearly similar solvents*; Journal of Membrane Science **325** (1) (2008) 92–97
- [39] D. Xing, N. Peng and T.-S. Chung; *Formation of cellulose acetate membranes via phase inversion using ionic liquid, [BMIM]SCN, As the solvent*; Industrial and Engineering Chemistry Research **49** (18) (2010) 8761–8769
- [40] R. Bird, W. Stewart and E. Lightfoot; *Transport Phenomena* (2002); John Wiley and Sons
- [41] C. Smolders, A. Reuvers, R. Boom and I. Wienk; *Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids*; Journal of Membrane Science **73** (2-3) (1992) 259–275
- [42] H. Tsai, C. Kuo, J. Lin, D. Wang, A. Deratani, C. Pochat-Bohatier, K. Lee and J. Lai; *Morphology control of polysulfone hollow fiber membranes via water vapor induced phase separation*; Journal of Membrane Science **278** (1-2) (2006) 390–400



- [43] H. Ohya, S. Shiki and H. Kawakami; *Fabrication study of polysulfone hollow-fiber microfiltration membranes: Optimal dope viscosity for nucleation and growth*; Journal of Membrane Science **326** (2) (2009) 293–302
- [44] W. Albrecht, K. Kneifel, T. Weigel, R. Hilke, R. Just, M. Schossig, K. Ebert and A. Lendlein; *Preparation of highly asymmetric hollow fiber membranes from poly(ether imide) by a modified dry-wet phase inversion technique using a triple spinneret*; Journal of Membrane Science **262** (1-2) (2005) 69–80
- [45] H. Susanto, N. Stahra and M. Ulbricht; *High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property*; Journal of Membrane Science **342** (1-2) (2009) 153–164
- [46] J.-F. Li, Z.-L. Xu, H. Yang, L.-Y. Yu and M. Liu; *Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane*; Applied Surface Science **255** (9) (2009) 4725–4732
- [47] A. Alhadidi, A. Kemperman, J. Schippers, M. Wessling and W. van der Meer; *The influence of membrane properties on the Silt Density Index*; Journal of Membrane Science **384** (1-2) (2011) 205–218
- [48] J.-J. Qin, F.-S. Wong, Y. Li and Y.-T. Liu; *A high flux ultrafiltration membrane spun from PSU/PVP (K90)/DMF/1,2-propanediol*; Journal of Membrane Science **211** (1) (2003) 139–147
- [49] B. Torrestiana-Sanchez, R. Ortiz-Basurto and E. Brito-De La Fuente; *Effect of nonsolvents on properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes*; Journal of Membrane Science **152** (1) (1999) 19–28
- [50] L. Zeman and A. Zydney; *Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and Applications* (1996); Marcel Dekker
- [51] S.-J. Shin, J.-P. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Jeon and B.-R. Min; *Preparation and characterization of polyethersulfone microfiltration membranes by a 2-methoxyethanol additive*; Desalination **186** (1-3) (2005) 1–10
- [52] Y. Ye, P. Le Clech, V. Chen, A. Fane and B. Jefferson; *Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances*; Desalination **175** (1 SPEC. ISS.) (2005) 7–20
- [53] C.-C. Ho and A. Zydney; *A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration*; Journal of Colloid and Interface Science **232** (2) (2000) 389–399
- [54] E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko and V. Gitis; *Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes*; Journal of Membrane Science **305** (1-2) (2007) 176–184
- [55] N. Scharnagl and H. Buschatz; *Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration*; Desalination **139** (1-3) (2001) 191–198