

Sayı : 73873223/161.3.1/228422

Konu : 113M123 numaralı proje-Sonuç Raporu

Sayın Yrd. Doç. Dr. PINAR ZEYNEP ÇULFAZ EMECEN

Yürütücülüğünü yaptığınız **113M123** numaralı ve "**Oluklu Yüzeylere Sahip Mikrofiltrasyon Membranlarının Hazırlanması Ve Karakterizasyonu**" başlıklı projenizin **Sonuç Raporu**, Grup Yürütme Komitemizin **28.11.2014** tarih ve **104** sayılı toplantısında görüşülmüş ve ilgili raporun kabulüne karar verilmiştir.

Bilgilerinizi saygılarımla rica eder, çalışmalarınızda başarılar dilerim.

Dr. İLKNUR ÖZÇELİK

MAG - MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA DESTEK GRUBU

Grup Yürütme Komitesi Sekreteri

Bilgi Notu: Araştırma Destek Programları Başkanlığı (ARDEB) tarafından desteklenen projelerin çıktı, 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.



Oluklu Yüzeylere Sahip Mikrofiltrasyon Membranlarının Hazırlanması Ve Karakterizasyonu

Program Kodu: 1002

Proje No: 113M123

Proje Yürütücüsü:
Y. Doç. Dr. P. Zeynep Çulfaz-Emecen

Bursiyer:
Yiğit Gençal

EYLÜL 2014
ANKARA





ÖNSÖZ

MAG113M123 nolu ve “Oluklu Yüzeylere Sahip Mikrofiltrasyon Membranlarının Hazırlanması Ve Karakterizasyonu” başlıklı proje 15 Temmuz 2013-15 Temmuz 2014 tarihleri arasında TÜBİTAK Hızlı Destek Programı (1002) tarafından 30,000 TL bütçe ile desteklenmiştir. Proje kapsamında bir yüksek lisans öğrencisi çalıştırılmış, öğrenci 5 Eylül 2014 tarihinde Yüksek Lisans tezini savunarak derecesini almıştır. Proje kapsamında elde edilen sonuçları içeren makale uygun bir dergiye sunulmak üzere hazırlanma aşamasındadır. Bu rapor proje kapsamında elde edilen sonuçları özetlemektedir.

İÇİNDEKİLER

1. Giriş	1
2. Literatür Özeti	2
3. Gereç ve Yöntem	5
3.1 Malzemeler	5
3.2 Membran hazırlanması	5
3.3 Membran karakterizasyonu	6
3.4 Membran kirlenmesinin analizi	6
4. Bulgular ve Tartışma	8
4.1 Simetrik morfolojide oluksuz membranların hazırlanması	8
4.1.1 Nemli hava etkisi	8
4.1.2 NMP-su karışımı ile ön çöktürme etkisi	11
4.1.3 PEG molekül ağırlığı etkisi	13
4.2 Simetrik morfolojide oluklu membranların hazırlanması	14
4.3 Membranların geçirgenlik ve kirlenme davranışları	16
5. Sonuçlar	20
6. Kaynaklar	21

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Membranların saf su geçirgenliği ve geçirimsizliği

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Tipik bir polimer-çözücü-çözmeyen sisteminin faz diyagramı. A ve B, kabaca polimer çözeltisinin çözmeyen ortamına girdiğindeki konsantrasyon değişikliğini göstermektedir.

Şekil 2. Kullanılan silikon kalıp ve bundan üretilen membranın ölçüleri

Şekil 3. Membran üretiminde kullanılan nemli hava ortamı

Şekil 4. Çapraz akışlı filtrasyon sistemi. 1) Besleme kabı, 2) Besleme pompası, 3) Nabız sönümleyici, 4) Rotametre, 5) Membran modülü, 6) Süzüntü pompası, 7) Kütle akış kontrol cihazı, 8) Besleme basıncı ölçer, 9) Besleme-süzüntü fark basıncı ölçer

Şekil 5. %10 PES, %30 PEG400, %60 NMP çözeltisinden hazırlanan membranlarda nemli hava ortamının etkisi. Nemli havaya maruz kalma süresi, sırasıyla yukarıdan aşağıya, 0, 3 ve 15 dakika.

Şekil 6. %10 PES, %60 PEG400, %30 NMP çözeltisinden hazırlanan membranlarda nemli hava ortamının etkisi. Nemli havaya maruz kalma süresi, sırasıyla yukarıdan aşağıya, 3, 10 ve 15 dakika.

Şekil 7. %10 PES, %60 PEG400, %5 su, %25 NMP çözeltisinden hazırlanan membranlarda nemli hava ortamının etkisi. Nemli havaya maruz kalma süresi, sırasıyla sağdan sola 10 ve 15 dakika.

Şekil 8. Farklı ön çöktürme ortamlarının etkisi. Çözelti: %10 PES, %30 PEG400, %8 su, %52 NMP. Soldaki resim: 10 dakika nemli hava. Sağdaki resim: 2 dakika %75 NMP-%25 su

Şekil 9. Farklı ön çöktürme ortamlarının etkisi. Çözelti: %10 PES, %30 PEG6000, %8 su, %52 NMP. Soldaki resim: 10 dakika nemli hava. Sağdaki resim: 2 dakika %75 NMP-%25 su

Şekil 20. Farklı ön çöktürme ortamlarının etkisi. Çözelti: %10 PES, %60 PEG400, %5 su, %55 NMP. Soldaki resim: 10 dakika nemli hava. Sağdaki resim: 2 dakika %75 NMP-%25

Şekil 11. %10 PES; % 30 PEG, %60 NMP çözeltisinden hazırlanan membranlar. Soldaki resim: PEG400. Sağdaki resim PEG6000.

Şekil 12. %10 PES, %60 PEG400, %5 su, %55 NMP kompozisyonunda polimer çözeltisi kullanılarak elde edilen oluklu membranlar. Aşağıdan yukarıya sırasıyla 5, 10 ve 15 dakika nemli havaya maruz bırakılmıştır. İlk sütun kesit, ikinci sütun oluklu yüzeyin yüksek kısmı,

üçüncü sütun oluklu yüzeyin alçak kısmı ve üçüncü sütunun sağ alt köşesindeki küçük resim de oluksuz yüzeyi göstermektedir. Üçüncü sütundaki her iki resmi ölçeği de birbiri için kullanılabilir.

Şekil 13. %10 PES, %60 PEG400, %5 su, %55 NMP kompozisyonunda polimer çözeltisi kullanılarak elde edilen oluksuz membranlar. Aşağıdan yukarıya sırasıyla 5, 10 ve 15 dakika nemli havaya maruz bırakılmıştır. İlk sütun kesit, ikinci sütun yüzey.

Şekil 15. Membranların kirlenme analizi. (a) ve (b): 0.1 m/s, (c) ve (d): 0.2 m/s. (a) ve (c): gerçek membran alanına göre. (b) ve (d): izdüşüm membran alanına göre.

ÖZET

Bu çalışmada, membran üzerindeki olukların poli(etersülfon) (PES) membranlarının kirlenme performanslarına etkisi araştırılmıştır. Membranlar çözmeyen ile faz değişimi metoduyla hazırlanmıştır ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), saf su geçirgenliği ve maya (*Saccharomyces cerevisiae*) filtrasyonu boyunca kirlenmesiyle karakterize edilmiştir.

Kabuk tabakasını membranın kalıba bakan yüzeyinde oluşturmak neredeyse olanaksız olduğundan, membranlarda simetrik morfoloji aranmıştır. Simetrik membran morfolojisini elde edebilmek için ilk olarak, üretimi daha kolay olan düz membranların, faz değişimi şartlarında ve dökme çözeltisi reçetesinde değişiklikler yapılmış, birbirine bağlı ve ortalama boyutu 1.3 μm olan gözenekli, simetrik morfoloji kütlece 10 % PES, 60 % PEG 400, 5 % H_2O and 25 % NMP içeren çözelti, koagülasyondan önce 10 dakika nemli havaya maruz bırakıldığında ve suda tamamen koagüle edildiğinde elde edilmiştir.

50 μm oluk derinliği ve genişliği olan oluklu kalıp üzerine seçilen reçete başarıyla uygulanmıştır. Ek olarak, 10 dakika nemli havanın yerine 5 dakika nemli hava da kalıp tarafında daha küçük gözenekler (neredeyse 1 μm) ve çözelti – çözemeyen arayüzeyinde daha büyük gözenekler (neredeyse 1.8 μm) oluşturarak filtrasyon işlemi için kullanılabilir membranlar üretmiştir. Aynı çözelti konsantrasyonuyla 15 dakika nemli havaya maruz bırakılan membranda ortalama gözenek boyutu 1.2 μm olan simetrik morfoloji gözlemlenmiş fakat nemli havaya maruz bırakılma süresi arttırmak membranlarda büzüşmeyi arttırmıştır.

Membranların kirlenme davranışı aynı izdüşüm alanından geçen akı bazında kıyaslandığında oluksuz membranların daha hızlı kirlendiği, oluklu membranların kıvrımlı yüzey alanı baz alındığında ise kirlenme hızının oluklu ve oluksuz membranlarda benzer olduğu görülmüştür. Bu, kirlenme davranışındaki iyileşmenin oluklu yapıların yarattığı türbülansın ziyade artan yüzey alanından kaynaklandığı anlamına gelmektedir.

ABSTRACT

In this study, the effect of corrugations on the membrane fouling performances of poly(ethersulfone) (PES) membranes was investigated. Membranes were prepared by non-solvent induced phase inversion method and they were characterized by scanning electron microscopy (SEM), pure water permeance and fouling during Baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) filtration.

Since it is nearly impossible to create the skin-layer on the mold side of the membrane a symmetric morphology was sought. In order to achieve this, firstly, modifications were done on the phase separation conditions and casting solution recipe to get symmetric membrane morphology on flat membranes which were easier to fabricate. When 10 wt% PES, 60 wt% PEG 400, 5 wt% H₂O and 25 wt% NMP solution was pre-coagulated in humid air for 10 minutes and fully coagulated in water, a symmetric morphology with connected pores of the average size 1.3 μm and no observable skin layer was obtained.

The chosen recipe was applied on corrugated mold with 50 μm corrugation depth and width successfully. Moreover, in addition to 10 minutes humid air exposure, 5 minutes humid air also gave usable membranes with smaller pores (nearly 1 μm) on the mold side and larger ones on the solution, non-solvent interface (nearly 1.8 μm). The membranes with 15 minutes humid air exposure and same concentration also gave symmetric morphologies with 1.2 μm average pore size. However, increase in humid air exposure increased shrinkage for the membranes.

The patterned and at membranes were tested in constant flux crossow filtration of unwashed yeast suspensions at different uxes and it was seen that the fouling rate of at membranes was higher than patterned membranes. However, the major contribution to the improved fouling behaviour appears to be the increased surface area since when the uxes were normalized by the patterned (actual) surface area for foulant deposition, the difference between the fouling rate of patterned and nonpatterned membranes was not significant.

1. GİRİŞ

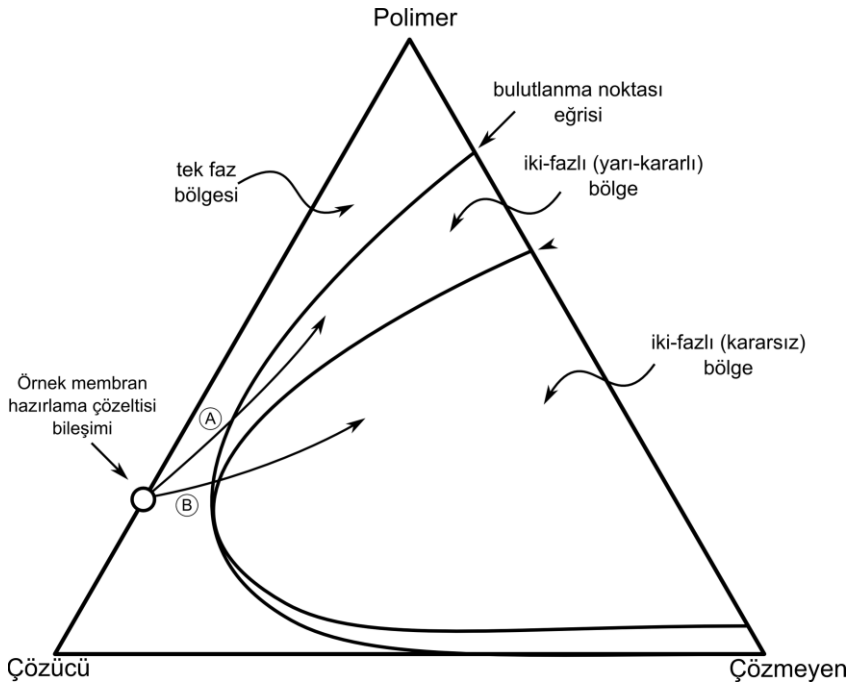
Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters ozmoz gibi membranlı ayırma işlemlerinde verim, kullanılan membranın özelliklerinin yanında büyük ölçüde ayırma işlemi sırasında oluşan membran kirlenmesinin düzeyi ve temizlenebilirliği tarafından belirlenmektedir. Membranın besleme çözeltisindeki kimi bileşenleri süzüntü tarafına geçirmemesi, öncelikle konsantrasyon kutuplaşmasına (membran yüzeyine yakın bölgelerde süzüntü tarafına geçemeyen bileşenlerin konsantrasyonunun artmasına) ardından da membran yüzeyinde birikmeye yol açmaktadır. Konsantrasyon kutuplaşmasını azaltmak üzere membran yüzeyine yakın bölgede türbülanslı akış oluşturmak membran yüzeyinde birikmeyi de önleyebilmektedir. Membran yüzeylerini nano-, mikro- ya da milimetre boyutlarında oluklar ya da benzeri desenler içerecek hale getirmek membran yüzeyinde türbülansı teşvik ederek konsantrasyon kutuplaşması ve kirlenmeyi engellemeye yarayan yöntemler arasındadır.

Bu projede, oluklu membranlar, membranı oluşturmakta kullanılacak polimer çözeltisi 50 µm en ve derinliğinde oluklara sahip bir silikon kalıp üzerine dökülerek oluşturulmuş, polimer çözeltisi suda çöktürülmeden önce nemli havaya maruz bırakılarak simetrik bir morfoloji elde edilmiştir. Aynı şartlarda üretilen oluklu ve oluksuz membranlar sabit süzüntü akılı çapraz akışlı filtrasyonda besleme olarak maya hücreleri (*Saccharomyces cerevisiae*) kullanılarak kıyaslanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Mikrofiltrasyon membranları yaklaşık 0.1 – 10 µm boyutunda gözenekleri olan ve bir sıvı içerisindeki bakteriler, hücreler ve asıltı halindeki parçacıkların filtrelenmesini sağlayan membranlardır. Bu membranlar çoğunlukla polimer bazlı olup çözmeyen ile faz değişimi, sıcaklık ile faz değişimi, gererek esnetme gibi çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. Mikrofiltrasyon membranları diğer membran işlemlerinde (ör. ultrafiltrasyon, ters ozmoz) kullanılan membranların aksine çoğunlukla simetrik, yani tüm membran kesiti boyunca aynı gözenek çapı bulunan membranlardır. Bu membranlarda ayırma hem eleme (*screen filtration*) hem de membran derinliğinde tutma (*depth filtration*) yoluyla gerçekleşmektedir.

Polimer bazlı membranların bir çoğu polimer çözeltilerinin polimeri çözmeyen ancak polimerin çözücüsü ile tamamen karışabilen bir başka çözücü (çözmeyen) ile temas ettirilerek faz değişimine uğratılması yöntemi ile üretilir (Şekil) [1]. Bu yöntemde membranın özellikleri hem membranı oluşturmakta kullanılan sistemin termodinamik özelliklerine, hem de faz değişiminin kinetiğine bağlıdır [1-4]. Bu yöntemle üretilen membranların çoğu asimetrik bir yapıya ve membranın bir yüzeyinde seçiciliği yüksek, en küçük gözenek boyuna sahip (veya gözeneksiz) ince bir kabuk tabakaya sahiptir. Simetrik yapıda kabuksuz membranlar tipik olarak başlangıç çözeltisindeki polimer konsantrasyonunu azaltarak ve çözeltide faz değişim hızını düşürerek (buharla faz değişimi sağlayarak veya çözmeyen ortamında çözücü konsantrasyonunu artırarak) elde edilir.



Şekil 1. Tipik bir polimer-çözücü-çözmeyen sisteminin faz diyagramı. A ve B, kabaca polimer çözeltisinin çözmeyen ortamına girdiğindeki konsantrasyon değişikliğini göstermektedir.

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 [5,6].

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 kirlenmesini önlemek için uygulanabilecek yöntemler genel olarak ikiye ayrılabilir. Birinci yöntem membran yüzeyinin kimyasını membran tarafından geçirilmeyen maddelerin tutunamayacağı şekilde modifiye etmektir. Bu yöntem temel olarak tersinmez kirliliği önlemeyi ve membran yüzeyinde bir tabaka birikse bile bu tabakanın fiziksel yöntemlerle temizlenebilir olmasını hedef almaktadır. İkinci yöntem ise membran yüzeyindeki sıvı akışını membran yüzeyine yakın bölgelerdeki yüksek derişimli çözeltiyi sürekli olarak karıştırarak (türbülanslı) şekilde düzenlemektir. Bu yöntem, membran yüzeyindeki konsantrasyonun artıp bir jel ya da kek tabakası oluşturmasını engellemeyi hedeflemektedir. Çapraz akışlı sistemlerde akış hızının artırılması ikinci yöntemin örneklerinden biridir. Ancak yüksek akış hızları hem yüksek maliyete, hem de mikrofiltrasyon ve benzer uygulamalarda beslemede sıkça bulunan biyolojik malzemelerin (ör. hücreler, proteinler) yapısının bozulmasına sebep olmaktadır. Bunun yerine sıklıkla “pasif türbülans” yöntemleri kullanılmaktadır. Membran modüllerinde türbülans teşvik edici yapılar, nabızlı akış, iki-fazlı akış pasif türbülans yöntemlerine örnek olarak verilebilir. Membran yüzeylerini nano-, mikro- ya da milimetre boyutlarında oluklar ya da benzeri desenler içerecek hale getirmek de membran yüzeyinde türbülansı teşvik eden yöntemlerden biridir.

Literatürde son yıllarda desenli membran yüzeylerinin oluşturulması ve kirlenmeye etkisi üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Vogelaar vd. litografik yöntemlerle

hazırlanan mikrodeseanlı silikon kalıplar üzerine dökülen polime çözeltisinin “çözmeyen ile faz değışimi” yöntemiyle çöktürölmesi sonucunda membran, mikroelek, doku mühendisliğı iskeleti, vb. çok çeşitli amaçlarla kullanılabilecek desanlı filmlerin oluşturulabileceğini göstermiştir [7]. Bu tekniğe faz değışimi ile mikroöretim (*Phase Separation MicroFabrication, PSMF*) adını vermişlerdir.

Won vd. “modifiye faz değışimi” adını verdikleri yöntemle üzerinde piramit ve üçgen prizması şeklinde desenler olan poli(dimetil siloksan) (PDMS) kalıpların üzerine polimer çözeltisini döküp, çözeltinin üzerine bir “*nonwoven*” kapatarak suda polimer çözeltisinin faz değışimini gerçekleştirmiş, *nonwoven* sayesinde polimer çözeltisinin suyla temas eden yüzeyinde kabuk tabakası oluşumu engellenmiştir. Bu şekilde üretilen poli(vinilidin florid) (PVDF) mikrofiltrasyon membranları desansız membranlara göre membran biyoreaktörde daha az kirlenmeyle filtrasyon gerçekleştirebilmiştir [8,9].

Maruf vd. hazır ultrafiltrasyon membranları üzerinde nanobaskı litografisi ile yaklaşık 100 nm en ve derinliğinde oluklar oluşturmuş ve bu membranların koloidal silika ve bovin serum albümini (BSA) filtrasyonu sırasında kirlenmesini incelemiştir. Her iki model kirletici ile de oluklu membranların daha az kirlendiğı gözlemlenmiştir [10,11, 12].

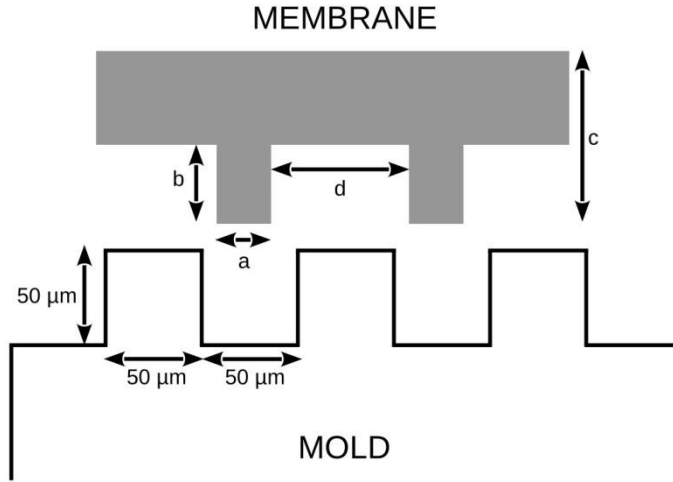
Bu çalışmada basit ve ölçeklenebilir bir yöntem olan PSMF ile mikrofiltrasyon membranlarının üretilmesi ve kirlenme davranışlarının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu teknik ile üretilen membranların kullanılabilir olması için ya oluklu yüzeyde kabuk tabakasına sahip olması ya da kabuksuz, simetrik yapıda olması gerekmektedir. Oluklu yüzeyde kabuk oluşturmak çoğunlukla mümkün olmadığından, ilk aşamada simetrik yapıda mikrofiltrasyon membranlarının üretilmesi üzerine yoğunlaşılmıştır. Düz tabaka halinde simetrik membran üretilebilecek reçeteler elde edildikten sonra bu reçeteler oluklu kalıp üzerine uygulanmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Malzemeler

Poli(eter sülfon) (PES Ultrason E6020P) BASF tarafından temin edilmiştir. N-metil pirolidon (NMP, %99) ve poli(etilen glikol) (PEG400, 400 Da ve PEG6000, 6 kDa) Sigma-Alrich'ten alınmıştır. Teknik etanol (%96) Colony Sugar Mills Ltd.'den alınmıştır. Membran üretiminde kullanılan çözeltilerde ultrasaf su, çöktürme banyosunda ise musluk suyu kullanılmıştır. Ekmek mayası (*Saccharomyces cerevisiae*, Dr. Oetker) süpermarketten alınmış, yıkanmadan kullanılmıştır.

Oluklu kalıp ODTÜ BioMEMS merkezi tarafından *Deep Reactive Ion Etching (DRIE)* yöntemi ile 4 inç bir silikon levha üzerine yapılmıştır. Kalıbın üzerinde 50 μm en ve derinliğinde, 100 μm merkezden merkeze mesafede oluklar bulunmaktadır (Şekil 2)



Şekil 2. Kullanılan silikon kalıp ve bundan üretilen membranın ölçüleri

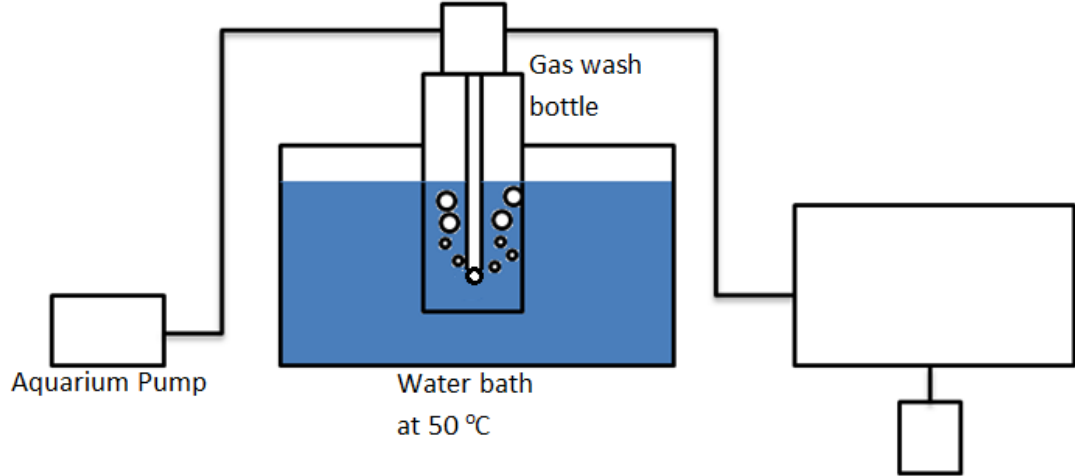
3.2 Membran hazırlanması

Polimer çözeltileri manyetik karıştırıcı ya da döner karıştırıcı ile homojen bir görüntü elde edilene kadar karıştırılarak hazırlanmıştır. Oluksuz membranlar paslanmaz çelik tabaka üzerinde 250 μm kalınlıkta dökülmüş, oluklu membranlar ise kalıbın

yüksek kısmı üzerinde 200 μm , alçak kısmı üzerinde ise 250 μm kalınlıkta çözelti olacak şekilde dökülmüştür.

Buhar ortamı Şekil 'te gösterilen şekilde 50°C'de su içinden hava geçirilip, nemlenen havanın bir kaba pompalanması ile oluşturulmuştur. Ortamdaki bağıl nem bir higrometre yardımı ile ölçülmüş ve $\%75\pm 10$ aralığında tutulmuştur.

Membranlar hazırlandıktan sonra 24 saat boyunca suyla, ardından 1 saat teknik etanolle yıkayıp bunun ardından kurutulmuştur.



Şekil 3. Membran üretiminde kullanılan nemli hava ortamı

3.3 Membran karakterizasyonu

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. Saf su geçirgenliği bölüm 3.4'te ayrıntılı olarak açıklanan sistemde üç farklı akıda, kirlenme analizlerinden önce ölçülmüştür.

3.4 Membran kirlenmesinin analizi

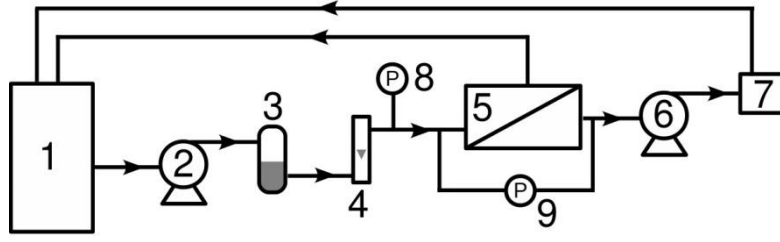
Membran kirlenmesi, sabit akılı çapraz akışlı bir sistemde (Şekil) incelenmiştir. Sistemde besleme (1 g/L maya süspansiyonu) çıkışında nabız sönümleyici olan bir peristaltik pompa ile membran modülüne beslenmiş, besleme akış hızı bir rotametre ile ölçülmüştür. Süzüntü akısı, bir kütle akış kontrol cihazı (Bronkhorst, MiniCoriflow M13) tarafından kontrol edilen bir başka peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Besleme basıncı ve besleme ile süzüntü basınçları arasındaki fark dijital basınç transmitterleri (Keller AG) ile ölçülmüştür. Süzüntü akısı ve ölçülen basınçlar zamana karşı bilgisayara aktarılmıştır.

Membran kirlenmesi, elde edilen verilerden zamana karşı kirlenme direnci hesaplanarak incelenmiştir. Darcy kanununa göre gözenekli bir yapının akışkan akışına karşı direnci şu şekilde ifade edilebilir:

$$R = \frac{TMP}{\eta \times J}$$

Bu denklik membran filtrasyonuna uygulandığında, R akışa karşı direnci (m^{-1}), TMP membranın besleme ve süzüntü kısımları arasındaki basınç farkını, η süzüntü viskozitesini, J ise süzüntü akısını göstermektedir. Filtrasyon sırasında bu direnç membranın kendisinin akışa karşı direnci ve kirlenme direncinin toplamından oluşur. Bu şekilde ifade edildiğinde kirlenme direnci hem konsantrasyon kutuplaşmasını hem de yüzeyde ve gözeneklerde birikmeyi kapsamaktadır.

Deneylerde üç farklı akıda filtrasyon yapılmış, her bir akı adımı 15 dakika sürdürülmüştür. Her bir akıda kirlenme direncinin artış hızı (dR/dt , $m^{-1}s^{-1}$) son 10 saniyedeki direncin ortalamasından ilk 10 saniyedeki direncin ortalaması çıkarılıp arada geçen süreye bölünerek hesaplanmıştır. 0.1 m/s ve 0.2 m/s olmak üzere iki çapraz akış hızı kullanılmıştır. Bunlarda Reynolds sayısı sırasıyla 190 ve 380'dir. Her deney iki kez yapılmış, deneylerin ortalaması ve hata payları rapor edilmiştir.



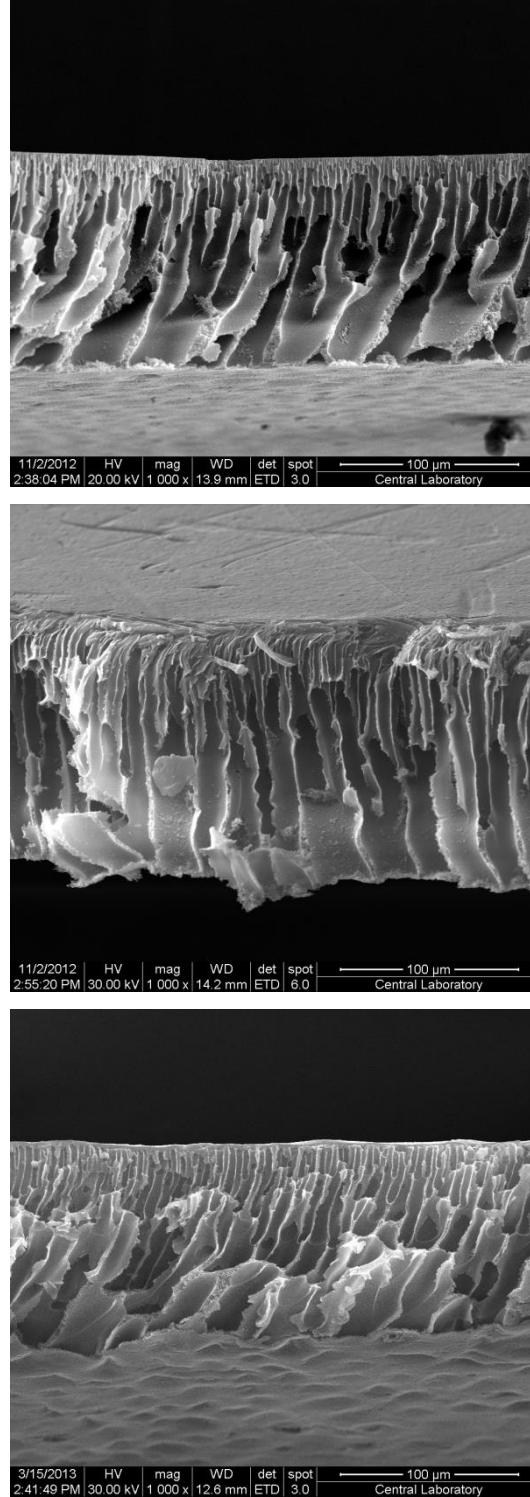
Şekil 4 Çapraz akışlı filtrasyon sistemi. 1) Besleme kabı, 2) Besleme pompası, 3) Nabız sönümleyici, 4) Rotametre, 5) Membran modülü, 6) Süzüntü pompası, 7) Kütle akış kontrol cihazı, 8) Besleme basıncı ölçer, 9) Besleme-süzüntü fark basıncı ölçer

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

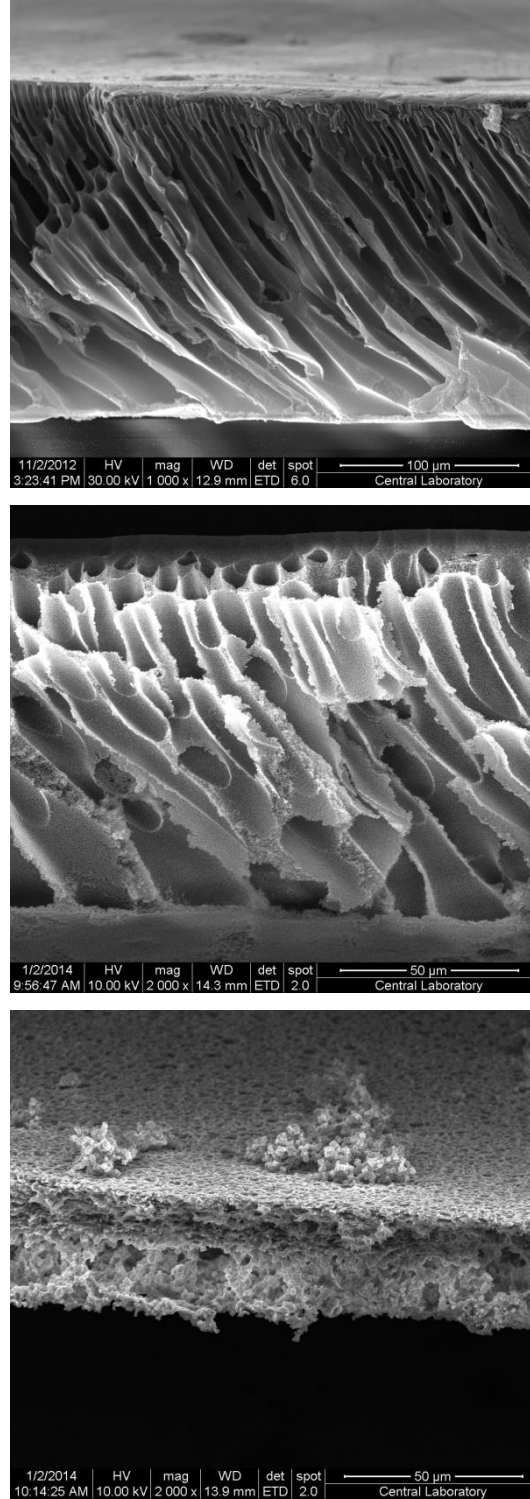
4.1 Simetrik morfolojide oluksuz membranların hazırlanması

4.1.1 Nemli hava etkisi

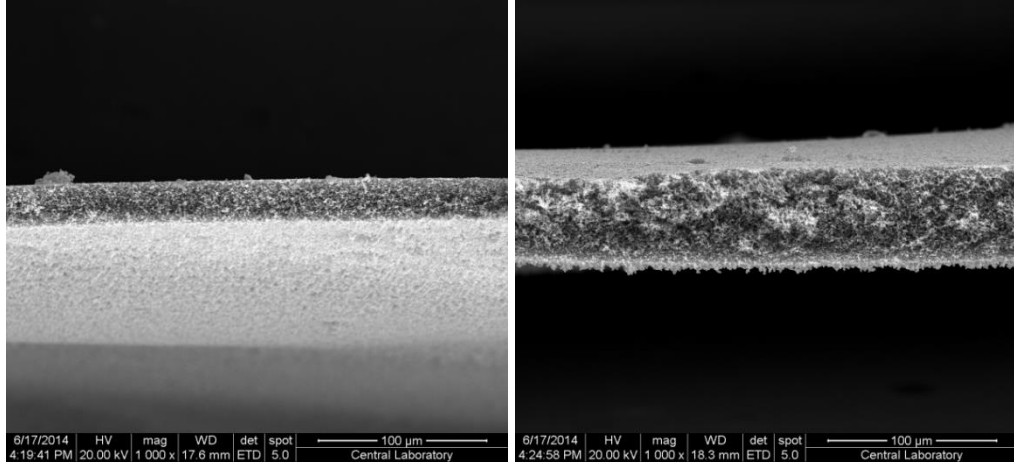
Şekil 5, 6 ve 7’de üç farklı çözelti ile hazırlanan membranların nemli havaya maruz bırakılma süreleri arttığında morfolojilerindeki değişiklik gösterilmektedir. Genel olarak, nemli havaya maruz kalmanın öncelikle membran kesitindeki makroboşluk hacmini azalttığı, ardından da yapıyı asimetrik, kabuklu bir yapıdan simetrik, kabuksuz ve makroboşluksuz bir yapıya çevirdiği görülmektedir. Çözeltideki PEG400 ve su konsantrasyonlarının artması simetrik yapıya geçmek için gereken nemli hava ortamında kalma süresini azaltmıştır. Bu sistemde su kuvvetli çözmeyen (*nonsolvent*), PEG400 ise zayıf çözücü olarak etki göstermektedir. Literatürde zayıf çözücünün nemli hava ile birlikte simetrik yapı oluşturmadaki etkisi başka çalışmalarda da gösterilmiştir [13]. Çözeltide su bulunmasının da faz değişiminin başlayacağı bulutlanma noktası konsantrasyonuna ulaşılan süreyi kısalttığı, bu sebepten daha kısa bir nemli havaya maruz kalma süresi sonunda simetrik morfolojinin yakalandığı düşünülmektedir.



Şekil 5. %10 PES, %30 PEG400, %60 NMP çözeltisinden hazırlanan membranlarda nemli hava ortamının etkisi. Nemli havaya maruz kalma süresi, sırasıyla yukarıdan aşağıya, 0, 3 ve 15 dakika.



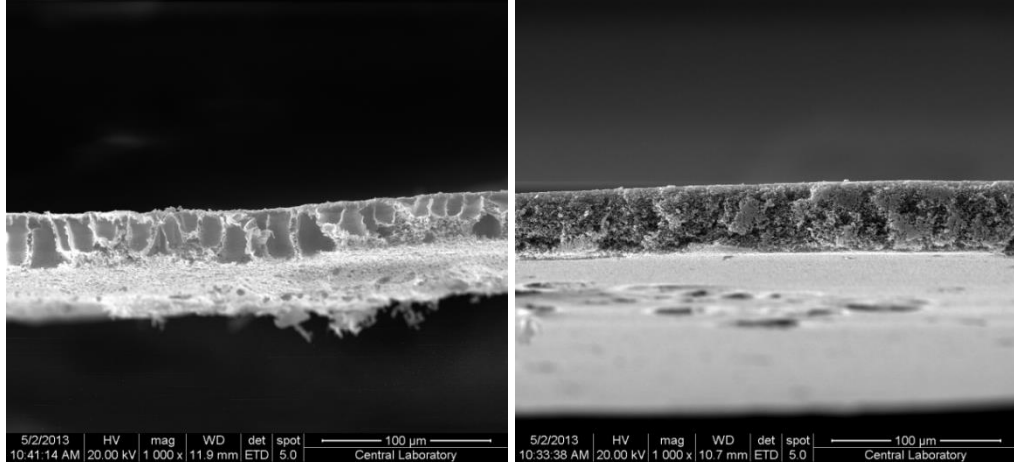
Şekil 6. %10 PES, %60 PEG400, %30 NMP çözeltisinden hazırlanan membranlarda nemli hava ortamının etkisi. Nemli havaya maruz kalma süresi, sırasıyla yukarıdan aşağıya, 3, 10 ve 15 dakika.



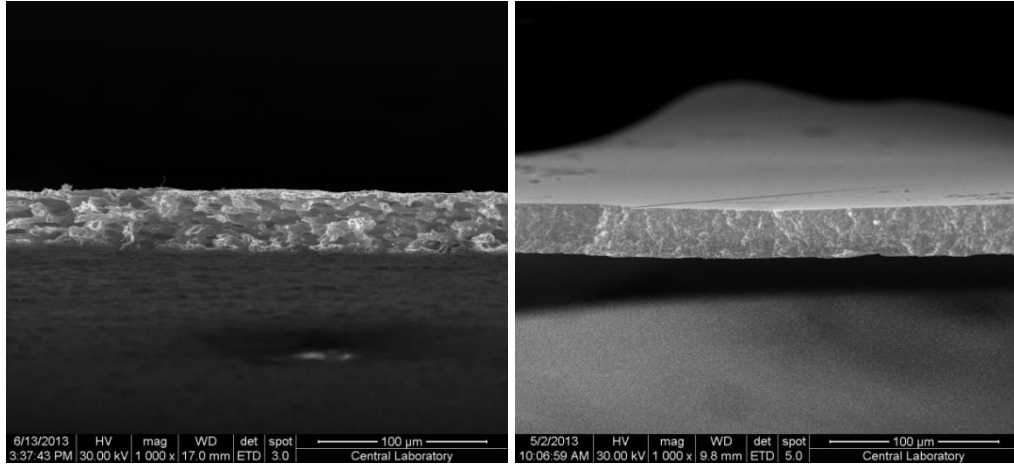
Şekil 7. %10 PES, %60 PEG400, %5 su, %25 NMP çözeltisinden hazırlanan membranlarda nemli hava ortamının etkisi. Nemli havaya maruz kalma süresi, sırasıyla sağdan sola 10 ve 15 dakika.

4.1.2 NMP-su karışımı ile ön çöktürme etkisi

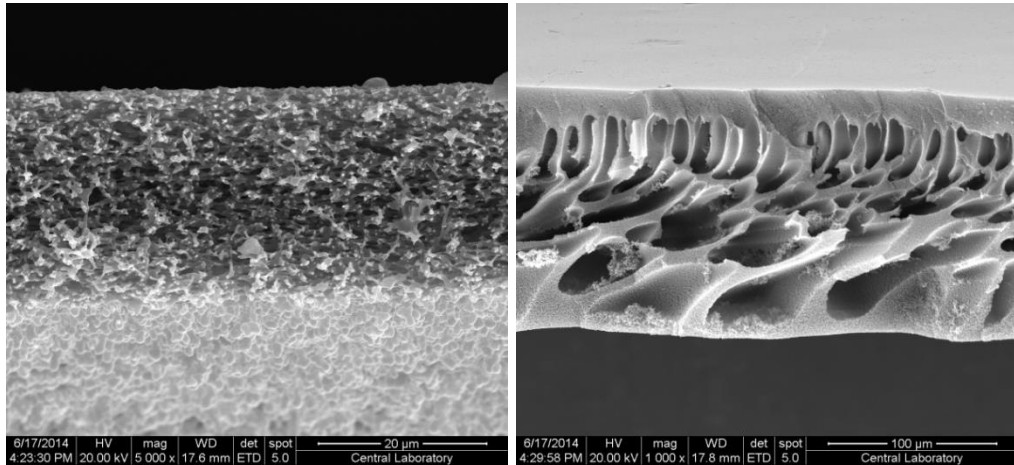
Şekil 8, 9 ve 10'da üç farklı çözeltinin 10 dakika nemli hava sonrası suyla çöktürülmesi ile 2 dakika %75 NMP-%25 su çözeltisinde bekletildikten sonra suyla çöktürülmesi sonucunda oluşan membran morfolojilerindeki fark gösterilmektedir. %10 PES, %60 PEG400, %5 su ve %25 NMP içeren çözelti hariç, 10 dakika nemli havaya kıyasla 2 dakika NMP-su ön çöktürme işleminin makroboşluklu asimetric yapılar kıyasla simetric yapıli membranlara sebep olduğu görülmüştür. Ayrıca bu membranların gözenek boyutu da nemli hava ile üretilen membranların gözenek boyutundan daha küçük görünmektedir. Şekil 'daki membranlarda bu durumun gözlemlenmemesinin yüksek PEG konsantrasyonu ve PEG'in hidrofilik yapısından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca PES-PEG-NMP-su dörüli sistemi düşünöldüğünde çözeltide %30 yerine %60 PEG bulunması sistemi başlangıç halinde bulutlanma noktasına göre önemli ölçüde farklı bir yerde konumlandırıyor olabilir. Bu durumda da buhar fazında çözmeyen ile sıvı fazda zayıf çözmeyenin (NMP-su karışımı) çözeltiye etkileri farklı olabilir.



Şekil 8. Farklı ön çöktürme ortamlarının etkisi. Çözelti: %10 PES, %30 PEG400, %8 su, %52 NMP. Soldaki resim: 10 dakika nemli hava. Sağdaki resim: 2 dakika %75 NMP-%25 su



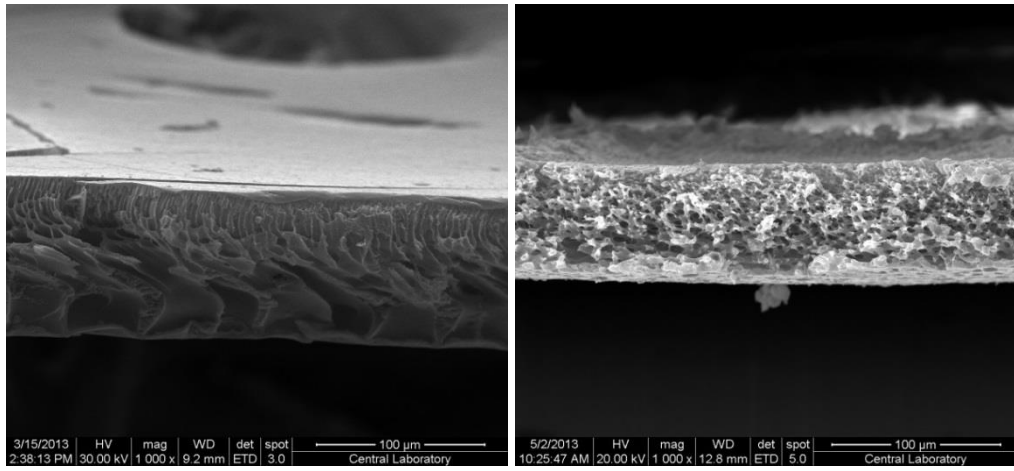
Şekil 9 Farklı ön çöktürme ortamlarının etkisi. Çözelti: %10 PES, %30 PEG6000, %8 su, %52 NMP. Soldaki resim: 10 dakika nemli hava. Sağdaki resim: 2 dakika %75 NMP-%25 su



Şekil 10. Farklı ön çöktürme ortamlarının etkisi. Çözelti: %10 PES, %60 PEG400, %5 su, %55 NMP. Soldaki resim: 10 dakika nemli hava. Sağdaki resim: 2 dakika %75 NMP-%25 su

4.1.3 PEG molekül ağırlığı etkisi

Şekil 11’de PEG molekül ağırlığının membran morfolojisine etkisi görülmektedir. PEG molekül ağırlığı artırılıp, diğer şartlar aynı tutulduğunda membran yapısının asimetrik ve makroboşluklu iken simetrik hale geldiği görülmektedir. Bu durumun yüksek molekül ağırlıklı PEG’in çözeltinin viskozitesini yükseltmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

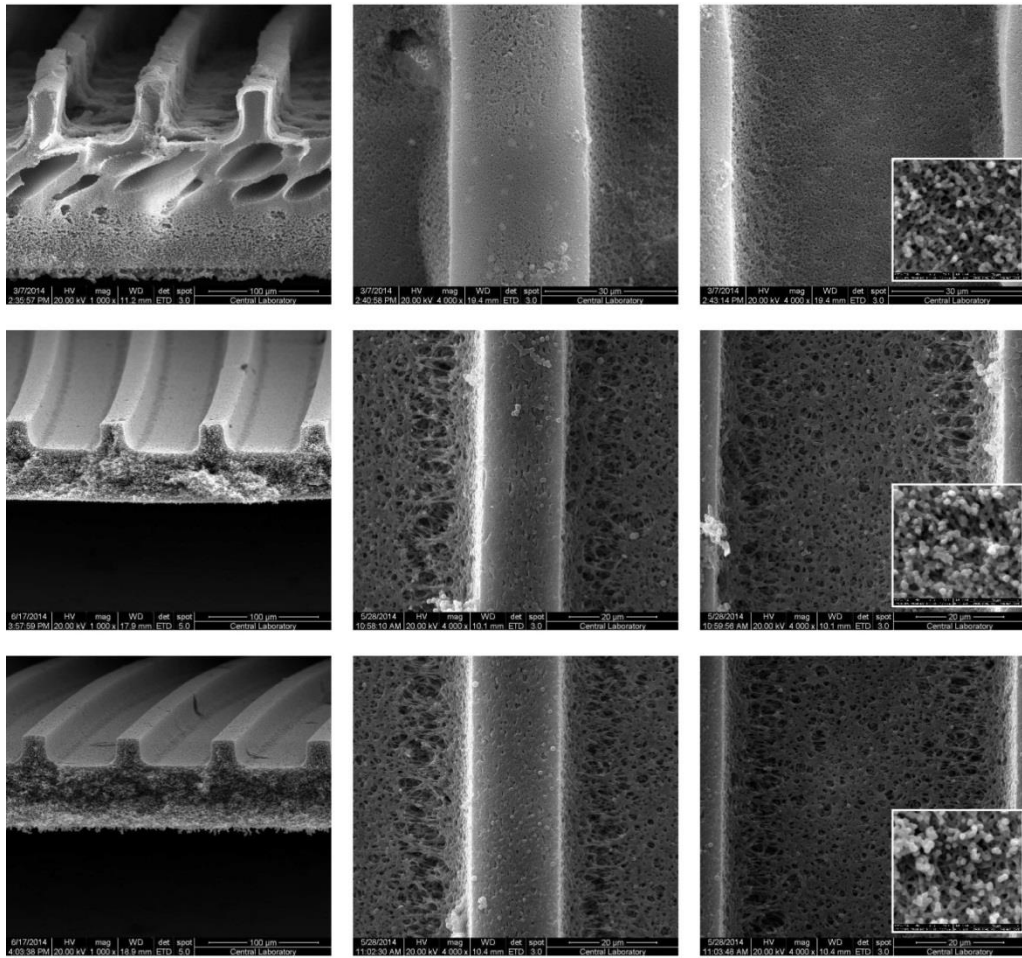


Şekil11. %10 PES; % 30 PEG, %60 NMP çözeltisinden hazırlanan membranlar.
Soldaki resim: PEG400. Sağdaki resim PEG6000.

Genel olarak, faz değişiminin çekirdeklenme ve büyüme (*nucleation and growth*) ile gerçekleştiği durumlarda faz değişiminin yavaş olması oluşan çekirdeklerin büyümesine olanak vermekte, ayrıca hızlı bir şekilde ince gözenekli kabuk tabakasının oluşmasına engel olmaktadır. Çözeltiye zayıf çözücü eklenmesi, faz değişiminin buhar fazında çözmeyen ile veya zayıf çözücü ile yapılması ve çözelti viskozitesinin artırılması yöntemlerinin hepsi faz değişimini belirtilen yönde etkilemektedir. Bu doğrultuda yapılan değişikliklerin gözenekleri büyüttüğü ve membran kesitini simetrik, tüm kesitte aynı gözenek boyu olacak şekilde oluşturduğu bu çalışmada da gözlemlenmiştir.

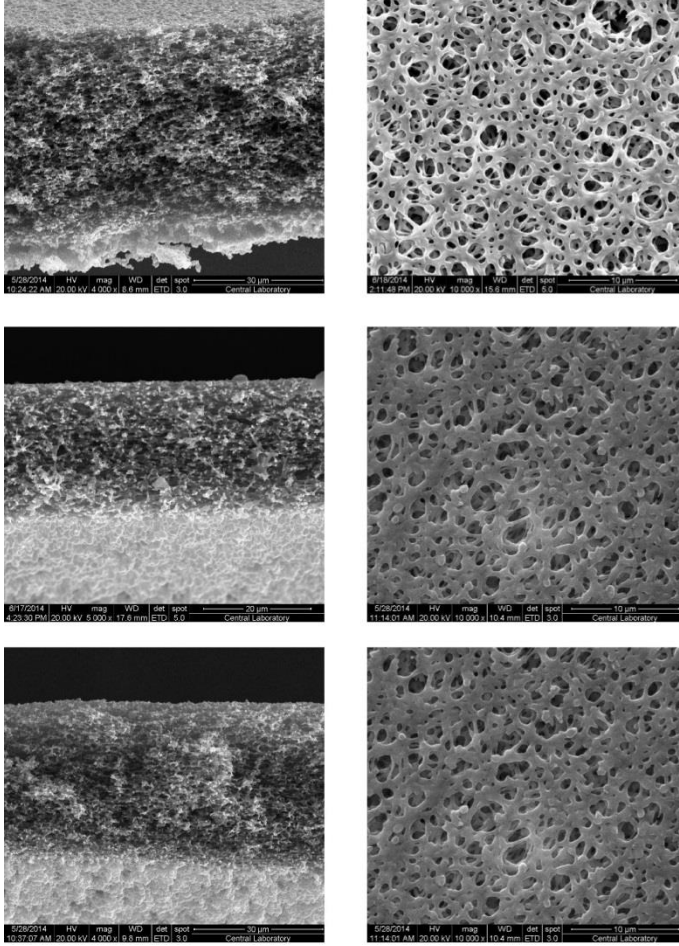
4.2 Simetrik morfolojide oluklu membranların hazırlanması

Oluklu membranların yapımında kullanılmak üzere %10 PES, %60 PEG400, %5 su, %55 NMP reçetesi seçilmiş, bu çözelti ile 5, 10 ve 15 dakika nemli hava ortamı kullanılarak oluklu membranlar hazırlanmıştır (Şekil). Aynı reçete ile üretilen oluksuz membranların kesit ve yüzey görüntüleri de Şekil'te gösterilmektedir.



Şekil 12. %10 PES, %60 PEG400, %5 su, %55 NMP kompozisyonunda polimer çözeltisi kullanılarak elde edilen oluklu membranlar. Aşağıdan yukarıya sırasıyla 5, 10 ve 15 dakika nemli havaya maruz bırakılmıştır. İlk sütun kesit, ikinci sütun oluklu yüzeyin yüksek kısmı, üçüncü sütun oluklu yüzeyin alçak kısmı ve üçüncü sütunun sağ alt köşesindeki küçük resim de oluksuz yüzeyi göstermektedir. Üçüncü sütundaki her iki resmi ölçeği de birbiri için kullanılabilir.

Oluksuz membranlara bakıldığında 5 dakika nemli havaya maruz kalan membran dahil tüm membranlarda simetrik, makroboşluksuz bir yapı elde edilmiştir. Üç membranda da gözenek yapısı ve boyutu benzer olup, gözenek çapı 0.2 ile 2 μm arasındadır.



Şekil13. %10 PES, %60 PEG400, %5 su, %55 NMP kompozisyonunda polimer çözeltisi kullanılarak elde edilen oluksuz membranlar. Aşağıdan yukarıya sırasıyla 5, 10 ve 15 dakika nemli havaya maruz bırakılmıştır. İlk sütun kesit, ikinci sütun yüzey.

Aynı şartlar altında üretilen oluklu membranların oluksuz membranlara kıyasla daha kalın olduğu görülmektedir. Bu literatürde de benzer şekilde desenli filmler elde etmeye çalışan araştırmacılar tarafından da gözlemlenmiştir [14]. Olukların içerisinde polimer çözeltisinin çökerek incilmesi için olukta kalan hacme sıvı dolması gerekmektedir. Bu, olukların üzerinde olduğu kadar kolayca

gerçekleşemediğinden genellikle oluklardaki polimer çözeltisinin kalınlığı daha az azalmaktadır.

İncelenen üç oluklu membran arasında, 5 dakika nemli havaya maruz kalan membranın aynı şartlarda oluksuz olarak üretilen membranın aksine asimetrik ve makroboşluklu bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bu membranda genellikle rastlanmayan bir durum olarak daha küçük gözeneklerin kalıp tarafında (oluklu yüzey) oluştuğu görülmüştür. Bu yüzeydeki gözenek çapı 0.2-1 μm arasında, oluksuz yüzeyde ise 0.5-2.5 μm arasındadır. 10 ve 15 dakika nemli hava sonrasında suyla çöktürülen membranlarda ise gözenek yapısı ve boyutu benzer olup, gözenek çapı 0.3-2.5 μm arasındadır. Bu membranlarda oluklu yüzeydeki çıkıntıların üst tarafında genele göre daha küçük gözenekler, köşelerde ise uzayarak genişlemiş gözenekler görülmektedir. Bu durum başka çalışmalarda da görülmüş olup, genellikle köşelerde etken olan çöktürme ortamında lokal olarak çözücü konsantrasyonunun yüksek olmasına bağlanmaktadır [7, 14-15].

5 dakika nemli havaya maruz kalan oluklu membranda oluk derinliğinin kalıptakini neredeyse tamamen eşlediği, nemli hava süresi arttıkça derinliğin azaldığı görülmektedir. 10 ve 15 dakika nemli havaya maruz kalan membranlarda oluk derinliği 50 μm 'den yaklaşık 25 μm 'ye kadar inmiştir. Oluk eninin ise tüm membranlarda kalıptakinin yaklaşık yarısı (20-25 μm) olduğu görülmektedir.

Üretilen oluklu membranlardan 5 ve 10 dakika nemli havaya maruz kalanların bundan sonraki testlerde kullanılmasına karar verilmiş, bunlarla kıyaslamak amacıyla da 10 dakika nemli havaya maruz bırakılarak üretilen oluksuz membran kullanılmıştır.

4.3 Membranların geçirgenlik ve kirlenme davranışları

Membranların saf su geçirgenliği üç şekilde analiz edilmiştir. Bunlar şöyle açıklanabilir:

- i) Gerçek membran alanı göz önüne alınarak hesaplanan geçirgenlik (*permeance*, $\text{m}^3/\text{h}.\text{m}^2.\text{bar}$): Oluklu membranlarda oluk yüzeyi hesaba katarak membran alanı hesaplanmıştır. Bu durumda P5 ve P10'da sırasıyla %100 ve %53 oranında yüzey alanı artışı bulunmaktadır.
- ii) İzdüşüm membran alanı göz önüne alınarak hesaplanan geçirgenlik (*permeance*, $\text{m}^3/\text{h}.\text{m}^2.\text{bar}$): Oluklu ve oluksuz membranlarda membran alanı aynı alınmış, oluklardan dolayı artan gerçek membran alanı hesaba katılmamıştır.
- iii) Membranın etkin kalınlığı alınarak hesaplanan geçirimlilik (*permeability*, $\text{L}.\text{mm}/\text{h}.\text{m}^2.\text{bar}$): Oluklu membranlarda tekrarlayan membran deseninin hacmini, bu desenin izdüşüm alanına bölerek bir etkin kalınlık hesaplanmış, membranın izdüşüm geçirgenliği bu kalınlıkla çarparak geçirimlilik değeri elde edilmiştir.

Tablo 1. Membranların saf su geçirgenliği ve geçirimliliği

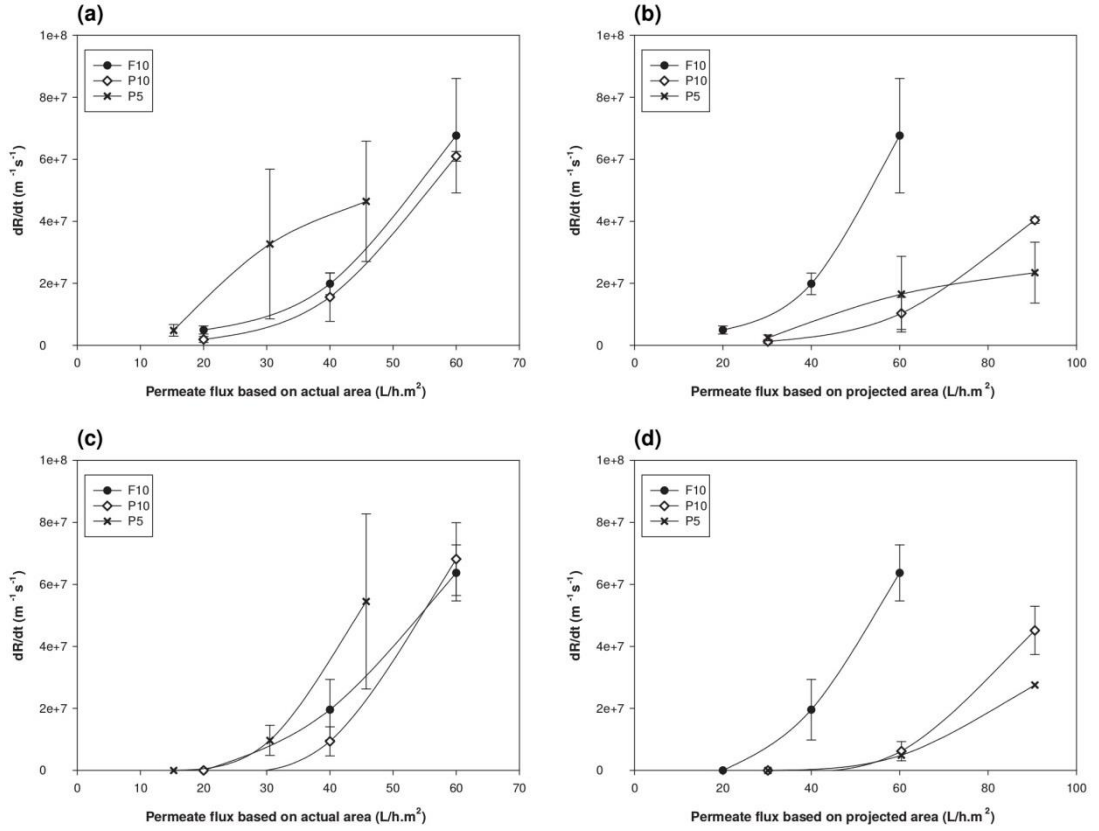
Membran		Saf su geçirgenliği ($\text{m}^3/\text{h}.\text{m}^2.\text{bar}$)		Saf su geçirimliliği ($\text{L}.\text{mm}/\text{h}.\text{m}^2.\text{bar}$)
		Gerçek alan	İzdüşüm alanı	
F10	Oluksuz – 10" nemli hava	-	8.6 ± 3.3	230 ± 89
P10	Oluklu – 10" nemli hava	17.8 ± 2.3	27.2 ± 3.5	1400 ± 180
P5	Oluklu – 5" nemli hava	23.0 ± 9.3	46.0 ± 18.6	-

F10 ve P10 kodlu simetrik membranların kıyaslamasında, membranların kabuk tabakası olmadığı ve dolayısıyla membran kesitindeki tüm gözeneklerin geçirgenliğe katkısı olduğu düşüncesiyle geçirimlilik değerlerinin kıyaslanmasının membranları

değerlendirmek açısından daha doğru olduğu düşünülmektedir. Bu yapıldığında oluklu membranın geçirimsizliğinin oluksuz membrandan daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun bir sebebi bu membranda gözenek boyutunun bir miktar daha yüksek olması olabilir. Ortalamada yaklaşık %25 daha büyük gözenek çapı, 2 kat gözenek hacmine denk gelmektedir. Ayrıca daha büyük gözeneklerin birbiriyle bağlantısının daha yüksek olması da mümkündür. Bunların yanında, oluklu membran yüzeyindeki çıkıntıların üst taraflarında küçük gözenekler, alt köşelerinde genişlemiş gözenekler olduğu düşünülürse etkin membran kalınlığı hesabına katılan bu çıkıntı hacminin membran kesitinin geri kalanına göre akışa karşı daha yüksek direnç gösterdiği ve dolayısıyla daha az kullanıldığı düşünülebilir.

P5 ve P10 kodlu oluklu membranların geçirgenliği hata payları içerisinde birbirine yakındır. Her ne kadar P5 membranı daha küçük gözenekli ve daha kalın olsa da, membran kesitindeki makroboşluklar akış için kısayollar oluşturacağından gözenek boyu ve kalınlığının geçirgenliği azaltan bir etki yapmamış olması beklenebilir.

Membranların kirlenme testleri üç farklı akıda ardarda gerçekleştirilmiş, kirlenme hızının (dR/dt) süzüntü akısına karşı davranışı Şekil 'te gösterilmiştir. Membranların maya hücrelerinin birikebileceği tüm yüzey alanı hesaba katılarak değerlendirilen süzüntü akısına göre oluklu ve oluksuz membranlar karşılaştırıldığında, kirlenme hızlarının deneysel hata içerisinde benzer olduğu görülmektedir. Ancak, pratik olarak düşünüldüğünde oluklu ve oluksuz membranlar aynı boyutta modüllere aynı izdüşüm alanına sahip olacak miktarda konulacaktır. Bu şekilde değerlendirildiğinde, oluklu membranların daha yavaş kirlendiği görülmektedir. Ayrıca, membran yapısının simetrik olduğu durumda, membranın ince kısımları akışa daha az direnç göstereceğinden görece daha çok süzüntü geçirecek ve dolayısıyla membranın tüm yüzeyi kirlenme açısından eşdeğer olmayabilecektir.



Şekil 14. Membranların kirlenme analizi. (a) ve (b): 0.1 m/s, (c) ve (d): 0.2 m/s. (a) ve (c): gerçek membran alanına göre. (b) ve (d): izdüşüm membran alanına göre.

Sonuç olarak membranların yüzey alanının artması ile (P5 membranında %100, P10 membranında %53 artış) kirlenme hızının azaldığı, ancak bunun oluklu yapılarında oluşan türbülansdan daha çok artan yüzey alanından kaynaklandığı söylenebilir.

5. SONUÇ

PES bazlı membranlarda asimetric ve makroboşluklu yapıdan simetrik yapıya geçilmesinde membran çözeltisine zayıf çözücü (PEG) eklenmesi, suyla çöktürme öncesinde su buharı veya NMP-su karışımıyla faz değişimi uygulanmasının yararlı olduğu görülmüştür. Bunların tamamının faz değişimi başladıktan sonra hızını yavaşlattığı dolayısıyla oluşan ikinci faz çekirdeklerinin büyümesine olanak verdiği için bu tip bir yapıya sebep verdiği düşünülmektedir. PEG molekül ağırlığının artırılması ve başlangıç çözeltisine su konması, simetrik yapı için gereken ön çöktürme (nemli hava veya NMP-su banyosu) süresini azaltmıştır.

Oluklu mikrofiltasyon membranları %10 PES, %60 PEG400, %5 su ve %25 NMP içeren çözelti 5, 10 ve 15 dakika nemli havaya maruz bırakılıp ardından suyla tamamen çöktürülerek üretilmiştir. Sırasıyla 5 ve 10 dakika nemli havaya maruz kalan membranlarda %100 ve %53 yüzey alanı artışı olmuştur. 5 dakika nemli havaya maruz kalan membran asimetric, ancak daha küçük gözenekleri oluklu tarafında olacak şekilde oluşmuş, 10 dakika ve üzerinde nemli hava tamamen simetrik yapılarla sonuçlanmıştır.

Membranların kirlenme davranışı aynı izdüşüm alanından geçen akı bazında kıyaslandığında oluksuz membranların daha hızlı kirlendiği, oluklu membranların kıvrımlı yüzey alanı baz alındığında ise kirlenme hızının oluklu ve oluksuz membranlarda benzer olduğu görülmüştür. Bu, kirlenme davranışındaki iyileşmenin oluklu yapıların yarattığı türbülansın ziyade artan yüzey alanından kaynaklandığı anlamına gelmektedir. Uygulanan çapraz akış hızının artırılması türbülans oluşumuna da imkan verebilecektir.

Bunun yanında membranların kirlenme davranışının daha iyi anlaşılması için kirlenme sonrası yüzey görüntüleme ve farklı besleme çözelti, özellikle de gerçek beslemeler (ör. aktif çamur, filtrelenmemiş bira, vb.) ile filtasyonların yapılması konusunda çalışmalar devam etmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Baker, R.W., Membrane Technology and Applications, 2. Basım, John Wiley and Sons, U.K., pp: 133-139.
2. Strathmann, H., Kock, K., The formation mechanism of phase inversion membranes, Desalination, 21, 241-255, (1977).
3. Kimmerle, K., Strathmann, H., Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes, Desalination, 79, 283-302, (1990).
4. Machado, P.S.T., Habert, A.C. and Borges, C.P., Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: Flat and hollow fiber polysulfone membranes, Journal of Membrane Science, 155, 171-183, (1999).
4. Susanto, H., Ulbricht, M., Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, Journal of Membrane Science, 327, 125-135, (2009).
5. Wienk, I.M., Boom, R.M., Beerlage, M.A.M., Bulte, A.M.W., Smolders, C.A., Strathmann, H., Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers, Journal of Membrane Science, 113(2), 361-371, (1996).
6. Scott, K., Mahmood, A.J., Jachuck, R.J., Hu, B., Intensified membrane filtration with corrugated membranes, Journal of Membrane Science, 173 (1), 1-16, (2000).
7. Vogelaar, L. Lammertink, R., Barsema, J., Nijdam, W., Bolhuis-Versteeg, L., Van Rijn, C., Wessling, M., Phase separation micromolding: A new generic approach for microstructuring various materials, Small 1 (6) 645-655 (2005).
8. Won, Y.-J. , Lee, J., Choi, D.-C., Chae, H., Kim, I., Lee, C.-H. , Kim, I.-C., Preparation and application of patterned membranes for wastewater treatment, Environmental Science and Technology 46 (20) 11021- 11027, (2012).
9. Won, Y. J., Choi, D.-C., Jang, J., Lee, J.-W., Chae, H., Kim, I., Ahn, K., Lee, C.-H., Kim, I.-C., Factors affecting pattern fidelity and performance of a patterned membrane, Journal of Membrane Science 462 1-8(2014).
10. Maruf, S., Rickman, M., Wang, L., Mersch IV, J., Greenberg, A., Pellegrino, J., Ding, Y., Influence of sub-micron surface patterns on the deposition of model proteins during active filtration, Journal of Membrane Science, 444, 420-428 (2013).

11. Maruf, S., Wang, L., Greenberg, A., Pellegrino, J., Ding, Y., Use of anisotropic surface patterns to mitigate colloidal deposition on ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 428, 598-607 (2013).
12. Maruf, S., Greenberg, A., Pellegrino, J., Ding, Y., Critical flux of surface-patterned ultrafiltration membranes during cross-flow filtration of colloidal particles, *Journal of Membrane Science* 471, 65-71 (2014).
13. Susanto, H., Stahra, N. , Ulbricht, M., High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high ux and stable hydrophilic property, *Journal of Membrane Science* 342 (1-2) 153-164 (2009).
14. Bikel, M., Punt, I., Lammertink, R., Wessling, M., Shrinkage effects during polymer phase separation on microfabricated molds, *Journal of Membrane Science* 347 (1-2) 141-149 (2010).
15. Çulfaz, P.Z., Rolevink, E., van Rijn, C., Lammertink, R., Wessling, M., Microstructured hollow fibers for ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* 347 (1-2) 32-41 (2010).