





Arayüzey Polimerizasyonu Metodu ile İnce Boşluklu Nanofiltrasyon (NF) Membran Üretimi ve Performans Değerlendirmesi


*¹ Esra Ateş-Genceli, ²Gülsüm Melike Ürper-Bayram, ³Reyhan Şengür-Taşdemir,
⁴Türker Türken, ve ⁵İsmail Koyuncu

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, İstanbul, Türkiye,
Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik
Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, gencelies@itu.edu.tr, 

² Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik
Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, melikeurper@gmail.com, 

³Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik
Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, reyhansengur@gmail.com, 

⁴Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik
Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, turken@itu.edu.tr, 

⁵İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, İstanbul, Türkiye,
Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik
Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, koyuncu@itu.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 05.08.2020

Kabul Tarihi: 19.10.2020

Öz

İnce boşluklu (hollow fiber (HF)) ultrafiltrasyon (UF) membranların dış yüzeyi, arayüzey polimerizasyon metodu ile ince film kaplanarak, nanofiltrasyon (NF) membranlar üretilmiştir. Farklı monomerlerin ve bekletme sürelerinin membran performansı üzerindeki etkilerinin belirlenebilmesi için üretimde iki farklı monomer, (m-fenilen diamin (MPD) ve piperazin (PIP)) kullanılmış ve açıl klorid monomeri için (trimezoil klorid (TMC)) farklı temas süreleri (2 dk, 1 dk ve 30 sn) uygulanmıştır. Üretilen membranların karakteristiği ve performansları SEM görüntüleri, saf su geçirgenlikleri, temas açısı, yüzey pürüzlülüğü, tuz tutunumu (MgSO₄ ve NaCl) ve akı verileri incelenerek değerlendirilmiştir. Membranların SEM görüntüleri, tüm üretim koşullarında ince film tabakasının oluştuğunu göstermiştir. Yüzey pürüzlülüğü üzerinde MPD monomerinin, PIP monomerine göre daha etkili olduğu belirlenmiştir. En iyi geçirgenlik değeri TMC için uygulanan bekletme sürelerine bağlı olarak farklılık (PIP için TMC (2 dk), MPD için TMC (1 dk)) göstermiştir. Farklı amin monomerler kullanılarak üretilen membranlar dört farklı basınç altında (3, 6, 9, 12 bar) işletilmiştir. PIP monomeri ile üretilen membranlarda daha yüksek tuz akıları ve giderim verimleri elde edilmiştir. % 50 ve üzerinde MgSO₄ giderimi, % 2 PIP, % 0.13 TMC (2 dk ve 1 dk), ve % 2 MPD, % 0.13 TMC (2 dk ve 30 sn) olan membranlarda izlenmiştir. NaCl gideriminde ise en yüksek verim (% 39.6), % 2 MPD, % 0.13 TMC (30 sn) ile üretilen membranlarda elde edilmiştir. Bulgulara göre giderilecek tuz cinsine bağlı olarak uygulanacak NF membranın farklılık gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler:İnce Boşluklu Membran, Nanofiltrasyon Membran Üretimi, Arayüzey Polimerizasyonu, Poliamid, Su Arıtma

Fabrication of Hollow Fiber Nanofiltration Membrane by Interfacial Polymerization Method and Performance Evaluation

*¹ Esra Ateş-Genceli, ²Gülsüm Melike Ürper-Bayram, ³Reyhan Şengür-Taşdemir,
⁴Türker Türken, ve ⁵İsmail Koyuncu

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, İstanbul, Türkiye,
Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik
Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, gencelies@itu.edu.tr

Sorumlu Yazar: İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, İstanbul, Türkiye, Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, gencelies@itu.edu.tr

² Prof. Dr. Dincer Topacik Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, melikeurper@gmail.com

³ Prof. Dr. Dincer Topacik Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, reyhansengur@gmail.com

⁴ Prof. Dr. Dincer Topacik Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, turken@itu.edu.tr

⁵ İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, İstanbul, Türkiye,

Prof. Dr. Dincer Topacik Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye, koyuncu@itu.edu.tr

Abstract

The outer surfaces of the hollow fiber (HF) ultrafiltration (UF) membranes were coated by the interface polymerization method and nanofiltration (NF) membranes were produced. For the determination of different monomers and contact time effects on the membrane performance, two different monomers, (m-phenylene diamine (MPD) and piperazine (PIP)) and different contact time (2 min, 1 min and 30 sec) to the acyl chloride monomer (trimezoyl chloride (TMC)) were applied in the fabrication of membrane. The characterization and performance evaluation of the produced membranes were investigated with SEM images, pure water permeability, contact angle, surface roughness, salt retention (MgSO₄ and NaCl) and flux data. SEM images of the membranes showed that a thin film layer formed in all production conditions. It was determined that MPD monomer is more effective than PIP monomer on surface roughness. The best permeability value showed variation depending on the applied contact time for TMC. Produced membranes by using different amine monomers were operated under four different pressures (3, 6, 9, 12 bar). Higher salt fluxes and removal efficiencies for MgSO₄ were obtained in membranes produced with PIP. 50% and above of MgSO₄ removal was observed in membranes with 2% PIP, 0.13% TMC (2 min and 1 min), and 2% MPD, 0.13% TMC (2 min and 30 sec). The highest NaCl removal efficiency (39.6%) was obtained in membranes produced with 2% MPD, 0.13% TMC (30 sec). According to the findings, it was concluded that the NF membrane to be applied differs depending on the type of salt to be removed.

Keywords: Hollow Fiber Membrane, Fabrication of Nanofiltration Membrane, Interfacial Polymerization, Polyamide, Water Treatment.

1. GİRİŞ

Membran teknolojileri üzerinde yapılan araştırmalar ve gelişmeler, membran sistemlerinin evsel ve endüstriyel atıkların arıtımında her geçen gün daha fazla yer almasını sağlamaktadır. Bu prosesler içerisinde yer alan nanofiltrasyon (NF) membranlar çoğunlukla sertlik giderme, içme suyu arıtımı, evsel ve endüstriyel atık suların ıslahı, gıda-kimya vb. endüstrilerde ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. NF prosesinin ayırma karakteristiği, ters ozmoz (TO) ve ultrafiltrasyon (UF) proseslerinin arasında tanımlanmaktadır. Ayırma mekanizmaları, hem sterik (eleme) etkileri hem de elektrik (donnan) etkileri içerir. NF membranların bu özellikleri su ve atıksulardan küçük organik moleküllerin (nötr veya yüklü) ve tuzların ayrıştırılmasında etkili olmasını sağlamaktadır [1].

NF membranların üretiminde daldırma (dip-coating), sprey kaplama (spray coating), döndürmeli kaplama (spin coating) gibi kaplama metodlarının yanı sıra; arayüzey, plazma, yerinde (in-situ), çapraz bağlama vb. gibi karışık polimerizasyon ya da aynı anda membran çekme (co-extrusion) yöntemleri kullanılmaktadır [2]. Üretilen NF membranlar genellikle iki grupta incelenmektedir. Bunlardan ilki asimetrik yapı, oldukça ince seçici tabakaya sahip ve aynı polimer kullanılarak faz ayırma

metoduyla üretilen membranlar, ikincisi ise farklı polimerlerin kullanılmasıyla üretilen, bir veya daha fazla geçirgen tabakaya sahip olan ince film kompozitlerdir. İnce film kompozit (İFK) membranların üretiminde genellikle arayüzey polimerizasyonu tercih edilmektedir.

Bugünkü kompozit membranların üretim esası 1965 yılında Morgan tarafından bir malzeme üzerine ince bir polimerik tabakanın arayüz polimerizasyonu uygulanarak kaplanması ile başlamıştır. Arayüzey polimerizasyonu ile üretilen kompozit membranların performanslarını iyileştirmek için çalışmalar günümüze kadar devam etmiştir [3]. Ancak Morgan tarafından yapılan ilk çalışmalar gerçek anlamda, 1970'li yılların sonlarına doğru, Cadotte vd.'lerinin piperazin ve trimesoil klorür / izoftaloil klorür karışımı kullanılarak yapmış olduğu bir dizi araştırma sonucu arayüzler arasında çapraz bağların olduğu kompozit membranlarda yüksek akının elde edilmesi ile endüstriyel imalat sahasında kendine bir yer bulmuştur [4, 5].

Genel olarak, polimerizasyon reaksiyonu, birbirinde çözünmeyen iki sıvının ara yüzeyinde gerçekleşir. Şekil 1'de, genel anlamda arayüzey polimerizasyonu tekniği kullanılarak İFK membranların üretiminin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 1. İFK membranların üretiminde kullanılan arayüzey polimerizasyonu metodu akım şeması.

Literatürde İFK membranların hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili çok çeşitli araştırmalar ve genel bilgiler mevcuttur. İFK membranların geliştirilmesindeki araştırmalar, geçirgenlik/seçicilik, klor toleransı, kirlenme direnci vb. gibi konularda membran performansını iyileştirme amacıyla arayüzey polimerizasyonu üzerinde yapılan çalışmalar [6-8].

Günümüzde, mikro gözenekli UF membran üzerine yapılan çok ince bir aromatik poliamid (PA) tabaka kaplaması ile üretilen İFK membranlar su ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Arayüzey polimerizasyonu ile üretilen bu membranların üretim esası, oldukça reaktif iki monomerin (su içerisinde çözünen diamine ve solvent içerisinde çözünen asit klorür) destek tabakası olarak kullanılan membran yüzeyi üzerinde, ultra ince bir film tabakası oluşturmasına dayanmaktadır. Bu yaklaşım ile su geçirgenliği ve seçiciliği daha iyi olan bir membran elde edilmektedir [9]. Kompozit membranların özelliklerini iyileştirmek için üretimde etkili olan birçok parametrenin değişimi incelenmiştir [10-13]. Bunlar arasında amin ve asit klorürün reaktiflikleri, aminin suya dağılım katsayısı, organik çözücü, reaktanların konsantrasyonu, polimer film oluşum mertebesi, asit klorür hidroliz derecesi, polimer film geçirgenliği, arayüz gerilimi, asit akseptör tipi ve süfaktant tipi sayılabilir [14].

İFK membranlar için genellikle reaktif monomerler olarak; mfenilendiamin (MPD), p-fenilendiamin (PPD) ve piperazin (PIP) gibi alifatik/aromatik diaminler ile trimesol klorid (TMC), izofitalol klorid (IPC) ve 5-izosiyanotizoisofitalol klorid (ICIC) gibi açıl klorid monomerleri kullanılmaktadır [9]. Tüm bu monomerler içinde çalışmalarda en çok kullanılanları MPD ve TMC'dir [15].

Farklı monomerlerin ve konsantrasyonlarının etkilerini anlamak için, yapılan çalışmalarda ince film yapı ve morfolojisinin, monomer konsantrasyonundan etkilendiği anlaşılmıştır. Düşük monomer konsantrasyonu uygulanması durumunda polimerizasyon süresi artmaktadır. Halbuki poliamid yüzeyinin 'ince ve gevşek' yapıda olması istenmektedir. Minhas ve diğerleri, farklı monomer (etilen diamin (EDA) ve terafitalol klorid (TPC)) ve monomer konsantrasyonlarında (% 0.25-2.5 aralığında) sıcaklığa bağlı olarak temas süresindeki değişimi incelemiştir [16]. Belirli bir monomer konsantrasyondan sonra (% 1,5) $MgCl_2$ giderim veriminin sabit kaldığı ve su akı sonuçları ile $MgCl_2$ giderim sonuçlarının benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Monomer içerisinde bekletme süresi arttığı zaman monomer, membran yüzeyine homojen olarak dağılmaktadır. Arayüzey polimerizasyonu esnasında, organik fazda asit klorür monomerleri, diaminlerden daha fazla önem arz etmektedir.

Arayüzey polimerizasyonunda kullanılan açıl klorür monomerinin (bifenil tetra açıl klorid (BTEC)), MPD monomeri ile reaksiyonu sonucu en yüksek $54.2 \text{ l/m}^2 \cdot \text{sa}'lık$ akı değerine ulaşıldığı ve bu akının membran seçiciliğini düşürmediği belirlenmiştir [17]. Organik solvent de arayüzey polimerizasyonu yönteminde önemli bir değişkendir. Hegzan, uzun süredir birçok çalışmada organik solvent olarak kullanılmaktadır. DMF, propanol ve benzerlerinin ilavesi de su ve organik solventin karışmasında, amin monomerinin difüzyon hızı kadar etkili olmaktadır. Yüksek difüzyon hızı ve monomerlerin organik fazlarda çözünürlüğü, asit klorür monomerleriyle reakte olan monomer miktarı ve daha fazla taşıyıcı amin grubuna sahip poliamid katman üretimi ile ilişkili olabilmektedir. 3,3',5,5'-bifenil tetraaçıl klorid (mm BTEC) monomeri ve piperazin (PIP) kullanılarak organik solventteki PIP çözünürlüğünü artırmak için organik solvent değiştirilmiş ve kullanılan solvente bağlı olarak PIP'in difüzyon derecesi; toluen > izopropilbenzen > sikloheksan > ISOPA şeklinde belirlenmiştir [18]. PIP difüzyon ve çözünürlüğü, İFK membranlarda film yapısı, morfolojisi ve kalınlığını etkilemektedir.

Literatürde, arayüzey polimerizasyonu tekniğinin uygulandığı ince boşluklu membranlar ile ilgili çalışmalar kısıtlıdır. Plaka, çerçeve veya spiral sargılı membran konfigürasyonların aksine, kompozit ince boşluklu membranların geometrik arayüzey polimerizasyonu, ısı ve işletme esnasında uygulanan çözelti akışının farklılıklarından dolayı HF NF membranlar ile ilgili gelişmeler yavaş ilerlemektedir. Son yıllarda, HF üzerinde hatasız bir PA tabaka oluşturmak amacıyla arayüzey polimerizasyonu prosedürünün modifikasyonuna yönelik araştırmalar yapılmaktadır. İnce boşluklu membranların dış yüzeyi üzerine mükemmel bir PA film oluşturmanın komşu membranların birbirine yapışma olasılığı nedeniyle iç yüzeylerde oluşturulan ince film kaplamadan çok daha zor olacağı kabul edilmektedir. Bu nedenle, ince boşluklu membranların iç yüzeyine arayüzey polimerizasyonu ile PA tabakasının kaplanması daha kolaydır ve bu konuda yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir [19-22].

2007 yılında Yang ve diğerleri ince boşluklu membranların iç yüzeyini PA tabaka ile kaplarken fazla PIP çözeltisini yüzeyden uzaklaştırmak için azot gazı uygulamıştır [21]. Bu uygulama aktif PA tabaka ile destek tabakası arasında iyi bir uyum göstermiş ve daha kararlı, uzun süre çalıştırılabilir özellikte İFK membranlar üretilmiştir. Yang ve diğerlerinin araştırmasından iki yıl önce Verissimo ve diğerleri, ince boşluklu fiberlerin iç yüzeyinde ultra ince polimerik bir tabaka oluşturmak için sulu N, N'-diaminopiperazine (DAP) çözeltisi ve organik trimesoylchloride (TMC) çözeltisinin

uygulanabilirliğini göstermiştir [23]. İnce boşluklu fiber membranların iç yüzeylerinde oluşturulan PA ince tabaka ile ilgili çalışmalara nazaran ince boşluklu fiberlerin dış yüzeylerinde PA ince film tabakası oluşturulması ile ilgili sınırlı çalışma bulunmaktadır. Bu konu ile ilgili bilgiler daha çok patent çalışmalarında bulunabilmektedir [24, 25]. Mikro gözenekli ince boşluklu fiberlerin dış yüzeyinde düzgün bir polimerik ultra ince tabaka oluşturmak çok zordur. İnce film kaplanmış dış yüzeyin sıyırma esnasında zarar görmemesi için bir organik çözücünden geçirilmesi ve ısı işlem uygulanması gerektiği belirtilmektedir [25].

Arayüzey polimerizasyonu ile üretilen İFK NF membranların performansını arttırmak için araştırmalar devam etmektedir. Bu çalışmada, sınırlı araştırmaların bulunduğu ince boşluklu membranların dış yüzeyleri arayüzey polimerizasyonu ile kaplanarak İFK HF membranlar üretilmiştir. Destek tabakası olarak HF UF membranların dış yüzeyleri, iki farklı monomer (MPD ve PIP) kullanılarak ve açıl monomer (TMC) için farklı temas süreleri uygulanarak kaplanmıştır. Üretilen membranların karakteristiği ve performansları, SEM görüntüleri, saf su geçirgenlikleri, temas açısı, yüzey pürüzlülüğü, tuz tutunumu ve akı verileri incelenerek değerlendirilmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 İnce Boşluklu Nanofiltrasyon Membranların Üretiminde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Membran üretiminde kullanılan polisülfon (PSf, Ultrason S6010) BASF şirketinden temin edilmiştir. Polivinilpirolidon (PVP: 360 kDa), N-metil-2-pirolidone (NMP), amin monomerler (susuz piperazine (PIP, $\geq 99.0\%$), m-fenilendiamin (MPD)) ve açıl monomer (trimesol klorid (1,3,5-benzotrikarbonil triklorid, TMC), 98%) Sigma Aldrich firmasından, $MgSO_4$ ve NaCl ise Merck firmasından temin edilmiştir. Bütün deneylerde çift distile su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Tablo 1'de özetlenmiştir.

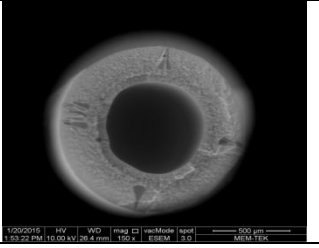
Tablo 1. İnce boşluklu NF membranların üretimi ve karakterizasyonunda kullanılan kimyasallar

Malzemeler	Sembölü	Marka
Polisülfon	10 kDa PS	BASF Ultrason S
Polivinilpirolidon,	360 kDa PVP	Sigma- Aldrich
N-Metil-2-pirolidon	NMP	Sigma-Aldrich
Piperazine	PIP	Sigma-Aldrich
m-fenilen diamin	MPD	Sigma-Aldrich
Trimesol klorid	TMC	Sigma-Aldrich
Magnezyum sülfat	$MgSO_4$	Merck
Sodium chloride	NaCl	Merck
Sodyum hipoklorit	NaOCl	Tekkim

2.2. İnce Boşluklu Nanofiltrasyon Membranların Üretimi

İnce boşluklu NF membranların üretiminde destek tabakası olarak kullanılan UF HF membranları faz dönüşümü metodu kullanılarak üretilmiştir. Üretimde kullanılan membran dökme çözeltisi hazırlanırken öncelikle Polisülfon (PS) 100 °C'lik etüvde 2 saat boyunca kurutulmuş ve kurutulan PS ve gözenek oluşturucu Polivinilpirolidon (PVP 360), solvent (NMP) içerisine eklenerek homojen hale gelene kadar mekanik olarak karıştırılmıştır. Membran dökümüne başlamadan önce membran dökme çözeltisi içinde varsa kalan hava kabarcıklarını giderme amacı ile vakum uygulanmıştır. Membran dökümünde hava boşluğu mesafesi 0 cm, koagülasyon banyosu sıcaklığı ise 45 °C olarak uygulanmıştır [26, 27]. Üretilen membranlar, 1 gece boyunca saf su içerisinde bekletilmiş ve bunu takiben performans iyileştirme amacı ile 4000 ppm'lik NaOCl çözeltisi içerisinde iki gün süresince bekletilmiştir. Performans iyileştirilmesindeki amaç ise membran üretimi esnasında koagülasyon banyosunda membran matrisi içerisinde kalan PVP'nin membrandan uzaklaştırılmasıdır. Destek tabakası olarak üretilen membranların özellikleri Tablo 2' de verilmektedir.

Tablo 2. Destek tabakası olarak üretilen membranların özellikleri

45 °C, 0 cm hava boşluğu, % 16 PS, % 10 PVP 360 ve % 74 NMP	
SEM	
Dış çap (mm)=1.18	
İç çap (mm)=0.68	
Etkin membran kalınlığı (mm)=0.25	
Yüzey pürüzlülüğü (rms)	0.202 ± 0.136
Temas açısı (°)	75.52 ± 5.67
Young modülü (MPa)	14.27 ± 3.77

Destek tabakası olarak HF UF membranlar kullanılarak arayüzey polimerizasyonu metodu ile İFK membranlar üretilmiştir. Uygulanan bu yöntemde membran performansı üzerinde monomer etkisini belirlemek amacı ile iki farklı monomer kullanılarak kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Monomerlerden biri amin monomeri, diğeri ise açıl klorid monomeridir. Amin monomer olarak m- fenilen diamin (MPD) ve piperazin (PIP), açıl klorid monomeri olarak ise trimezoil klorid (TMC) monomerleri kullanılmıştır. Amin monomeri saf su ile % 2 (w/v) lik konsantrasyonda hazırlanmıştır ve bu çözelti içerisine daldırılan membranlar 2.5 dakika çözelti içerisinde bekletilmiştir. Uygulanan amin monomerin arayüzey polimerizasyonu yöntemindeki işlevi, HF UF membranların gözeneklerini doldurmaktır. Yüzeyde fazla kalan amin monomerinin membran yüzeyinden sıyırma işlemi ile uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada siklohegzan içerisine daldırma ile kurutma işlemleri

sonrasında membranlar açıl klorid monomeri içerisine daldırılmıştır. Açıl klorid monomeri % 0.13 (v/v) konsantrasyonunda siklohegzan içerisinde hazırlanmıştır. Açıl klorid monomerin kullanılmasından sonra etüvde 70 °C de 15 dakika bekletildikten sonra membranlar kullanılabileceği kadar +4 °C'de çift distile su içerisinde bekletilmiştir. Nihai olarak distile su içerisinde alınan membranların karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

2.3 NF Membran Modüllerinin Hazırlanması

Üretilen membranların saf su geçirgenlikleri ve tuz tutunum analizleri için performans iyileştirmesi gerçekleştirilen HF membranlar kullanılarak laboratuvar ölçekli membran modülleri (Şekil 2) hazırlanmıştır. HF NF membranların üretiminde arayüzey polimerizasyonu, membranların dış yüzeyine uygulanmış olup membran modülleri dıştan içe çalışacak şekilde hazırlanarak yüksek basınca dayanımını sağlamak için epoksi ile yapıştırılmıştır. Her modül hazırlandıktan sonra modül alanı hesaplanmış ve bu alanlar geçirgenlik ve akı hesaplamaları yapılırken kullanılmıştır. Membran modüller dik akış (dead end) olacak şekilde çalıştırılmıştır. Hazırlanan membran modülleri kullanılarak üç farklı işletme basıncında saf su akıları belirlenmiştir. Akı hesabı için denklem 1 kullanılmıştır.



Şekil 2. Laboratuvar ölçekli membran modülü.

$$J = \frac{V}{A \cdot T} \quad (1)$$

J = akı (L/m².saat),
V = süzüntü hacmi (L),
A = alan (m²),
T = zaman (saat).

2.4 Membranların Yüzey Karakterizasyonuna Ait Testler

Üretilen İFK HF membranların yüzey morfolojileri, FEI Quanta FEG 200 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir. Membranlara ait yüzey pürüzlülük değerleri Zygo marka optik profilometre ile belirlenmiştir. Her membran için üç farklı bölgeden örnek alınarak, yüzey pürüzlülük değerleri kaydedilmiş ve elde edilen verilerinin ortalaması alınarak yüzey pürüzlülüğü değerlendirilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri, Anton PAAR SurPASS elektrokinetik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri ile membranların, farklı pH değerlerinde yüzey yüklerinde oluşan değişimler izlenmiştir. Üretilen İFK HF membranların hidrofilik özelliğini belirleyebilmek için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümlerinde Attension T200 Theta marka cihaz kullanılmıştır. Her bir numuneden en az beş farklı örnek alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Yapılan ölçümlerin ortalamaları alınarak temas açısı belirlenmiştir.

2.5 Membran Performanslarının Belirlenmesi

Üretilen HF NF membranların saf su geçirgenlik değerlerinin belirlenmesi için basınçlı filtrasyon hücresi (Sterlitech) kullanılmıştır. Geçirgenlik deneylerinden önce üretilen membranlara saf su ile 3 barda 30 dk boyunca sıkıştırma işlemi uygulanmıştır. Uygulanan sıkıştırma işleminin amacı membran akısının, membran matrisi içerisinde kalabilecek herhangi bir PVP ya da solventten etkilenmesinin önlenmesidir. Sıkıştırma sonrası 3 farklı basınçta saf su akıları denklem 1'e göre hesaplanmıştır. Elde edilen üç farklı akı değeri kullanılarak grafik çizilmiş ve grafiğin eğiminden geçirgenlik değerleri belirlenmiştir.

NF seviyesinde üretilmiş membranların iyon tutunum verimlerini hesaplamak için 4 farklı basınçta (3, 6, 9, 12 bar) denemeler yapılmıştır. Tuz çözeltisi olarak 1000 ppm'lik MgSO₄ ve NaCl çözeltileri kullanılmıştır. Farklı basınçlarda tuz çözeltilerine ait tuz geçirgenlik değerleri denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır. İyon giderim verimleri için süzüntü ve besleme çözeltilerinde iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. İyon giderim verimleri ise denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} \quad (2)$$

formülde yer alan;

R: iyon tutunumu (%),
C_p: süzüntünün iletkenlik değeri (µs/cm),
C_f: beslemenin iletkenlik değerini (µs/cm) göstermektedir.

2.6 Membranların Mekanik Dayanımının Belirlenmesi

HF NF membranların mekanik dayanımlarının belirlenmesi için SII DMS 6100 exstar dinamik mekanik analiz cihazı kullanılmıştır. Yaklaşık 15 mm kesilen membran örnekleri cihaza yerleştirilmiş ve hareket etmeyecek şekilde sıkıştırılmıştır. Membran çapı programa girildikten sonra 150N kuvvet uygulanarak membran kopana kadar her 3 sn'de bir ölçüm alınmıştır. Her membran örneği için 3 farklı noktadan numune alınarak ölçümler tekrarlanmış ve bunların ortalamaları alınarak mekanik dayanım belirlenmiştir. Kopma mukavemeti, uzama katsayısı ve Young modülü (3, 4, 5) aşağıda verilen denklemlere göre hesaplanmıştır [28].

$$\text{Kopma mukavemeti} = F \cdot A_0 \quad (3)$$

$$\text{Uzama katsayısı} = \Delta L / L_0 \quad (4)$$

$$\text{Young Modülü (E)} = \frac{\text{Kopma Mukavemeti}}{\text{Uzama Katsayısı}} \quad (5)$$

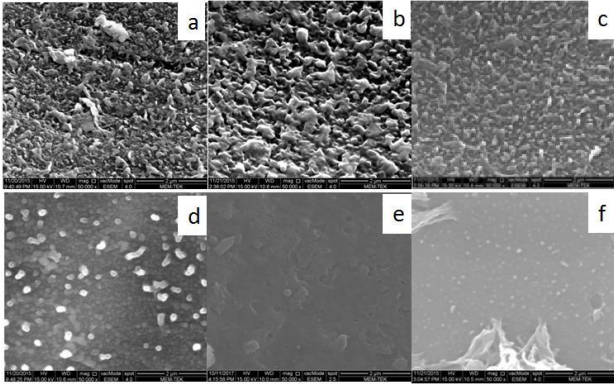
F: örneğe uygulanan kuvvet (N);
A₀ : uzamadan önce örneğin kesit alanı;

ΔL : uygulanan maksimum kuvvetteki yer değiştirme miktarı (mm);
 L_0 : başlangıç anındaki numunenin uzunluğu

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Üretilen HF NF membranlarına ait SEM görüntüleri Şekil 3'de verilmektedir. SEM görüntülerinde arayüzey polimerizasyonu tüm membranlarda poliamid tabakasının oluştuğu görülmektedir. Şekil 1- a, b ve c'de amin monomer olarak MPD'nin kullanıldığı membranların SEM görüntüleri yer almaktadır. Bu membranlarda MPD monomeri kullanıldığı için kulakçıklı yapılar daha belirgin olarak görülmektedir [19, 29]. Şekil 1-d, e ve f'de ise amin monomeri olarak PIP'in kullanıldığı membranlara ait SEM görüntüleri yer almaktadır. PIP monomeri kullanılan membranların yüzeyi ise tipik görünüm olan bir sırt ve vadi yüzey morfolojisine sahiptir [30, 31]. Tüm NF membranlarında globüller oluşmuş ve TMC reaksiyon süresinin artması ile yüzeyde globüllerin yoğunluğunun arttığı izlenmiştir [32-34].

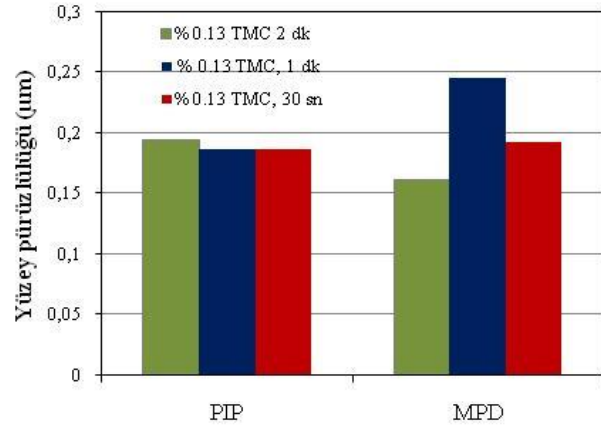


Şekil 3: İnce boşluklu NF membranların yüzeylerine ait SEM görüntüleri a) % 2 MPD, 0.13 TMC, 2 dk, b) % 2 MPD, 0.13 TMC, 1 dk, c) % 2 MPD, 0.13 TMC, 30 sn, d) % 2 PIP, 0.13 TMC, 2 dk, e) % 2 PIP, 0.13 TMC, 1 dk, f) % 2 PIP, 0.13 TMC, 30 sn.

3.2 Yüzey Pürüzlülüğü

Optik profilometre ile ölçülen pürüzlülük değerleri Şekil 4'de verilmiştir. PIP monomeri ile üretilen NF membranlarda, TMC bekletme süresinin etkili olmadığı gözlenmiştir ve genel olarak pürüzlülük değeri 0.18 Rms olarak ölçülmüştür. MPD monomerinin kullanılması durumunda ise en yüksek yüzey pürüzlülüğü değeri 0.24 Rms ile 1 dk'lık TMC bekletme süresine sahip membranlarda ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülüğü ile yüzey

hidrofilikliği birbirinden etkilenmektedir. Çünkü hidrofiliklik sadece kimyasal kompozisyonla değil yüzey yapısıyla da ilgilidir [17, 23]. Yüzey pürüzlülüğü değeri



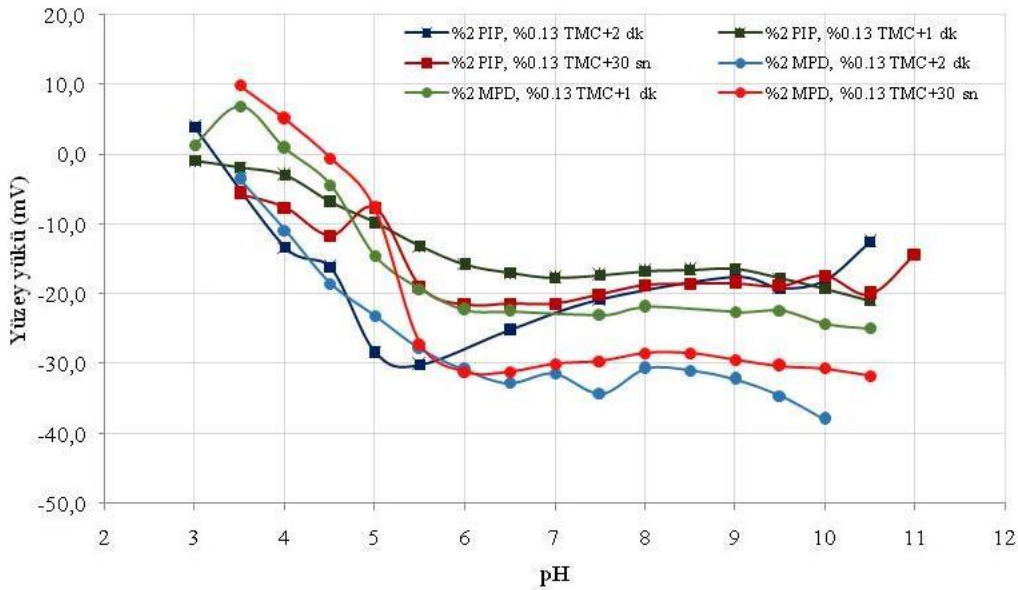
Monomer çeşidi (%2 amin monomer)

Şekil 4: İnce boşluklu NF membranlarına ait yüzey pürüzlülüğü değerleri.

de membranlarda tıkanma eğilimlerini açıklamak açısından yüzey yükü ve membranların hidrofilik özelliği ile birlikte değerlendirilen parametrelerden biridir. Pürüzsüz membranların daha az koloidal tıkanmayla karşı karşıya kalacağı aşikardır. Yüksek su geçirgenliğine sahip membranlarda, daha düşük yüzey pürüzlülüğü ölçülmüştür [23]. Bu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. PIP monomeri ile üretilen membranlarda daha düşük hidrofilik değerler ölçülmüş ve daha düşük yüzey pürüzlülüğü tesbit edilmiştir. Bu membranlarda daha yüksek akı ve $MgSO_4$ giderimi elde edilmiştir.

3.3 Yüzey Yükü

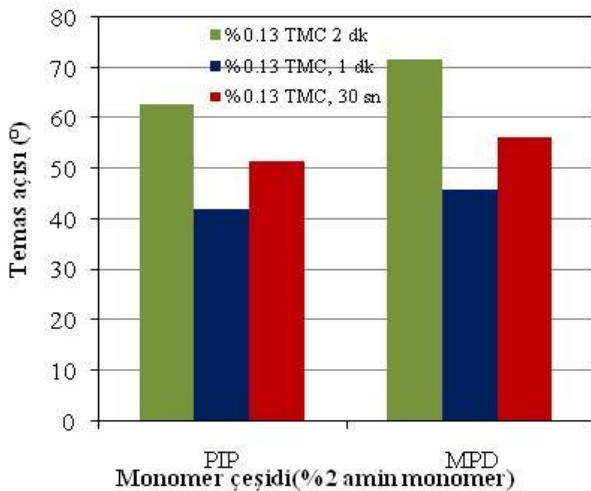
Membranların yüzey yükü değerleri farklı pH (pH 3-11) aralığında tüm membranlar için ölçülmüş ve Şekil 5'de verilmiştir. NF membranların genel olarak artan pH ile yüzeyleri daha negatif hale gelmiştir. MPD monomeri ile yapılan NF membranların PIP monomeri ile yapılan NF membranlarından daha negatif yüzey yüküne sahip olmasının nedeni yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların etkisinden dolayıdır. Arayüzey polimerizasyonundan sonra reaksiyona girmemiş gruplar; amin ve TMC molekülünde yer alan açıl klorürün hidrolizi ile oluşan karboksilik asit gruplarının membran yüzeyinde görünmesi beklenir [35]. Pozitif yük, amin fonksiyonel gruplarının ($-NH_2 \rightarrow -NH_3^+$) protonasyonundan ve negatif yük, karboksil ($-COOH \rightarrow -COO^-$) gruplarının protondan arındırılmasının sonucudur. Kompozit membranda var olan karboksilik asit, amin ile daha fazla reaksiyona girerek yüzey yükünü azaltmaktadır [36, 37].



Şekil 5: İnce boşluklu NF membranlarına ait yüzey yükü değerleri.

3.4 Temas Açısı

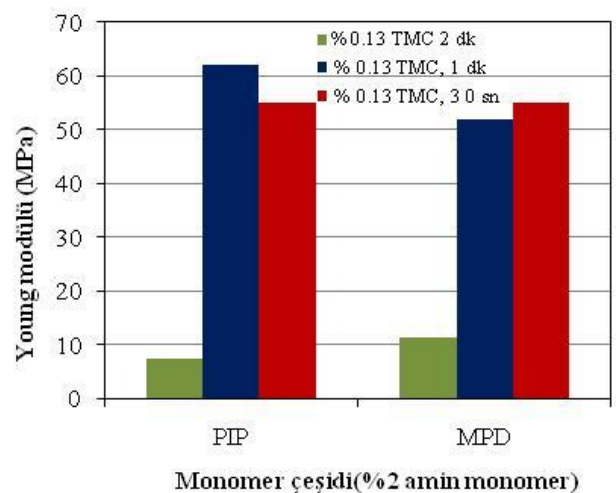
Temas açısı değerleri incelendiğinde, PIP monomeri ile kaplanan membranlarda MPD monomeri ile kaplanan membranlara göre temas açısının düştüğü ve hidrofilik özellik yönünde artış olduğu görülmektedir (Şekil 6). Temas açısının düşüşü PIP/TMC reaksiyonu sonucu membran yüzeyinde oluşan tanecikli yapıya veya artan gözenekliliğe (gözenek boyutu ve gözenek yoğunluğu) bağlanabilir [38, 39]. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre en düşük temas açısı değeri PIP monomeri kullanılan ve 1 dk'lık TMC bekleme süresine sahip membranlarda ($42.0^{\circ} \pm 8^{\circ}$) elde edilmiştir. En yüksek değer ise MPD monomeri ile 2 dk'lık TMC bekleme süresi uygulanan membranlarda ($71.6^{\circ} \pm 8.7^{\circ}$) ölçülmüştür. Uygulanan tüm bekleme sürelerinde, PIP monomeri ile üretilen membranların temas açısı değerlerinde düşüş izlenirken, bekleme süreleri arasında bir ilişki izlenmemiştir. Poliamid tabakasının çapraz bağlanma derecesinin artmasıyla, yüksek oranda hidrofilik membranların oluştuğu bilinmektedir [40].



Şekil 6: İnce boşluklu NF membranlarına ait temas açısı değerleri.

3.5 Mekanik Dayanıklılık

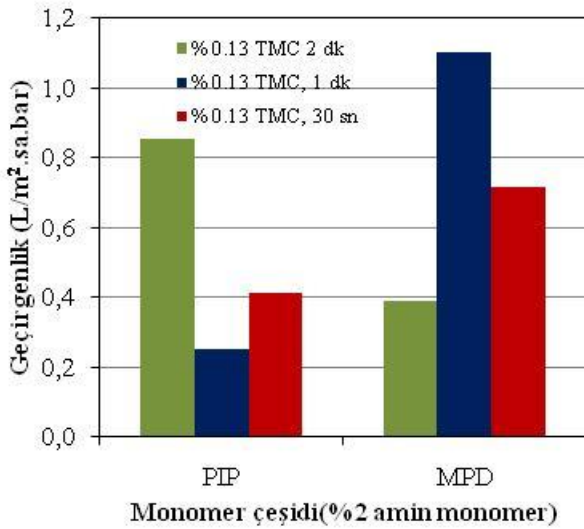
Young modülü verileri değerlendirildiğinde, 2 dk TMC bekleme süresine sahip HF NF membranlar hariç diğer membranlar içerisinde PIP monomeri kullanılarak üretilen membranların Young modülü değerlerinin MPD ile üretilen membranların Young modülü değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. En düşük Young modülü değeri 7.2 MPa ile % 2 PIP, % 0.13 TMC içeren ve TMC bekleme süresi 2 dk olan membranda ölçülürken en yüksek Young Modülü değeri ise 62 MPa ile % 2 PIP, % 0.13 TMC, ve TMC bekleme süresi 1 dk olan membranda elde edilmiştir (Şekil 7). Membranların dayanıklılığı ile ilgili olarak ölçülen Young modülü değeri, membranların dayanımını göstermektedir ve membran seçimlerinde diğer parametreler ile birlikte değerlendirilmelidir.



Şekil 7: İnce boşluklu NF membranlarına ait Young modülü değerleri.

3.6 Saf Su Geçirgenlik Sonuçları

NF membranların üretiminde iki farklı amin monomer (PIP ve MPD) ile açıl klorür (TMC) monomer için 3 farklı bekletme süresi (2 dk, 1 dk, 30 sn) uygulamasının membran performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir (Şekil 8). Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, TMC bekletme süresinin genel olarak 30 sn ile 2 dk arasında değişen değerlerde uygulandığı görülmektedir [19, 41]. Bekletme süresinin, arayüzey polimerizasyonunun gerçekleşebilmesi ve membran yüzeyinde homojen bir poliamid tabaka oluşabilmesine imkan verecek ölçüde olması gerekmektedir [42]. Geçirgenlik değerleri incelendiğinde NF membran üretiminde kullanılan amin monomer (MPD ve PIP) ile açıl klorür (TMC) bekletme süresi arasında bir ilişki olduğu görülmektedir. PIP monomeri kullanıldığında en iyi geçirgenlik değeri, TMC bekletme süresi olarak 2 dakika uygulaması yapılan membranda $0.85 \text{ L/m}^2 \cdot \text{sa} \cdot \text{bar}$ olarak belirlenmiştir. MPD monomeri ile yapılan HF NF membranlarında ise en iyi geçirgenlik değeri $1.1 \text{ L/m}^2 \cdot \text{sa} \cdot \text{bar}$ olarak 1 dakikalık TMC bekletme süresi uygulamasında elde edilmiştir.



Şekil 8: İnce boşluklu NF membranlarına ait saf su geçirgenlik sonuçları.

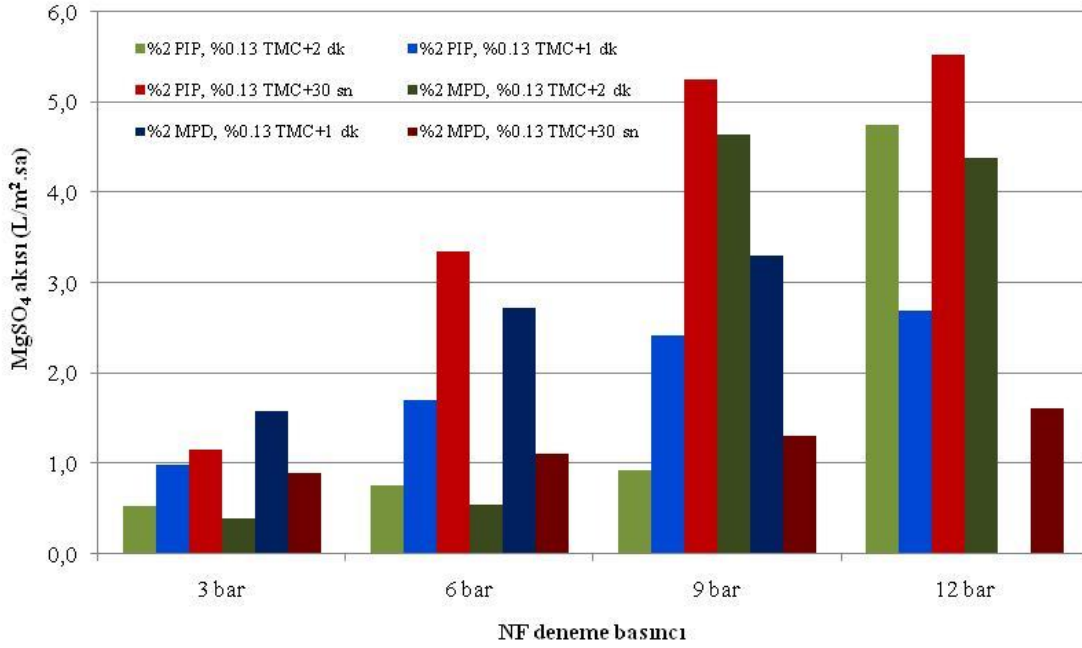
3.7 Tuz Akıları ve Tuz Giderim Sonuçları

Farklı amin monomerleri kullanılarak üretilen membranlara ait MgSO_4 akıları ile MgSO_4 giderim verimlerine ait sonuçlar sırasıyla Şekil 9 ve 10 verilmektedir.

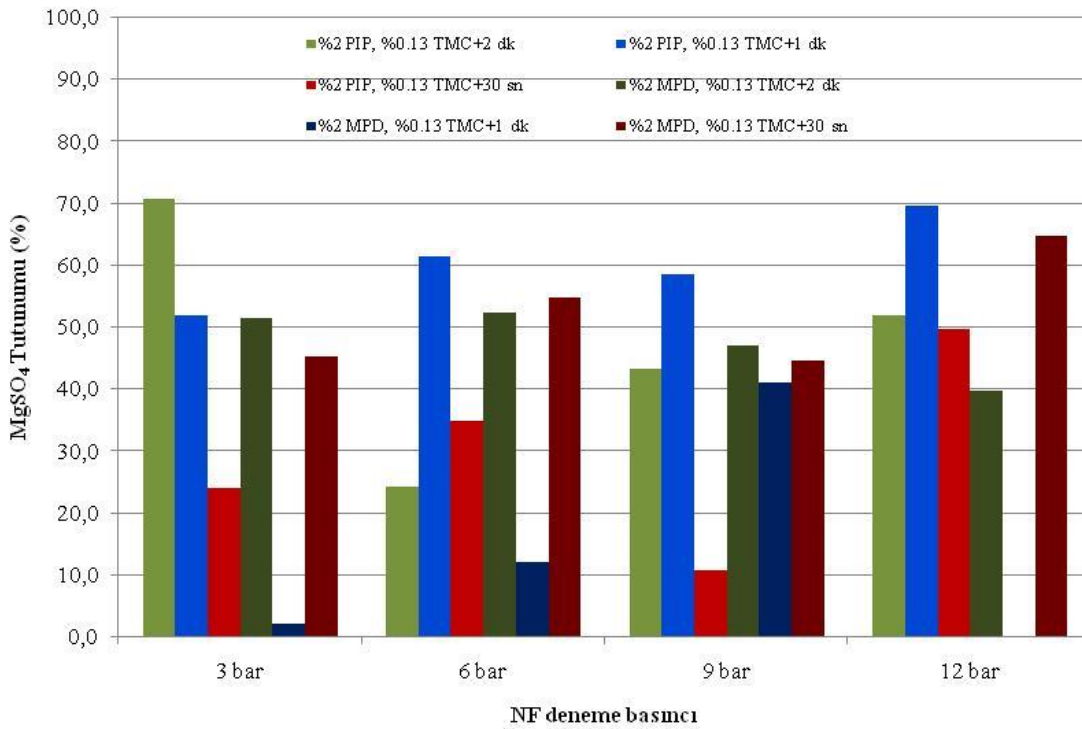
Dört farklı basınç altında (3, 6, 9, 12 bar) elde edilen MgSO_4 akılarına ait sonuçlara bakıldığında PIP monomeri ile üretilen membranlarda, MPD ile üretilen membranlara göre daha yüksek tuz akıları elde edilmiştir (MgSO_4 akısı 9 barda % 2 PIP, % 0.13 TMC (2 dk) hariç).

Üretilen membranlara ait MgSO_4 tutunumları incelendiğinde ise en yüksek MgSO_4 tutunumu % 70.6 ile 3 bar basınç uygulandığı, % 2 PIP, % 0.13 TMC (2 dk) olan membranda elde edilmiştir. Uygulanan basınç değerlerinde, % 50'nin üzerinde MgSO_4 giderimi yapabilen membranlar ise % 2 PIP, % 0.13 TMC (2 dk ve 1 dk), ve % 2 MPD, % 0.13 TMC (2 dk ve 30 sn) olan membranlar olarak belirlenmiştir. Na^+ ve Cl^- iyonları Mg^{2+} ve SO_4^{2-} iyonlarına göre daha küçük hidrolik çapa sahip oldukları için NF membran gözenekleri tarafından engellenmeleri daha zor olmaktadır [43]. Bu nedenle üretilen HF NF membranlar ile NaCl giderim verimi sadece MgSO_4 giderim verimi yüksek membranlarda denenmiştir. NaCl tutunumlarında en yüksek değer % 2 MPD, % 0.13 TMC (30 sn)'de üretilen membranda % 39.6 olarak bulunmuştur. Verissimo ve diğerleri, çalışmalarında iyi bilinen monomerleri (m-fenilen diamin (MPD) ve trimesoiklorür (TMC)) kullanarak HF membranların iç yüzeylerini arayüzey polimerizasyonu uygulayarak NF membranları üretmişlerdir. Membranların iç yüzeylerinin kaplanması dış yüzeylerinin kaplanmasına göre daha başarılı olmaktadır. Membranların kaplanan iç yüzeylerinde, dış yüzeyleri kaplanan membranlara oranla daha az hata (defect) oluşmaktadır. Böylece yüksek veriler elde edilebilmektedir [19]. Verissimo ve diğerlerinin ürettikleri NF membranların NaCl giderim verimleri % 95 seviyelerine ulaşmıştır. Bu çalışmada elde edilen verimden oldukça yüksek görülmele beraber membranların çalışma şekli birbirinden farklıdır. İtten dışa çalışan membranların tıkanma problemleri nedeni ile bu çalışmada membranlar dıştan içe çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Bu özelliği ile de çalışma literatürde bir ilki oluşturmaktadır. Bu konuda iyileştirmelerin yapılması için çalışmaların devam etmesi gerekmektedir.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, giderilecek tuz cinsine bağlı olarak uygulanacak membranın seçilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Hem MgSO_4 hem de NaCl giderimi uygulamalarında % 2 MPD, % 0.13 TMC (30 sn) olan membranların kullanılmasının daha uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 9: İnce boşluklu NF membranlarına ait MgSO₄ akı sonuçları.



Şekil 10: İnce boşluklu NF membranlarına ait MgSO₄ tutunum sonuçları.

DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Destek tabakası olarak HF UF membranlar kullanılarak arayüzey polimerizasyonu ile dıştan içe çalışacak şekilde HF NF ince boşluklu membranlar üretilmiştir. Uygulamada iki farklı monomer (MPD ve PIP) ve açıl monomer (TMC) için farklı temas sürelerinin (2 dk, 1 dk ve 30 sn) membran karakteristiği ve performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Üretilen membranların karakterizasyonu ve performanslarının değerlendirilebilmesi için SEM, saf su geçirgenlikleri, temas açısı, mekanik dayanım, yüzey pürüzlülüğü, tuz tutunumu ve

akı ölçümleri yapılmıştır. Farklı amin monomerler ve farklı TMC bekleme süreleri uygulanarak üretilen membranların performansları MgSO₄ ve NaCl tutunumları açısından değerlendirilmiştir.

Üretilen membranlar üzerindeki SEM incelemeleri, uygulanan koşullara bağlı olarak film tabakası yapısında farklılıklar (ince veya kalın film tabakası) olabileceğini ve her koşulda ince film tabakasının oluştuğunu göstermiştir. Yüzey pürüzlülüğü üzerinde MPD monomerinin, PIP monomerinden daha etkili olduğu izlenmiştir. Membranlara ait yüzey yüklerinin, artan

pH ile negatif yönde artış gösterdiği yapılan ölçümlerle belirlenmiştir. PIP monomeri ile üretilen membranların MPD ile üretilen membranlara göre mekanik dayanımlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Arayüzey polimerizasyonunun gerçekleşebilmesi ve membran yüzeyinde homojen bir PA tabaka oluşabilmesi için bekletme süresinin yeterli olması gerekmektedir. Kullanılan amin monomere göre en iyi geçirgenlik değerleri farklı TMC bekletme süresi uygulamalarında (PIP için TMC (2 dk), MPD için TMC (1 dk)) ölçülmüştür. Farklı amin monomerler kullanılarak üretilen membranların dört farklı basınç altında (3, 6, 9, 12 bar) işletilmesi sonucu PIP monomeri ile üretilen membranlarda MPD ile üretilen membranlara göre daha yüksek tuz akıları ($MgSO_4$ akısı 9 barda % 2 PIP, % 0.13 TMC (2 dk) hariç) elde edilmiştir. % 50 ve üzerinde $MgSO_4$ giderimi, % 2 PIP, % 0.13 TMC, (2 dk ile 1 dk), ve % 2 MPD, % 0.13 TMC (2 dk ile 30 sn) olan membranlarda izlenmiştir. Na^+ ve Cl^- iyonları Mg^{2+} ve SO_4^{2-} iyonlarına göre daha küçük hidrolik çapa sahip oldukları için NF membran gözenekleri tarafından engellenmeleri daha zor olmaktadır [43]. Bu nedenle NaCl giderim verimi, sadece $MgSO_4$ giderim verimi yüksek HF NF membranlarda denenmiştir. NaCl tutunumlarında % 2 MPD, % 0.13 TMC (30 sn) alınarak üretilen membranlarda % 39.6 ile en yüksek değerde ölçülmüştür. Elde edilen verilere göre giderilecek tuz cinsine bağlı olarak uygulanacak membranın seçilmesi gerektiği sonucuna varılmaktadır. Hem $MgSO_4$ hem de NaCl giderimi uygulamalarında % 2 MPD, % 0.13 TMC (30 sn) olan membranların kullanılmasının daha uygun olacağı belirlenmiştir.

Günümüzde İFK membranlar sadece ticari su ve atık su arıtma proseslerinde baskın olarak kullanılmamakta, aynı zamanda diğer alanlarda da kullanılmak üzere büyük bir potansiyel sergilemektedir. Bu nedenle membran gelişimi açısından İFK membranların geçirgenliğini ve seçiciliğini daha da arttırmak ve katmanlar arasında güçlü bir yapışma geliştirmek için hem düz hem de içi boş fiber membranlar üzerinde kusursuz seçici ince katman oluşturmak için arayüzey polimerizasyonu sürecini geliştirmeye devam etmelidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 113Y359 no'lu TÜBİTAK destekli proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK'a katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

5. KAYNAKLAR

[1] L. P. Raman, M. Cheryan, and N. Rajagopalan, "Consider nanofiltration for membrane separations", *Chem. Eng. Prog.*, vol 90, no 3, pp 68-74 Mar. 1974.
 [2] M. Dalwani, "Thin film composite nanofiltration membranes for extreme conditions", Doktora Tezi, University of Twente, Netherlands, pp 160, Nov. 2011.
 [3] P.W. Morgan, "Condensation polymers: By interfacial and solution methods", Interscience, John Wiley & Sons, New York London, 1965.

[4] J.E. Cadotte, K.E. Cobian, R.H. Forester, R.J.Petersen, "Continued evaluation of in-situ-formed condensation polymers for reverse osmosis membranes", NTIS Report No. PB-253193, pp 90, Apr. 1976.
 [5] J.E. Cadotte, M.J. Steuck, R.J. Petersen, "Research on in-situ-formed condensation polymers for reverse osmosis membranes", NTIS Report No. PB- 288387, Mar. 1978.
 [6] W.J. Lau and A.F. Ismail "Progress in interfacial polymerization technique on composite membrane preparation", 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications IPCBEE Singapore, vol.17, pp 173-177, 2011.
 [7] K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia, "A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential", *J. Membr. Sci.*, vol 370, no 1-2, pp 1-22, Mar. 2011.
 [8] D. Li, and H. Wang, "Recent development in reverse osmosis desalination membranes", *J.Mater. Chem.*, no 20, pp 4551-4566, 2010.
 [9] W.J. Lau, A.F. Ismail, N. Misdan, M.A. Kassim, "A recent progress in thin film composite membrane: A review". *Desalination* vol 287, pp 190-199, Feb. 2012..
 [10] A.W. Mohammad, N. Hilal, and M.N.A. Seman, "Interfacially polymerized nanofiltration membranes: atomic force microscopy and salts rejection studies", *J. App. Poly. Sci.*, vol. 96, pp 605-612, 2005.
 [11] B.-H. Jeong, E.M.V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A.K. Ghosh, A. Jawor, "Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, vol 294, no 1-2, pp 1-7, May 2007.
 [12] W.J. Lau, and A.F. Ismail, "Polymeric nanofiltration membrane for textile dyeing wastewater treatment: preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling controls — a review", *Desalination*, vol 245, no 1-3, pp 321-348, Sep. 2009.
 [13] C. Kong, M. Kanezashi, T. Yamomoto, T. Shintani, T. Tsuru, "Controlled synthesis of high performance polyamide membrane with thin dense layer for water desalination", *J. Membr. Sci.*, vol. 362, no 1-2, pp 76-80, Oct. 2010.
 [14] J. E. Tomaschke, "Interfacial Composite Membranes", Hydranautics Oceanside, CA, USA, Academic Press, 2000.
 [15] W. Xie, M. G. Geoffrey, B. D. Freeman, H. S. Lee, G. Byun, J. E. McGrath, "Polyamide interfacial composite membranes prepared from m-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine", *J. Membr. Sci.*, vol 403-404, pp 152-161, Jun. 2012.
 [16] F.T. Minhas, S. Memon, M.I. Bhangar, N. Iqbal, M. Mujahid, "Solvent resistant thin film composite nanofiltration membrane: Characterization and permeation study", *Appl. Surf. Sci.*, vol 282, pp 887-897, Oct. 2013.
 [17] H.S. Lee, S.J. Im, J.H. Kim, H.J. Kim, J.P. Kim, B.R. Min, "Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles", *Desalination*, vol 219, no 1-3, pp 48-56, Jan. 2008.
 [18] H. Wang, Q. Zhang, S. Zhang, "Positively charged nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and

- piperazine on a poly(acrylonitrile) (PAN) support”, *J. Membr. Sci.*, vol 378, no 1-2, pp 243–249, Aug 2011.
- [19] S. Verissimo, K. V. Peinemann, J. Bordado, “Thin-film composite hollow fiber membranes: An optimized manufacturing method”, *J. Membr. Sci.*, vol 264, no 1-2, pp 48–55, Nov. 2005.
- [20] A.P. Korikov, P.B. Kosaraju, K.K. Sirkar, “Interfacially polymerized hydrophilic microporous thin film composite membranes on porous polypropylene hollow fibres and flat films”, *J. Membr. Sci.*, vol 279, no 1-2, pp 588–600, Aug. 2006.
- [21] F. Yang, S. Zhang, D. Yang, X. Jian, “Preparation and characterization of polypiperazine amide/PPESK hollow fiber composite nanofiltration membrane”, *J. Membr. Sci.*, vol, 301, no 1-2, pp 85–92, Sep. 2007.
- [22] S. Chou, L. Shi, R. Wang, C.Y. Tang, C. Qiu, A.G. Fane, “Characteristics and potential applications of a novel forward osmosis hollow fiber membrane”, *Desalination*, vol 261, no 3pp 365–372, Oct. 2010.
- [23] S. Verissimo, K.V. Peinemann, J. Bordado, “New composite hollow fiber membrane for nanofiltration”, *Desalination*, vol 184, no 1-3, pp 1–11, Nov. 2005.
- [24] S.E. Tadros, and Y.M. Trehu, “Coating process for composite reverse osmosis membranes”, U.S. Patent No 4980061, 1990.
- [25] A. Kumano, H. Ogura, T. Hayashi, “Composite hollow fiber membrane and process for its production”, U.S. Patent No 5783079, 1998.
- [26] R. Sengur-Tasdemir, G.M. Urper, T. Turken, E.A. Gençeli, V.V. Tarabara, and I. Koyuncu, “Combined effects of hollow fiber fabrication conditions and casting mixture composition on the properties of polysulfone ultrafiltration membranes”, *Sep. Sci. & Technol.*, vol 51, no 12, pp 2070–2079, Jun 2016.
- [27] E.A. Gençeli, R. Sengur-Tasdemir, G.M. Urper, S. Gumrukcu, Z. Guler-Gokce, U. Dagli, T. Turken, A.S. Sarac, and I. Koyuncu, “Effects of carboxylated multi-walled carbon nanotubes having different outer diameters on hollow fiber ultrafiltration membrane fabrication and characterization by electrochemical impedance spectroscopy” *Polym. Bull.* vol 75, pp 2431–2457, Aug. 2017.
- [28] R. Şengür, “Fabrication and characterization of polyethersulfone (PES)/multiwalled carbon nanotube hollow fiber ultrafiltration membranes”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, pp 101, 2013. İstanbul,
- [29] A. Mollahosseini, and A. Rahimpour, “Interfacially polymerized thin film nanofiltration membranes on TiO₂ coated polysulfone substrate,” *J. Ind. & Eng. Chem.*, vol. 20, no 4, pp 1261–1268, July 2014.
- [30] Z.L. Cheng, X. Li, Y. Da. Liu, T.S. Chung, “Robust outer-selective thin-film composite polyethersulfone hollow fiber membranes with low reverse salt flux for renewable salinity-gradient energy generation”, *J. Membr. Sci.*, vol. 506, pp 119–129, May 2016..
- [31] M.B.M.Y. Ang, Y.L. Ji, S.H. Huang, H.A. Tsai, W.S. Hung, C.C. Hu, K.R. Lee, J.Y. Lai, “Incorporation of carboxylic monoamines into thin-film composite polyamide membranes to enhance nanofiltration performance”, *J. Membr. Sci.*, vol 539, pp 52–64, Oct. 2017..
- [32] M. Safarpour, V. Vatanpour, A. Khataee, M. Esmaili, “Development of a novel high flux and fouling-resistant thin film composite nanofiltration membrane by embedding reduced graphene oxide/TiO₂”, *Sep. Purif. Technol.* vol 154, pp 96–107, Nov. 2015..
- [33] G.M. Urper-Bayram, B. Sayinli, N. Bossa, E. Ngaboyamahina, R. Sengur-Tasdemir, E. Ates-Genceli, M. Wiesner, I. Koyuncu, “Thin film nanocomposite nanofiltration hollow fiber membrane fabrication and characterization by electrochemical impedance spectroscopy”, *Polym. Bull.* vol 77, pp 3411–3427, Aug. 2019.
- [34] T. Turken, R. Sengur-Tasdemir, B. Sayinli, G.M. Urper-Bayram, E. Ates-Genceli, V. V. Tarabara, I. Koyuncu, “Reinforced thin-film composite nanofiltration membranes: Fabrication, characterization, and performance testing”, *J. Appl. Poly. Sci.*, vol 136, pp 1–9, Jun 2019.
- [35] V. Freger, “Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization”, *Langmuir*, vol 19, no 11, pp 4791–4797, Apr. 2003.
- [36] S. Verissimo, K.-V. Peinemann, J. Bordado, “Influence of the diamine structure on the nanofiltration performance, surface morphology and surface charge of the composite polyamide membranes”, *J. Membr. Sci.*, vol 279, no 1, pp 266–275, 2006.
- [37] A.E. Childress, M. Elimelech, “Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge electrokinetic characteristics”, *Environ. Sci. Technol.*, vol 34, no 17, pp 3710–3716, July 2000.
- [38] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, G.H. McKinley, R.E. Cohen, “Designing superoleophobic surfaces”, *Science*, vol 318, no 5856, pp 1618–1622, Dec. 2007.
- [39] B. Peng, L. Tan, D. Chen, X. Meng, F. Tang, “Programming surface morphology of TiO₂ hollow spheres and their superhydrophilic films”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol 4, no 1, pp 96–101, Dec. 2011.
- [40] A.H.M. El-Aassar, “Polyamide thin film composite membranes using interfacial polymerization: synthesis, characterization and reverse osmosis performance for water desalination”, *Australian J. Basic and Appl. Sci.*, vol 6, no 6, pp 382–391, Jun. 2012.
- [41] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, “Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects”, *Desalination*, vol 356, pp 226–254, Jan. 2015.
- [42] P.G. Ingole, W. Choi, K.-H. Kim, H.-D. Jo, W.-K. Choi, J.-S. Park, H.-K. Lee, “Preparation, characterization and performance evaluations of thin film composite hollow fiber membrane for energy generation”, *Desalination*, vol 345, pp 136–145, July 2014.
- [43] W. Fang, L. Shi, R. Wang, “Mixed polyamide-based composite nanofiltration hollow fiber membranes with improved low-pressure water softening capability”, *J. Membr. Sci.*, vol 468, pp 52–61. Oct 2014.