

Use of Polysulfone-g-Polystyrene / Cellulose / Poly (ethylene tereftalate) Composite Membranes in Osmotic Distillation

 Gülşen TAŞKIN ÇAKICI  Oya ŞANLI

Cumhuriyet University Yıldızeli Vocational School, Department of Chemical and Chemical Processing Technologies, Yıldızeli / SİVAS

Graphical/Tabular Abstract

Article Info:

Research article

Received: 07/02/2020

Revision: 18/06/2020

Accepted: 03/07/2020

Highlights

- OD principle
- Composite membrane
- Concentration of fructose

Keywords

 Osmotic
 Distillation Polysulfone-g-
 polystyrene / cellulose /
 Poly (ethylene tereftalate)
 Composite Membrane
 Fructose

In this study, it is aimed to concentrate the fructose solution by using new composite membranes by osmotic distillation (OD) method. Fructose solutions were used to concentrate polysulfone-g-polystyrene (PSf-g-PS) graft copolymers with composite membranes prepared with cellulose / poly (ethylene terephthalate). The membranes were prepared by the phase inversion method and characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). The effects of various process parameters such as feed and brine solutions concentrations, type of brine and temperature on flux were investigated. The increase in temperature increased the flux. The highest flux in brine solution concentration was observed in the concentration close to saturation. The highest flow was obtained in $MgCl_2$.

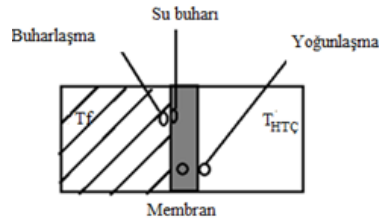


Figure A. Principle of OD

Purpose: The main purpose of this study, investigation of the effects of some parameters (brine and fructose circulation rate, temperature) on the flux using new PSf-g-PS / Cellulose / Poly (ethylene terephthalate) composite membranes in osmotic distillation.

Theory and Methods: The composite membranes were prepared by the phase inversion method. The fructose solution was concentrated by osmotic distillation method.

Results: The increase in temperature increased the flux. The highest flux in brine solution concentration was observed in the concentration close to saturation. The highest flow was obtained in $MgCl_2$. The flux increased with increasing temperature, and the transfer activation energy was found to be 5.87 kJ / mol.

Conclusion: It was observed that the flux increases significantly with temperature, brine type and concentration in OD method. PSf-g-PS / Cellulose / Poly (ethylene terephthalate) composite membranes was found to be suitable membranes for the concentration fructose solutions by osmotic distillation.



Ozmotik Distilasyonda Polisülfon-g-Polistiren/Selüloz/Poli (etilen teraftalat) Kompozit Membranların Kullanılması

Gülşen TAŞKIN ÇAKICI Oya ŞANLI

Cumhuriyet Üniversitesi Yıldızeli Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Yıldızeli / SİVAS

Öz

Bu çalışmada fruktoz çözeltilerinin ozmotik distilasyon yöntemi kullanılarak, polisülfon-g-polistiren (PSf-g-PS) aşırı kopolimerlerinin selüloz/poli(etilen teraftalat) (CV/PET) ile hazırlanmış olan kompozit membranlarla deriştirilmesi çalışılmıştır. Membranlar faz dönüşümü yöntemi ile hazırlanmış ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Besleme ve brine çözeltileri derişimleri, brine çeşidi ve sıcaklık gibi çeşitli proses parametrelerinin akı üzerine etkileri araştırılmıştır. Sıcaklıktaki artış akıyı artırmıştır. Brine çözelti derişiminde en yüksek akı doygunluğa yakın olan derişimde gözlenmiştir. En yüksek aktarım $MgCl_2$ ' de elde edilmiştir

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 07/02/2020
Düzeltilme: 18/06/2020
Kabul: 03/07/2020

Anahtar Kelimeler

Osmotic Distilasyon
Polisülfon-g-
Polistiren/selüloz/Poli(etilen
teraftalat)
Kompozit Membran
Fruktoz

Keywords

Osmotic Distillation
Polysulfone-g-polystyrene /
cellulose / Poly (ethylene
teraftalate)
Composite Membrane
Fructose

Use of Polysulfone-g-Polystyrene / Cellulose / Poly (ethylene teraftalate) Composite Membranes in Osmotic Distillation

Abstract

In this study, fructose solutions were used to concentrate polysulfone-g-polystyrene (PSf-g-PS) graft copolymers with composite membranes prepared with cellulose / poly (ethylene terephthalate) (CV/PET) using osmotic distillation method. The membranes were prepared by the phase inversion method and characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). The effects of various process parameters such as feed and brine solutions concentrations, type of brine and temperature on flux were investigated. The increase in temperature increased the flux. The highest flux in brine solution concentration was observed in the concentration close to saturation. The highest flow was obtained in $MgCl_2$.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ozmotik distilasyon; Brine olarak adlandırılan $NaCl$, $CaCl_2$ ve $MgSO_4$ gibi çeşitli tuzlardan hazırlanmış derişik tuzlu su çözeltileri ile deriştirilmesi düşünölen çözeltilerinin (besleme çözeltisi) hidrofobik membranlar (politetrafloraetilen, polipropilen, polivinilidenklorür..vb) kullanılmasıyla gerçekleştirilen bir ayırma prosesidir. Bu prosede yürütücü kuvvet buhar basıncı farkıdır. Ozmotik distilasyonun basit ve sürekli bir sistem olması (oda koşullarında rahatlıkla çalışılabilmesi), işleme süresinin az olması, teçhizat maliyetinin düşük olması, ısıya karşı duyarlı bileşiklerde renk, koku, tat...vb kaybının olmaması, ek işlem gerektirmemesi gibi avantajlara sahip olması,OD'yi diğer membran proseslerinden ayıran önemli özelliklerdir.Ozmotik distilasyonda kullanılan membranın önemi büyüktür. Geçmiş yıllarda kalın membranlardan düşük akı elde edilmesi nedeniyle ozmotik distilasyonun ticari kullanımından tam olarak yararlanılamamıştır. Son yıllarda ince membranların kullanımı ile birlikte artan akı, ısıya duyarlı gıdaların konsantrasyonunda ozmotik distilasyonabüyük önem kazandırmaktadır.

Polisülfon (PSf), mükemmel mekanik mukavemet, sıkıştırma direnci, kimyasal ve termal kararlılığa sahip popüler bir mühendislik malzemesidir [1,2]. PSf membranlar faz dönüşüm tekniği ile kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Bu membranlar ultrafiltrasyon, atık su arıtma, gaz ayırma, ters osmoz, hemodiyaliz, yiyecek ve içecek işleme gibi birçok ayırma prosesinde kullanılır [3]. PSf membranının mekanik

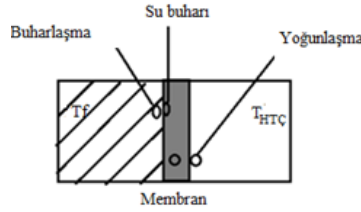
özelliklerini iyileştirmek ve hidrofobikliğini arttırmak için, polimer zincirlerine hidrofobik grupların sokulmasında; karıştırma yöntemi, "foto-aşılama" yöntemi ve "üzerine foto-aşılama" yöntemi dahil olmak

üzere birçok yöntem kullanılmaktadır [4]. Fotokimyasal modifikasyon avantajlı bir yöntemdir. PSf polimeri doğası gereği ışığa duyarlıdır ve fotokimyasal yöntemle ile kolayca modifiyeedilebilir [5]. Literatürde dialil dimetil amonyum klorür [6], akrilik asit [7], poli (etilen glikol) metakrilat [8], [2-(akriloyloksi) etil] -trimetil amonyum klorür gibi çeşitli monomerler kullanılarak PSf membran yüzey modifikasyonları gerçekleştirilmiştir [9]. Ayrıca blend ve kompozit (polisülfon/poliererimid, polisülfon/selülozasetat fitalat, polisülfon/n-TiO₂.....vb) formlarıda literatürde bulunmaktadır [10-12].

Bu çalışmada ozmotik distilasyonda hidrofobik karakteri ve gözenekli yapısıyla literatüre alternatif oluşturacak yeni kompozit membranlar hazırlanmış ve bu yeni kompozit membranların besleme çözeltisi fruktozun OD ile deriştirilmesinde; besleme ve brine derişimlerinin, sirkülasyon hızlarının, brine çeşidinin ve sıcaklığın aktarım üzerine etkileri araştırılmıştır. Kompozit membranlar, bir önceki çalışmamızdastiren monomerinin UV ışını kullanılarak PSf polimerine aşılama sonucu elde edilmiş(polisülfon-graft-polistiren (PSf-g-PS)) aşu kopolimerin,selüloz/polietilenteraftalat (CV/PET) dokumasız materyal ile hidrofobik karakteri arttırılarak hazırlanmıştır.

OD Prensibi (OD Prenciple)

OD prensibi, membran yüzeyi ve membran sınır tabakasında ilk olarak besleme sınır tabakasında su buharlaşması, ikinci olarak su buharının membran gözeneklerinden transfer olması, en son aşamada ise brine sınır tabakasında suyun yoğunlaşmasına dayanmaktadır (Şekil1).



Şekil 1. OD Prensibi

1.2.Ozmotik Distilasyon Membranında Kütle Transferi (Mass Transfer in Osmotic Distillation Membrane)

OD de su aktarım mekanizması membran distilasyonundaki aktarım mekanizması ile aynıdır.

$$P_B = P^0 a_B \quad 1$$

$$P_{brine} = P^0 a_{brine} \quad 2$$

Eşitliklerde; P^0 saf suyun buhar basıncı, a_B besleme çözeltisinde su aktivitesi, a_{brine} brine çözeltisinde suyun aktivitesi, P_B besleme çözeltisinin buhar basıncı, P_{brine} brine çözeltisi buhar basıncı şeklindedir. Yürütücü kuvvet ($P_B - P_{brine}$); su aktivite farkından ($a_B > a_{brine}$) oluşan buhar basıncı farkıdır. Toplam kütle transfer katsayısı, akının sürücü kuvvete oranıdır [13].

$$K = J / (P_B - P_{brine}) \quad 3$$

J ve K sırasıyla; su akısı ($\text{kgm}^{-2} \text{saat}^{-1}$), toplam kütle transfer katsayısıdır (J Pa^{-1}).

1.3. OD'de Akı (Flux in OD)

OD'de akı Eş.4 ile hesaplanmaktadır [14].

$$J = m_{su} / At \quad 4$$

Eşitlikte J akı (kg/m^2 saat), m_{su} geçen su kütlesi (kg), A membran yüzey alanı (m^2), t süre (saat) olarak verilmiştir.

1.4. Aktarım Aktivasyon Enerjisi (Transfer Activation Energy)

Polimerik membranlardan madde aktarımının sıcaklıkla değişimi Arrhenius tipi davranış gösterir [15-17] ve Eş. 5 ile verilmiştir,

$$J = A \cdot e^{-E/RT} \quad 5$$

J : Akı

A : Arrhenius sabiti

E : Aktarım aktivasyon enerjisidir.

Bu eşitlik göz önüne alınarak $\ln J$ ye karşı $1/T$ grafiğe çizildiğinde, eğim aktarım aktivasyon enerjisini (E) verir. Aktarım aktivasyon enerjisi tercihen aktarılan bileşenin transferinin ve sıcaklıktan etkilenmesinin bir ölçüsüdür [18].

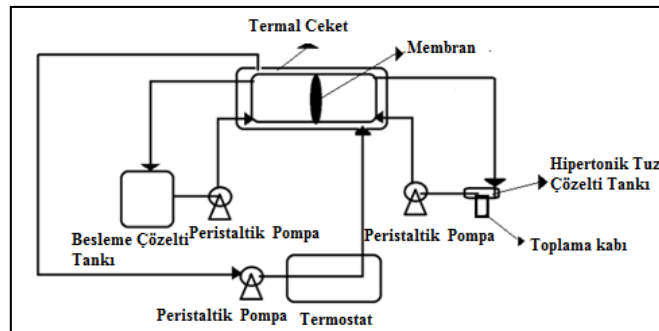
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDY)

2.1. Materyaller (Materials)

NaCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 , D-Fruktoz, dioktilftalat (DOP) Merck firmasından temin edilmiştir. Selüloz/poli(etilenteraftalat) (viskon/polyester) dokumasız kumaş materyali Sapro Temizlik Ürünleri Sanayi ve Ticaret A.Ş. şirketinden temin edilip kullanılmıştır.

2.2. Ozmotik Distilasyon Düzeneği (Osmotic Distillation Mechanism)

Ozmotik Distilasyon düzeneğinin şematik şekli Şekil 2'de verilmiştir. İki ayrı bölmeden oluşan hücrede, iki bölme birbirine çelik kelepçe ile birleştirilmiştir. Her bölmede sirkülasyon peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Deney esnasında sıcaklığın sabit kalması için, OD hücresi dış çeperlerinde sabit sıcaklıktaki su banyosundan gelen su sirküle ettirilmiştir.



Şekil 2. OD şematik gösterimi

2.2. Kompozit Membranlarının Hazırlanması (Preparation of Composite Membranes)

Bir önceki çalışmamızda PSf-g-PS aşırı kopolimerleri, hidrofobik stiren (St) monomerinin UV ışınları kullanılarak polisülfon (PSf) polimeri üzerine aşırı kopolimerleşmesi ile elde edilmiştir. Aşılama azot

atmosferinde gerçekleştirilip ve benzofenon ışığa duyarlı madde olarak kullanılmıştır. PSf-g-PS aşırı kopolimerlerinin, selüloz / poli(etilenteraftalat) (CV/PET) dokumasız (nonwoven) materyali ile kompozit membranları, jelleşme periyodu sonrası çözücü-çöktürücü banyosuna daldırılarak hazırlanmıştır [19-21]. Aşırı kopolimer çözeltisine plastikleştirici olarak diokdiltalat (DOP), membranda oluşacak büzülmeyle engellemek amacıyla kullanılmıştır.

2.3. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Scanning Electron Microscope)

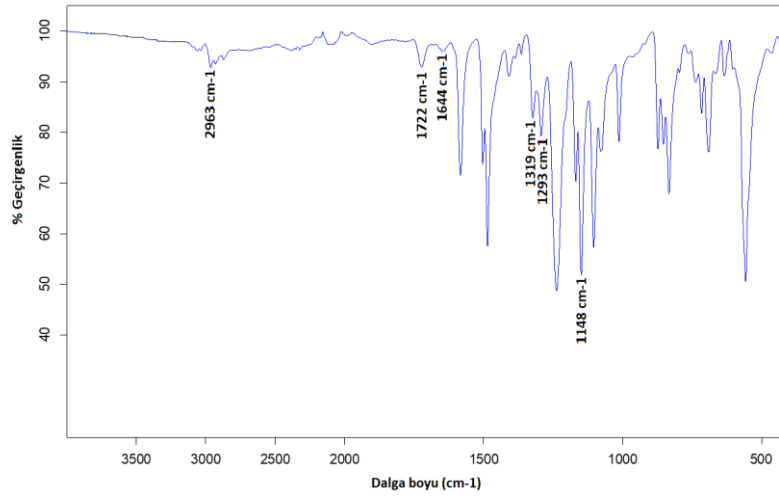
Membran örneklerinin mikrografları, numuneler altın ile kaplandıktan sonra JSM 5600 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alındı.

2.3.2. Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Contact Angle Micrometer)

Membran örneklerinin temas açıları Surface Electro Optics PHX 150 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak yapıldı.

2.3.3. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR) (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)

Hazırlanan kompozit membranörneğin FTIR analizleri, Bruker Mode:Tensor II model spektrometre kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3. PSf-g-PS / CV/PET membranların FTIR analizi

Sırasıyla 2963, 1722, 1644, 1148, 1319 ve 1293 cm^{-1} 'e karşılık gelen karakteristik -CH, C=O, -OH, simetrik C-SO₂-C, asimetrik C-SO₂-C bantlarına sahip FTIR, bu kompozit membranın yüksek saflığını göstermektedir.

2.3.4. Denge Su İçeriği (Equilibrium Water Content)

Hazırlanan membranların denge su içeriği teorik olarak sırasıyla Eş.6 ile hesaplandı [10].

$$\text{DSİ} (\%) = [(m_1 - m_k) / m_1] \times 100$$

6

DSİ: Denge su içeriği

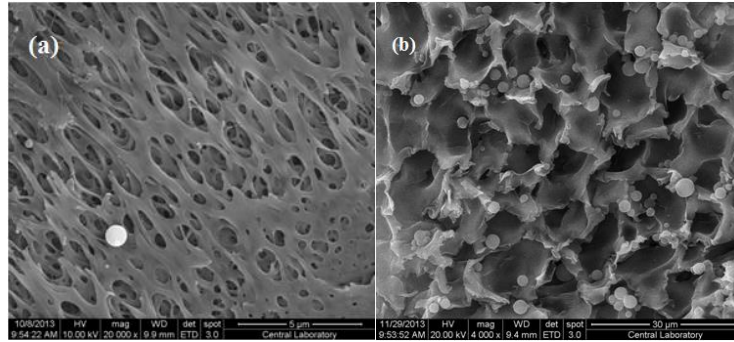
m_1 : Islak membran kütlesi (g)

m_k : Kuru membran kütlesi (g)

Hazırlanan membranın gözenek boyutu ve denge su içeriği Tablo 1’de, SEM görüntüleri ise Şekil 4’de verilmiştir.

Tablo 1. PSf-g-PS / CV/PET membranların gözenek boyutu, denge su içeriği ve temas açısı

MEMBRAN	Gözenek Boyutu (μm)	Denge Su İçeriği (%DSİ)	Temas Açısı ($^\circ$)
PSf-g-PS/ CV/PET Kompozit Membran	$9,41 \pm 1,27$	15,05	$114 \pm 0,7$



Şekil 4. PSf-g-PS / CV/PET membranların (a) yüzey (20000 büyütmeli) ve (b) kesit (4000 büyütmeli) SEM mikrografları

Denge su içeriği membranların hidrofobikliği ve akıdaki davranışının dolaylı göstergesidir. Hazırlanan membranların Tablo-1’ de görüldüğü üzere düşük denge su içeriğine sahip olması ve yüksek temas açısı değeri aktarım için önem arz eden hidrofobikliğin göstergesidir. Ayrıca SEM görüntüleri incelendiğinde ozmotik distilasyon için kullanılan membranların mikro gözenek boyutuna sahip bir yapıda olduğu sonucunu desteklemektedir.

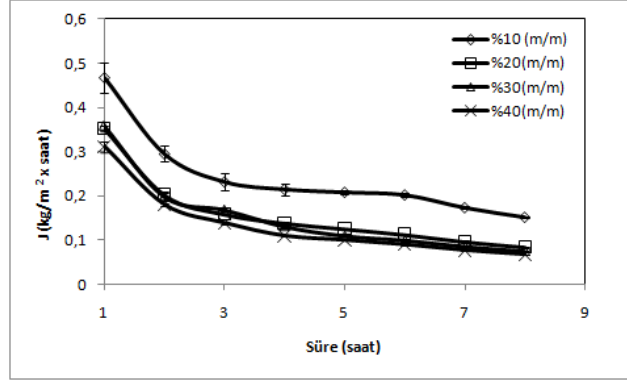
2.4. Ozmotik Distilasyon (OD) Çalışması (Osmotic Distillation (OD) Study)

Polisülfon-g-Polistiren / selüloz / poli(etilenteraftalat) (PSf-g-PS / CV/PET) kompozit hidrofobik membranlar ozmotik distilasyon için tasarlanan hücreye yerleştirildi ve OD prosesi uygulandı. Akı değerleri Eş.4 ve membran kütle transfer katsayısı Eş.5 ile hesaplandı.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Besleme Çözelti Derişiminin Akıya Etkisi (Effect of Feed Solution Concentration on Flux)

Brine olarak %20 (m/m) NaCl çözeltisi kullanılarak, %10, %20, %30, %40 (m/m) derişimlerinde besleme (fruktoz) çözeltisinin akı üzerine etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5’de verildi.



Şekil 5. PSf-g-PS / CV/PET membranlarda besleme çözeltisi derişiminin akı üzerine etkisi (Brine: %20 (m/m) NaCl, $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$, Brine sirkülasyon hızı: 100 rpm, Besleme çözeltisi sirkülasyon hızı: 200 rpm $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$)

Şekillerden de görüldüğü gibi en yüksek akı %10(m/m) fruktoz çözeltisinde elde edildi. Farklı derişimlerde besleme çözeltisi için toplam kütle transfer katsayısı (K) Eş 3 ile hesaplandı vesonuçlar Tablo 2’de verildi. Yüksek besleme çözelti derişimi viskoziteyi artırarak, yürütücü kuvvet olan ozmotik basıncın azalmasına, dolayısıyla aktarım için gerekli olan enerjinin daha da artmasına sebep olmaktadır. Tablo 2’de görüldüğü gibi, aktarımın derişimle azalması, toplam kütle transfer katsayısının artan derişim ile azalmasına da atfedilebilir. Artan besleme çözelti derişimi ile akının azalması, besleme tarafında membran sınır tabakasında direncin artmasına, aktarımda önemli bir rolü olan kütle transfer katsayısının azalmasına neden olması ile ilişkilendirilebilir.

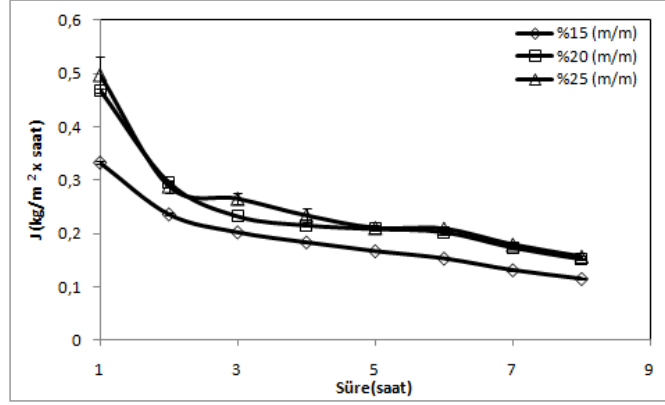
Tablo 2. Farklı besleme çözeltisi derişimleri için hesaplanan toplam kütle transfer katsayıları

BÇ Derişimi(% m/m)	J (kg/ m ² saat)	Toplam Kütle Transfer Katsayısı K (10 ⁻³ kg m ⁻² h ⁻¹ Pa ⁻¹)
10	0,16	0,54
20	0,08	0,38
30	0,07	0,37
40	0,06	0,35

Petrotos ve arkadaşları [22], OD ile domates suyunun deriştirilmesinde, artan besleme çözelti derişimi ile toplam kütle transfer katsayısının ve ozmotik akının azaldığını ifade etmişlerdir. Kujawski ve arkadaşları [23], PTFE membranlarla kırmızı üzüm suyunun OD ile deriştirilmesinde, besleme çözelti derişiminin artması ile aktarımın azaldığını gözlemlemişlerdir.

3.2. Brine Derişiminin Akıya Etkisi (Effect of Brine Concentration on Flux)

PSf-g-PS / CV/PET membranlarla fruktoz deriştirilmesinde, brine derişiminin etkisini incelemek için, besleme çözeltisi %10 (m/m) fruktoz, brine %15, %20, %25 (m/m) NaCl çözeltileri kullanıldı. Sonuçlar Şekil 6’de verildi.

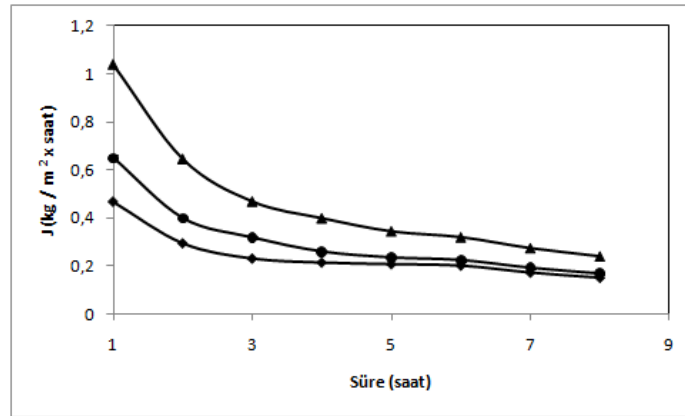


Şekil 6. PSf-g-PS/ CV/PET membranlarda brine derişiminin akı üzerine etkisi (Besleme çözeltisi : %10 (m/m) Fruktoz, $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$, Brine sirkülasyon hızı: 100 rpm, Besleme çözeltisi sirkülasyon hızı: 200 rpm, $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$)

Şekiller incelendiğinde %20 (m/m) NaCl çözeltisinde akının, %25 (m/m) NaCl çözeltisi kullanıldığında ki akıya yakın olduğu görülmektedir. Brine derişiminin artışı membranın iki tarafında aktivite farkını, dolayısıyla kütle transferini sağlayan yürütücü kuvveti artırmaktadır [24, 25]. Ayrıca, Petros ve arkadaşlarına göre [22], brine çözeltisinin fiziksel özellikleri (yoğunluk, vizkozite vb) membranın direnci olan membran kütle transfer katsayısını ve toplam kütle transfer katsayısını etkilediğini düşünmüşlerdir.

3.3. Sıcaklığın Akı Üzerine Etkisi (Effect of Temperature on Flux)

PSf-g-PS / CV/PET membranlar ozmotik distilasyonu için tasarlanan hücreye yerleştirildi. Optimize edilmiş koşullarda, besleme çözeltisine brine sıcaklıkları $30 \pm 1^\circ\text{C}$, $40 \pm 1^\circ\text{C}$, $50 \pm 1^\circ\text{C}$ alınmış sıcaklığın akı üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar Şekil 7'de verildi.



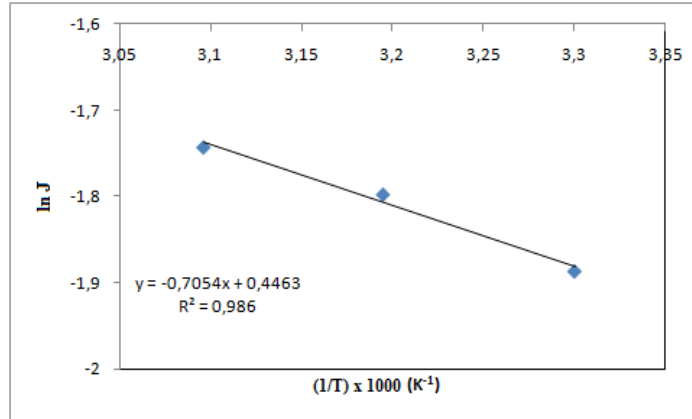
Şekil 7. PSf-g-PS / CV/PET membranlarda sıcaklığın akı üzerine etkisi (Besleme çözeltisi: %10 (m/m) Fruktoz, Brine sirkülasyon hızı: 100 rpm, Besleme çözeltisi sirkülasyon hızı: 200 rpm, $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$, ◆ $30 \pm 1^\circ\text{C}$, ● $40 \pm 1^\circ\text{C}$, ▲ $50 \pm 1^\circ\text{C}$)

Sıcaklığın artması ile viskozite azalmış, akı artmıştır. Çözelti viskozitelerinin sıcaklıkla değişimi Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Sıcaklık artışı ile çözelti viskozitelerinin değişimi

Çözelti	Viskozite (μ) (10^{-3} Pa.s) (30 °C)	Viskozite (μ) (10^{-3} Pa.s) (40 °C)	Viskozite (μ) (10^{-3} Pa.s) (50 °C)
%10(m/m) Fruktoz	0,9488	0,7771	0,6663
%20 (m/m) NaCl	1,1653	0,9857	0,7662

Sıcaklık artışı ile çözelti viskoziteler azalmıştır. Literatürde bunu desteklemektedir [24, 25]. Sıcaklık artışı difüzyon katsayısını artırmaktadır. Sıcaklık aktarım için gerekli olan kinetik enerjiyi sağlamıştır [26- 28]. Wrolstod ve arkadaşları [29], ahududu suyunun deriştirilmesinde sıcaklığın etkisini incelediklerinde, sıcaklık artışının akıyı artırdığını ifade etmişlerdir. Beaudry ve Lampi [30] ise, sıcaklığın artışı ile çözelti viskozitesinin azaldığını ve difüzyon katsayısının artması ile akının arttığını belirtmişlerdir. 30 ± 1 °C, 40 ± 1 °C, 50 ± 1 °C sıcaklıklarında elde edilen akı değerlerinden aktarım aktivasyon enerjisi Eş 5 ile hesaplandı.

**Şekil 8.** PSf-g-PS / CV/PET membranların fruktoz deriştirilmesine ait $\ln J - 1/T$ grafiği

Şekil8'de $\ln J$ 'e karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden fruktozun PSf-g-PS / CV/PET membranlarla deriştirilmesinde aktarım aktivasyon enerjisi 5,87 kJ/mol olarak bulundu.

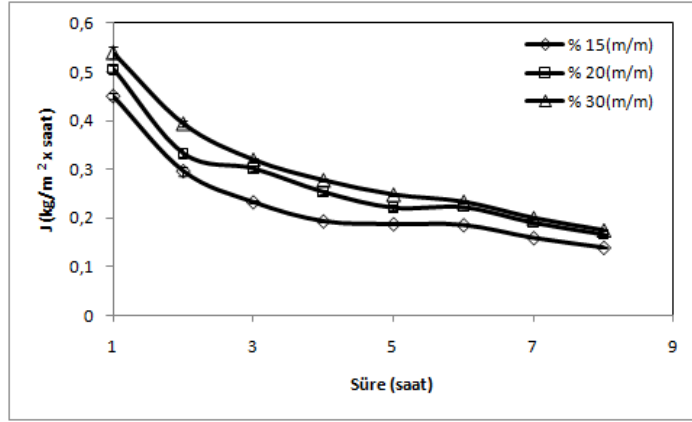
Aktarım aktivasyon enerjisinin düşük çıkması, membrandan suyun aktarımını artırmakta ve yüksek akının elde edilmesine sebep olmaktadır [31,32].

3.4. Brine Derişimi ve Çeşidinin Akı Üzerine Etkisi (Effect of Brine Concentration and Type on Flux)

Brine olarak nötr veya neredeyse nötr pH, toksik olmayan, inert özelliklere sahip tuz çözeltileri kullanılmaktadır. Membranla fiziksel veya kimyasal olarak etkileşmemeli, aynı zamanda yüksek ozmotik basınç sağlayan ucuz, kolay tedarik edilen bir tuz olmalıdır. Genel olarak, inorganik tuzlar ($MgSO_4$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ ve $NaCl$ gibi) ve organik çözücüler (poligliserol ve gliserol gibi) brine çözeltisi olarak kullanılır [33]. Brine çeşidinin akı üzerine etkisini incelemek amacıyla, $NaCl$, $MgCl_2$ ve $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzlarının farklı derişimlerde hazırlanan çözeltileri kullanıldı.

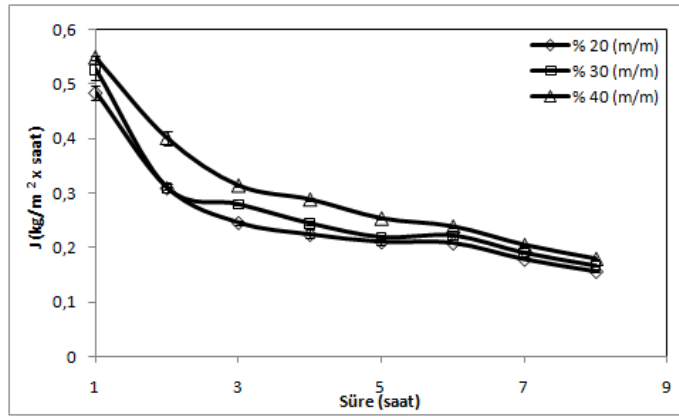
Brine olarak %15, %20, %25 (m/m) $NaCl$ çözeltilerininakıya etkisi ile elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmişti. Derişimin artması ile yürütücü kuvvet (buhar basıncı farkı) artmış, dolayısıyla akı artmıştır.

%15, %20, %30 (m/m) (doygunluğa yakın derişim) $MgCl_2$ çözeltileri kullanılması ile elde edilen sonuçlar Şekil 9'da verilmiştir. Yüksek ozmotik aktiviteye sahip olan $MgCl_2$ çözeltisinde aktarımın daha fazla olduğu görülmüştür.



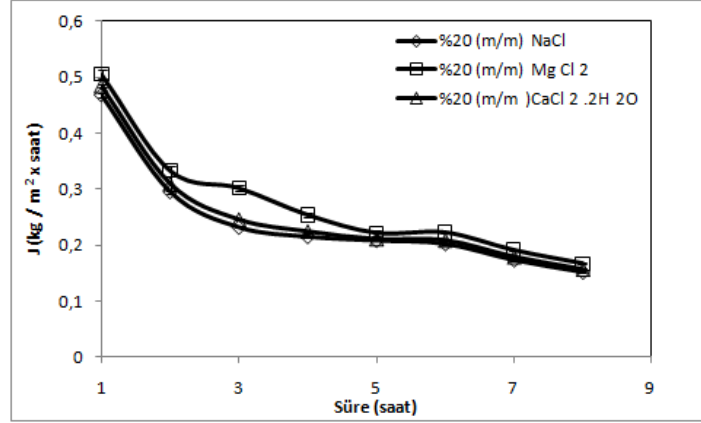
Şekil 9. PSf-g-PS / CV/PET membranlarda $MgCl_2$ derişiminin akı üzerine etkisi (Besleme çözeltisi: %10 (m/m) Fruktoz, $T=30 \pm 1^\circ C$, Brine sirkülasyon hızı: 100 rpm, Besleme çözeltisi sirkülasyon hızı: 200 rpm δ : $60 \pm 5 \mu m$)

%20, %30, %40 (m/m) (doygunluğa yakın derişim) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ çözeltilerinin kullanılması ile elde edilen sonuçlar ise Şekil 10'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi derişimin artışı aktarımı artırmıştır. Bu durum yüksek brine derişimi ile aktarımın artması, membranın iki tarafında bulunan çözeltiler arasında buhar basıncı farkının artmasına atfedilebilir[34].



Şekil 10. PSf-g-PS / CV/PET membranlarda $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ derişiminin akı üzerine etkisi (Besleme çözeltisi: %10 (m/m) Fruktoz, $T=30 \pm 1^\circ C$, Brine sirkülasyon hızı: 100 rpm, Besleme çözeltisi sirkülasyon hızı: 200 rpm, δ : $60 \pm 5 \mu m$)

Aynı derişimde farklı brine çeşitlerini kıyaslamak amacıyla, farklı brine çözeltilerinin akı üzerine etkisi Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. PSf-g-PS/ CV/PET membranlarda Brine çeşidinin akı üzerine etkisi (Besleme çözeltisi: %10 (m/m) Fruktöz, $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$, Brine sirkülasyon hızı: 100 rpm, Besleme çözeltisi sirkülasyon hızı: 200 rpm, $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$)

Ozmotik aktivite farkına sahip olan brine çözeltileri aktarımı da büyük ölçüde etkilemiştir. [35,36]. En yüksek akı seviyesi MgCl_2 kullanılarak elde edildi. Bu akı artışı, MgCl_2 'nin ozmotik aktivitesinin (eşdeğer ağırlığa çözünürlük oranı) diğerlerinden daha iyi olduğu gerçeğine ışık tutan $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{MgCl}_2$ sırasına göre eşdeğer tuz ağırlıklarındaki artışa bağlanabilir [37]. Zhanag ve arkadaşları ozmotik membran distilasyonunda tuz çözeltilerinin derişimi ve çeşidinin sistem performansı ve akı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarında eşdeğer tuz ağırlıklarındaki değişimi $\text{NaCl} > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{MgCl}_2$ şeklinde olan NaCl , K_2CO_3 ve MgCl_2 tuzlarını kullanmışlar ve en büyük ozmotik aktiviteye sahip MgCl_2 de en yüksek akıyı elde etmişlerdir [38].

4. SONUÇ (CONCLUSION)

PSf-g-PS/ CV/PET membranlar kullanılarak OD ile fruktozun deriştirilmesinde, besleme çözelti derişiminin artması ile aktarımın azaldığı, brine derişiminin artması ile aktarımın arttığı gözlenmiştir. Besleme ve Brine çözelti derişiminin akıya etkisi incelendiğinde en yüksek akı değerine %10 (m/m) Fruktöz, %20 (m/m) NaCl derişimde ulaşılmıştır. Sıcaklığın artması ile akı artmış ve aktarım aktivasyon enerjisi 5,87 kJ/mol olarak bulunmuştur. İncelenen üç brine cinsinden (NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve MgCl_2 'den) ozmotik aktivitesi büyük olan MgCl_2 'de en yüksek aktarım elde edilmiştir. Bu çalışma neticesinde OD sistemlerinin avantajlarını gerçekleştirmek için daha ileri çalışmalarda kullanılacak, ince ve sağlam hidrofobik karakterde membranın literatüre kazandırılması söz konusudur.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi ile gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Homayoonfala M., Akbaria A., Mehrnia M. R. Preparation of polysulfone nanofiltration membranes by UV-assisted grafting polymerization for water softening, *Desalination*, 263 (217-225), (2010).
- [2] Yua H., Caoa Y., Kanga G., Liua J., Lia M., Yuan Q. Enhancing antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by grafting zwitterionic copolymer via UV-initiated polymerization, *Journal of Membrane Science*, 342 (6-13), (2009).
- [3] Emam H.E., Abdelhamid A.E., Abdalhameed R.M. Refining of liquid fuel from N-Containing compounds via using designed Polysulfone @ Metal organic framework composite film, *Journal of Cleaner Production*, 218 (347-356), (2019).
- [4] Yua W.-W., Lia H.-J., Xiang T., Qina H., Suna S.-D., Zhao C.-S. Grafting of zwitterion from polysulfone membrane via surface-initiated ATRP with enhanced antifouling property and biocompatibility, *Journal of Membrane Science*, 446 (79-91), (2013).

- [5] Yamagishi H., Crivello J.V., Belfort G. Development of a novel photochemical technique for modifying poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 105 (237-247), (1995).
- [6] Bilongo T.G., Remigy J.C., Clifton M.J., Modification of hollow fibers by UV surface grafting, *Journal of Membrane Science*, 364 (208-304), (2010).
- [7] Béquet S., Remigy J., Rouch J., Espenan J. From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process, *Desalination* 144 (9-14), (2002).
- [8] Saha N.K., Balakrishnan M., Ulbricht M. Fouling control in sugarcane juice ultrafiltration with surface modified polysulfone and polyethersulfone membranes, *Desalination* 249 (1124-1131), (2009).
- [9] Yamagishi H., Crivello J., Belfort G. Evaluation of photochemically modified poly (aryl sulfone) ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 105 (249-259), (1995).
- [10] Benkhaya S., Achiou B., Ouammou M., Bennazha J., Younssi S. A., M'rabet S., Harf A. E., Preparation of low-cost composite membrane made of polysulfone/polyetherimide ultrafiltration layer and ceramic pozzolan support for dyes removal, *Materials Today Communications*, 19 (212–219), (2019).
- [11] Filimona A., Dobosa A. M., Musteatab V. New perspectives on development of polysulfones/cellulose derivatives based ionic-exchange membranes: Dielectric response and hemocompatibility study, *Carbohydrate Polymers*, 226 (115300), (2019).
- [12] Emadzadeh D., Lau W.J., Matsuura T., Rahbari-Sisakht M., Ismail A.F. A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf–TiO₂ nanocomposite substrate for water desalination, *Chemical Engineering Journal*, 237 (70–80), (2014).
- [13] Kunz W., Benhabiles A., Ben-Aim, R. Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes: a survey of current research and applications, *Journal of Membrane Science*, 121 (25-36), (1996).
- [14] Feng C., Shi B., Li, G., Wu Y. Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 237 (15–24), (2004).
- [15] Lai J. Y., Chen R. Y., Lee K. R. Polyvinyl alcohol γ -ray grafted nylon 4 membrane for pervaporation and evaporation, *Separation Science Technology*, 28 (1437-1452), (1993).
- [16] Rhim J. W., Yoon S. W., Kim S. W., Lee K. H. Pervaporation separation and swelling measurement of acetic acid-water mixtures using crosslinked PVA membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 63 (521-527), (1997).
- [17] Uragami T., Morikawa T. Studies on synthesis and permeabilities of special polymer membranes, 70, Permeation and separation characteristics for aqueous alcoholic solutions by evaporation and pervaporation through polystyrene membranes, *Macromolecular Chemistry*, 190 (399), (1989).
- [18] Wang K.Y., Chung T-S., Qin J-J. Polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes applied in forward osmosis process, *Journal of Membrane Science*, 300 (6-12), (2007).
- [19] Nady N., Franssen M. C. R., Zuilhof H., Eldin M. S. M., Boom R., Schroën K., Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification, *Desalination*, 275 (1–9), (2011).
- [20] Peng M., Li H., Wu L., Zheng Q., Chen Y., Gu W. Porous Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane with Highly Hydrophobic Surface, *Journal of Applied Polymer Science*, 98 (1358–1363), (2005).
- [21] Shah P., Murthy C. N. Studies on the porosity control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal, *Journal of Membrane Science*, 437 (90–98), (2013).
- [22] Petroitos K. B., Quantick P., Petropakis H., A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane - module configuration. I. The effect of certain basic process parameters on the process performance, *Journal of Membrane Science*, 150 (99-110), (1998).
- [23] Kujawski W., Sobolewska A., Jarzynka K., Güell C., Ferrando M., Warczok J., Application of osmotic membrane distillation process in red grape juice concentration, *Journal of Food Engineering*, 116 (801-808), (2013).
- [24] Onsekizoglu P., Bahceci K. S., Acar J. The use of factorial design for modeling membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 349 (225–230), (2010).
- [25] Wang L., Min J., Modeling and analyses of membrane osmotic distillation using non-equilibrium thermodynamics, *Journal of Membrane Science*, 378 (462–470), (2011).
- [26] Varavuth S., Jiratananon R., Atcharyawut S., Experimental study on dealcoholization of wine by osmotic distillation process, *Separation Purification Technology*, 66 (313–321), (2009).

- [27] Welty J. R., Wicks C. E., Wilson R. E., Rorrer G. L. Fundamentals of momentum, Heat and Mass Transfer, fifth ed., John Wiley and Sons, Hoboken, NJ. P. 711.
- [28] Thanedgunbaworn R., Jiratananon R., Nguyen M.H. Mass and heat transfer analysis in fructose concentration by osmotic distillation process using hollow fibre module, *Journal of Food Engineering*, 78 (126–135), (2007).
- [29] Wrolstad R.E., McDaniel M.R., Durst R.W., Micheals N., Lampi K. A., Beaudry E.G. Composition and sensory characterization of red raspberry juice concentrated by direct-osmosis or evaporation, *Journal of Food Science*, 58 (633-637), (1993).
- [30] Beaudry E. G., Lampi K. A. Osmotic concentration of fruit juices, *Flussiges Obst*, 57 (652-656; 663-664), (1990).
- [31] Asman G., Şanlı O., Tuncel D., pH- and Temperature-Sensitive In Vitro Release of Salicylic Acid through Poly(vinyl alcohol-g-acrylamide) Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 107 (3005–3012), (2008).
- [32] Prince J.A., Rana D., Singh G., Matsuura T., Jun Kai T., Shanmugasundaram T.S. Effect of Hydrophobic Surface Modifying Macromolecules on Differently Produced PVDF Membranes for Direct Contact Membrane Distillation, *Chemical Engineering Journal*, 242 (387-396), (2013).
- [33] Alves, V.D., Coeihoso, I.M. Mass transfer in osmotic evaporation: effect of process parameters, *Journal of Membrane Science*, 208 (171-179), (2002).
- [34] Petrotos, K. B., Quantick, P., Petropakis, H., A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane - module configuration. I. The effect of certain basic process parameters on the process performance, *Journal of Membrane Science*, 150 (99-110), (1998).
- [35] Ge Q., Ling M., Chung T.-S. Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future, *Journal of Membrane Science*, 442 (225–237), (2013).
- [36] Tan C. H., Ng H. Y. A novel hybrid forward osmosis–nanofiltration (FO–NF) process for sea water desalination: draw solution selection and system configuration, *Desalination Water Treatment*, 13 (356–361), (2010).
- [37] Narayan A .V., Nagaraj N., Hebbaf H. U., Chakkaravarthi A., Raghavaraoa K.S.M.S., Nene S. Acoustic field-assisted osmotic membrane distillation, *Desalination*, 147 (149-156), (2002).
- [38] Zhang Z., Chen G. Q., Hu B., Denga H., Feng L., Zhang S. The role of osmotic agent in water flux enhancement during osmotic membrane distillation (OMD) for treatment of highly saline brines, *Desalination*, 481 (114353) (2020).