



**KARIŞIK ÇÖZÜCÜLERİN PVDF-HFP DÜZ LEVHA
MEMBRANLARIN MEMBRAN DİSTİLASYON
PERFORMANSI ÜZERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ayşe DİŞKAYA

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2023

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**KARIŞIK ÇÖZÜCÜLERİN PVDF-HFP DÜZ LEVHA MEMBRANLARIN
MEMBRAN DİSTİLASYON PERFORMANSI ÜZERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

(Investigation of the effect of mixed solvents on the membrane distillation performance of
PVDF-HFP flat sheets membrane)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe DİŞKAYA

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Erzurum
Ağustos, 2023



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**KARIŞIK ÇÖZÜCÜLERİN PVDF-HFP DÜZ LEVHA MEMBRANLARIN
MEMBRAN DİSTİLASYON PERFORMANSI ÜZERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında, Ayşe DİŞKAYA tarafından hazırlanan bu çalışma, 31/08/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu** (.../...) ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Erbil KAVCI
Kafkas Üniversitesi

Aslı Islak İmzalıdır

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA
Atatürk Üniversitesi

Aslı Islak İmzalıdır

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ
Atatürk Üniversitesi

Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim
Kurulunun .../.../.... tarih
ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında sunulan “Karışık Çözücülerin PVDF-HFP Düz Levha Membranların Membran Distilasyon Performansı Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	1	30
Kuramsal Temeller	6	30
Materyal ve Yöntem	9	35
Bulgular ve Tartışma	1	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	4	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Ayşe DİŞKAYA	Prof. Dr. Osman Nuri ATA
5.9.2023	5.9.2023
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, akademik çalışma, azim ve kararlılığı veren, geniş hoşgörü ve yardımlarıyla tezimin gerek bilimsel gerekse biçimsel açıdan düzenlenmesinde katkıda bulunan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda verdiği destek ve yardımlardan dolayı Sayın Arş. Gör. Ahmet Bora YAVUZ'a teşekkür ederim.

Temas açıları ölçümleri ve SEM analizlerinin yapıldığı Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümünün öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve diğer çalışan bütün personele ayrıca teşekkür ederim.

Eğitim ve öğrenim hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini hiç esirgemeyen, sonsuz özveri ve sabır gösteren annem, kardeşlerim ve çok kıymetli aileme teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca yüksek lisans çalışmalarım boyunca yardımını ve desteğini her daim gördüğüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ayşe DİŞKAYA

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARIŞIK ÇÖZÜCÜLERİN PVDF-HFP DÜZ LEVHA MEMBRANLARIN MEMBRAN DİSTİLYASYON PERFORMANSI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ayşe DİŞKAYA

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Amaç: Günümüzde artan su ihtiyacı ve temiz su talepleri temiz suya erişimi giderek azaltmaktadır. Bu probleme kalıcı bir çözüm sunmak ve talepleri karşılayabilmek için membran distilasyon prosesleri umut verici olmuştur. Membran distilasyon proseslerinin bu amaca hizmet etmesi ve geliştirilmeye açık olması ve sağladığı birçok avantajından dolayı tercih edilmiştir. Bu çalışmanın amacı, karışık çözücüler kullanılarak daldırma çöktürme yöntemiyle farklı konsantrasyonlarda hazırlanan PVDF-HFP düz levha membranların, membran distilasyon performansı ve hazırlanan membranların morfolojisi üzerindeki etkilerinin araştırılmasıdır.

Yöntem: %12 PVDF-HFP, %3 PEG ve sırasıyla DMF, TMP, DMAC çözücülerinin %25, %50, %75'lik hazırlanan membran çözeltilerinden daldırma çöktürme yöntemi ile M1-M7 membranları üretilmiştir. Her bir membran çözeltisi aynı ortam koşullarında hazırlanmış ve aynı ön işlemlerden geçilerek distile su bulunan koagülasyon banyosunda hazırlanmıştır.

Bulgular: Hazırlanan M1-M7 membranlarının DTMD sisteminde, besleme çözeltisi olarak farklı sıcaklıklarda önce saf su kullanılarak daha sonra 0,1 M NaCl kullanılarak akıları ve tuz giderimleri tayin edildi. En yüksek akı değerine M4 membranı, en düşük akı değerine ise M7 membranı sahiptir. M4'de giderim sıcaklığın artmasıyla %93'lere düşerken, M7'de %99'larda kalmıştır. Genel olarak yüksek akı değerlerine ulaşıldığında, sıcaklık artışıyla tuz giderimleri düşüş göstermiştir. Ayrıca, hazırlanan membranların morfolojik yapıları da değerlendirilmiştir.

Sonuç: Hazırlanan her bir M1-M7 membranlarının ayrı ayrı DTMD sisteminde performansı ve morfolojik özellikleri incelendi. Çözeltideki TMP artışıyla akının arttığı gözlenirken giderimler de düşüşler meydana gelmiştir. Bunun sebebi ise, çözücü konsantrasyon artışıyla membranın değişen morfolojisi ve sıcaklık artışıyla değişen performansından kaynaklanmıştır. DMF konsantrasyonunun artışı ile akılar giderek azalma göstermiş fakat daha iyi giderimler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PVDF-HFP membran, membran distilasyonu, faz inversiyonu, membran üretimi, DTMD

Ağustos 2023, 68 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MIXED SOLVENTS ON THE MEMBRANE DISTILLATION PERFORMANCE OF PVDF-HFP FLAT SHEETS MEMBRANE

Ayşe DİŞKAYA

Supervisor: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Purpose: Today, increasing water demand and clean water demands are reducing access to clean water. Membrane distillation processes have been promising to provide a permanent solution to this problem and meet the demands. Membrane distillation processes have been preferred because they serve this purpose and are open to development and provide many advantages. The aim of this study is to investigate the effects of PVDF-HFP flat sheet membranes prepared at different concentrations by immersion precipitation method using mixed solvents on membrane distillation performance and the morphology of the prepared membranes.

Method: M1-M7 membranes were produced by immersion precipitation method from 12% PVDF-HFP, 3% PEG and 25%, 50%, and 75% membrane solutions of DMF, TMP, and DMAC solvents. After each membrane solution was prepared under the same ambient conditions and pretreatments, it was prepared in a coagulation bath containing distilled water.

Findings: The fluxes and desalination of the prepared M1-M7 membranes were determined in the DTMD system by using distilled water at different temperatures and then using 0.1 M NaCl as the feed solution. The M4 membrane has the highest flux value and the M7 membrane has the lowest flux value. While the removal rate in M4 decreased to 93% with the increase in temperature, it remained at 99% in M7. In general, when high flux values were reached, salt removals decreased with the increase in temperature. In addition, the morphological structures of the prepared membranes were also evaluated.

Result: The performance and morphological properties of each prepared M1-M7 membranes in the DTMD system were examined separately. It was observed that the flux increased with the increase of TMP in the solution, while the removals decreased. The reason for this is the morphology of the membrane that changes with the increase in concentration and its performance that changes with the increase in temperature. With the increase of DMF concentration, the fluxes gradually decreased, but better removals were obtained.

Keywords: PVDF-HFP, membrane distillation, phase inversion, production of membrane, DCMD

August 2023, 68 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ	xi
GİRİŞ.....	1
Tezin Amaç ve Kapsamı.....	2
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Membran Distilasyonu.....	4
Membran Distilasyonu Avantajları ve Dezavantajları.....	8
Membran Distilasyonunda Yapılan Çalışmalar ve Uygulama Alanları	9
Membran Distilasyon Konfigürasyonları	10
Doğrudan Temaslı Membran Distilasyonu	11
Vakum Membran Distilasyonu	12
Hava Boşluklu Membran Distilasyonu	13
Süpürücü Gaz Membran Distilasyonu	14
Membran Distilasyonu Prosesinde Kullanılan Membran Materyalleri	14
Membran Üretim Yöntemleri	16
Simetrik Yapılı Membranların Üretimi.....	18
Asimetrik(anizotropik) Yapılı Membranlar	23
MATERYAL ve YÖNTEM	30
Materyal	30
Yöntem.....	30
Membran Çözeltilerinin Hazırlanması	30
Karakterizasyon	31
Membran Performansı.....	31
Sıvı giriş basıncı (LEP)	33
Membran Gözenekliliği	34
Temas açısı.....	34
Membran Kalınlığı.....	34
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	35
BULGULAR ve TARTIŞMA	36

DTMD Performans değerlendirmesi	36
Temas aıların değerlendirilmesi.....	39
Sıvı giriş basıncı değerlendirmesi.....	39
SEM değerlendirmesi	40
SONUÇLAR.....	47
KAYNAKÇA	49
ZGEMİş.....	54



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Membran proseslerin yürütücü kuvvetlerine göre gruplandırılması	5
Tablo 2. Membran distilasyon proseslerinin kullanım alanları	10
Tablo 3. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri	30
Tablo 4. Membranlara ait kütlece kimyasal bileşimler ve isimlendirmeler.....	31
Tablo 5. Distile su ve 0,1 M NaCl akı ve giderim değerleri.....	38
Tablo 6. Hazırlanan M1-M7 membranların özellikleri δ : kalınlık, ϵ : boşluk hacim fraksiyonu, Ra: gözenek boyutu	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Membran proseslerinin şematik çalışma prensibi gösterimi.....	4
Şekil 2. Membran distilasyon prosesi genel gösterimi.....	6
Şekil 3. Doğrudan temaslı membran distilasyonu konfigürasyonu şematik gösterimi	11
Şekil 4. Vakum membran distilasyonu konfigürasyonu	12
Şekil 5. Hava boşluklu membran distilasyonu konfigürasyonu	13
Şekil 6. SGMD konfigürasyonu	14
Şekil 7. Anizotropik mikro gözenekli ve ince film kompozit membranlara ait yan kesit SEM görüntüleri	17
Şekil 8. Tipik bir döküm bıçağı.....	19
Şekil 9. Boşluk oluşturma membran üretim tekniği şematik gösterimi	21
Şekil 10. (a) Tipik genişletilmiş polipropilen film membranının Celgard® ile üretimi. (b) Tek yönlü film gerdirmesinde ortaya çıkan mikrobozuklukların elektron tarama mikroskopundaki (SEM) görüntüsü.....	22
Şekil 11. Kalıp filtreleme (template leaching) yöntemiyle eriyik ekstrüder sistem kullanılarak polipropilen membran yapımı üretim şeması	22
Şekil 12. Bir asimetric membrana ait şematik kesit görüntüsü.....	23
Şekil 13. Faz inversiyon işleminin şematik gösterimi.....	24
Şekil 14. Karıştırma modifikasyonu yoluyla düz levha kirlenmeyen gözenekli membranların oluşumu için faz inversiyon işlemlerinin şeması (Geleta <i>et al.</i> 2023).....	25
Şekil 15. Çözücü olmayan maddeye daldırıldıktan sonra döküm filmin bileşim yolları: (a) anlık karıştırma ve (b) gecikmeli karıştırma.....	27
Şekil 16. Membran üretiminin şematik gösterimi	31
Şekil 17. DTMD deney sisteminin şematik gösterimi	32
Şekil 18. Sıvı giriş basıncı ölçüm düzeneğine ait şematik gösterim	33
Şekil 19. Hazırlanan membranların saf su ile gerçekleştirilen denemelerine ait akı değerleri	36
Şekil 20. Hazırlanan membranların tuzlu su ile gerçekleştirilen denemelerine ait akı değerleri	36
Şekil 21. Hazırlanan membranların temas açısı değerleri.....	39
Şekil 22. Hazırlanan membranların sıvı giriş basıncı değerleri	40
Şekil 23. Hazırlanan membranlara ait yan kesit SEM görüntüleri.....	43

Şekil 24. Hazırlanan membranlara üst yüzey SEM görüntüleri.....	44
Şekil 25. Hazırlanan membranlara alt yüzey SEM görüntüleri.....	45



KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ

MD	Membran Distilasyon
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
MF	Mikrofiltrasyon
RO	Ters Osmoz
PV	Pervaporasyon
ED	Elektrodiyaliz
DTMD	Doğrudan temaslı membran distilasyonu
VMD	Vakum Membran Distilasyonu
HBMD	Hava boşluklu membran distilasyonu
SGMD	Süpürücü gaz membran distilasyonu
MEMD	Çok kademeli membran distilasyonu
VMEMD	Vakum çoklu etkili membra distilasyonu
MGMD	Malzeme Boşluklu Membran Distilasyonu
MF	Mikrofiltrasyon
PVDF-HFP	Poly(vinylidene flüoride-co-hexafluoropropylene
PVDF	Poliviniliden florür
PTFE	Politetrafloro-etilen
PV	Polivinilin
PP	Polipropilen
PO	Polietilen
NMP	N-metil pirolidin
DMF	Dimetilformamid
DMAC	Dimetilasetamid
TEP	Trietil fosfat
TMP	Polipropilen
PEG	Polietilenglikol
IPA	İzopropilalkol
ΔF	Potansiyel fark

ΔX	Membran Kalınlığı
$\Delta P/ \Delta C/ \Delta T$	Potansiyel fark
J	Akı
Y	NaCl akısı
W_{tp}	Süzüntü ağırlığı
C_p	Süzüntü konsantrasyonu
C_f	Besleme konsantrasyonu
ε	Porozite
ρ_m	Membranın yoğunluğu
ρ_{pol}	Polimerin yoğunluğu Süzüntü ağırlığı
θ	Temas açısı derece
NIPS	Çözücü olmayan bir koagölasyon banyosunda başlatılmış faz inversiyonu
TIPS	Termal olarak başlatılmış faz inversiyonu
VIPS	Buhar kaynaklı faz ayırma
LEP	Sıvı giriş basıncı
SEM	Taranalı elektron mikroskobu

GİRİŞ

Su yeryüzünde yaşayan tüm canlılar için hayatı bir öneme sahip olup, canlıların temel gereksinimleri karşılayabilmesi için temiz suya ihtiyaçları vardır. Daha sağlıklı bir yaşam sürülebilmesi için kullanılan suyun kalitesi, güvenilirliği ve kolay erişilebilirliği büyük bir öneme sahiptir. Dünyamızın yaklaşık olarak dörtte üçlük kısmının sularla kaplı olması, canlıların suya kolay erişimi açısından büyük bir zenginlik gibi görülebilir. Ancak yeryüzünde ki suların sadece %2,5'luk kısmı kullanılabilir olarak değerlendirilmektedir. Bu kullanılabilir suyun ise sadece %1'lik gibi kısmı temiz su olarak tüketilebilir durumdadır.

Son yıllarda dünya nüfusundaki hızlı artış ve buna bağlı olarak çevresel atıkların kontrolsüz bertarafı, gelişen sanayileşme ve kontrolsüz kentleşme temiz su kaynaklarını kirleterek hızla azalmasına neden olmaktadır. Son yüzyıl içerisinde, temiz su kaynaklarındaki bu azalmanın önüne geçebilmek ve bu sorunun üstesinden gelebilmek için farklı yöntemler içeren çalışmaların sayısı hızla artmaktadır. Günümüzde yapılan istatistiksel çalışmalar dünya genelindeki nüfusun yaklaşık % 50'lik kısmı 2025 yılında, %75'lik kısmının ise 2075 yılında su kıtlığı ile karşı karşıya kalacağını göstermektedir (Boretti and Rosa 2019).

Dünya üzerinde özellikle Orta Doğu bölgesinde yaşanan su kıtlığı nedeniyle tuzdan arındırılmış suyu kullanmak ve su ihtiyacını karşılamak oldukça önemlidir. Fakat günümüzde artan talep doğrultusunda ihtiyaç olan su kaynağını sağlayacak etkili bir proses henüz geliştirilememiştir. Ancak artan su ihtiyaçlarını karşılayabilmek için en uygun alternatif olan desalinasyon teknolojileri, özellikle çöl ikliminin hüküm sürdüğü orta doğuda Kuveyt, Lübnan Katar, İran gibi ülkelerde su ihtiyaçlarını karşılamak için tek alternatif haline gelmiş ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Ghaffour and Treatment 2009).

Yaygın olarak kullanılan bir ayırma teknolojisi olan fabrikasyon membranlar kullanılarak yapılan saflaştırma teknolojileri, artan su ihtiyaçları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Son yıllarda, küresel ölçekte ortaya çıkan temiz su kaynaklarının hızla kirlenmesi ve tükenmesi, evsel ve endüstriyel atık suların tekrar kullanılabilirliği ihtiyacını da artırmıştır (Service 2006). Bu sorunun çözümü için atık suların arıtılması ve geri kazanılmasına yönelik arıtma teknolojilerinin geliştirilmesine duyulan ihtiyaç ve talep artmaktadır. Son çalışmalar membran teknolojileri gaz emilimi, kristalizasyon ve ekstraksiyon gibi farklı süreçlerle birleştirerek daha verimli sonuç elde edilmiştir (Salado *et al.* 2021). Günümüzde membran prosesleri, su arıtma ve tuzdan arındırma proseslerinde en yüksek etkinlik ve verimliliği sunan teknolojilerden biri olduğu yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bilim adamları hala kullanılan

membran malzemelerinin performansını artırmak ve maliyetlerini en aza indirmek için çalışmalarına devam etmektedir. Su içerisindeki kaliteyi olumsuz yönde etkileyen yabancı parçacıklar, sertlik, bakteri, virüs, mikroorganizma ve çözünmüş mineraller gibi birçok kirletici, membran malzemesinin türüne ve çalışma basıncına bağlı olarak giderilebilmektedir (Çulfaz *et al.* 2010). Membran distilasyonu (MD) işlemleri, tuzlu suyun arıtılması, yüksek kaliteli içme suyunun üretilmesi ve arıtılması, çevresel kirleticilerin uzaklaştırılarak sudaki yabancı maddelerin giderilmesi de dahil olmak üzere birçok farklı uygulama türü için sıklıkla tercih edilmektedir. Geleneksel olarak kullanılan distilasyon proseslerinde ve basınç kontrollü filtrasyon yöntemlerinde yüksek çözünen madde kayıpları gözlenirken, MD sistemleri ile daha yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşılabilir ve uçucu olmayan çözünebilir maddelerin tümü muhafaza edilebilir. Dolayısıyla ters ozmos işlemine göre üstün bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Burada, çözünen maddelerin membran gözeneklerinden geçememesi konsantrasyon polarizasyonunu artırır ancak MD prosesinin hala ters ozmoza göre daha avantajlıdır (Gray *et al.* 2006). MD prosesi diğer ayırma proseslerine göre daha az yer kaplar ve daha düşük çalışma sıcaklıkları ve basınçları gibi koşullar altında çalışır, bu da ekipman maliyetlerini azaltır ve MD prosesinin güvenliğini artırır. MD sistemini destekleyen önemli özelliklerden biri de, operasyon işlemlerinde hiçbir kimyasal madde gerektirmediğinden çevre dostu bir işlem olarak kabul edilmesidir.

Tezin Amaç ve Kapsamı

Farklı amaçlar için kullanılan membran proseslerinde kullanılacak membranın üretim koşulları, üretiminde kullanılan polimerler, çözelti içeriği ve miktarları membranın performansını ve yapısını doğrudan etkileyen parametrelerden birkaçı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu parametrelerinin her birinin etkisinin ayrı ayrı değerlendirilmesi ve etkilerinin araştırılması membran teknolojisinin daima geliştirilmeye sahip bir alan haline getirmektedir.

Bu çalışmada, düz levha membranları hidrofobik yapılı mikro gözenekli PVDF-HFP polimeri kullanılarak daldırma ve çöktürme yöntemi yardımıyla sentezlenmiştir. Membran sentezi için kullanılan karışık çözücülerinin membran distilasyonu performansına etkileri araştırılmıştır. En genel tanımıyla bu çalışmanın amacı, karışık çözücülerin üretilen membranlar üzerindeki performans ve morfolojik özelliklerindeki etkilerini inceleyerek asimetrik mikro gözenekli PVDF-HFP (poliviniliden florür-ko-heksafloropropilen) membranlarını üretmek ve karakterize etmektir.

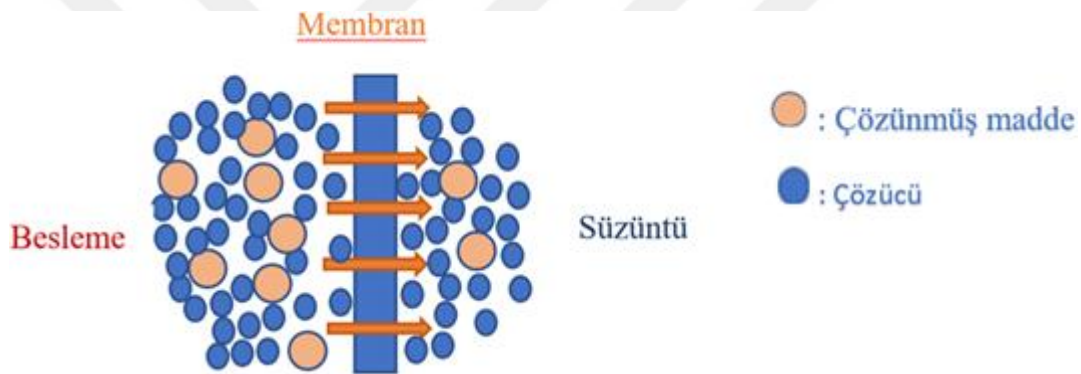
Poliviniliden florüre (PVDF) heksafloropropilen (HFP) gruplarının eklenmesiyle elde edilen PVDF-HFP artan bağlı flor grupları nedeniyle PVDF'ye göre daha yüksek hidrofobiklik göstermektedir (García-Payo *et al.* 2010). Polimer ve kullanılan çözücü arasındaki etkileşim

membranların morfolojik yapısını ve performans özelliklerini etkileyen en önemli parametreler arasındadır. Bu nedenle membran polimeri için uygun çözücü seçilmesi çok büyük önem arz etmektedir. Bu doğrultuda, daha iyi morfolojik özelliklere sahip membranlar sentezlemek ve membran yapısını değiştirmek amacıyla PVDF-HFP polimerine ek olarak farklı oranlarda dimetilformamid (DMF), dimetilasetamid (DMAC) ve trimetil propan (TMP) çözücüleri kullanılarak faz inversiyonu yöntemlerinden biri olan daldırma ve çöktürme yöntemiyle düz levha membranlar sentezlenmiştir. Karışık çözücüler kullanılarak sentezlenen membranların membran distilasyon performansı incelenmiş ve her bir çözücünün performansa etkisi araştırılmıştır. Gerçekleştirilen MD deneylerinde, DCMD konfigürasyonunu kullanarak besleme çözeltileri olarak ayrı ayrı saf su ve 0,1 M NaCl çözeltisi kullanarak akıların değerlendirilmesi yapılmıştır. Ayrıca DTMD yöntemi, hazırlanan membranların özelliklerine dayalı olarak akı ve tuzdan arındırma oranını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tartışmayı ve değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Ayrıca DTMD prosesinde, sıcaklığa bağlı olarak akı ve tuz reddinin hazırlanan membran özelliklerine göre tartışılması ve değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Membran Distilasyonu

MD sistemi, mikro gözenekli hidrofobik özellik gösteren bir membran kullanılarak farklı sıcaklık ve bileşimdeki sıvı çözeltilerin ayrılması işlemi olarak tanımlanabilmektedir. Membran ise yarı geçirgen bir bariyer gibi davranan, çözelti içerisindeki bazı maddelerin geçişine izin verirken diğerlerinin geçişini engelleyen malzemeler olarak tanımlanabilir. Membran prosesi, en az iki bileşene sahip homojen bir yapıya sahip çözeltideki çözünmüş maddelerin sıcaklık farklarını kullanarak birbirinden ayrılmasını sağlayan, besleme, süzüntü ve konsantre fazından oluşan sistemlerdir. Besleme fazını membran sistemine ayrıştırılmak üzere gönderilen çözelti, süzüntü fazını genellikle membrandan geçen temiz su, konsantre (derişik) fazı ise membrandan geçmeyen kısım olarak tanımlanmaktadır. Şekil 1’de membran proseslerine ait şematik çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 1. Membran proseslerinin şematik çalışma prensibi gösterimi

Membran distilasyon uygulamalarında ayırma işlemi; membran boyunca iki yüzeyi arasında oluşan sıcaklık farkından kaynaklanan buhar basıncı farkıyla elde edilir. Bu işlemde buhar molekülleri, membranın gözenekleri yoluyla yüksek buhar basıncı tarafından düşük buhar basıncı tarafına taşınır. Membran yapısının hidrofobikliği, sıvı fazda meydana gelebilecek kütle transferini engeller ancak buhar fazının membran gözeneklerinden geçmesine izin verir. Böylece membran gözeneklerinin girişinde sıvı-buhar fazı oluşur. Bu çalışma koşullarında sistemde her zaman sıcak taraftan soğuk tarafa doğru su buharı akışı söz konusudur. MD sisteminde, iki çözelti arasındaki sıcaklık gradyanı ve buhar basıncı farkları itici güç ya da yürütücü kuvvet olarak tanımlanır. Aynı zamanda yürütücü kuvvet membran boyunca oluşan potansiyel farkın membran kalınlığına oranı olarak da tanımlanmaktadır. Yürütücü kuvvetin tanımdan yola çıkarak elde edilen genel denklem, Denklem (1)'de verilmiştir.

$$\text{Yürütücü Kuvvet} = \frac{\Delta F}{\Delta X} \quad (1)$$

Burada,

ΔF = Membran boyunca meydana gelen potansiyel fark

ΔX = Membran kalınlığı

Membran proseslerde yürütücü kuvvetler; konsantrasyon, basınç, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkı olabilmektedir. Ancak, basınç farkı en sık kullanılan yürütücü kuvvettir. Mikrofiltrasyon (MF), Nanofiltrasyon (NF), Ultrafiltrasyon (UF) ve Ters Osmoz (TO) gözenek boyutunun büyüğüne bağlı yürütücü gücün basınç olduğu membran proses sistemleridir (Çulfaz *et al.* 2010). Membran proseslerin yürütücü kuvvetlerin türüne göre yapılan gruplandırma Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Membran proseslerin yürütücü kuvvetlerine göre gruplandırılması

Membran Prosesi	Besleme Fazı	Süzüntü Fazı	Yürütücü kuvvet	Ayırma Mekanizması
Mikrofiltrasyon (MF)	Sıvı	Sıvı	ΔP	Boyut
Nanofiltrasyon (NF)	Sıvı	Sıvı	ΔP	Boyut
Ultrafiltrasyon (UF)	Sıvı	Sıvı	ΔP	Boyut
Ters Osmoz (RO)	Sıvı	Sıvı	ΔP	Boyut
Gaz Ayırma	Gaz	Gaz	ΔP	Boyut
Pervaporasyon (PV)	Sıvı	Buhar	ΔP	Afinite
Membran Distilasyonu (MD)	Sıvı	Sıvı	$\Delta C / \Delta T$	Buhar Basıncı
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔC	Boyut
Elektrodiyaliz (ED)	Sıvı	Sıvı	ΔE	Yük

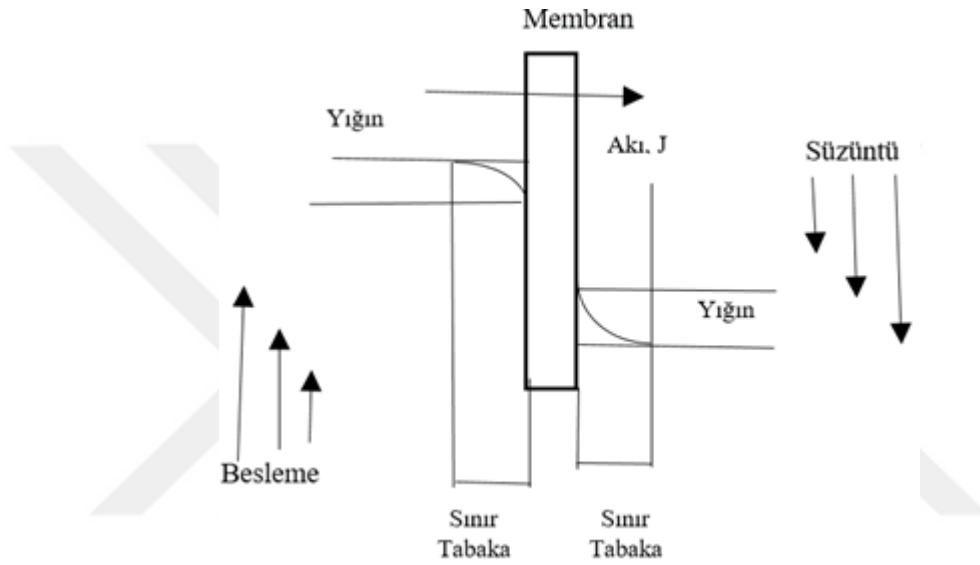
Besleme çözeltisindeki içerisinde yer alan uçucu bileşenler, buhar-sıvı dengesi (VLE) ilkesine göre membran gözenekleri boyunca taşınır ve ısı ve kütle aktarımı aynı anda gerçekleşmektedir. Gerçekleşen üç aşamalı kütle transferi;

- 1) Membran ile sıcak besleme ara yüzeyinde suyun buharlaşması,
- 2) Membran sistemi mikro gözenekleri aracılığıyla oluşan buhar fazının taşınımı,
- 3) Taşınan buharın soğuk taraftaki (filtrat) membran ara yüzünde yoğuşması,

şeklinde gerçekleşir.

Bu üç aşamalı olarak gerçekleşen taşınım olayı aynı zamanda sırasıyla Knudsen mekanizması, Poiseuille akış mekanizması ve moleküler difüzyon olarak da adlandırılmaktadır. Üç aşamalı olarak gerçekleşen bu taşınımı desteklenen membranın momentum transferinden

kaynaklanan kütle transfer direnci (viskozite), moleküller arasındaki çarpışmalardan kaynaklanan direnç (moleküler difüzyon) veya membranın kendisinin sergilediği direnç (Knudsen) taşıma olarak adlandırılabilir ve mekanizma şu şekilde olabilir. Buna ek olarak, kütle transferini etkileyen dirençler, membranın geçişi göstermiş olduğu Knudsen direnci, transfer olan moleküllerin birbirleriyle etkileşiminden doğan moleküler difüzyon direnci ve momentum aktarımından kaynaklanan kütle aktarım direnci şeklinde de tanımlanabilir. Bu dirençlerin mevcudiyetinde gerçekleşen taşınımlarda tozlu (Dusty) gaz modeli, membran distilasyon sistemlerindeki kütle transferi direncini tanımlamak için kullanılmaktadır ve genellikle bir membran sistemi Şekil 2’de gösterildiği gibi tasarlanmaktadır.



Şekil 2. Membran distilasyon prosesi genel gösterimi

MD sistemlerinde besleme ve süzüntü fazları arasında oluşturulan sıcaklık farkı artışı birim zamanda birim alandan aktarılan madde miktarını doğru orantılı olarak artırmaktadır. Başka bir deyişle, membran yüzeylerinde bulunan çözeltiler arasındaki sıcaklık farkı ne kadar fazla olursa kütle aktarımının gerçekleşmesini gerçekleştiren yürütücü gücün yani sıcaklık farkından dolayı oluşan basınç farkı da o miktarda büyük olmaktadır.

Membran distilasyon sistemlerinde kullanılan membranlar, sıvı-buhar ara yüzeyleri arasında fiziksel bir destek malzemesi görevi gördüğünden, uygun membran malzemesinin seçimi oldukça büyük öneme sahiptir. Bu nedenle, aşağıda belirtilmiş koşullar göz önüne alınarak membran malzemesi seçimi yapılmalıdır.

- Besleme çözeltilerinin kimyasal etkileri göz önüne alınarak yüksek stabilite ve kimyasal dayanım sergileyebilecek membran malzemesi seçilmelidir.
- Membran yüksek termal kararlılığa sahip malzemeden olmalıdır.

- Etkili bir performans elde edebilmek için uygun gözenek boyutuna sahip hidrofobik özellik taşıyan membran malzemesi kullanılmalıdır.
- Membran distilasyon sistemlerinde kullanılan membranlar, boyutu 10 nm ile 1µm arasında değişen gözenek çapına sahiptir (Khayet *et al.* 2011).
- Membran gözenekleri besleme sıvısı tarafından ıslanmaması için gözenek boyut dağılımında, gözenek çapları mümkün olabildiğince küçük olmalıdır.
- Membranlar mümkün mertebe yüksek sıvı giriş basıncına (LEP) sahip olmalıdır.
- Akı miktarını yüksek oranda düşüren gözenek eğrilik faktörü, küçük değere sahip olmalıdır.
- Transfer edilen buhar membranların gözenekleri içerisinde yoğuşmamalıdır.
- Membran gözeneklerine sıvı girişi kesinlikle olmamalı ve sadece buhar transferi gerçekleşmelidir.
- Membranlar birçok ihtiyacı aynı anda karşılayacak özelliklere sahip olmalıdır.
- Membranın hidrofobik yüzeyine ait temas açısı değeri 90°'den büyük 150°'den küçük olmalıdır.
- Membran malzemesinin termal kararlılık gösterebilmesi için düşük ısı iletkenlik değerine sahip olmalıdır.
- Organik çözücülerin ve yüzey aktif maddeler, yüzey geriliminin azalmasına neden olduğundan dolayı membranların yüzeylerinin ıslanmasına sebep olmaktadır. Islanan membranların yeniden kullanımda yüksek performans sergileyebilmesi için yüzeylerinin temizlenerek kurutulması gerekmektedir.
- Membranların MD performansının tekrarlı deneylerde farklılık göstermemesi için membranlar yüksek stabilite ve dayanıklılığa sahip olmalıdır.
- MD akısını artıran faktörler içerisinde yüksek porozite ve yüksek gözenek boyutu yer almaktadır.
- Membranlar tek katmanlı veya birden fazla katmanlı olabilir. Tek katmanlı membranların kalınlığı, membran boyunca gerçekleşen kütle ve ısı transfer hızlarıyla ters orantılıdır, bu yüzden optimum değerlere sahip olmalıdır. Birden çok katmanlı membranlarda ise; membranların hidrofobik tabakası mümkün olduğunca ince olmalıdır.

- Membranlar tek katmanlı veya çok katmanlı olabilmektedir. Tek katmanlı bir membranın kalınlığı, membranda gerçekleşen kütle ve ısı transfer hızı ile ters orantılıdır, dolayısıyla optimum bir değer belirlenmesi gereklidir. Çok katmanlı membranlar için ise membranın hidrofobik tabakası mümkün olduğu kadar ince olmalıdır.
- Membranların LEP değerini etkileyen faktörlerden biri de gözenek boyutudur. Yüksek LEP değerine sahip membranların gözenek boyutu küçüktür. Membran gözeneklerin ıslanmasının önlenmesi için MD sistemlerinde yüksek LEP değerine sahip membranların kullanılması tercih edilmektedir (Saffarini *et al.* 2013).
- Düşük yüzey enerjili maddeler membran üretiminde kullanılmalıdır. Çünkü yüksek yüzey enerjili maddeler membranların hidrofobisitesini olumsuz yönde etkilemektedir (Khayet *et al.* 2011).

Membran Distilasyonu Avantajları ve Dezavantajları

MD prosesleri, geleneksel ayırma işlemlerinde kullanılan ayırma proseslerine kıyasla düşük çalışma sıcaklıklarına sahiptir ve çözeltinin (yani besleme çözeltisi) kaynama noktasına kadar ısıtılmasına gerek duyulmamaktadır. Bundan dolayı ayırma işlemleri uygulamalarında kullanımı MD proseslerini daha cazip hale getirmiştir (Alkhudhiri *et al.* 2012).

Basınç farkı yürütücülü RO gibi membran proseslerinde hidrostatik basınç, MD proseslerine göre çok daha büyüktür. MD proseslerinde daha ucuz olan plastik gibi malzemeler kullanılarak korozyon gibi etkiler ortadan kaldırılabilir. MD proseslerinin yüksek reddetme oranına sahip olabilmesi için sıvı-buhar dengesi ilkesine göre çalışması gerekmektedir. Yüksek tuz konsantrasyonuna sahip çözeltiler MD proseslerinde rahatlıkla işlenebilmektedir. Diğer membran prosesleriyle karşılaştırıldığında MD sistemleri için gerekli membran gözenek boyutu, ters ozmosdaki gibi diğer membran ayırma sistemleriyle karşılaştırıldığında nispeten daha büyüktür. Büyük gözeneklere sahip membranlar, MD sistemlerine kirlenmeden daha az etkilenme özelliği kazandırmaktadır. MD sistemleri ayrıca ultrafiltrasyon (UF) ve ters osmoz (RO) gibi diğer ayırma prosesleriyle entegre bir ayırma sistemi oluşturmak için kullanılabilir (Criscuoli and Drioli 1999; Gryta *et al.* 2001). Aynı zamanda, alternatif enerji kaynaklarında, organik ve ağır metallerin sulu çözeltilerden veya atık sulardan giderilmesinde MD prosesleri uygulanabilmektedir. MD prosesleri, radyoaktif atıkların arıtılmasında ve çevreye güvenli bir şekilde deşarj edilebilmesinde de kullanılmaktadır. MD'nin bazı dezavantajları vardır. Diğer ayırma işlemleriyle karşılaştırıldığında ters ozmos (RO) gibi, düşük süzüntü akısı, konsantrasyon ve sıcaklık polarizasyonundan dolayı, besleme çözeltisinin sıcaklığı ve konsantrasyonuna akının yüksek

hassasiyet göstermesi gibi bazı dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Ayrıca, membran içinde hapsolmuş hava, MD süzüntü akısını da kısıtlayan ve ortaya daha fazla kütle transfer direnci çıkmasına sebep olur ve iletimle kaybedilen ısı oldukça fazladır.

Membran Distilasyonunda Yapılan Çalışmalar ve Uygulama Alanları

Membran teknolojisi, birçok endüstriyel alanda ve uygulamalarda son 50 yıldır kendisine yer bulmuştur. Membran teknolojinin çevre mühendisliği, kimya mühendisliği, malzeme bilimi, elektrokimya ve polimer kimyası gibi alanların yanı sıra, birçok mühendislik alanlarında farklı şekillerde aktif olarak uygulamalarına yer verilmiştir. Membran sistemlerin kullanılması ve sistematik olarak çalışılması 18. yüzyıl bilim insanlarına kadar uzanmaktadır. Örneğin, ters ozmos terimi ilk kez 1748'de suyun bir zar boyunca geçirgenliğinin tanımlanmasında kullanılmıştır. 19. yüzyıl boyunca ve 20. yüzyıl başlarında membranlar endüstriyel ve ticari olarak kullanılmamaktaydı ancak, laboratuvarlarda fiziksel ve kimyasal teorilerin araştırılmasında ve geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmıştır.

1887'de Traube ve Pfeffer, Van't Hoff tarafından sınır yasasını geliştirmek için kullanılan membranları, çözeltilerin osmotik basınçlarının ölçümünde ve ideal seyreltik çözeltilerin davranışlarının açıklanmasında kullanmışlardır. Maxwell ve diğerleri tarafından gazların kinetik teorilerinin geliştirilmesinde membranlar için mükemmel seçici geçirgen membran ifadesi kullanılmıştır (Baker 2012). MD prosesinin ilk patent başvurusu 1963 yılında Bruce R. Bodell tarafından yapılmıştır (Feng *et al.* 2008). Gözenekli membranlar kullanılarak geliştirilen bir sistem ile tuzdan arındırma işleminde membran distilasyonunun verimliliğini artırmak için yapılan çalışma 1967 yılında Weyl tarafından patentlenmiştir. Bu çalışma, sıcak besleme çözeltisi ile soğuk süzüntü tarafı arasında doğrudan temaslı membran distilasyonu (DTMD) konfigürasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Verilen patentte uygulanan yöntemde, 3,2 mm kalınlığa, 9 µm gözenek boyutuna ve %42 gözenekliliğe sahip PTFE membranları kullanılarak 1kg/m².h akı değerine ulaşıldığı bildirilmektedir. Ayrıca Weyl tarafından, membran üretim malzemesi olarak PE, PV ve PP gibi polimerlerin kullanımını da önerilmiştir (Weyl 1967). Aynı zamanda, 1967'de doğrudan temaslı membran distilasyonu sistemini kullanarak yaptığı deneyler hakkında Findley tarafında bir makale yayınlamıştır. Makalesinde MD sistemlerinde olması gereken önemli membran özelliklerine yer vermiştir (Findley *et al.* 1967). Membran prosesleri üzerine ikinci patent başvurusu 1968'de ise Bodell tarafından yapılmıştır. Bodell bu çalışmada membran proseslerinde ısı ve kütle transferleri olaylarını araştırmıştır. Aynı zamanda Bodell, kılcal borular kullanarak ilk vakum membran distilasyonu(VMD) uygulamasını gerçekleştirdi (Van Haute and Henderyckx 1967; Findley *et al.* 1969). Findley, 1969'da kütle ve ısı transferi olaylarını araştırdığı ikinci bir bilimsel

makalesini yayınlamıştır (Findley 1967). MD uygulamaları için spiral membranlar (Gore-Tex membran), 1982’li yıllarda Gore and Associated Company tarafından kullanılmıştır (Khayet *et al.* 2011). 1985’li yıllara gelindiğinde MD ile ilgili bilimsel araştırmalar ve çalışmalar devam etmiş ve çalışmada 50 µm kalınlığa ve %80 gözenekliliğe sahip hidrofobik özelliğe sahip (PTFE, PP) membranlar üretilmiştir. MD sistemlerinde kullanılan membranların sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonu etkilerinin daha iyi anlaşılması ve açıklanması için yayınlandı (Schofield *et al.* 1990; Schofield *et al.* 1990). Günümüzde membran distilasyon proseslerinin performanslarının geliştirilmesi ve çalışma koşullarının iyileştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Tablo 2. Membran distilasyon proseslerinin kullanım alanları

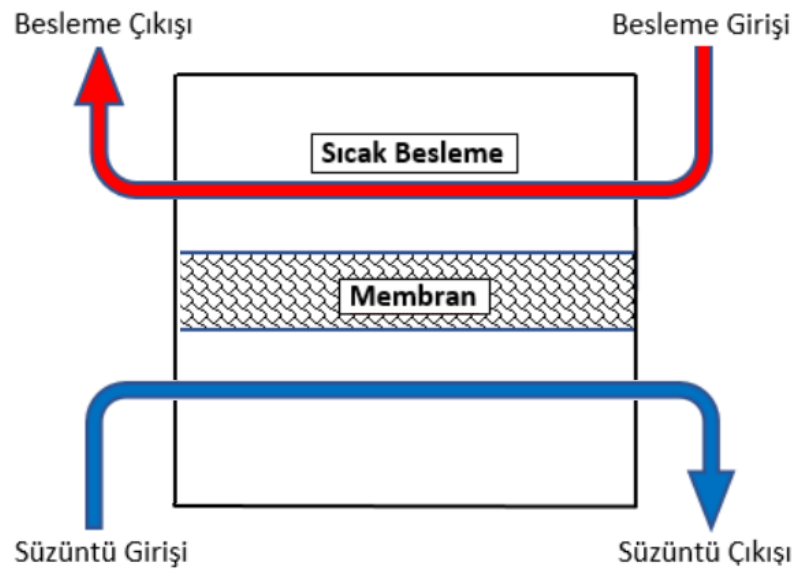
Uygulama Alanı	Kullanılan MD Konfigürasyonu
Nükleer Sanayiler (Radyoaktif madde içeren çözeltilerin arıtımı)	DTMD
Biyomedikal ve Farmasötik Sanayiler (Farmakosik atık içeren atıksuların arıtımı, Protein ve kan çözeltilerinden su giderimi)	DTMD
Tekstil Sanayisi (Tekstil atıksu arıtımı)	VMD, DTMD
Gıda Sanayisi (süt işleme ve konsantre Meyve suyu üretiminde)	SGMD, HBMD, VMD, DTMD
Kimya Sanayisi (konsantre kimyasal üretimi, organik karbon uzaklaştırma, azeotropik çözeltilerde ayırma)	SGMD, HBMD, VMD, DTMD
Su arıtımı ve desalinasyon prosesleri	SGMD, HBMD, VMD, DTMD

Membran Distilasyon Konfigürasyonları

Günümüzde membran distilasyon proseslerinde karşılaşılan güçlüklerin üstesinden gelmek için; membranın tasarımı ve kullanılan membran konfigürasyonu tasarımı göz önünde bulundurulması gereken önemli iki parametredir. MD malzemelerinin geliştirilmesinde etkin sonuçlar elde etmek için uygun modül ve konfigürasyonun kullanılması önemlidir (Francis *et al.* 2022). Membran distilasyonunda en yaygın kullanılan konfigürasyonlar, süpürücü gaz membran distilasyonu (SGMD), vakum membran distilasyonu (VMD), doğrudan temaslı membran distilasyonu (DTMD) ve hava boşluklu membran distilasyonu (HBMD) olmak üzere dört temel konfigürasyon bulunmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda oluşturulan MD konfigürasyonları ise, vakum çoklu etki membran distilasyonu (VMEMD), çok kademeli ve çoklu etkili membran distilasyonu (MEMD), çoklu etkili içi boşluklu lif membran distilasyonu ve malzeme boşluklu membran distilasyonu (MGMD)’dur (Francis *et al.* 2022).

Doğrudan Temaslı Membran Distilasyonu

Doğrudan temaslı membran distilasyonu(DTMD), sıcak çözelti(besleme) sıvısının doğrudan membranın yüzeyine temas ettiği membran distilasyon konfigürasyonudur. Membranın bir yüzeyine sıcak besleme çözeltisi temas ederken, diğer yüzeyine soğuk taraf temas etmektedir. Bundan dolayı, buharlaşma membranın besleme fazının temas ettiği yüzeyde gerçekleşir. Membranın soğuk ve sıcak yüzeyleri arasında ortaya çıkan sıcaklık farkından dolayı bir buhar basınç farkı oluşur ve böylece membran boyunca süzüntü taşınır (Alkudhiri *et al.* 2012). Besleme tarafında sıvı-buhar arayüzeyi içinde, doğrudan temas eden membranın soğuk tarafına taşınan buhar, membrandan geçerek soğuk tarafta doğrudan kondense olmaktadır (Qtaishat and Banat 2013). Sistem atmosferik basınçta çalıştırılmaktadır. Membranların performansı; kalınlığı, gözenek çapı, gözenek dağılımı ve membranın ısı dayanımı, kütle transfer direnci gibi parametrelere bağlı olarak değerlendirilebilir. Membranın sahip olduğu hidrofobik özelliğinden dolayı, gözeneklerinden sadece buhar fazı taşınır. Böylece kütle aktarımı buhar fazda gerçekleşmektedir (Alkudhiri *et al.* 2012). Diğer MD konfigürasyonlarına göre, DTMD sistemleri daha fazla tercih edilmektedir, çünkü kurulumları daha kolay ve kompleks yapıya sahip değildir, kolaylıkla daha yüksek akı değerleri elde edilebilmektedir ve laboratuvar ölçekli deneylerin kolaylıkla yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. DTMD, tuzsuzlaştırma, saflaştırma işlemleri veya tekstil endüstrisi gibi ana çözücünün su olduğu çözeltilerde, ilaç ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu konfigürasyon en basit MD konfigürasyonudur. DTMD proseslerinde, yüksek akı ve iyi ısı kazanımları sağlanmaktadır (Tomaszewska 2000). DTMD çalışma prensibi şematik gösterimi Şekil 3'te gösterilmektedir.

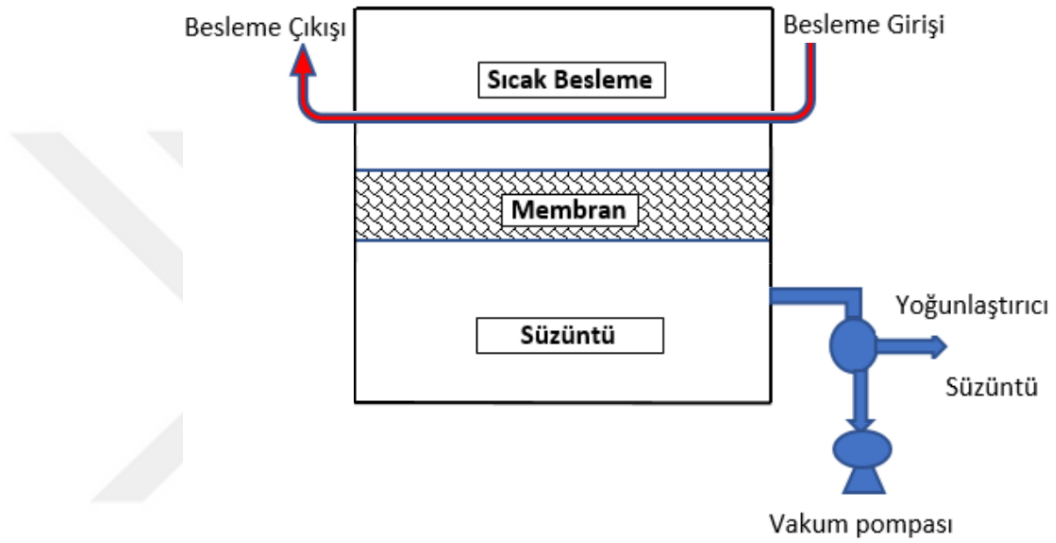


Şekil 3. Doğrudan temaslı membran distilasyonu konfigürasyonu şematik gösterimi

Doğrudan temaslı membran distilasyonu konfigürasyonunda, yürütücü kuvvet, sistemde ortaya çıkan, mevcut sıcaklık farkından dolayı iki çözelti arasındaki meydana gelen buhar basıncı farkıdır. DTMD prosesinde kütle aktarımı üç aşamalı olarak gerçekleşmektedir (Andrjesdóttir *et al.* 2013).

- 1) Membran ile sıcak besleme ara yüzeyinde suyun buharlaşması,
- 2) Membran sistemi mikro gözenekleri aracılığıyla oluşan buhar fazının taşınımı,
- 3) Taşınan buharın soğuk taraftaki (filtrat) membran ara yüzünde yoğunlaşması,

DTMD'nin ana dezavantajı ise iletim yoluyla kaybedilen ısıdır.



Şekil 4. Vakum membran distilasyonu konfigürasyonu

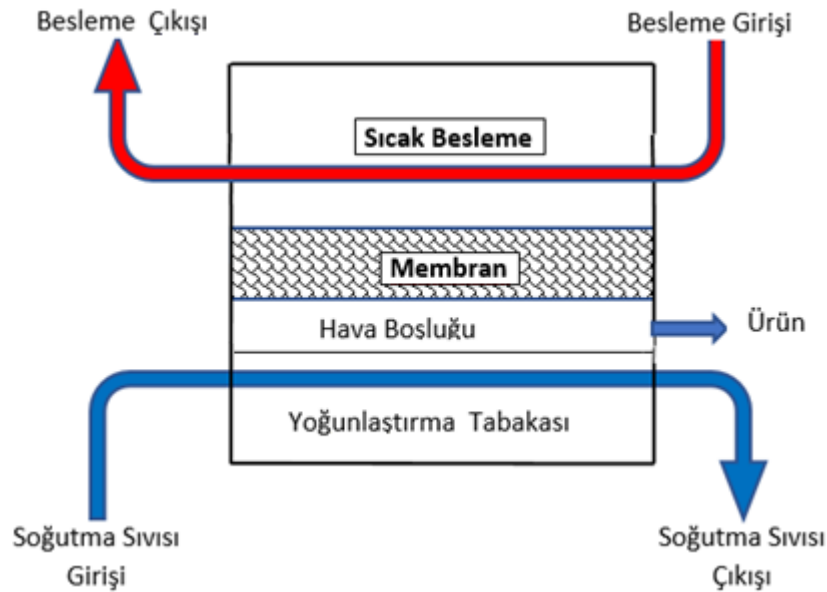
Vakum Membran Distilasyonu

Şekil 4'te şematik olarak gösterilen Vakum membran distilasyonu prosesi, uçucu bileşenlerin ayrıştırılmasında kullanılır. Hidrofobik yapılı membranın gözeneklerinden taşınarak çözeltilerden uçucu bileşenler uzaklaştırılır ve vakum altına alınarak gaz fazında bulundurulur. Membranın bir yüzeyinde sıvının buharlaştırılmasıyla elde edilen buharın membran gözeneklerinden geçmesiyle buhar faz tarafına doğru bir kütle aktarımı gerçekleşmektedir (El-Bourawi *et al.* 2007; Chiam and Sarbatly 2013). Hidrofobik ve gözenekli yapısından dolayı membranın besleme tarafındaki yüzeyinde bir sıvı arayüzey gerilimi meydana gelir ve sıvı fazın vakum kısmına geçişine izin vermez. Sistemde besleme yüzeyinin temas ettiği yüzeyde sıvı sürekli olarak buharlaşır ve vakum kısmında yoğunlaştırılarak toplanmaktadır. Membran yüzeyinde meydana gelen denge buhar basıncı, vakum kısmındaki basınçtan büyük olmalıdır. Burada kütle transferi moleküllerin bağımsız hareketlerinden dolayı Knudsen difüzyon modeline göre gerçekleşmektedir ve ısı kayıpları ihmal edilebilecek düzeydedir (Wang *et al.* 2023).

Hava Boşluklu Membran Distilasyonu

Şekil 5'te şematik olarak gösterilen HBMD konfigürasyonunda, membranın temas ettiği sıcak buhar akımı ve soğuk tarafta bir hava boşluğunun bulunduğu sistemlerdir. Bu durum, ısı ve kütle transfer dirençlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda iletim yoluyla ısı kaybını azalır, fakat akıyı da azalttığından sistem için dezavantajdır. Konfigürasyon membran boyunca büyük oranda sıcaklık farklılıklarının uygulanmasına elverişlidir bu yüzden SGMD'de büyük transfer dirençlerine karşı konulabilmektedir (Shahu *et al.* 2019).

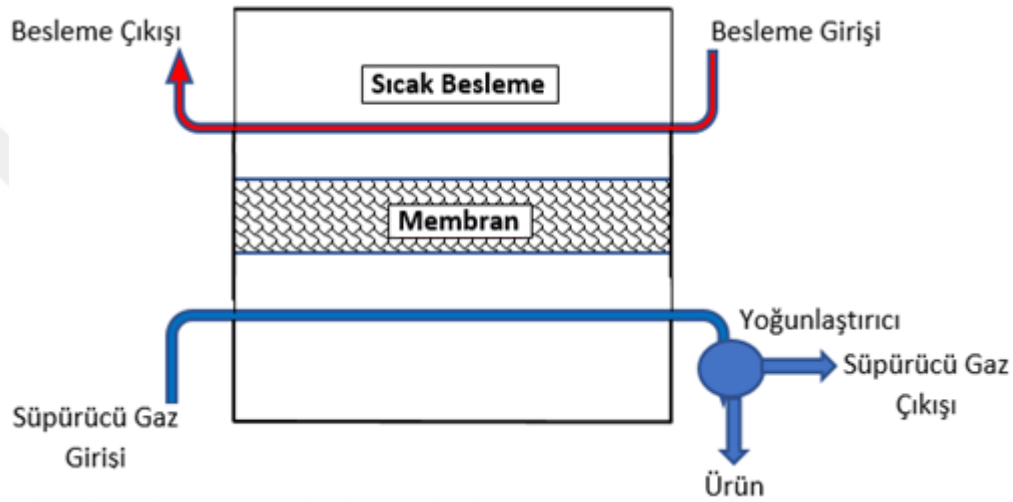
Membran yüzeyine doğrudan temas eden sıcak besleme çözeltisi temas ettiği membran ve sıcak besleme arasında buharlaşarak membran gözenekleri boyunca taşınır. Membranın gözeneklerinden taşınan buhar buradan hava boşluğundan geçer ve membranın soğuk yüzeyinde yoğunlaşarak yerçekimi etkisiyle modülün alt kısmından alınır. Burada soğuk yüzeyde buharın sıvıya yoğunlaşmasıyla meydana gelen gizli ısıyı gidermede ise soğutma suyu kullanılmaktadır. Hava boşluğundaki durgun havanın kalınlığı, kullanılan membranın kalınlığından çok daha fazladır. Bu nedenle, durgun hava bir kütle transfer direnci oluşmasına neden olur ve kütle akısını düşürür. HBMD'da hava boşluklarında meydana gelen bu taşınım süreci sistemin kontrol edici basamağı olarak değerlendirilmektedir (Alsaadi *et al.* 2013). Buradaki mevcut havanın ısı iletkenliği düşüktür bu yüzden ısı kaybı minimize edilmektedir. DTMD'nin termal iletkenliği HBMD'ye göre daha küçüktür. Organik bileşiklerin sulu çözeltilerden giderimin de HBMD sıklıkla tercih edilmektedir, ancak DTMD kullanımı ise sınırlıdır. Ayrıca, HBMD konfigürasyonu distile ve içilebilir su üretiminde, uçucu organik bileşiklerin sulu çözeltilerden giderimi işlemlerinde kullanılmaktadır.



Şekil 5. Hava boşluklu membran distilasyonu konfigürasyonu

Süpürücü Gaz Membran Distilasyonu

Süpürücü Gaz Membran Distilasyonu (SGMD) konfigürasyonunda uçucu bileşiklerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Şekil 6'da şematik olarak SGMD konfigürasyonu verilmektedir. SGMD'da buhar moleküllerinin taşınması için inert bir gaz bulunmaktadır. Sistemdeki mevcut gaz ısı kaybını azaltır fakat gazın kütle aktarımı artışına neden olmaktadır. Bu konfigürasyonun en büyük dezavantajı ise, büyük hacimlerde inert bir gaz içeren büyük bir yoğunlaştırıcıya ihtiyaç duyulmasıdır. Bu durum prosesin maliyetinide artırdığından en az kullanılan konfigürasyondur (Tomaszewska 2000; Çulfaz *et al.* 2010; Drioli *et al.* 2015).



Şekil 6. SGMD konfigürasyonu

Membran Distilasyonu Prosesinde Kullanılan Membran Materyalleri

Düşük yüzey enerjisine sahip materyal gerektiren, ıslanmaya dirençli ve hidrofobik mikro gözenekli membran materyalleri MD proseslerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Wang and Chung 2015). Membranların hidrofobik yapısından dolayı membran gözenekleri ıslanmamaktadır. Bu durumda membran distilasyon proseslerinde kullanılan membranlar daha verimli ve güvenilir özelliklere sahip olmaktadır. Ayrıca membran materyalinin ısı ve kütle kaybı göstermemesi için kütle transferi direnci ve ısı iletkenliği düşük olmalıdır. MD prosesinde kullanılan membran besleme çözeltilerindeki kimyasal bileşenlere karşı direnç gösterebilmeli ve bileşenlerle etkileşim göstermemelidir. (Alkudhiri *et al.* 2012; Wang and Chung 2015). MD'de kullanılan membran materyalleri genellikle politetrafloroetilen (PTFE), polivinilidenflorür (PVDF), polietilen (PE) ve polipropilen (PP) gibi hidrofobik yapı malzemelerdir ve bu materyaller MD işlemlerinde en yaygın olarak kullanılan polimerlerdir. MD membranları üretmek için ve gereksinimleri karşılamak için poliviniliden florür (PVDF),

politetrafloro-etilen (PTFE), polipropilen (PP) yanı sıra diğ er bazı polimerler, kopolimerler ve inorganik malzemeler membran üretmek için araştırılmıştır.

N-metil pirolidon (NMP), dimetilformamid (DMF) ve dimetilaseta id (DMAC) gibi yaygın       ler ve trietil fosfat (TEP) gibi  evre dostu       ler dahil olmak üzere çeşitli        türlerinde     lebilir (Lu and Chung 2019).

Membran  retiminde tercih edilecek olan materyallar genellikle kullanılacak olan sisteme karşı, sahip olduğu kimyasal direnç, termal kararlılık ve mekanik dayanıklılık gibi özelliklerinin yanısıra morfolojik özellikleri dikkate alınarak seçilir. MD proseslerinde yaygın olarak tercih edilen PTFE membranlarıdır. PTFE membranlar genellikle gerdirme ve ısıtma süreçleri vasıtasıyla oluşturulur (Hou *et al.* 2014).

PVDF membranlar diğ er membran malzemeler ile kıyaslandığında, yüksek mekanik dayanım ve iyi bir termal direnç sağlamaktadır (Liu *et al.* 2011).

Erime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda işlenmesi yapılan PP ve PTFE malzemelerdir. Ayrıca PP iyi bir termal stabilite ve kimyasal direnç göstermektedir (Su *et al.* 2019).

Faz inversiyon yöntemi genellikle PVDF içerikli membran üretiminde kullanılırken, membranlar gerdirme yöntemi ile PP içerikli ve sinterleme, komplike ekstrüzyon, veya gerdirme yöntemleri ile PTFE içerikli membranlar hazırlanabilmektedir (Feng *et al.* 2004; Liu *et al.* 2011). Günümüzde artan teknolojik gelişmeler ve hızla artan ihtiyaçlar doğrultusunda, bilimsel ve endüstriyel uygulamalar için membran malzemelerin geliştirilmesi ve özelliklerinin araştırılması üzerine farklı çalışmalar gerçekleştirilmektedir.

Son zamanlarda, MD proseslerinin iyileştirilmesi için özellikle hidrofobik membranların hazırlanmasında, bir PVDF kopolimeri olan PVDF-HFP membran malzemesi MD geliştirme uygulamalarında umut vaat eden bir malzeme olarak dikkatleri üzerine çeken bir kopolimerdir. PVDF ‘ye HFP gruplarının eklenmesi flor içeriğini artır ve PVDF-HFP’yi PVDF’den daha hidrofobik özellikte olmasına olanak sağlamaktadır. Bir PVDF kopolimeri olan PVDF-HFP, PVDF ve diğ er polimerlerle kıyaslandığı zaman, amorf faz (HFP), sahip olduğu yüksek hacim ve düşük kristallik özelliğinden dolayı MD proseslerinde, membran hazırlamak için polimer olarak kullanılması yaygınlaşmıştır (Kang and Cao 2014). Membran  retiminde kullanılan polimerlerin kimyasal özellikleri, membranın hidrofobikliğini doğrudan etkilemektedir ve polimer çözeltisindeki kullanılan       n n cinsi ve konsantrasyonu membran performansını ve morfolojisini etkileyen en önemli diğ er faktörler arasındadır (Drioli *et al.* 2015).

Membran Üretim Yöntemleri

1960'ların sonlarında başlayan membran ayırma işlemlerindeki çalışmalar yüksek akı elde etmek, daha hatasız membranlar üretmek ve büyük ölçeklerde daha yüksek verimli membranlar elde etmek amacıyla günümüze kadar devam edilmiştir. Yapılan araştırmalarda, membranları kompakt hale getirerek yüksek yüzey alanlı membran elde etmek için diğer üretim amaçlardan biri olmuştur. Başarılı bir şekilde yüksek performanslı bir membran modülünün üretilmesine birkaç faktör olumlu katkıda bulunmaktadır. Bu faktörlerden ilki, uygun kimyasal, mekanik ve geçirim özelliklerine sahip membran malzemeleri seçilmesine dikkat edilmeli ve bu seçimler çalışma yapılacak işe özgü şekilde olmalıdır. Membran malzemesi seçildikten sonra, bu malzemenin sağlamlığı, ince olması, hata olmayan bir membrana dönüştürülmesi ve ardından membranın verimli, ekonomik, yüksek yüzey alanına sahip bir modül haline getirilmesi için gereken teknoloji, tüm membran işlemleri için benzer şekilde yapılmaktadır. Bu nedenle, membran malzeme seçim kriterlerinin yanı sıra seçilecek olan membran üretim tekniği de oldukça büyük öneme sahiptir. Membranlar genellikle izotropik veya anizotropik olarak sınıflandırılır (Elhussieny *et al.* 2023).

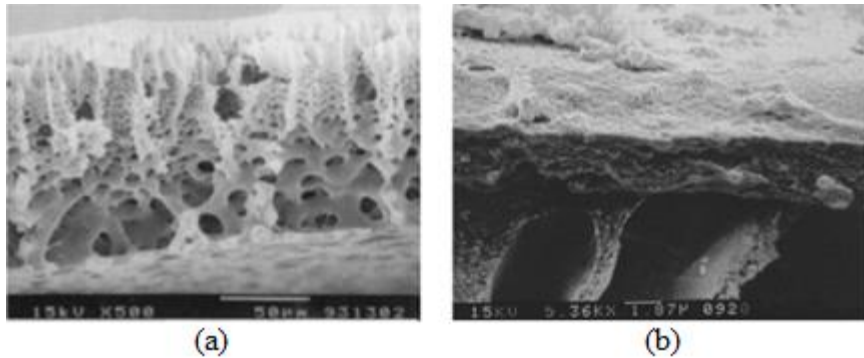
İzotropik yapıli membranlar, membranının enine kesiti boyunca aynı fiziksel yapıyı ve kimyasal bileşimi sergilemektedir. Anizotropik membranlarda ise, membran kesiti boyunca üniform bir durum söz konusu değildir ve tipik olarak yapısı ve kimyasal bileşimi farklılık gösteren katmanlardan oluşmaktadır (Obotey Ezugbe and Rathilal 2020). İzotropik membranlar birkaç alt kategoriye ayrılabilir. Örneğin izotropik membranlar mikro gözenekli olabilir. Mikro gözenekli membranlar tipik olarak birbirine bağlı gözenekleri oluşturan, büyük boşluklara sahip sert polimerik malzemelerden üretilmektedirler. Mikro gözenekli membran hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntem faz inversiyonudur (Sagle and Freeman 2004). Boşluk oluşturma (track-etched) yöntemi ile membran yüzeyine dik silindirik mikro gözenekli membranlar oluşturulur. Diğer üretim metodlarına göre, daha az kullanılan ve daha az yaygın olan genişletilmiş film membranlar da ise, ekstrüzyon ve germe işlemiyle oluşturulan boşluklara sahip kristal polimerlerdir. Ayrıca izotropik membranlar, gözenekleri olmayan veya gözenekleri olan membranı etkili bir şekilde gözeneksiz hale getirecek kadar küçük gözenekler içeren yoğun filmler olabilmektedir. Bu filmler, çözelti dökme ve ardından çözücüyü buharlaştırma veya eriyik ekstrüzyon gibi yöntemler ile hazırlanmaktadır. Anizotropik membranların ise, faz ayırma ve ince film kompozit membranları olmak üzere iki farklı grupta verilmiştir. Anizotropik faz ayırma membranları genellikle Loeb-Sourirajan membranları olarak da bilinmektedir (Sagle and Freeman 2004). Bu gruptaki faz inversiyon membranların kimyasal bileşimleri homojen özelliklerdedir ancak yapı olarak homojen özellikler

göstermemektedir. Loeb-Sourirajan membranları, faz inversiyon teknikleri ile üretilir, fakat gözenek boyutları ve gözeneklilik membran kalınlığı boyunca değişir Şekil 7a'da görüldüğü üzere, Loeb-Sourirajan membranları genellikle giderek gözenekli bir tabakanın yüzeyinde oldukça yoğun bir polimer tabakasından oluşur. Şekil 7b'de verilen ince film kompozit membranlar ise hem kimyasal hem de yapısal olarak heterojendir.

İnce film kompozitler tipik olarak farklı bir polimerin ince yoğun bir filmi ile kaplanmış oldukça fazla gözeneklere sahip yüzeyden meydana gelmektedir. Arayüzey polimerizasyonu, çözelti dökme, plazma polimerizasyonu ya da yüzey işleme gibi birkaç yöntemle yapılabilir (Sagle and Freeman 2004; Ng *et al.* 2012).

Membran hazırlama teknikleri, membranların yapısına göre düzenlenmiştir: izotropik membranlar, anizotropik membranlar, seramik ve metal membranlar ve sıvı membranlar olmak üzere farklı gruplarda ayrılmaktadır. Anizotropik membranlarda, nispeten yoğun, ince bir yüzey katmanı, berrak, çok daha kalın bir mikro gözenekli katman tarafından desteklenir. Yüzey tabakası ayrımı gerçekleştirir ve membran boyunca akışa karşı başlıca engeldir. Ayrıca metal ve seramik membranlar, hem izotropik hem de anizotropik özelliklere sahip olabilirler (Ng *et al.* 2012).

Günümüze kadar membran malzemeler ile ayırma prosesleri kullanılarak birçok ayırma işlemi yapılmıştır. Bu ayırma işlemlerinde ise, daha yüksek verimlilik, ekonomiklik ve büyük ölçekli çalışmalarda hatasız membranlar üretmek için birçok membran üretim tekniği geliştirilmiştir.



Şekil 7. Anizotropik mikro gözenekli ve ince film kompozit membranlara ait yan kesit SEM görüntüleri

Membran üretimi yapılırken öncelikle ayırma işlemi yapılacak olan prosese uygun malzeme seçimi yapılmalı ve uygun teknolojiye üretim yöntemi belirlenmelidir. İşletme koşullarına uygun membran morfolojisi sağlanmalıdır. Yüksek performanslı membran malzeme üretmek için; üretim maliyetleri, kimyasal ve mekanik dayanımı, geçirimsizlik özellikleri ve malzemenin yapısı dikkate alınmalıdır. Membran üretiminde bu parametreler

dikkate alınarak; farklı yapı ve fonksiyonelliklerde birçok çeşitli malzeme kullanılarak membranlar üretilmektedir.

Membran üretiminde kullanılan materyaller genellikle sentetik ürünler (polimer ve elastomerler), modifiyeli doğal ürünler (selüloz bazlı malzemeler) ve inorganik ürünler (seramik ve metaller) olarak üç ana grup olarak incelenmektedir. Seramik materyaller, polimer yapılı materyallere göre daha yüksek kimyasal dayanıklılık ve termal dayanıklılık sağlamaktadır. Buna rağmen, polimerik membranlar daha kolay işlenebildiğinden ve ucuz sentez yöntemlerine sahip olduklarından seramik membranlara göre uygulamalarda daha yaygın olarak tercih edilmektedirler. Sentetik membranlarda kendi aralarında düz levha ve silindirik membranlar olarak iki farklı geometride üretilmektedirler. Sentetik membranlar asimetric ve simetric olmak üzere iki şekilde üretilmekte ve hazırlanması için farklı teknikler kullanılmaktadır. Membranların hazırlanması amacıyla izotropik (boşluksuz) ve anizotropik (boşluklu) membran üretim yöntemleri kullanılmaktadır. İzotropik membranlar, sinterleme, gerdirme, boşluk oluşturma (track-etching) ve kalıp filtreleme (template leaching) gibi yöntemler kullanılarak hazırlanır (Apel *et al.* 2019). Anizotropik membranların üretiminde ise, faz inversiyon yöntemi daha yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir.

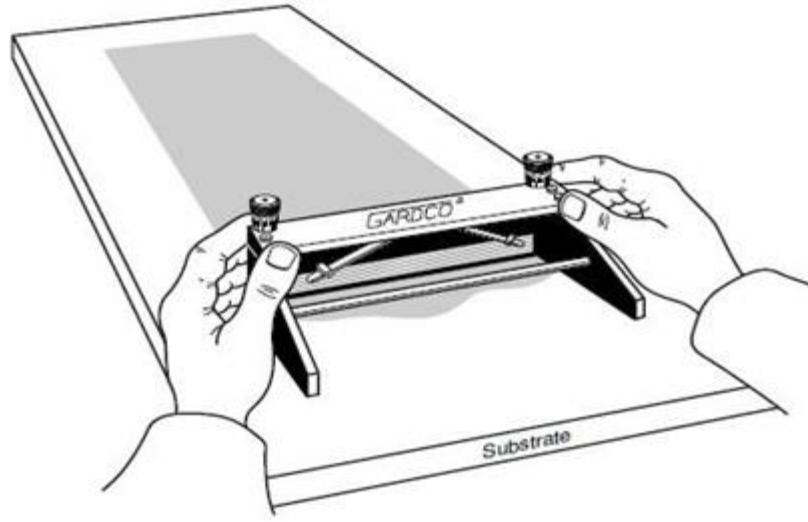
Simetric Yapılı Membranların Üretimi

İzotropik gözeneksiz membran üretimi

İzotropik (yoğun) gözeneksiz membranlar, ayırım süreçlerinde nadiren kullanılmaktadır, çünkü oldukça kalın yapılı bu tip membrandan geçebilen transmembran akısı, pratik ayırım süreçleri için çok düşüktür. Ancak yöntem günümüzde laboratuvarlarda membran özelliklerini karakterize edebilmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İzotropik (yoğun) membranlar ise, çözelti dökme veya termal eriyik presleme işlemleriyle üretilmektedir (Baker 2012).

Çözelti dökme

Çözelti dökme yöntemi genellikle membranlarında laboratuvar ortamı karakterizasyon çalışmaları için küçük ölçekli membran numuneleri hazırlamada kullanılmaktadır. Bileşenleri çalışmaya uygun şekilde belirlenmiş bir polimer çözeltisi, düz bir plaka üzerine bir döküm bıçağı yardımıyla ince bir film tabakası halinde yüzeye yayılır. Çelik bir bıçaktan oluşan döküm bıçağı, iki ray üzerine dayanan bıçak ve üzerine filmin döküldüğü plaka arasında belirli bir boşluk oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Tipik bir döküm bıçağının Şekil 8'de şematik gösterimi gösterilmiştir(Baker 2012).



Şekil 8. Tipik bir döküm bıçağı

Dökümden sonra çözelti bekletilir ve çözücünün buharlaşmasıyla ince, homojen yapılı bir polimer filmi oluşturulur. Döküm çözeltisinde kullanılan polimer çözeltisinin dökümün yapıldığı destek plaka yüzeyine akmasını önlemek için viskoz olmalıdır bu yüzden %15-20 aralığında polimer konsntrasyonları tercih edilmektedir. Döküm çözeltisinin çözücüsü özenle seçilmelidir. Aseton, etil asetat ve sikloheksan gibi orta derecede uçucu sıvılar tercih edilmeli ve kimyasal olarak dağıtılan maddelere karşı inert olmalıdır. Kaynama noktası yüksek çözücüler uzaklaştırılması için uzun buharlaştırılma süresi gerektirdiği için uygun değildir. Çözücü tamamen buharlaştırıldıktan sonra kuru film cam destek yüzeyinden kaldırılabilir. Eğer film yüzeye yapışıyor, su veya alkol gibi şişirici olmayan bir çözücü içinde bekletilerek filmin gevşemesi sağlanır. Çözelti dökme yönteminde film kalınlığı kolayca ayarlanabilir, düşük maliyetlidir ve uygulaması kolay bir yöntemdir (Baker 2012; Liang *et al.* 2019).

Asimetrik yapılı membranlar çalışmalarda birçok avantaja sahip olmasına rağmen, bazı durumlarda membranların yapılarının simetrik yapılı olması gerekmektedir. Simetrik membranların hazırlanma yöntemleri aşağıda sıralanarak açıklamaları yapılmıştır (Baker 2012).

İzotropik mikro gözenekli membran üretimi

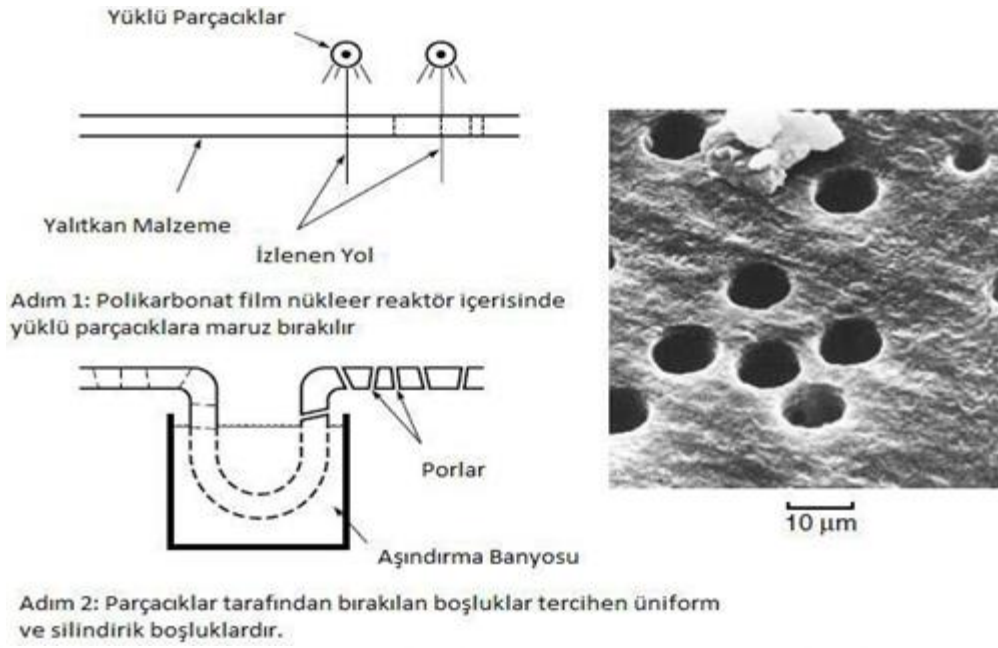
İzotropik mikro gözenekli membranlarda, izotropik yoğun membranlara göre çok daha yüksek akılara ulaşılabilir ve mikrofiltrasyon membranlarında yaygın olarak tercih edilir. İzotropik mikro gözenekli membranların en önemli tipi ve kullanılan membranların yarısından daha fazlası faz inversiyon teknikleri ile elde edilmektedir. Geriye kalan membran tiplerinin ise özel üretim yöntemleri bulunmakta ve aşağıda açıklanmıştır (Baker 2012).

Sinterleme

Hem organik hem de inorganik malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen sinterleme yöntemi, simetrik yapılı gözenekli membranların üretiminde kullanılan basit bir yöntemdir. Kimyasal ve termal dirençe sahip seramik membranların üretiminde tercih edilen en uygun ve en yaygın kullanılan üretim yöntemidir. Belirli bir çapta toz halinde bulunan polimerlerin levha ya da film halinde preslenmesiyle erime noktasının hemen altındaki bir sıcaklıkta sinterlenmesiyle bu yöntem gerçekleştirilmektedir. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta çözücü içerisinde çözünmeyen malzemeye film oluşacak şekilde baskı uygulanmasıyla seramik gibi kimyasal ve termal direnci yüksek membranların üretimi yapılabilmektedir. Böylelikle, sinterleme yöntemi ile gözenek çapı 0,1 mikrondan daha büyük gözeneklere sahip membranlar üretilir (Wienk, 199).

Boşluk oluşturma (Track Etching)

Boşluk oluşturma yöntemi ile membran hazırlama yönteminde Şekil 9'da gösterildiği üzere iki adımlı bir hazırlama prosesi mevcuttur. Bu yöntemde ilk adımda ince polimerik bir film tabakası radyasyon kaynağı altına yerleştirilir ve bu radyasyon kaynağından sağlanan yüksek enerjili partiküller ile bombardımana tutulur. Bombardıman sırasında yüksek etkili parçacıklar filmin içinden geçerken polimer zincirleri kırılır. Bu durumda film tabakası tahribata uğrar veya matris yapısı kimyasal olarak değişime uğrar. İkinci adım olarak, film tabakası bir alkalın veya asit çözeltisi gibi aşındırıcı bir solüsyondan geçirilir. Böylece nükleer olarak hassaslaştırılmış yollar aşındırılır ve yüksek enerjilere sahip partiküllerin filminden geçtikleri yol boyunca gözenekler oluşturulur. Membranın gözenek sayısı ışınlama maruz kalma süresi ile belirlenirken, gözenek çapı aşındırma süresine göre doğrudan belirlemektedir. Bu şekilde oluşan porlar genellikle membranı dik açılarla kesen ünifom silindirik yapıdadır. Bu yöntem sayesinde 0,02- 10 µm aralığında gözenekli yapılar elde edilebilmektedir. Genellikle sodyum hidroksit çözeltisi ana membran materyali olarak polikarbonat veya polyeater filmler için aşındırıcı olarak kullanılmaktadır (Chakarvarti 2009; Baker 2012).

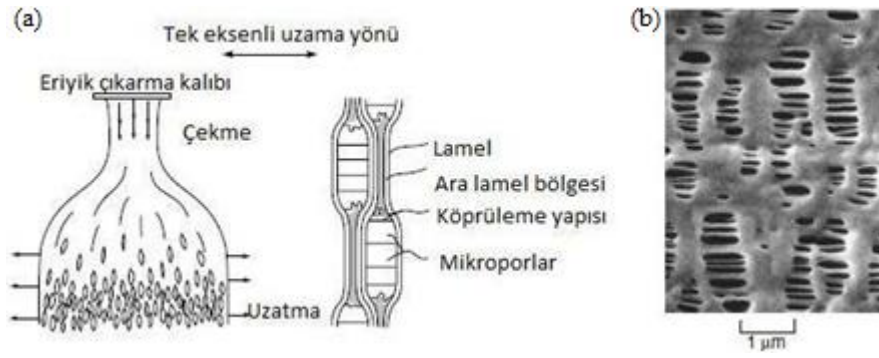


Şekil 9. Boşluk oluşturma membran üretim tekniği şematik gösterimi

Gerdirme (Stretching)

Gerdirme yöntemi ile membran üretimi, PTFE ve PE gibi yarı kristal polimer malzemeler ve solvent içermeyen bir sentez yöntemidir. Polimerin erime noktasının üzerine kadar ısıtılmasıyla ve istenen morfolojide ekstrüde edilmesiyle işlem uygulanmaktadır. Ekstrüzyon yönüne dik olarak gerdirme, Şekil 10'da gösterilen zarın gözenekliliğini sağlar (Eykens *et al.* 2017).

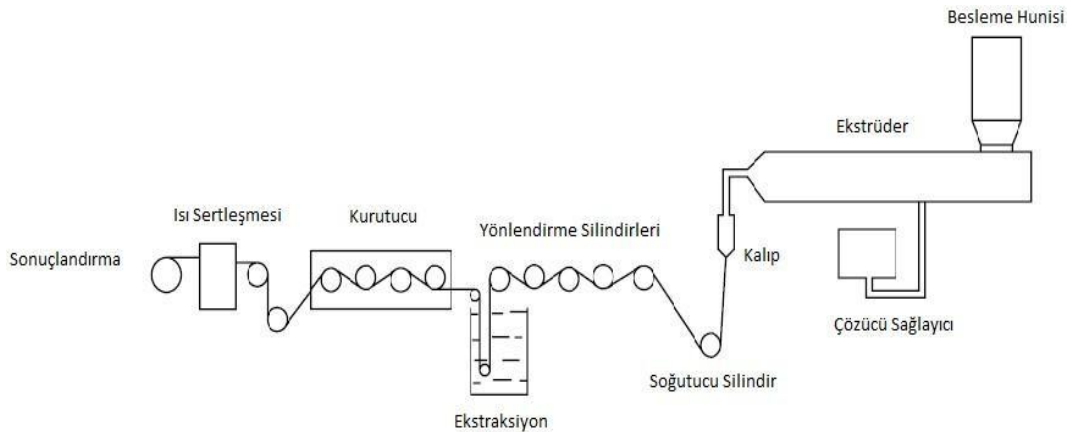
Gerdirme ve sertleştirme işlemleri, politetrapropilen ve polietilen gibi kristalize polimerlerden yapılmaktadırlar. İlk olarak erimenin yakın olduğu bir noktada polipropilen çok hızlı bir şekilde çekip uzatılmasıyla gerdirme işlemi uygulanır. Daha sonra yarı kristalleşmiş polimer içindeki kristalitler germenin olduğu yöne doğru hizalanır (Baker 2012). Soğutma-sertleştirme işlemlerinin uygulanmasının ardından oluşturulan film bir kez daha %300'e kadar gerdirilir. Böylece ikinci uzatma esnasında polimer içindeki kristalitler arasındaki amorf kısımlar deformasyona uğrar ve kristalitleri arasında 200'den 2500'e kadar ince uzun boşluklar açılır. Bu yöntemin kullanılmasıyla elde edilen membranların gözeneklilikleri ise yaklaşık olarak %90 civarında olmaktadır. Sinterleme yöntemi ile kıyaslandığında gerdirme yöntemiyle daha yüksek poroziteye sahip membranlar hazırlanabilmektedir. Gerdirme işlemlerinin şematik gösterimi Şekil 10'da gösterilmiştir (Baker 2012).



Şekil 10. (a) Tipik genişletilmiş polipropilen film membranının Celgard® ile üretimi. (b) Tek yönlü film gerdirmesinde ortaya çıkan mikrobozuklukların elektron tarama mikroskopundaki (SEM) görüntüsü

Kalıp filtreleme (template leaching)

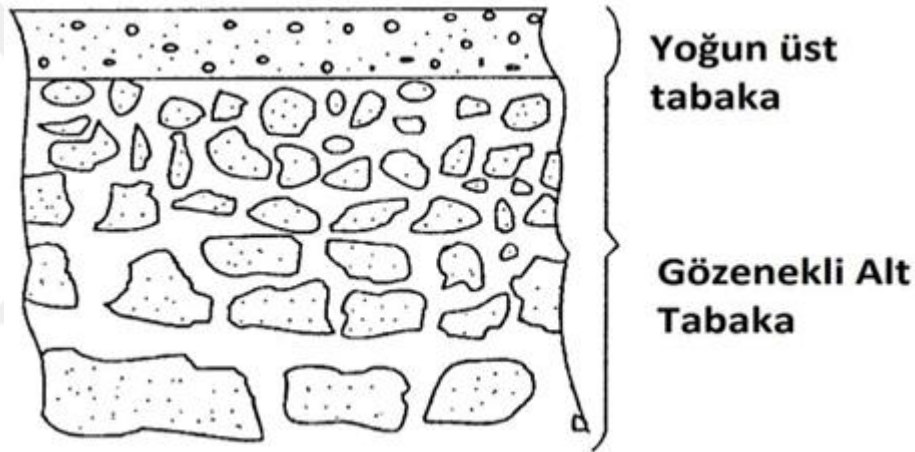
Kalıp filtreleme (template leaching) yöntemi; polietilen (PE), polipropilen (PP) ve poli(tetrafluoroetilen) (PTFE) gibi çözünmeyen polimerlerden mikro poroz membranların hazırlanmasında kullanılan farklı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntemde polimerik membran matris malzemesiyle (ana gövde) yıkanabilir bileşen (leachable component) kullanılarak homojen bir solüsyon hazırlanır. Polimer matriksi içinde yıkanabilir bileşenin tamamen dağılabilmesini sağlamak için, ince film haline dönüştürülmeden önce karışım yoğun bir şekilde homojenize edilir, sıkılma ve yoğurulma işlemlerine tabi tutulur (Gryta *et al.* 2001). Çözelti ince film formuna getirildikten sonra, yıkanabilir bileşen, uygun bir çözücü kullanılarak ortamdan uzaklaştırılır ve mikro poroz membranlar elde edilir. Yıkanabilir bileşen polistiren gibi polimerik bir malzeme olabilir ve çözünebilir bir madde ise düşük molekül ağırlığına sahip bir katı, ya da sıvı parafini gibi bir sıvı tercih edilebilir. Kalıp filtreleme yöntemine ait şematik gösterim Şekil 11’de verilmiştir (Gryta *et al.* 2001).



Şekil 11. Kalıp filtreleme (template leaching) yöntemiyle eriyik ekstrüder sistem kullanılarak polipropilen membran yapımı üretim şeması

Asimetrik(anizotropik) Yapılı Membranlar

Endüstriyel alanda büyük çoğunlukla asimetrik (anizotropik) yapıları membranlar kullanılmaktadır. Anizotropik membranlarda, gözeneklilik, gözenek boyutunu ve membranın kimyasal kompozisyonunun, membranın üst katmanından alt katmanına doğru değişim göstermektedir. Şekil 12’de bir asimetrik yapıları membranın tipik bir yan görünümü şematize edilmiştir. İkili tabakaya sahip olan bu yapıda üst kısım çok ince seçici bir tabakadan (aktif tabaka) oluşturmaktadır. Destek tabakası şeklinde olan tabakası ise, mikro gözenekli yapıya sahip olan alt tabakadır. Asimetrik yapıları membranların üst tabakası özellikleri membran performansını doğrudan etkileyen bir parametredir. Membranın sahip olduğu gözenekli alt tabaka ise sadece mekanik dayanımını etkilemektedir (Pabby *et al.* 2008). Simetrik membranlarda, asimetrik yapıları membranlarda bulunan yoğun üst tabaka görülmemektedir(Cassano and Basile 2011).



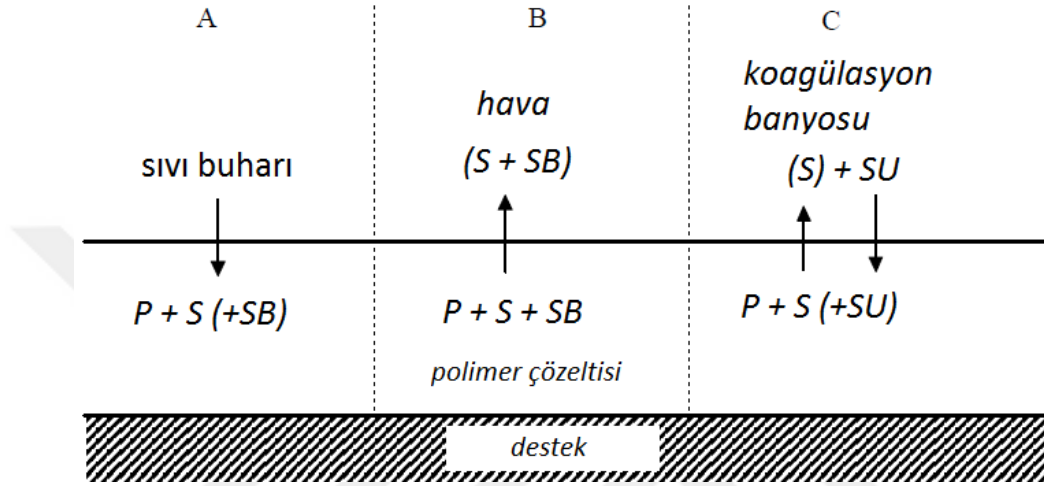
Şekil 12. Bir asimetrik membrana ait şematik kesit görüntüsü

Asimetrik yapıları sahip membranlar iki farklı şekilde elde edilmektedir. Membranların gözenekli alt tabakası ile yoğun üst tabakası aynı malzeme ise bu türde membranlar bütünleşik ciltli membranlar olarak tanımlanmaktadır. Gözenekli alt ve üst aktif tabaka farklı malzemelerden elde edilmiş ise bu tür membranlar kompozit yapıları membranlar olarakda tanımlanmaktadır. Bu alt ve gözenekli üst tabakaların ayrı ayrı optimize edilmesiyle membranların toplam arıtım performansı da geliştirilebilmektedir (Pabby *et al.* 2008).

Asimetrik membranların faz inversiyonu (Phase inversion), arayüzey polimerizasyonu (Interfacial polymerization), çözelti kaplamalı kompozit (Solution-coated composite) ve diğer asimetrik membranlar olmak üzere dört farklı üretim yöntemi mevcuttur (Baker 2012).

Faz inversiyon membranları

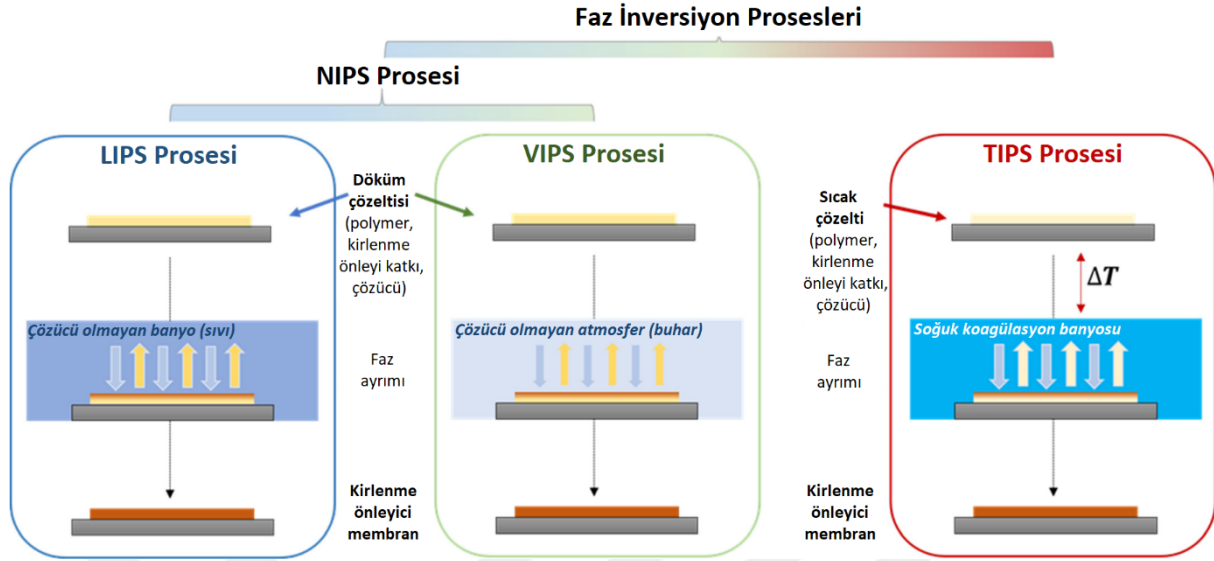
Faz inversiyon proseslerinde homojen tek fazlı bir sıvı polimer çözeltisinin; prosedüre uygun bir şekilde hazırlandıktan sonra bir cam destek üzerine dökülüp, polimerce zengin katı bir faz elde edilir. Burada oluşan katı faz membran gövdesinin oluşmasını sağlarken, polimer bakımından seyreltik kısım membran gözeneklerinin oluşmasını sağlayan sıvı faz olarak iki faza ayrılmaktadır (Sapalidis 2020). Faz inversiyonun üretimine ait şematik gösterim Şekil 13'te verilmiştir.



Şekil 13. Faz inversiyon işleminin şematik gösterimi

Daha önce bahsedildiği gibi polimerik membranlar faz inversiyon, arayüz polimerizasyonu, eriyik ekstrüzyon (melt extrusion) ve elektro çekim (electrospinning) gibi çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu yöntemler arasında faz inversiyon metodu asimetrik ve simetrik membran üretiminde kalınlık, gözeneklilik ve gözenek boyutunu kontrol etme olanaklarından dolayı membran hazırlamak için en çok tercih edilen yöntemdir (Bassyouni *et al.* 2019). Aynı zamanda faz inversiyon prosesleri; gözenekli polimerik membran imalatlarında esnek ve değişken olması, kullanım kolaylığı, düşük üretim maliyeti ve pilot ölçekli çalışmalarda kolaylıkla test edilebilmesi gibi avantajlarından dolayı sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bir karıştırma işlemiyle hazırlanan termodinamik olarak kararlı bir polimerik çözelti, kontrollü olarak sıvı fazdan katı faza dönüştürülür. Membranların morfolojisinin değişimi, döküm çözeltisinin termodinamiği, visko elastikliği, çözücü olmayan maddenin kinetiğinden ve ayrımın gerçekleştirildiği yöntemden büyük ölçüde etkilenmektedir. Faz inversiyonu; termal olarak indüklenmiş faz ayrımı(TIPS) ve difüzyon ile başlatılmış faz ayrımları(VIPS) olarak iki şekilde uygulanmaktadır. Difüzyon ile başlatılmış faz ayrımları ise; buhar faz ile çöktürme (çözücü olmayan bir sıvının buharı ile temas ettirilmesi), çözücü buharlaştırılması ile çöktürme, çözücü olmayan bir sıvı içerisine daldırma ile çöktürme

yöntemleri olarak üç şekilde uygulanabilmektedir (Tan and Rodrigue 2019). Şekil 14’ de faz inversiyon yöntemlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 14. Karıştırma modifikasyonu yoluyla düz levha kirlenmeyen gözenekli membranların oluşumu için faz inversiyon işlemlerinin şeması(Geleta *et al.* 2023).

Bu yöntemler içinde NIPS ve TIPS, membran üretmek için yaygın olarak kullanılan iki yöntemdir. NIPS için membran oluşum sürecinde, kütle aktarımı pek çok parametrenin incelenmesini gerektirdiğinden membran yapısını kontrol etmeyi zorlaştırmaktadır. TIPS tekniği, NIPS ile karşılaştırıldığında, membran yapısını etkileyen parametreler daha az olduğu için membran yapısını kontrol etmede daha güvenilir bir yöntem olarak tercih edilmektedir. TIPS ikili sistemler kullanılarak hazırlanırken NIPS üçlü sistemlerle hazırlandığı için ikili sistem kullanılması süreci basitleştirir. Fakat TIPS’de sıcaklık gereksinimi ve daha fazla enerji ilgisi yöntemi sınırlandırır (Dong *et al.* 2021).

Faz inversiyonuna dayalı membran üretim proseslerinde, membranın performansını ve morfolojisi, kullanılan membran malzemesine ve onun çözücüsüyle olan etkileşimine büyük ölçüde bağlıdır, bu nedenle her bir membran malzemesi bağımsız olarak incelenmelidir (Ren *et al.* 2023).

Termal Olarak Başlatılmış Faz İnversiyonu (TIPS)

Termal olarak başlatılmış faz inversiyonu (TIPS) tekniğinde, membran oluşumu, polimer çözeltisinin sıcaklığının düşürülmesiyle başlatılır. Polimer önce yüksek sıcaklıkta (polimerin erime noktasına yakın) bir "gizli çözücü" (oda sıcaklığında polimer için bir çözücü görevi görmeyen madde) içinde çözündürülür. Çözelti istenilen şekilde destek üzerine dökülür ve daha sonra faz ayrılmasını ve katılaşmayı başlatmak için soğutulur (Dong *et al.* 2021). Gizli çözücünün ekstraksiyonu, gözenekli yapıya sahip membranların elde edilmesini sağlar. Bu

teknik, polipropilen (PP) ve polietilen (PE) gibi çözücülerde kolayca çözilemeyen yarı kristal polimerlerle membran hazırlamak için kullanılır. Ayrıca mikro gözenekli membranların gözenek boyutunun bir seyreltici karışımı kullanılarak kontrol edilebilmesi de mümkündür (Tan and Rodrigue 2019).

Difüzyon ile başlatılmış faz inversiyonu

Difüzyon ile başlatılmış faz inversiyonu yöntemindeki amaç, polimer çözeltisinin çözücü olmayan bir su buharı ya da sıvı ile temas ettirilmesiyle oluşturulan polimer filmi yüzeyinde difüze olmasını sağlamaktır. Böylece polimerin çökmesi sağlanarak filmin sıvı fazdan katı faza geçmesiyle membran yapının oluşturulması amaçlanmaktadır (Tang *et al.* 2021).

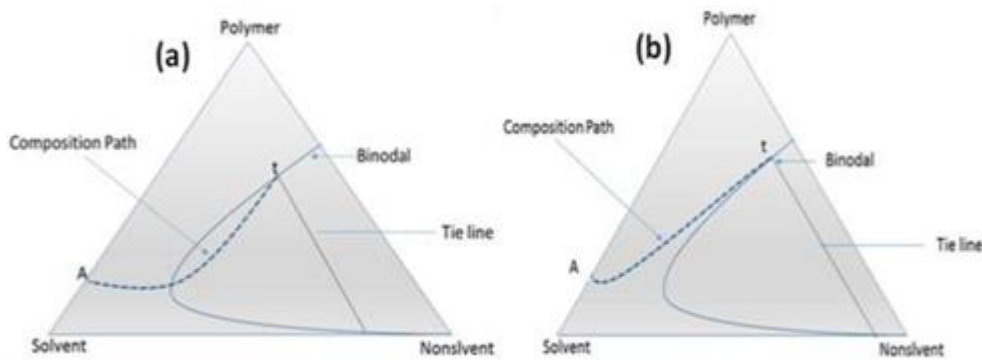
Buhar kaynaklı faz ayırma (V.I.P.S.) işleminde, polimerik çözelti destek üzerine dökülür ve bir çözücü ile doymuş ancak çözücü olmayan bir buharın bulunduğu bir bölmeye yerleştirilir. MF membranlarının oluşturulmasında tercih edilen VIPS, homojen çözelti, kontrol edilen nem, sıcaklık ve zaman koşulları altında çözücü olmayan buharlara maruz bırakılır. Üst yüzeyin gözenekliliğinin artırılmasında ve morfolojisini iyileştirmede bazen NIPS ile kombine edilmektedir. TIPS’de, sıcak bir polimer/çözücü sisteminin bir soğuk/buzlu bir banyoya daldırılmasıyla polimerin sıcaklığında meydana gelen hızlı bir değişim ile faz inversiyonunu başlatmaktadır (Dong *et al.* 2021).

Membran oluşumu, çözücü olmayan maddenin polimerik çözeltide difüze olmasıyla membran yapısını oluşturmaktadır. Bu yöntemde, membran yapısında makro boyuttaki boşlukların oluşumunu engellen düşük kütle aktarım hızı mevcuttur. Aynı zamanda bu teknik sayesinde, membran morfolojisinin daha iyi kontrol edilmesi sağlanabilmektedir. Bu teknikle hazırlanan gözenekli membranlar, su arıtma ve yoğun gaz ayrıştırma işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Membran yapısı incelenirken, maruz kalma süresi, polimer içeriği ve havanın bağıl nemi gibi farklı parametrelerin etkisi özellikle dikkate alınmalıdır. V.I.P.S. işlemlerinde maruz kalma süresi arttıkça, membran yüzeyinde yoğun bir zar tabakası oluşumu ortaya çıkmaktadır. Yüksek polimer içeriği olan çözeltilerden elde edilen membranlar da parmak benzeri bir yapı elde edilirken, düşük bir polimer içeriği olan çözeltilerden elde edilen membranlar da ise süngerimsi bir yapı elde edilmektedir. Havanın nemi membranın enine kesitinden ziyade esas olarak üst yüzeyini büyük ölçüde etkilemektedir (Algieri *et al.* 2021).

Çözücü olmayan bir koagülasyonda indüklenmiş olan faz ayrımı (NIPS) tepkime sistemi, genellikle bir polimer, bir çözücü ve çözücü olmayan materyaller içeren üçlü bileşene sahiptir (Tan and Rodrigue 2019). Daldırma çöktürme veya çözücü olmayan bir koagülasyon

banyosunda indüklenen faz ayrışması (NIPS) işlemlerinde, kararlı yapıya sahip bir polimer çözeltisi daha önceden belirlenmiş olan bir destek malzemesi üzerine dökülerek ince bir film oluşturulur. Daha sonra destek tabaka, çözücü içermeyen (genellikle su) bir koagülasyon banyosu içerisine polimer çözeltisinden çözücünün ve çözücü olmayanın difüzyonu sayesinde polimer çökmesini başlatmak için gerekli süre kadar daldırılır. Koagülasyon banyosuna daldırma ile çözücü ve çözücü olmayanın yer değiştirmeye başlar ve bu işlem sonucunda çökme meydana gelerek membran yapısı oluşturulur (Dong *et al.* 2021). Son olarak yüzeylerde kalan çözücünün fazlası membranın su banyosunda yıkama işlemine tabi tutulması işlemi uygulanır. Bu yöntemle genellikle UF membranları hazırlanır. NIPS yöntemiyle başarılı bir membran hazırlanması, çözücü olmayan sistemin seçimi (tamamen karışabilir), polimer çözeltisinin konsantrasyonu, polimer çözeltisinin kompozisyonu, koagülasyon banyosunun kompozisyonu ve film döküm koşulları gibi farklı faktörlere bağlıdır. Daldırma-çöktürme işlemi sırasında polimerik çözeltinin termodinamik davranışı Şekil 15'te verilen diyagramda gösterilmektedir.

Başlangıçta, çözelti A noktası ile gösterilen kararlı bir bölgede bulunur. Önceden hazırlanmış ve destek üzerine dökülmüş olan polimerik çözelti, koagülasyon banyosuna daldırılmasıyla polimer çözeltisindeki çözücü ile koagülasyon banyosundaki distile su sıvı-sıvı karışımı oluşturur ve destek yüzeyinde binodal bölge olarak adlandırılan Şekil 15a'da gösterildiği gibi polimer çözeltisi yarı kararlı hale ulaşır. Bu işlem hızlıdır (anlık ayrışma) ve membran, ince bir deri tabakası ile parmak benzeri bir yapı göstermektedir. Şekilde görülen t noktası, filmin üst kısmındaki kompozisyonu göstermektedir. Karıştırma geciktirildiğinde ise, tüm film konumları termodinamik olarak kararlı bölgelerdedir ve ayrışma filme daha fazla çözücü olmayan madde difüze olmasıyla başlar. Bu gerçekleştiğinde, çizgi binodal eğriyi Şekil 15b'de gösterildiği gibi kesmektedir. Bu durumda, membranlar, yoğun bir üst tabakaya sahip süngerimsi bir yapı gösterir (Algieri *et al.* 2021).



Şekil 15. Çözücü olmayan maddeye daldırıldıktan sonra döküm filmin bileşim yolları: (a) anlık karıştırma ve (b) gecikmeli karıştırma

Koagülasyon banyosuna az miktarda çözücü eklenmesi, çözücü ile çözücü olmayan arasındaki kütle değişim hızının azalmasına ve ayrışma süresinin uzamasına neden olduğundan yoğun bir zar oluşmasına neden olmaktadır. Çözücünün ve çözücü olmayan maddelerin kolay karışıyor olabilmesi de dikkate alınması gereken diğer bir önemli husustur. Çözücünün ve çözücü olmayanın en üst seviyede karışabilir olması daha gözenekli membranlar oluşmasına olanak sağlamaktadır. Böylece yoğun üst tabakalara sahip asimetrik yapıli membranlar elde edilir. Çözeltilinin viskozitesi sıcaklıktan etkilendiğı için, döküm çözeltisinin sıcaklığı da membranların morfolojisini doğrudan etkilemektedir (Tan and Rodrigue 2019; Algieri *et al.* 2021).

Sonuç olarak, faz inversiyonu boyunca çözücü, çözücü olmayan sıvılarının miktarları değişim hızını etkilemektedir. Ayrıca polimerik çözeltideki bir katkı maddesinin varlığı da membran morfolojisini önemli ölçüde etkiler. Katkı maddeleri, gözenek oluşumunu hızlandırabilir ya da azaltabilir. Katkı maddelerinin membranların morfolojisinin gözeneklerin birbirine bağlanabilirliğini, membran performansını ve membran hidrofiliğini etkilediğı iyi bilinmektedir (Geleta *et al.* 2023).

Bu proseslerde distile su kullanılabilmesi işlemleri nispeten uygun maliyetli hale getirir. Ayrıca, çok çeşitli malzemelere uygulanabilirler. Mevcut en büyük dezavantaj, kullanılan çözücülerin toksik olması ve çevre için zararlı olmasıdır. Kirlenmeyi önleme amacıyla organik/inorganik katkı maddelerin eklenmesi de, membran matrisinde membranların stabilitesinin ve nihayetinde kirlenme performanslarını azaltan homojen olmayan dağılımları ortaya çıkaran çözünürlük sorunlarına sebep olabilir (Geleta *et al.* 2023).

Faz ayrımı, sıvı halde çözücü ve çözücü olmayan değişimi ve gaz halinde çözücü olmayan bir maddeye maruz kalma, sıcaklıktaki değişiklikler tarafından tetiklenir. Bu yöntemde, sıcaklık düştükçe çözücü kalitesinin genellikle azaldığı bulunmuştur. Bu yüzden, karışım indüklendikten sonra çözücü, ekstraksiyon, buharlaştırma veya dondurarak kurutma yoluyla çıkarılır.

Bu teknikler arasındaki farklar, çözünme mekanizmalarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Faz diyagramları sayesinde, bir polimerin, belirli bir çözücüde membran üretimleri için elverişli olup olmadığı hakkında bilgi sahibi olunabilir.

İkili faz diyagramı, sıcaklığın ve bileşimin bir fonksiyonu olarak faz sınırlarını gösterir ve TIPS işlemleri hakkında için bilgi sağlar. Üçlü izotermal faz diyagramları, faz ayrımı diğer metotların birine göre indüklendiğı zaman (başlatıldığında) meydana gelebilecek olan faz geçişlerini tahmin etmek için kullanılır. Bir polimer çözeltisinin faz geçişleri membran oluşumu sırasında hangi faz geçişlerine uğrayacağını sadece tahmin edebildiğı unutulmamalıdır.

Bir denge faz diyagramı, termodinamik olarak avantajlı farklı faz geçişleri için bir plan sağlar.

Faz ayırım sürecinin kinetiği, avantajlı geçişin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini ve geçişin nerede gerçekleşeceğini belirlenmesinde etkilidir. Dengesizlik koşulları, membranın oluşum sürecinde önemli rol oynamaktadır. TIPS metodu, daldırma çöktürme yönteminden kavramsal olarak daha kolay olduğu için temel termodinamik ve kinetik kavramların uygulanmasını kolaylaştırır(Tang *et al.* 2021).



MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Bu çalışmada membran sentezinde ve deney sisteminde kullanılan kimyasal maddeler, özellikleri ve kimyasalların temin edildiği üreticiler Tablo 3'te verilmiştir. Tüm kimyasal verilen saflıklarda kullanılmıştır.

Tablo 3. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal Adı	Markası	Kullanım Yeri
Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP, Mw = 455, > %99,5)	Sigma-Aldrich	Polimer
<u>Polyethylene Glycol</u> (PEG, Mw = 600, >%99,5)	Sigma-Aldrich	Gözenek Oluşturucu
N, N Dimethyacetamide (DMAC, >%99)	Sigma-Aldrich	Çözücü
N, N Dimetilformamid (DMF, >%99)	Sigma-Aldrich	Çözücü
Trimethyl phosphate (TMP, >%97)	Sigma-Aldrich	Çözücü
İzopropil Alkol(IPA, %99)	Sigma Aldrich	Islatma sıvısı
Sodyum Klorür (NaCl, %99,9)	Sigma-Aldrich	Besleme çözeltisi

Yöntem

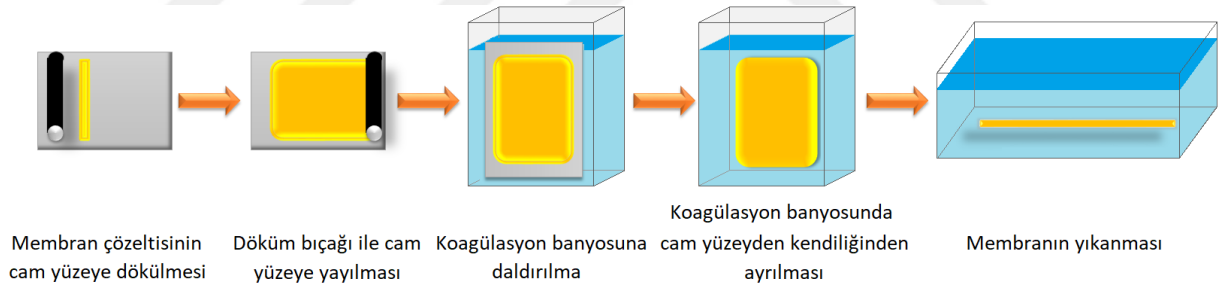
Membran Çözeltilerinin Hazırlanması

Ağırlıkça %12 PVDF-HFP ve %3 PEG katkılı şekilde hazırlanacak çözeltiye Tablo 4'te verilmiş olan farklı konsantrasyonlarda DMAC, DMF, TMF kimyasalları eklenerek, elde edilen polimer çözeltisi manyetik karıştırıcıda 200 rpm karıştırma hızında ve 50°C sıcaklıkta çözelti karıştırılarak çözündürüldü. Karıştırma işlemine çözelti oda sıcaklığında tamamen berrak ve homojen bir renk alana kadar devam edildi. Daha sonra hazırlanan membran çözeltilerinden düz levha membranlar, daldırma çöktürme yöntemiyle hazırlandı. Hazırlanan polimer çözeltileri sentez için kullanılmadan önce içinde hava kabarcıkları bulunması ihtimaline karşı, bu hava kabarcıklarının uzaklaştırılabilmesi için 50°C'de 24 h süreyle bekletildi.

Tablo 4. Membranlara ait kütlece kimyasal bileşimler ve isimlendirmeler

Membran Bileşenleri (Kütlece)	Membran Kodu
%12 PVDF-HFP + %3 PEG + %85 DMAC	M1
%12 PVDF-HFP + %3 PEG + %85 Karışım (%75 DMAC + %25 TMP)	M2
%12 PVDF-HFP + %3 PEG + %85 Karışım (%50 DMAC + %50 TMP)	M3
%12 PVDF-HFP + %3 PEG + %85 Karışım (%25 DMAC+%75 TMP)	M4
%12 PVDF-HFP + %3 PEG + %85 Karışım (%75 DMAC+%25 DMF)	M5
%12 PVDF-HFP + %3 PEG + %85 Karışım (%50 DMAC+%50 DMF)	M6
%12 PVDF-HFP + %3 PEG + %85 Karışım (%25 DMAC+%75 DMF)	M7

Membranlar 200 µm kalınlıkta doktor bıçağı kullanılarak destek malzemesi olarak cam bir yüzeye dökülmüştür. Daha sonra membranlar cam yüzeyinden ayrılana kadar oda sıcaklığındaki bir koagülasyon banyosuna daldırılarak kendiliğinden çökmesi sağlandı. Koagülasyon banyosunda çökeltme ortamı sıvısı olarak saf su kullanılmıştır. Elde edilen membranlar oluşumlarını tamamlamaları ve kalan çözücülerin uzaklaştırılması için başka bir su banyosuna alınmıştır. Tüm çözücülerin membranlardan tamamen uzaklaştırdığından emin olmak için membranlar oda sıcaklığında yaklaşık 24 h süre ile su banyosunda bekletilmiştir. Daha sonra membranlar yaklaşık 24 h atmosferik hava oda koşullarında kurutulmuştur. Membran üretimine ait şematik gösterim aşağıda Şekil 16’da verilmiştir.

**Şekil 16.** Membran üretiminin şematik gösterimi

Karakterizasyon

Membran Performansı

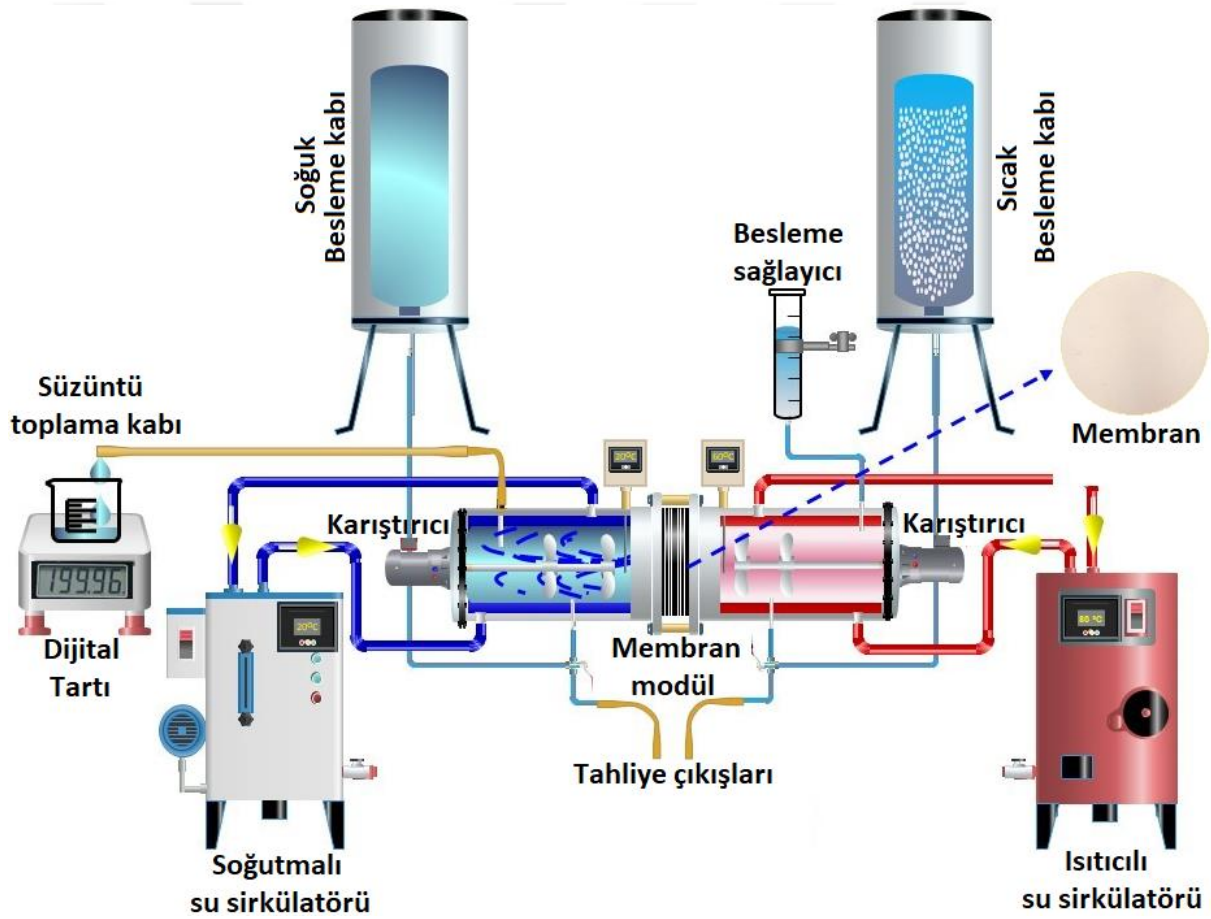
DTMD sisteminin membran performansı, besleme çözeltisi olarak önce distile su kullanılmış, daha sonra 0,1 M tuzlu suda birim zamandaki geçirgenlikleri ve tuz reddi açısından incelendi. Aşağıda verilmiş olan Denklem (2) ve (3) kullanılarak akı ve tuz reddi hesaplamaları yapılmıştır. Geçirgenlik akıları ve tuz reddi, Şekil 17’de gösterilen deney ünitesi kullanılarak farklı besleme sıcaklıklarında (40, 50, 60, 70, 80°C) ve süzöntü tarafı sıcaklığı ise 20°C’de sabit tutularak incelenmiştir. Süzöntü tarafı sıcaklığı 20°C’de tutularak besleme sıcaklığı ise, (40-80)°C arası değiştirilerek, sıcak ve soğuk taraf arasında buhar basıncı farkı oluşturulması amaçlanmıştır. Burada oluşturulan sıcaklık farkı ile ortaya çıkan buhar basıncı, besleme

fazından buharlaşarak membranın gözeneklerinden taşınır ve süzüntü tarafında birikir. Burada biriken süzüntü, sistemin üst kısmından alınarak toplam süzüntü ağırlığı kaydedilmiştir. Besleme tarafından buharlaşarak suyun taşınmasıyla NaCl konsantrasyonu artışını önlemek ve konsantrasyonu sabit tutmak için distile su ile sağlanmıştır (Kim *et al.* 2023). DTMD sistemindeki akılar toplanan süzüntü ağırlığı ile ölçüldü.

$$Akı (J) (kg. m^{-2}. h^{-1}) = \frac{W_{tp}}{A. t} \quad (2)$$

$$Tuz Reddi(\%)Y = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right). 100 \quad (3)$$

Burada, W_{tp} süzüntü kısmında toplanan toplam madde ağırlığı, A membran alanı, t deney süresi, C_p süzülen madde konsantrasyonu ve C_f besleme konsantrasyonudur.

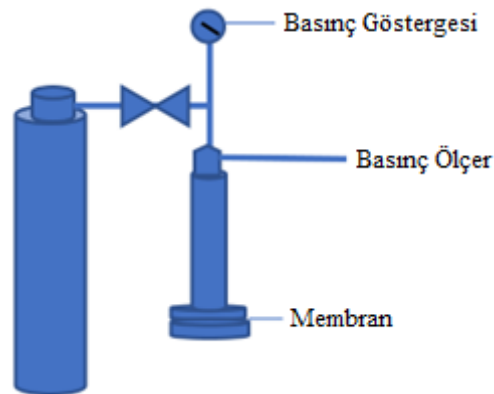


Şekil 17. DTMD deney sisteminin şematik gösterimi

0,1 M NaCl çözeltisi, 11,688 g NaCl katısı 2L'ye distile su ile tamamlanarak hazırlandı. Besleme ve permeat konsantrasyonu, iletkenlik değerleri, iletkenlik ölçer cihazı (WTW, Xylem Germany GmbH) kullanılarak belirlendi. DTMD sistemde besleme sıcaklığı 40 ile 80°C arasında değiştirilerek, süzüntü sıcaklığı ise 20°C'de sabit tutularak sıcaklık farkından oluşan itici güç vasıtasıyla, sıcaklık artışına bağlı olarak akılardaki değişim incelenmiştir.

Sıvı giriş basıncı (LEP)

Sıvı giriş basıncı (LEP), MD'de kullanılan membranların performansını değerlendirmek için önemli bir parametredir. LEP, sıvının hidrofobik membranın gözeneklerine ilk sıvı damlasının girdiği minimum basınç olarak tanımlanır (Abid *et al.* 2023). LEP değeri membranın hidrofobikliğine ve gözenek boyutuna bağlı olarak değişmektedir (Rahimnia and Pakizeh 2023). Membranların iyi performans sağlayabilmesi için LEP değeri mümkün olduğunca büyük olmalıdır. Aslında, MD performans değerlendirme testleri sırasında sıvının membrandan geçişinden kaçınılmalıdır. Sıvı giriş basıncı, membran çözeltisi içindeki çözücüler ve besleme sıvısı konsantrasyonundan etkilenmektedir. Besleme sıcaklığına, çözünenlerin türünden ve konsantrasyonundan etkilenmektedir. Sonuç olarak, besleme çözeltisi için düşük yüzey enerjisi, yüksek temas açısı, yüksek yüzey gerilimi ve küçük gözenek boyutlarına sahip membranların LEP değeri daha yüksektir. LEP, ilk besleme çözelti damlası süzülen tarafa ulaşana kadar zarın besleme tarafındaki basıncı kademeli olarak artırılmasıyla ölçülmüş ve ilk sıvı damlasının geldiği değer, sıvı giriş basıncı değeri olarak belirlenmiştir (El-Bourawi *et al.* 2006; Silva *et al.* 2015). Distile su kullanılarak LEP ölçümleri, kılcal akış porozimetresi kullanılarak gerçekleştirildi (Essalhi and Khayet 2013). Şekil 18'de şematik olarak gösterilmiş olan LEP ölçüm sisteminde, membran numunesi kapalı iki yüzey arasına yerleştirildi ve hazneye membran yüzeyinin tamamen sıvı kaplayacak şekilde hazneye 180-200 ml kadar distile su konuldu. Haznenin kapağı kapatılarak hava basıncı, sıvının membrandan geçişini sağlayana kadar basınç kademeli olarak artırıldı. Bu ilk damla geçişi görüldüğünde, sisteme bağlı sensörler kullanılarak gaz akışı kontrol edildi ve karşılık gelen basınç değeri LEP değeri olarak kaydedildi. Ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Hatayı azaltmak için birden fazla ölçüm yapılarak ve ortalamaları alınarak LEP değerleri belirlendi.



Şekil 18. Sıvı giriş basıncı ölçüm düzeneğine ait şematik gösterim

Membran Gözenekliliği

Membran gözenekliliği (ϵ), gözenek hacminin ve toplam membran hacmine oranı olarak tanımlanmaktadır. Membranların gözenekliliği, bir piknometre yardımıyla membranların yoğunluğuna bağlı olarak belirlendi. İlk adım olarak polimerik membran malzemenin yoğunluğunu belirlemek için membranın gözeneklerine nüfuz eden bir sıvı olarak izopropil alkol (IPA) kullanıldı. İkinci adım olarak polimer yoğunluğunu elde etmek için gözeneklere nüfuz etmeyen sıvı olarak distile su kullanılarak belirlendi. Bu metotla üretilen membranların gözenekliliği aşağıda verilen Denklem (4) kullanılarak belirlendi (Essalhi *et al.* 2023; Rahimnia and Pakizeh 2023).

$$\text{Gözeneklilik}[\%\epsilon] = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_{pol}}\right) \times 100 \quad (4)$$

$$\rho_m = \frac{\rho_{su}W_3}{W_1 + W_3 - W_2} \quad (5)$$

Burada W_3 : kuru membran ağırlığı, W_2 : piknometre, su ve membran ağırlığı, W_1 : piknometre ve suyun ağırlığıdır. ρ_m : membranın yoğunluğudur.

$$\rho_{pol} = \frac{\rho_{IPA}W_3}{W_1 + W_3 - W_2} \quad (6)$$

Burada W_3 : kuru membran ağırlığı, W_2 : piknometre, IPA ve membran ağırlığı, W_1 : piknometre ve IPA ağırlığıdır. ρ_{pol} : polimerin yoğunluğudur.

Temas açısı

Temas açısı, bir sıvı damlasının temas ettiği katı yüzey arasındaki açı olarak ya da bir katı yüzeyin bir sıvı tarafından ıslanabilirliğinin bir değeri olarak ifade edilmektedir. Temas açısı değeri membranın hidrofobisitesi hakkında bilgi vermektedir. Membranın hidrofobikliği, membranın suya olan ilgisidir ve membranın temas açısı ölçülerek değerlendirilebilir (Bingöl *et al.* 2022). Verimli bir MD membranının yüksek su temas açısı ($>120^\circ$), optimum gözenek boyutu ($0,2 \mu m$), yüksek gözeneklilik ($>75\%$) ve dar gözenek boyutu dağılımı istenmektedir (Francis and Hilal 2023). MD uygulamalarında, hidrofobiklik, uzun vadeli çalışma koşullarında iyi bir stabilite sağlaması ve tuz reddinde oldukça önemlidir. Her bir membranın temas açısı, Biolin Scientific Attension Theta Brand cihazı ile damla yöntemi kullanılarak belirlendi.

Membran Kalınlığı

Membran kalınlığı, membranların delinme basıncı ve mekanik dayanımlarının değerlendirilmesi için önemli bir parametredir. Kalınlığın artmasıyla membranın mekanik mukavemeti artar ancak moleküler taşınma direncini artırdığı için akıyı azaltır (Kim *et al.*

2023). Membran malzemelerin kalınlıkları ve akıları arasında ters orantılı bir ilişki vardır. Aynı zamanda membran kalınlığının artması ısı kaybını azaltır fakat kütle transfer direncini artırır ve bu durumda akının azalmasına neden olur. Kalınlık ve gözenek boyutu dağılımı gibi membran morfolojisi teorik olarak Lagana ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve optimum membran kalınlığının 30–60 µm arasında olduğu sonucunu bulunmuştur (Laganà *et al.* 2000).

Membran kalınlıkları SEM analizi ile yan kesit alınarak belirlenmiştir.

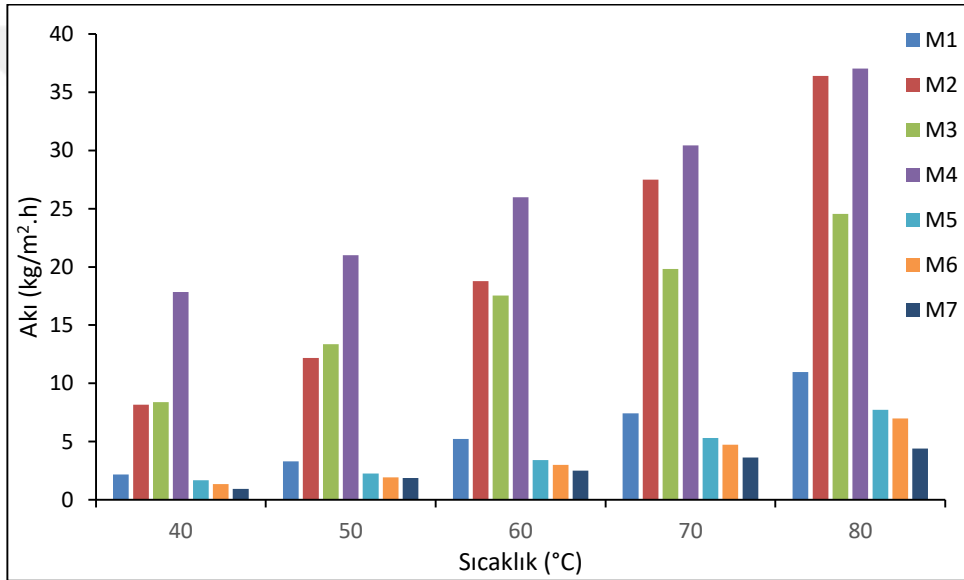
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Membran yüzeylerinin ve yan kesitlerinin morfolojileri bir taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss-Sigma 300) kullanılarak incelendi. SEM cihazı kullanılarak membranın alt, üst ve yan yüzeylerinin alınan görüntüleriyle kalınlığı, gözenekliliği, gözenek boyutu ve dağılımları ile ilgili yorumlar yapılabilmektedir. Daha önceden hazırlanmış ve kurutulmuş olan (Al Hachim *et al.* 2022).

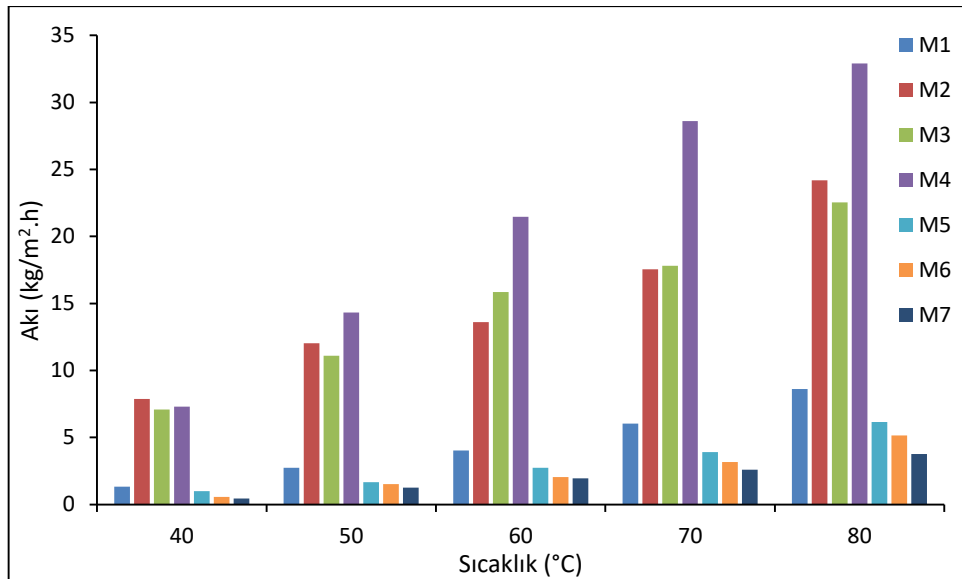
BULGULAR ve TARTIŞMA

DTMD Performans değerdendirmesi

PVDF-HFP polimeri ve farklı konsantrasyonlarda DMAC, TMP, DMF çözücileri kullanarak üretilen membranların özellikleri dikkate alındığında, elde edilen membranlar daha önce açıklandığı gibi DTMD ile tuz giderimleri için test edildi. Hazırlanan tüm PVDF-HFP membranlarının DTMD üzerindeki etkisi, besleme sıcaklığının (40 ile 80°C), arasında değiştirilmesiyle, ilk olarak distile su besleme olarak kullanıldı. Daha sonra besleme çözeltisi olarak 0,1 M NaCl sulu çözeltisi kullanılarak, süzöntü sıcaklığı ise 20°C'de sabit tutularak incelenmiştir. Distile su ve 0,1 M NaCl kullanılarak yapılan akı ölçümleri ve hesaplanan tuz giderim sonuçları Tablo 5'te ve bu değerdere ait grafikler Şekil 19 ve 20'de verilmiştir.



Şekil 19. Hazırlanan membranların saf su ile gerçekleştirilen denemelerine ait akı değerdleri



Şekil 20. Hazırlanan membranların tuzlu su ile gerçekleştirilen denemelerine ait akı değerdleri

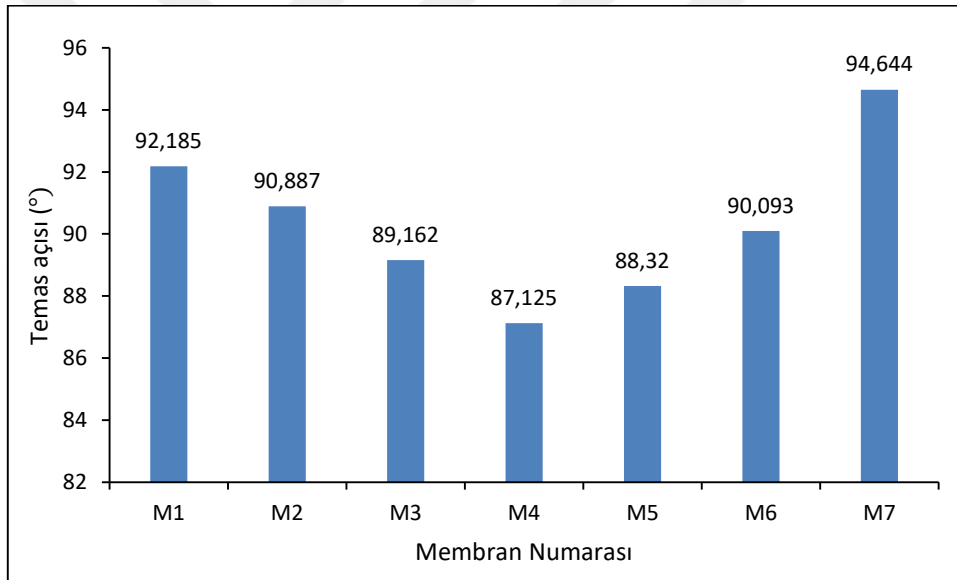
Süzüntü akıları değerleri (J) olarak ve tuz reddetme değerleri ise γ ile gösterilmektedir. Hazırlanmış olan her bir membranın DTMD performansı, en az üç örnek kullanılarak test edildi. Hem distile su akıları hemde NaCl ile ölçülen akılar sıcaklığın artmasıyla artış göstermiştir. Ölçümlere karşılık her hesaplamanın ortalama değerleri çözücü konsantrasyonu artışıyla DTMD akıları incelenmiş ve TMP konsantrasyonun artışı ile artarken, DMF konsantrasyonunun artmasıyla azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre, membranların performansındaki değişimler, hazırlanan membranların geniş gözenek boyutu, yüksek hacim fraksiyonları ve düşük kalınlık gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca DTMD sistemde akıların artmasıyla tuz reddetme oranlarının düştüğü ve 0,1 M NaCl çözeltisi kullanıldığında ise akıların distile su ile alınan akı ölçümlerine göre azalma gösterdiği gözlenmektedir. Burada akılarda meydana gelen azalmaya, NaCl ilavesi ile su buharı basıncı düşmekte ve konsantrasyon polarizasyonunun oluşmasına neden olmaktadır (Al Hachim *et al.* 2022).

Tablo 5. Distile su ve 0,1 M NaCl akı ve giderim değerleri

T _f (°C)		40			50			60			70			80		
Besleme	Saf su akısı $\left(\frac{kg}{m^2h}\right)$	0,1 M NaCl akısı $\left(\frac{kg}{m^2h}\right)$	Giderim (%)Y	Saf su akısı $\left(\frac{kg}{m^2h}\right)$	0,1 M NaCl akısı $\left(\frac{kg}{m^2h}\right)$	Giderim (%)Y	Saf su akısı $\left(\frac{kg}{m^2h}\right)$	0,1 M NaCl akısı $\left(\frac{kg}{m^2h}\right)$	Giderim (%)Y	Saf su akısı $\left(\frac{kg}{m^2h}\right)$	0,1 M NaCl akısı $\left(\frac{kg}{m^2h}\right)$	Giderim (%)Y	Saf su akısı $\left(\frac{kg}{m^2h}\right)$	0,1 M NaCl akısı $\left(\frac{kg}{m^2h}\right)$	Giderim (%)Y	
M1	2,17	1,33	99,81	3,29	2,74	99,74	5,22	4,04	99,6	7,42	6,04	99,37	10,97	8,61	99,98	
M2	8,16	7,87	98,47	12,18	12,04	91,97	18,77	13,62	85,9	27,5	17,55	82,24	36,4	24,19	70,78	
M3	8,39	7,09	99,14	13,35	11,1	97,34	17,54	15,86	88,6	19,81	17,81	84,43	24,54	22,54	66,92	
M4	17,85	7,29	99,57	21,01	14,33	98,13	25,98	21,46	97	30,43	28,61	94,96	37,02	32,9	93,22	
M5	1,69	0,99	99,71	2,27	1,66	98,85	3,41	2,74	98,76	5,317	3,92	98,34	7,73	6,16	96,97	
M6	1,35	0,55	99,85	1,92	1,52	99,74	3,01	2,05	99,64	4,73	3,17	99,54	6,98	5,15	99,33	
M7	0,93	0,45	99,97	1,88	1,26	99,94	2,5	1,96	99,89	3,63	2,59	99,81	4,41	3,77	99,75	

Temas açılarının değerlendirilmesi

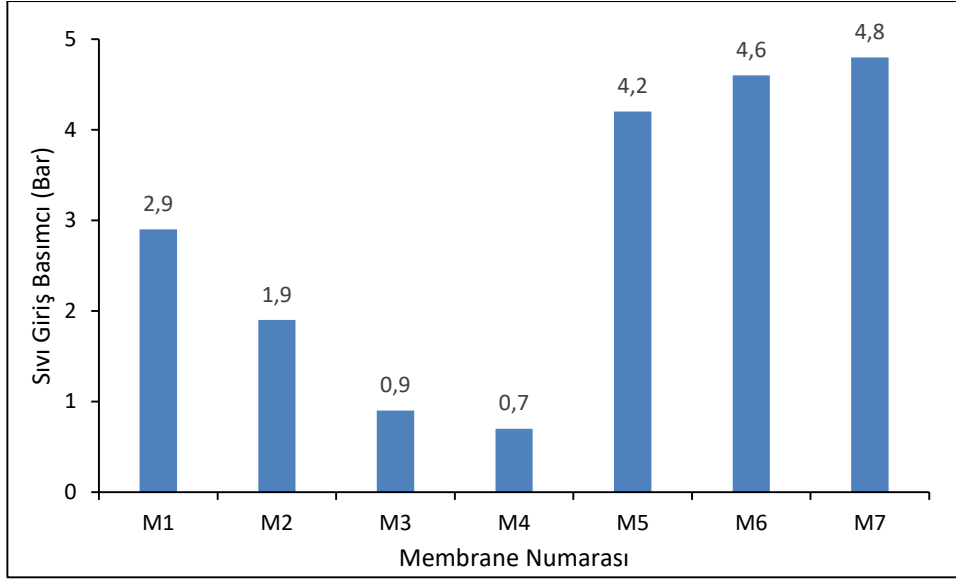
Hazırlanan PVDF-HFP membranlarının DMAC, DMF ve TMP'nin farklı konsantrasyonlarda çözeltiye eklenmesiyle hidrofobisitesinin değişimi Şekil 21'de gösterilmiştir. Şekil 21'de gösterildiği gibi hazırlanan her bir membranın, temas açısına ait değerlere bakılarak hidrofobiklik değerleri ile ilgili yorum yapılabilir. Ayrıca membranların hidrofobiklikleri, sıvı giriş basınçları ve temas açıları kullanılarak da değerlendirilebilir ve tuz giderimini etkileyen önemli iki parametredir (Mutlu Salmanli *et al.* 2022). Şekil 21'de görüldüğü üzere M1'e farklı konsantrasyonlarda TMP çözücüsü eklenmesiyle oluşturulan M2, M3 ve M4 membranların hidrofobiklikleri, TMP konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı belirlenmiştir. M1 membranını; M5, M6 ve M7 ile kıyaslandığında, DMF konsantrasyonunun artmasıyla, M5, M6, M7 membranının hidrofobisitesi artmıştır. En düşük temas açısına M4 membranını, en yüksek temas açısı ise M7 membranına aittir. Hazırlanan membranların, ortalama temas açılarına bakıldığında genellikle hidrofobik özellik gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 21. Hazırlanan membranların temas açısı değerleri

Sıvı giriş basıncı değerlendirmesi

Hazırlanan membranların sıvı giriş basıncı değerlerine ait grafik Şekil 22'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre artan TMP konsantrasyonu ile sıvı giriş basıncı azalma göstermiş ve artan DMF konsantrasyonuna göre sıvı giriş basıncı değeri artış göstermiştir.



Şekil 22. Hazırlanan membranların sıvı giriş basıncı değerleri

SEM değerlendirmesi

Şekil 23’de daldırma çöktürme yöntemiyle hazırlanan düz levha membranların yan kesit SEM görüntüleri gösterilmiştir. Tablo 4’te verilen membranlara ait kütlece oranlara ve bileşimlere göre hazırlanan (M1-M7) membranların boşluk hacim fraksiyonları, SEM görüntülerinden elde edilen kalınlıkları ve gözenek boyutları Tablo 6’da verilmiştir. Sonuçlardan da anlaşılabileceği üzere elde edilen membranların ortalama kalınlıkları 35-90 μm aralığında değişmektedir. Şekil 24 ve 25’de ise hazırlanan membranların morfolojilerinin daha iyi değerlendirilebilmesi için membranların üst ve alt yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, membranlar farklı morfolojik yapılar sergilemektedir. Hazırlanan M1-M7 membranları arasındaki fark çözücünün cinsi ve konsantrasyon oranlarıdır. Değişen çözücü konsantrasyon oranları SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi yüzeylerde oldukça farklı yapılar göstermiştir. Genellikle membranlar üstte parmak benzeri boşluklu yapılı katmanlar ve altta süngerimsi yapılı katmanlar sergilemektedir. Bunun nedeni, membranın cam yüzeyden ilk ayrılmaya başlamasıyla oluşan üst kısmında parmak benzeri bir yapının oluşmasıdır. Sonuç olarak, burada kaagülasyon banyosundaki suyun membran gözeneklerine girmesiyle boşluklar oluşmaktadır. Cam yüzeyden üst yüzeye göre daha geç ayrılan alt kısımda bu gecikmeden kaynaklanan geç karışma ve difüzyondan dolayı süngerimsi bir yapının oluşmasına neden olmuştur (Geleta *et al.* 2023). Bu yüzden genel olarak, membranların üst yüzeylerinde daha gözenekli, alt yüzeyde ise daha az gözenekli olduğu görülmektedir. M1 ve M2, membranları üstte parmak benzeri boşluklu bir yapı ve altta süngerimsi yapılı katmana sahiptir. Hazırlanan tüm membranlarda genel olarak çözücü ve çözünülmeyen karışımına bağlı geçen süreye bağlı olarak makroboşluklu yapılar meydana gelmiştir. Aynı polimer konsantrasyonunda(%12)

ve aynı katkı konsantrasyonunda(%3) hazırlanan membranların morfolojileri arasında karşılaştırma yapılmıştır. Şekil 23' te membranların kesit görüntülerinden hazırlanan membranların SEM' lerine bakıldığında artan TMP konsantrasyonlarında hazırlanan M2, M3 ve M4 membranlarında, parmak benzeri katmandan süngerimsi katmanın ayrılması belirgin görülmektedir. Özellikle M3 ve M4 de bu ayrılmalar daha belirgin görülmektedir. Sonuç olarak beklendiği gibi farklı çözücü konsantrasyonlarında hazırlanan M3 ve M4 membranları boşluk hacim fraksiyonları da en büyüktür. M1 membranının makro boşluklarına göre M2 azalır, M3 ve M4 artış gösterirken; M5, M6 ve M7 daha küçük boyutlu boşluklar sergilemektedir. Ayrıca süngerimsi yapı TMP konsantrasyonunun artması ile ortadan kaybolurken, DMF konsantrasyonu artışı ile artış göstererek daha belirgin bir yapı göstermiştir (Khayet *et al.* 2010). Bunun nedeni, azalan boşluk hacim fraksiyonu ve makro boşluk yapısının ortadan kalkması olarak açıklanabilmektedir. M5, M6, M7' de boşluk uzunlukları diğer membranlara göre daha fazladır, fakat alt yüzeye kadar ulaşmadığı için akıları olumsuz etkilemiştir (Alamery *et al.* 2016).

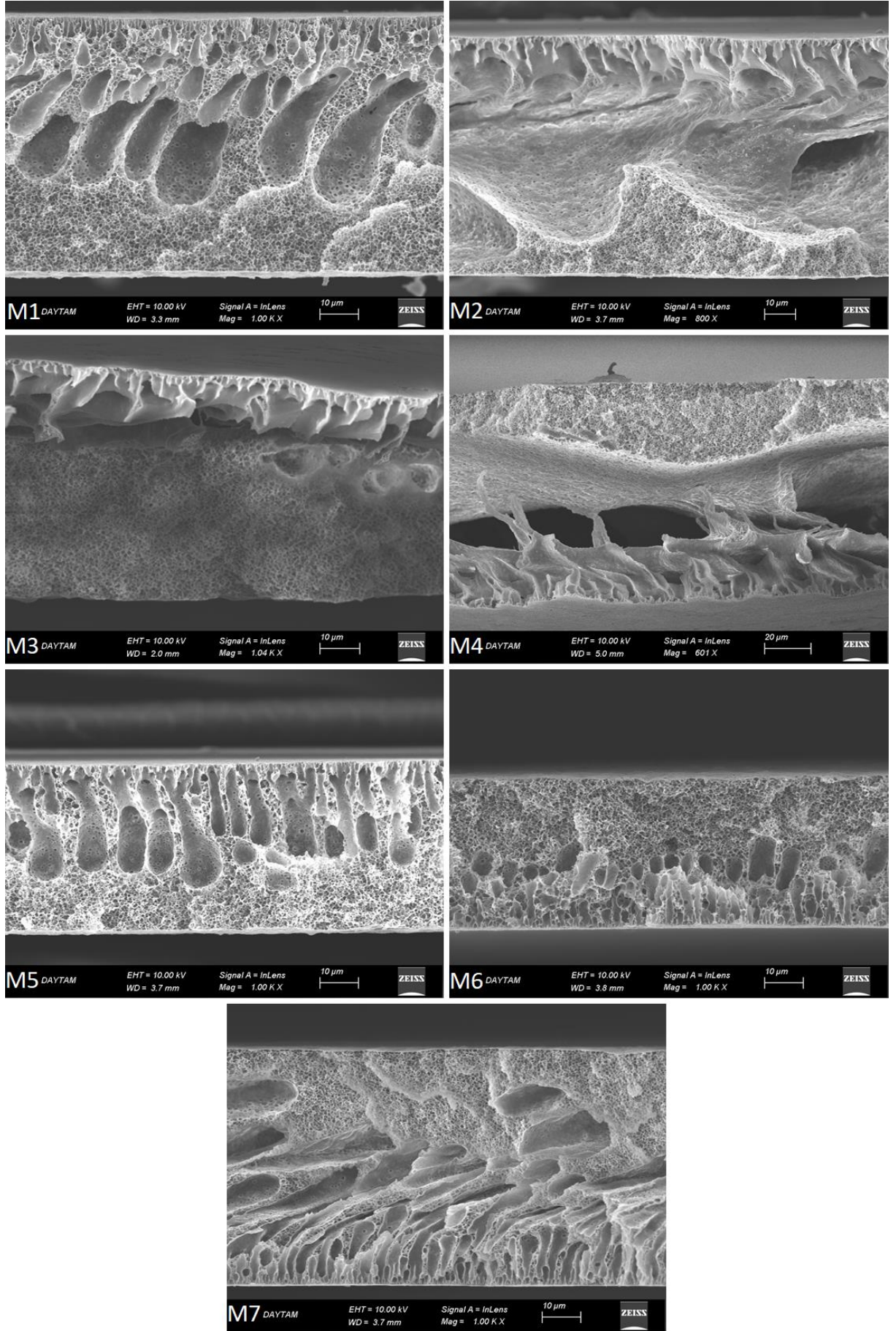
Membranların yapısında makro boşlukların oluşması, membranın yapısal bütünlüğünü bozduğu için istenmeyen bir durumdur ve membranın mekanik dayanımını düşürür. Fakat bu makro boşluklara sahip membranlar, MD gibi yüksek hidrostatik basıncın ihtiyaç duyulmadığı uygulamalarda tercih edilebilmektedir. Bu gibi proseslerde mekanik dayanımı yüksek olan membranlara ihtiyaç duyulmamaktadır (Alamery *et al.* 2016). Tablo 4'deki gibi planlanan şekilde hazırlanan ve daldırma çöktürme metodu ile üretilen, M1-M7 düz levha membranların yüzeyleri ile ilgili özelliklerin geliştirilmesi ve membran yapısında iyileştirilmeler yapılabilir.

M1-M7 membranlarının morfolojik yapısı, daldırma çöktürme metodu ile çözücü olmayan koagülasyon banyosunda pıhtılaştırılması ve burada kendiliğinden ayrılma süresi boyunca oluşan kütle transferi sonucu geç ve hızlı karışmaya bağlı olarak etkilenmektedir (Xu *et al.* 2014). Ayrıca membran tabakasının kalınlığı, döküm çözeltisinin destek cam yüzeye döküldüğü ilk andan koagülasyon banyosuna daldırılmadan önce ve daldırıldığı andan itibaren çözücülerin buharlaşmasıyla ve koagülasyon banyosunda uzaklaştırılma sürelerinden etkilenmektedir. Burada geçen sürelerle bağlı olarak makro boşluklar oluşabilir. Daha düşük TMP konsantrasyonlarında hazırlanan membranlarda makro boşluklar daha büyük olduğu görülüyorken bu durum DMF çözücüsü için geçerli değildir. PVDF-HFP'nin koagülasyon banyosunda pıhtılaşma hızı, gözenek boyutunu ve dağılım yoğunluğunu etkilemektedir (Bucher *et al.* 2018). M1-M7 membranlarının üst ve alt yüzey gözenek boyutlarına ait değerler Tablo 6'da özetlenmiştir. Alt ve üst yüzeylere ait gözenek boyutlarındaki farklılıklar koagülasyon banyosunda karışma süresine ve çözücü konsantrasyonuna bağlıdır. M1 membranının göre, M2, M3, M4, membranlarının gözenek boyutları azalma göstermiştir. Bu membranlarda meydana gelen makro boşluklar gözenek boyutu ve dağılımını etkilemektedir. M2, M3 ve M4

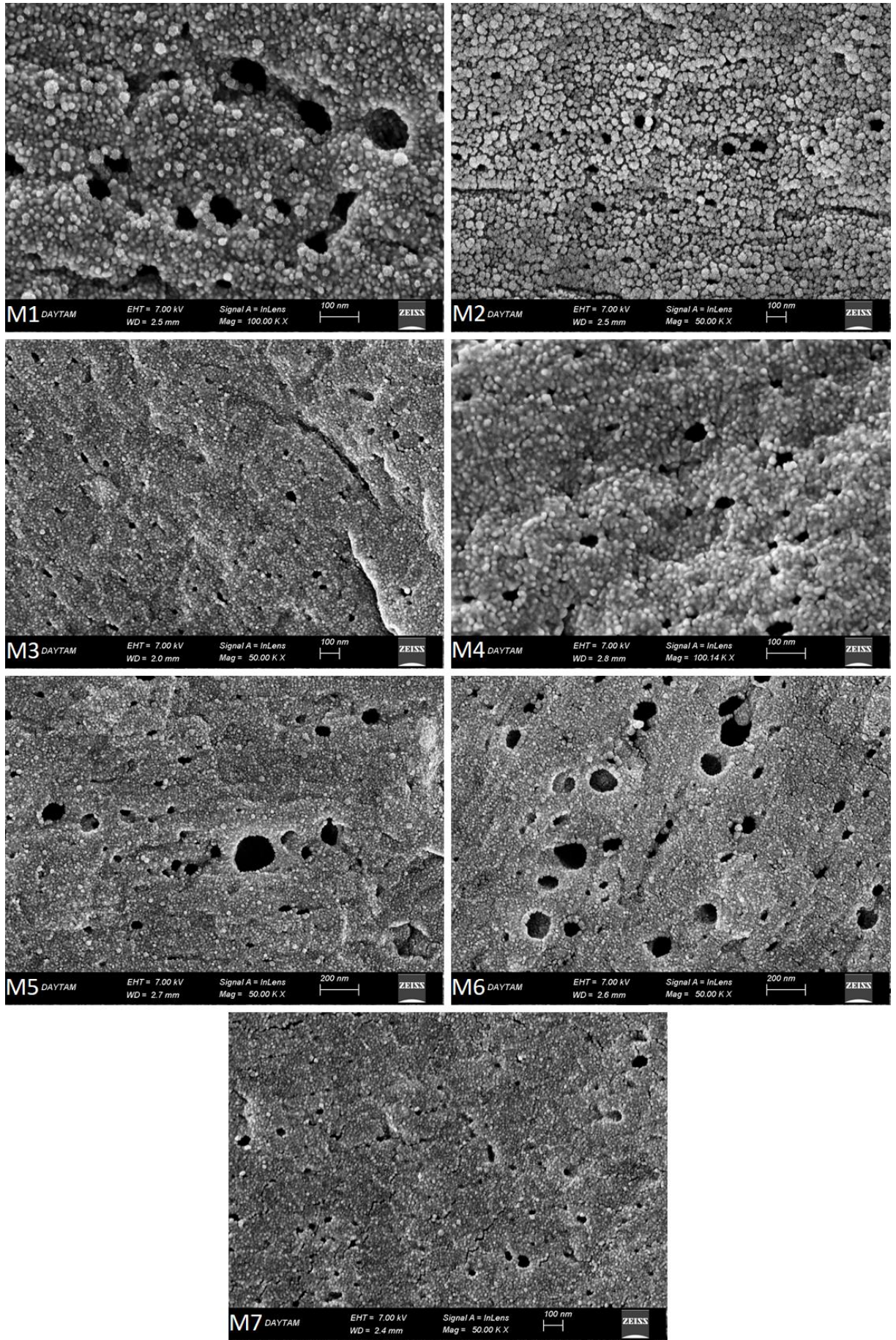
membranları karşılaştırıldığında en düşük ortalama gözenek boyutuna M3 membranı sahiptir. Hazırlanan membranlar içinde ise, en büyük ortalama gözenek boyutuna M6 sahiptir. Gözenek boyutu ve gözeneklilik dağılımları, membranların kalınlıkları membran boyunca kütle transferini etkileyen en önemli parametrelerdendir.

Tablo 6. Hazırlanan M1-M7 membranların özellikleri δ : kalınlık, ϵ : boşluk hacim fraksiyonu, Ra: gözenek boyutu

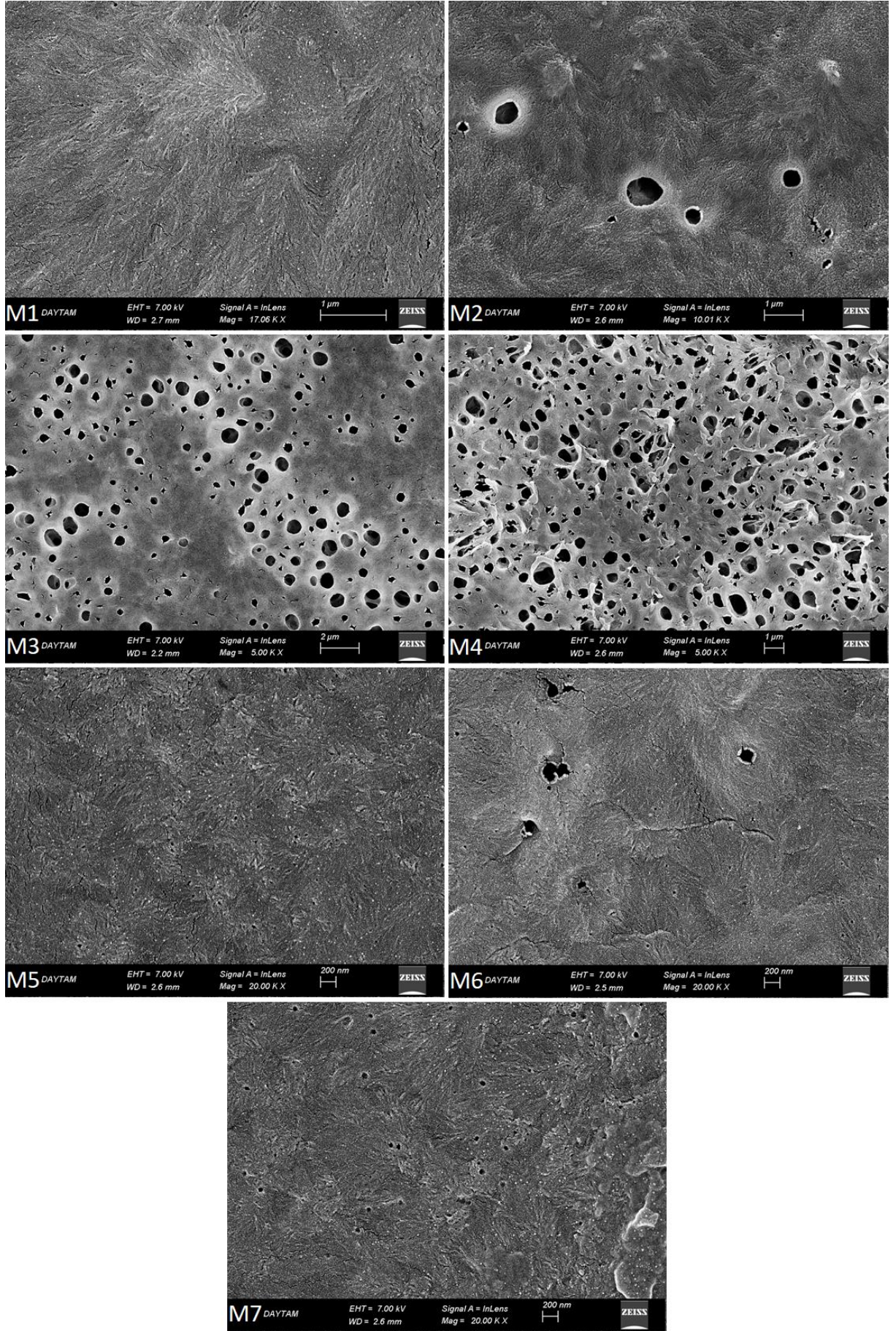
	$\delta(\mu\text{m})$			$\epsilon(\%)$	Ra(nm)	
	Minimum	Maximum	Ortalama		Üst	Alt
M1	65,99		65,99	58,015	66,99	49,13
M2	78,29		78,29	40,004	62,48	759
M3	49,99	57,82	53,905	88,716	35,73	647,55
M4	95,18	91,74	93,46	84,021	46,88	401,9
M5	42,54		42,54	78,506	76,92	44,66
M6	38,19		38,19	75,947	116,13	84,85
M7	61,41		61,41	36,386	53,59	75,92



Şekil 23. Hazırlanan membranlara ait yan kesit SEM görüntüleri



Şekil 24. Hazırlanan membranlara üst yüzey SEM görüntüleri



Şekil 25. Hazırlanan membranlara alt yüzey SEM görüntüleri

Genel olarak sem yüzey ve kesit görüntülerine göre, membranlar düzensiz ve büyük gözenekler sergiledikleri gözlemlenmiştir. Bunun nedeni polimer çözücü konsantrasyonunun artması membranın morfolojik yapısının değiştirmektedir.



SONUÇLAR

Bu çalışmada, daldırma çöktürme yöntemiyle hazırlanan düz levha PVDF-HFP mikro gözenekli membranlarının karışık çözücülerin farklı konsantrasyonlarda polimer çözeltilerine eklenmesiyle elde edilen membranların üzerindeki etkileri, morfolojileri ve performansları değerlendirildi. Aynı ortam koşullarında hazırlanan M1-M7 membranlarının performansı DTMD sistemi ile test edildi. Hazırlanan her bir membranın sıcaklığa bağlı olarak akılardaki değişimleri sıcak besleme çözeltisi olarak önce distile suda daha sonra 0,1 M NaCl çözeltisi kullanılarak test edildi. Artan konsantrasyonlarda TMP eklenmesiyle hazırlanan M2, M3, M4 membranlarının sadece DMAC çözücüsü bulunan M1 membranı ile kıyaslandığında TMP konsantrasyonun artışı, akıları artırmıştır. Aynı zamanda sıcaklığa bağlı olarak akı ölçümlerinde sıcaklığın artışı ile hem distile su akısını, hem de 0,1 M NaCl çözeltisi akısını artırmıştır. M1 polimer çözeltisi artan konsantrasyonlarda DMF eklenmesiyle oluşturulan M5, M6, M7 membranları M1 ile kıyaslandığında ise DMF konsantrasyonun artışı akılarda azalmaya neden olmuştur. Aynı sıcaklıklarda yapılan denemelerde en yüksek akı değerine M4 membranına, en düşük akı değeri ise M7 membranına aittir. Tuzluluk giderimlerine bakıldığında ise genel olarak artan sıcaklık ile düşüşler gözlenmiştir.

Membranların temas açılarına bakıldığında ise; M1 membranı M2, M3, M4 ile kıyaslandığında TMP konsantrasyonu artışı ile membranların hidrofobisitesi azalmıştır. M1 membranı M5, M6, M7 ile kıyaslandığında ise DMF konsantrasyonu artışı ile membranların hidrofobisitesi artış göstermiştir. TMP konsantrasyonunun artışı hidrofobisiteyi olumsuz etkilerken, DMF konsantrasyonunun artışı olumlu etkilemiştir.

Sıvı giriş basınçlarına bakıldığında ise, TMP konsantrasyonunun artışı ile sıvı giriş basıncı düşüş gösterirken, DMF konsantrasyonunun artışı ile artarak hidrofobiklik değerleri ile orantılı değişimler gösterdiği görülmüştür.

Membranlarda yüksek akılara ve giderimlere ulaşabilmek için membranların sahip oldukları morfolojik özellikler ve kalınlıkları önemli parametrelerdir. Ayrıca DMAC, TMP ve DMF konsantrasyonunun değişmesiyle membranların yüzey morfolojileri alınan SEM görüntüleri ile değerlendirildi. Hazırlanan membranların yüzey morfolojileri membranların SEM görüntülerine göre ve boşluk hacim fraksiyonu, kalınlık ve gözenek boyutlarına bakılarak detaylı olarak değerlendirildi. Tüm membranların üst tabaksında makro boşluklu yapılar ve gözenekli yapılar görülmektedir. Alt tabakalarda ise süngerimsi veya daha az gözenekli yapılar görülmektedir. Bu yapılarda makro boşlukların oluşması çözücü ve çözücü olmayanın koagülasyon banyosunda karışmasına bağlıdır. Çözücülerin daha hızlı bir şekilde koagülasyon

banyo çözültisi olan distile su ile karışması daha makro boşluklar oluşmasına yol açarken geç karışma da ise süngerimsi yapıların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Ayrıca makro boşlukların oluşması boşluk hacim fraksiyonları ile de ilgilidir. Boşluk hacim fraksiyonlarına bakıldığında ise M3 ve M4 membranının en yüksek boşluk hacim fraksiyonuna sahip olması akıları olumlu yönde etkilerken tuzluluk giderimlerini olumsuz etkileyerek giderimlerin düşmesine neden olmuştur. TMP konsantrasyonun artmasıyla akılarda bir artış olduğu görülürken, tuzluluk giderimlerinde düşüşler olmuştur. Bunun sebebi ise artan boşluk hacim fraksiyonu olarak görülmektedir. DMF konsantrasyonunun artmasıyla akılar azalma göstermiştir fakat daha iyi tuzluluk giderimleri elde edilmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinden anlaşılabileceği gibi genel olarak membranların üst yüzeylerinde parmak benzeri yapılar gösterirken, alt yüzeyler süngerimsi yapılar göstermektedir. M1, M5, M6 ve M7 membranlarında daha belirgin olan parmak benzeri yapılar membranın alt yüzeyine kadar ulaşmadığı ve alt yüzeye yakın ya da ortalarında kesilmiş ve alt yüzeyler daha süngerimsi yapılar sergilemiştir. M2, M3, M4 membranlarında ise alt ve üst yüzeyler arasında ayrılmalar görülmektedir bunun nedeni ise artan TMP konsantrasyonu ile artan boşluk hacim fraksiyonunun artışı olarak değerlendirilmektedir. DMF konsantrasyonu artışı ile boşluk hacim fraksiyonu azalma göstermiştir. Genellikle membran malzemelerin üretiminde, küçük gözenekler, asimetric gözenek dağılımı ve düşük kalınlığa sahip membranların istenen değerlerde kütle transferi sağlaması beklenmektedir. Membran malzemelerde kullanılabilen birçok materyale göre PVDF-HFP polimeri sahip olduğu daha avantajlı özelliklerinden dolayı tercih edilerek, membranlar hazırlanırken toksik ve zararlı çözücülerin yerine çevre dostu çözücülerin kullanılabiliyor olması MD prosesi uygulamalarında avantaj sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

- Abid, M.B., Wahab, R.A., Abdelsalam, M., Gzara, L. and Moujдин, I.A.J.H., 2023. Desalination technologies, membrane distillation, and electrospinning, an overview.
- Al Hachim, Z.S., Ridha, A.M., AL-Baiati, M.N., Alsalhy, Q.F. and Majdi, H.S., 2022. Sustainable modification of polyethersulfone membrane with poly(maleic anhydride-co-glycerol) as novel copolymer. 14(8), 1207.
- Alamery, H.R.D., Hatim, M. and Ahmad, M.S.J.A.J.E.A.S., 2016. A study of the effects of adding peg on the properties and morphology of asymmetric membranes comprising pvdf-hfp co-polymer fabricated by phase inversion method. 11(11), 7130-7140.
- Algieri, C., Chakraborty, S. and Pal, U., 2021. Efficacy of phase inversion technique for polymeric membrane fabrication. *Journal of Phase Change Materials*, 1(1).
- Algieri, C., Chakraborty, S. and Pal, U.J.J.o.P.C.M., 2021. Efficacy of phase inversion technique for polymeric membrane fabrication. 1(1).
- Alkhudhiri, A., Darwish, N. and Hilal, N., 2012. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination*, 287, 2-18.
- Alsaadi, A.S., Ghaffour, N., Li, J.D., Gray, S., Francis, L., Maab, H. and Amy, G.L., 2013. Modeling of air-gap membrane distillation process: A theoretical and experimental study. *Journal of Membrane Science*, 445, 53-65.
- Andrjesdóttir, Ó., Ong, C.L., Nabavi, M., Paredes, S., Khalil, A.S.G., Michel, B. and Poulikakos, D., 2013. An experimentally optimized model for heat and mass transfer in direct contact membrane distillation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 66, 855-867.
- Apel, P.Y., Bobreshova, O.V., Volkov, A.V., Volkov, V.V., Nikonenko, V.V., Stenina, I.A., Filippov, A.N., Yampolskii, Y.P. and Yaroslavl'tsev, A.B., 2019. Prospects of membrane science development. *Membranes and Membrane Technologies*, 1(2), 45-63.
- Baker, R.W., 2012. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, pp.
- Bassyouni, M., Abdel-Aziz, M.H., Zoromba, M.S., Abdel-Hamid, S.M.S. and Drioli, E., 2019. A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 73, 19-46.
- Bingöl, M.S., Ata, O.N. and Alemdar, N., 2022. Development of a new route for cation exchange membrane fabrication by using go reinforced styrenated oil. *Reactive and Functional Polymers*, 178, 105336.
- Boretti, A. and Rosa, L., 2019. Reassessing the projections of the world water development report. *npj Clean Water*, 2(1), 15.
- Bucher, T., Filiz, V., Abetz, C. and Abetz, V., 2018. Formation of thin, isoporous block copolymer membranes by an upscalable profile roller coating process—a promising way to save block copolymer. 8(3), 57.

- Cassano, A. and Basile, A., 2011. 20 - membranes for industrial microfiltration and ultrafiltration. *Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications*, A. Basile and S. P. Nunes. Woodhead Publishing: pp: 647-679.
- Chakarvarti, S.K., 2009. Track-etch membranes enabled nano-/microtechnology: A review. *Radiation Measurements*, 44(9), 1085-1092.
- Chiam, C.-K. and Sarbatly, R., 2013. Vacuum membrane distillation processes for aqueous solution treatment—a review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 74, 27-54.
- Criscuoli, A. and Drioli, E., 1999. Energetic and exergetic analysis of an integrated membrane desalination system. *Desalination*, 124(1), 243-249.
- Çulfaz, P.Z., Rolevink, E., van Rijn, C., Lammertink, R.G.H. and Wessling, M., 2010. Microstructured hollow fibers for ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 347(1), 32-41.
- Dong, X., Lu, D., Harris, T.A.L. and Escobar, I.C., 2021. Polymers and solvents used in membrane fabrication: A review focusing on sustainable membrane development. 11(5), 309.
- Drioli, E., Ali, A. and Macedonio, F., 2015. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination*, 356, 56-84.
- El-Bourawi, M., Khayet, M., Ma, R., Ding, Z., Li, Z. and Zhang, X.J.J.o.M.S., 2007. Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal. 301(1-2), 200-209.
- El-Bourawi, M.S., Ding, Z., Ma, R. and Khayet, M., 2006. A framework for better understanding membrane distillation separation process. *Journal of Membrane Science*, 285(1), 4-29.
- Elhussieny, A., Elshabrawy, S.O., Mohamed, N., Fahim, I.S., Said, L.A., Radwan, A.G.J.I.J.o.E.T. and Engineering, A., 2023. Evaluation of membranes 'performance in wastewater treatment by wave simulation. 13(1), 63-72.
- Essalhi, M., Khayet, M., Yavuz, A.B., de la Rosa, L.R., García-Payo, M.C. and Tavajohi, N., 2023. Development of a lycopodium powder-based superhydrophobic nanofiber membrane suitable for desalination. *Separation and Purification Technology*, 323, 124405.
- Essalhi, M. and Khayet, M.J.J.o.m.s., 2013. Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers at different electrospinning times: 1. Desalination by direct contact membrane distillation. 433, 167-179.
- Eykens, L., De Sitter, K., Dotremont, C., Pinoy, L. and Van der Bruggen, B., 2017. Membrane synthesis for membrane distillation: A review. *Separation and Purification Technology*, 182, 36-51.
- Feng, C., Khulbe, K.C., Matsuura, T., Gopal, R., Kaur, S., Ramakrishna, S. and Khayet, M., 2008. Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane. *Journal of Membrane Science*, 311(1), 1-6.

- Feng, C., Shi, B., Li, G. and Wu, Y., 2004. Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (f2.4) for membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 237(1), 15-24.
- Findley, M., 1967. Vaporization through porous membranes. *Industrial Engineering Chemistry Process Design Development*, 6(2), 226-230.
- Findley, M.E., Tanna, V., Rao, Y. and Yeh, C., 1969. Mass and heat transfer relations in evaporation through porous membranes. *AIChE Journal*, 15(4), 483-489.
- Findley, M.E.J.I., Design, E.C.P. and Development, 1967. Vaporization through porous membranes. 6(2), 226-230.
- Francis, L., Ahmed, F.E. and Hilal, N., 2022. Advances in membrane distillation module configurations. 12(1), 81.
- Francis, L. and Hilal, N., 2023. Electrohydrodynamic atomization of cnt on ptfe membrane for scaling resistant membranes in membrane distillation. *npj Clean Water*, 6(1), 15.
- García-Payo, M.d.C., Essalhi, M. and Khayet, M.J.J.o.M.S., 2010. Effects of pvdf-hfp concentration on membrane distillation performance and structural morphology of hollow fiber membranes. 347(1-2), 209-219.
- Geleta, T.A., Maggay, I.V., Chang, Y. and Venault, A.J.M., 2023. Recent advances on the fabrication of antifouling phase-inversion membranes by physical blending modification method. 13(1), 58.
- Ghaffour, N.J.D. and Treatment, W., 2009. The challenge of capacity-building strategies and perspectives for desalination for sustainable water use in mena. 5(1-3), 48-53.
- Gray, G.T., McCutcheon, J.R. and Elimelech, M., 2006. Internal concentration polarization in forward osmosis: Role of membrane orientation. *Desalination*, 197(1), 1-8.
- Gryta, M., Karakulski, K. and Morawski, A.W., 2001. Purification of oily wastewater by hybrid uf/md. *Water Research*, 35(15), 3665-3669.
- Hou, D., Fan, H., Jiang, Q., Wang, J. and Zhang, X., 2014. Preparation and characterization of pvdf flat-sheet membranes for direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 135, 211-222.
- Kang, G.-d. and Cao, Y.-m., 2014. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (pvdf) membranes – a review. *Journal of Membrane Science*, 463, 145-165.
- Khayet, M., Cojocar, C. and García-Payo, M.C., 2010. Experimental design and optimization of asymmetric flat-sheet membranes prepared for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 351(1), 234-245.
- Khayet, M., Souhaimi, M.K. and Matsuura, T., 2011. *Membrane distillation: Principles and applications*. Elsevier Science, pp.
- Kim, S., Heath, D.E. and Kentish, S.E., 2023. Crosshatched nanofibre membranes for direct contact membrane distillation. *Desalination*, 548, 116277.

- Laganà, F., Barbieri, G. and Drioli, E., 2000. Direct contact membrane distillation: Modelling and concentration experiments. *Journal of Membrane Science*, 166(1), 1-11.
- Liang, J., Luo, J., Sun, Q., Yang, X., Li, R. and Sun, X., 2019. Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 21, 308-334.
- Liu, F., Hashim, N.A., Liu, Y., Abed, M.R.M. and Li, K., 2011. Progress in the production and modification of pvdf membranes. *Journal of Membrane Science*, 375(1), 1-27.
- Lu, K.-J. and Chung, T.-S., 2019. *Membrane distillation: Membranes, hybrid systems and pilot studies*. CRC Press,pp.
- Mutlu Salmanli, O., Yuksekdog, A. and Koyuncu, I., 2022. Boron removal by using vacuum assisted air gap membrane distillation (vagmd). *Environmental Technology & Innovation*, 26, 102395.
- Ng, S.-F., Rouse, J.J., Sanderson, F.D. and Eccleston, G.M.J.A.o.p.r., 2012. The relevance of polymeric synthetic membranes in topical formulation assessment and drug diffusion study. 35, 579-593.
- Obotey Ezugbe, E. and Rathilal, S., 2020. Membrane technologies in wastewater treatment: A review. 10(5), 89.
- Pabby, A.K., Rizvi, S.S. and Requena, A.M.S., 2008. *Handbook of membrane separations: Chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*. CRC press,pp.
- Qtaishat, M.R. and Banat, F., 2013. Desalination by solar powered membrane distillation systems. *Desalination*, 308, 186-197.
- Rahimnia, R. and Pakizeh, M., 2023. Preparation and characterization of ppo/ps porous membrane for desalination via direct contact membrane distillation (dcmd). *Journal of Membrane Science*, 669, 121297.
- Ren, G., Wan, K., Kong, H., Guo, L., Wang, Y., Liu, X. and Wei, G.J.C.P., 2023. Recent advance in biomass membranes: Fabrication, functional regulation, and antimicrobial applications. 120537.
- Saffarini, R.B., Mansoor, B., Thomas, R. and Arafat, H.A., 2013. Effect of temperature-dependent microstructure evolution on pore wetting in ptfe membranes under membrane distillation conditions. *Journal of Membrane Science*, 429, 282-294.
- Sagle, A. and Freeman, B., 2004. Fundamentals of membranes for water treatment. The future of desalination in Texas, 2(363), 137.
- Sagle, A. and Freeman, B.J.T.f.o.d.i.T., 2004. Fundamentals of membranes for water treatment. 2(363), 137.
- Salado, M., Lanceros-Mendez, S. and Lizundia, E., 2021. Free-standing intrinsically conducting polymer membranes based on cellulose and poly (vinylidene fluoride) for energy storage applications. *European Polymer Journal*, 144, 110240.
- Sapalidis, A.A., 2020. Porous polyvinyl alcohol membranes: Preparation methods and applications. 12(6), 960.

- Schofield, R.W., Fane, A.G. and Fell, C.J.D., 1990. Gas and vapour transport through microporous membranes. I. Knudsen-poiseuille transition. *Journal of Membrane Science*, 53(1), 159-171.
- Schofield, R.W., Fane, A.G. and Fell, C.J.D., 1990. Gas and vapour transport through microporous membranes. II. Membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 53(1), 173-185.
- Service, R.F., 2006. Desalination freshens up. 313(5790), 1088-1090.
- Shahu, V.T., Thombre, S.J.J.o.R. and Energy, S., 2019. Air gap membrane distillation: A review. 11(4).
- Silva, T.L.S., Morales-Torres, S., Figueiredo, J.L. and Silva, A.M.T., 2015. Multi-walled carbon nanotube/pvdf blended membranes with sponge- and finger-like pores for direct contact membrane distillation. *Desalination*, 357, 233-245.
- Su, C., Li, Y., Cao, H., Lu, C., Li, Y., Chang, J. and Duan, F., 2019. Novel ptfe hollow fiber membrane fabricated by emulsion electrospinning and sintering for membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 583, 200-208.
- Tan, X. and Rodrigue, D., 2019. A review on porous polymeric membrane preparation. Part i: Production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride). *Polymers*, 11(7), 1160.
- Tan, X. and Rodrigue, D., 2019. A review on porous polymeric membrane preparation. Part i: Production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride). 11(7), 1160.
- Tang, Y., Lin, Y., Ford, D.M., Qian, X., Cervellere, M.R., Millett, P.C. and Wang, X., 2021. A review on models and simulations of membrane formation via phase inversion processes. *Journal of Membrane Science*, 640, 119810.
- Tomaszewska, M., 2000. Membrane distillation-examples of applications in technology and environmental protection. *Polish Journal of Environmental Studies*, 9(1), 27-36.
- Tomaszewska, M.J.P.J.o.E.S., 2000. Membrane distillation-examples of applications in technology and environmental protection. 9(1), 27-36.
- Van Haute, A. and Henderyckx, 1967. The permeability of membranes to water vapor. *Desalination*, 3(2), 169-173.
- Wang, P. and Chung, T.-S., 2015. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *Journal of Membrane Science*, 474, 39-56.
- Wang, S., You, Y., Wang, X., Huang, W., Zheng, L. and Li, F., 2023. Fouling mechanism and effective cleaning strategies for vacuum membrane distillation in brackish water treatment. *Desalination*, 565, 116884.
- Weyl, P.K., 1967. Recovery of demineralized water from saline waters. Google Patents.
- Xu, J., Tang, Y., Wang, Y., Shan, B., Yu, L. and Gao, C., 2014. Effect of coagulation bath conditions on the morphology and performance of psf membrane blended with a capsaicin-mimic copolymer. *Journal of Membrane Science*, 455, 121-130.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler
Adı Soyadı: Ayşe DİŞKAYA
Doğum tarihi:
Doğum Yeri:
Uyruğu:
Adres:
Tel:
E-mail:
Eğitim
Lise:
Lisans:
Yüksek lisans:
Yabancı Dil Bilgisi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar
Tezden Üretilmiş Yayınlar