



**MEMBRAN DİSTİLASYONU İÇİN MEMBRAN
HAZIRLANMASI VE ULTRASONİK
KAVİTASYONUN MEMBRAN DİSTİLASYONU
ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Ahmet Bora YAVUZ

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Prof. Dr. Osman Nuri ATA

2023

(Her hakkı saklıdır.)

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

**MEMBRAN DİSTİLASYONU İÇİN MEMBRAN HAZIRLANMASI VE
ULTRASONİK KAVİTASYONUN MEMBRAN DİSTİLASYONU ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

(Membrane Preparation for Membrane Distillation and Investigation of the Effects of
Ultrasonic Cavitation on Membrane Distillation)

DOKTORA TEZİ

Ahmet Bora YAVUZ

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Erzurum

Eylül, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Ahmet Bora YAVUZ tarafından hazırlanan “Membran Distilasyonu için Membran Hazırlanması ve Ultrasonik Kaviteasyonun Membran Distilasyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” başlıklı çalışması 01 / 09 / 2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN <i>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Osman Nuri ATA <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Sinan YAPICI <i>İnönü Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ergün YILDIZ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Enes ŞAYAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır

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 ıslak imzalıdır

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında sunulan “Membran Distilasyonu için Membran Hazırlanması ve Ultrasonik Kaviteasyonun Membran Distilasyonu 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	5	30
Kuramsal Temeller	20	30
Materyal ve Yöntem	1	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	1	20
Sonuç ve Öneriler	2	20
Tezin Geneli	15	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
Ahmet Bora YAVUZ	Prof. Dr. Osman Nuri ATA
6.9.2023	6.9.2023
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

* 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

Öncelikle akademik hayatım boyunca bana yol gösteren, desteğini ve değerli vaktini esirgmeden yanımda olan, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya ve doktora çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Enes ŞAYAN'a ve Sayın Prof. Dr. Ergün YILDIZ'a teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca değerli yorum ve eleştirileri ile doktora tezimin son halini almasını sağlayan, Sayın Prof. Dr. Sinan YAPICI'ya ve Sayın Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN'a katkılarından ötürü teşekkür ediyorum.

Madrid Complutense Üniversitesi'nde araştırmacı olarak bulunabilmemi sağlayan YUDAB bursunu veren Yükseköğretim Kurulu ile gerekli izinleri ve görevlendirmeyi veren, çalıştığım kurum olan Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi yönetimine şükranlarımı sunuyorum. Madrid Complutense Üniversitesi'nde bulunduğum bir yıllık süre zarfında bana laboratuvarının kapılarını açan, ufkumun genişlemesini sağlayan, teoriyi pratiğe dökme imkânı tanıyan, tanımaktan ve birlikte çalışmaktan onur duyduğum Sayın Prof. Dr. Mohamed Khayet Souhaimi'ye ve başta Sayın Dr. Mohamed Essalhi olmak üzere bütün laboratuvar ekibine öğrettikleri her şey için, verdikleri destek, gösterdikleri misafirperverlik için sonsuz teşekkür ediyorum.

Son olarak doktora çalışmalarım süresince bana gösterdikleri anlayış ve verdikleri destekten dolayı tüm yakınlarıma ve başta annem Necla YAVUZ, eşim Buket YAVUZ ve oğlum Nazım Bertuğ YAVUZ olmak üzere tüm aileme teşekkürü bir borç biliyor, babam Tevhit YAVUZ'u rahmetle anıyorum.

Ahmet Bora YAVUZ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

MEMBRAN DİSTİLASYONU İÇİN MEMBRAN HAZIRLANMASI VE ULTRASONİK KAVİTASYONUN MEMBRAN DİSTİLASYONU ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet Bora YAVUZ

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Amaç: Tatlı suya duyulan ihtiyacın her geçen gün arttığı dünyamızda membran distilasyon prosesleri (MD) su arıtımı için ümit vaat eden proseslerden biridir. Fakat bu prosese yönelik çalışmalar daha çok laboratuvar ölçeği ile sınırlı kalmıştır. Bu sebeple MD prosesleri endüstriyel alanda etkin bir şekilde kullanım için hâlâ geliştirilmeye ihtiyaç duymaktadır. Bu çalışma kapsamında MD proseslerine yönelik membranlar hazırlanması ve doğrudan temaslı membran distilasyon konfigürasyonunun ultrases kullanılarak modifiye edilmesi ile MD performansının iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

Yöntem: Ağırlıkça %3'lük ve %5'lik PVP ile H_3PO_4 katkı maddeleri kullanılarak MD proseslerine yönelik düz levha PVDF membranlar hazırlandı. Membranların hazırlanmasında daldırma ile çökeltme yöntemi kullanıldı. Bu membranların test edilmesi için bir DTMD hücresi modifiye edilerek hücrenin besleme tarafına bir ultrasonik prob yerleştirildi. Önce ultrasonik kavitasyon uygulanmadan ardından %25, %50 ve %75 amplitüt değerlerinde ultrases uygulanarak deneyler gerçekleştirildi.

Bulgular: PVP katkı maddesinin hidrofilik yapısı nedeniyle membranların temas açılarını ve sıvı giriş basınçlarını düşürdüğü görüldü. H_3PO_4 katkısının ise membranların gözenekliliğini, gözenek boyutunu ve temas açısını artırdığı sonucuna varıldı. Ultrases cihazının %75 amplitüt değerinde çalıştırılması ile elde edilen ultrasonik kavitasyon akıda %134'e varan artış sağladı.

Sonuç: PVP katkı maddesi ile hazırlanan membranların MD proseslerine uygun olmadığı belirlendi. H_3PO_4 'ün ise PVP'nin aksine umut verici bir katkı maddesi olduğu görüldü. Sisteme uygulanan ultrasonik kavitasyon akıda artış sağlarken, uzaklaştırma oranını etkilemedi. Ultrasesin artan şiddeti ile birlikte akıda da artış elde edildi.

Anahtar Kelimeler: membran distilasyonu, ultrases, kavitasyon, membran hazırlama

Eylül 2023, 142 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

MEMBRANE PREPARATION FOR MEMBRANE DISTILLATION AND INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF ULTRASONIC CAVITATION ON MEMBRANE DISTILLATION

Ahmet Bora YAVUZ

Supervisor: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Purpose: In a world where the demand for fresh water is increasing day by day, membrane distillation processes (MD) offer promising solutions for water treatment. However, studies on this process are mostly limited to laboratory scale. For this reason, MD processes still need further development to be effectively employed in industrial applications. In this study, it was aimed to improve MD performance by preparing membranes for MD processes and modifying the direct contact membrane distillation configuration using ultrasound.

Method: Flat sheet PVDF membranes for MD processes were prepared by using 3% and 5% PVP and H_3PO_4 additives by weight. The immersion precipitation method was used in the preparation of the membranes. To test these membranes, a DTMD cell was modified and an ultrasonic probe was placed on the feed side of the cell. Experiments were carried out first without applying ultrasonic cavitation, then applying ultrasound at 25%, 50% and 75% amplitude values.

Findings: Due to the hydrophilic nature of the PVP additive, it was observed that the contact angles of the membranes and the liquid entry pressures were reduced. It was concluded that the H_3PO_4 additive increased the porosity, pore size, and contact angle of the membranes. Ultrasonic cavitation obtained by operating the ultrasound device at 75% amplitude, provided an increase in flux up to 134%.

Results: It was determined that the membranes prepared with PVP additive were not suitable for MD processes. Unlike PVP, H_3PO_4 was found to be a promising additive. While ultrasonic cavitation applied to the system increased the flux, it did not affect the removal rate. With the increasing intensity of ultrasound, an increase in flux was also obtained.

Keywords: membrane distillation, ultrasound, cavitation, membrane preparation

September 2023, 142 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	6
Membran Distilasyonun Temelleri	6
Membran Distilasyonunun Tarihçesi	10
Membran Distilasyon Konfigürasyonları.....	13
Geleneksel membran distilasyon konfigürasyonları	13
Güncel membran distilasyon konfigürasyonları	21
Membran Distilasyon Proseslerinde Kullanılan Membranların Karakteristiği.....	23
Proses Koşullarının MD Performansı Üzerindeki Etkileri.....	29
Besleme sıcaklığı	29
Besleme konsantrasyonu	30
Besleme çözeltisinin akış hızı	30
Çalışma süresi	31
Membran türü.....	32
Diğer MD çalışma parametreleri.....	32
MD Membranlarının Kütle ve Isı Transfer Mekanizmaları	32
Kütle transferi.....	33
Isı transferi	37
Sıcaklık, Konsantrasyon ve Buhar Basınç Polarizasyonu	39
Sıcaklık polarizasyonu	39
Konsantrasyon polarizasyonu	40
Buhar basınç polarizasyonu	41

MD Konfigürasyonunda Kullanılan Modüller.....	41
MD Proseslerinde Kullanılan Membran Materyalleri.....	45
MD’de Membran Hazırlama Teknikleri	49
Fazı ters çevirme	49
Germe	52
Sinterleme	52
İz dağlama	53
Şablon liçi	53
Elektrospinleme.....	53
Ticari MD Membranları.....	54
Fabrikasyon MD Membranları.....	55
MD’de Kirlilik	60
MD Proseslerinin Enerji Tüketimleri.....	62
Kavitasyon	64
Kavitasyon çeşitleri.....	65
MD’de Kavitasyon	66
MATERYAL ve YÖNTEM	77
Kimyasallar	77
Membranların Hazırlanması.....	77
Membranların Karakterizasyonu.....	79
Lewis hücresi ile akı ve tuz uzaklaştırma oranının ölçülmesi	79
Ultrases destekli DTMD konfigürasyonu ile akı ve tuz uzaklaştırma oranının ölçülmesi	81
Porozite ölçümleri	82
Kalınlık ölçümü.....	83
Sıvı giriş basınç (SGB) ölçümü	84
Temas açısı ölçümleri	85
Işık mikroskobu görüntüleri.....	85
Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri.....	85
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	86
Lewis Hücresi İçin Akı ve Uzaklaştırma Oranları.....	86
Temas Açısı Ölçümleri	90
Işık Mikroskobu Görüntüleri.....	93
Membranların Poroziteleri	94
SEM Görüntüleri.....	95

Membranların Kalınlıkları	100
Membranların Sıvı Giriş Basınçları	100
Membranların Ultrasonik Destekli DTMD Konfigürasyon Performansları	101
SONUÇLAR.....	107
KAYNAKÇA	109
ÖZGEÇMİŞ.....	125



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Geleneksel MD Konfigürasyonlarının Birbirlerine Kıyasla Üstün ve Eksik Yönleri	21
Tablo 2. Eykens ve Arkadaşlarının Gerçekleştirdiği Literatür Araştırması Sonucunda Özetlenen MD Membranlarının Özellikleri	29
Tablo 3. MD Proseslerinde Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Ticari Membranlar ve Özellikleri	55
Tablo 4. Kavitasyon İçeren MD Çalışmalarında Kullanılan Konfigürasyonlar, Membran Tipleri ve Kavitasyon Uygulama Alanları	72
Tablo 5. Hazırlanan Polimer Çözeltilerinin İçerikleri	78
Tablo 6. Besleme Çözeltisi Olarak Distile Su Kullanıldığında Elde Edilen Akı Değerleri	86
Tablo 7. Besleme Çözeltisi Olarak 30g/L NaCl Çözeltisi Kullanıldığında Elde Edilen Akı Değerleri	87
Tablo 8. Doktora Çalışma Planı Dâhilinde Hazırlanan Membranların Temas Açısı Değerleri	90
Tablo 9. Doktora Çalışma Planı Dâhilinde Hazırlanan Membranların Porozite Değerleri	94
Tablo 10. Doktora Çalışma Planı Dâhilinde Hazırlanan Membranların Kalınlıkları	100
Tablo 11. Doktora Çalışma Planı Dâhilinde Hazırlanan Membranların SGB Değerleri.....	100
Tablo 12. Besleme Çözeltisi Olarak Distile Su Kullanıldığında Elde Edilen Akı Değerleri	103
Tablo 13. Besleme Çözeltisi Olarak 30 g/L NaCl Çözeltisi Kullanıldığında Elde Edilen Akı Değerleri.....	104

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Membran distilasyon prosesinin şematik gösterimi	7
Şekil 2. MD prosesindeki kütle transfer dirençleri.....	8
Şekil 3. 1990 – 2022 Yılları arasında yayınlanan MD çalışmalarının sayısı	12
Şekil 4. Doğrudan temaslı membran distilasyon (DTMD) konfigürasyonunun şematik gösterimi	14
Şekil 5. Hava boşluklu membran distilasyon (HBMD) konfigürasyonunun şematik gösterimi	15
Şekil 6. Vakumlu membran distilasyonu (VMD) konfigürasyonunun şematik gösterimi.....	17
Şekil 7. VMD ve pervaporasyon proseslerinde gerçekleşen ayırma mekanizmaları	18
Şekil 8. Süpürücü gazlı membran distilasyon (SGMD) konfigürasyonunun şematik gösterimi	19
Şekil 9. 2000 – 2022 Yılları arasında geleneksel MD konfigürasyonları kullanılarak yapılan çalışmaların dağılımı	20
Şekil 10. Membran distilasyonu ile desalinasyon işlemi sırasında zamanla süzüntü akısındaki (J_w) olası değişiklik.....	31
Şekil 11. MD membranında gerçekleşen ısı ve kütle transferi.....	33
Şekil 12. MD sistemindeki ısı transfer dirençleri.....	37
Şekil 13. Lewis hücresinin şematik gösterimi	42
Şekil 14. Fazı ters çevirme yöntemlerinin şematik gösterimi	52
Şekil 15. Hidrodinamik kavitasyon sonucunda venturi tüpünde gaz kabarcıklarının oluşumunun şematik gösterimi	65
Şekil 16. Membran döküm sisteminin görseli.....	78
Şekil 17. Lewis hücresi kullanılan bir DTMD konfigürasyonu	79
Şekil 18. Ultrases destekli DTMD konfigürasyonu	82
Şekil 19. DTMD hücresinin besleme tarafında meydana gelen kavitasyon kabarcıkları	82
Şekil 20. Kalınlık ölçüm sistemine ait görsel.....	83
Şekil 21. SGB ölçüm sistemine ait görsel	84
Şekil 22. Besleme çözeltisi olarak distile su kullanıldığında elde edilen akı değerlerinin tüm membranlar için toplu şekilde gösterimi	87
Şekil 23. Besleme çözeltisi olarak 30 g/L NaCl kullanıldığında elde edilen akı değerlerinin tüm membranlar için toplu şekilde gösterimi	88

Şekil 24. Membranların üst yüzeyleri için gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinin ekran görüntüleri	91
Şekil 25. Membranların alt yüzeyleri için gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinin ekran görüntüleri	91
Şekil 26. Membranların ışık mikroskobu altında 50x büyütme ile üst ve alt yüzey görüntüleri	93
Şekil 27. DM1 kodlu, katkı maddesi içermeyen membranın üst yüzeyinin, alt yüzeyinin ve kesitinin SEM görüntüleri	96
Şekil 28. DM2 ve DM3 kodlu, katkı maddesi olarak H_3PO_4 içeren membranların üst yüzeylerinin, alt yüzeylerinin ve kesitlerinin SEM görüntüleri	97
Şekil 29. DM4 ve DM5 kodlu, katkı maddesi olarak PVP içeren membranların üst yüzeylerinin, alt yüzeylerinin ve kesitlerinin SEM görüntüleri	99
Şekil 30. Distile su besleme çözeltisi kullanan DTMD konfigürasyonu üzerine ultrasonik kavitasyonun etkisi	104
Şekil 31. Tuzlu su (30 g/L NaCl) besleme çözeltisi kullanan DTMD konfigürasyonu üzerine ultrasonik kavitasyonun etkisi	105

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

a	Arrhenius sabiti
A	Alan
a_w	Su aktivitesi
B	Geometrik gözenek katsayısı
b	Arrhenius sabiti
BB-HBMD	Besleme boşluklu hava boşluklu membran distilasyonu
BMD	Batık membran distilasyonu
C_D	Sıradan difüzyon modelinde tek bir gözenek için membran geçirgenliği
C_{Kn}	Knudsen difüzyon modelinde tek bir gözenek için membran geçirgenliği
C_m	Membran katsayısı
C_v	Viskoz akış modelinde tek bir gözenek için membran geçirgenliği
CNT	Karbon nanotüp
cp	Santipuan
ÇAMD	Çok aşamalı membran distilasyonu
ÇEMD	Çok etkili membran distilasyonu
d_e	Molekül çapı
d_p	Gözenek boyutu
D	Difüzyon katsayısı
DMAC	Dimetilasetamid
DTMD	Doğrudan temaslı membran distilasyonu
E	Enerji
Eİ-DTMD	Elektriksel iyileştirmeli doğrudan temaslı membran distilasyonu
f	Tesis kullanılabilirliği
FB-VMD	Flaş beslemeli vakumlu membran distilasyonu
FO	İleri osmoz
h_f	Isı transfer katsayısı
h_m	Membranın ısı transfer katsayısı
HBMD	Hava boşluklu membran distilasyonu
İBMD	İletken boşluklu membran distilasyonu
J_w	Süzüntü akısı
k_s	Polimerin termal iletkenliği

k_g	Gazın termal iletkenliği
k_m	Membranın termal iletkenliği
k	Kütle transfer katsayısı
k_b	Boltzman sabiti
KÇO	Kazanç çıktı oranı
kHz	Kilohertz
Kn	Knudsen sayısı
l	Uzunluk
M_w	Molekül ağırlığı
M	Günlük kapasite
MBMD	Madde boşluklu membran distilasyonu
MD	Membran distilasyonu
MF	Mikrofiltrasyon
MMM	Karışık matris membran
MPa	Megapaskal
N	Newton
NF	Nanofiltrasyon
Nu	Nusselt sayısı
ÖSMD	Ölü sonlu membran distilasyonu
P	Atmosfer basıncı
P_{air}	Membran gözenegindeki hava basıncı
P_m	Gözenek içerisindeki toplam basınç
P_{avg}	Gözenekteki ortalama basınç
P_f	Besleme tarafının hidrolik basıncı
P_p	Süzüntü tarafının hidrolik basıncı
P_{T1}	Besleme tarafında membran yüzeyindeki buhar basıncı
P_{T2}	Süzüntü tarafında membran yüzeyindeki buhar basıncı
p_w^0	Saf suyun kısmi buhar basıncının mutlak sıcaklıkla değışimi
Pa	Paskal
Pr	Prandtl sayısı
PV	Pervaporasyon
Q	Isı
Q_f	Konveksiyon ile gerçekleşen ısı transferi
R	Evrensel gaz sabiti
Re	Reynolds sayısı

$r_{\max}$	En büyük gözenek boyutu
RO	Ters osmoz
rpm	Dakikadaki devir sayısı
S	Siemens
SBMD	Süzüntü boşluklu membran distilasyonu
Sc	Schmidt sayısı
SET	Spesifik enerji tüketimi
SGB	Sıvı giriş basıncı
SGMD	Süpürücü gazlı membran distilasyonu
Sh	Sherwood Sayısı
SPK	Sıcaklık polarizasyon katsayısı
SÜM	Su üretim maliyeti
T	Mutlak sıcaklık
T_f	Besleme çözeltisinin sıcaklığı
T_g	Morf polimerler için camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Kristalli polimerler için erime noktası
T_p	Süzüntü tarafının sıcaklığı
T_1	Besleme tarafındaki membran yüzeyinin sıcaklığı
T_2	Süzüntü tarafındaki membran yüzeyinin sıcaklığı
TMD	Temassız membran distilasyonu
T-SGMD	Termostatik süpürücü gazlı membran distilasyonu
U	Tüm ısı transfer katsayısı
UDMD	Ultrases destekli membran distilasyonu
UF	Ultrafiltrasyon
VMD	Vakumlu membran distilasyonu
V-ÇEMD	Vakumlu çok etkili membran distilasyonu
V-DTMD	Vakumlu doğrudan temaslı membran distilasyonu
V-HBMD	Vakumlu hava boşluklu membran distilasyonu
W_D	Kuru membranın ağırlığı
W_w	Islak membranın ağırlığı
x_{fm}	Sıcak membran yüzeyi tarafında çözünmüş olan türlerin mol fraksiyonu
x_m	Membran içinde çözünmüş türlerin mol fraksiyonu
x_{pm}	Membranın süzöntü yüzeyi tarafında çözünmüş türlerin mol fraksiyonu
α	Antoine sabiti
α_r	Tuz uzaklaştırma faktörü

β	Antoine sabiti
β_c	Konsantrasyon polarizasyon katsayısı
γ	Antoine sabiti
γ_l	Sıvı yüzey gerilimi
γ_w	Suyun yüzey gerilimi
ΔH_v	Buharlaşıma gizli ısısı
ΔT_{th}	Eşik sıcaklığı
ε	Porozite
θ_w	Su membran temas açısı
λ	Ortalama serbest yol
Π	Termal verimlilik
ρ_m	Membranın yoğunluğu
ρ_{pol}	Polimerin yoğunluğu
ρ_{wl}	Islatma sıvısının yoğunluğu
Σv	Difüzyon hacmi
τ	Kıvrımlılık
ψ	Buhar basınç polarizasyon katsayısı
μ_i	Viskozite
δ	Membran kalınlığı

GİRİŞ

Suyun olmadığı bir dünyada canlılığın devamından bahsetmek mümkün değildir. Bununla birlikte dünyadaki su kıtlığı da her geçen gün artmaktadır. Birleşmiş Milletler (BM), Dünya Su Kalkınma Raporları'nda 2050 yılına kadar dünyadaki insanların yarısından fazlasının en azından yılda bir ay su kıtlığı çeken bölgelerde yaşıyor olacağını öngördüğünü belirtmiştir (United Nations 2018, Boretti and Rosa 2019). Dünya yüzeyinin üçte ikisinin sularla kaplı olduğu düşünüldüğünde böylesine bir maddenin kıtlığından bahsetmek tuhaf gelebilir. Su kıtlığı ile kastedilen aslında canlıların kullanımına uygun durumda bulunan tatlı suyun kıtlığıdır. Çünkü dünyadaki mevcut suyun %97'sini okyanus ve denizlerde bulunan tuzlu sular oluşturmaktadır. Tatlı suyun miktarı yalnızca %3 olmakla birlikte bunun %66'lık dilimi de buzullarda hapsolmuş durumdadır (Abd-Elaty, Kuriqi et al. 2021). Bu da dünyadaki mevcut suyun yalnızca %1'lik kısmının canlıların doğrudan kullanımına uygun durumda bulunduğu anlamına gelmektedir.

Su kıtlığını tanımlayabilmek için bir kişinin ihtiyaçlarını karşılayabilmesi için gerekli olan su miktarını bilmeliyiz. Bu miktar göz önünde bulundurularak su kıtlığı ölçeklendirilebilir (Rijsberman 2006). Bu alanda en sık kullanılan ölçeklendirme çeşidi su stres indeksi ismi ile de bilinen Falkenmark indikatörüdür (Falkenmark, Lundqvist et al. 1989). Bu ölçekte eşik değeri kişi başına yıllık 1700 m³ yenilenebilir su kaynağı olarak belirlenmiştir. İlk bakışta fazla gibi görünen bu değer belirlenirken evsel tüketimin yanı sıra tarımsal, endüstriyel kullanım ile enerji sektörleri ve çevrenin ihtiyacı da göz önünde bulundurulmuştur. Bu nedenle kişi başına yıllık 1700 m³ yenilenebilir su kaynağı sağlayamayan ülkeler su stresi altında olarak değerlendirilmektedir. Yıllık kişi başı 1000 m³ yenilenebilir su kaynağına sahip olmayan ülkelerin su kıtlığı, 500 m³ yenilenebilir su kaynağına sahip olmayan ülkelerin ise mutlak kıtlık yaşadığı kabul edilmektedir (Rijsberman 2006).

Dünya geneline bakıldığında tatlı su tüketiminin yaklaşık %85'ine denk gelen en büyük kısmını tarımsal sulamanın oluşturduğu görülmektedir (Zou, Duan et al. 2018). Türkiye için de durum benzerdir. Ülkemizin tatlı su tüketiminin %13'ü içme ve gündelik ihtiyaçlar için kullanılırken yine %13'lük bir dilimi de sanayi gereksinimleri için kullanılmaktadır. Geriye kalan %74'lük kısmı ise tarımsal sulama oluşturmaktadır (Turan and Bayrakdar 2020). Dolayısıyla yaşanılabilecek bir tatlı su kıtlığının aynı zamanda yiyecek kıtlığı anlamına da geleceği söylenebilir.

Türkiye sanıldığı gibi su zengini bir ülke değildir. Günümüzde ülkemizin kişi başına düşen yıllık su miktarı yaklaşık 1400 m³ civarındadır. 2030 yılına gelindiğinde Türkiye nüfusunun 100 milyon civarında olacağı öngörülmektedir. Bu durumda kişi başına düşen yıllık su miktarının 1120 m³ civarına gerileyeceği tahmin edilmektedir (Aküzüm, Çakmak et al. 2010, Turan and Bayrakdar 2020). Bu veriler bize, tedbir alınmaması halinde ülkemizin yakın gelecekte su kıtlığı çeken ülkeler arasında yer alacağını göstermektedir.

Birleşmiş Milletler (BM) yetkilileri ve Dünya Bankası analistleri tarafından da düzenli olarak dile getirildiği üzere geçmişteki petrol savaşının yerini gelecekte su savaşlarının alacağı düşünülmektedir. Suyu dair bu karamsar tablo, suyun 21. yüzyılın petrolü olarak adlandırılmasına da neden olmuştur. Yaşanılacağı öngörülen kıtlık ülkeleri sahip oldukları kaynakları korumaya ve yeni kaynaklar aramaya sevk edecektir. Henüz su kıtlığından dolayı bir savaş çıkmamış olsa da küçük çatışmalar yaşanmıştır. Bu çatışma potansiyeli dahi suyun yüksek politika arenasına girmesine yetmiştir (Swain 2015). Ülkemizin de Fırat, Dicle gibi sınırı aşan akarsulara sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda durumun önemi daha da iyi anlaşılmaktadır. Bu sular hâlihazırda Türkiye ile Suriye ve Irak arasında uzun yıllardan beri gündemde olan bir sorundur (Akbaş and Mutlu 2012). İleride yaşanabilecek bir kıtlığın bu sorunları daha da büyük bir hale getirmesi mümkündür. Kısacası tatlı suya olan erişim aynı zamanda bir ulusal güvenlik meselesidir.

Suyun geleceğine dair öngörüler bu kadar karamsar iken, bu kötü senaryolara karşı hazırlıklı olunmalıdır. Mevcut tatlı su kaynaklarını en etkin şekilde kullanmak için planlar yapılmalı, atık suların yeniden kullanılabilir hale getirilmesine ve tuzlu suların tuzdan arındırılmasına yönelik teknolojilere ağırlık verilmelidir. Böylelikle olası bir tatlı su kıtlığı durumunda ülkemiz kendi kendine yetecek alt yapıya sahip olabilecek ve bu teknolojisini ihraç ederek ekonomik anlamda da güç sağlayabilecektir. Tüm bu gerçekler su arıtım teknolojilerinin önemini gözler önüne sermektedir.

Atık ya da tuzlu suların kullanılabilir tatlı su haline getirilmesinde farklı birçok proses kullanılmaktadır. Atık suların arıtımı için kullanılan teknolojilere bakıldığında hâlihazırda flotasyon (Kyzas and Matis 2018), çökeltme (Sena and Hicks 2018), oksidasyon (Deng and Zhao 2015), çözücü ekstraksiyonu (Hu, Yang et al. 2005), buharlaştırma (Wakamiya 1980), karbon adsorpsiyonu (Perrich 2018), membran filtrasyonu (Rezakazemi, Khajeh et al. 2018), iyon değişimi (Calmon 1986), elektrokimya (Feng, Yang et al. 2016), biyolojik bozunma (van Leeuwen, Sridhar et al. 2009) ve bitkisel arıtım (Schröder, Navarro-Aviñó et al. 2007) gibi yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. Bu proseslerin hepsi farklı avantajlara ve bunun yanında türlü sınırlamalara sahiptir (Crini and Lichtfouse 2019). Suyu tuzdan arındırma olarak

tanımlayabileceğimiz desalinasyon işlemlerinde ise ısı bazlı prosesler ve membran bazlı prosesler olmak üzere iki ana proses ön plana çıkmaktadır (Darre and Toor 2018). Bu prosesler arasında membran prosesleri hem atık suların arıtılmasında hem de desalinasyon işlemlerinde kullanılıyor olmaları ile dikkat çekmektedir. Ayrıca bu prosesler çevre dostu olmaları ile birlikte sahip oldukları etkin teknik ve ekonomik özellikleri nedeniyle su yönetiminde, su ile ilgili çevre mühendisliğinde ve endüstriyel yönetimde önemli bir araç haline gelmiştir (Peters 2010).

Membranın kesin bir tanımını vermek zor olsa da genel olarak iki faz arasındaki seçici bariyer şeklinde tanımlanabilir. Bir membran kalın ya da ince olabilir, homojen ya da heterojen yapıya sahip olabilir, aktif ya da pasif aktarıma sahip olabilir, pasif aktarımın yürütücü kuvveti basınç, konsantrasyon ya da sıcaklık farkı olabilir. Bunların yanı sıra membranlar doğal ya da sentetik, nötr ya da yüklü olabilir. Buradan da anlaşılabileceği üzere membranları birçok farklı şekilde sınıflandırmak mümkündür (Mulder 1996). Fakat endüstriyel ayırma işlemleri göz önüne alındığında membran prosesleri, membran boyunca süzüntü (permeat) akısına sebep olan yürütücü kuvvetlerine göre 4 ana sınıfa ayrılabilir. Bunlar (Beier 2015, Matsuura 2020);

1. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu prosesler,
 - Ters osmoz (RO)
 - Nanofiltrasyon (NF)
 - Ultrafiltrasyon (UF)
 - Mikrofiltrasyon (MF)
 - Membran gaz ve buhar ayrımı
 - Pervaporasyon
2. Sıcaklık farkının yürütücü kuvvet olduğu prosesler,
 - Membran distilasyonu (MD)
3. Konsantrasyon farkının yürütücü kuvvet olduğu prosesler,
 - Diyaliz
 - Membran ekstraksiyonu
 - İleri osmoz (FO)
4. Elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu proseslerdir.
 - Elektrodializ

Bugün desalinasyon için kullanılan membran teknolojileri arasında en olgun olanı ters osmoz (RO) prosesleridir. Bu nedenle dünya çapında kurulu olan desalinasyon tesislerinin yarısından fazlası, farklı besleme çözeltilerini tuzdan arındırmak için RO teknolojisini

kullanılmaktadır (Yusuf, Sodiq et al. 2020). Yaygın kullanımına karşın RO hala yüksek tuzluluk içeren çözeltilerin arıtımı için sınırlamalara sahiptir. Su arıtım prosesleri arasında nispeten daha güncel bir teknoloji olan membran distilasyon (MD) prosesleri ise yüksek tuzluluğa sahip çözeltileri arıtma ve zorlu atık suları geri kazanma kabiliyetleri nedeniyle son yıllarda ilgiyi üstüne çekmiştir. MD ayırma proseslerinde kullanılan membranların hidrofobik doğası, yalnızca buhar moleküllerinin gözenekli membrandan geçebilmesine imkân tanır. Bu ayırma prosesinin yürütücü kuvveti olan buhar basınç farkı, membranın iki yüzeyi arasındaki sıcaklık farkından kaynaklanmaktadır. MD prosesleri düşük seviyedeki termal enerjinin olası kullanımından yararlanarak çeşitli tuzlu sulardan ya da atık su kaynaklarından arıtım sağlamak için mükemmel bir adaydır. MD proseslerinde karşılaşılan hidrostatik basınç, ters osmoz (RO) gibi basıncın yürütücü kuvvet olduğu membran proseslerindeki basınçtan daha düşüktür. Bu sebeple MD proseslerinde daha düşük mekanik dayanıma sahip membranlar kullanılabilir. MD'nin enerji verimliliği RO proseslerine kıyasla daha düşüktür. Fakat MD, RO'dan farklı olarak güneş enerjisi ya da atık ısı gibi düşük dereceli ısı kaynaklarını kullanabilmektedir. Bunun yanında modüler sistem konfigürasyonları için oldukça uygundur. Ayrıca MD ile, RO için belirlenen tuzluluk limitinin üzerinde bulunan hiper tuzlu olarak adlandırılan çözeltiler arıtılabilmektedir. Bunlara ek olarak MD prosesleri için gerekli gözenek boyutunun RO prosesleri için gerekli olan gözenek boyutundan nispeten daha büyük olması, MD proseslerinin kirlilikten daha az etkilenmesini sağlamaktadır (Alkhudhiri, Darwish et al. 2013, Alkhudhiri, Darwish et al. 2013, Pangarkar, Sane et al. 2014, Afsari, Shon et al. 2021).

Sahip olduğu avantajlara rağmen MD proseslerinin endüstriyel kullanımları, mevcut membranlar ve modüllerin istenen düzeyde olmamasından dolayı sınırlı kalmıştır (Khayet 2011, Afsari, Shon et al. 2021). Buna rağmen araştırmacılar çalışmalarının çoğunda MD'nin teorik modelleri ya da çalışma koşullarının etkileri üzerine deneysel çalışmalar gerçekleştirmektedirler. MD teknolojisinde kullanılmak üzere yenilikçi membranlar hazırlama ya da daha üstün niteliklere sahip modüller dizayn etme olasılığını yalnızca sınırlı sayıdaki araştırma grupları değerlendirmiştir (Khayet 2011). MD deneylerinde kullanılan, hollow fiber veya düz levha formlarında bulunan, ticari, mikro gözenekli, hidrofobik membranlar asıl olarak mikrofiltrasyon (MF) proseslerinde kullanılması amacıyla hazırlanmıştır. MF membranları, MD prosesleri için gerekli özelliklerin çoğunu sağlasa da bu membranlar için üreticiler tarafından sağlanan veriler (uzaklaştırma oranı ve hidrolik geçirgenlik gibi) MF prosesleri için karakteristiktir. Örneğin hidrolik geçirgenlik sıvı kütle aktarım mekanizmalarını (örneğin sıvı viskoz akışı) içermektedir. Fakat MD proseslerinde buhar aktarım mekanizmaları söz konusudur. Bu nedenle hidrolik geçirgenlik ölçümlerinin MD için kullanılan membranlarda bir önemi yoktur (Khayet 2011). Daha önce de vurgulandığı gibi MF membranları, MD için

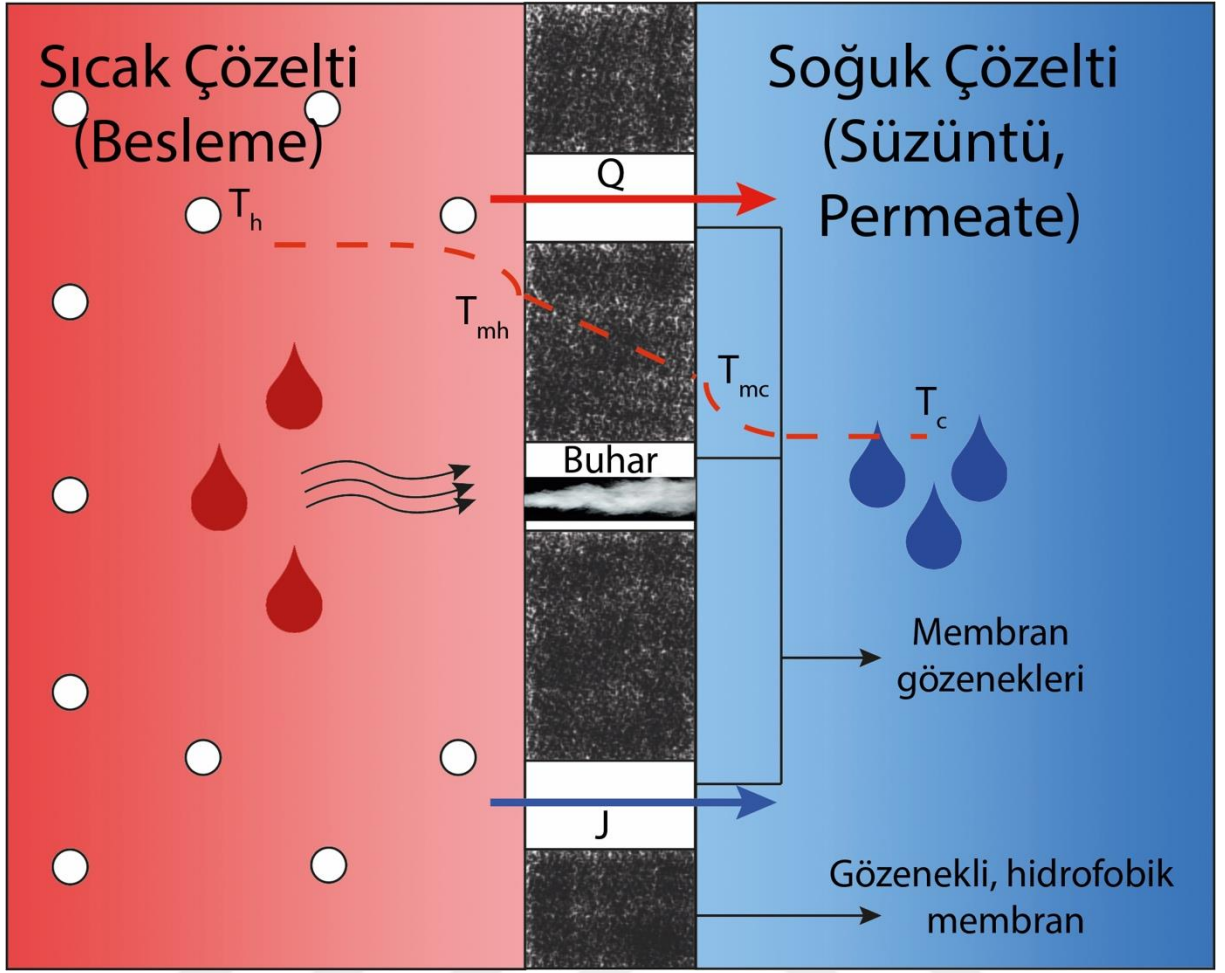
kullanılacak membranların çoğu özelliğini karşılasa da özellikle MD prosesleri için üretilmiş yeni membranlara duyulan ihtiyaç, birçok MD araştırmacısı tarafından yaygın olarak kabul edilmiştir. Nispeten yeni sayılan, izotermal olmayan MD prosesleri yaklaşık 60 yıldır bilinmesine rağmen endüstriyel uygulamalar için hala iyileştirmelere ihtiyaç duymaktadır (Khayet and Matsuura 2011). Prosese yönelik hazırlanacak, hâlihazırda mevcut bulunanlara kıyasla daha üstün özelliklere sahip membranlar ve kullanılan sistemler üzerinde yapılacak iyileştirmelerle dezavantajlarının giderilmesi durumunda MD proseslerinin gelecekte daha etkin kullanılacağı ve endüstride çok daha geniş bir kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir.



KURAMSAL TEMELLER

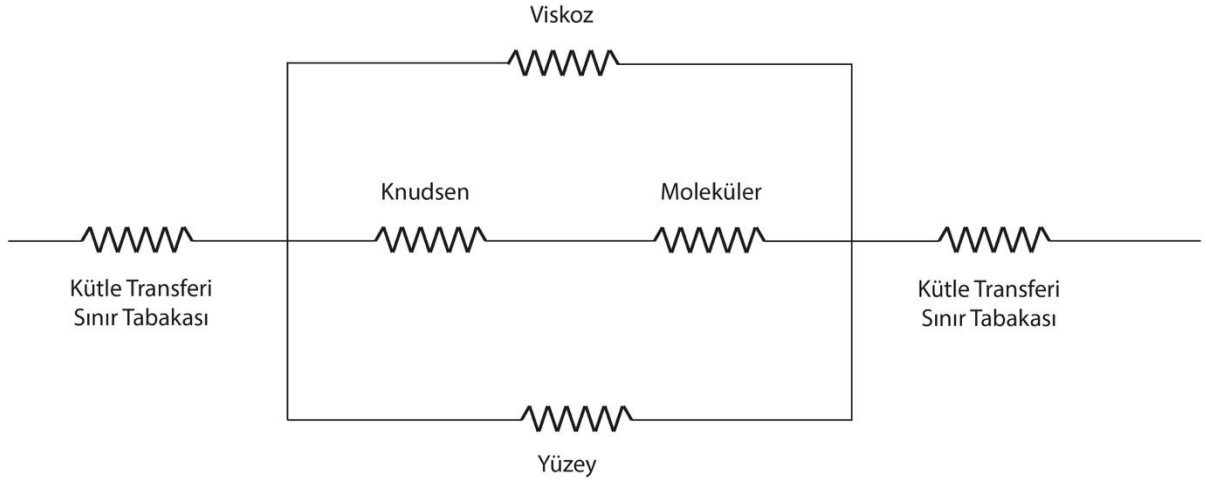
Membran Distilasyonun Temelleri

Membran distilasyon (MD) prosesi, ismini geleneksel distilasyona olan benzerliğinden almıştır. Her iki proses de ayırma işlemi için buhar/sıvı eşitliğini temel almakta ve gizli buharlaşma ısısını sağlamak için besleme çözeltisine yeterli ısıyı aktarmaya ihtiyaç duymaktadır (Khayet 2011). MD prosesleri, termal distilasyonun ilkeleri ile membran ayırma teknolojilerini birlikte kullandığı için hibrit bir proses olarak değerlendirilebilir. Membran gözeneklerinin iki tarafı arasındaki sıcaklık farkı, bu proseste yürütücü kuvvet olarak tanımlanan buhar basınç farkını oluşturmaktadır (Khayet and Matsuura 2011). MD proseslerinde ayırma işlemi buharlaşma ve yoğuşma olmak üzere iki faz değişimine dayalı olarak gerçekleştirilir. Buharlaşma, hidrofobik membranın ıslanmayan gözeneklerinin bir tarafında oluşan sıvı/buhar arayüzeylerinde, membran modülünün içinde meydana gelirken, yoğuşma kullanılan MD konfigürasyonuna bağlı olarak modülün içinde ya da dışında meydana gelebilir (Tarleton 2014). Proseste yalnızca buhar molekülleri gözenekli, hidrofobik membrandan transfer edilir. İşleme tabi tutulacak sıvı besleme, sıvı giriş basıncından (ilerleyen bölümlerde açıklanacaktır) daha yüksek bir basınç uygulanmadıkça membranın sahip olduğu hidrofobik yapının yüzey gerilim kuvvetleri nedeniyle membran gözeneklerine nüfuz etmez. Bu durum membran gözeneklerinin girişlerinde sıvı/buhar ara yüzeyleri oluşmasına neden olur. Proseste gerekli olan yürütücü kuvveti sağlamak için, sulu besleme çözeltisi genellikle 30 – 90 °C aralığındaki sıcaklık değerlerine kadar sahip olana dek ısıtılmaktadır. Membranın süzüntü tarafı olarak adlandırılan kısmının sıcaklığı ise besleme çözeltisinin sıcaklığının altında bulunmalıdır. Membranın iki tarafındaki sıcaklık farklı olduğu ve aktarılan kütle ile birlikte ısı da aktarıldığı için süreçte ısı ve kütle transferleri eş zamanlı olarak meydana gelmektedir (Khayet and Matsuura 2011, Tarleton 2014). MD prosesi Şekil 1’de şematize edilmiştir.



Şekil 1. Membran distilasyon prosesinin şematik gösterimi

Membran gözeneklerinden buhar taşınması 3 şekilde gerçekleşir. Bunlar membran gözenek boyutuna, buharlaşan moleküllerin ortalama serbest yoluna ve gözeneklerde sıkışan havanın varlığına bağlı olarak Knudsen difüzyonu, moleküler difüzyon veya Poisseuille tipi akış yoluyla gerçekleşir. MD sistemindeki kütle transfer dirençleri tozlu gaz modeli (dusty-gas model) kullanılarak tanımlanmaktadır. Bu dirençler Şekil 2’de gösterildiği gibidir. Kütle transferi sınır tabakasının direnci genellikle ihmal edilmektedir. MD proseslerinde yüzey alanı, gözenek alanına kıyasla küçüktür. Bu sebeple yüzey direnci de ihmal edilebilmektedir. Kütle transferini sınırlayan faktör termal sınır tabakadır. Membran boyunca iletimle gerçekleşen ısı transferi ve akı ile aktarılan ısı, kütle transferi ile eşzamanlı gerçekleşen ısı transferine sebep olmaktadır. Membranın yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının azalması, buhar basınç farkını yani yürütücü kuvveti azaltacağından dolayı istenmeyen bir durumdur. Dolayısıyla MD proseslerinde meydana gelen ısı transferi enerji kaybı olarak değerlendirilir (Alkhudhiri, Darwish et al. 2012, Eykens, De Sitter et al. 2017) . MD prosesinde gerçekleşen ısı ve kütle transferi olayları ilerleyen bölümlerde detaylı olarak açıklanacaktır.



Şekil 2. MD prosesindeki kütle transfer dirençleri

Başlangıçta MD proseslerinin, distilasyon ve ters osmoz proseslerine alternatif olarak kullanılacağı düşünülmektedir. Fakat MD prosesleri günümüzde birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır. Bu uygulamalar 3 ana başlık altında incelenebilir (Wang and Chung 2015);

1. **Deniz suyunun / tuzlu suların tuzdan arındırılması:** Membran distilasyonu özünde deniz suyunun desalinasyonu için tasarlanmıştır. Fakat hem akademide hem de sanayide tuzlu suların MD ile desalinasyonuna yönelik ilgi de oldukça artmıştır. Dünya genelinde farklı tuzluluk seviyelerine sahip çözeltileri arıtmak için çeşitli pilot MD tesisleri kurulmuştur (Koschikowski, Wieghaus et al. 2003, Abdallah, Frikha et al. 2013, Adham, Hussain et al. 2013, Guillén-Burrieza, Alarcón-Padilla et al. 2015).
2. **Küçük moleküllü kirleticilerin uzaklaştırılması:** Son dönemlerde MD, NF ve RO proseslerine kıyasla daha iyi bir performans sergilemesi nedeniyle küçük moleküllü kirleticilerin uzaklaştırılması işlemlerinde de ilgi çekmeye başlamıştır. MD prosesleri bor, altın, krom ve arsenik (Zolotarev, Ugrozov et al. 1994, Qu, Wang et al. 2009, Chen, Huang et al. 2013, Alkhudhiri, Bin Darwish et al. 2020) gibi ağır metallerin uzaklaştırılması işlemlerinde %100'e yakın bir uzaklaştırma oranı sağlamaktadır. Bunun haricinde boyalı (Ramlow, D'Ávila Kramer Cavalcanti et al. 2019), radyoaktif bileşen içeren (Liu and Wang 2013) ve yağlı atık suların arıtılması (Wang and Chung 2015) işlemlerinin yanı sıra amonyak (El-Bourawi, Khayet et al. 2007) ve trikloroetan (Wu, Tan et al. 2006) gibi organik bileşenlerin uzaklaştırılması işlemlerinde de MD prosesleri kullanılmaktadır.
3. **Değerli bileşenlerin kurtarılması:** Sahip olduğu özgün taşıma mekanizması MD proseslerinin değerli bileşenlerin kurtarılması işlemlerinde de sıklıkla kullanılmasına neden olmaktadır. Bu işlemlere örnek olarak sülfirik asidin

konsantrasyonunun artırılması (Zhang, Zhang et al. 1999), meyve sularının (Onsekizoglu Bagci 2015) yanı sıra şeker çözeltileri (Al-Asheh, Banat et al. 2006), bitki özleri (Zhao, Ma et al. 2008) ve küçük organik moleküller içeren çözeltilerin (Mohammadi and Akbarabadi 2005) konsantre hale getirilmesi verilebilir. Aynı zamanda alkollerin (Lewandowicz, Białas et al. 2011) ve uçucu organik bileşenlerin (Qureshi, Meagher et al. 1994) kurtarılması işlemlerinde de benzer şekilde MD prosesleri kullanılmaktadır.

MD proseslerinin tüm bu işlemlerde tercih edilmesine aşağıda sıralanan avantajları neden olmaktadır;

- Besleme çözeltisinin kaynama noktasına kadar ısıtılmasına gerek duyulmamasından dolayı geleneksel damıtmaya kıyasla daha düşük sıcaklıklarda çalışması,
- MD'de karşılaşılan hidrostatik basıncın ters osmoz (RO) gibi basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran proseslerine kıyasla daha düşük olması,
- Yüksek sıcaklıklara çıkılmadığı ve düşük hidrostatik basınçta çalışıldığı için düşük mekanik dayanıma sahip membranların kullanılabilmesi,
- Düşük mekanik dayanıma sahip membranlar kullanılabildiği için membran hazırlamada plastikler gibi daha düşük maliyetli malzemelerin kullanılabilmesi ve bunun da korozyon gibi problemleri ortadan kaldırması,
- Yüksek uzaklaştırma oranına sahip olması,
- RO gibi diğer membran ayırma proseslerine kıyasla daha büyük gözenek boyutuna sahip olduğundan dolayı kirlenmeden daha az etkilenmesi,
- İleri osmoz, ultrafiltrasyon gibi ayırma prosesleri ile birlikte kullanılarak hibrit sistemler kurulabilmesi,
- Yenilenebilir enerji kaynakları ile birlikte kullanılabilmesi,
- Membran ve proses çözeltileri arasındaki kimyasal etkileşimin düşük olması,
- Geleneksel damıtma işlemlerine kıyasla daha düşük buhar alanlarına ihtiyaç duyması,
- Yüksek sıcaklık ve basınca ihtiyaç duymamasından dolayı güvenli olması,
- Yüksek oranda tuzluluk içeren suyu arıtabilmesi (Lawson and Lloyd 1997, Khayet 2011, Li, Fane et al. 2011, Alkhudhiri, Darwish et al. 2012).

Tüm bu avantajlara ve farklı kullanım alanlarına rağmen daha önce de belirtildiği gibi MD proseslerinin endüstriyel kullanımı sınırlı kalmıştır (Lawson and Lloyd 1997, Khayet 2011, Li, Fane et al. 2011, Yang, Jasim et al. 2021). MD proseslerinin ilerlemesindeki bu yavaşlığa;

- Ticari olarak MD proseslerine yönelik membranların bulunmaması,
- Membran gözeneklerinin ıslanabilmesi,
- RO proseslerine kıyasla işletme maliyetlerinin yüksek olması,
- Düşük süzüntü akısı,
- Kısıtlı modül tasarım araştırmaları,
- Konsantrasyon ve sıcaklık polarizasyon fenomenleri nedeniyle, süzüntü akısının besleme çözeltisinin konsantrasyonu ve sıcaklığına karşı yüksek duyarlılığa sahip olması,
- İletim ile gerçekleşen ısı kaybının yüksek olması,
- Basıncın yürütücü kuvvet olduğu proseslere kıyasla az olsa da yine de membranlarda kirlenmenin meydana gelmesi,
- Akı azalması,
- Net olmayan maliyetler

gibi MD proseslerinin dezavantajı olarak görülebilecek yanları sebep olmaktadır (Khayet 2011, Khayet and Matsuura 2011, Alkhudhiri, Darwish et al. 2012, Drioli, Ali et al. 2015, Wang and Chung 2015, Yang, Jasim et al. 2021). Bu dezavantajlı yönlerinin iyileştirilmesi ile MD prosesleri daha yaygın bir kullanıma sahip olacaktır. Özellikle hâlihazırda mevcut olanlara kıyasla daha üstün özelliklere sahip membranlar ve modüllerin geliştirilmesi, bu prosesin endüstri alanında da kendine önemli bir yer edinmesini sağlayacaktır. Uzun süredir biliniyor olmasına rağmen MD teknolojisinin hala geliştirilmeye ve iyileştirilmeye ihtiyaç duyduğu bir gerçektir.

Membran Distilasyonunun Tarihçesi

MD proseslerinin erken bir formu ilk olarak Bodell'in 1963 yılında yapmış olduğu, "Silicone rubber vapor diffusion in saline water distillation" isimli patent başvurusunda karşımıza çıkmaktadır (Bodell 1963). Başlangıçta transmembran distilasyonu, termopervaporasyon ve membran evaporasyonu gibi isimlerle de anılan bu prosesin ismi karışıklıkların önüne geçilmesi için 5 Mayıs 1986'da Roma'da düzenlenen çalıştayda net bir şekilde belirlendi. V. Calabro (Universita della Calabria, Calabria, İtalya), A.C.M. Franken (Twente University of Technology, Enschede, Hollanda), S. Kimura (University of Tokyo, Tokyo, Japonya), S. Ripperger (Enka Membrana, Wuppertal, Almanya), G. Sarti (Universitadi Bologna, Bologna, İtalya) ve R.Schofield (University of New South Wales, Kensington, Avustralya)'den oluşan altı kişilik komisyon, besleme ve süzüntü taraflarının gözenekli,

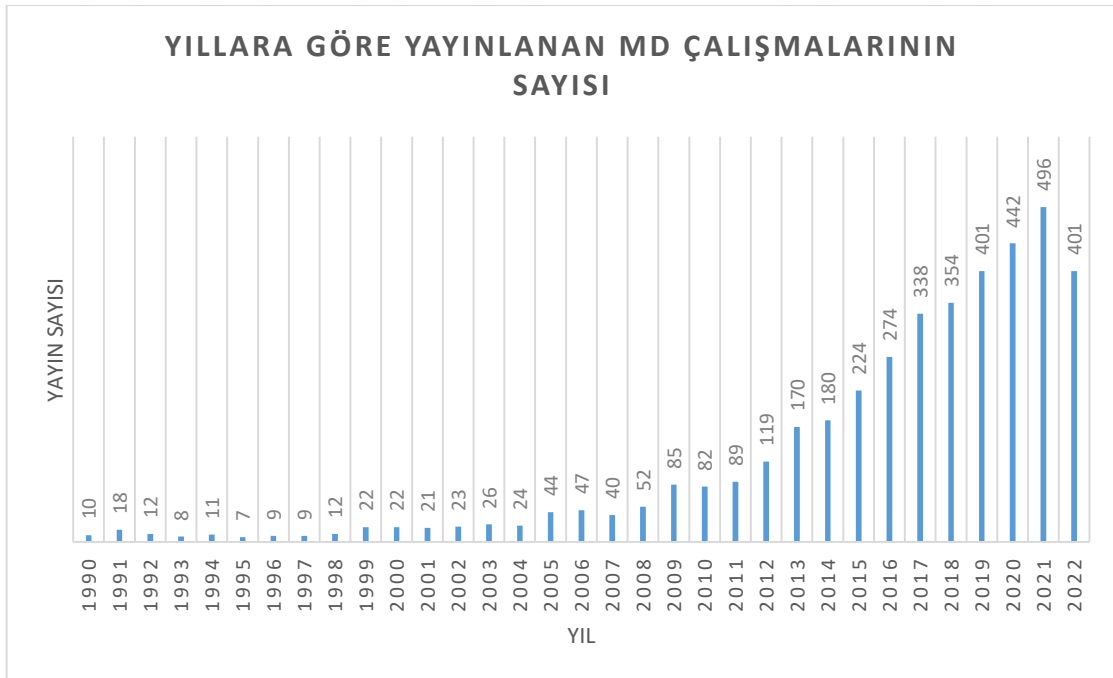
hidrofobik bir membranla ayrıldığı distilasyon proseslerinin ismini membran distilasyonu olarak belirledi (Kebria and Rahimpour 2020).

MD prosesleri ile literatürde ise ilk kez 1967 yılında, Findley'in "Industrial & Engineering Chemistry Process Design Development" isimli dergide yayınladığı "Vaporization through porous membranes" başlıklı makalede karşılaşılmaktadır (Findley 1967). Findley bu çalışmasında doğrudan temaslı membran distilasyon konfigürasyonunda (MD proseslerinde kullanılan konfigürasyonlar ilerleyen bölümlerde detaylı bir şekilde açıklanacaktır) alüminyum folyo, selofan, cam elyaflar, kâğıt tabak, diyatumlu toprak mat ve naylon gibi farklı materyallerden yapılmış membranlar kullanmıştır. Gerekli membran hidrofobikliğini elde etmek için ise kaplama malzemesi olarak silikon ve teflon kullanmıştır. 1967 yılında yaşanan ikinci bir gelişme ise Weyl ve arkadaşları tarafından alınan MD prosesleri ile alakalı ikinci patenttir (Weyl 1967). Weyl ve arkadaşları bu çalışmada bir politetrafloroetilen (PTFE) membran kullanarak tuzlu sulardan demineralize su elde ettiklerini belirtmişlerdir. Kullandıkları membranın kalınlığı 3175 µm, ortalama gözenek boyutu 9 µm ve gözenekliliği %42 olarak bildirilmiştir. Ayrıca yine bu çalışmada MD'nin önemli avantajlarından biri olan, gözeneklerde ıslanma olmaması durumunda %100 teorik uzaklaştırma oranına ulaşılacağı rapor edilmiştir. Weyl ve arkadaşları PTFE dışında polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polivinil klorür (PVC) gibi hidrofobik polimerlerin de MD proseslerinde kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Yine hidrofilik desteğe sahip kompozit membranlar üretilmesi fikri de ilk kez bu çalışmada ortaya atılmıştır. Bunların haricinde 1967 yılında MD prosesleri ile alakalı 2 yayının çıkması bu yılı MD prosesleri için daha da heyecan verici kılmıştır (Henderyckx 1967, Van Haute and Henderyckx 1967). Henderyckx, Van Haute ile olan çalışmasında süpürücü gaz ile membran distilasyon konfigürasyonunu kullanarak belirli bir membran için buhar geçirgenliğini sıcaklıkla ilişkilendiren bir eğri oluşturmuş (Van Haute and Henderyckx 1967), diğer çalışmasında ise plastik yoğunlaşma yüzeyi ile buhar geçirgen membranı ince bir gaz tabakasıyla ayırarak hava boşluklu membran distilasyonunun temellerini atmıştır (Henderyckx 1967). Ayrıca Henderyckx ve Van Haute'un bu çalışmasında atık sıcak su ve güneş enerjisinin MD proseslerinde değerlendirilebileceği ilk kez ifade edilmiştir (Van Haute and Henderyckx 1967).

1968 yılına gelindiğinde ise Bodell'in ilk çalışmasının devamı sayılabilecek, ikinci bir patent aldığı görülmektedir (Bodell 1968). Bodell çalışmasında 0.3 mm iç çapa, 0.64 mm dış çapa sahip, paralel dizilmiş silikon boru membranlar kullanarak içilemeyen sulu çözeltileri içilebilir hale dönüştürmek için bir yöntem tanımlamış fakat membranların gözenek boyutu ve gözeneklilik gibi özelliklerini çalışmasında sunmamıştır. Bu çalışmada ilk kez vakum

uygulanarak düşük su buharı basıncı sağlamak için alternatif bir yol önerilmiştir. Bu öneri bilinen vakumlu membran distilasyonunu konfigürasyonunun temelini oluşturmuştur. 1969 yılında Findley ve arkadaşları tarafından, gözenekli membranlarda buharlaşma ile alakalı ısı ve kütle transferi üzerine başka bir temel çalışma yayınlanmıştır (Findley, Tanna et al. 1969). Çalışma, buhar transfer hızını etkileyen ana faktörün, membran gözenekleri içindeki durgun gaz yoluyla difüzyon olduğunu göstermiştir.

1969 yılından sonra MD'ye olan ilgi hızla azalmıştır. Bu azalmaya prosese uygun membranların eksikliği ve ters osmoz gibi diğer membran bazlı tuzdan arındırma proseslerine kıyasla nispeten düşük olan akı sebep olmuştur. Yaklaşık 10 yıl boyunca gölgede kalmasına rağmen, 1980'li yılların başında MD'ye olan ilgi yeniden canlanmıştır. Bu canlanmayı membran üretim tekniklerindeki gelişmeler sağlamıştır. Son dönemlerde MD konusunda yapılan araştırmaların sayısı artsa da tam anlamıyla bir ticarileşme henüz sağlanamamıştır. Yine de dünya çapında MD proseslerine yönelik pilot ölçekli araştırmalar yapılmakta, küçük ve orta ölçekli ticari uygulamalar hayata geçirilmekte ve umut verici sonuçlar elde edilmektedir. Ticari uygulamaların aksine, akademik çalışmalarda ise MD prosesleri büyük bir ivme yakalamış durumdadır (Lawson and Lloyd 1997, Khayet and Matsuura 2011, Lu and Chung 2019, Abdelrasoul 2020). 1990 yılından bugüne kadar gerçekleştirilen MD çalışmalarının sayıları Şekil 3'te sunulmuştur.



Şekil 3. 1990 – 2022 Yılları arasında yayınlanan MD çalışmalarının sayısı (04.10.2022 tarihinde Scopus.com adresinden, “membrane distillation” anahtar sözcüğüne göre yapılan arama sonucunda elde edilmiştir.)

Şekil 3’te sunulan grafikte de MD proseslerine olan ilginin, her geçen gün gelişen teknolojinin de desteği ile artmakta olduğu görülmektedir. MD proseslerini konu alan çalışma sayısı sürekli bir artış eğilimi göstermiştir. Bununla birlikte 2022 yılında yayın sayısında bir düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş Covid-19 pandemisinin sebep olduğu kapanmalar ve kısıtlamalardan dolayı akademik çalışmaların aksamasına bağlanmaktadır. İlerleyen yıllarda MD çalışmalarının sayısının daha da ivmelenerek artacağı öngörülmektedir.

Membran Distilasyon Konfigürasyonları

MD proseslerinde hidrofobik membranlar, suyun buharlaşması için gerekli temas yüzeyi görevini görür. Bu sebeple sıcak besleme çözeltisi membran ile direkt temas halindedir ve son dönemde tanıtılan birkaç yeni konfigürasyon hariç bütün konfigürasyonlarda aynıdır. Süzüntü tarafı ise temas türüne göre çeşitlilikler görülmektedir. Kullanılan konfigürasyonlardaki farklılığı da bu kısımdaki çeşitlilikler oluşturmaktadır. Bu nedenle konfigürasyonların neredeyse tamamı isimlerini süzüntü tarafındaki uygulamalardan almışlardır. Son yıllarda tanıtılan temassız membran distilasyonu (TMD) konfigürasyonu ile flaş beslemeli vakumlu membran distilasyonu (FB-VMD) konfigürasyonu bu konuda farklılık göstermektedir. Bu konfigürasyonlarda hem sıcak besleme çözeltisi membran ile doğrudan temas halinde değildir, hem de isimlerini süzüntü tarafından değil besleme tarafından almışlardır.

MD proseslerinde en yaygın şekilde kullanılan ve geleneksel olarak adlandırılan 4 ana konfigürasyon

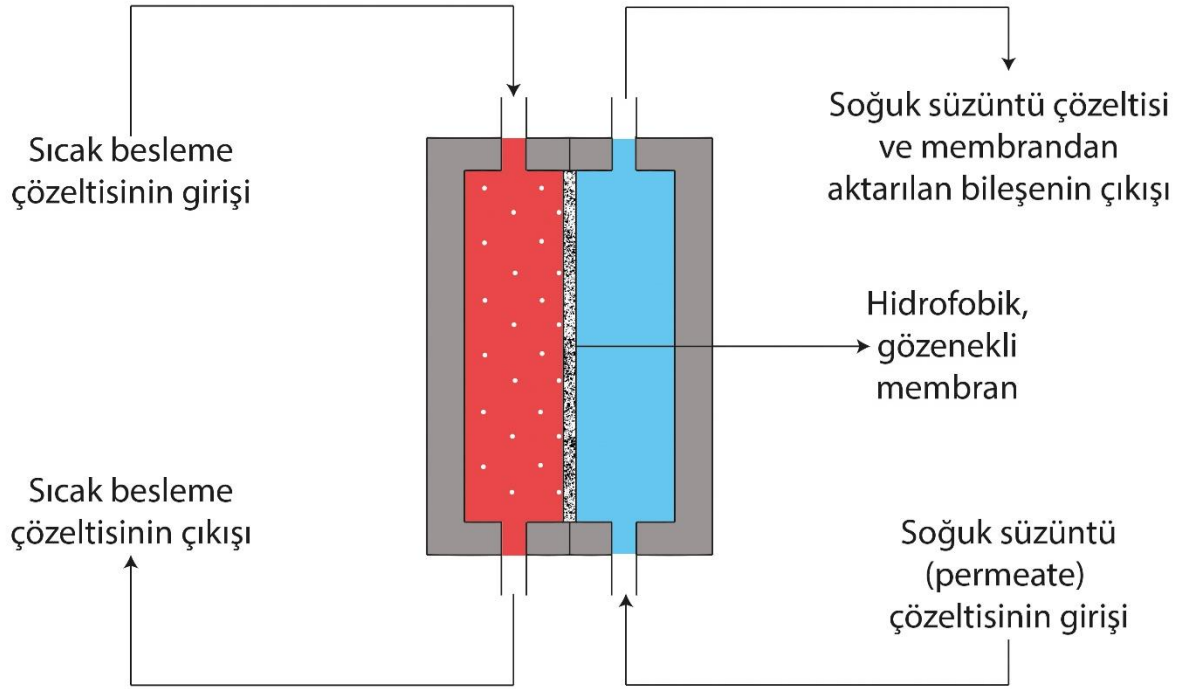
- Doğrudan temaslı membran distilasyonu (DTMD)
- Hava boşluklu membran distilasyonu (HBMD)
- Vakumlu membran distilasyonu (VMD)
- Süpürücü gazlı membran distilasyonu (SGMD)

şeklinde sıralanabilir. Araştırmacılar daha üstün niteliklere sahip konfigürasyonlar elde edebilmek için çalışmalarını sürdürmekte ve literatüre yeni konfigürasyonlar kazandırmaktadırlar. Henüz yaygın kullanım alanı olmayan, yeni tanıtılan bu konfigürasyonlar ise güncel membran distilasyon konfigürasyonları olarak nitelendirilmektedir.

Geleneksel membran distilasyon konfigürasyonları

a) Doğrudan temaslı membran distilasyonu (DTMD): Bu konfigürasyonda hidrofobik, gözenekli membran hem sıcak besleme çözeltisi ile hem de besleme çözeltisine kıyasla daha soğuk olan süzüntü çözeltisi ile doğrudan temas halindedir. Besleme çözeltisi daha

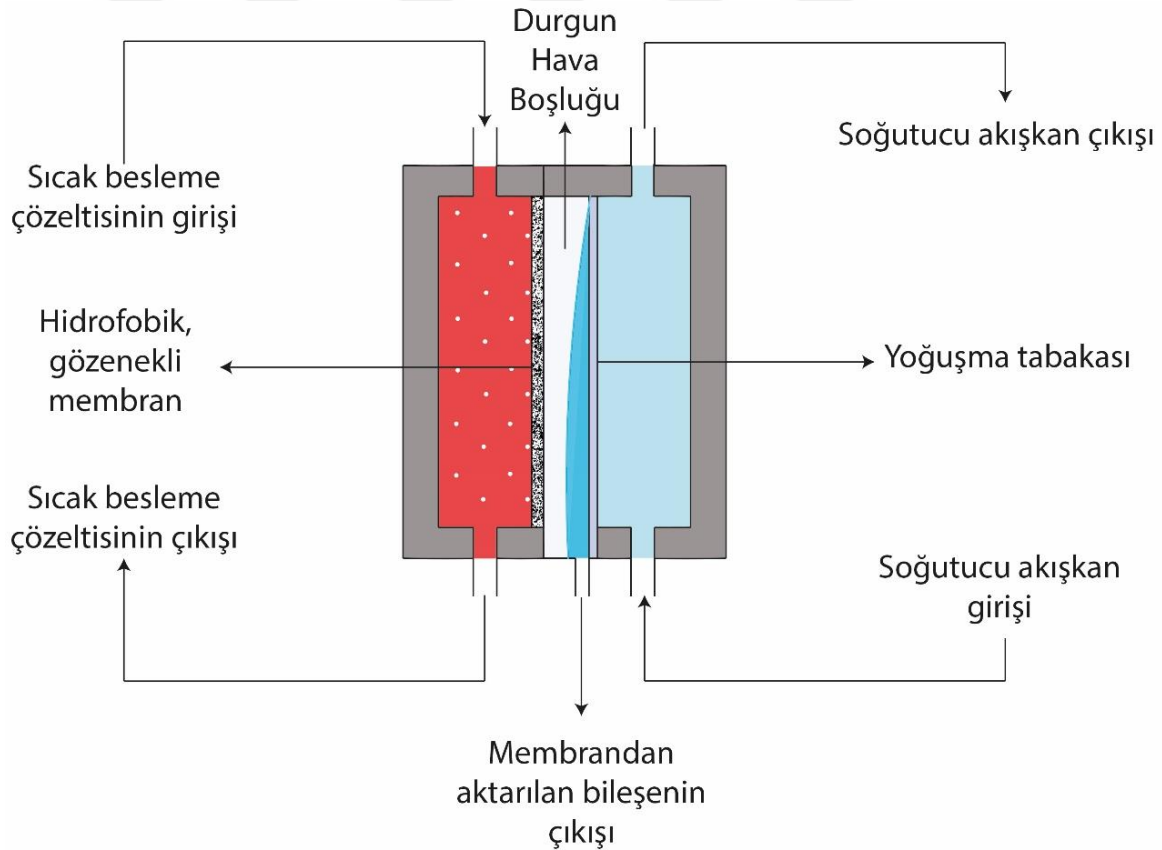
önce de belirtildiği gibi neredeyse bütün MD konfigürasyonlarında membran ile doğrudan temas halindedir. Bu nedenle konfigürasyonlar isimlerini süzüntü tarafının özelliklerinden almaktadır. Bu konfigürasyon da ismini süzüntü tarafındaki çözeltinin de membran ile doğrudan temas etmesinden almıştır. DTMD konfigürasyonunun şematik gösterimi Şekil 4'te sunulmuştur. Sıcak olan çözeltiden, yani besleme çözeltisinde buharlaşan su buharı gözenekli membrana nüfuz eder ve soğuk tarafa transfer olarak burada yoğunlaşır.



Şekil 4. Doğrudan temaslı membran distilasyon (DTMD) konfigürasyonunun şematik gösterimi

Yoğuşma modülün içinde gerçekleştiğinden dolayı DTMD, MD konfigürasyonları içinde en basit olanıdır. Harici bir vakum uygulamaya ya da yoğuşturucuya ihtiyaç duymaması da DTMD sistemlerinin hem ekonomik açıdan hem de kullanım kolaylığı açısından tercih edilmesine neden olmaktadır. Bu sebeplerden ötürü en yaygın kullanılan konfigürasyondur (Khayet 2011). Çözeltilerin membran ile doğrudan temas halinde olması kütle ve ısı transferi için pozitif bir etki yaratmaktadır. Fakat MD proseslerinde ısı transferi istenmeyen bir durum olduğundan dolayı, DTMD’de iletim ile gerçekleşen bu ısı transferi enerji kaybı olarak nitelendirilmekte ve bu konfigürasyonun en büyük dezavantajı olarak görülmektedir. DTMD konfigürasyonu çeşitli atık suların arıtımı (El-Abbassi, Hafidi et al. 2013, Ramlow, Machado et al. 2017, Wu, Kang et al. 2018), değerli bileşenlerin geri kazanılması işlemleri (Kesieme, Milne et al. 2014, Suga, Takagi et al. 2021), desalinasyon işlemleri (Lee, Kim et al. 2015, Shim, He et al. 2015), gıda endüstrisinde konsantrasyon işlemleri (Gunko, Verbych et al. 2006, Quist-Jensen, Macedonio et al. 2016) gibi proseslerde kullanılmaktadır.

b) Hava boşluklu membran distilasyonu (HBMD): En yaygın kullanılan, geleneksel olarak değerlendirilen 4 ana konfigürasyondan biri de hava boşluklu membran distilasyonudur. İlk kez 1985 yılında, Jönsson (Jönsson, Wimmerstedt et al. 1985) tarafından yayınlanan makalede karşımıza çıktığı bilinen bu konfigürasyon ismini süzüntü tarafında bulunan, membran ile yoğuşma tabakası arasında yer alan hava boşluğundan almaktadır. Membrandan geçen buhar hava boşluğunu geçerek yoğuşma tabakası olarak adlandırılan soğuk yüzeye gelir ve burada yoğuşur. Sistemde bırakılan bu hava boşluğu ile iletimle gerçekleşen ısı kaybının önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Fakat bu hava boşluğu kütle transferi için dezavantaj olan ek dirençler meydana getirmektedir (Alkhudhiri, Darwish et al. 2012). Bu nedenle genellikle HBMD konfigürasyonu ile elde edilen akı, DTMD ve VMD konfigürasyonları ile elde edilen akılardan daha düşüktür. Bu da HBMD'nin kullanımını sınırlayıcı ciddi bir problem olarak görülmektedir (Woo, Tijing et al. 2017). Şekil 5'te hava boşluklu membran distilasyonunun şematik gösterimi sunulmuştur.



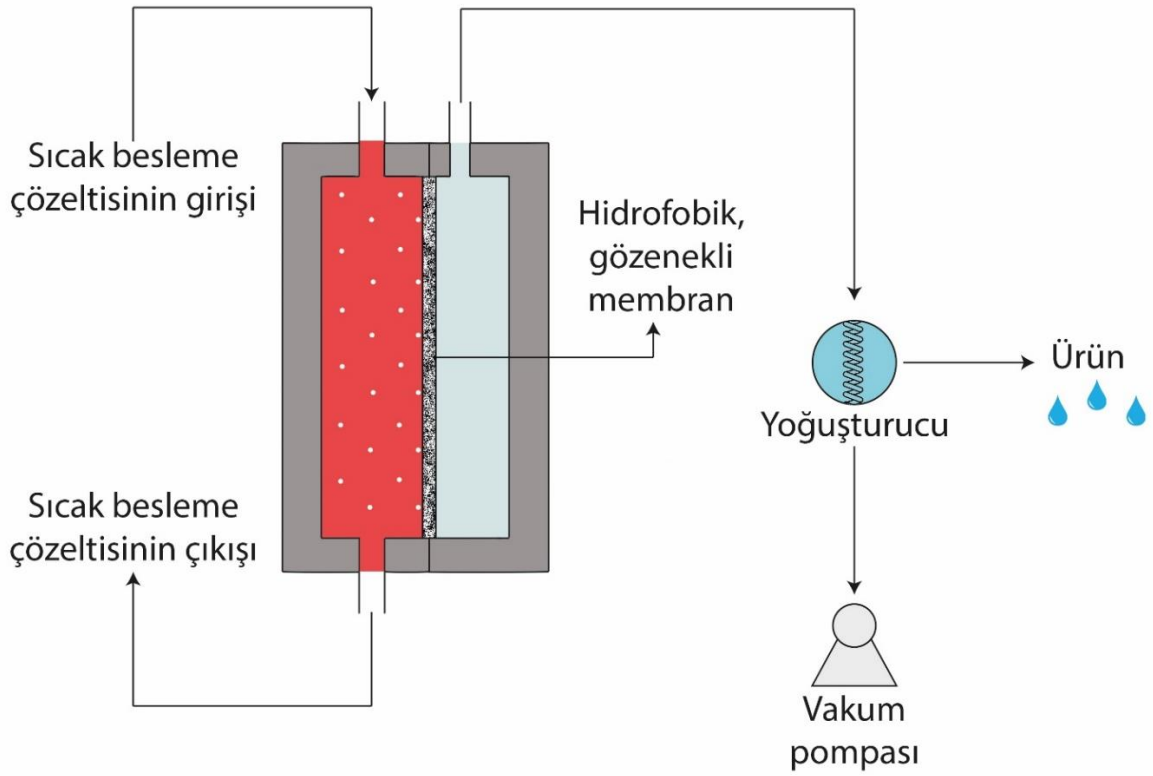
Şekil 5. Hava boşluklu membran distilasyon (HBMD) konfigürasyonunun şematik gösterimi

HBMD konfigürasyonunun iletim ile olan ısı kaybını azaltmasının yanı sıra sağladığı diğer bir avantaj ise yoğuşturucu yüzeyin soğutucu akışkan ile yoğuşan sıvıyı birbirine karıştırmamasıdır. Böylelikle membrandan transfer edilen madde ikinci bir ayırma işlemine ihtiyaç duymadan doğrudan sistemden alınabilmektedir (Shahu and Thombre 2019). Lawson

ve Lloyd (Lawson and Lloyd 1997) HBMD konfigürasyonunu çok yönlü bir MD konfigürasyonu olarak tanımlamış ve neredeyse her türlü uygulama için kullanılabileceğini belirtmişlerdir. HBMD konfigürasyonu ile DTMD konfigürasyonu ile gerçekleştirilen tüm prosesler gerçekleştirilebilir, fakat bunun aksi söylenemez. Örneğin alkol gibi uçucu bileşenleri sulu çözeltilerden HBMD konfigürasyonu ile ayırmak mümkündür. Bu ayırma işlemi DTMD konfigürasyonunda ise mümkün değildir. Bunun nedeni bu maddelerin sahip oldukları daha düşük yüzey gerilimi ve/veya temas açısı nedeniyle süzüntü tarafında membranın ıslatmalarıdır. HBMD’de ise soğutucu akışkan ile membran direkt temas halinde olmadığından membranın süzüntü tarafında ıslanma tehlikesi bulunmamaktadır (Meindersma, Guijt et al. 2006). Membranın süzüntü tarafında herhangi bir sıvı ile doğrudan temas halinde olmaması membranın ıslanmasının ya da membrandan sızma meydana gelmesinin kolaylıkla farkedilebilmesini de sağlamaktadır (Kalla, Upadhyaya et al. 2019).

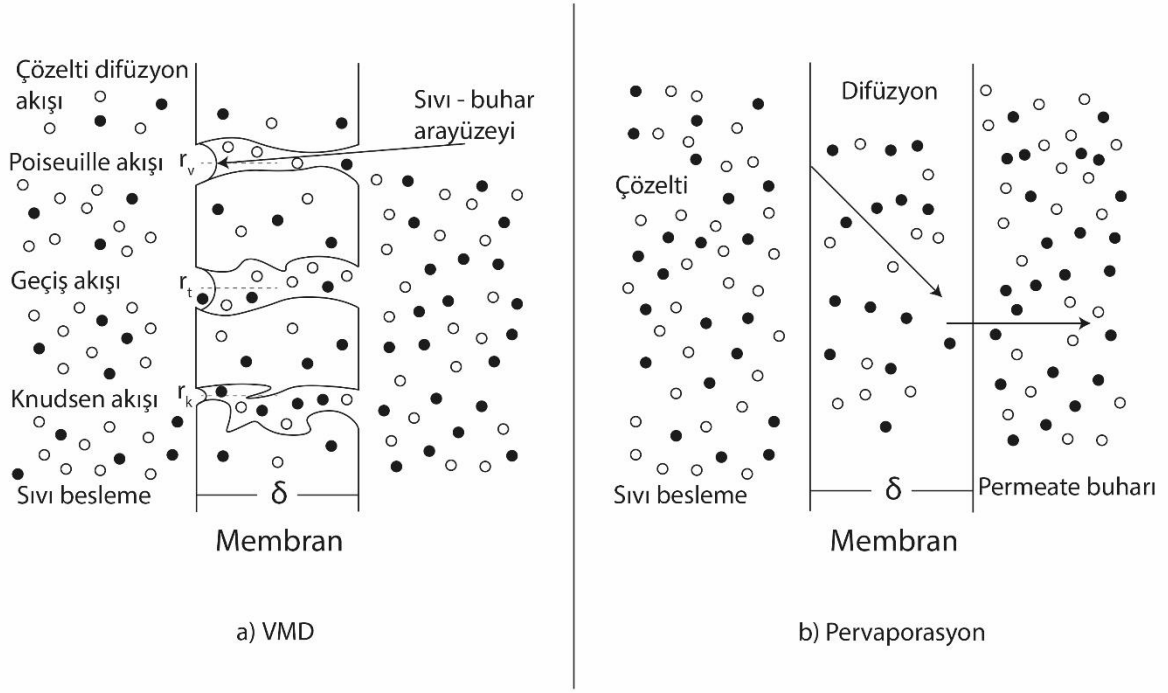
HBMD konfigürasyonunun kullanım alanlarına örnek olarak desalinasyon prosesleri (Duong, Cooper et al. 2016), gıda işlenmesi (Izquierdo-Gil, Garcia-Payo et al. 1999), sulu asit çözeltilerinin konsantre hale getirilmesi (Li, Qin et al. 2012), su arıtım prosesleri (Khan and Martin 2014), uçucu organik bileşenlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması (Kujawska, Kujawski et al. 2016) gibi işlemler verilebilir.

c) Vakumlu membran distilasyonu (VMD): Bir pompa aracılığıyla hücrenin süzüntü tarafında vakum oluşturulan konfigürasyona vakumlu membran distilasyonu ismi verilmiştir. Ayırma işlemi, besleme çözeltisinden ayrılacak uçucu bileşiklerin doymuş buhar basıncından daha düşük hidrostatik basıncın, membran modülünün süzüntü tarafına uygulanması sonucunda gerçekleşir (Sanmartino, Khayet et al. 2016). Şekil 6’da da gösterildiği gibi, membrandan geçen buhar sürekli olarak vakum odasından harici bir yoğuşturucuya aktarılır. Membrandan aktarılan ürün burada sıvı faza dönüştürülerek elde edilir. Süzüntü tarafındaki buhar basıncının, uygulanan vakum ile neredeyse sıfıra kadar düşürülebilmesinden dolayı MD konfigürasyonları içinde en yüksek yürütücü kuvvete VMD konfigürasyonu sahiptir. Bununla birlikte HBMD konfigürasyonuna benzer şekilde iletimle olan ısı kaybı ihmal edilebilecek kadar düşüktür (Alkhudhiri and Hilal 2018). Bu konfigürasyonda dikkat edilmesi gereken en önemli husus ise, süzüntü tarafına uygulanan vakumun membranlardaki gözenek ıslanmasını kolaylaştırabileceğidir. Gözeneklerin ıslanması MD proseslerinde istenmeyen bir durum olduğundan, bu durum VMD konfigürasyonunun bir dezavantajı olarak gösterilebilir (Mengual, Khayet et al. 2004).



Şekil 6. Vakumlu membran distilasyonu (VMD) konfigürasyonunun şematik gösterimi

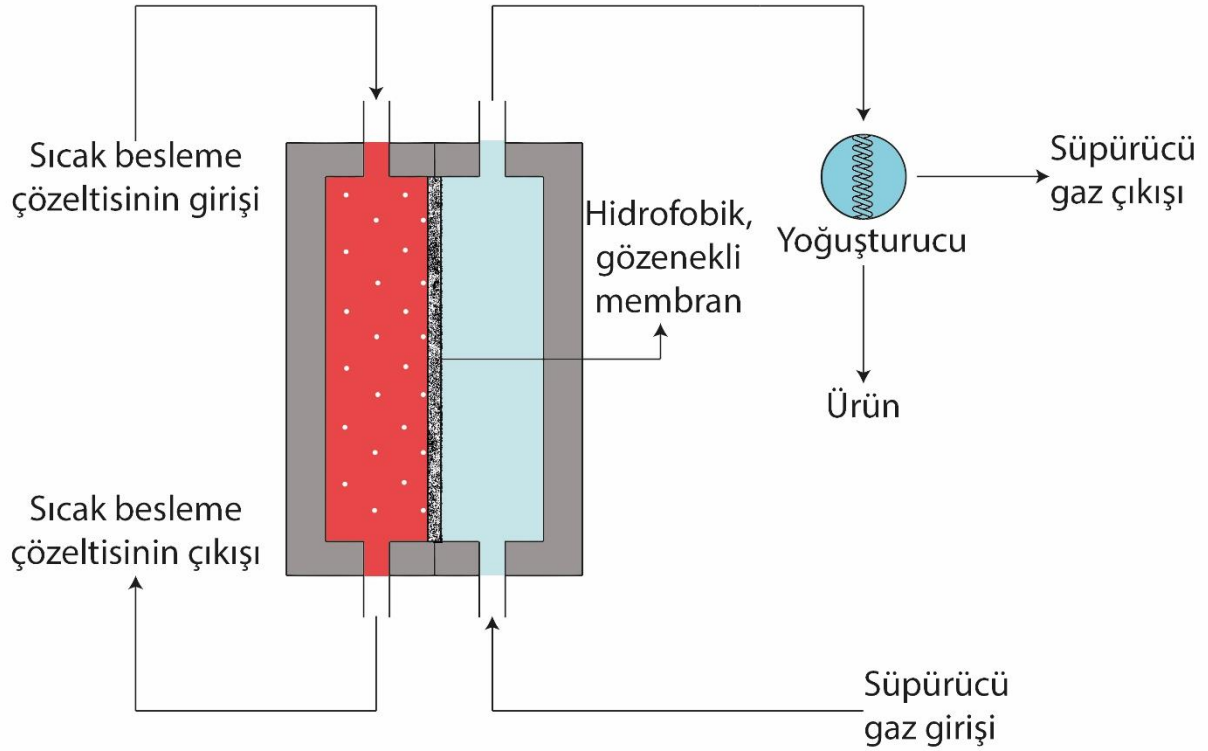
VMD prosesleri, sıklıkla pervaporasyon prosesleri ile karıştırılmaktadır. Bunun nedeni her iki proste de membranın bir tarafı besleme çözeltisi ile temas halindeyken diğer tarafının vakuma maruz kalmasıdır. Bu benzerlik iki prosesin sıklıkla karıştırılmasına neden olmaktadır. VMD ile pervaporasyon prosesleri arasındaki temel fark Şekil 7’de de görülebileceği üzere, membranın ayırma işleminde üstlendiği roldür. VMD proseslerinde membran buhar – sıvı arayüzeyi için bir destek olarak görev yapmaktadır, ayırma performansına herhangi bir katkısı yoktur. Fakat pervaporasyonda yoğun ve seçici membranlar kullanılmaktadır. Bu nedenle pervaporasyonda ayırma, membran materyalindeki bileşenlerin nispi çözünürlüğü ile yayılma kabiliyetine dayanmaktadır (Khayet and Matsuura 2004).



Şekil 7. VMD ve pervaporasyon proseslerinde gerçekleşen ayırma mekanizmaları

VMD konfigürasyonunun kullanıldığı alanlara uçucu organik bileşenlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması (Kujawa, Al-Gharabli et al. 2017), sudan ağır metallerin uzaklaştırılması (Ji 2018), meyve suları ve şeker çözeltilerinin konsantre hale getirilmesi (Bandini and Sarti 2002, Bagger-Jørgensen, Meyer et al. 2004, Al-Asheh, Banat et al. 2006, Criscuoli 2021), atık suların arıtımı (Mohammadi and Kazemi 2014, Carnevale, Gnisci et al. 2016, Jia, Yin et al. 2018) ve desalinasyon işlemleri (Banat, Al-Rub et al. 2003, Zhu, Wang et al. 2013, Xing, Qi et al. 2017) örnek olarak verilebilir.

d) Süpürücü gazlı membran distilasyonu (SGMD): Nitrojen ya da hava gibi bir gazın, membranın süzüntü tarafını süpürerek, buharlaşan molekülleri yoğunlaşma için membran modülünün dışına taşıdığı konfigürasyona verilen isimdir. Bu konfigürasyonda gaz sıcaklığı ve gazın hidrostatik basıncı, besleme çözeltisinin sıcaklık ve basıncının altında tutulur (Essalhi and Khayet 2015). VMD konfigürasyonunda olduğu gibi bu konfigürasyonda da yoğunlaşma membran modülünün dışında gerçekleşmektedir. Süpürücü gazın sıcaklığı, sıcak süzüntü buharından aktarılan ısı dolayısıyla sürekli artmaktadır (Kebria and Rahimpour 2020). SGMD konfigürasyonunun şematik gösterimi Şekil 8’de verilmiştir. Bu konfigürasyonda süzüntünün az bir hacmi çok miktardaki süpürücü gaz hacmi içine difüzlenmektedir. Bu nedenle büyük bir yoğunlaştırıcıya ihtiyaç duymaktadır ve bu durum konfigürasyonun ana dezavantajı olarak görülmektedir.



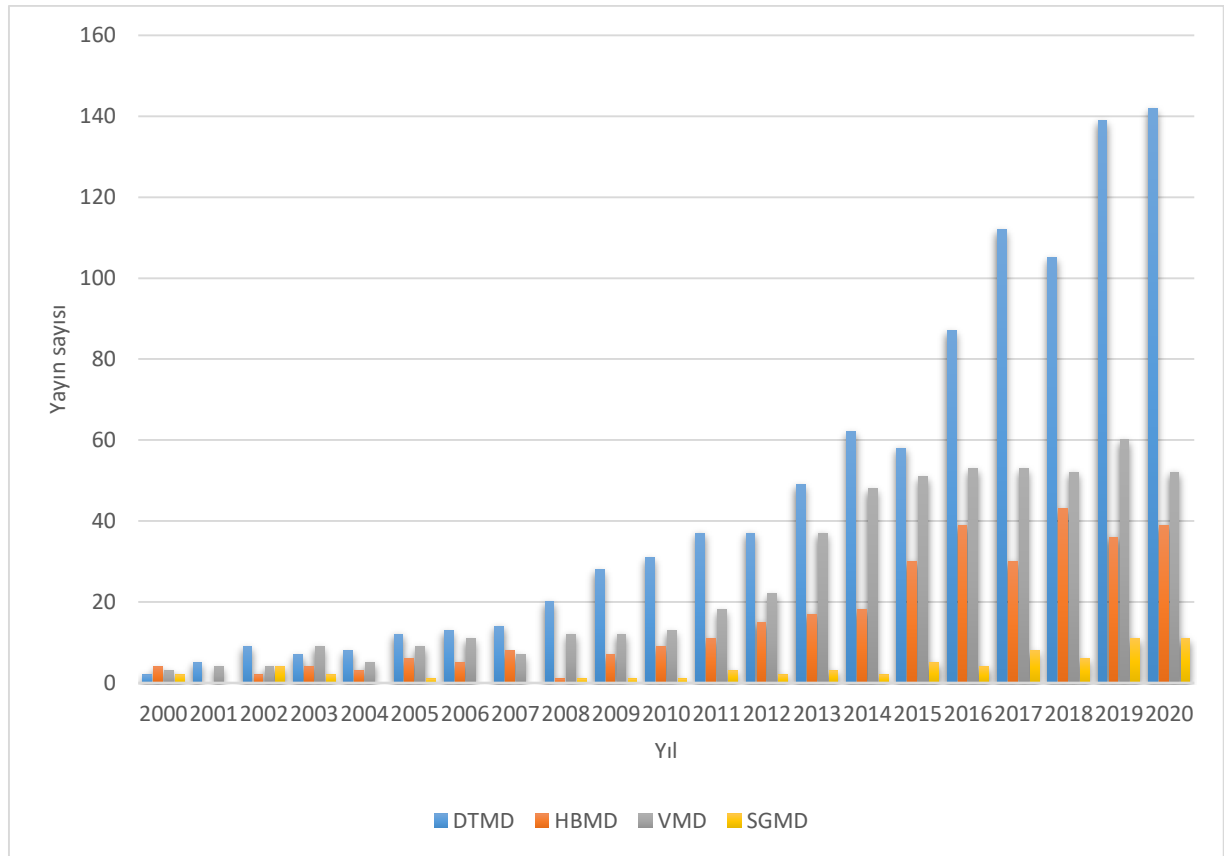
Şekil 8. Süpürücü gazlı membran distilasyon (SGMD) konfigürasyonunun şematik gösterimi

SGMD konfigürasyonu nadir de olsa membran gaz sıyırma (Feng, Khulbe et al. 2012) ya da membran hava sıyırma (Viladomat, Souchon et al. 2006) gibi isimlerle de anılmaktadır. Membran olarak gözenekli hidrofobik membran yerine yoğun ve seçici membran kullanılması durumunda ise bu proses süpürücü gazlı pervaporasyon olarak adlandırılmaktadır (Essalhi and Khayet 2015). MD konfigürasyonları içinde en az tercih edilen konfigürasyon SGMD'dir. Bunun nedeni süzüntüyü elde etmek için harici bir yoğunlaştırucuya ve gaz sirkülasyonu için kaynağa ihtiyaç duymasındır (Khayet and Matsuura 2011). Yoğunlaştırucu ve sirkülatörün getirdiği kullanım karmaşası ve ek maliyetlere rağmen SGMD konfigürasyonu ile umut verici sonuçlar da elde edilmiştir. Örneğin Khayet ve arkadaşlarının (Khayet, Godino et al. 2003) gerçekleştirdiği çalışmada, nükleer desalinasyon işleminde SGMD konfigürasyonu ile DTMD konfigürasyonu ile elde edilen akının 1,4 katı daha fazla akı elde edilmiştir. Bunun yanı sıra SGMD konfigürasyonu gazların ayrılması işlemlerinde de kullanılabilmektedir. Ben-Mansour ve arkadaşlarının (Ben-Mansour, Li et al. 2018) gerçekleştirdiği çalışmada SGMD yöntemi CO₂ gazının ayrılması işleminde kullanılmıştır. Yalnızca bu çalışma bile SGMD konfigürasyonunun çevre sorunları için ne denli önemli olduğunu göstermektedir.

Bunların haricinde SGMD konfigürasyonu, desalinasyon proseslerinde (Khayet, Godino et al. 2003), sulu çözeltilerin konsantre hale getirilmesi işlemlerinde (Abejón, Saidani et al. 2019), şekerli çözeltilerin konsantre edilmesi işlemlerinde (A. Shirazi and Kargari 2019), atık sulardan amonyak gibi bileşenlerin kurtarılması işlemlerinde (Jiang, Straub et al. 2022),

sulu çözeltilerden etil alkolün kurtarılması işlemlerinde (Barón-Núñez and Muvdi-Nova 2015) de kullanılmaktadır.

2000 ile 2022 yılları arasında yapılan MD çalışmalarında tercih edilen konfigürasyonların dağılımı Şekil 9’da verilmiştir. Buradan da görülmektedir geleneksel MD konfigürasyonları için de en çok tercih edilen konfigürasyon DTMD’dir. Bunun sebebi yoğunlaşmanın modül içerisinde gerçekleşmesi, dolayısıyla çalışmanın daha kolay ve ekonomik olmasıdır. En az tercih edilen konfigürasyon ise daha önce de belirtildiği gibi kullanım zorluğu ve ek maliyetleri nedeniyle SGMD’dir.



Şekil 9. 2000 – 2022 Yılları arasında geleneksel MD konfigürasyonları kullanılarak yapılan çalışmaların dağılımı

Geleneksel MD konfigürasyonlarının sahip oldukları pozitif ve negatif yönler Drioli ve arkadaşları (Drioli, Ali et al. 2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmada Tablo 1’deki gibi sunulmuştur:

Tablo 1. Geleneksel MD Konfigürasyonlarının Birbirlerine Kıyasla Üstün ve Eksik Yönleri

Konfigürasyon	Pozitif yönleri	Negatif yönleri
DTMD	• Kullanımı ve kurulumu en basit konfigürasyondur • Akı, kirlenme eğilimi olan beslemeler için akı VMD'den daha kararlıdır • Kazanılmış çıktı oranı yüksektir • Bu dört konfigürasyon arasında uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması için en uygun konfigürasyon olabilir	• Akı aynı çalışma koşulları altında VMD'den daha düşüktür • Bu dört konfigürasyon arasında en yüksek termal polarizasyona sahip olandır • Diğer konfigürasyonlara kıyasla akı besleme konsantrasyonuna daha duyarlıdır • Membran ıslanması süzüntü kalitesini ciddi anlamda etkilemektedir • Sulu çözeltiler için daha uygundur
VMD	• Yüksek akıya sahiptir • Aroma bileşiklerinin geri kazanımı için kullanılabilir • Bir miktar ıslanmaya rağmen süzüntü kalitesi sabittir • Soğuk akışkan tarafından ıslanma olasılığı yoktur • Sıcaklık polarizasyonu çok düşüktür	• Gözenek ıslanma olasılığı daha yüksektir • Kirlenme daha fazladır • En düşük uçucu bileşen seçiciliği bu konfigürasyondadır • Vakum pompası ile dış yoğunlaştırucuya ihtiyaç duyar
HBMD	• Nispeten yüksek akıya sahiptir • Termal kayıplar düşüktür • Süzüntü tarafında ıslanma söz konusu değildir • Kirlenme eğilimi düşüktür	• Hava boşluğu ısı için olduğu gibi buhar için de ekstra bir direnç oluşturmaktadır • Modül tasarımı zordur • Çok fazla değişken içermesinden dolayı modellemesi zordur • Kazanılmış çıktı oranı bu konfigürasyonda en düşük değere sahiptir
SGMD	• Bu konfigürasyonda sıcaklık polarizasyonu daha düşüktür • Süzüntü tarafında ıslanma gerçekleşmez • Süzüntü kalitesi membran ıslanmasından bağımsızdır	• Ekstra ekipman ihtiyacı fazladan karmaşıklığa sebep olmaktadır • Isı geri kazanımı zordur • Akı düşüktür • Süpürücü gazın ön arıtımı gerekebilir

Güncel membran distilasyon konfigürasyonları

MD proseslerinde iyileştirme amaçlanırken iki husus göz önünde bulundurulur: membran ve modül tasarımı. Yalnızca membran malzemelerinde kaydedilen ilerleme, modül ve konfigürasyon tasarımına odaklanmadan yeterli olmayacaktır (Francis, Ahmed et al. 2022). Bu nedenle araştırmacılar hâlihazırda kullanılan konfigürasyonları da modifiye ederek termal

enerji verimliliğini ve aktarılan buhar akısını artırmayı hedefleyen yeni konfigürasyonlar üzerinde çalışmaktadır. Son dönemlerde kullanılmaya başlanan bu konfigürasyonlar;

- Çok aşamalı membran distilasyonu (ÇAMD) ve çok etkili membran distilasyonu (ÇEMD) (Wang, Shi et al. 2019, Signorato, Morciano et al. 2020)
- Vakumlu çok etkili membran distilasyonu (V-ÇEMD) ve vakumlu çok aşamalı membran distilasyonu (V-ÇAMD) (Chung, Swaminathan et al. 2016, Mohamed, Boutikos et al. 2017)
- Madde boşluklu membran distilasyonu (MBMD) (Francis, Ghaffour et al. 2013, Cai, Yin et al. 2020)
- Vakumlu hava boşluklu membran distilasyonu (V-HBMD) (Liu, Gao et al. 2017) ve vakumlu doğrudan temaslı membran distilasyonu (V-DTMD) (Rao, Hiibel et al. 2015)
- Batık membran distilasyonu (BMD) (Francis, Ghaffour et al. 2015, Meng, Hsu et al. 2015)
- Flaş beslemeli vakumlu membran distilasyonu (FB-VMD) (Alsaadi, Alpatova et al. 2018)
- Ölü sonlu membran distilasyonu (ÖSMD) (Mustakeem, Qamar et al. 2021)
- Termostatik süpürücü gazlı membran distilasyonu (T-SGMD) (Rivier, Garcia-Payo et al. 2002)
- Süzüntü boşluklu membran distilasyonu (SBMD) (Cheng, Zhao et al. 2018) ve hollow fiber süzüntü boşluklu membran distilasyonu (Gao, Zhang et al. 2017)
- Besleme boşluklu hava boşluklu membran distilasyonu (BB-HBMD) (Schwantes, Seger et al. 2019)
- Elektriksel iyileştirmeli doğrudan temaslı membran distilasyonu (Eİ-DTMD) (Jiang, Zhu et al. 2022)
- İletken boşluklu membran distilasyonu (İBMD) (Swaminathan, Chung et al. 2016)
- Temassız membran distilasyonu (TMD) (Myagmarsukh, Kim et al. 2022) ve
- Ultrases destekli membran distilasyonu (UDMD) (Liu, Zhu et al. 2022, Liu, Liu et al. 2023)'dur.

Güncel olarak sınıflandırılan konfigürasyonlarda terminoloji henüz tam olarak yerleşmemiştir ve bir kavram karmaşası söz konusudur. Buna örnek olarak MBMD'nin aslında İBMD ve SBMD gibi konfigürasyonları kapsıyor olması verilebilir. İBMD'deki iletken ya da SBMD'deki süzüntü, MBMD'de genel olarak madde şeklinde ele alınmıştır. Bu sebeple bu konfigürasyonların olgunlaşması ve terminolojinin tam olarak oluşması gerekmektedir.

Membran Distilasyon Proseslerinde Kullanılan Membranların Karakteristiği

MD proseslerinde kullanılan membranların bazı temel özelliklere sahip olması beklenir. Bu özelliklerden en temeli, sıcak besleme çözeltisi ile doğrudan temas halinde bulunan membran katmanının hidrofobik malzemeden yapılmış ve gözenekli yapıda olmasıdır. Membran eğer tek katmanlı bir membran ise tamamı hidrofobik karakterde ve gözenekli, çok katmanlı ise de en azından bir katmanı (sıcak besleme çözeltisi ile doğrudan temasta olan katman) hidrofobik ve gözenekli yapıda olmalıdır (Khayet 2011, Khayet and Matsuura 2011, Alkudhiri, Darwish et al. 2012, Hilal, Ismail et al. 2015, Eykens, De Sitter et al. 2016). Bu sebeple MD membranları hazırlanırken politetrafloroetilen (PTFE), poliviniliden florür (PVDF) gibi düşük yüzey enerjisine sahip polimerler tercih edilmektedir. MD proseslerinin ilkelerine bağlı olarak, MD'de kullanılacak membranların minimum düzeyde ıslanma ve kirlenme eğilimi ile birlikte maksimum buhar iletimine sahip olması arzu edilmektedir (Sukitpaneet 2019). MD membranlarının sahip olması ya da olmaması arzu edilen özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

1) Membran materyalinin özellikleri: MD proseslerinde kullanılacak membran materyalinin sahip olması istenen belirli özellikleri vardır. Bu özelliklerin başında da hidrofobik olması gelmektedir. Böylelikle sıvı fazın membran gözeneklerine girmesinin önüne geçilmektedir. Dahası iletim ile olan ısı kaybını azaltmak adına bu malzeme mümkün olduğunca düşük termal iletkenliğe (ilerleyen kısımlarda detaylı bir şekilde açıklanmıştır) sahip olmalıdır. Ayrıca malzemenin iyi derecede mekanik, kimyasal stabiliteye sahip olması ve besleme çözeltisi içinde çözünmemesi gerekmektedir. Çok yönlü oldukları ve düşük termal iletkenliğe sahip olduklarından dolayı MD proseslerinde daha çok polimerik membranlar kullanılmaktadır. Bunun haricinde seramik membranlara odaklanan çalışmalar da bulunmaktadır, fakat seramik membranlar hem termal iletkenliklerinin yüksek olmasından dolayı hem de yüksek maliyetleri nedeniyle çok fazla tercih edilmemektedirler. MD proseslerinde kullanılan membranların çoğu PTFE, PVDF ve PP'den üretilmektedir. Bunun yanı sıra son dönemlerde polietilen (PE) ve polietersülfondan (PES) üretilen membranların da MD proseslerinde kullanıldığı görülmektedir (Eykens, De Sitter et al. 2016).

2) Sıvı giriş basıncı (SGB): Sıvı giriş basıncı (SGB) önemli bir membran özelliğidir. Islanmaya karşı direnç, membranı ıslatmak için gereken minimum basınç şeklinde tanımlanabilir (Eykens, De Sitter et al. 2016). Besleme sıvısı membran gözeneklerine nüfuz etmemelidir; bu nedenle uygulanan basınç sıvının (yani sulu çözeltinin) hidrofobik membrana nüfuz edebileceği basınç değerini (SGB) aşmamalıdır (Alkudhiri, Darwish et al. 2012). Her bir membran için karakteristiktir. Kabul edilebilir derecede yüksek olması arzu edilir. Aksi

takdirde gözenek ıslanmaları meydana gelir ve bu da üretimin kalitesinin bozulmasına neden olur. Yüksek SGB değerlerine ulaşabilmek için düşük yüzey enerjisine, yüksek hidrofobisiteye sahip malzemeler kullanılmalı ve maksimum gözenek boyutunun küçük olması sağlanmalıdır (Khayet 2011). Eykens ve arkadaşları (Eykens, De Sitter et al. 2016, Eykens, De Sitter et al. 2017) yazdıkları iki derlemede de, işletme tesislerinde dalgalanan basınçlar ve sıcaklıklarda düzgün çalışmayı sağlamak için minimum 2,5 bar SGB değerine sahip membranların önerildiğini belirtmişlerdir. SGB değeri besleme çözeltisinin konsantrasyonu ve genellikle SGB değerini düşüren çözeltideki organik çözünenlerin varlığı ile doğrudan ilişkilidir. Örneğin çözeltideki etanol konsantrasyonu arttığında SGB doğrusal olarak azalır (Gostoli and Sarti 1989, Alkhudhiri, Darwish et al. 2012). Ayrıca Garcia-Payo ve arkadaşları (García-Payo, Izquierdo-Gil et al. 2000) gerçekleştirdikleri çalışmanın sonucunda SGB'nin alkol tipine, sulu çözeltideki alkol konsantrasyonuna ve çözelti sıcaklığına güçlü bir şekilde bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Franken ve arkadaşlarına göre (Franken, Nolten et al. 1987) SGB değeri aşağıdaki eşitlikten faydalanılarak hesaplanabilir:

$$SGB = P_F - P_P = \frac{-2B\gamma_l \cos\theta}{r_{max}} \quad (1)$$

Eşitlikteki P_F ve P_P besleme ile süzüntü tarafının hidrolik basıncını, B geometrik gözenek katsayısını (silindirik gözenekler için 1'e eşit), γ_l sıvı yüzey gerilimini, θ temas açısını ve r_{max} en büyük gözenek boyutunu göstermektedir.

3) Membran kalınlığı: Tek katmanlı membranın kalınlığı, membran boyunca kütle ve ısı aktarım hızı ile ters orantılıdır. Kütle transferinin maksimum, ısı transferinin ise minimum miktarda olması arzu edildiğinden, optimize edilmiş bir değere sahip olmalıdır. Çok katmanlı membranlarda ise hidrofobik tabaka mümkün olduğunca ince olmalıdır. MD proseslerinde yüksek miktarda kütle transferi arzu edilse de yüksek miktardaki ısı transferi enerji kaybı olarak değerlendirilmektedir. Dolayısıyla membran kalınlığı uygun şekilde ayarlanarak kütle ve ısı transferi için optimum bir değer sağlanmalıdır. Çok katmanlı membranların en önemli avantajı hidrofobik tabakanın mümkün olduğunca ince tutulması ile yüksek kütle transfer oranı elde edilmesini sağlamalarının yanı sıra, toplam membran kalınlığının (hidrofilik tabaka + hidrofobik tabaka) mümkün olduğunca kalın tutulması ile de ısı kaybını önleyebilmeleridir (Khayet 2011).

2000 yılında Lagana ve arkadaşları (Laganà, Barbieri et al. 2000) tarafından gerçekleştirilen çalışmada teorik olarak kalınlık ve gözenek büyüklük dağılımı gibi membran özellikleri üzerine çalışılmış ve elde edilen sonuçlara göre optimum membran kalınlığının 30 –

60 µm aralığında olduğu belirtilmiştir. Bunun haricinde farklı yazarlar laboratuvar ölçekli çalışmalarda deniz suyunun desalinasyonu için optimum membran kalınlığının 10 – 60 µm aralığında olduğunu belirtmişlerdir (Eykens, De Sitter et al. 2017). Ali ve arkadaşları tarafından (Ali, Quist-Jensen et al. 2016) tam ölçekli hollow fiber membranlar için ise ideal kalınlığın 20 – 400 µm aralığında olduğu rapor edilmiştir. Spiral sargılı DTMD için optimum kalınlık ise, tuz konsantrasyonu ile atık ısının uygunluğu ve maliyetine bağlı olarak 41 – 146 µm aralığındadır (Winter 2015). Optimum membran kalınlığı duruma özgüdür proses koşullarına, membran özelliklerine ve tuzluluğa bağlıdır. Bu sebeple membran kalınlığı için önerilen değerler değişkenlik göstermektedir (Eykens, De Sitter et al. 2017). Membran kalınlığı konusunda HBMD konfigürasyonunda istisnai bir durum söz konusudur. Durgun hava boşluğundaki direncin kütle transferine karşın daha baskın olmasından dolayı daha kalın membranların etkisi bu konfigürasyonda ihmal edilmektedir (Sanmartino, Khayet et al. 2016).

4) Membran gözenekliliği: Membran gözenekliliği, bir diğer ismi ile porozitesi membranın boşluk hacim fraksiyonunu (gözeneklerin hacminin, membranın toplam hacmine bölümü) ifade eder (Alkudhiri and Hilal 2018). Membran porozitesinin, mümkün olduğunca yüksek olması istenir. Fakat bu durumun membranın mekanik özelliklerini zayıflatmaması gerekmektedir. Yüksek poroziteye sahip bir membran, buharlaşma için daha geniş bir alan sağlar ve bu nedenle yüksek süzüntü akısının yanı sıra yüksek termal direnç sağlar. Buna havanın termal iletkenliğinin, membran matrisinin termal iletkenliğinden daha küçük olması sebep olur. Bu durum yüksek termal verim elde edilmesini sağlamaktadır. MD'de kullanılan membranlar arasında en yüksek poroziteye elektrospun nanolifli membranlar (ENM'ler) sahiptir (Essalhi and Khayet 2015). Poroziteyi (ε) belirlemek için Smolder – Franken eşitliği kullanılır (Smolders and Franken 1989):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_{pol}} \quad (2)$$

burada ρ_m ve ρ_{pol} sırasıyla membranın ve polimer maddesinin yoğunluklarıdır. Bunun haricinde poroziteyi hesaplamak için gravimetrik prosedür de kullanılmaktadır (Liao, Wang et al. 2013, Kebria and Rahimpour 2020). Bu teknik, gözenekleri ıslatma özelliğine sahip izopropil alkol gibi bir ıslatma sıvısı kullanarak membranın ıslanmadan önce ve sonra ağırlığının ölçülmesine dayanır:

$$\varepsilon = \frac{(W_w - W_D) / \rho_{wl}}{[(W_w - W_D) / \rho_{wl}] + \frac{W_D}{\rho_{pol}}} \quad (3)$$

Eşitlikte W_w ve W_D sırasıyla ıslak ve kuru membranın ağırlıklarını, ρ_{wl} ve ρ_{pol} ise ıslatma sıvısı ile membran polimerinin yoğunluklarını göstermektedir.

5) Membran gözeneklerinin kıvrımlılığı: Membran gözeneklerinin kıvrımlılığı ya da eğriliği ile ifade edilmek istenen gözenek yapısının silindir şeklinden sapmasıdır. Yüksek kıvrımlılık değeri, düşük akı manasına gelmektedir (Alkudhiri, Darwish et al. 2012). Dolayısıyla mümkün olduğunca düşük olması istenir (Khayet 2011). τ simgesi ile gösterilen bu özelliğin hesaplanması için en başarılı korelasyon Macki-Meares (Srisurichan, Jiratananon et al. 2006) tarafından önerilmiştir. Buna göre kıvrımlılık:

$$\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (4)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Eşitlikteki ε simgesi membran porozitesini ifade etmektedir.

Membran gözeneklerinin kıvrımlılık faktörü genellikle 2 olarak kabul edilir, ancak bazı çalışmalar kıvrımlılık faktörünü gözenekliliğin tersi olarak ($1/\varepsilon$) kabul etmektedir (Drioli, Ali et al. 2015).

6) Ortalama gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı: MD membranları için önemli bir özelliktir. MD sistemlerinde genellikle 100 nm ile 1 μ m aralığında gözenek büyüklüğüne sahip membranlar kullanılmaktadır. En büyük gözenek boyutunun, gözenek büyüklük ortalamasına yakın olması istenir. Başka bir deyişle gözenek büyüklük dağılımının mümkün olduğunca dar bir aralıkta olması tercih edilir. Membran gözenek boyutuna ve transfer edilen moleküller (su buharı) tarafından membran gözenekleri boyunca alınan ortalama serbest yola bağlı olarak süzüntü akısı hesaplanabilir ve kütle transfer mekanizması belirlenebilir. Buhar akısı ortalama gözenek boyutu kullanılarak belirlenir. Yüksek süzüntü akısı elde edebilmek için büyük gözenek boyutu gereklidir. Fakat sıvının membran gözeneklerini ıslatmasını önlemek için de gözenek boyutunun küçük olması istenir. Sonuç olarak, her besleme çözeltisi ve çalışma koşulu için optimum gözenek boyutu belirlenmelidir (Alkudhiri and Hilal 2018).

7) Termal iletkenlik: Membran malzemesinin termal iletkenliğinin mümkün olduğunca düşük olması istenir. Hidrofobik polimerlerin çoğunun termal iletkenlik katsayıları birbirine yakındır (Khayet 2011). Örneğin, 23 °C'de PVDF, PTFE ve PP'nin termal iletkenlikleri sırasıyla 0.17 – 0.19, 0.25 – 0.27 ve 0.11 – 0.16 W/mK aralığındadır. Membranın termal iletkenliği, polimer (k_s) ve gaz (k_g)'nin (genellikle hava) termal iletkenliğine göre hesaplanır. Polimerin termal iletkenliği sıcaklığa, kristallik derecesine ve kristalin şekline bağlıdır (Alkudhiri, Darwish et al. 2012). PTFE'nin termal iletkenliği şu şekilde hesaplanabilir (Sperati and de Nemours 1975):

$$k_s = 4.86 \times 10^{-4}T + 0.253 \quad (5)$$

MD membranının termal iletkenliği genellikle aşağıdaki gibi her iki iletkenliğin (k_s ve k_g) hacim ortalaması alınarak hesaplanır:

$$k_m = (1 - \varepsilon)k_s + \varepsilon k_g \quad (6)$$

Phattaranawik ve arkadaşları (Phattaranawik, Jiraratananon et al. 2003) ise MD membranlarının termal iletkenliklerinin, her iki direncin ($1/k_g$ ve $1/k_s$) hacim ortalamasına dayalı olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmasının daha doğru olduğunu öne sürmüştür:

$$k_m = \left[\frac{\varepsilon}{k_g} + \frac{(1-\varepsilon)}{k_s} \right]^{-1} \quad (7)$$

Eşitlik 6 ve 7'deki ε simgesi, membranın porozitesini ifade etmektedir. 25 °C'de hava ve su buharının termal iletkenlik değerleri birbirine çok yakındır. Havanın 25 °C'deki termal iletkenliği 0,026 W/mK iken, su buharı için bu değer 0,020 W/mK'dir. Buradan gözeneklerin içinde bulunan tek bileşenli gaz varsayımının doğrulanabileceği görülmektedir. Su buharı ve havanın yaklaşık 40 °C'deki termal iletkenliğinin aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabileceği Jonsson ve arkadaşları tarafından (Jönsson, Wimmerstedt et al. 1985) belirtilmiştir:

$$k_g = 1.5 \times 10^{-3} \sqrt{T} \quad (8)$$

Eşitlikteki T ifadesi sıcaklığı belirtmektedir. Ticari olarak piyasada bulunan membranların termal iletkenlikleri 0.04 W/mK ile 0.06 W/mK arasında değişiklik göstermektedir (Khayet 2011).

8) Su temas açısı: Su temas açısı ölçümleri, membranın hidrofobisitesi hakkında fikir sahibi olmamızı sağlamaktadır. Membran yüzeyinin sıvılar tarafından ıslanma eğilimini ölçmek için sıvı temas açısı analizinden faydalanılır. MD proseslerinde, besleme çözeltisinin ana bileşeni genellikle su olduğundan, su damlacıklarına karşı yüzey eğilimini belirlemek için su temas açısı hesaplanır. Bu teknikte su damlacığı ile membran yüzeyi arasındaki açı hesaplanır. Membran yüzeyinin çeşitli yerleri rastgele seçilir ve ölçüm yapılır. Bu ölçümlerin ortalama temas açısı, su temas açısı olarak belirlenir. Farklı yüzeylerde ölçüm yapılarak hesaplama hatalarını en aza indirmek amaçlanmaktadır. Kesin su temas açısını belirlemek için ortalama gözenek boyutu ve yüzey pürüzlülüğünün etkisini dikkate alınmalıdır (Kebria and Rahimpour 2020).

9) Kirlenme eğilimi: Kirlenme, membran proseslerinin en büyük zorluklarından birisidir. Bu sebeple membranların kirlenme eğilimlerinin mümkün olduğunca düşük olması istenir. MD prosesleri, özellikle basıncın yürütücü kuvvet olduğu membran proseslerine kıyasla kirlenme konusunda daha şanslıdır. Bu iki sebebe bağlanabilir. Bunlardan ilki kirleticileri

içeren besleme çözeltisinin, membranların hidrofobik yapısından dolayı (teorik olarak) membran gözeneklerine girmiyor olmasıdır. İkincisi ise diğer işlemlerde tıkanma sorununa sıklıkla katkıda bulunan transmembran basınç farkının MD’de olmamasıdır. Yine de kirlenme MD prosesleri için de bir sorundur. Yüksek besleme konsantrasyonlarında çalışmadan kaynaklanan kristallerin çökmesi ve birikmesi membran gözeneklerinin kademeli olarak tıkanmasına ve buna bağlı olarak akıda bir düşüşe neden olabilmektedir. Bunun yanında biyolojik kirlenme ve partikül kirlenmesi de mümkündür. Kirlenme ve gözenek tıkanmasının çeşitli biçimleri meydana geldiği takdirde etkilenen gözeneklerde ıslanmaya yol açmakta ve bunun sonucunda süzöntü kalitesi bozulmaktadır. Bu nedenle genellikle bir tür ön arıtma gereklidir (Francesca Macedonio, Aamer Ali et al. 2018).

10) Kimyasal ve termal stabilite: Her iki özelliğinde mümkün olduğunca yüksek olması arzu edilir. Genel olarak membranların uzun dönem çalışmalarda kullanılabilmesi için yüksek kimyasal stabiliteye sahip malzemelerden yapılması gerekmektedir. MD prosesinde kullanılan membranlar ise buhar sıvı arayüzü için destek görevi gördükleri için hidrofobik özelliğe sahip, kimyasal olarak dirençli hemen hemen tüm polimerlerden üretilebilirler. Bunun yanında membran malzemesi yüksek sıcaklıklarda bozunmaya ve ayrışmaya karşı dirençli olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda uzun süre kararlı bir şekilde çalışabilmek için membran malzemesi iyi bir termal kararlılığa sahip olmalıdır. Membranın doğasındaki değişiklik, morf polimerler için camı geçiş sıcaklığı T_g ’ye, kristalli polimerler için ise erime noktası T_m ’ye bağlıdır (Francesca Macedonio, Aamer Ali et al. 2018).

11) Diğer özellikler: Yukarıda belirtilen özelliklere ek olarak MD proseslerinde kullanılacak membranların iyi bir mekanik dayanıma sahip olması (Eykens, De Sitter et al. 2016), besleme çözeltisi ile temas eden yüzeylerinin yüksek kirlenme direncine sahip malzemeden yapılmış olması, kararlı bir MD performansı (geçirgenlik ve seçicilik) sergilemesi, uzun bir ömre sahip olması ve ucuz olması istenir (Khayet 2011).

Eykens ve arkadaşları tarafından (Eykens, De Sitter et al. 2017) literatür araştırmasına dayalı olarak gerçekleştirilen çalışmada, MD için arzu edilen membran özellikleri Tablo 2’de sunulmuştur.

Tablo 2. Eykens ve Arkadaşlarının Gerçekleştirdiği Literatür Araştırması Sonucunda Özetlenen MD Membranlarının Özellikleri (Eykens, De Sitter et al. 2017)

Parametre	Hangi özellik üzerinde etkili	Literatürdeki aralık	Önerilen
Temas açısı (θ)	Islanma direnci	80 – 160°	>90°, Mümkün olduğunca yüksek
Sıvı giriş basıncı (SGB)	Islanma direnci	0.5 – 4.6 bar	>2.5 bar
Gözenek çapı (d_p)	Islanma direnci, akı ve enerji verimliliği	0.012 – 1.2 μm	0.1–1 μm
Gözeneklilik (ϵ)	Akı, enerji verimliliği ve dayanıklılık	%38 – 90	%80
Kalınlık (δ)	Akı, enerji verimliliği ve dayanıklılık	10 – 200 μm	Düşük tuzluluk: 30 – 60 μm Yüksek tuzluluk: 2 – 700 μm
Kıvrımlılık (τ)	Akı ve enerji verimliliği	1.1 – 3.9	Mümkün olduğunca düşük
Maddenin termal iletkenliği	Akı ve enerji verimliliği	0.031 – 0.057 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Mümkün olduğunca düşük
Gerilme direnci	Dayanıklılık	3.4 – 57.9 MPa	Mümkün olduğunca yüksek

Proses Koşullarının MD Performansı Üzerindeki Etkileri

Besleme sıcaklığı

Süzüntü akısını önemli ölçüde etkileyen ve üzerine çok çalışılmış bir parametredir. Genel olarak süzüntü akısı buhar basıncının sıcaklıkla üstel olarak artmasının bir sonucu olarak artmaktadır. Saf suyun kısmi buhar basıncının (p_w^0) mutlak sıcaklıkla değişimi, Antoine denklemi kullanılarak belirlenebilir (Khayet 2011):

$$p_w^0 = \exp\left(\alpha - \frac{\beta}{T - \gamma}\right) \quad (9)$$

Eşitlikteki α , β ve γ değerleri hazır sabitlerdir, sırasıyla 23.1964, 3816.44 K ve 46.13 K şeklindedir. Su için basınç Pa biriminde, sıcaklık ise K birimindedir.

Tüm MD konfigürasyonlarında, bir Arrhenius tipi eşitliğin sıklıkla sıcaklıkla (T) süzüntü akı değişimine (J_w) uyduğu düşünülür (Khayet and Matsuura 2011):

$$J_w = a \cdot \exp\left(\frac{-b}{T}\right) \quad (10)$$

Burada T mutlak sıcaklık, a ile b ise sabitlerdir.

MD sistemlerinin yüksek sıcaklıklarda çalıştırılması tercih edilmektedir. Bunun nedeni besleme sıcaklığının artması ile sıcaklık polarizasyonunun etkisinin artmasına rağmen, ısı veriminin de artmasıdır. Isıl verim buharlaşmaya katkıda bulunan ısıнын, besleme tarafından

süzüntü tarafına membrandan aktarılan toplam ısıya oranıdır. Fakat besleme sıcaklığı konusunda dikkat edilmesi gereken bir husus da artan sıcaklığın suyun yüzey gerilimi (γ_w) ile su-membran temas açısını (θ_w) azalttığıdır. Bu azalma SGB’de bir düşüğe, dolayısıyla membran gözeneklerinin ıslanma riskinde bir artışa sebep olmaktadır (Sanmartino, Khayet et al. 2016).

Membran yüzeyindeki sıcaklık ile karşılık gelen kütle fazındaki sıcaklık arasındaki fark büyük olduğunda, transmembran sıcaklık farkı düşük olur, bu da hem sıcaklık polarizasyon katsayısının hem de süzüntü akısının değerlerinin düşük olması ile sonuçlanır. Bu durumda MD işleminde belirleyici faktör ilerleyen kısımlarda detaylı bir şekilde açıklanacak olan sıcaklık polarizasyonu olur (Sanmartino, Khayet et al. 2016).

Besleme konsantrasyonu

Besleme konsantrasyonu arttığında, buhar basıncı düşer ve sıcaklık polarizasyonu artar. Bu nedenle süzüntü akısında önemli ölçüde azalma meydana gelir. Örneğin NaCl çözeltisinin konsantrasyonu 0’dan 2 mole yükseltildiğinde, süzüntü akısında yaklaşık %12’lik bir düşüş gözlenir (Qtaishat, Matsuura et al. 2008). Bu düşüşün asıl sebebi konsantrasyon artışının sebep olduğu buhar basıncındaki azalmadır. Bununla birlikte araştırmacılar, konsantrasyon artışı ile akıdaki düşüşe sebep olarak üç şeyi gerekçe göstermektedir, bunlar (Lawson and Lloyd 1997):

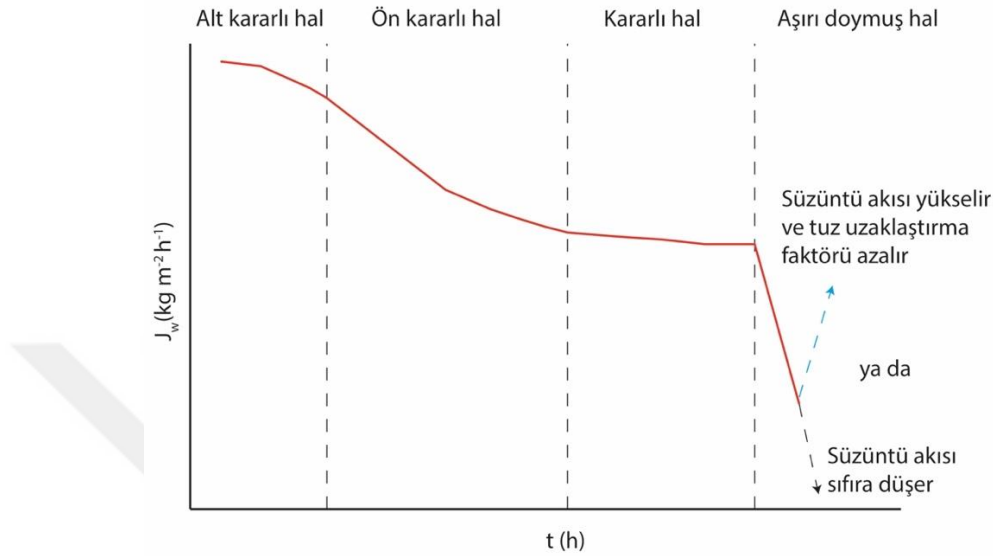
- Su aktivitesinin azalması,
- Konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan kütle transfer katsayısındaki azalma ve
- Membran yüzey sıcaklığındaki düşüşün neden olduğu ısı transfer katsayısının azalmasıdır (Kebria and Rahimpour 2020).

Besleme çözeltisinin akış hızı

Besleme akış hızının SGMD konfigürasyonu üzerindeki etkileri ihmal edilebilirken, DTMD ve VMD konfigürasyonları üzerindeki etkileri dikkate değerdir. Genel olarak, besleme akış hızının artması, süzüntü akısının artmasına yol açar. Besleme hızındaki artış karıştırmayı iyileştirmekte ve membranın besleme tarafındaki sıcaklık sınır tabakası kalınlığını azaltmaktadır. Bu sebeple akıyı iyileştirmektedir. Besleme akış hızının artmasıyla laminar akış rejimi türbülanslı bir rejime dönüşür ve süzüntü akısı asimptotik değerlere ulaşır. Aslında, besleme debisinin artmasıyla Reynolds sayısı ve ısı transfer katsayısı artar. Bu da sıcaklık polarizasyonunun azalmasına neden olur (Kebria and Rahimpour 2020).

Çalışma süresi

MD prosesi ile desalinasyon işlemi sırasında, besleme çözeltisinin tuz konsantrasyonu zamanla artarken, süzüntü akısı azalır. Süzüntü akısının zamanla değişimi, alt-kararlı hal, ön-kararlı hal, kararlı hal, kararlı-hal ve aşırı doymuş hal olmak üzere dört bölgeye ayrılmıştır (Yun, Ma et al. 2006, Sanmartino, Khayet et al. 2016).



Şekil 10. Membran distilasyonu ile desalinasyon işlemi sırasında zamanla süzüntü akısındaki (J_w) olası değişiklik

Şekil 10'da da görüleceği üzere alt-kararlı hal sırasında, suyun süzüntü tarafına aktarılması besleme çözeltisinin tuz konsantrasyonunu artırmakta, bu da süzüntü akısının zamanla hafifçe düşmesine neden olmaktadır. Aynı zamanda, tuz parçacıkları membran yüzeyinde birikmeye başlamaktadır. Ön-kararlı halde, süzüntü akısındaki düşüş miktarı artmaya başlar ve tuz partikülleri membran yüzeyinde birikerek kirlenmeye neden olmaya devam eder. Bu birikme sonucunda membran gözenekleri tıkanarak, daha yüksek bir basınç düşüşü ve sıcaklık polarizasyon etkisi meydana gelir. Bunun sonucunda da süzüntü akısında önemli bir azalma gerçekleşir. Kararlı halde sulu besleme çözeltisi doyma noktasına ulaştığında, süzüntü akısında zamanla bir değişim gerçekleşmez. Bununla birlikte, aşırı doymuş hale ulaşıldığında tuz kristalleri gözeneklerin içine nüfuz etmeye ve burada büyümeye başlar. Bu durum gözeneklerin ıslanmasına ve gözenekler içinde hapsolmuş gazın uzaklaşmasına sebep olur. Böylelikle sulu besleme çözeltisinin doğrudan difüzyonunu kolaylaştırır. Bu durumda süzüntü akısında artış meydana gelirken, tuz uzaklaştırma oranında düşüş yaşanır. Membran yüzeyinin tamamen tuz kristal birikintileri ile kaplanması durumunda ise akı keskin bir şekilde sıfıra düşebilir. Bu durum membran yüzeyinin teğet akış altında damıtılmış su kullanılarak basit bir şekilde mekanik olarak yıkanmasıyla tersine çevrilebilir. Yıkama işleminin ardından kararlı

hal bölgesinde gözlemlenen ilk süzüntü akısı tekrar elde edilebilir (Sanmartino, Khayet et al. 2016).

Membran türü

Daha önce de belirtildiği gibi MD membranları mümkün olduğunca büyük ortalama gözenek boyutuna sahip ve gözenekli bir yapıda olmalıdırlar. Bu yapıya sahip olan membranlar daha yüksek süzüntü akısına sahip olurlar. Kalınlık ve gözenek kıvrımlılığı ile akı arasında ise ters orantı vardır. Bunun haricinde membranların ıslanmanın önüne geçilmesi için yüksek SGB değerine sahip olması istenir. Ayrıca, belirli bir gözenek boyutuna sahip desteksiz membranlar, aynı gözenek boyutuna sahip destekli membranlara göre daha yüksek akıya sahiptir (Kebria and Rahimpour 2020).

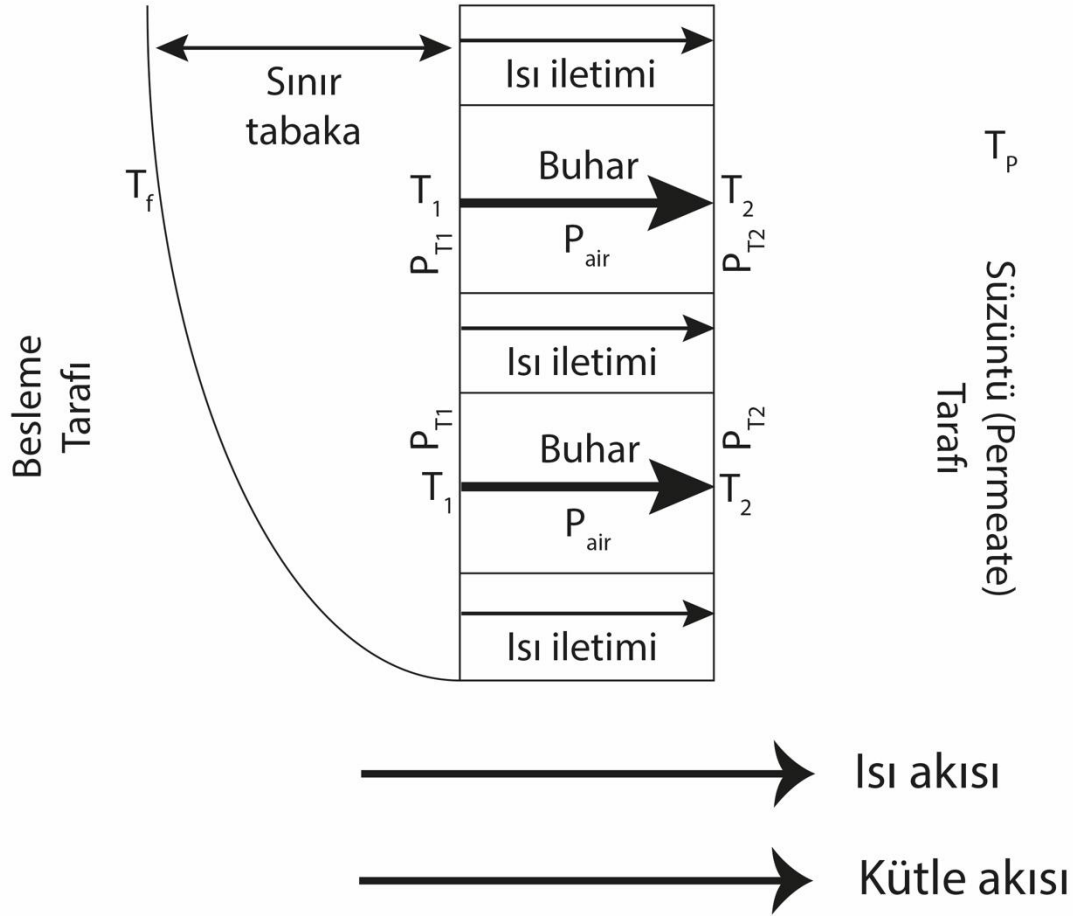
Diğer MD çalışma parametreleri

DTMD ve SGMD konfigürasyonlarında sıcaklık, membran modülünün girişinden çıkışına doğru süzüntü tarafının uzunluğu boyunca artar. Bu artış sıvı tipine, sıvının ne hızda aktığına ve besleme çözeltisinin sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Süzüntü sıcaklığında meydana gelebilecek bir artış, prosesin yürütücü kuvveti olan buhar basınç farkında bir azalmaya neden olacağı için süzüntü akısının düşmesine neden olur. HBMD konfigürasyonunda membran ile yoğuşma tabakası arasında hava bulunmaktadır. Bu sebeple, yoğuşma tabakasının sıcaklığının süzüntü akısı üzerine etkisi besleme çözeltisinin sıcaklığına kıyasla çok azdır. HBMD konfigürasyonundaki hava boşluğunun uzunluğu süzüntü akısı ile ters orantılıdır. Boşluk mesafesi kısaldıkça süzüntü akısı artarken, mesafe artışı ile birlikte ısı kaybı azalır. Bu nedenle uygulamalar için gerekli optimum boşluk mesafesi akı ve ısı kaybı göz önünde bulundurularak hesaplanmalıdır. VMD konfigürasyonunda ise süzüntü akısı ve transmembran hidrostatik basıncı, çıkış basıncındaki düşüş ile artmaktadır. Bununla birlikte vakum basıncındaki aşırı bir düşüş yüksek miktarda enerji tüketimine sebep olmanın yanı sıra gözenek ıslanma riskini de büyük ölçüde artırmaktadır. Dolayısıyla maksimum verim elde etmek için vakum basıncı dikkatli bir şekilde seçilmelidir (García-Payo, Izquierdo-Gil et al. 2000, Khayet 2011, Sanmartino, Khayet et al. 2016).

MD Membranlarının Kütle ve Isı Transfer Mekanizmaları

MD proseslerinde ısı ve kütle transferleri, Şekil 11’de gösterildiği gibi sıcak taraftan soğuk tarafa doğru eş zamanlı olarak gerçekleşir. Besleme sıcaklığı T_f , sınır tabakası boyunca azalarak membran yüzeyinde T_1 ’e kadar düşer. Besleme çözeltisindeki su membran yüzeyinde buharlaşarak gözenekli membrandan gizli ısı ile birlikte aktarılır. Bu aktarıma membran üzerinden iletim yolu ile süzüntü tarafına akan ısı eşlik eder. İletim ve buharlaşma gizli ısı ile

aktarılan ısı, süzüntü tarafının sıcaklığı T_p 'nin membran yüzeyinde artmasına ve T_2 seviyesine ulaşmasına neden olur. Bu nedenle yürütücü kuvvet, P_{T1} ve P_{T2} buhar basınçlarının farkından hesaplanır ve besleme sıcaklığı T_f ile süzüntü yığın sıcaklığı T_p kullanılarak hesaplanan değerin altında bulunur (Dong, Dai et al. 2021).



Şekil 11. MD membranında gerçekleşen ısı ve kütle transferi

Kütle transferi

Gazların kinetik teorisinin uygulandığı tozlu gaz modeli, 1961 ile 1967 yılları arasında Evans ve Mason tarafından gözenekli ortamdan gaz taşınmasını açıklamak için formüle edilmiş ve kullanılmıştır. Tozlu gaz modeli, membranlar gibi gözenekli ortamlarda gerçekleşen kütle transfer mekanizmalarını dikkate almaktadır. Dahası, bu model gözenekli ortamda çok bileşenli gaz karışımları için de kullanılabilir. Bu modele göre, membran gibi gözenekli bir ortamdan gaz taşınması dört şekilde sınıflandırılabilir: (1) yüzey difüzyonu; (2) serbest moleküler bölgede bulunan, minimal molekül – molekül çarpışmaları ile molekül – duvar çarpışmalarının hakim olduğu Knudsen difüzyonu (Knudsen difüzyonu, gözenekli ortamın etkisini dikkate almaktadır); (3) moleküler – moleküler çarpışmaların hakimiyetinde olan ve konsantrasyon, sıcaklık gradyanları veya dış kuvvetlerden kaynaklanan sıradan difüzyon; ve (4) moleküler – moleküler çarpışmaların hakim olduğu basınç gradyanına doğrusal olarak bağlı

olan viskoz akış (Alkudhiri and Hilal 2018). Knudsen sayısı membran gözenekleri içindeki kütle transfer mekanizmasını belirlemek için kullanılan anahtar parametredir. Taşınan moleküllerin ortalama serbest yolunun (λ) membran gözenek boyutuna (d_p) oranı olarak tanımlanan Knudsen sayısı (Kn), membran gözenegi içinde hangi mekanizmanın aktif olduğuna dair yol göstermektedir.

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (11)$$

Kinetik gaz teorisi, moleküllerin çapı d_e olan sert küreler olduğunu ve yalnızca ikili çarpışmalarda yer aldıklarını varsaymaktadır. Moleküllerin çarpışmalar yapmak için katettiği ortalama mesafe (λ) aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmaktadır:

$$\lambda = \frac{k_b T}{\sqrt{2} \pi P_{avg} d_e^2} \quad (12)$$

k_b , T ve P_{avg} sırasıyla Boltzman sabitini, mutlak sıcaklığı ve membran gözeneklerindeki ortalama basıncı göstermektedir (Alkudhiri and Hilal 2018).

Knudsen difüzyon modeli

Su buharı moleküllerinin ortalama serbest yolu, membran gözenek boyutuna kıyasla daha büyük olduğunda, molekül – gözenek duvarı çarpışmaları, molekül – molekül çarpışmalarına kıyasla daha baskın olmaktadır. Bu matematiksel olarak $d_p < \lambda$ ($Kn > 1$) şeklinde ifade edilebilir (Alkudhiri and Hilal 2018). Ding ve arkadaşlarına göre (Ding, Ma et al. 2003) Knudsen difüzyon modeli gözenek boyutu çok küçük olduğunda gerçekleşmektedir. Tek bir gözenek için membran geçirgenliği şu şekilde hesaplanabilir (Khayet 2011, Essalhi and Khayet 2015):

$$C_{Kn} = \frac{1}{6\tau\delta} \left(\frac{2\pi}{M_w RT} \right)^{1/2} \quad (13)$$

Burada τ gözenek kıvrımlılığını, δ membran kalınlığını ve M_w ise su buharının molekül ağırlığını göstermektedir.

Sıradan difüzyon (moleküler) modeli

$Kn < 0.01$ veya $d_p > 100\lambda$ (süreklilik bölgesi) olduğunda, sıradan moleküler difüzyon modeli buhar akısının durgun bir hava filmi boyunca difüzyonunu temsil eder (membran gözeneklerinin içinde bulunan hava). Sıradan moleküler difüzyon, tek bir gözenek yoluyla membran geçirgenliğini tanımlamak için kullanılır (Khayet 2011, Essalhi and Khayet 2015):

$$C_D = \frac{\pi P_m D d_p^2}{4 R T P_{air} \tau \delta} \quad (14)$$

Eşitlikte P_{air} membran gözenegindeki hava basıncını, D difüzyon katsayısını ve P_m ise gözenek içerisindeki, hava ve su buharının kısmi basınçlarına eşit olan toplam basıncı temsil etmektedir.

Gözeneklerin içindeki durgun hava boyunca su buharının difüzitesi Phattaranawik ve arkadaşları tarafından aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmiştir (Phattaranawik, Jiratananon et al. 2003).

$$P \times D = 1.895 \times 10^{-5} T^{2.072} \quad (15)$$

Ayrıca, ikili gaz difüzyonunu tahmin etmek için yaygın bir denklem olan Fuller denklemi de kullanılabilir (Geankoplis 2003, Cussler and Cussler 2009):

$$D = 1 \times 10^{-7} \frac{T^{1.75} \left(\frac{1}{M_{wa}} + \frac{1}{M_{wb}} \right)^{\frac{1}{2}}}{P \left[(\Sigma v_a)^{\frac{1}{3}} + (\Sigma v_b)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (16)$$

Burada Σv difüzyon hacmini, T sıcaklığı ve P ise atmosfer basıncını temsil etmektedir (Alkhudhiri and Hilal 2018).

Viskoz akış modeli

Membranın gözenek boyutu, ortalama serbest yoldan büyük olduğunda ($d_p > 100\lambda$) ve hidrostatik basınç (basınç gradyanı) VMD konfigürasyonunda olduğu gibi kullanıldığında, moleküler – moleküler çarpışmalar baskın gelir. Bu durumda tek bir gözenek boyunca membran geçirgenliği viskoz akış (Poisueille akışı) ile ifade edilebilir (Khayet 2011, Essalhi and Khayet 2015):

$$C_v = \frac{\pi P_{avg} d_p^4}{27 \mu_i R T \tau \delta} \quad (17)$$

Eşitlikte verilen μ_i , i türünün viskozitesini ve P_{avg} gözenekteki ortalama basıncı göstermektedir.

Birleştirilmiş model

Birleştirilmiş kütle transfer mekanizmaları Knudsen sayısı geçiş bölgesinde yer aldığı, $0.01 < k_n < 1$ (yani $\lambda < d_p < 100\lambda$), dikkate alınır. Membran gözeneklerinde hava bulunması ve transmembran hidrostatik basıncının bulunmaması durumunda, su buharı molekülleri birbirleri ile çarpışır ve aynı zamanda hava filmi boyunca difüzlenir. Sonuç olarak tek bir gözenek boyunca membran geçirgenliği Knudsen ve sıradan difüzyon mekanizmalarının ikisi ile birlikte açıklanır (Khayet 2011, Essalhi and Khayet 2015, Alkhudhiri and Hilal 2018):

$$C_{Kn/D} = \frac{\pi}{RT} \frac{1}{\tau \delta} \left[\left(\frac{2}{3} \left(\frac{RT}{\pi M_w} \right)^{\frac{1}{2}} d_p^3 \right)^{-1} + \left(\frac{1}{4} \frac{PD}{P_a} d_p^2 \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (18)$$

Yine de besleme çözeltisinin havasının giderilmesi ve süzüntü tarafına sürekli vakum uygulanması ile (VMD konfigürasyonunda olduğu gibi) membran gözeneklerindeki hava giderildiğinde, sıradan moleküler difüzyon direnci ihmal edilerek moleküler – moleküler çarpışmalar ile moleküler – duvar çarpışmaları dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak bu durumda tek bir gözenek için membran geçirgenliği Knudsen ve viskoz akış modelleri ile açıklanır (Khayet 2011, Essalhi and Khayet 2015, Alkhudhiri and Hilal 2018):

$$C_{Kn/v} = \frac{\pi}{RT\delta\tau} \left[\frac{2}{3} \left(\frac{RT}{\pi M_{w_i}} \right)^{\frac{1}{2}} d_p^3 + \frac{P_{avg}}{2^7 \mu_i} d_p^4 \right] \quad (19)$$

Membran geçirgenliği hesaplandığında, MD için süzüntü akısı hesaplanabilir. Kütle akısı (J), MD proseslerinde membran boyunca mevcut olan buhar basınç farkı ile doğru orantılıdır ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilir:

$$J = C_m [P_f - P_p] \quad (20)$$

Eşitlikte C_m membran katsayısı, P_f membranın besleme tarafının yüzeyindeki buhar basıncı ve P_p ise membranın süzüntü tarafındaki yüzeyinin buhar basıncını göstermektedir. Buhar basınç değerleri Antoine eşitliği kullanılarak bulunabilmektedir (Drioli, Calabro et al. 1986, Banat and Simandl 1994). Eşitlik 20, ayırma işlemi saf su veya çok seyreltik bir çözelti kullanılarak 10 dereceye eşit veya daha düşük bir sıcaklık farkı için gerçekleştirildiğinde aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir (Garcia-Payo, Izquierdo-Gil et al. 2000, Hsu, Cheng et al. 2002):

$$J = C_m \frac{dP}{dT} (T_{f,m} - T_{p,m}) \quad (21)$$

Buhar basıncı ve sıcaklık ilişkisi Clausius-Clapeyron denklemi ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dP}{dT} = \left[\frac{\Delta H_v}{RT^2} \right] P^*(T) \quad (22)$$

Bununla birlikte Schofield ve arkadaşları (Schofield, Fane et al. 1987) Eşitlik 21'i daha konsantrasyon çözeltilere Eşitlik 23'te sunulan denklem ile adapte etmişlerdir:

$$J = C_m \frac{dP}{dT} [(T_{f,m} - T_{p,m}) - \Delta T_{th}] (1 - x_m) \quad (23)$$

Burada ΔT_{th} ile gösterilen değer eşik sıcaklığıdır ve aşağıdaki eşitlikten bulunur (Alkhudhiri and Hilal 2018):

$$\Delta T_{th} = \frac{RT^2}{M_w \Delta H_v} \frac{x_{f,m} - x_{p,m}}{1 - x_m} \quad (24)$$

Eşitlikteki $x_{f,m}$, $x_{p,m}$ ve x_m sırasıyla membranın besleme yüzeyi tarafında, membranın süzüntü yüzeyi tarafında ve membranın içinde çözünmüş olan türlerin mol fraksiyonlarını, R evrensel gaz sabitini ve ΔH_v ise buharlaşma gizli ısını temsil etmektedir.

Martinez ve Rodriguez-Maroto (Martínez and Rodríguez-Maroto 2007) ve Godino (Godino, Peña et al. 1996) ile arkadaşları besleme ve süzüntü tarafındaki su aktivitesini dikkate alarak konsantrasyonun ve sıcaklığın buhar basınçları üzerindeki etkisini aşağıdaki eşitliği kullanarak hesaplamışlardır:

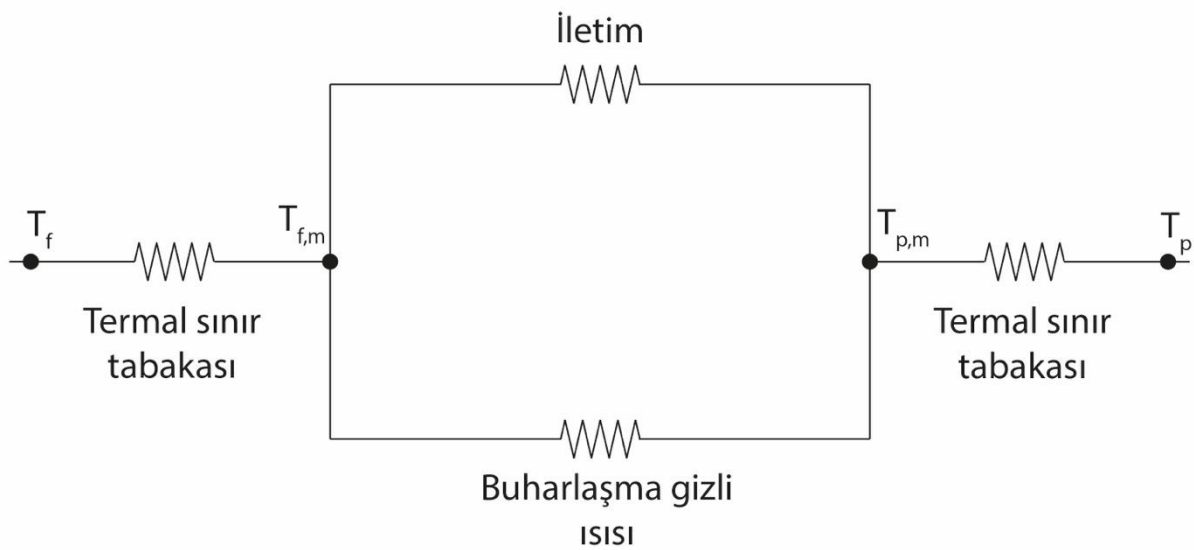
$$P(T, x) = P^*(T) a_w(T, x) \quad (25)$$

Burada $a_w(T, x)$ sıcaklık ve konsantrasyonun fonksiyonu olan su aktivitesi iken, $P^*(T)$ verilen sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncıdır. Buhar basıncını hesaplamak için Raoult yasası kullanılmaktadır (Calabro, Jiao et al. 1994, Banat and Simandl 1999):

$$P(T, x) = P^*(T)(1 - x) \quad (26)$$

Isı transferi

İzotermal olmayan bir proses olan MD sistemlerinde ısı transferi, gizli ısı ve iletimle olmak üzere 2 ana mekanizma üzerinden gerçekleşir. MD’de meydana gelen ısı transferi, Şekil 12’de gösterildiği gibi 3 bölgeye ayrılabilir (Schofield, Fane et al. 1987, Martinez-Diez and Vázquez-González 1998, Hsu, Cheng et al. 2002, Curcio and Drioli 2005, Termpiyakul, Jiraratananon et al. 2005, Martínez and Rodríguez-Maroto 2007, Alkhudhiri and Hilal 2018).



Şekil 12. MD sistemindeki ısı transfer dirençleri

Besleme sınır tabakasında konveksiyon ile gerçekleşen ısı transferi Eşitlik 27 kullanılarak hesaplanabilir:

$$Q_f = h_f(T_f - T_{f,m}) \quad (27)$$

Membran boyunca iletimle ve buharın hareketi ile (buharlaşma gizli ısısı) gerçekleşen ısı transferleri ise Eşitlik 28 ve Eşitlik 29 kullanılarak hesaplanır. Kütle transferinin ısı transferi üzerindeki etkisi ihmal edilebilir (Fane, Schofield et al. 1987, Gryta and Tomaszewska 1998, Martínez-Díez and Vazquez-Gonzalez 1999, Phattaranawik and Jiraratananon 2001, El-Bourawi, Ding et al. 2006, Qtaishat, Matsuura et al. 2008, Alkhudhiri and Hilal 2018).

$$Q_m = \frac{k_m}{\delta}(T_{f,m} - T_{p,m}) + J\Delta H_v \quad (28)$$

$$Q_m = h_m(T_{f,m} - T_{p,m}) + J\Delta H_v \quad (29)$$

Eşitlik 29'daki h_m ifadesi membranın ısı transfer katsayısını göstermektedir. Bu değer saf su ya da çok seyreltik çözeltiler için, membran yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının 10 ya da daha az olduğu durumlarda, Eşitlik 21'in Eşitlik 28'de yerine yazılması ile yeniden hesaplanabilir (Fane, Schofield et al. 1987, Schofield, Fane et al. 1987, Calabro, Jiao et al. 1994):

$$Q_m = \frac{k_m}{\delta}(T_{f,m} - T_{p,m}) + \left[C_m \frac{dP}{dT}(T_{f,m} - T_{p,m}) \right] \Delta H_v \quad (30)$$

$$Q_m = \left[\frac{k_m}{\delta} + \left(C_m \frac{dP}{dT} \right) \Delta H_v \right] (T_{f,m} - T_{p,m}) \quad (31)$$

$$Q_m = h_m(T_{f,m} - T_{p,m}) \quad (32)$$

Süzüntü tarafında konveksiyonla ısı transferi süzüntü sınır tabakasında gerçekleşir:

$$Q_p = h_p(T_{p,m} - T_p) \quad (33)$$

Kararlı halde membran boyunca bütün ısı transfer akısı aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanmaktadır:

$$Q = Q_f = Q_m = Q_p \quad (34)$$

$$h_f(T_f - T_{f,m}) = \frac{k_m}{\delta}(T_{f,m} - T_{p,m}) + J\Delta H_v = h_p(T_{p,m} - T_p) \quad (35)$$

$$Q = U(T_f - T_p) \quad (36)$$

Burada U tüm ısı transfer katsayısını ifade etmektedir (Alkhudhiri and Hilal 2018).

Yüksek sıcaklıklardaki çalışma koşullarında ve desteksiz ince membranlarda iletim ile olan ısı kaybı ihmal edilebilmektedir (Fane, Schofield et al. 1987, Phattaranawik, Jiraratananon

et al. 2003, Alkhudhiri and Hilal 2018). HBMD gibi hava boşluğu bulunan konfigürasyonlar haricinde ise konveksiyonla olan ısı transferi MD proseslerinde genellikle ihmal edilmektedir (Curcio and Drioli 2005).

Membranın iki tarafında yüzey sıcaklıkları deneysel olarak ölçülemediğinden ve doğrudan hesaplanamadığından dolayı bu sıcaklıkları yaklaşık olarak tahmin edebilmek için matematiksel model geliştirilmiştir (Termpiyakul, Jiraratananon et al. 2005):

$$T_{f,m} = T_f - \frac{J\Delta H_v + \frac{k_m(T_{f,m} - T_{p,m})}{\delta_m}}{h_f} \quad (37)$$

$$T_{p,m} = T_p - \frac{J\Delta H_v + \frac{k_m(T_{f,m} - T_{p,m})}{\delta_m}}{h_p} \quad (38)$$

H_v değeri ortalama membran sıcaklığı için alınmalıdır. Bununla birlikte logaritmik ortalama membran sıcaklığı için alanlar da mevcuttur (Phattaranawik, Jiraratananon et al. 2003).

Sıcaklık, Konsantrasyon ve Buhar Basınç Polarizasyonu

Matematiksel hesaplamalarla MD süzüntü akısını tahmin etmek kolay görünmektedir. Bunun yanında kısmi buhar basınç farkı membranın iki tarafındaki yüzey sıcaklıklarına ve konsantrasyonlarına bağlıdır. Membranda eş zamanlı olarak ısı ve kütle transferi meydana geldiği için membran yüzeyindeki sıcaklık ve konsantrasyon, yığın çözeltisinin sıcaklık ve konsantrasyonundan farklıdır. Bu fenomenlere sıcaklık polarizasyonu ve konsantrasyon polarizasyonu denir ve MD'nin etkinliğini azaltan önemli bir problemdir. Besleme çözeltisi tuz ya da uçucu olmayan çözünenler yerine uçucu çözünenler içeriyorsa, bu uçucu çözünenlerin konsantrasyonu yığın fazlarına kıyasla membranın besleme tarafındaki yüzeyinde daha düşük, süzüntü tarafındaki yüzeyinde ise daha yüksektir (Essalhi and Khayet 2015).

Sıcaklık polarizasyonu

Sıcaklık polarizasyon katsayısı, membranın besleme ve süzüntü taraflarındaki yüzey sıcaklık farkının yığın fazlardaki sıcaklık farkına oranı olarak tanımlanır ve Eşitlik 39 yardımı ile hesaplanır (Khayet and Matsuura 2011):

$$SPK = \frac{(T_{m,f} - T_{m,p})}{(T_{b,f} - T_{b,p})} 100 \quad (39)$$

İdeal bir MD modülünün sıcaklık polarizasyon katsayısı %100 olmalıdır. Fakat sınır tabakaların varlığı nedeniyle tüm MD modülleri daha düşük SPK değerlerine sahiptir. Sıcaklık polarizasyon fenomeni, kütle transfer itici gücünü, dolayısıyla MD işleminin su üretim oranını

azaltır. Sıcaklık polarizasyon katsayısı genellikle sınır tabakası dirençlerinin toplam ısı transfer direnci üzerindeki büyüklüğünü ölçmek için kullanılır (Khayet 2011). Diğer MD konfigürasyonlarına kıyasla SGMD konfigürasyonu çok daha düşük sıcaklık polarizasyon katsayılarına sahiptir (<%44). Bu durum süzüntü tarafındaki gaz sınır tabakasının baskın etkisine atfedilir ve kütle aktarımının ağırlıklı olarak gaz sınır tabakası yoluyla ısı transferi tarafından kontrol edildiğini gösterir. Bunun nedeni sıvı fazdaki ısı transfer katsayısının gaz fazdaki ısı transfer katsayısına kıyasla çok büyük olmasıdır (Essalhi and Khayet 2015). Membran modüllerinin çözelti içeren kanallarında ayırıcılar ve türbülans hızlandırıcılar kullanılarak sıcaklık polarizasyon katsayılarını artırmak hedeflenmektedir. Böylelikle sıcaklık polarizasyon katsayıları önemli ölçüde artarak %100'e varan değerlere yaklaşabilmektedir (Phattaranawik, Jiratananon et al. 2001, Yang, Yu et al. 2012).

Konsantrasyon polarizasyonu

Su buharı transferi nedeniyle, membranın besleme tarafının yüzeyindeki tuz konsantrasyonu ($C_{m,f}$), yığın besleme çözeltisinininkinden ($C_{b,f}$) daha büyük olur. Membran yüzeyindeki sıcaklığa benzer şekilde, konsantrasyon da membran yüzeyinde doğrudan ölçülemez. Bu nedenle membran yüzeyindeki konsantrasyon bazı hesaplamalara ve yaklaşık değerlere dayalı olarak elde edilir. Sıradan difüzyonla ilgili olarak girdap ve termal difüzyonları ihmal eden Nernst film modeli, $C_{m,f}$ ve $C_{b,f}$ konsantrasyonlarını ilişkilendirmek için kullanılır (Schofield, Fane et al. 1990, Lawson and Lloyd 1996, Banat and Simandl 1998, Khayet 2011, Khayet and Matsuura 2011, Essalhi and Khayet 2015):

$$c_{m,f} = c_{b,f} \exp \left(\frac{J_w}{k_{n,s} \cdot \rho_w} \right) \quad (40)$$

Eşitlikteki $k_{n,s}$ membranın besleme tarafındaki konsantrasyon sınır tabakası boyunca yayılan kütle transferi için çözünen kütle transfer katsayısıdır. Bu çözünen kütle transfer katsayısı Eşitlik 41'de verilen Sherwood sayısı kullanılarak tahmin edilebilir:

$$Sh = \frac{k_{n,s} d_e}{D} = 1.86 (Re Sc d_e / L)^{1/3} \quad (41)$$

Buradaki Sc , boyutsuz Schmidt sayısıdır (Lawson and Lloyd 1997, Khayet 2011).

Konsantrasyon polarizasyon katsayısı (β_c) şu şekilde tanımlanır:

$$\beta_c = \frac{c_{m,f}}{c_{b,f}} \quad (42)$$

Tuzlar gibi uçucu olmayan çözünen maddeler dikkate alındığında, konsantrasyon polarizasyon etkilerinin, sıcaklık polarizasyon etkisi ile karşılaştırıldığında önemsiz olduğu

bulunmuştur (Schofield, Fane et al. 1990, Lawson and Lloyd 1996, Laganà, Barbieri et al. 2000, Khayet, Godino et al. 2005, Essalhi and Khayet 2015).

Buhar basınç polarizasyonu

Buhar basıncı sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olduğundan, konsantrasyon polarizasyonu ile sıcaklık polarizasyonu MD proseslerinin yürütücü kuvveti olan buhar basınç farkını azaltmaktadırlar. Bu nedenle her iki polarizasyon fenomeni birleştirilerek, tek bir fenomene indirgenebilir. Bu da kütle transferine katkıda bulunan harici olarak uygulanan itici gücün kesri olarak tanımlanır (Martínez-Díez and Vazquez-Gonzalez 1999, Khayet 2011, Essalhi and Khayet 2013, Essalhi and Khayet 2015):

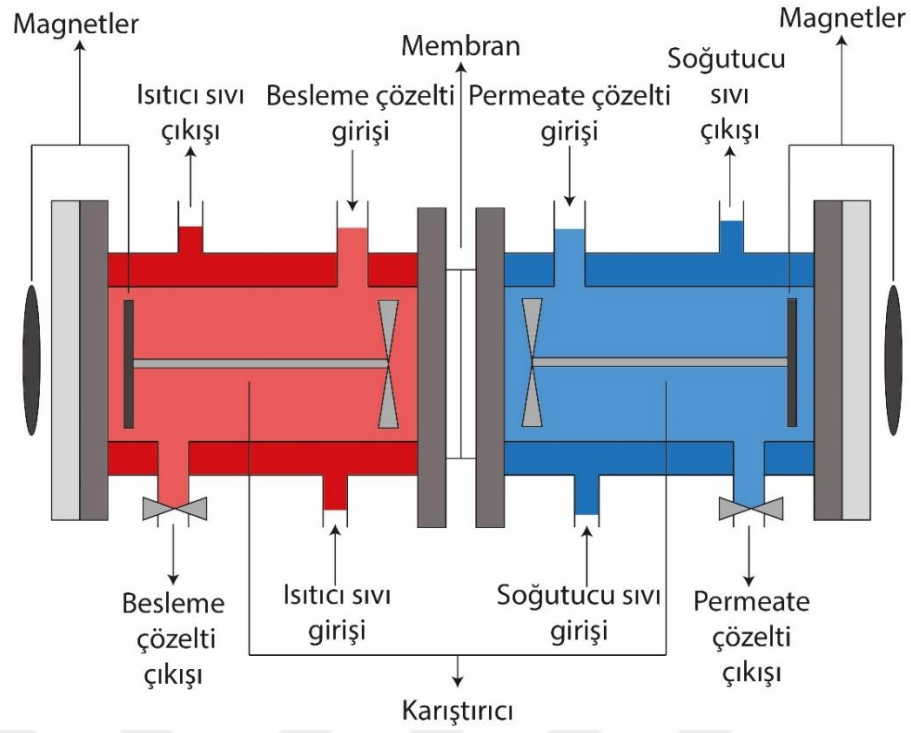
$$\psi = \frac{\Delta P_{w,m}}{\Delta P_{w,b}} 100 = \frac{p_{m,f} - p_{w,p}^0}{p_{b,f} - p_{w,p}^0} 100 \quad (43)$$

Eşitlikte $\Delta P_{w,b}$ ile harici olarak uygulanan yığın itici gücü (yığın su buharı basınç farkı), $\Delta P_{w,m}$ ile ise membranın besleme ve süzöntü taraflarının yüzeylerindeki buhar basınç farkı ifade edilmiştir.

Genel olarak polarizasyon katsayıları, büyük ölçüde membran modülü içindeki akışkan dinamiğine, membran özelliklerine, sıcaklığa ve sulu besleme çözeltisinin türüne bağlıdır. Büyük gözenek boyutuna sahip membranlar için yüksek sıcaklıklarda ve düşük sirkülasyon akış hızlarında daha düşük buhar basınç polarizasyon katsayıları elde edilmiştir (Khayet and Matsuura 2004, Khayet and Matsuura 2011).

MD Konfigürasyonunda Kullanılan Modüller

Membran modülleri, MD proseslerinin çalışma parametrelerini kontrol eden en önemli parçalardan biridir. Şimdiye kadar bütün MD konfigürasyonları için farklı tiplerde MD modülleri üretilmiştir. Bu modüller içerisinde laboratuvar ölçekli olanların çoğu ya Lewis test hücrelerinde ya da sirkülasyon pompaları aracılığıyla teğetsel akışlar altında çalışan plaka ve çerçeve modüllerde düz levha membranlar ile kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Her iki sistemde de düz levha membranların kolayca yeniden yerleştirilebilir, değiştirilebilir, incelenebilir veya temizlenebilir olması bu modüllerin laboratuvarlarda tercih edilme nedenidir. Bu özellikleri sayesinde birçok farklı tipte membranın hızlıca denenebilmesine imkân tanımaktadırlar. Bu modüllerden Lewis test hücresi isminden de anlaşılabilceği üzere yalnızca laboratuvar ölçekli çalışmalarda kullanılmaktadır. Şekil 13'te de görülebileceği gibi besleme ve süzöntü çözeltileri hücre içinde manyetik karıştırıcılar yardımıyla karıştırılır. Genellikle DTMD konfigürasyonu için kullanılmaktadır (Li, Fane et al. 2011).



Şekil 13. Lewis hücresinin şematik gösterimi

Laboratuvarların aksine endüstride ise boru şeklindeki (tübüler) membranlar tercih edilmektedir. Her ne kadar membran modülün ayrılmaz bir parçası olup, kolayca değiştirilemese de ticari açıdan bakıldığında tübüler membran modülleri, düz levha modüllerden daha çekicidir. Desteğe ihtiyaç duymamalarından dolayı düz levha membran modüllerine kıyasla daha düşük sınır tabakası dirençlerine ve çok daha yüksek bir membran yüzey alanı/modül hacim oranına sahiptirler. Bu özellikleri tübüler membranları endüstri için düz levha membranlara kıyasla daha cazip kılmaktadır (Lawson and Lloyd 1997).

MD proseslerinde elde edilen süzüntü akışı, membran özelliklerinin yanı sıra MD konfigürasyonundan, çalışma koşullarından ve modül tasarımından da önemli ölçüde etkilenir. MD proseslerinde kullanılacak iyi bir modül şu özelliklere sahip olmalıdır (Essalhi and Khayet 2015):

- Optimize edilmiş bir boyut ve yüksek bir membran modülü performansı (yüksek geçirgenlik ve yüksek ayırma faktörü) ile yüksek bir paketleme yoğunluğu (yüksek membran yüzey alanı) sergilemelidir,
- Kimyasallara, basınçlara ve sıcaklıklara karşı yüksek dirençli (yüksek termal kararlılıkta) muhafazaya sahip olmalıdır,
- Membran reçineler içinde, çatlaksız ve iyi bir yapışma ile düzgün bir şekilde paketlenmiş olmalıdır,

- Membranın ıslanması durumunda kurumasına, kolaylıkla kontrol edilebilmesine ve oluşan kusurların giderilmesine izin vermelidir,
- Isı ve kütle transfer katsayılarını artırmak için bölmeler, ayırıcılar ve/veya türbülanslı hızlandırıcılar dâhil olmak üzere membrana teğet olarak veya çapraz akış modunda yüksek besleme ve süzüntü akış hızlarına izin vermelidir, hem sıcaklık polarizasyonunun hem de konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini azaltmalıdır ve ısı verimi artırmalıdır,
- Çözeltiler ile membran yüzeyi arasında yüksek kütle ve ısı transfer hızları sağlamalıdır,
- Membran gözeneklerinin ıslanmasına neden olabilecek aşırı yüksek transmembran hidrostatik basınçlarını önlemek için membran modülü uzunluğu boyunca yüksek basınç düşüşlerine izin vermemelidir,
- Tüm membran modülü boyunca uniform akışları garanti etmeli, ölü köşe veya kanal oluşumuna müsaade etmemelidir,
- Çevreye gerçekleşen ısı kaybını en düşük seviyede tutmalı ve iyi bir ısı geri kazanım sistemine sahip olmalıdır,
- Erozyon problemine maruz kalmamak için plastik vb. malzemelerden yapılmış olmalıdır,
- Gerekli durumlarda membranın bükülmesini veya yırtılmasını önleyecek kadar güçlü bir membran desteği içermelidir,
- Mümkün olduğunca düşük seviyede kirlenmeye neden olacak, kolaylıkla temizlik yapılabilmesini sağlayacak ve membran değişiminin rahat yapılabilmesine imkân tanıyacak bir tasarıma sahip olmalıdır.

MD modülleri levha ve çerçeve, spiral sargı ve kapiler olmak üzere 3 ana sınıfa ayrılabilir (García-Fernández, Khayet et al. 2015, Kebria and Rahimpour 2020):

- **Levha ve çerçeve tipi membran modülleri:** Bütün MD modülleri içinde en basit olanıdır. Membran ve ayırıcılar (spacerlar), iki plaka (örneğin düz levha) arasında katmanlanmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi bu modüllerin temizliği ve membran değiştirilmesi nispeten kolay olduğundan dolayı özellikle laboratuvar ölçeğinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Besleme çözeltisinin akış yönüne göre farklı modül tasarımları mevcuttur (teğet veya radyal). Desalinasyon ve su arıtımı işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadırlar (Alkhudhiri, Darwish et al. 2012, García-Fernández, Khayet et al. 2015, Kebria and Rahimpour 2020, Abid, Wahab et al. 2023).

- **Spiral sargılı membran modülleri:** Düz levha membranlar ve destekler, delikli bir merkezi boru etrafına spiral olarak monte edilmiştir. Sıvı çözelti membran yüzeyine teğet olarak akar. Yüksek paketlenme yoğunlukları nedeniyle ticari MD sistemleri için en uygun modüller olarak kabul edilirler (García-Fernández, Khayet et al. 2015). Besleme, membran yüzeyi boyunca eksenel bir yönde hareket ederken, süzüntü merkeze radyal olarak akar ve toplama tüpünden çıkar. Mikrofiltrasyon sistemlerinde akış için iki olasılık vardır, bunlar çapraz akış ve ölü sonlu (çıkamaz) akıştır. MD sistemlerinde ise bu akış türlerinden çapraz akış kullanılır. Bu akış türünde membrana teğet olarak pompalanan besleme sirküle edilirken, süzüntü membrandan geçer (Alkhubhri, Darwish et al. 2012). Membranların değiştirilmesi ve temizlenmesinde yaşanan zorluklar bu modüllerin dezavantajı olarak görülmektedir (Abid, Wahab et al. 2023).

- **Kapiler, tübüler ve hollow fiber membran modülleri:** Bazı araştırmacılar bu üç tip modül türünü kapiler modüller başlığı altında incelerken (García-Fernández, Khayet et al. 2015, Kebria and Rahimpour 2020), bazı araştırmacılar ise tübüler ve hollow fiber modülleri ayrı ayrı başlıklar altında incelemektedir (Alkhubhri, Darwish et al. 2012, Abid, Wahab et al. 2023). Kapiler, tübüler ve hollow fiber membranlar paketlenme yoğunluklarını etkileyen iç ve dış çaplarına göre sınıflandırılır. Çapı 5 ila 25 mm arasında değişen membranlar, tübüler membranlar olarak sınıflandırılırken, 1 – 3 mm aralığındaki membranlar kapiler, 1 mm'nin altında çapa sahip olan membranlar ise hollow fiber membranlar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu membranlar tipik olarak kabuk ve boru modüllerinde toplanır ve demetlenir. Endüstriyel/ticari açıdan bakıldığında, hollow fiber membranlar kullanıldığında elde edilen yüksek paketlenme yoğunluğu ($500 - 9000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) nedeniyle bu tip modüller cazip görünmektedir. Fakat membran çapı azaldıkça, kirlenme eğilimi artış göstermektedir. Bu da hollow fiber membranların ana dezavantajı olarak görülmektedir (García-Fernández, Khayet et al. 2015, Kebria and Rahimpour 2020). Hollow fiber membranlarda iki farklı türde akış gerçekleşmektedir. Bunlar besleme çözeltisinin membranın içinden aktığı ve süzüntünün hollow fiberinin dışında toplandığı (iç – dış) akış ile besleme çözeltisinin hollow fiberlerin dışından aktığı ve süzüntünün hollow fiber içerisinde toplandığı (dış – iç) akıştır. İç ve dış akış, membranın hidrofobik yapısı dolayısıyla birbirine karışmamaktadır. Kabuk ve boru modüllerinde, besleme çözeltisinin membran gözeneklerine nüfuz etmesi durumunda bütün modül değiştirilmelidir (Alkhubhri, Darwish et al. 2012, Abid, Wahab et al. 2023). Tübüler membran modüllerinde ise tüp şeklindeki membran iki silindirik hazne (sıcak ve soğuk) arasına yerleştirilir. MD işlemlerinde tübüler seramik membranlar DTMD, HBMD ve VMD olmak üzere 3 farklı konfigürasyonda kullanılmış ve tuzlu su arıtılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda %99'un üzerinde tuz uzaklaştırma oranı elde edilmiştir (Cernea, Struzyńska et al. 2009,

Alkhudhiri, Darwish et al. 2012). Tübüler modüller kirlenmeye karşı düşük hassasiyete, iyi bir temas alanına ve bakım kolaylığına sahip olmasına karşın, düşük paket yoğunluğu ve yüksek işletme maliyetleri nedeniyle düz levha membran modülleri ile hollow fiber membran modülleri kadar ilgi çekmemişlerdir (Abid, Wahab et al. 2023).

MD Proseslerinde Kullanılan Membran Materyalleri

Ticari olarak MD prosesleri için temin edilebilen membranlar aslında MF veya diğer prosesler için geliştirilmiştir. Bu membranlar hidrofobik ve mikro gözenekli yapıya sahip olduklarından dolayı MD için de uygundur (Eykens, De Sitter et al. 2017).

MD prosesinde kullanılan membranların gözenekli ve hidrofobik olması, ıslanmaması ve yüksek sıcaklıklarda gerekli termal kararlılığı sergilemesi gerekmektedir. Bu nedenle, MD membranlarının üretiminde kullanılacak olan polimerik malzemeler, hidrofobik yapıya ve ısı kaybını önlemek için düşük termal iletkenliğe sahip olmalıdırlar. MD proseslerine yönelik membran üretimi için kullanılan malzemeler iki genel kategoriye ayrılabilir. Bunlar polimerik materyaller ve inorganik materyallerdir. Polimerik malzemeler, sınırlı kimyasal dirence ve termal kararlılığa sahip oldukları için çok yüksek sıcaklıklarda ve zorlu kimyasal koşullarda kullanılacak membranların üretimi için tercih edilmezler. Bu gibi durumlarda polimerik malzemelere göre daha yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip olan inorganik materyaller tercih edilmektedir. İnorganik materyaller arasında dört tip mineral; metaller, zeolitler, karbonlar ve seramikler membran üretimi için kullanılmaktadır. Bu mineraller arasında seramikler, özellikle MD proseslerine yönelik membran hazırlama çalışmalarının ana ve en önemli grubudur. Seramik membranların polimerik membranlara göre daha yüksek mekanik dayanıma, termal ve kimyasal kararlılığa, kimyasal inertliğe, şişme davranışına, korozyon ortamlara karşı yüksek dirence, uzun ömre ve temizleme kolaylığına sahip olma gibi avantajları vardır. Fakat seramik membranlarda kullanılan malzemeler, yüzeyde bulunan hidroksil gruplarından dolayı doğaları gereği hidrofiliktirler ve su molekülleri ile kolayca bağlanabilirler. Yine de seramik malzemelerin hidrofilik özelliklerini hidrofobik olarak değiştirmek mümkündür. Günümüzde bu değişiklikler büyük önem taşımaktadırlar ve hidrofobik moleküllerin yüzey üzerine aşılınmasıyla gerçekleştirilmektedirler (Zare and Kargari 2018). Sahip oldukları hidrofilik yüzeyin yanı sıra seramik membranlar yüksek termal iletkenlikleri nedeniyle membran matrisinden çok fazla ısı kaybetmektedir. Ayrıca, seramikler genellikle daha pahalıdır, MD proseslerinde ise genellikle nispeten ucuz membranlar tercih edilmektedir. Bu nedenlerden ötürü seramik membranlar MD proseslerinde çok sık kullanılmamaktadırlar (Eykens, De Sitter et al. 2017).

Daha önce bahsedildiği gibi, MD membranları, ıslanmaya karşı dirençli, yani düşük yüzey enerjisine sahip malzemelerden üretilmelidirler. Son yıllarda hidrofobik malzemeler arasında floropolimerler, yüksek termal stabiliteleri, düşük yüzey gerilimleri ve iyi kimyasal dirençleri nedeniyle büyük oranda ilgi görmüştür (Alessandro, Macedonio et al. 2023). MD membranlarını hazırlamak için kullanılan önemli bir floropolimer Poli(Viniliden Florür)'dür (PVDF). Poliviniliden florür, viniliden diflorürün polimerizasyonu ile üretilen, oldukça düşük reaktiviteye sahip bir termoplastik floropolimerdir. Hidrojen ve flor atomları arasındaki farklı elektronegatiflik nedeniyle, bütün polimer polardır. Bu nedenle N-metil-2-pirolidon (NMP), N, N-dimetilasetamid (DMAC) ve benzeri yaygın organik çözücülerde çözünmektedir. Bu da PVDF'nin PP ve PTFE gibi MD proseslerinde sıklıkla kullanılan diğer polimerlere kıyasla üstün bir işlenebilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. PVDF membranları, ilerleyen kısımlarda detaylı bir şekilde açıklanacak olan solvent kaynaklı olmayan faz ayırma (NIPS) tekniği ile hazırlanabilirken, membran özellikleri de hazırlama koşulları değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Yapısal benzerlikleri nedeniyle PVDF, PTFE ile birçok olumlu fiziksel ve mekanik özelliği paylaşmaktadır. İyi bir kimyasal ve termal stabilitenin yanı sıra MD işlemleri sırasında membranlardan iletim ile gerçekleşen ısı kaybını azaltan düşük bir termal iletkenliğe de sahiptir. Tüm bu sebeplerden ötürü PVDF, MD membranlarının üretimi için en fazla tercih edilen malzemedir (Zuo 2019).

MD membran üretimi için yaygın olarak kullanılan diğer bir polimer ise daha çok Teflon ticari adıyla bilinen Politetrafloroetilendir (PTFE). Termoplastik bir polimerdir ve her karbon atomu için iki flor atomuna sahip karbon zincirlerinden oluşur. PTFE'nin yüksek kimyasal kararlılık, yüksek termal direnç ve yüksek hidrofobisite gibi en önemli özellikleri güçlü C-C ve C-F bağlarından ve karbon omurgasından kaynaklanmaktadır. Elektriksel olarak inert olduğu için hacim ve yüzey direnci yüksektir. Oda sıcaklığında yaygın çözücülerde çözünmez. PTFE %92 – %98 arası bir kristallliğe sahiptir, yani oldukça kristallidir ve kristalitlerin erime noktası oldukça yüksektir (342 °C). Dolayısıyla PTFE'nin işlenmesi oldukça zordur. Ayrıca membran sentezi için yaygın olarak kullanılan tekniklerden, fazı ters çevirme ya da eriyik eğirme teknikleri PTFE için kullanılamaz. Bunun yerine gözenekli yapının kontrolünü zorlaştıran karmaşık ekstrüzyon, haddeleme, germe ve sinterleme yöntemleri kullanılarak PTFE membranları hazırlanmaktadır (Alessandro, Macedonio et al. 2023).

Polipropilen (PP) zincirdeki her ikinci karbon atomuna bağlı bir metil grubu ile alifatik omurgadan oluşan bir tür termoplastik polimerdir. İzotaktik PP'deki hidrofobik metil grupları tarafından C-C bağlarının korunması iyi kimyasal ve termal stabiliteye sahip olmasını sağlamaktadır. Farklı besleme çözeltilerinin zorluğu ve karmaşıklığı göz önüne alındığında,

MD membranlarında kimyasal kararlılığın önemli bir rol oynadığı görülmektedir. PP'de polar grupların olmayışı, sulu ortamlarda iyi bir stabiliteye sahip olmasına katkıda bulunmaktadır. MD membranları 50 – 80 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından termal stabilite de önemli bir faktördür. PP, MD çalışma sıcaklıklarından çok daha yüksek olan 160 – 166 °C'lik bir erime noktasına sahiptir. Ek olarak, erime noktası sıcaklığının orta derecede olması, ilerleyen bölümlerde açıklanacak olan, termal olarak indüklenen faz ayırma yöntemiyle PP membranların hazırlanabilmesi için iyi bir işlenebilirlik sunmaktadır (Zuo 2019).

PP, PVDF ve PTFE homopolimerlerine ek olarak, bu polimerlerin kopolimerlerinden de geliştirilmiş hidrofobiklik ve dayanıklılığa sahip MD membranları yapılabilmektedir (Wang and Chung 2015). Son dönemlerde poli(viniliden florür-ko-tetrafloroetilen) (P(VDF-co-TFE)), poli(viniliden florür-ko-klorotrifloroetilen) (P(VDFco-CTFE)), poli(tetrafloroetilen-ko-hekzafloropropilen) (FEP), poli(etilen klorotrifloroetilen) (ECTFE), poli(viniliden florür-ko-hekzafloropropilen) (PVDF-HFP), Hyflon® AD, Teflon® AF, and Cytop® gibi floro-kopolimerler MD proseslerine yönelik membran hazırlama çalışmalarında kullanılmaya başlanmıştır. PVDF-HFP'nin hidrofobisitesi, kopolimerin flor içeriğini artıran hekzafloropropilen (HFP) grubu nedeniyle PVDF'den daha yüksektir. PTFE'den farklı olarak, P(VDF-co-TFE) yaygın çözücülerde çözünür, bu nedenle fazı ters çevirme yöntemini kullanarak membran hazırlamaya imkân tanımaktadır. Tetrafloroetilenin (TFE) HFP ile rastgele bir kopolimeri olan ECTFE ve FEP ise PTFE'den daha kolay işlenebildiği için tercih edilmektedir. Ayrıca ECTFE, PTFE'den daha hidrofobiktir ve PVDF'den daha üstün kimyasal ve termal kararlılık sergilemektedir (García-Fernández, Khayet et al. 2015).

MD membranlarının üretiminde kullanılan bir diğer polimer ise polietilen (PE)'dir. Doğası gereği hidrofobik olan PE, MD membranlarının temel gereksinimlerini karşılamaktadır. PVDF ve PP polimerlerine benzer şekilde $28 - 33 \times 10^{-3}$ N/m gibi düşük bir yüzey enerjisine sahiptir. Bunun yanı sıra PE iyi bir kimyasal kararlılığa ve düşük termal iletkenliğe sahiptir. MD için PE membranların kullanıldığı çalışma sayısı sınırlıdır (Zuo, Bonyadi et al. 2016). Li ve arkadaşları (Li, Xu et al. 2003) desalinasyon için DTMD'de eriyik ekstrüzyon/soğuk germe yöntemleri kullanılarak yapılmış mikro gözenekli PP ve PE hollow fiber membranlar kullanmışlardır. Çalışmalarında PE membranların PP membranlara göre daha fazla damıtılmış su geçirgenliği olduğu sonucuna varmışlardır. MD proseslerine yönelik gerçekleştirilen PE membran çalışmaları kısıtlı olsa da ticari olarak temin edilebilen PE membranların kullanımının, MD teknolojisinin ticarileşme sürecini de hızlandırabileceği düşünülmektedir (Zuo, Bonyadi et al. 2016).

Polisülfon (PSf), polietersülfon (PES) ve polieterimid (PEI) gibi diğer malzemeler de MD membranlarının üretiminde yüzey modifikasyonu ile birlikte temel polimer olarak kullanılmaktadır. PSf'nin çok fazla uygulaması bulunmamaktadır. Termal iletkenliği yaklaşık $0,26 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'dir ve hidrofobikliği PVDF'den daha düşük olduğu için hidrofobikliği artırmak için florlu yüzey değiştirici makromoleküller aracılığıyla modifiye edilerek kullanılmaktadır. NMP, DMF, tetrahidrofuran (THF), DMAC gibi çözücüler içinde çözünmektedir. İstenilen membran yapısı göz önünde bulundurularak çözücü tercihi yapılır. Fazı ters çevirme yöntemi kullanılarak PSf membranlar üretilmektedir. $0,13 - 0,18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ termal iletkenliğe sahip PES ve PES bazlı membranlar, mükemmel kimyasal kararlılığa, iyi mekanik dayanıklılığa ve uygun termal dirence sahip olduklarından ayırma işlemlerinde çok sayıda uygulamaya sahiptirler. PES'in zincirlerinde esterik bağlar vardır, dolayısıyla PES membranlar hidrofilik özelliklere sahiptirler ve bu durum onların MD proseslerinde kullanılmasında dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle, PES ve PES bazlı membranların MD proseslerinde kullanılabilmesi ve performanslarının artması için yüzeyleri değiştirilmelidir. PES membranlarının yapısında polimer konsantrasyonu, çözücü tipi, katkı maddeleri, çözeltinin sıcaklığı ve koagülasyon banyosu etkilidir. PES polimeri NMP, DMAC ve DMF gibi çözücülerde çözünmektedir. PES'in çözünürlüğü PSf'den yüksektir. Fazı ters çevirme yöntemi kullanılarak PES membranlar üretilmektedir (Zare and Kargari 2018).

Seramik membranlar ile polimerik membranların haricinde son dönemde membran hazırlama çalışmalarında yeni malzemeler de kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak grafen ve karbon nanotüpler verilebilir. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi grafen bazlı nanomalzemeler, MD membran üretimi için yeni olanaklar sunmaktadır. Yüksek hidrofobiklik, yüksek mekanik direnç, geniş yüzey alanı ve yüksek kimyasal kararlılık gibi benzersiz özellikleri nedeniyle, MD membranlarda grafen ve türevlerinin kullanımı daha fazla akış ve dayanıklılık, daha düşük enerji tüketimi ve gelişmiş kirlenme önleyici özellikler elde edilmesini sağlamaktadır. Karışık matris membran imalatında grafen bazlı nanomalzemeler etkili bir şekilde dolgu maddesi olarak kullanılabilir (Alessandro, Macedonio et al. 2023). Son zamanlarda, karışık matris grafen oksit polisülfon (GO-PSF) membranları, fazı ters çevirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır (Camacho, Pinion et al. 2020). Bu membranın PSF membrana kıyasla daha yüksek mekanik özellik sergilediği görülmüştür. MD uygulamalarında grafenin kullanımını sınırlayan en büyük dezavantaj onun yüksek termal iletkenliğidir (Alessandro, Macedonio et al. 2023).

Karbon nanotüpler (CNT) ise olağanüstü mekanik dayanıklılıkları, kimyasal dirençleri ve termal özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedirler. CNT'lerin yapısı, silindirik bir grafit

levhadan oluşur. Geniş spesifik yüzey alanı, yüksek en boy oranı, işlevselleştirme kolaylığı ve su moleküllerinin yüksek taşınımı gibi özellikleri CNT'leri desalinasyon işlemleri için ilgi çekici kılmaktadır. Bunun yanı sıra, CNT bazlı membranlar, MD uygulamaları için olağanüstü gözeneklilik ve hidrofobiklik sergilemektedirler. Dolgu maddesi olarak kullanılan CNT'lerin, mukavemet, uzaklaştırma ve geçirgenlik açısından membran performansını önemli ölçüde iyileştirdiği kanıtlanmıştır (Alessandro, Macedonio et al. 2023). CNT membranlarının, MD proseslerinde desalinasyon için kullanılabileceğini dair ilk kanıt 2010 yılında sağlanmıştır (Dumée, Sears et al. 2010). MD uygulamalarında CNT bazlı membranlar kullanıldığında akışta önemli bir artış gözlenmektedir. CNT'ler uzun süreli çalışmalarda, sentezlenmelerinde, işlenmelerinde ve ölçek büyütme yaklaşımlarında çeşitli dezavantajlara sahiptirler (Alessandro, Macedonio et al. 2023).

MD'de Membran Hazırlama Teknikleri

MD membranlarının hazırlanması için uygun yöntemin seçiminde polimer tipi, istenen yapı ve membran uygulaması belirleyici parametrelerdir. MD proseslerinde kullanılacak polimerik membranların üretim yöntemleri şu ana başlıklar altında incelenebilir: fazı ters çevirme, sinterleme, germe, iz dağlama, şablon liçi ve elektrospinleme (Lalia, Kochkodan et al. 2013, Muhamad, Mokhtar et al. 2019).

Fazı ters çevirme

Bu yöntem kullanılarak hazırlanmış PP, PVDF ve modifiye edilmiş PES membranları ticari olarak mevcuttur ve MD prosesleri için uygundur. Fazı ters çevirme işlemi, polimer çözünürlüğündeki bir değişiklik ile indüklenen iki faz arasındaki geçişe dayanır. Homojen bir karışımdan, yani dop çözeltisinden başlayarak, bileşimde ya da koşullarda meydana gelen bir değişiklik, karışımın polimer açısından zengin ve fakir fazlara ayrılmasına neden olur. Ayrılma işleminin ilerlemesi üzerine, polimerin çözünürlüğü azalır ve belirli morfolojiye sahip bir katı faz oluşur. Faz ayrımı ve çökeltme farklı şekillerde indüklenebilir. Fazı ters çevirme yönteminde bu dönüşüm aşağıda listelenen şekillerde gerçekleşir (Eykens, De Sitter et al. 2017). Fazı ters çevirme yöntemleri Şekil 14'te özetlenmiştir.

- **Daldırma ile çökeltme:** Solvent kaynaklı olmayan faz ayrımı (NIPS) yöntemi olarak da bilinmektedir. Bu yöntem polimer, çözücü ve çözücü olmayan olmak üzere temelde üç bileşenden oluşmaktadır. Öncelikle polimerin uygun çözücü içerisinde çözünmesi sağlanır. Ardından meydana gelen homojen çözelti cam vb. bir destek üzerine dökülür ve bu destek malzemesi içinde çözücü olmayan (genellikle su) sıvı bulunan, koagülasyon banyosu olarak adlandırılan banyoya daldırılır. Burada çözücü, çözücü olmayan içine nüfuz ederken, çözücü

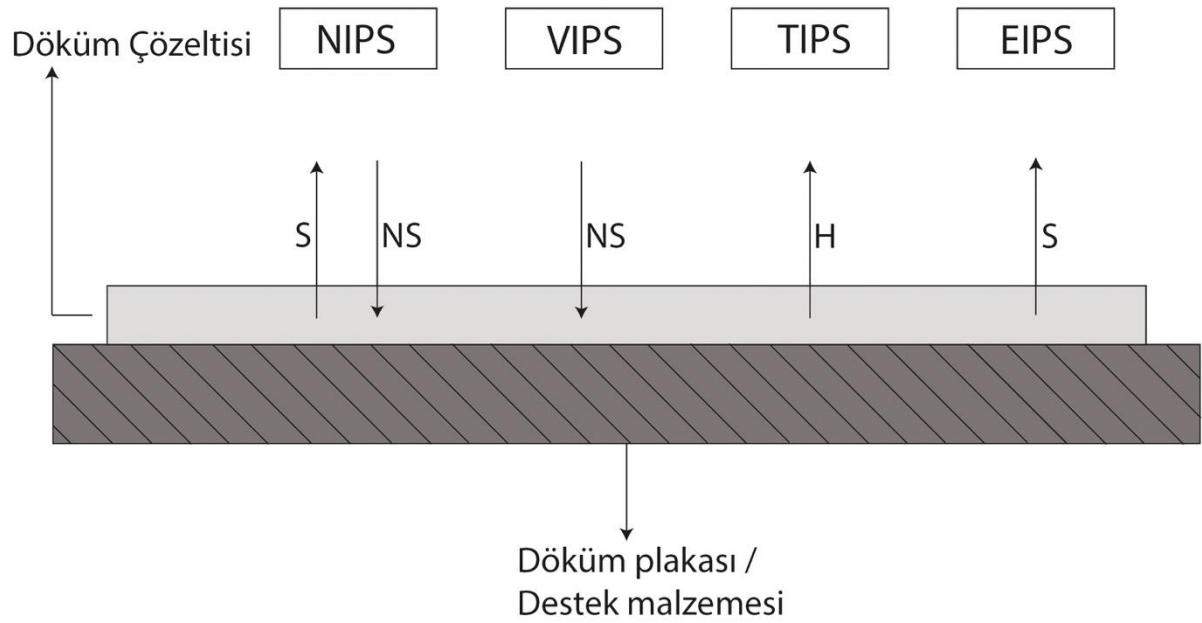
olmayan ise polimer çözeltisine nüfuz eder. Bu değişim, karışma işlemi sona erene kadar devam eder. İşlem sonunda homojen polimer çözeltisi iki faza ayrılır. Bunlardan biri asimetrik yapıya sahip bir membran olan polimerce zengin faz, diğeri ise sıvıca zengin (polimerce fakir) fazdır. Çözeltinin polimer konsantrasyonu, çözücü ile çözücü olmayanın türü, katkı tipi, daldırma süresi ve banyo sıcaklığı gibi faktörler MD membranının yapısı ve gözenek boyutu üzerinde etkilidir. Polimer konsantrasyonunun artışı membranın gözenek boyutu ile porozitesinde azalmaya neden olur. Dolayısıyla süngerimsi yapıda, düşük akıya sahip membranlar oluşur. Uygun bir çözücü ve çözücü olmayanın seçimi de, membran morfolojisi ve özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Polimer çözücü içinde küçük miktarlarda çözülürse, gözeneksiz bir membran meydana gelir. Aksi durumda, polimerin çözücü içerisinde yüksek miktarda çözünmesi ise iyi bir porozite elde edilmesini sağlamaktadır. Bazen de daha iyi performans sergileyen membranlar üretilmesi için membran özelliklerini ve morfolojisini etkileyecek, yüksek moleküler ağırlığına sahip mineraller veya organik maddeler döküm çözeltisine katkı olarak eklenmektedir. Daldırmadan önce beklenen süre ve banyo sıcaklığı da membran yapısını etkileyen faktörlerdendir. Banyo sıcaklığındaki artış membran gözenek boyutunu artırmaktadır. Desteği koagülasyon banyosuna daldırmadan önce geçen süre bir nevi ilerleyen başlıklarda işlenecek olan buharlaşma kaynaklı faz ayrımı ile hibrit bir sistem oluşturmaktadır (Zare and Kargari 2018).

- **Termal olarak indüklenen faz ayrımı (TIPS):** Termal olarak indüklenen faz ayrımı, 1980'lerden beri mikro gözenekli membranlar hazırlamak için yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ticari ölçekte bu yöntem kullanılarak çeşitli, termal ve kimyasal stabiliteye sahip dirençli membranlar üretilmiştir. TIPS işleminde, seyreltici ile karıştırılan yüksek kaynama noktalı polimer, yüksek sıcaklıkta homojen bir çözelti meydana getirir. Seyreltici bileşenin uçucu bir çözücü ile ekstrakte edilmesinden sonra mikro gözenekli polimer membran oluşur. Polietilen (PE), polipropilen (PP), poliviniliden florür (PVDF), poli(etilen-ko-vinil alkol) (EVOH), etilen-akrilik asit ko-polimeri (EAA) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) gibi birçok homopolar kristalli polimer TIPS yoluyla membran hazırlamak için uygundur. TIPS yönteminde membranın gözenek yapısını etkileyen parametreler, seyreltme, soğutma hızı ve çekirdeklenme maddesidir (Tang, Jia et al. 2010).

- **Buharlaşma (evaporasyon) kaynaklı faz ayrımı (EIPS):** Buharlaşma kaynaklı faz ayırma yöntemi (EIPS) için çözücü ve çözücü olmayandan meydana gelen karışımın içinde polimerin çözünmesiyle homojen bir çözelti hazırlanır. Çözücünün buharlaşmasıyla faz ayırma olayı meydana gelir ve gözenekli bir membran oluşur. Gözenek yapıları çözeltinin yapısı ayarlanarak kontrol edilebilir. EIPS yönteminin, buhar kaynaklı faz ayrımından (VIPS)

yönteminden en büyük farkı, EIPS yönteminde çözücü olmayan madde girişinin yerine, çözücü çıkışının olmasıdır (Li, Pan et al. 2022).

- **Buhar kaynaklı faz ayrımı (VIPS):** İlk olarak 1918 yılında Zsigmondy ve Bachmann tarafından (Zsigmondy and Bachmann 1918) tanıtılan bu yöntem 1937 yılında Elford tarafından (Elford 1937) daha da geliştirilmiştir. O zamandan beri birçok araştırmacı membran üretiminde VIPS yöntemini kullanmaktadır. VIPS işleminde, çözücü olmayan madde buhar fazından polimer çözeltisine nüfuz eder ve faz inversiyonunu indükler. EIPS yöntemi ile sıklıkla karıştırılmaktadır. Fakat bu yöntemler arasında iki temel fark mevcuttur. Birincisi VIPS'de çözücü olmayan madde polimer çözeltisine nüfuz ederken, EIPS'de çözücü olmayan maddenin başlangıçta polimer ve çözücü ile birlikte çözeltide bulunmasıdır. İkincisi ise VIPS'de faz ayırımından çözücü olmayan girişi sorumluyken, EIPS'de fazın ters çevrilmesinden çözücü çıkışı sorumludur. Bu durum Şekil 14'te şematize edilmiştir. Farklı fazı ters çevirme yöntemleri arasında VIPS'in NIPS yöntemine daha çok benzediğini belirtmek gerekir. Çok daha yavaş kütle aktarım hızları ve fazı ters çevirme adımlarında, daha kontrol edilebilir parametreler ile VIPS'in bir NIPS işlemi olduğu da varsayılabilir. Bu durum, faz inversiyonunda kullanılan çözücü olmayan sıvılara kıyasla gaz halindeki çözücü olmayanların kinetiklerinin daha yavaş olmasına bağlanabilir. Faz ayrımı sırasında membran morfolojisini daha iyi kontrol etme potansiyeli VIPS yöntemine olan ilginin ana nedenlerinden biridir. VIPS mekanizmasına dayalı faz inversiyonunun diğer membran üretim yöntemlerinde de kısmen meydana geldiği göz önüne alındığında, VIPS yöntemi hakkındaki temel bilgilerin önemi daha açık hale gelmektedir. Örneğin daldırma ile çökeltme yöntemi kullanıldığında çözeltinin destek üzerine dökülmesi ile banyoya daldırılması arasında geçen sürede, hollow fiber membranlar hazırlanırken aradaki hava boşluğunda ya da nem ve sıcaklığın kontrol altında tutulduğu bir ortamda elektrospindleme yöntemi ile membran hazırlanırken kısa süreliğine de olsa VIPS yöntemi önemli rol oynamaktadır (Ismail, Venault et al. 2020).



Şekil 14. Fazı ters çevirme yöntemlerinin şematik gösterimi (S: Çözücü, NS: Çözücü olmayan, H: Isı)

Germe

Germe/Gerdirme işlemi PTFE ve PE gibi yarı kristal polimer malzemelere uygulanabilen ve çözücü içermeyen bir tekniktir. Polimer, erime noktasının üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtılır ve istenen morfolojide ekstrüde edilir. Ekstrüzyon yönüne dik bir şekilde gerçekleştirilen germe işlemi zarın gözenekliliğini sağlar (Eykens, De Sitter et al. 2017). Çözücüye ihtiyaç duymaması ekonomik açıdan avantaj sağlamaktadır. Germe işlemi soğuk germe ve sıcak germe olmak üzere iki aşamada yapılır. Soğuk germe başlangıçta oluşturulan filmdeki mikro gözenekliliği çekirdeklendirmek için kullanılır ve ardından zarın nihai gözenekli yapısını artırmak/kontrol etmek için sıcak germe işlemi gerçekleştirilir. Germe yöntemi ile yapılan membranlar nispeten düzgün gözenekli bir yapıya sahiptir ve yaklaşık %90 gibi iyi bir gözenekliliğe sahiptir. Membranın gözenekli yapısı ve özellikleri, membran malzemesinin kristallik, erime noktası, çekme dayanımı gibi fiziksel özellikleri ve uygulanan işlem parametreleri ile kontrol altına alınmaktadır (Zare and Kargari 2018).

Sinterleme

Sinterleme yönteminde toz haline getirilmiş polimerik parçacıklar preslenerek film ya da plaka haline getirilir. Ardından bu plaka/film polimerin erime noktasının altındaki bir sıcaklıkta sinterlenir. Bu işlem sonucunda %10 – %40 arasında bir gözenekliliğe ve oldukça düzensiz bir gözenek boyutu dağılımına sahip olan mikro gözenekli bir yapı elde edilir. Bu membranların gözenek boyutları, kullanılan polimer parçacıklarının boyutuna bağlı olarak 0,2 20 mm aralığında değişiklik göstermektedir (Curcio and Drioli 2005).

İz dağlama

İz dağlama yöntemi, düzgün silindirik gözeneklere sahip membranların hazırlanmasına imkân sağlamaktadır. Bu yöntemde ince, yoğun bir polimer film, polimer matrisine zarar veren yüksek enerjili parçacık radyasyonuna maruz kalmaktadır. Ardından hasarlı polimerik malzeme bir asit (veya alkalın) banyosunda dağlanır. Membran gözenekliliği genellikle %10 civarındadır ve ışınlayıcıda kalma süresinden etkilenmektedir. Bu yöntem ile hazırlanan membranların gözenek boyutları genellikle 0,2 – 10 µm aralığında değişmektedir (Figoli, Simone et al. 2015).

Şablon liçi

Şablon liçi, çözünmeyen polimerlerden veya cam, metal alaşımları ve seramiklerden izotropik gözenekli membranlar imal etmek için uygun bir yöntemdir. Bu işlemde, polimer ile süzülebilir bir bileşenin karışımı homojenleştirme ile ekstrüzyon işlemine tabi tutulur ve birkaç kez peletlenir. Filmin ekstrüzyonundan sonra, sızabilen bileşenin uzaklaştırılması için uygun bir çözücü kullanılır. Bu işlemlerin sonucunda mikro gözenekli membran meydana gelir (Muhamad, Mokhtar et al. 2019).

Elektrospınleme

Eriyik fibrilasyon ve gaz püskürtme teknikleri gibi nanolifli membran üretme yöntemleri arasında, elektrospınleme yöntemi, düşük maliyetine ve nispeten yüksek üretim hızına sahip olması nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Tipik bir elektrospınleme sistemi üç temel bileşenden oluşur. Bunlar yüksek voltaj kaynağı, kapiler (polimer çözelti şırıngası, şırınga pompası ve spinneret'den oluşan sistem) ve topraklanmış bir metal toplayıcıdır. Elektrospınleme işlemi sırasında, polimer çözeltisi bir spinneret'den tahliye edilir ve spinneret'in ucunda küçük bir damlacık oluşur. Ortamda bulunan elektriksel alan, damlacığın yüklenmesini ve ardından damlacıktan ekstrüde edilen bir çözelti jetinin oluşmasını sağlamaktadır. Yüklü jetin ekstrüzyonu, üniform filamentler halinde başlayıp, ardından elektrik kaynaklı bükülme dengesizlikleri nedeniyle kamçılama ya da bölünme hareketi şeklinde devam eder. Jetin karşı elektrotlar/substratlar üzerinde işlem süresince birikmesi sonucunda membran meydana gelir. Elektrospınleme ilkesi 1930'lu yıllardan beri bilinmesine rağmen 1990'lı yıllara kadar yeterli ilgiyi görmemiştir. Fakat özellikle son yıllarda polimerlerin elektrospınlanması ile çapları birkaç nanometreye kadar inen polimerik nanoliflerin hazırlanabilmesi nedeniyle dünyaca tanınır hale gelmiştir. Bunun sonucunda elektrospınleme ile ilgili yayınların sayısında da önemli bir artış gerçekleşmiştir. Günümüzde, sadece karmaşık elektrospınleme proseslerinin anlaşılmasında değil, aynı zamanda çalışma parametreleri ve kullanılan malzemelerin değiştirilmesi ile lif oluşumunun kontrol edilmesinde de önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu

ilerlemeler elektrospinleme teknolojilerinin membran üretimi, doku mühendisliği, ilaç dağıtımı, enerji depolama ve savunma/güvenlik dâhil olmak üzere çeşitli uygulamalar için kullanılabilmesini mümkün kılmıştır (Loh, Liao et al. 2015). Elektrospinleme yöntemine etki eden parametreler çözelti parametreleri, proses parametreleri ve çevresel koşullar olarak üç başlık altında incelenebilir. Çözelti parametreleri; konsantrasyon, viskozite, yüzey gerilimi, iletkenlik, dielektrik sabiti, çözücü uçuculuğu iken proses parametreleri; elektrostatik potansiyel, elektriksel alan gücü, elektrostatik alanın şekli, çalışma mesafesi, besleme hızı ve şırınganın çapından oluşmaktadır. Sıcaklık, nem, lokal atmosfer akışı, atmosferik bileşim ve basınç ise prosese etki eden çevresel koşullardır (Zare and Kargari 2018).

Membran hazırlama yöntemlerine genel olarak bakıldığında polimerik membranların hazırlanmasında en sık kullanılan iki yöntemin NIPS ile elektrospinleme olduğu görülmektedir (Loh, Liao et al. 2015). Özellikle PVDF membranların üretiminde en çok tercih edilen yöntem NIPS yöntemidir (Sukitpaneent, Ong et al. 2015). MD işleminde de kullanılabilen MF membranlarının üretimi için hem germe hem de iz dağlama yöntemi pratiktir. Bu yöntemlerle çok çeşitli gözenek boyutları ve gözenek boyutu dağılımları elde edilebilmektedir. Fakat germe ve iz dağlama yöntemleri ile elde edilen membranların mekanik dayanımları MD prosesleri için arzu edilen dayanımlara kıyasla zayıf olabilmektedir (Shirazi, Bazgir et al. 2020).

Ticari MD Membranları

Daha önce bahsedilen gereklilikler arasında MD prosesi için temel olanlar membran gözeneklerinin ıslanmaması ve gözeneklerde yalnızca buhar ile yoğunlaşmış gazların bulunmasıdır. Bu nedenle, PP, PVDF, PTFE ve PE gibi farklı polimerlerden yapılmış, boru şeklinde, kılcal veya düz levha formlarında bulunan ticari mikro gözenekli hidrofobik membranlar, MD deneylerinde kullanılmaktadır. Bu sentetik membranların morfolojik yapısı, MD uygulamaları için ihtiyaç duyulan membranların bazı gerekliliklerini karşılamaya yakındır. Ancak bu membranlar mikrofiltasyon (MF) amaçlı geliştirilmiştir ve üreticiler tarafından sağlanan veriler (uzaklaştırma ve hidrolik geçirgenlik) MF prosesleri için geçerlidir. Hidrolik geçirgenlik ölçümleri, MD membranları için geçerli değildir, çünkü hidrolik geçirgenlik, buhar taşınması dışındaki sıvı viskoz akış gibi sıvı kütle transfer mekanizmalarını içermektedir (Khayet 2011). Tablo 3 MD çalışmalarında yaygın olarak kullanılan düz levha, kapiler ve hollow fiber ticari membranları, üreticiler tarafından sunulan temel özellikleriyle birlikte özetlemektedir.

Tablo 3. MD Proseslerinde Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Ticari Membranlar ve Özellikleri (δ : Membran kalınlığı, d_p : Ortalama gözenek boyutu, ε : Porozite, SGB_w: Su için sıvı giriş basıncı) (Al-Obaidani, Curcio et al. 2008, Khayet 2011, Essalhi and Khayet 2015)

Membran türü	Membranın İsmi	Üretici	Malzeme	δ (μm)	d_p (μm)	ε (%)	SGB _w (kPa)
Düz Levha	TF200	Gelman	PTFE/PP ¹	178	0,20	80	282
	TF450	Gelman	PTFE/PP ¹	178	0,45	80	138
	TF1000	Gelman	PTFE/PP ¹	178	1,00	80	48
	GVHP	Millipore	PVDF	110	0,22	75	204
	HVHP	Millipore	PVDF	140	0,45	75	105
	Gore	Gore	PTFE	64	0,2	90	368
	Gore	Gore	PTFE	77	0,45	89	288
	Gore	Gore	PTFE/PP ¹	184	0,2	44	463
	Enka	Sartorius	PP	100	0,1	75	-
	3MA	3M Corp.	PP	91	0,29 ²	66	-
	3MB	3M Corp.	PP	81	0,40 ²	76	-
Kapiler	Accurel® S6/2	AkzoNobel	PP	450	0,2	70	140
	MD020CP2N ³	Microdyn	PP	650	0,2	70	-
	MD020TP2N	Enka Microdyn	PP	1550	0,2	75	-
	Accurel® BFMF	Enka A.G. Euro-Sep	PP	200	0,2	70	-
	06-30-33 ⁴						

¹ PP destekli, PTFE membran

² Maksimum gözenek boyutu

³ Kabuk ve tüp kapiler membran modülü: Filtreleme alanı: 0,1 m², iç kapiler çap: 1,8 mm; kapiler uzunluğu: 470 mm

⁴ Kabuk ve tüp kapiler membran modülü: Filtreleme alanı: 0,3 m², iç kapiler çap: 0,33 mm; kapiler uzunluğu: 200 mm

Fabrikasyon MD Membranları

Ters osmoz (RO), pervaporasyon (PV), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve gaz ayırma gibi farklı membran prosesleri için üretilen sentetik membranlara kıyasla, MD proseslerine yönelik membran üretimi ve modifikasyonu üzerine çok az laboratuvar çalışması yapılmıştır. Daha önce belirtildiği gibi, MD membranları belirli özellikler sergilemeli ve bazı gereksinimleri karşılamalıdır. Bu nedenle MD membranların özellikleri ile ilgili çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Dünya çapında bir dizi araştırma laboratuvarı, üretim kalitesi ile birlikte MD süzöntü akışını iyileştirmek için kendi membranlarını üretmeye yönelik çalışmalar gerçekleştirmektedir. Bu çalışmaların kütle transferinin daha iyi anlaşılmasını, dolayısıyla süzöntü akışının iyileştirilmesini sağlayacak olan membranları ortaya koyması beklenmektedir.

Bu amaçla son yıllarda MD sürecinin gelişmesini ve sanayileşmesini sağlamak için çok sayıda çalışma yapılmıştır (Khayet 2011).

MD membran tasarımları arasında en çok çalışılanlar tek katmanlı, hidrofobik düz levha ve hollow fiber membranlardır. Bunlar genellikle önceki kısımlarda açıklanan fazı ters çevirme yöntemi kullanılarak hazırlanmaktadır (García-Fernández, Khayet et al. 2015). Düz levha membranlar temizliği ve değiştirilmesi kolay olduğu için laboratuvar ölçeğinde çok kullanışlıdır. Bununla birlikte paketlenme yoğunlukları çok düşük olduğu için genellikle desteğe ihtiyaç duyarlar (Zare and Kargari 2018). Polimer çözeltisi veya üretim tekniği ile ilgili farklı parametrelerin MD performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Khayet ve arkadaşları (Khayet, Cojocaru et al. 2010) istatistiksel bir yaklaşım kullanarak döküm çözeltisindeki polimer ile katkı maddesinin (PEG) konsantrasyonu, uçucunun buharlaşma süresi ve koagülantın sıcaklığı gibi fazı ters çevirme parametrelerinin PVDF – HFP düz levha membranların yapısal özellikleri ile MD performansı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. İlk önce deneysel bir tasarım gerçekleştirilmiş ardından faktörlerin MD yanıtları üzerindeki (süzüntü akısı, tuz uzaklaştırma oranı gibi) ana etkilerini açıklamak için modeller geliştirilmiştir. Polimer konsantrasyonunun, koagülant sıcaklığının ve çözücü buharlaşma süresinin artması ile tuz uzaklaştırma oranının iyileştiği ancak MD süzüntü akısının azaldığı gözlemlenmiştir. Döküm çözeltisindeki katkı maddesi (PEG) konsantrasyonunun artırılması ise aksi bir etki oluşturarak akıyı iyileştirirken, tuz uzaklaştırma oranında düşüşe neden olmuştur. Belirlenen optimum parametreler kullanılarak hazırlanan membran %99.5'lik bir tuz uzaklaştırma oranı sergilemiştir. Bu hazırlanan membran içerisinde elde edilen en yüksek tuz uzaklaştırma oranıdır. Optimum parametreler kullanılarak hazırlanmış membran iyileştirilmiş bir MD performansı sergilemiştir.

MD prosesi için elektrospınleme yöntemi kullanılarak da tek katmanlı düz levha membranlar hazırlanabilmektedir. Elektrospınleme ile hazırlanan membran, elektrospun nanofiber membran (ENM) olarak adlandırılır. ENM'ler yüksek gözeneklilik, onlarca nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen gözenek boyutu, gazlar için yüksek geçirgenlik, birbirine bağlı açık gözenek yapıları ile birim hacim başına geniş yüzey alanı gibi dikkat çekici özelliklere sahiptir. Bu sebeple son dönemlerde oldukça ilgi çekmektedirler (Zare and Kargari 2018). ENM morfolojisi ve yapısı üzerinde en önemli etkiye polimer çözeltisinin özellikleri sahiptir. Örneğin, polimer konsantrasyonundaki artış, daha büyük çaptaki fiberlerin elde edilmesini sağlarken, düşük polimer konsantrasyonu hava kabarcığı içeren ENM'lerin elde edilmesi ile sonuçlanmaktadır. Polimer çözeltisinin viskozitesinin azalması ya da elektriksel iletkenliğinin artması durumunda ise fiber çapı küçülmektedir (Essalhi and Khayet 2014).

Polimer çözeltisinin yüzey gerilimi de ENM'lerin yapısında hava kabarcığı oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Bunların yanı sıra, uygulanan voltaj, polimer çözeltisinin akış hızı ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe gibi işlem parametreleri, ENM'lerin fiziksel özelliklerini ve morfolojisini önemli ölçüde etkilemektedir (Khayet and Matsuura 2011, Tijing, Choi et al. 2014, García-Fernández, Khayet et al. 2015). Elektrospinlemeden sonra, ENM'lerin bütünlüğünü ve mekanik mukavemetini geliştirmek için malzemenin erime noktasının altındaki sıcaklıklarda son bir ısıtım işlemi uygulanır. Bu işlem ısı-pres şeklinde gerçekleştirilmektedir. Isı-pres işleminde kuru ENM'ler, presleme sıcaklığını kontrol etmek için etüvde iki düz cam veya metal levha arasına yerleştirilerek preslenmektedir (García-Fernández, Khayet et al. 2015). Lee ve arkadaşları (Lee, An et al. 2016) MD membranının hidrofobitesini artırmak için elektrospinleme yöntemini kullanmışlardır. Çalışmalarında farklı konsantrasyonlarda PVDF – HFP kopolimeri ile TiO₂ katkısı kullanmışlardır. Kullanılan TiO₂ katkısı hidrofobiteyi artırmasının yanı sıra fiber boyutunu artırdığından dolayı gözenek boyutu küçültmekte, böylelikle membran performansını etkilemektedir. En yüksek hidrofobite %20 PVDF – HFP ve %10 TiO₂ içeren çözelti ile elde edilmiştir. Bu çözeltiden hazırlanan membran ile 149°'lik temas açısı elde edilmiştir. En yüksek SGB değerine ise %10 PVDF – HFP ile %10 TiO₂ içeren çözelti ile ulaşılmıştır. Buna gözenek boyutundaki düşüş neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar %10 TiO₂ içeren ENM'lerin ticari membranlara ve TiO₂ içermeyen membranlara kıyasla daha yüksek akıya ve tuz uzaklaştırma stabilitesine sahip olduğunu göstermiştir. %20 PVDF – HFP ve %10 TiO₂ içeren çözeltiden hazırlanan ENM'de, besleme çözeltisi yüksek konsantrasyonda tuz (ağırlıkça %7 NaCl) içermesine rağmen, bir haftalık çalışma sonucunda herhangi bir ıslanma olmadığı gözlenmiştir. Bu membranın akısı 40 L/m²h olarak rapor edilmiştir.

Hollow fiber membran üretimi düz levha membranların üretimine kıyasla daha karmaşıktır. Buna rağmen sahip olduğu modüllerde yüksek paketleme yoğunluğu, çalışma esnekliği, mekanik olarak kendini taşıma, modüller halinde montajının kolay oluşu gibi avantajlarından ötürü hollow fiber membran hazırlama üzerine de çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Hollow fiber membranlar TIPS, kuru spinleme, yaş spinleme ve kuru/yaş spinleme (en kullanışlı olan) yöntemleri kullanılarak üretilirler. Polimer çözeltisinin bileşimi, iç ve dış koagülantlar ve tüm spinleme işlem koşulları (spinneret ölçüleri, koagulant akış hızı, polimer çözeltisi akış hızı ve hava aralığı mesafesi gibi) membranların morfolojisini ve MD performansını etkilemektedir (Khayet and Matsuura 2011). Örneğin, tek bir PVDF katmanına ve iyi MD performansına sahip hollow fiber membranlar, seyreltici bir g-bütürolakton (g-BL) ve dioktil ftalat (DOP) karışımı kullanılarak TIPS tekniği ile hazırlanmıştır (Song, Xing et al. 2012). Polimer/karışık seyreltici sisteminin elde edilen optimal yüzdesi, ağırlıkça %12,7 PVDF ve %58,4 g-BL içinde DOP ile hazırlanan membranın birbirine iyi bağlı sünger benzeri bir

yapıya sahip olduğu ve iyi bir MD performansı sergilediği gözlenmiştir (90 °C’de, ağırlıkça %3,5 NaCl içeren çözelti için 51,5 kg/m²h akı ve %99,99 tuz uzaklaştırma oranı). PVDF çözeltisine organofilik kilin (Cloisite 20A) eklenmesi, yüksek gözeneklilik elde edilmesi ile (yaklaşık %90'a kadar) sonuçlanmıştır (Wang, Foo et al. 2009). Bu oldukça gözenekli yapı, hollow fiber ısı yalıtımını iyileştirmiş, buhar transfer direncini azaltmış ve MD işleminin ısı verimini iyileştirmiştir. Ağırlıkça %3,5 NaCl içeren besleme çözeltisi için %100 tuz uzaklaştırma oranı ile 79,2 kg/m²h’lık yüksek MD süzüntü akıları elde edilmiştir. Kuru/yaş spinleme yöntemiyle florlanmış polioksadiazol ve politriazolden gözenekli hollow fiber membran ilk kez Maab ve arkadaşları tarafından (Maab, Al Saadi et al. 2013) yapılmıştır. DTMD’de farklı sıcaklıklarda test edilen bu membran Kızıldeniz’in suyunun desalinasyonu için üretilmiştir. Bu membran hakkındaki bilgiler, PVDF ticari membranı ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Hollow fiber membran, SEM, SGB ve gözenek çapı ölçümleri ile gözeneklilik açısından karakterize edilmiştir. Polioksadiazol hollow fiber membranın akısı 35 L/m²h ve politriazol hollow fiber membranın akısı 41 L/m²h olarak ölçülmüş ve her iki membran için de %99,95'in üzerinde tuz uzaklaştırma oranı bildirilmiştir. Besleme sıcaklığı 80 °C iken, süzüntü sıcaklığı 20 °C’dir. PVDF ticari hollow fiber membran ile poliazol hollow fiber membranın aynı koşuldaki performansı karşılaştırılmış ve poliazol hollow fiber membranın daha yüksek bir performansa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Son zamanlarda Song ve Jiang tarafından (Song and Jiang 2013) hollow fiber membran üretim koşulları ile membran performansı arasındaki ilişkiyi belirlemek için deneysel bir tasarım ve istatistiksel bir analiz geliştirilmiştir. Varyans analizi (ANOVA), dikkate alınan üç fabrikasyon değişkeni (polimer konsantrasyonu, katkı maddesi konsantrasyonu ve dış koagülant bileşimi) arasında, MD performansı üzerinde en önemli etkiye çözeltideki katkı maddesi konsantrasyonunun sahip olduğunu göstermiştir. Dış koagülant bileşimi ise en az etkiyi göstermiştir. Daha önce not edilen tüm spinleme parametreleri, hollow fiber membranların geometrik parametrelerini (yani kalınlık, iç ve dış çaplar) değiştirebilmektedir. Bununla birlikte, bu parametreler üzerinde en baskın etken kullanılan spinneret geometrisidir. Spinneret tasarımı, elde edilen hollow fiber membranların moleküler oryantasyonunu ve membran morfolojisini belirlemede kritik bir rol oynamaktadır. Genel olarak bir spinneret tasarımı tasarımı, bir rezervuardan ve polimer çözeltisinin kararlı akışını sağlamak için dairesel kanaldan oluşmaktadır (García-Fernández, Khayet et al. 2015). Bonyadi ve Chung (Bonyadi and Chung 2009) makro boşluk içermeyen PVDF hollow fiber membranları hazırlamak için duble spinneret kullanmışlardır. Sondaj sıvısı, polimer çözeltisi ve NMP çözücüsü sırasıyla üç delikli spinneret iç, orta ve dış kanallarından eş zamanlı olarak ekstrüde edilmiştir. Bu yöntem kullanılarak hazırlanan hollow fiber

membranlar ile elde edilen süzöntü akısının, benzer koşullar altında hazırlanan standart kuru/yaş spinleme fiberlerinin akısından iki ila üç kat daha yüksek olduğu görülmüştür.

MD membranları hidrofobik tek bir katmandan oluşabildiği gibi (geleneksel ve en sık kullanılan membran tipi) biri hidrofobik diğeri ise hidrofilik olmak üzere iki katmanlı da olabilir. Bu tarz çok katmanlı membranlar kompozit membran olarak adlandırılmaktadır. Kompozit membranlar MD proseslerinde ilk defa Cheng ve Wiersma tarafından (Cheng and Wiersma 1983, Cheng and Wiersma 1983, Cheng 1984) seksenli yılların sonunda gerçekleştirilen bir dizi patent çalışmasında karşımıza çıkmaktadır. Daha sonraları düz levha ve hollow fiber kompozit membranlar farklı gruplar tarafından çeşitli teknikler kullanılarak hazırlanmıştır. MD prosesinde hidrofobik membranın gözeneklerinin ıslanması akıyı ve ayırma performansını düşürdüğünden dolayı sınırlayıcı bir durum meydana getirmektedir. Kompozit membranlarda kullanılan hidrofilik tabaka ile hidrofobik tabakada meydana gelecek ıslanmanın önlenmesi amaçlanmaktadır (Khayet 2011). Gözeneklerin ıslanmasını önlemesine rağmen, kompozit membranlar tek katmanlı membranlara kıyasla daha kalın oldukları için kütle transfer dirençleri de daha fazladır. Örneğin Peng ve arkadaşları (Peng, Fane et al. 2005) çalışmalarında gözenekli PVDF membran üzerine yoğun bir hidrofilik polimer çözeltisini dökmüşlerdir. Dökülen hidrofilik polimer çözeltisinin içeriği, aldehitler ve sodyum asetat ile çapraz bağlanmış bir polivinil alkol (PVA) ile polietilen glikol (PEG) karışımından meydana gelmektedir. Kompozit hidrofilik/hidrofobik membranlar, ağırlıkça %3,5 NaCl içeren çözelti kullanılarak DTMD konfigürasyonu ile tuz giderimi için test edilmiştir. Besleme çözeltisinin sıcaklığı ile tuz konsantrasyonunun etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada kaplanan membranların davranışlarının, kaplanmamış membranların davranışlarına benzer olduğu belirlenmiştir. %99'un üzerinde bir tuz uzaklaştırma oranı elde edilirken, kaplı membranın süzöntü akısının, kaplı olmayana kıyasla %9 oranında daha düşük olduğu görülmüştür. 70 °C besleme sıcaklığı, 22 °C süzöntü sıcaklığı şartlarında 23,7 kg/m²h akı elde edilen çalışmada hidrofilik tabakanın, hidrofobik membranın gözeneklerinin ıslanmasını önleyebileceği sonucu elde edilmiştir. Benzer şekilde kompozit hollow fiber membranlar üzerine de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Fujii ve arkadaşları (Fujii, Kigoshi et al. 1992, Fujii, Kigoshi et al. 1992) PVDF hollow fiber membranlar için kaplama polimerleri ile ısıtılmanın etkilerini incelemişlerdir. Silikon kauçuk, poli(1-trimetilsilil-1-propin) (PMSP) ve poliketon, PVDF hollow fiber membranların iç yüzeylerinin kaplanmasında kullanılmıştır. Hem silikon kaplı hem de kaplanmamış PVDF hollow fiber membranların etanol geçirgenliğinin benzer olduğu fakat kaplama işleminden sonra su geçirgenliğinin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle kaplanmış membranların daha yüksek etanol seçiciliğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. PMSP kaplı PVDF membranlarda da etanol ile su geçirgenliği azalırken, su geçirgenliğindeki azalma çok

daha fazla olmuş ve dolayısıyla seçicilik artmıştır. Poliketon kaplı hollow fiber membranlar ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Öte yandan, PVDF membrana uygulanan ısıtma işleminin, membranın hidrofobikliğini artırdığı görülmüştür. 89 saat boyunca uygulanan 80 °C derecelik ısıtma işleminin ardından membranın temas açısı 94,3°'ten 102°'ye yükselmiştir. Buna bağlı olarak, etanol akışı sabit kalırken su akışında azalma meydana gelmiş ve böylece seçicilik bağlı uçuculuğun üzerine çıkacak şekilde artırılmıştır.

Karışık matris membran (MMM), katı bir fazın sürekli bir polimer matrisine dahil edilmesidir. MMM'lerde, katı parçacıklar polimer çözeltisine eklenir ve hollow fiber ya da düz levha membranlar fazı ters çevirme yöntemi ile oluşturulur (Zare and Kargari 2018). Wang ve arkadaşları (Wang, Foo et al. 2009) MD için NIPS yöntemini kullanarak kompozit karışık matrisli PVDF hollow fiber membran hazırlamışlardır. PVDF/NMP/Cloisite 20A/EG içeren bu membranlar DTMD konfigürasyonunda test edilmiştir. Bu deneyde, iç ve dış koagülant olarak su kullanılmıştır. Membranın porozitesi %90'dan yüksek olduğundan dolayı, fiberlerin ısıtma yalıtımı iyileştirilmiş ve buhar geçişine karşı direnç azalmıştır. Fiberlerin dış yüzeyindeki gözenekler son derece küçük iken (çapları yaklaşık olarak 50 nm'den daha az), iç yüzey gözenekleri daha büyüktür (1 µm'den daha küçük). Nano ölçekli membran gözeneklerinin yüksek su buharı geçirgenlik akısına sahip olduğu ve tuz uzaklaştırma oranının %100 olduğu sonucuna varılmıştır. Örneğin 81,5 °C ve 17,5 °C işlem sıcaklıklarında PVDF/kil kompozit hollow fiber membran ile 79,2 kg/m²'lik bir akı elde edilmiştir. Bu membran, ağırlıkça %3,5 NaCl içeren çözeltiyi tuzdan arındırmak için kullanılmıştır. Fiberlere kil partiküllerinin eklenmesi çekme modülünü artırmakta ve kil partikülleri içermeyen fiberlere kıyasla uzun süreli stabilitenin iyileştirilmesine yol açmaktadır.

Yukarıda bahsedilen tüm bu araştırmalara rağmen Khayet (Khayet 2011) MD için membran tasarımına ilişkin ayrıntılı çalışmaların ve membran parametrelerinin etkilerinin sistematik araştırmalarının hala eksik olduğunu belirtmektedir. MD'nin tamamen ticari bir statü elde edebilmesi için üstün performansa sahip farklı MD konfigürasyonları ve MD uygulamalarına yönelik uygun membranlar ile modüllerin imalatı konusunda daha fazla çalışma yapılmasının gerekliliğini vurgulamaktadır.

MD'de Kirlilik

Membran kirlenmesi sorunu membran teknolojilerinin yaygın olarak kullanılmasının önündeki en büyük engeldir. Kirlenme, membran yüzeyinde ve/veya gözeneklerinde askıda veya çözünmüş maddelerin birikmesi nedeniyle membran geçirgenliğinde (süzüntü akışı) azalmaya neden olur. Membran sistemlerinde meydana gelen kirlenmeler türlerine göre

farklılık göstermektedir. İnorganik kirlenme veya kireçlenme, partikül ve kolloidal kirlenme, organik kirlenme ve biyolojik kirlenme türleri membranlarda meydana gelen kirlenme türlerine örnek verilebilir. Kireçlenme tipi kirlenme, konsantre besleme çözeltisindeki az çözünür tuzun iyonik ürünü, denge çözünürlüğünü aştığında meydana gelmektedir. Kireçlenme terimi genellikle CaCO_3 , CaSO_4 gibi sert kabuk şeklinde kirlenmeler meydana geldiğinde kullanılmaktadır. Organik kirlenme ise çözünmüş veya kolloidal organik maddenin membran yüzeyinde adsorpsiyonu/birikimi ile ilişkilidir. Bu, moleküler düzeyde adsorpsiyon veya membran yüzeyinde bir jel oluşumu olabilir. Organik moleküller, tuzların varlığında veya konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle yüzey konsantrasyonu arttığında topaklanabilmektedir (Gryta 2008).

Basıncın yürütücü kuvvet olduğu membran proseslerinde membran yüzeyindeki kireçlenme ve organik kirlenme tabakası, büyük ölçüde hidrolik basınçtan kaynaklanan sıkıştırmaya bağlanmaktadır. Öte yandan, buhar aktarımının gerçekleşmesi ve hidrolik basıncın olmaması nedeniyle, MD proseslerinde meydana gelen membran kirlenmesinin, basıncın yürütücü kuvvet olduğu membran proseslerine kıyasla daha düşük şiddetli olması beklenmektedir. Bu nedenle, MD'deki membran kirlenmesi, UF, NF ve RO gibi basınçla çalışan membran proseslerine kıyasla geniş çapta incelenmemiştir (Naidu, Jeong et al. 2016).

Kirlenme ve kireçlenme membran gözeneklerinin tıkanmasına yol açarak etkin membran alanını azaltmakta ve dolayısıyla süzöntü akısının belirgin şekilde azalmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda da basınç düşüşü ve daha yüksek sıcaklık polarizasyonu meydana gelmektedir (Kullab and Martin 2011). Gryta (Gryta 2005), membran yüzeyinde oluşan birikintilerin, bitişik gözeneklerin besleme çözeltisi ile dolmasına (kısmi membran ıslanması) yol açtığını belirtmiştir. Ayrıca, membran yüzeyinde biriken kirlenme tabakası ek termal direnç oluşmasına neden olmaktadır. Meydana gelen ek termal direnç genel ısı transfer katsayısının değişmesine sebep olur. Kararlı haldeki DTMD konfigürasyonunda meydana gelen kirlenme için Gryta bütün ısı transfer katsayısını aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplamıştır (Gryta 2008, Alkhudhiri and Hilal 2018):

$$h_f(T_f - T_{f,fouling}) = \frac{k_{fouling}}{\delta_{fouling}}(T_{f,fouling} - T_{f,m}) = \frac{k_m}{\delta}(T_{f,m} - T_{p,m}) + J\Delta H_v = h_p(T_{p,m} - T_p) \quad (44)$$

Eşitlikte $k_{fouling}$, $\delta_{fouling}$ ve $T_{fouling}$ ifadeleri sırasıyla kirlilik tabakasının termal iletkenliğini, kalınlığını ve sıcaklığını belirtmektedir.

MD'de kireçlenmeye odaklanan çalışmalar büyük ölçüde 1990'lı yıllarda ortaya çıkmış ve o zamandan beri sayıları daha da artmıştır. 1991 ile 2011 arasında, güneş enerjisiyle çalışan

on altı MD sistemi, pilot veya yarı pilot ölçeğe test edilmiştir (Saffarini, Summers et al. 2012). MD membranlarının kirlenme potansiyeli ve gerçek saha çalışma koşullarında maruz kalabilecekleri hasarlar hakkında bilinenlerin çoğunu bu tesislerden elde edilen sınırlı kirlenme verileri oluşturmaktadır. Bu pilot çalışmalara paralel olarak, MD'deki kirlenmeyi anlamak için laboratuvar ölçekli bir dizi özel çalışma da yapılmıştır. Uzun yıllar boyunca, MD proseslerinde kullanılan membranların sahip oldukları hidrofobik yapının, maksimum gözenek boyutunun ve düşük besleme basıncının besleme çözeltisinin membran gözeneklerine nüfuz etmesini ve membran yüzeyinde önemli ölçüde kireçlenme oluşmasını önlemek için yeterli olduğuna inanılıyordu. Buna karşılık günümüzde elde edilen veriler MD membranlarının kirlenmeye karşı nispeten dirençli olmalarına rağmen, yine de savunmasız kaldıklarını ve kirlenme nedeniyle hasar görmelerini önlemek ve azaltmak için genellikle iyi tasarımlara ve işletim yöntemlerine ihtiyaç duyduklarını göstermektedir (Warsinger, Swaminathan et al. 2015).

MD proseslerinde kirlenmeyi kontrol etmek ve azaltmak için aşağıdaki teknikler uygulanmaktadır (Zare and Kargari 2018):

- Yüzey modifikasyonu
- Ön arıtma
- Havalandırma (hava kabarcığı)
- Titreşim / ultrases
- Antiskalant kullanımı
- Kimyasal temizleme
- Manyetik alan uygulaması
- Işınlama uygulaması
- Membran yıkama
- Ters basınç
- Ayırıcı kullanımı
- Geri yıkama

MD Proseslerinin Enerji Tüketimleri

Enerji, bir tuzdan arındırma tesisinde üretilen su maliyetinin %30 - %50'sini oluşturan, en büyük değişken maliyettir (Al-Karaghouli and Kazmerski 2013). MD prosesleri de besleme çözeltisinin sıcaklığını belirli bir değere ulaştırmak ve bu değerde tutmak için enerji kaynağına ihtiyaç duyarlar. MD prosesi, laboratuvar ölçekli çalışmalarda yüksek maliyete sahip olsa da güneş enerjisi ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarını ya da endüstriyel atık ısıyı kullanabilme yeteneği, bu prosesi endüstriyel ölçekte ekonomik kılmaktadır (Kebria and Rahimpour 2020). Çoğu laboratuvar ölçekli veya pilot tesis çalışmasında, MD enerji tüketimini değerlendirmek için dört önemli parametre kullanılır; bunlar termal verimlilik (II), spesifik enerji tüketimi (SET), kazanç çıktı oranı (KÇO) ve su üretim maliyetidir (SÜM) (Alkhudhiri and Hilal 2018).

Termal verimlilik: MD'deki termal verim (Π), buharlaşma gizli ısısının toplam (gizli ve iletim) ısıya oranı olarak belirtilebilir. Dolayısıyla, yüksek bir termal verimliliğe ulaşmak için iletim yoluyla gerçekleşen ısı transferinin mümkün olduğunca düşük olması arzu edilir. Termal verimlilik aşağıdaki formül ile ifade edilebilir (Fan and Peng 2012):

$$\Pi = \frac{J\Delta H_v}{J\Delta H_v + \frac{km}{\delta}(T_{f,m} - T_{p,m})} \quad (45)$$

Termal verimliliğin artırılması için gözeneklilik, kalınlık ve polimer termal iletkenliği gibi membran özellikleri optimize edilebilir. Membran kalınlığı ile süzüntü akısı arasında ters orantılı bir ilişki vardır; fakat membran kalınlığı arttıkça ısı kaybı da azalmaktadır. Buradan yola çıkılarak sorunu çözmek için kompozit membranlar imal edilmiştir. (Alkhudhiri and Hilal 2018).

Spesifik enerji tüketimi (SET): Farklı desalinasyon sistemlerini karşılaştırmak için kullanılan iki parametreden biridir. SET, 1 m³ tuzdan arındırılmış su üretmek için gerekli olan toplam enerji girişi (E_{in}) olarak tanımlanır (Khayet and Matsuura 2011). Eşitlik 46 yardımı ile hesaplanabilir:

$$SET = \frac{E_{in}}{J_w A} \quad (46)$$

Burada J_w süzüntü akısını, A ise membran alanını ifade etmektedir (Sanmartino, Khayet et al. 2016).

Kazanç çıktı oranı (KÇO): KÇO farklı desalinasyon sistemlerini karşılaştırmak için kullanılan diğer parametredir. Buharlaşma gizli ısısının toplam enerji girdisine oranı olarak tanımlanır. KÇO, su üretimi için ne kadar enerji tüketildiğini gösteren boyutsuz bir parametredir. Aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanır:

$$KÇO = \frac{JA\Delta H_v}{E_{in}} \quad (47)$$

Sistem performansı için yüksek KÇO değerleri daha iyidir. KÇO değerleri ısı geri kazanım cihazlarının kullanımı, etkili yalıtım, geliştirilmiş modül tasarımları, optimize edilmiş boru sistemleri ve çok kademeli çalışma ile artırılabilir (Alkhudhiri and Hilal 2018).

Su üretim maliyeti (SÜM): SÜM, toplam su üretiminin toplam yatırıma oranı olarak tanımlanır. SÜM, şu şekilde hesaplanabilir:

$$SÜM = \frac{C_{total}}{fM365} \quad (48)$$

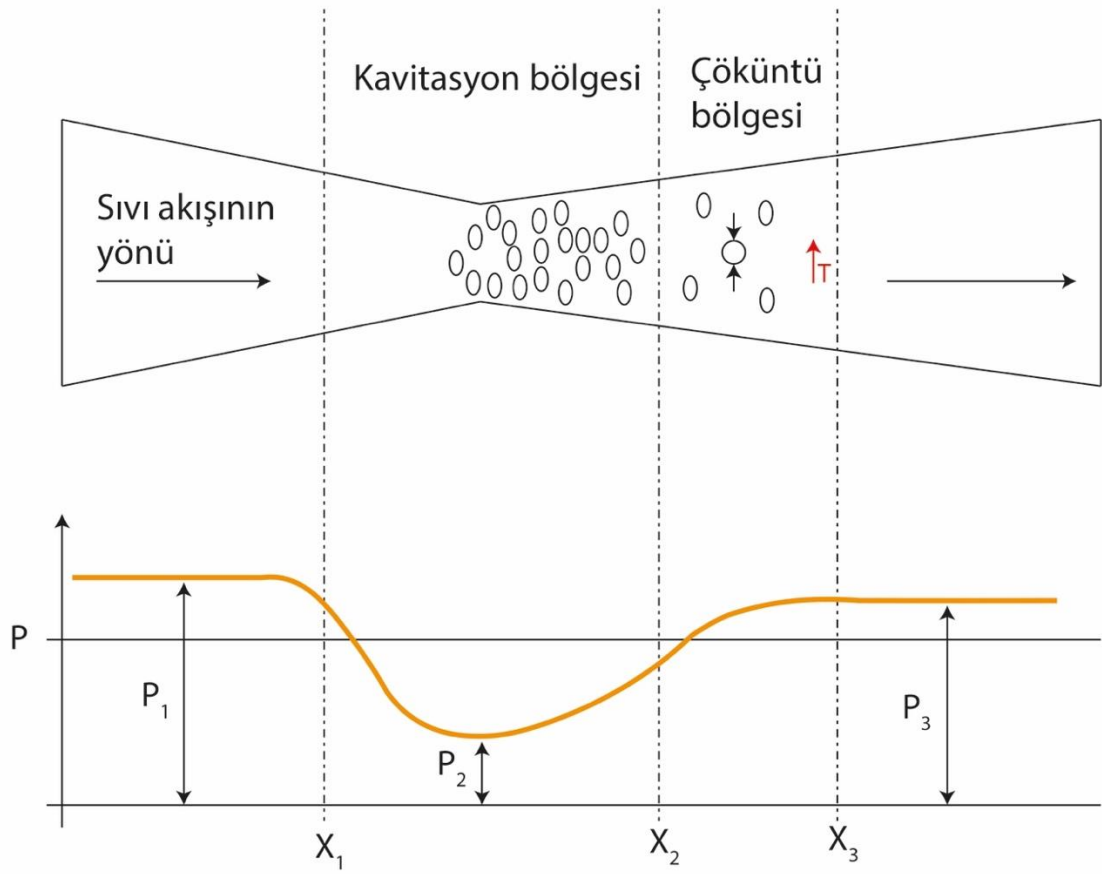
Eşitlikteki f tesis kullanılabilirliğini, M günlük kapasiteyi (kg/gün), C_{total} ise toplam maliyeti göstermektedir. Toplam maliyet, doğrudan ve dolaylı sermaye ile yıllık işletme

maliyetini içeren sermaye maliyetini kapsamaktadır (Alkhudhiri and Hilal 2018). SÜM değeri endüstriyel birimler için 1 \$/m³'ten daha düşükken, küçük ölçekli birimler için 1 \$/m³ ile 3 \$/m³ arasında değişebilmektedir. Güneş enerjisine dayalı prosesler, yüksek sermaye maliyeti nedeniyle genellikle pahalı olsa da, gelecekte yavaş yavaş geleneksel enerji kaynaklarıyla rekabet edebilir hale gelecektir. Güneş enerjisini kullanan MD konfigürasyonlarının SÜM değerleri oldukça yüksek olmasına rağmen, uzak bölgelerde su üretimi için cazip bir alternatif olabileceği de unutulmamalıdır. Genel olarak, daha düşük enerji tüketimi veya düşük maliyetli enerji kaynaklarının kullanılması SÜM değerini azaltacaktır (Kebria and Rahimpour 2020).

Son yıllarda başta tuzdan arındırma olmak üzere MD uygulamalarına yönelik muazzam ilerleme kaydedilmiştir. Bunun yanında ticari prototipler halen değerlendirme aşamasındadır. Bu nedenle MD uygulamalarının SET, SÜM ve KÇO değerleri, RO gibi diğer tuzdan arındırma işlemlerinin aksine henüz net olarak belirlenmemiştir (Sanmartino, Khayet et al. 2016).

Kavitasyon

Kavitasyon, kaynama ile birlikte iki ana faz değişim mekanizmasından biridir. Faz değişim diyagramı göz önüne alındığında, sıcaklık artışının sonucunda kaynama meydana gelirken basınç düşüşünün sonucunda ise kavitasyon meydana geldiği görülmektedir (Gevari, Abbasiasl et al. 2020). Bir başka deyişle kavitasyon, basınç düşüşü nedeniyle sıvı halden gaz hale hızlı geçiştir. Bu geçiş sırasında Şekil 15'te gösterildiği gibi sıvıda muazzam patlama kuvvetine sahip kabarcıklar (kavitasyon kabarcıkları) oluşmaktadır. Kavitasyon kabarcıklarının oluşumunu etkileyen parametreler sıcaklık, sıvının statik basıncı ve sıvının doğrusal hızıyla ilişkili dinamik basınç şeklinde sıralanabilir. Bir sıvının akışında yerel statik basıncın düşmesi, kaynama noktasının düşmesine neden olarak buharlaşmanın artmasına buna bağlı olarak da gaz kabarcıklarının ortaya çıkmasına neden olur. Ardından basınçta meydana gelen artış sırasında, kabarcıklar büyük bir yıkıcı güçle yoğun bir şok dalgası oluşturarak patlar. Kavitasyon yapan kabarcıklar, çöktüğünde büyük miktarda enerji açığa çıkarır. Deneyler, çöken kabarcıklar sonucunda 5000 K ve 500 atm'lik yerel sıcaklık ve yüksek basınç noktalarının oluştuğunu göstermiştir (Flannigan and Suslick 2005).



Şekil 15. Hidrodinamik kavitasyon sonucunda venturi tüpünde gaz kabarcıklarının oluşumunun şematik gösterimi (P_1/P_3 boğazdan önceki/sonraki statik basınç, P_2 boğazdaki statik basınç, P sıvının buhar basıncı)

Kirleticilerin uzaklaştırılması sürecini iyileştirdiği için kavitasyon etkisi genellikle arıtma teknolojilerinde kullanılmaktadır. Bu etki su moleküllerinin yüksek oksidasyon potansiyeline sahip çeşitli türlere ayrışmasını sağlar. Kavitasyon günümüzde emülsiyon üretimi, çeşitli yüzeylerin temizliği, yüksek verimli ısıtma cihazları, viskoz akışkanlar için pompalar, kozmetik tedaviler, akustik diş fırçaları ve arıtmayı destekleme gibi teknolojilerde kullanılmaktadır (Gağol, Przyjazny et al. 2018).

Kavitasyon çeşitleri

Kavitasyon, kavitasyon kabarcıklarının oluşum ve gelişme koşullarına göre sınıflandırılmaktadır. Gağol ve arkadaşları (Gağol, Przyjazny et al. 2018) kavitasyonu hidrodinamik kavitasyon, akustik kavitasyon olarak adlandırılan titreşimsel kavitasyon, gazlı kavitasyon ve buharlı kavitasyon olmak üzere 4 ana başlık altında sınıflandırmışlardır. Bununla birlikte Gogate ve Kabadi (Gogate and Kabadi 2009) ise kavitasyonu hidrodinamik kavitasyon, akustik kavitasyon, optik kavitasyon ve parçacık kavitasyonu şeklinde sınıflandırmışlardır. Sınıflandırmaları farklılık gösterse de her iki çalışmada da varılan ortak görüş proseslerde istenen kimyasal/fiziksel değişikliklerin oluşturulmasında yalnızca akustik ve hidrodinamik

kavitasyonun etkili olduğıdur (Gogate and Kabadi 2009, Gağol, Przyjazny et al. 2018). Gogate ve Kabadi (Gogate and Kabadi 2009) optik ve parçacık kavitasyonunun tipik olarak, yığın çözeltide herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişikliğe neden olamayan tek kabarcıklı kavitasyon için kullanıldığını belirtmişlerdir.

Hidrodinamik kavitasyonda, bir sıvıyı indirgenmiş basınç altında akmaya zorlayan özel tasarım reaktörler veya akış sistemleri tarafından gaz kabarcıkları üretilir. Buna örnek olarak akış hızındaki yerel bir artışla bir sıvının statik basıncında kritik değerin altında yerel bir düşüş yaratılması veya akış hattı eğriliği, sıvı akışının kabın yanından ayrılması ya da kanal daralmaları gibi dış koşullardaki değişiklikler verilebilir (Gağol, Przyjazny et al. 2018). Mühendisler genellikle mekanik erozyon sorunları nedeniyle hidrolik cihazlardaki kavitasyon konusunda temkinli davranmışlardır. Başlangıçta hidrodinamik kavitasyonu anlamak için yapılan tüm çalışmalar esas olarak, açıkta kalan yüzeylerin erozyonunu önlemek için onu bastırmak amacıyla yapılmıştır (Gogate and Kabadi 2009).

Ultrases sıvı bir ortamdan geçerken mekanik titreşime neden olur. Bu etkiye ek olarak, ultrases ayrıca sıvı içinde akustik akış oluşturur. Sıvı ortam normal koşullar altında olduğu gibi çözünmüş gaz çekirdekleri içeriyorsa, bunlar ultrasesin etkisiyle büyüyebilir ve çökebilir. Ultrasonik bir alan altında mikro kabarcıkların büyümesi ve çökmesi olgusu “akustik kavitasyon” olarak tanımlanmaktadır (Ashokkumar 2011). Etkili ve potansiyel bir geliştirme yöntemi olarak ultrases teknolojisi, son yıllarda bir araştırma konusu haline gelmiştir (Zhang, Huang et al. 2019). Ultrasonik iyileştirme teknolojisi, mikrofiltrasyon prosesleri, diyaliz membran prosesleri ve MD prosesleri gibi membran ayırma işlemlerine başarıyla uygulanmıştır. Ultrasonik kavitasyon, akustik akış, membranın ultrasonik kaynaklı titreşimi ve ultrasonik ısıtma performans iyileştirmesindeki ana nedenlerdir (Zhu and Liu 2000).

MD’de Kavıtasyon

Kavitasyonun membran proseslerinde kullanılması fikri 1971 yılında Fairbanks ve Chen’in (Fairbanks and Chen 1970) insonifikasyon yoluyla 10 mm kalınlığındaki bir kumtaşı filtreden geçen motor yağı akış hızında 18 kata kadar artış elde ettiğini rapor etmesinin ardından çıkmıştır. Akış hızındaki bu artış, filtre gözeneklerindeki Poiseuille akışında kademeli bir değişikliğe yol açan ultrasonik yayınımla ilgili olarak araştırılmıştır. Bu artışın nedenini ultrasonik yayınının filtre elemanı üzerinde kalıp oluşumunu önlemesine bağlamıştır. Ultrasonik yayınının yanısıra, kavitasyon ve mikro akış filtreler boyunca akış hızında artışa yol açan diğer ana mekanizmalardır. Ultrasonik yayınının

gözenekli ortamlarda gerçekleşen sıvı akışını hızlandırabildiğine dair ortaya konulan bu açık kanıtlar, bu uygulamayı membran prosesleri için de ilgi çekici bir hale getirmiştir. Membran ayırma prosesleri üzerine ultrasonun etkilerini ilk inceleyen bilim insanlarından biri Madsen'dir (Madsen 1977). Hiper ve ultrafiltrasyon membran prosesleri üzerine gerçekleştirdiği çalışmada membranların bazı yüksek frekanslı titreşimlerinin, konsantrasyon polarizasyonunun giderilmesinde ve dolayısıyla membranlardan geçen akış hızının artmasında büyük etkiye sahip olduğunu gözlemlemiştir. Tarleton ve Wakeman (Tarleton 1988, Tarleton and Wakeman 1992) elektrik ve ultrasonik alan destekli mikrofiltrasyon prosesi üzerinde gerçekleştirdikleri deneysel çalışmaların nihayetinde gözlemlenebilir etkilerin üç ana olgunun sonucu olduğunu belirlemişlerdir. Bunlar; kavitasyon, sonik basınçtaki değişimin neden olduğu sıvıların hızlı hareketi ve mikro akıştır. Elektrolitlerin bir membrandan diyalizle ayrılmasını iyileştirmek için de ultrasonik alandan faydalanılmıştır (Li, Ohdaira et al. 1997). Bu çalışma sonucunda ultrasonik yayılım ile elektrolitin difüzyon hızının akustik basınçla arttığı görülmüştür. Ultrasonik titreşim, kavitasyon ve akustik akış iyileştirmenin ana nedenleridir.

MD proseslerinde kavitasyonun kullanıldığı ilk çalışma ise 1999 yılında Zhu ve arkadaşları (Zhu, Liu et al. 1999) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada çeşitli sulu çözeltilerin membran distilasyonu geçirgenliğini iyileştirmek için HBMD konfigürasyonuna ultrasonik yayılım tekniği uygulanmıştır. Musluk suyu ve çeşitli sodyum klorür çözeltileri besleme çözeltisi olarak kullanılmıştır. Süzüntü akış hızı, ısıtma ve soğutma sıcaklıkları, besleme çözeltisindeki yayılım gücü ve akustik yoğunluk doğrudan ölçülmüştür. Ultrasonik stimülasyon ile süzüntü akış hızının, ultrasonik yayılım olmaksızın %25'e kadar arttığı bulunmuştur. Süzüntü akış hızının, yayılım gücünün artmasıyla da artmakta olduğu görülmüştür. Sonuçlar, sürekli bir ultrasonik stimülasyon için baskın mekanizmalarının mikro akış ve kavitasyon olduğunu göstermiştir. 2000 yılına gelindiğinde Zhu ve Liu (Zhu and Liu 2000) membran distilasyonu alanındaki çalışmalarına devam ederek ultrasonik iyileştirmeyi modelleyen bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Süzüntü akışını iyileştirmek için ultrasonik teknolojiyi başarılı bir şekilde MD'ye uyguladıkları bu çalışmada ultrasonik iyileştirmenin iki ana mekanizması olan, ultrasonik kavitasyon ve akustik akışı analitik modelleme ile formüle etmişlerdir. Ultrasonik kaynaklı membran titreşimi, viskoz sıvıda akustik enerji dağılımı ve akustik enerjinin membran absorpsiyonu ile iletimini de dâhil ettikleri bu modelleme yaklaşımında ultrasonik yoğunluk, ultrasonik frekans, çözelti sıcaklığı ve uyarılmış membran alanının MD süzüntü akışı üzerindeki etkilerini teorik olarak analiz etmişlerdir. Ultrasonik yoğunluğu artırarak, ultrasonik frekansı azaltarak veya çözeltinin sıcaklığını düşürerek daha yüksek oranlarda iyileştirme elde edilebileceği sonucuna varmışlardır. Mevcut çalışma ayrıca 5 W/cm^2 ultrasonik yoğunluk ile %200'e varan bir iyileştirmeye ulaşılabileceğini göstermiştir.

2002 yılında deniz suyunun DTMD ile desalinasyonu için gerçekleştirilen çalışmada ise ultrasonik yayılım membranların temizliğinde kullanılmıştır (Hsu, Cheng et al. 2002). Ultrasonik temizlik etkisinin temel mekanizmasının ultrasonik kavitasyon, akustik akım ve ultrasonik kaynaklı membran titreşiminin etkilerinin kombinasyonu olduğu belirtilmiştir. Bu kombinasyon içinde en etkin olanının kavitasyon etkisi olduğu bildirilmiştir. Akı düşüşünü önlemek ve membran ömrünü uzatmak için rutin bir temizlik programı gereklidir. Basit bir mekanik yöntem olarak ultrasonik temizleme yöntemi, kirlenme problemini önleyebilmek adına çalışmaya değer, ekonomik ve etkin bir teknik olarak değerlendirilmiştir. Muthukumaran ve arkadaşları 2006 yılında (Muthukumaran, Kentish et al. 2006) ultrasesin membran ayırma prosesleri ile kullanımına yönelik bir derleme yapmışlardır. Ultrasesin membran ayırma proseslerinde geçirgenliği artırmak için ve temizleme tekniği olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Ultrasonik temizleme mekanizmaları, işlem parametrelerinin etkileri ve ultrasesin membran ile besleme çözeltileri üzerindeki etkilerinin incelendiği bu çalışmada ultrasesin membran geçirgenliğini artırdığı vurgulamaktadır. Bu artışa sebep olarak ultrasesin membran üzerinde oluşan kirleticilerden meydana gelen tabaka derinliğini azaltması ile konsantrasyon polarizasyon tabakasındaki türbülansı artırması gösterilmiştir. 2015 yılında Hou ve arkadaşları ultrasonik teknoloji ile desteklenen DTMD konfigürasyonu üzerine iki çalışma yayınlamışlardır (Hou, Dai et al. 2015, Hou, Wang et al. 2015). Kullandıkları konfigürasyonu yeni bir hibrit sistem olarak tanımlayarak ultrasonik destekli doğrudan temaslı membran distilasyonu (UDDTMD) şeklinde adlandırmışlardır. Desalinasyon için gerçekleştirilen çalışmada (Hou, Dai et al. 2015) besleme sıcaklığı, besleme konsantrasyonu, besleme hızı, ultrasonik güç ve frekansın kütle transferi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ultrasonik yayılım altında, PVDF'den üretilen membranın yapısında değişiklikler ve hasarlar tespit edilirken, PP fiberlerin gözenek boyutu ile gerilme kuvvetinde önce bir artış ardından ise düşüş gözlenmiştir. Bu sebeple çalışmada PTFE'den üretilmiş membran tercih edilmiştir. Sonuçlar ultrasonik yayılımın etkin bir şekilde akıyı iyileştirdiğini göstermiştir. 20 kHz ve 260 W ultrasonik yayılım altında, 53 °C besleme sıcaklığı, 0,25 m/s besleme hızı ve 140 g/L besleme tuz konsantrasyonu şartlarında %60'a kadar akı iyileştirmesi elde edilmiştir. 240 saatlik kesintisiz çalışma sonucunda ultrasonik yayılımın PTFE membranın gözenek boyutu, mekanik dayanımı ve hidrofobisitesi üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bu nedenle yeni MD prosesinin tatmin edici bir performans kararlılığı sergilediğini ve ultrasonik yayılımın kütle transferini iyileştirebilmek adına MD proseslerinde kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Desalinasyonun yanı sıra Hou ve arkadaşları (Hou, Wang et al. 2015) MD'de meydana gelen kireçlenmeyi azaltmak için de ultrason teknolojisini kullanmışlardır. Bu çalışmada ultrasonik yayılım altında, ultrasonik dalga, sıvı-membran arayüzeyini sürekli olarak tazelemiş ve eş

zamanlı olarak membran yüzeyine bitişik sınır tabakasındaki konsantrasyon polarizasyonunu azaltmıştır. Bu nedenle, ultrasonik yayını CaSO_4 'ün neden olduğu membran kireçlenmesini azaltabilmiş ve bu sayede süzöntü akısının azalmasını önleyebilmiştir. CaCO_3 için ise durumun daha farklı olduğu rapor edilmiştir. Ultrasonik yayınının, CaCO_3 kireçlenmesinin hafifletilmesi için MD işlemine dâhil edilmesinin gerekli olmadığını sonucuna varmışlardır. Çökelme hızının yüksek olması nedeniyle CaCO_3 çözeltisinin konsantrasyonun, ultrasonik yayını olmadığına dikkate değer bir süzöntü akısı düşüşüne neden olmadığını belirtmişlerdir. 2016 yılında ise Hou ve arkadaşları (Hou, Zhang et al. 2016) ultrasonik yayınının silika kirlenme kontrolü üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Membran yüzeyinde koloidal polisilik asidin oluşumu ve birikmesi nedeniyle silika çözeltisinin konsantrasyon işlemi sırasında süzöntü akısında kademeli bir düşüş gözlemlenmiştir. Ultrasonik dalga, önemli mekanik ve termal etkiler getirmekle birlikte güçlü şok dalgası ve yüksek hızda mikro akış üretmektedir. Mikro akış, şok dalgası ve akustik girdap akışı, sıvı-membran arayüzeyini sürekli uyarmakta olduğu için membran yüzeyinin temiz tutulabildiğini bildirmişlerdir. Süzöntü akısının artan konsantrasyondan neredeyse hiç etkilenmediği ifade edilmiştir. Konsantrasyon işleminin henüz başlangıcında dahi membran yüzeyinde yüksek miktarda silika kireçlenmesi birikmesine rağmen ultrasonik yayını kullanarak süzöntü akısını sabit tutabilmiş, hatta %43'e kadar iyileştirme elde edebilmişlerdir. Bu sebeple ultrasonik yayınının MD prosesinde silika kirlenmesini etkin bir şekilde kontrol edebildiği sonucuna varmışlardır. Guo ve arkadaşları (Guo, Peng et al. 2017) 2017 yılında ultrases destekli VMD konfigürasyonunda ısı ve kütle transferi üzerine çalışmışlardır. MD işleminde ısı ve kütle transferini iyileştirmek amacıyla gerçekleştirdikleri bu çalışmada çalışma koşulları ile ultrasonik parametrelerin süzöntü akısına etkisi araştırmış ve ısı – kütle transfer mekanizmalarını tartışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar, ultrasonik desteğin VMD prosesinin performansını önemli ölçüde iyileştirildiğini göstermiştir. Modelleme sonucunda yaptıkları hesaplamaların sonuçları ile deneysel sonuçların uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Sıcaklık polarizasyon katsayısı ile konsantrasyon polarizasyon katsayısının ultrasonik parametreler ile açık bir şekilde iyileştirildiği sonucuna varmışlardır. Cho ve arkadaşları (Cho, Choi et al. 2019) ultrasonik destekli MD prosesini yüksek tuzluluğa sahip atık suların arıtılması için kullanmışlardır. Çalışmayı ultrasonik uygulama ile desteklemenin temel amacı membrana zarar vermeden, meydana gelen inorganik kireçlenmeyi önlemektir. Öncelikle yüksek kireçlenme potansiyeline sahip sentetik besleme çözeltileri ile kirlenme testleri yapılmış, ardından membran hücresi ultrasonik banyoya daldırılarak sitrik asit çözeltisinin kullanıldığı temizleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Temizlenen membranların, geçirgenliğinin geri kazanımı, sıvı giriş basıncı ve iyon uzaklaştırma oranlarının ölçümleri yapılmış ve yüzeyi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görsel olarak analiz edilmiştir.

Elde ettikleri sonuçlar düşük frekanslarda (28 ve 45 kHz) ultrasonik yayınının ya yapısal hasara ya da MD membranlarının ıslanmasına yol açtığını fakat aksine daha yüksek frekansın (72 kHz) yapısal hasara ya da ıslanmaya sebep olmadan yüksek bir temizleme etkinliği sergilediğini göstermiştir. 2020 yılında Osamah Naji ve arkadaşları (Naji, Al-Juboori et al. 2020) temizleme ve performans artırma tekniği olarak düşük güçlü ultrasonun (8 – 23 W) doğrudan uygulanmasını araştırmışlardır. ATR FT-IR analizlerinin sonucu ultrasonun silis ve kalsiyum tortulaşmasını etkili bir şekilde giderebildiğini göstermiştir. Kirli bir membran üzerinde ultrason uygulaması ile süzüntü akısında %100'lük bir artış meydana geldiğini belirtmişlerdir. Bu artışın %30 – %50 kadarı temizlemenin etkisine bağlanırken geri kalanı kütle transfer iyileştirmelerine bağlanmıştır. Uzaklaştırma oranı bütün işlemlerde %99'un üzerinde olduğu için ultrasesin membrana zarar vermediğini belirtmiş ve bunu SEM görüntüleri ile de doğrulamışlardır. Bamasag ve arkadaşları (Bamasag, Daghooghi-Mobarakeh et al. 2021) düşük güçteki ultrasesi batırılmış VMD (B-VMD) konfigürasyonunun performansında iyileştirme sağlamak için kullanmışlardır. Süzüntü akısını artırmak ve B-VMD'de önemli bir dezavantaj olan sıcaklık ile konsantrasyon polarizasyonlarının etkisini azaltmak için kullanılan havalandırma ve sirkülasyon gibi ajitasyon tekniklerine alternatif olarak ultrasonik enerji ajitasyon tekniği olarak kullanılmıştır. Ultrasonik gücün ve frekansın farklı besleme sıcaklıkları ve konsantrasyonları altındaki etkilerinin deneysel olarak incelendiği bu çalışmada sonuçlar düşük güçteki ultrasonik enerjinin süzüntü akısını %24'e kadar artırdığını göstermiştir. Ultrason destekli iyileştirmenin, daha yüksek ultrasonik güç ve daha düşük frekansın yanı sıra daha düşük besleme sıcaklığı ve daha yüksek konsantrasyon ile arttığı belirtilmiştir. Bunun yanı sıra ultrason entegrasyonu ile alakalı muhtemel ısı ve kütle transfer iyileştirme mekanizmalarını araştırmış ve iyileştirmenin esas olarak akustik kavitasyona bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Ultrasonik destekli B-VMD sisteminin uzun işlem süresi sonunda stabil süzüntü akısını ve su kalitesini korumasından yola çıkılarak, ultrasonik enerjinin umut verici ve güvenli bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır. 2021 yılında gerçekleştirilen bir diğer ultrases destekli MD çalışması da Raed ve arkadaşlarına aittir (Al-Juboori, Naji et al. 2021). Bir HMBD sisteminde süzüntü akısını iyileştirmek ve membran kirlenmesini azaltmak için 3,5 – 30,0 W aralığında düşük güçlü ultrasonun verimliliğini araştırdıkları bu çalışmada ultrases uygulaması ile %400'e varan akı iyileştirmesi elde etmişlerdir. Isı ve kütle transferlerinin modellenmesi ile akı artışının esas olarak ultrasonik titreşim altındaki membran geçirgenlik iyileştirmelerinden kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Ultrason kullanılarak membran yapısına zarar verilmeden kirliliğin giderildiği SEM görüntüleri ile ortaya konmuştur. Liu ve arkadaşları da (Liu, Zhu et al. 2022) hibrit bir sistem olarak tanımladıkları ultrasonik sıyırma membran distilasyon sistemini kurarak deniz ürünlerinin atık sularını arıtmışlardır. Ultrasonik sıyrmanın ön işlem

olarak kullanıldığı bu sistemin, MD işlemi ile elde edilen uzaklaştırma oranından %15,1 daha yüksek bir uzaklaştırma oranı elde ettiği bildirilmiştir. Ultrasonik sıyırma ön işleminin MD prosesinden önce besleme çözeltisinde protein denatürasyonunu ve tuz kristalleşmesini yükselterek MD ünitesindeki kirlenmenin azalmasını sağladığını gözlemlemişlerdir. Ultrasonik sıyırma işlemi ile MD ünitesi arasındaki bekleme süresinde (40 dakika), bu denatüre protein topakları ve tuz kristallerinin MD ünitesinde beslenmeden önce giderilmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir. Bunun da membran kirlenmesinin önüne geçeceği ve akı düşüşünü önleyeceği sonucuna varılmıştır. Myagmarsukh ve arkadaşları (Myagmarsukh, Kim et al. 2022) ise ultrasesi yeni bir MD konfigürasyonu olan temassız membran distilasyonu ile birlikte kullanmışlardır. Bu konfigürasyonda modülün besleme kanalına, son derece ince bir damlacık buharı oluşturmak için yüksek frekanslı mekanik salınımlar sağlayan bir ultrasonik dönüştürücü yerleştirilmiştir. Belirlenen çalışma koşulları altında, besleme sıcaklığının, akış hızının ve ultrasonik gücün TMD işleminin ortalama süzöntü akısı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda ultrasonik destekli TMD işleminin ortalama süzöntü akısının, ultrasonik olmayan TMD işleminden 9,6 kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir. 2022 yılında gerçekleştirilen MD üzerine sonifikasyonun etkilerini inceleyen bir başka çalışma Janajreh ve arkadaşlarına (Janajreh, Ali et al. 2022) aittir. Bu çalışmada ticari bir PTFE membran ile donatılmış sonifikasyonlu bir DTMD modülü, sıcaklık kontrollü bir banyoya daldırılmış ve ultrases MD hücresinin duvarlarına uygulanmıştır. Farklı sonifikasyon frekansları ve büyüklükleri altında sıcaklık polarizasyon katsayısı, ısı ve kütle akısı dahil olmak üzere akış ölçümleri değerlendirilmiştir. Sonifikasyon uygulamasının, ultrasonik kaynaklı karıştırma nedeniyle hem kinetik hem de termal sınır tabakalarının gelişimini engellediği gözlenmiştir. Çalışmanın sonuçları, DTMD'ye 4525 W/m^2 yoğunlukta sonifikasyon uygulanmasının, kütle akısında %90'lık bir artışa neden olduğunu göstermiştir. Bu seviyede bir sonifikasyon uygulamasının elektrik tüketimi nedeniyle ekonomik olmadığı vurgulanmıştır. Liu ve arkadaşları (Liu, Liu et al. 2023) 2023 yılında da benzer bir çalışma yaparak ultrasonik sıyırmalı MD sistemi ile deniz ürünleri atık sularının arıtılmasında işletme parametrelerinin atık su kalitesi ve membran kirlenmesinin azaltılması üzerine etkilerini incelemişlerdir. Ultrasonik sıyırmının kullanıldığı MD tekniğinin, yalnızca MD'ye kıyasla %6,2 daha yüksek saflaştırma performansı sergilediği görülmüştür. Ultrasonik sıyırma ünitesindeki ultrasonik kavitasyon etkisinin, protein denatürasyonunu ve tuz kristalleşmesini büyük ölçüde arttırdığını, MD ünitesinden önce proteinler (%54,0 ~ %68,8) ve fosfat (%7,1 ~ %8,7) için önemli bir uzaklaştırma verimliliğine neden olduğunu bildirmişlerdir. Bu sistemin çalışma parametrelerinin, saflaştırma verimliliği üzerinde dikkate değer etkiler oluşturduğu ve ultrasonik sıyırma biriminde uygun pH, çalışma süresi ve ultrasonik güç artışının bu sistemin

çalışmasını kısmen kolaylaştırdığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, MD ünitesindeki beslemenin daha yüksek sıcaklık (80 – 90 °C) ve akış hızında (10,48 – 15,72 mm/sn) beslenmesinin deniz ürünleri atık sularının verimli bir şekilde arıtılmasına katkıda bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Tablo 4. Kavitasyon İçeren MD Çalışmalarında Kullanılan Konfigürasyonlar, Membran Tipleri ve Kavitasyon Uygulama Alanları

Çalışmanın başlığı	Kullanılan konfigürasyon	Kavitasyon türü	Kullanılan membran malzemesi ve türü	Kavitasyonun uygulandığı kısım
Ultrasonic stimulation on enhancement of air gap membrane distillation (Zhu, Liu et al. 1999)	HBMD	Ultrasonik	PTFE / Düz Levha	Hücre içerisinde, besleme tarafında, membran üzerine uygulanmıştır.
Modeling of ultrasonic enhancement on membrane distillation (Zhu and Liu 2000)	HBMD	Ultrasonik	PTFE / Düz Levha	Hücre içerisinde, besleme tarafında, membran üzerine uygulanmıştır.
Seawater desalination by direct contact membrane distillation (Hsu, Cheng et al. 2002)	DTMD & HBMD	Ultrasonik	PTFE / Düz Levha	Ultrases yalnızca membran temizliği için kullanılmıştır.
An ultrasonic assisted direct contact membrane distillation hybrid process for desalination (Hou, Dai et al. 2015)	DTMD	Ultrasonik	PTFE Hollow Fiber	/ Besleme çözeltisinin içine daldırılarak, hollow fiber membranlar üzerine uygulanmıştır.

Tablo 4. (devamı)

Ultrasonic assisted direct contact membrane distillation hybrid process for membrane scaling mitigation (Hou, Wang et al. 2015)	DTMD	Ultrasonik	PTFE Hollow Fiber	/	Besleme çözeltisinin içine daldırılarak, hollow fiber membranlar üzerine uygulanmıştır.
Ultrasonic irradiation control of silica fouling during membrane distillation process (Hou, Zhang et al. 2016)	DTMD	Ultrasonik	PTFE Hollow Fiber	/	Besleme çözeltisinin içine daldırılarak, hollow fiber membranlar üzerine uygulanmıştır.
Study on the heat and mass transfer in ultrasonic assisting vacuum membrane distillation (Guo, Peng et al. 2017)	VMD	Ultrasonik	PP & PTFE / Hollow fiber		Membran modülü ultrasonik temizleme modülünün içerisine daldırılmıştır.
Ultrasonic-assisted removal of inorganic scales in high-salinity wastewater treatment using membrane distillation (Cho, Choi et al. 2019)	DTMD	Ultrasonik	PVDF / Düz Levha		Ultrases yalnızca membran temizliği için kullanılmıştır.
Direct contact ultrasound for fouling control and flux enhancement in air-gap membrane distillation (Naji, Al-Juboori et al. 2020)	HBMD	Ultrasonik	PVDF & PTFE / Düz Levha		Hücre modülünün dışından, her iki tarafa uygulanmıştır.
Performance enhancement of a submerged vacuum membrane distillation (S-VMD) system using low-power ultrasound (Bamasag, Daghooghi-Mobarakeh et al. 2021)	B – VMD	Ultrasonik	PP / Hollow fiber		Membran modülünün batırıldığı sıcak besleme çözeltisine uygulanmıştır.

Tablo 4. (devamı)

Power effect of ultrasonically vibrated spacers in air gap membrane distillation: Theoretical and experimental investigations (Al-Juboori, Naji et al. 2021)	HBMD	Ultrasonik	PVDF / Düz Levha	Hava boşluğuna yerleştirilen iki ultrasonik dönüştürücü besleme tarafına doğru yönlendirilerek spacer üzerine uygulanmıştır.
Application of a hybrid ultrasonic stripping-membrane distillation (US-MD) system for the treatment of mariculture wastewater (Liu, Zhu et al. 2022)	DTMD	Ultrasonik	PTFE / Düz Levha	Ultrases besleme çözeltisi için ön işlem olarak kullanılmıştır.
Performance investigation of a novel ultrasonic-assisted non-contact membrane distillation process for preventing membrane fouling (Myagmarsukh, Kim et al. 2022)	TMD	Ultrasonik	PTFE – PP kompozit / Düz Levha	Ultrases membran ile direkt temas halinde olmayan besleme çözeltisinin içerisine uygulanmıştır.
Sonicated direct contact membrane distillation: Influence of sonication parameters (Janajreh, Ali et al. 2022)	DTMD	Ultrasonik	PTFE / Düz Levha	Membran modülü ultrasonik banyoya daldırılmıştır.
Treatment of mariculture wastewater by an integrated ultrasonic stripping-membrane distillation (US-MD) system: Effect of operating parameters on effluent quality and membrane fouling mitigation (Liu, Liu et al. 2023)	DTMD	Ultrasonik	PTFE / Düz Levha	Ultrases besleme çözeltisi için ön işlem olarak kullanılmıştır.

Tablo 4 incelendiğinde de görülebileceği üzere, PVDF düz levha membranları kullanan, ultrases destekli bir DTMD konfigürasyon çalışması yalnızca bir adet bulunmaktadır. Cho ve arkadaşlarının (Cho, Choi et al. 2019) gerçekleştirdiği bu çalışmada ultrases yalnızca PVDF membranın MD işleminden sonra temizlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Bununla birlikte

literatüre bakıldığında akıyı artırmak ve membran kirlenmesinin önüne geçmek için PVDF düz levha membran kullanılan bir DTMD konfigürasyonuna ultrasesin uygulandığı bir çalışma tarafımızca bulunamamıştır. Ultrasesin kullanıldığı diğer çalışmalara bakıldığında ultrasonik teknoloji kullanımının hem akıyı iyileştirdiği hem de membranlarda oluşan kirliliği azalttığı / oluşumunu önlediği görülmektedir. Bu sebeple ultrasonik teknolojinin DTMD konfigürasyonunda PVDF düz levha membranlar üzerine uygulanmasının da süzüntü akısını artıracakları öngörülmektedir. Bu öngörüden yola çıkılarak gerçekleştirilecek çalışma kapsamında DTMD hücresi modifiye edilerek ultrasonik prob yerleştirilecek, ultrasonik etkinin membran distilasyon performansı üzerine etkileri incelenecektir. Gerçekleştirilecek bu çalışma ile hem düz levha PVDF membran kullanan DTMD konfigürasyonlarının performansında iyileşme elde edilmesi, hem de literatürdeki bu boşluğun giderilmesi amaçlanmaktadır. Sistemde kullanılacak membranlar için malzemenin ve üretim tekniğinin seçimi uygulanabilirlik derecesi göz önünde bulundurularak yapılmıştır. PVDF polimeri MD prosesleri için arzu edilen özelliklere sahip olmasının yanında diğer polimerlere kıyasla üstün bir işlenebilirliğe sahip olduğu için tercih edilmiştir. Daha önce de belirtildiği üzere PVDF membranların üretiminde en çok tercih edilen yöntem NIPS yöntemidir. Bu çalışmada da pratik olmasının yanı sıra ekonomik de bir üretim yöntemi olmasından dolayı NIPS yöntemi tercih edilmiştir. Hazırlanacak membranların polimer konsantrasyonunun belirlenmesinde literatürden faydalanılmıştır. Pagliero ve arkadaşları (Pagliero, Bottino et al. 2020) öncelikle AlMarzooqi (Abdulla AlMarzooqi, Roil Bilad et al. 2017) tarafından önerildiği şekilde %8 ile %14 aralığında değişen polimer konsantrasyonlarında membranlar hazırlamışlardır. Fakat yazarlar pratik bir kural olarak optimum polimer konsantrasyonunun kritik konsantrasyonda ya da ağırlıkça %1 – %2 üzerinde bulunabileceğini belirtmişlerdir. Bunun üzerine kendi polimer çözeltilerinin konsantrasyonunu %15'e kadar çıkarmışlardır. %14,5 polimer konsantrasyonu ile hazırlanan membranın porozitesi, SGB değeri ve gözenek boyutu sırası ile %76, 1,5 bar ve 0,49 µm iken konsantrasyonunun %15'e çıkması ile bu değerler %62, 7 bar ve 0,03 µm seviyelerine gelmiştir. AlMarzooqi ve arkadaşları tarafından (Abdulla AlMarzooqi, Roil Bilad et al. 2017) hazırlanan membranlarda en yüksek porozite (%88) ağırlıkça %12 PVDF konsantrasyonuna sahip polimer çözeltisinden hazırlanan membranlar ile elde edilmiştir. Ağırlıkça %15'lik PVDF konsantrasyonuna sahip polimer çözeltisi ile hazırlanan membranların porozitesi ise %67 olarak belirtilmiştir. Artan polimer konsantrasyonu porozitede, gözenek boyutunda ve temas açısında düşüşe neden olsa da membran yoğunluğunu ve SGB değerlerini artırmaktadır. Kullanılacak sisteme ultrases uygulanacağı için SGB değerinin mümkün olduğunca yüksek olması arzu edilmektedir. Bu sebeple deneylerde kullanılması planlanan membranlar için %15'lik polimer konsantrasyonu tercih edilmiştir. Böylelikle meydana gelebilecek herhangi bir

gözenek ıslanmasının önüne geçilmesi hedeflenmektedir. Porozitenin azalmasından kaynaklı yaşanabilecek akı düşüşlerine karşın ise akı ve gözenekliliği arttırdığı bilinen ve hakkında nispeten az çalışma bulunan katkı maddeleri olan polivinilpirolidon (PVP) (Wang, Li et al. 1999) ve fosforik asit (H_3PO_4) (Hou, Fan et al. 2014) kullanılacaktır. Hazırlanan membranlar ile Millipore firmasına ait ticari bir membran olan Durapore PVDF düz levha membranın doğrudan temaslı membran distilasyon ve ultrases destekli doğrudan temaslı membran distilasyon performansları incelenecek ve elde edilen sonuçlar kıyaslanacaktır.



MATERYAL ve YÖNTEM

Kimyasallar

Membran hazırlama çalışmalarında Sigma Aldrich firmasına ait PVDF polimeri ($M_w=275,000$) kullanılmıştır. Membranların hazırlanmasında katkı maddesi olarak kullanılan polivinilpirolidon (PVP) yine Sigma Aldrich firmasına ait iken, diğer bir katkı maddesi olan fosforik asit (H_3PO_4) Isolab firmasından tedarik edilmiştir. Tuzlu besleme çözeltilerinin hazırlanmasında ise Merck KgA (Darmstadt, Germany) firmasına ait sodyum klorür ($NaCl$) kullanılmıştır. Porozite ölçümlerinde kullanılan izopropil alkol Isolab firmasından tedarik edilmiştir. Deneylerde kullanılan distile su ise Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümü laboratuvarında, şebeke suyunun distile edilmesi ile elde edilmiştir.

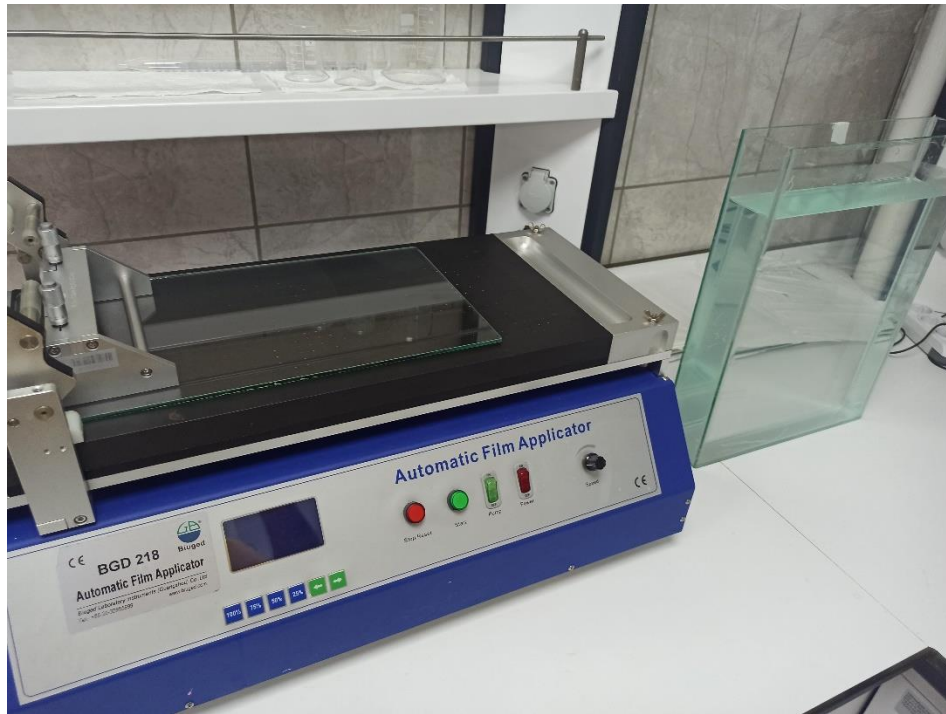
Membranların Hazırlanması

Deney planı kapsamında hazırlanacak membranların polimer çözeltilerinin ağırlıkça yüzdeleri Tablo 5’te sunulmuştur. Polimer çözeltileri bu yüzdelere uygun şekilde Shimadzu marka, Atx224 modelli hassas terazi kullanılarak hazırlanmıştır. İlk olarak katkı maddeleri tartılmış, ardından üzerine hesaplanan ağırlıktaki polimerler eklenmiş ve son olarak da çözücü tartılarak ilave edilmiştir. Çözeltinin bulunduğu şişe içerisine manyetik balık atılmış ve ağzı sıkıca kapatılmıştır. Daha sonra şişe manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen, içi su dolu bir beherin içine bırakılmıştır. Sıcaklık probu bulunan manyetik karıştırıcı beher içerisindeki suyun sıcaklığını $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de sabit tutacak şekilde ayarlanmış ve çözelti 100 rpm hızında karıştırılmaya başlanmıştır. Bu işlemin amacı polimer çözeltisinin sıcaklığının her noktada eşit olmasını sağlamaktır. Çözeltilerin tamamen homojen hale gelmesini sağlayabilmek için karıştırma işlemine 24 saat boyunca devam edilmiştir. Çözeltinin tamamen homojen yapıya kavuştuğundan emin olunduktan sonra çözelti gaz giderimi için ultrasonik banyoya yerleştirilerek bir saat boyunca işleme tabii tutulmuştur. Gaz giderimi sağlanan çözelti $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’e ayarlanmış etüvde 16 – 18 saat kadar dinlendirilmiştir. Dinlendirilen çözelti, döküm yapılmadan önce etüvden çıkarılarak, sıcaklığının ortam sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Çözelti hazır hale geldikten sonra Bigued markasının BGD218 modelli otomatik film aplikasyon cihazı ve yine aynı firmanın BGD 209/3 modelli doktor bıçağı kullanılarak membran döküm işlemine geçilmiştir. Ortam sıcaklığındaki çözelti, otomatik film aplikasyon cihazının üzerine yerleştirilmiş cam destek üzerinde bulunan, ağzı $200\text{ }\mu\text{m}$ ’ye ayarlanmış

doktor bıçağının haznesine dökülmüş ve otomatik film aplikasyon cihazı 50 mm/sn hızda çalıştırılmıştır. Cam levhanın üzerine yayılan çözelti, bekletilmeden alınarak içeriği ortam sıcaklığındaki distile sudan oluşan koagülasyon banyosuna daldırılmıştır. Koagülasyon banyosunda gerçekleşen kütle transferlerinin ardından, çözelti katı faza geçmekte ve membranı oluşturmaktadır. Bu koagülasyon banyosunda bir saat bekletilen membran, kimyasallardan tamamen arınması için yine ortam sıcaklığındaki distile sudan oluşan ikinci bir koagülasyon banyosuna alınarak burada 24 saat bekletilmektedir. 24 saatin sonunda banyodan çıkarılan membranlar, üzerlerine toz vb. kirlilik gelmemesi için kâğıt havlular arasına yerleştirilerek kurumaya bırakılmaktadır. Kuruyan membranlar karakterizasyon işlemlerine hazır hale gelmektedirler. Otomatik film aplikasyon cihazı, cam destek, doktor bıçağı ve koagülasyon banyosundan oluşan membran döküm sisteminin görseli Şekil 16’da sunulmuştur.

Tablo 5. Hazırlanan Polimer Çözeltilerinin İçerikleri

Membran kodu	Polimer türü ve konsantrasyonu	Katkı türü ve konsantrasyonu	Çözücü türü ve konsantrasyonu
DM1	PVDF %15	-	DMAC %85
DM2	PVDF %15	H ₃ PO ₄ %3	DMAC %82
DM3	PVDF %15	H ₃ PO ₄ %5	DMAC %80
DM4	PVDF %15	PVP %3	DMAC %82
DM5	PVDF %15	PVP %5	DMAC %80

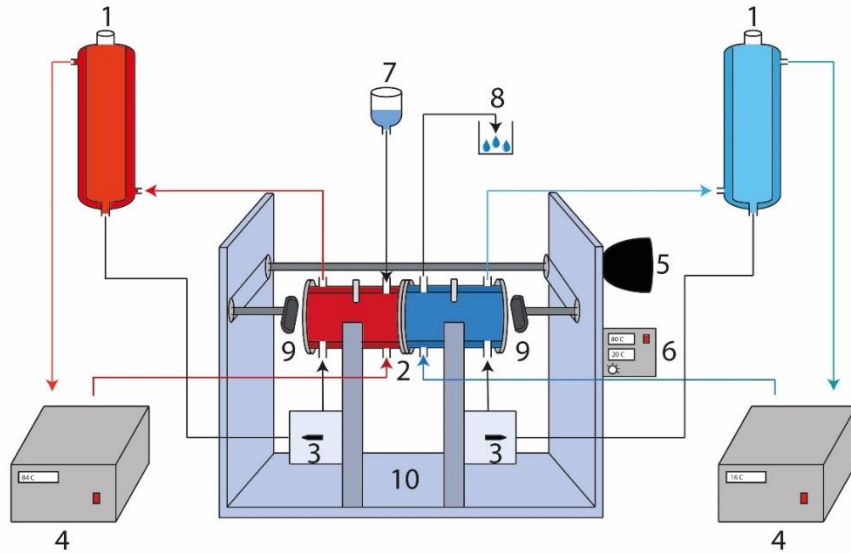


Şekil 16. Membran döküm sisteminin görseli

Membranların Karakterizasyonu

Lewis hücresi ile akı ve tuz uzaklaştırma oranının ölçülmesi

Hazırlanan membranların uzaklaştırma oranları ile akıları Lewis hücresi kullanılan ve Şekil 17’de şematize edilen sistem ile ölçülmektedir. Besleme çözeltisi ve süzüntü çözeltisi 1 numara ile gösterilen mantolu tanklardan Lewis hücresine aktarılmaktadır. Bu tankların manto kısmına Lewis hücresinin manto kısmından çıkan ısıtıcı ve soğutucu akışkanlar beslenmekte ve çözelti hücre içerisindeki sıcaklığa yakın sıcaklıklarda tutulmaktadır. Lewis hücresi ile çözelti tankları arasında 3 numara ile gösterilen üç yollu vanalar bulunmaktadır. Çözeltilerin hücreye aktarılması ve hücrelerin boşaltılması bu vanalar aracılığıyla sağlanmaktadır. Hücre içinde hem besleme tarafında hem de süzüntü tarafında sıcaklık problemleri bulunmaktadır. Bu problemler aracılığıyla ölçülen sıcaklıklar 6 numara ile gösterilen ekrandan takip edilmektedir. Bu ekrandan faydalanılarak ısıtıcı ve soğutucu sirkülatörlerin sıcaklıkları ayarlanmaktadır. Soğutma için Julabo firmasının F25 model sirkülatörü kullanılırken, ısıtma işlemi için Haake firmasının D8 model sirkülatörü kullanılmaktadır. Hücre içerisinde homojen bir ısı ve konsantrasyon dağılımı sağlamak için pervaneler aracılığıyla sürekli karıştırma yapılmaktadır. Pervaneler, dışa doğru olan uçlarında bulunan manyetik balıkların hücrenin dışındaki mıknatıslar aracılığıyla döndürülmesi ile karıştırma işlemini gerçekleştirmektedirler. 9 numara ile gösterilen bu mıknatıslar miller ve kasnaklar aracılığıyla tek motor tarafından, dolayısıyla aynı hızda döndürülmektedir. Yine 6 numara ile gösterilen kısımdaki ayar düğmesinden bu motorun dönüş hızı kontrol edilebilmektedir.



Şekil 17. Lewis hücresi kullanılan bir DTMD konfigürasyonu

(1: Çözeltilerin bulunduğu tanklar, 2: Lewis hücresi, 3: Doldurma ve tahliye için üç yollu vanalar, 4: Isı değiştirici sirkülatörler, 5: Mıknatısları çevirmek için motor, 6: Sıcaklık göstergeleri ve motor hız ayarı, 7: Sıcak çözeltiden transfer edilen suyun takviyesi için tank, 8: Numune toplama kabı, 9: Lewis hücresi içindeki karıştırma işlemini sağlamak için kullanılan mıknatıslar, 10: Sistemin üzerine kurulduğu stant)

Sıcak taraftan soğuk tarafa bir kütle aktarımı söz konusudur. Dolayısıyla hem azalan sıvı seviyesinden dolayı membran üzerinde basınç farkı oluşmasını önlemek, hem de su kaybından dolayı tuz konsantrasyonunda artış meydana gelmemesini sağlamak adına sıcak taraftan aktarılan su 7 numara ile gösterilen tanktan sisteme geri ilave edilmektedir. Karşı tarafa aktarılan saf su ise 8 numara ile gösterilen toplama kabına alınmaktadır. Hücre içerisinde kullanılan membranın aktif yüzey alanı bilinmektedir. Deney planı kapsamında belirlenen süre zarfında toplama kabında biriken numunenin miktarı hassas terazide ölçülerek $\text{kg/m}^2\text{h}$ cinsinden süzüntü akısı belirlenmektedir.

Hazırlanan membranlardan kesilen parçalar, Şekil 17’de 2 ile gösterilen, iki paslanmaz çelik hücre arasındaki kısma, teflondan yapılmış membran tutucu kasetler arasına yerleştirilmiştir. Ardından paslanmaz çelik hücreler besleme ve süzüntü çözeltileri ile doldurulmuş ve 1000 rpm hızında karıştırma işlemi başlatılmıştır. Bu şekilde sıcaklık farkı (buhar basınç farkı) olmaksızın sistem çalıştırılıp, akı elde edilip edilmediğine bakılmıştır. Sıcaklık farkı olmaksızın akı elde edilmesi, membranda yırtık/delik olduğunu ya da gözenek ıslanmasını gerçekleştiğini göstermektedir. Bu şekilde membran test edildikten ve sıcaklık farkı olmadan akı elde edilmediği gözlemlendikten sonra çözeltiler istenen sıcaklıklara ayarlanır. Lewis hücresi ile gerçekleştirilen deneylerde süzüntü çözeltisi $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta sabit tutulurken besleme çözeltisinin sıcaklığı sırası ile $40, 50, 60, 70$ ve $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye ayarlanarak bu sıcaklık farklarında akılar ölçülmektedir.

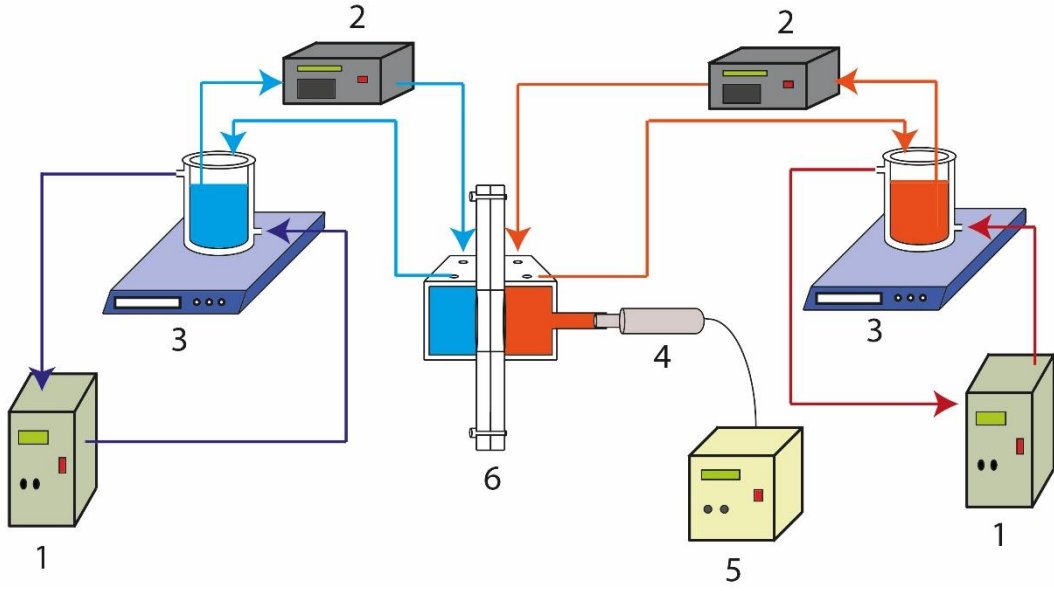
Deneylerde besleme çözeltisi olarak ilk olarak distile su kullanılmakta ve akı ölçülmektedir. Ardından ise deniz suyunu simüle etme amaçlı 30 g/L NaCl çözeltisi hazırlanarak besleme çözeltisi olarak kullanılmakta, burada akının yanı sıra membranın uzaklaştırma oranı da ölçülmektedir. Uzaklaştırma oranının ölçülmesinde iletkenlik ölçümü kullanılmaktadır. Deney başlangıcında hem süzüntü hem de besleme çözeltisinden numuneler alınarak iletkenlikleri WTW marka, Cond 3310 modellenli iletkenlik ölçer yardımı ile ölçülmektedir. Ardından deney süresince akı için ölçüm alınan her sıcaklıkta ölçüm sonunda süzüntü tarafından numune alınarak iletkenlik değerleri ölçülmektedir. Böylelikle membranda bir yırtılma meydana gelip gelmediği kontrol edilerek, tuzluluk oranının sıcaklık artışına bağlı değişimi takip edilmektedir. Deney sonunda yine hem süzüntü hem de besleme çözeltisinden numune alınarak, tuz uzaklaştırma faktörü aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesaplanmaktadır (Essalhi, Khayet et al. 2023);

$$\alpha_r = 100 \left(1 - \left(\frac{C_{pfinal}}{(C_{fbaşlangıç} + C_{ffinal})/2} \right) \right) \quad (49)$$

Burada α_r tuz uzaklaştırma oranını, C_{pfinal} ve C_{ffinal} sırasıyla süzüntü ve besleme çözeltilerinin son iletkenliklerini, $C_{fbaşlangıç}$ ise besleme çözeltisinin ilk iletkenlik değerini ifade etmektedir.

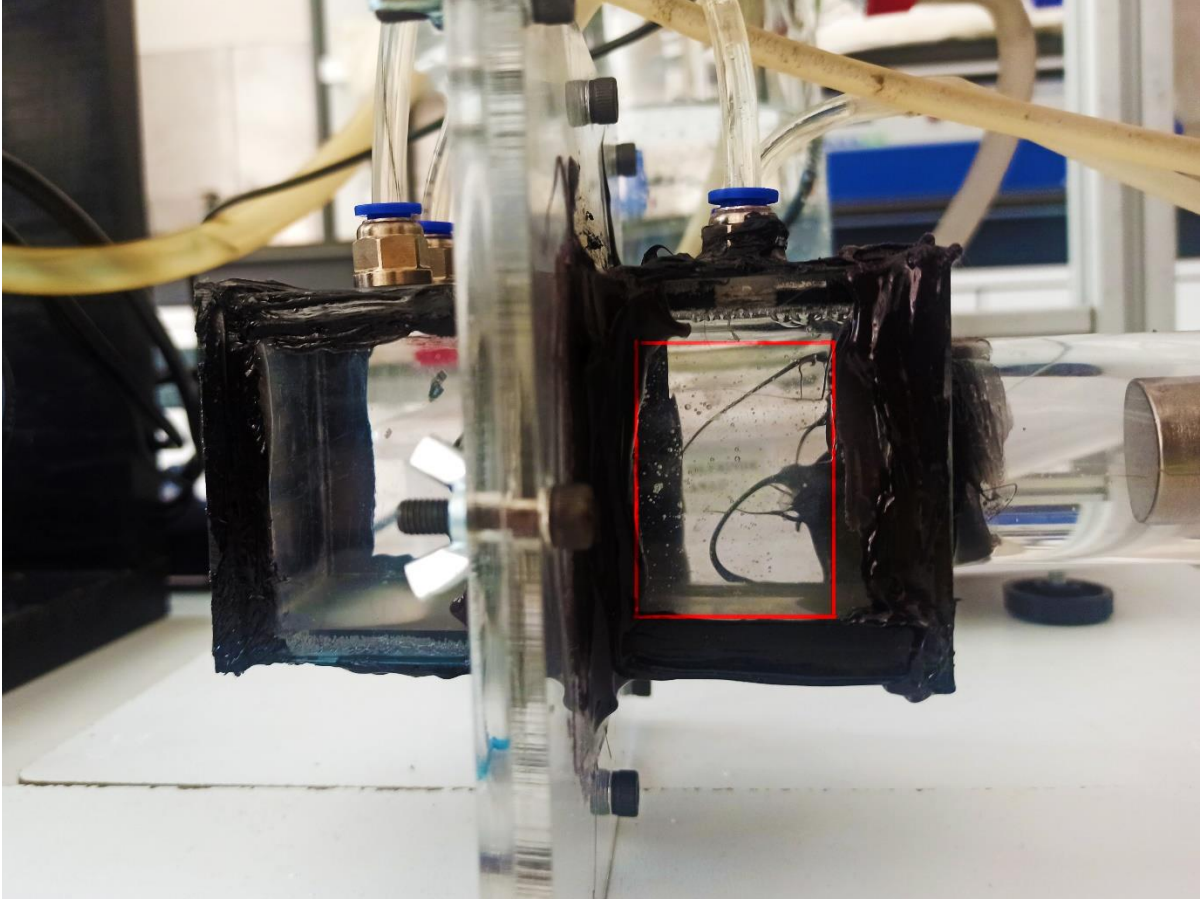
Ultrases destekli DTMD konfigürasyonu ile akı ve tuz uzaklaştırma oranının ölçülmesi

Lewis hücresi daha çok membranların akıları hakkında fikir sahibi olabilmek adına, kısa süreli işlemlerde kullanılmaktadır. Bu sebeple membranların uzun süreli akılarının ve performanslarının test edilmesi için farklı DTMD sistemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada da ultrasesin DTMD konfigürasyonu üzerine olan etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla bir DTMD hücresi modifiye edilerek besleme çözeltisi tarafına bir ultrases probu ilave edilmiştir. Ultrases probu başlangıçta membranın 5 cm uzaklığına yerleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ön denemelerde membranda ıslanma meydana geldiği gözlenmiştir. Ardından bu mesafe 10 cm'e çıkarılarak ön denemelere devam edilmiştir. Ultrasonik prob, membrandan 10 cm uzaklıkta çalıştırıldığında membranda ıslanma meydana gelmediği tespit edildikten sonra, deneyler bu şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 18'de şematize edilen bu sistemde, çözeltilerin sıcaklıkları bulundukları tankların mantoları sayesinde ayarlanmaktadır. Kullanılan ısı değiştirici sirkülatörler yardımı ile ayarlanan sıcaklıktaki sıvılar tankların mantolarında sirküle edilerek çözeltilerin sıcaklıkları sabit tutulmaktadır. Çözeltiler hücreye Thermo Scientific firmasına ait FH100 ve Fisher Scientific firmasına ait GP1000 modellenli peristaltik pompalar aracılığıyla gönderilmekte olup, devridaim yapmaktadırlar. Başlangıçta her iki tanka eşit miktarda çözelti konulmakta, ardından çözelti içerisine daldırılan hortumlar ve peristaltik pompalar yardımı ile bu çözeltiler hücreye gönderilmektedir. Sistemler stabil hale geldikten sonra, süzüntü tankının altına yerleştirilen terazi sıfırlanmakta ve süre tutulmaya başlanmaktadır. 1 saatlik süre sonunda terazinin ölçtüğü değer kaydedilmekte ve akı Lewis hücresine benzer şekilde $\text{kg/m}^2\text{h}$ şeklinde hesaplanmaktadır. Yine tuz uzaklaştırma oranı da Lewis hücresine benzer şekilde deney başlangıcında ve sonunda çözeltilerin iletkenliklerinin ölçülmesi ve Eşitlik 49'da yerine konulması ile hesaplanmaktadır. Ultrases destekli DTMD konfigürasyonundaki akı ölçümleri için besleme çözeltisinin bulunduğu tankın sıcaklığı 70 °C'de, süzüntü çözelti beslemesinin bulunduğu tankın sıcaklığı ise 20 °C'de tutulmaktadır. Hücre içindeki ultrasonik kavitasyon Cole Parmer firmasına ait ultrasonik homojenizatör kullanılarak oluşturulmuştur. Deneyler önce ultrases kullanılmadan, standart DTMD konfigürasyonu şeklinde gerçekleştirilmiştir. Ardından %25, %50 ve %75 amplitüt değerlerinde ultrases uygulanarak ultrasonik kavitasyonun DTMD konfigürasyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Hücre içerisinde oluşturulan kavitasyon kabarcıkları Şekil 19'da görülebilmektedir.



Şekil 18. Ultrases destekli DTMD konfigürasyonu

(1: Isı değıştirici sirkulatörler, 2: Peristaltik pompalar, 3: Hassas teraziler, 4: Ultrasonik prob, 5: Ultrasonik homojenizatör, 6: Membran hücresi)



Şekil 19. DTMD hücresinin besleme tarafında meydana gelen kavitasyon kabarcıkları

Porozite ölçümleri

Porozite ölçümlerinde Khayet ve Matsuura (Khayet and Matsuura 2001) tarafından izlenen yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde piknometre olarak adlandırılan cam gereç ve farklı yüzey gerilimine sahip iki sıvı olan su ile izopropil alkol kullanılmaktadır. Su, PVDF hidrofobik

membranın gözeneklerini ıslatamazken izopropil alkol membran gözeneklerine nüfuz etmektir. Bu özellik sayesinde piknometre ve hassas terazi kullanılarak polimer materyalinin yoğunluğunun hesaplanması mümkündür. İlk olarak kesilen membran numuneleri tartılır. Daha sonra piknometre su ve izopropil alkol ile doldurularak tartılır ve ağırlıklar kaydedilir. Ardından tartılan PVDF membran numuneleri, piknometre içerisinde su ve izopropil alkole daldırılarak ağırlıklar kaydedilir. Porozite önceki kısımlarda sunulan Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmaktadır.

Kalınlık ölçümü

Membranların kalınlıklarının ölçülmesinde GFB markalı, 0,001 mm hassasiyete sahip dijital komparatör saati ve bu saatin ACCUD markalı standından faydalanılmaktadır. Bu sisteme ait görsel Şekil 20’de sunulmuştur. Komparatör iğnesinin zarar vermesinin önüne geçmek amacıyla arada ince bir levha kullanılmaktadır. Bu levhanın çeşitli noktaları işaretlenmiş, kalınlıkları kaydedilmiştir. Membran stand üzerine yerleştirildikten sonra, üzerine bu ince levha yerleştirilerek membranın kalınlığı en az 20 farklı noktadan ölçülmektedir. Ardından bu kalınlıklardan levha kalınlığı çıkarılmakta ve bu değerlerin ortalaması alınmaktadır. Bu şekilde membranların kalınlıkları tespit edilmektedir.



Şekil 20. Kalınlık ölçüm sistemine ait görsel

Sıvı giriş basıncı (SGB) ölçümü

Sıvı giriş basıncının belirlenmesi için kullanılan sistem Şekil 21’de gösterildiği gibi azot gazı, iki parçadan oluşan Sartorius Stedim markalı paslanmaz çelik hücre, basınç dağıtım tankı, azot tankı, azot gazını çelik hücreye göndermek için kullanılan bir vana ve bu vanaya bağlı dijital basınçölçerden oluşmaktadır. Kesilen membran çelik hücrenin alt kısmına yerleştirilerek bu kısım, üst kısma bağlanır. Ardından hücrenin üst taraftan su doldurulur ve kapak kapatılır. Vana aracılığıyla azot gazı yavaşça sistemde suyun üstünde kalan kısma gönderilir. Bu aşamada basınç sürekli olarak basınçölçerin bağlı olduğu ekrandan takip edilir. Her bir basınç değerinde 5 dakika beklenir. Eğer hücrenin alt kısmından su damlamamış ise basınç 0,1 bar kadar artırılır. Bu işlem hücrenin alt kısmından ilk su damlası gelinceye kadar tekrar edilir. Hücreden damlayan su, bu basınç değerinde membran gözeneklerinin su tarafından ıslanacağını göstermektedir. Dolayısıyla bu değer membranın sıvı giriş basıncı olarak kaydedilir. 3 tekrardan sonra elde edilen basınç değerlerinin ortalaması alınarak membranın sahip olduğu SGB değeri belirlenir.



Şekil 21. SGB ölçüm sistemine ait görsel

Temas açısı ölçümleri

Temas açısı ölçümleri için Atatürk Üniversitesi bünyesinde bulunan Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinden (DAYTAM) hizmet alımı yapılmıştır. Burada membran numunelerinin temas açıları Biolin Scientific firmasının Attension Theta modellenli cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler cihazı kullanan uzman tarafından gerçekleştirilmiştir.

Işık mikroskobu görüntüleri

Membranların üst ve alt yüzeylerinin genel görünümü hakkında bilgi sahibi olabilmek adına Nikon firmasına ait Eclipse LV150 model mikroskop kullanılarak yüzey görüntüleri alınmıştır. Membrandan kesilen parçalar mikroskop lensinin altına yerleştirilmiş ve elde edilen görüntü S-Eye yazılımı aracılığıyla bilgisayara aktarılmıştır. Görüntülerin alınmasında 5x lens kullanılmıştır. Okülerler de 10x olduğundan, toplamda 50x'lik bir büyütme ile membranların alt ve üst yüzeylerinin görüntüleri elde edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri

Membranların sahip oldukları morfoloji ve katkı maddelerinin membranlar üzerindeki etkileri hakkında bilgi sahibi olabilmek için SEM analizleri yapılmıştır. SEM analizleri için DAYTAM'dan hizmet alımı yapılmıştır. Burada Zeiss firmasına ait Sigma 300 modellenli cihaz kullanılarak, cihazın uzmanı tarafından membranların alt, üst yüzeyleri ile kesitleri görüntülenmiştir. Kesit görüntüleri için membran numuneleri sıvı azot kullanılarak ikiye ayrılmıştır. Böylelikle kesme sonucunda uygulanan basınç dolayısıyla görüntülerde meydana gelebilecek kayıpların önüne geçilmesi sağlanmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

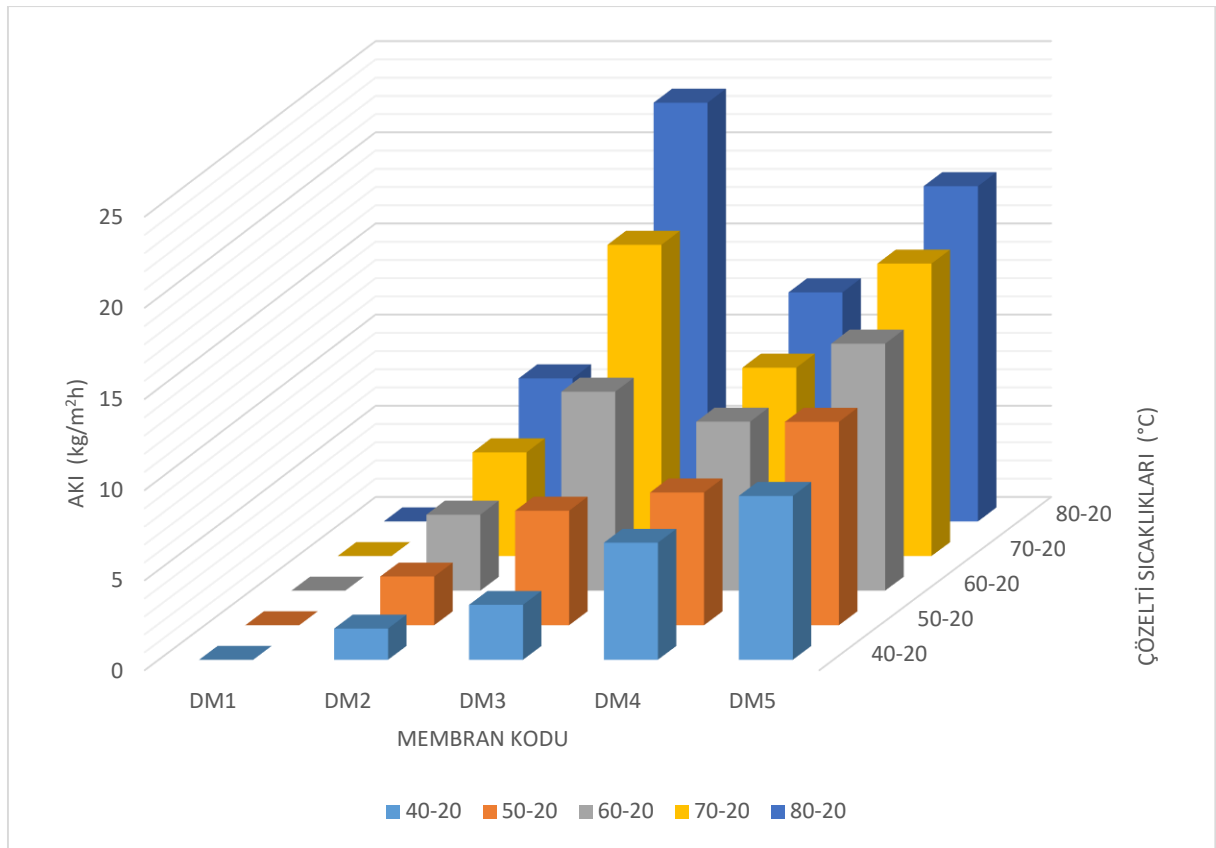
Deney planı kapsamında hazırlanması kararlaştırılan membranlar başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Ardından bu membranlar karakterize edilmiş ve MD proseslerine uygun bulunanlar ultrases destekli DTMD konfigürasyonunda test edilmişlerdir. Bu işlemler sonucunda elde edilen değerler alt başlıklarda sunulmuştur.

Lewis Hücresi İçin Akı ve Uzaklaştırma Oranları

Deneylerde süzüntü çözeltisinin sıcaklığı 20 °C’de sabit tutulmuş, besleme çözeltisinin sıcaklığı ise sırasıyla 40, 50, 60, 70 ve 80 °C’ye ayarlanmıştır. Karıştırma hızı tüm deneylerde 1000 rpm’de sabit tutulmuştur. Distile suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı deneylerde elde edilen akı değerleri Tablo 6’da sunulmuş ve grafik olarak Şekil 22’de verilmiştir.

Tablo 6. Besleme Çözeltisi Olarak Distile Su Kullanıldığında Elde Edilen Akı Değerleri (kg/m²h)

Membran kodu	Besleme çözeltisinin sıcaklığı				
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80°C
DM1	0	0	0	0	0
DM2	1,74	2,71	4,22	5,71	7,85
DM3	3,06	6,36	10,97	17,10	22,97
DM4	6,51	7,36	9,32	10,36	12,57
DM5	9,10	11,23	13,60	16,07	18,39

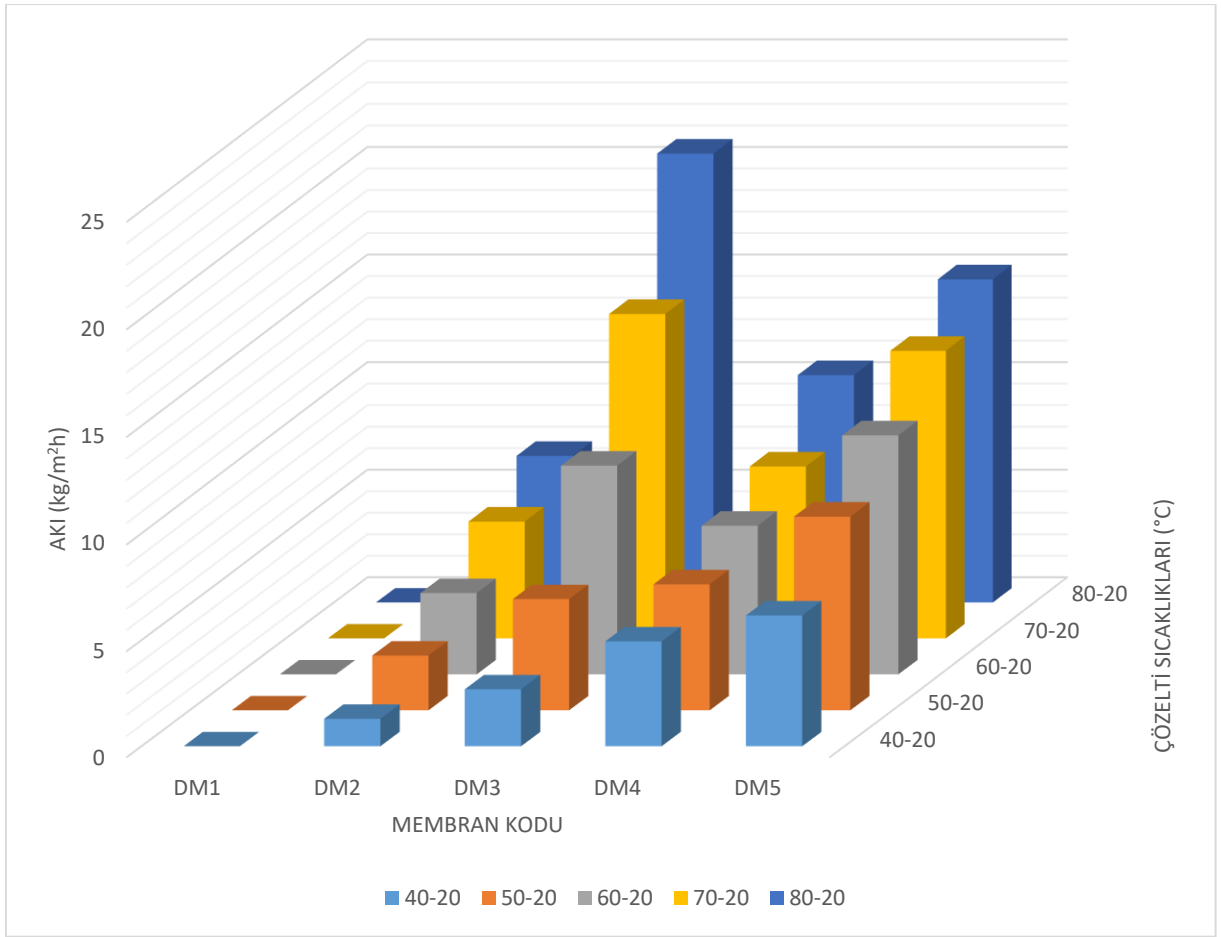


Şekil 22. Besleme çözeltisi olarak distile su kullanıldığında elde edilen akı değerlerinin tüm membranlar için toplu şekilde gösterimi

Besleme çözeltisi olarak 30 g/L NaCl çözeltisinin kullanıldığı deneylerde elde edilen akılar ve uzaklaştırma oranları ise Tablo 7’de sunulmuş, tüm membranlar için sonuçlar Şekil 23’te grafik üzerinde gösterilmiştir.

Tablo 7. Besleme Çözeltisi Olarak 30g/L NaCl Çözeltisi Kullanıldığında Elde Edilen Akı Değerleri (kg/m²h)

Membran Kodu	Besleme çözeltisinin sıcaklığı					Tuz uzaklaştırma oranı
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	
DM1	0	0	0	0	0	%0
DM2	1,29	2,58	3,83	5,47	6,83	%99,62
DM3	2,69	5,24	9,76	15,12	20,88	%98,46
DM4	4,94	5,94	6,97	8,03	10,58	%98,29
DM5	6,17	9,08	11,17	13,40	15,03	%87,77



Şekil 23. Besleme çözeltisi olarak 30 g/L NaCl kullanıldığında elde edilen akı değerlerinin tüm membranlar için toplu şekilde gösterimi

Pagliari ve arkadaşları (Pagliari, Bottino et al. 2020) ağırlıkça %15'lik polimer çözeltisi ile hazırladıkları membran ile VMD konfigürasyonunu kullanarak akı elde ettiklerini bildirmişlerdir. AlMarzooqi ve arkadaşları tarafından (Abdulla AlMarzooqi, Roil Bilad et al. 2017) %15'lik polimer konsantrasyonuna sahip çözeltiden hazırlanan membranların akılarına dair ise herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Bununla birlikte hazırladığımız ağırlıkça %15'lik PVDF polimeri içeren membranlar Lewis hücresinde test edildiğinde (80 °C besleme çözeltisi sıcaklığı, 20 °C süzüntü çözeltisi sıcaklığı, 1000 rpm karıştırma hızı, 10 dakika bekleme süresi şartlarında) akı elde edilememiştir. Fakat kullanılan katkı maddeleri beklenildiği gibi membran gözenekliliğini ve porozitesini artırmıştır. H_3PO_4 konsantrasyonunun artışı ile birlikte membran akısında artış meydana gelmiştir. Katkı olmadan akı elde edilemeyen membranlardan %3'lük H_3PO_4 katkısı ile birlikte 80 °C'de distile su besleme çözeltisi, 20 °C'de süzüntü çözeltisi için 7,85 kg/m²h akı değeri elde edilirken, katkı oranı %5'e çıkarıldığında akı aynı şartlarda 22,97 kg/m²h'a kadar çıkmaktadır. Benzer şekilde kullanılan diğer bir katkı maddesi olan PVP'nin de yine membrandan akı elde edilmesini sağladığı gözlemlenmiştir. Bu membran ile de beklenildiği gibi en yüksek akı değerlerine besleme çözeltisi olarak 80 °C'de distile su ve 20 °C'de süzüntü çözeltisi kullanıldığında ulaşılmıştır. Ağırlıkça %3 PVP içeren DM4 kodlu

membran ile bu koşullarda 12,57 kg/m²h, %5 PVP içeren DM5 kodlu membran ile ise 18,39 kg/m²h akı değerleri elde edilmiştir. DM1 haricindeki tüm membranlarda hem distile su hem de 30 g/L NaCl çözeltisi besleme çözeltisi olarak kullanıldığında beklenildiği üzere sıcaklık artışı ile birlikte akı artışı da gerçekleşmiştir. Bununla birlikte akılara genel olarak bakıldığında, 30 g/L NaCl çözeltisi besleme çözeltisi olarak kullanıldığında elde edilen akıların, distile su ile elde edilen akılara kıyasla yaklaşık 2 - 3 kg/m²h daha düşük olduğu görülmektedir. Buna tuzların gözenekleri tıkanmasının yanı sıra, sıcaklık polarizasyonuna ek olarak sistemde oluşan konsantrasyon polarizasyonu neden olmaktadır. H₃PO₄ katkı maddesinin miktarındaki %2'lik bir artış akıların yaklaşık 3 kat artmasını sağlarken, PVP konsantrasyonundaki aynı miktardaki artışın bu büyüklükte bir etki oluşturmadığı gözlenmektedir. Bunun yanı sıra PVP katkı maddesinin kullanıldığı membranların 80 °C' besleme sıcaklıklarındaki akıları, 40 °C besleme sıcaklığındaki akılarının yaklaşık 2 – 2,5 katıdır. H₃PO₄ katkı maddesi için ise bu artış yaklaşık 7 kat civarındadır.

Membranların tuz uzaklaştırma oranlarına bakıldığında ise en yüksek değere %99,62 ile DM2 kodlu membranın sahip olduğu görülmektedir. En yüksek seçiciliğe sahip bu membranın aynı zamanda en düşük akıya sahip olduğu görülmektedir. Buradan membranın küçük gözenek boyutuna ve nispeten düşük poroziteye sahip olduğu sonucu elde edilmektedir. Bu sonuç SEM görüntüleri ile de desteklenmektedir. DM3 ve DM4 kodlu membranların uzaklaştırma oranları birbirine oldukça yakındır ve sırası ile %98,46, %98,29 şeklindedir. DM2'ye kıyasla düşük olsa da özellikle DM3 kodlu membranın akısı göz önüne alındığında bu değer kabul edilebilir düzeydedir. H₃PO₄ katkı oranının artması membranın gözenekliliğini artırırken aynı zamanda gözenek boyutunu da artırmıştır. DM4 kodlu membranın uzaklaştırma oranı, DM3 kodlu membranın uzaklaştırma oranından çok az miktarda düşüktür. Bunun yanında DM4'ün akısı DM3'ün akısının neredeyse yarısına denktir. DM5 kodlu membranın uzaklaştırma oranına bakıldığında ise en düşük değer olan %87,77'lik değer karşımıza çıkmaktadır. Buna artan PVP konsantrasyonunun sebep olduğu, SEM görüntülerinde de görülebilen büyüyen gözenek boyutları sebep olmaktadır. Buradan PVP katkısının membranların uzaklaştırma oranlarını düşürdüğü sonucuna varılabilmektedir. Hem akı hem de uzaklaştırma oranları göz önünde bulundurulduğunda H₃PO₄ katkısının PVP'ye kıyasla MD membranları için daha uygun bir katkı maddesi olduğu sonucu elde edilmektedir.

H₃PO₄ katkısı ile elde edilen bu sonuçlar Hou ve arkadaşları tarafından (Hou, Fan et al. 2014) gerçekleştirilen çalışmayı destekler niteliktedir. Hou ve arkadaşları hazırladıkları membran için ağırlıkça %5'lik H₃PO₄ katkısı kullanmışlardır. %20'lik PVDF polimer konsantrasyonu içeren çözelti ile katkı kullanmadan hazırladıkları membrana kıyasla

porozitede, kalınlıkta, temas açısında, gözenek boyutunda ve akıda artış elde etmişlerdir. Katkısız membran ile elde edilen akı 1,85 kg/m²h iken, H₃PO₄ katkısı kullanıldığında bu akı 6,1 kg/m²h değerine ulaşmıştır. Mevcut çalışmada katkı kullanılmadan hazırlanan membranlar ile akı edilememiş iken H₃PO₄ katkısı akı elde edilmesini sağlamış, artan konsantrasyonu ile birlikte porozitede, kalınlıkta, temas açısında, gözenek boyutunda ve akıda artış meydana gelmiştir. Hou ve arkadaşları katkı kullanmadan, mevcut çalışmadakinden daha yüksek konsantrasyondaki bir polimer çözeltisi ile hazırladıkları membran ile akı elde etmişlerdir. Her iki çalışmada da döküm kalınlıkları aynıdır. Bu durumda Hou ve arkadaşlarının akı elde edebilmesine kullanılan polimerin moleküler ağırlığı ile tedarikçisinin farklı olması ve dökümden önce beklenen 30 saniyelik evaporasyon süresi sebep olmuştur.

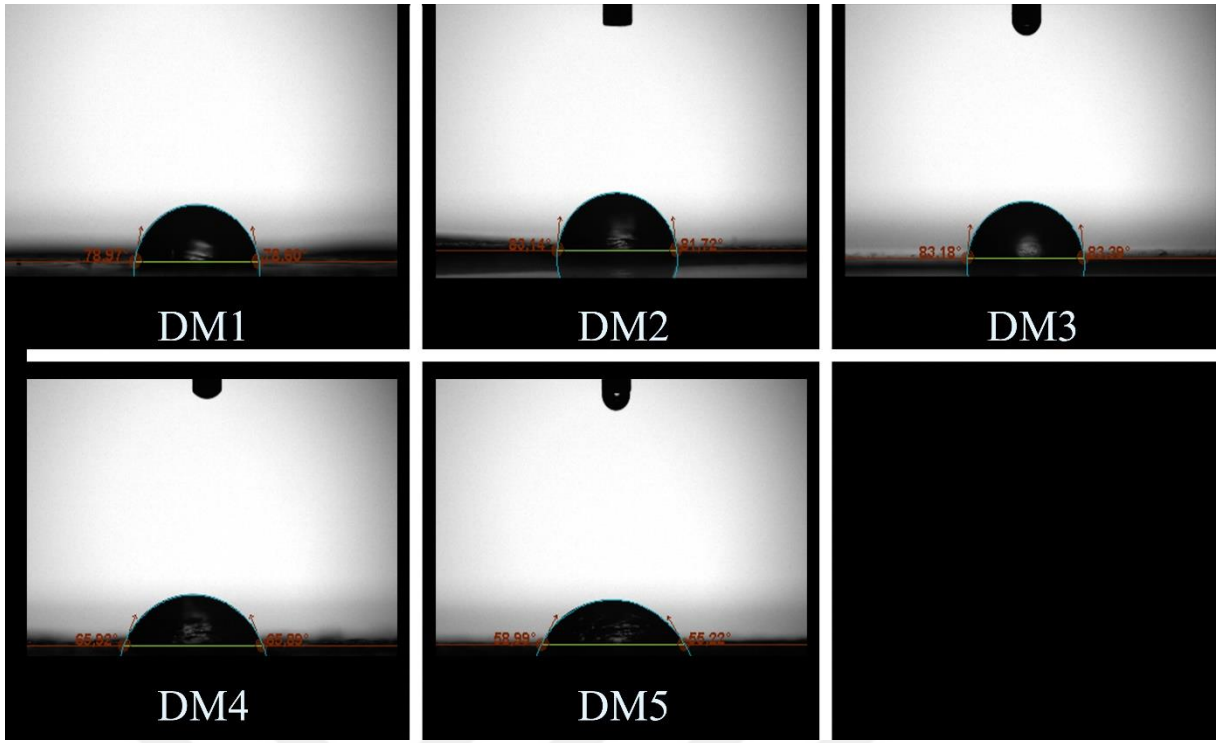
Temas Açısı Ölçümleri

Hizmet alımı neticesinde DAYTAM tarafından gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinin sonuçları Tablo 8’de paylaşılmıştır.

Tablo 8. Doktora Çalışma Planı Dâhilinde Hazırlanan Membranların Temas Açısı Değerleri

Membran Kodu	DM1	DM2	DM3	DM4	DM5
Üst yüzey için temas açısı değeri	77,78°	82,34°	83,44°	65,85°	57,09°
Alt yüzey için temas açısı değeri	81,26°	78,05°	84,76°	85,40°	85,87°

Bu ölçümlerin ekran görüntüleri Şekil 24 ve Şekil 25’te toplu bir şekilde sunulmuştur.



Şekil 24. Membranların üst yüzeyleri için gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinin ekran görüntüleri



Şekil 25. Membranların alt yüzeyleri için gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinin ekran görüntüleri

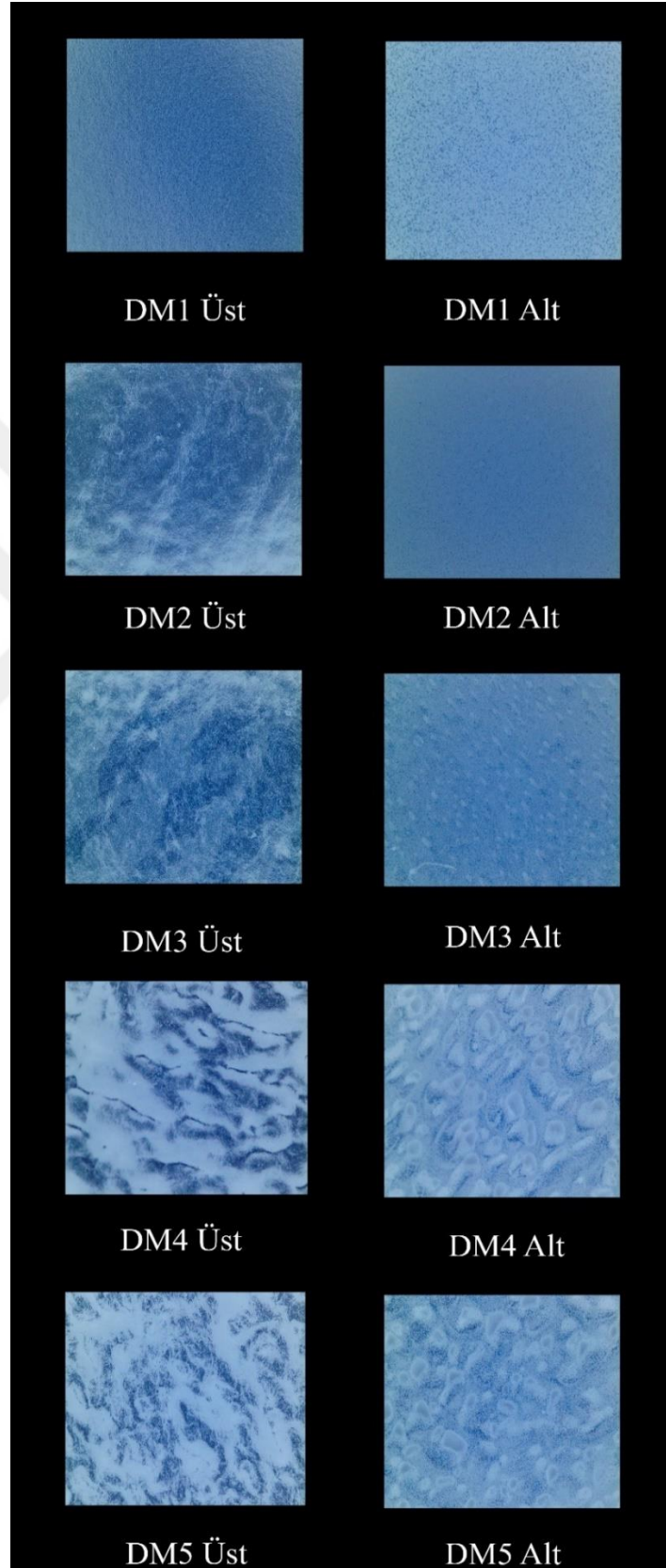
Tablo 8, Şekil 24 ve Şekil 25 incelendiğinde PVP katkısının membranların üst yüzeylerinin temas açısı değerlerini ciddi oranda düşürdüğü görülmektedir. Katkı kullanılmadan hazırlanan membranın üst yüzeyinin temas açısının ortalaması 78° 'dir. Bu değer Eykens ve arkadaşları tarafından (Eykens, De Sitter et al. 2017) hazırlanan tabloda belirtilen

literatürdeki aralığa yakın bir değer olmakla beraber tavsiye edilen değer olan 90° 'nin altındadır. PVP'nin aksine, H_3PO_4 ise membranların temas açısında bir iyileşme sağlamıştır. %3'lük H_3PO_4 katkısı membranın üst yüzeyinin temas açısını yaklaşık 5° artırırken, bu değer %5'e çıktığında temas açısı yaklaşık olarak 6° kadar artırmıştır. Böylelikle H_3PO_4 katkısının kullanımı ile artan akı değerlerinin yanı sıra membranların temas açısı değerleri de literatürde verilen aralık içerisinde yer almış bulunmaktadır. Aksine PVP ile hazırlanan membranlar ise hidrofilik özellik kazanmışlardır. Simone ve arkadaşları (Simone, Figoli et al. 2010) hidrofilik bir katkı olduğunu belirttikleri PVP'yi ilk defa MD proseslerine yönelik hollow fiber membran yapma çalışmalarında kullanmışlardır. PVP'yi gözenek oluşturucu olarak kullandıkları çalışmalarında PVP konsantrasyonunun %6 - %9 aralığında kullanıldığı durumlarda dış yüzeyde daha büyük boşluklar oluşturduğunu belirtmişlerdir. PVP yüzdesinin %11 - %15 aralığına yükselmesi durumunun parmak benzeri yapı oluşumunu azalttığı ve hatta tamamen ortadan kalkmasına yol açtığı bildirilmiştir. Bunun yanı sıra PVP ile hazırlanan membranların MD proseslerinde kullanılıp kullanılamayacağını anlamak için temas açılarını da ölçmüş ve temas açılarının $82 \pm 1^\circ$ - $91 \pm 1^\circ$ aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir. Polimer çözeltisindeki PVP yüzdesini artırmanın suya karşı temas açısını azaltmayacağını ifade etmişlerdir. Fakat belirtilenin aksine PVDF düz levha membran hazırlama çalışmalarımız sonucunda membranların katkı kullanılmayan membrana kıyasla üst yüzeylerinin temas açılarının 20° 'ye kadar düştüğü görülmüştür.

Membranların alt yüzeylerinin temas açılara bakıldığında ise DM2 haricinde bütün membranlarda bu değer üst yüzey değerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu istisnai durum DM2'nin temas açısının ölçüldüğü kısımda bir deformasyon olmasına ya da ölçüm sırasında meydana gelen bir hataya bağlanmaktadır. Katkı kullanılmayan DM1 kodlu membran ile %5 H_3PO_4 içeren DM3 kodlu membranın alt yüzeylerinin temas açıları, üst yüzeylerinin temas açılarından birkaç derece yüksektir. Fakat PVP katkılı membranların alt yüzey temas açılarına baktığımızda karşımıza şaşırtıcı bir sonuç çıkmaktadır. Membranların alt yüzeylerinin temas açıları üst yüzeylerinin temas açılarından yaklaşık $20 - 30^\circ$ kadar daha yüksektir. Membranların üst yüzeyleri hidrofilik iken alt yüzeyleri 80° 'nin üzerinde, MD prosesleri için kabul edilebilir bir aralıktadır. Bu duruma PVP'nin hidrofilik, PVDF'nin ise hidrofobik karakterde olması sebep olmaktadır. Cam destek üzerine dökülen PVP katkılı PVDF çözeltisi, distile sudan oluşan koagülasyon banyosuna daldırıldığında, PVDF polimerleri hidrofobik doğaları nedeniyle sudan kaçarak cama doğru yönelir. PVP polimerleri ise hidrofilik yapıları gereği membranın üst kısmına, suyla daha çok temas eden kısma yönelir. Böylelikle membranın üst kısmı PVP polimeri açısından zengin bir hal alırken, alt yüzey PVDF açısından zengin bir

hal alır. Bu durum membranın üst yüzeyinin temas açısının, alt yüzeyinin temas açısından oldukça düşük olmasına neden olmaktadır.

Işık Mikroskobu Görüntüleri



Şekil 26. Membranların ışık mikroskobu altında 50x büyütme ile üst ve alt yüzey görüntüleri

Membranların yüzeyleri hakkında fikir sahibi olabilmek adına ışık mikroskobu kullanılarak Şekil 26’da paylaşılan alt ve üst yüzey görüntüleri alınmıştır. DM1’in üst yüzeyine bakıldığında homojen yapıda, gözenekli bir membran yapısı göze çarpmaktadır. Bu yüzey göz önüne alındığında membranın iyi bir akıya ve uzaklaştırma oranına sahip olması beklenmektedir. Ancak Lewis hücresi testlerinde bu membran ile akı elde edilememiştir. Bunun nedeni membranın alt yüzeyine bakıldığında anlaşılmaktadır. Üst kısımda oluşan gözenekli yapı, alt yüzeyde yerini daha yoğun bir polimerik yapıya bırakmıştır. SEM görüntülerinde, Şekil 27’de membranın kesitine bakıldığında da membranın üst kısmındaki parmak benzeri yapının yerini alt yüzeye indikçe küçülen gözeneklerle birlikte süngerimsi bir yapıya bıraktığı görülmektedir. Buradan polimer konsantrasyonunun hazırlanan membranlar için fazla olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Daha düşük polimer konsantrasyonlarında membranın tamamının üst yüzeyine benzer şekilde poroz olabileceği düşünülmektedir. Sırasıyla %3 ve %5’lik H_3PO_4 katkısı içeren DM2 ve DM3 kodlu membranların üst yüzeylerine bakıldığında, DM1’in üst yüzeyinin o homojen yapısının yerini daha karmaşık bir yapıya bıraktığı görülmektedir. Temas açısındaki artışa bu dalgalı, üniform olmayan yapı sebep olmaktadır. Bu membranların alt yüzeylerine bakıldığında ise artan katkı oranı ile birlikte alt yüzeydeki polimerik filmsi yapının giderek dağıldığı görülmektedir. Hatta %5 H_3PO_4 içeren DM3’ün alt yüzeyinde filmsi yapı yerine polimerlerin küçük topaklanmalar oluşturduğu net bir şekilde görülmektedir. Yine artan H_3PO_4 katkı miktarının her iki yüzeydeki gözenekliliği ve gözenek boyutunu artırdığı da şekillerden görülebilmektedir. Diğer bir katkı maddesi olan, hidrofilik polimer PVP ile hazırlanan membranların üst yüzeylerinde damarlı yapılar, alt yüzeyinde ise topaklanmalar görülmektedir. Bu yapıya temas ölçüsü bulgularında da açıklandığı gibi, kullanılan polimerlerin farklı hidrofobisiteye sahip olmaları neden olmuştur. PVP katkısının kullanıldığı membranlardaki gözenekler yoğunluklu olarak PVDF’ce zengin kısımlarda toplanmıştır.

Membranların Poroziteleri

Hazırlanan membranların porozite ölçümleri piknometre kullanılarak yöntem kısmında açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen değerler Tablo 9’da sunulmuştur.

Tablo 9. Doktora Çalışma Planı Dâhilinde Hazırlanan Membranların Porozite Değerleri

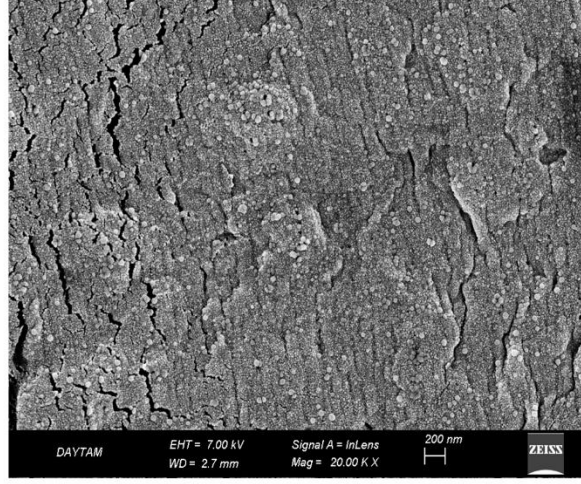
Membran Kodu	DM1	DM2	DM3	DM4	DM5
Porozitesi	%47	%63	%86	%78	%83

Membranların akıları, porozitelerine dair fikir vermektedir. Hazırlanan membranlara ait porozite sonuçlarına bakıldığında, en yüksek porozite değerine de en yüksek akıya sahip olan

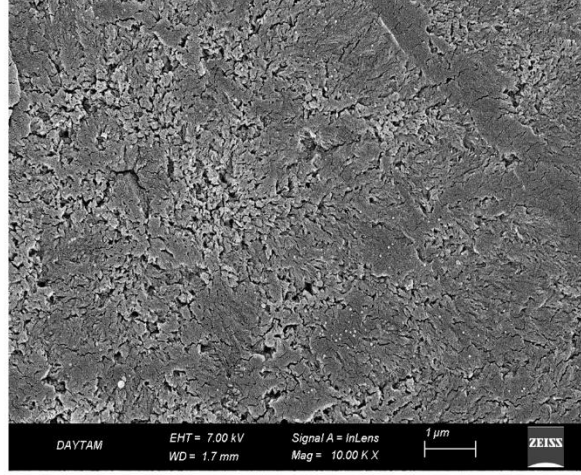
membran ile ulaşıldığı görülmektedir. DM1 kodlu, katkısız membranın porozite değeri %47 olarak ölçülmüştür. Bu değerin büyük bir kısmını membranın poroz olan kısmı, üst yüzeyi oluşturmaktadır. %3 H_3PO_4 katkı maddesi içeren DM2 kodlu membranın kesit alanı incelendiğinde kıvrımlılığın yüksek olduğu görülmektedir. Katkı miktarının %3'ten %5'e çıkması ile kıvrımlılığın azaldığı, membranın alt kısımlarındaki gözenekliliğin ve gözenek boyutunun arttığı Şekil 28'de de görülebilmektedir. PVP katkısı ise düşük miktarda dahi kullanıldığında porozitede yüksek miktarda artış sağlamaktadır. Fakat bu artış akıya H_3PO_4 katkılı membranlarda olduğu kadar yansımamıştır. Buna gözeneklerin yanı sıra membranın üst ve alt tabaka şeklinde neredeyse ikiye ayrılması sonucunda arada oluşan makro boşlukların da porozite değerine dâhil olması sebep olmuştur.

SEM Görüntüleri

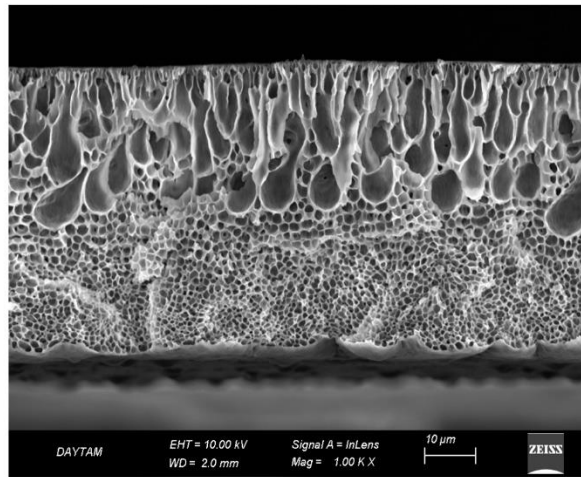
Hazırlanan 5 adet membranın alt, üst yüzeyleri ile kesitlerinin SEM görüntüleri Şekil 27, Şekil 28 ve Şekil 29'da sunulmuştur. Bu görüntüler arasında bize membranlar hakkında en çok bilgiyi veren kesitlerinin görüntüleridir. Işık mikroskobu ile elde edilen görüntüler incelendiğinde DM1 kodlu membranın üst yüzeyinin, alt yüzeyinin aksine gayet gözenekli ve düzenli bir yapıya sahip olduğu görülmüştü. Fakat alt yüzeye bakıldığında polimerce yoğun filmsi bir tabaka ile karşılaşılıyordu. Bu membranın SEM görüntüleri incelendiğinde üst ve alt yüzeyde gözenekler görülmektedir. Fakat bu gözenekler arasında bir bağlantı olmadığı kesit görüntüsüne bakıldığında anlaşılmaktadır. Membranın üst yüzeyinde oluşan parmak benzeri yapı membranın yarısına kadar gelmekte, burada yerini gittikçe yoğunlaşan süngerimsi bir yapıya bırakmaktadır. Bununla birlikte süngerimsi yapı içerisinde yer alan boşlukların hacimleri de alt yüzeye yaklaştıkça küçülmektedir. İlerleyen dönemlerde hazırlanacak membranların polimer konsantrasyonları azaltılarak bu sorunun önüne geçilebileceği belirlenmiştir.



DM1 Üst yüzey

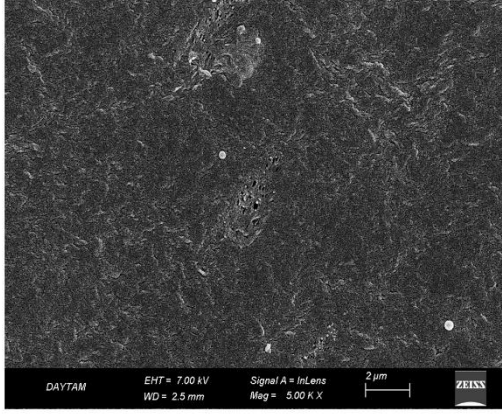


DM1 Alt yüzey

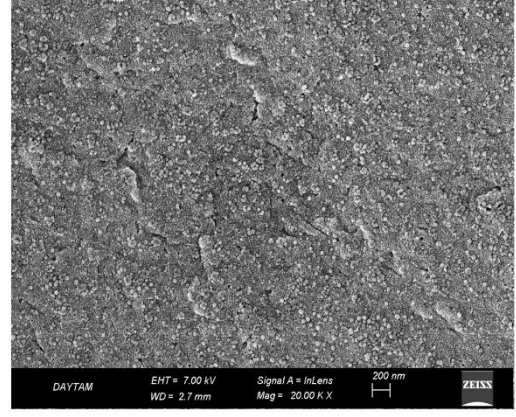


DM1 Kesit

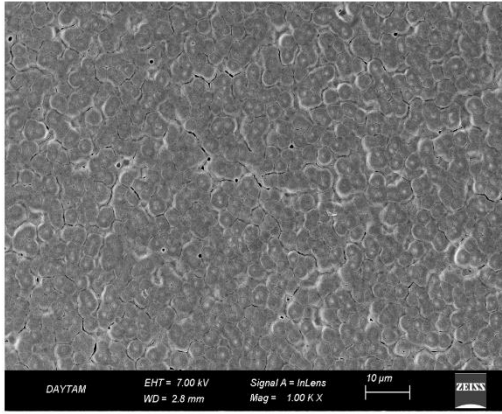
Şekil 27. DM1 kodlu, katkı maddesi içermeyen membranın üst yüzeyinin, alt yüzeyinin ve kesitinin SEM görüntüleri



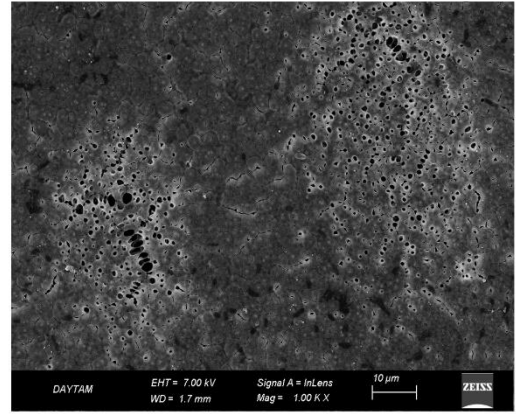
DM2 Üst yüzey



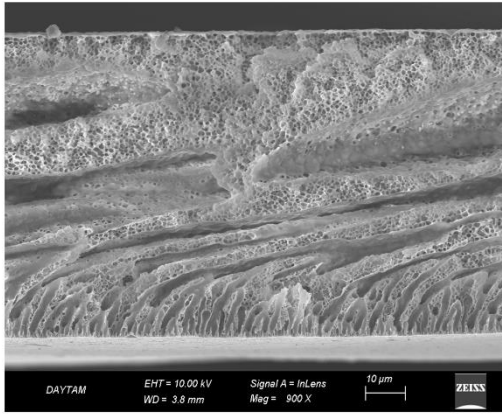
DM3 Üst yüzey



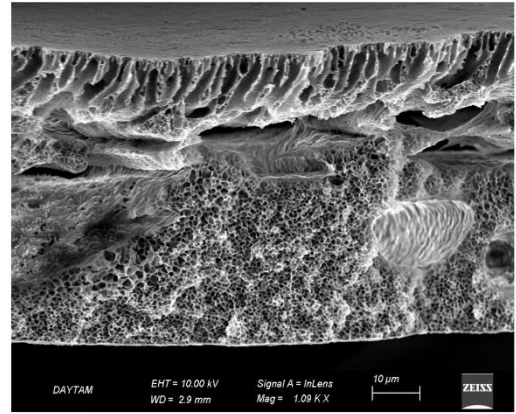
DM2 Alt yüzey



DM3 Alt yüzey



DM2 Kesit



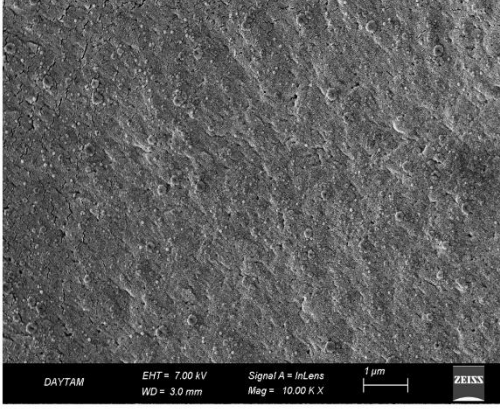
DM3 Kesit

Şekil 28. DM2 ve DM3 kodlu, katkı maddesi olarak H_3PO_4 içeren membranların üst yüzeylerinin, alt yüzeylerinin ve kesitlerinin SEM görüntüleri

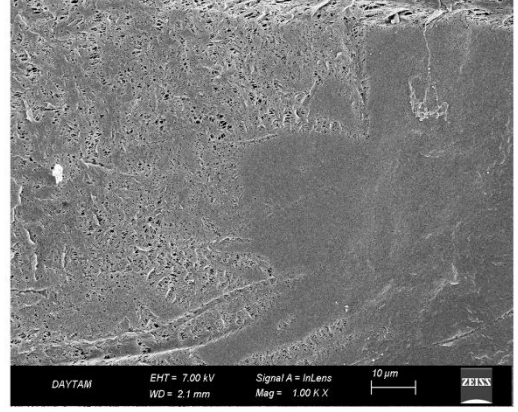
Şekil 28 incelendiğinde H_3PO_4 katkısının membranın üst yüzeyindeki gözenek sayısını ve boyutunu artırdığı görülmektedir. Alt yüzeyler incelendiğinde ise %3 miktarındaki H_3PO_4 katkısının membranın alt yüzeyindeki yoğun polimer tabakasını kısmen dağıttığı, gözeneklerde artış meydana getirdiği görülmektedir. Katkı miktarının %5'e çıkması ile de alt yüzeyin yoğun polimerik yapıdan uzaklaştığı ve gözenek sayısı ile boyutunda ciddi miktarda artış meydana

geldiği görülmektedir. Bu katkı maddesi ile hazırlanan membranların kesit görüntülerine bakıldığında ise kısım kısım süngerimsi yapılar görülse de üst yüzeyde oluşan gözeneklerle alt yüzey arasında bağlantı olduğu görülebilmektedir. Bununla birlikte bu membranların süngerimsi yapıya sahip kısımlarının içerisinde makro boşluklar olduğu da göze çarpmaktadır. Ayrıca %5'e çıkan katkı konsantrasyonunun, %3 H₃PO₄ katkısına sahip DM2 membranın gözeneklerindeki kıvrımlılığı azalttığı DM3 kodlu membranın kesit görüntülerinde açık bir şekilde görülmektedir.

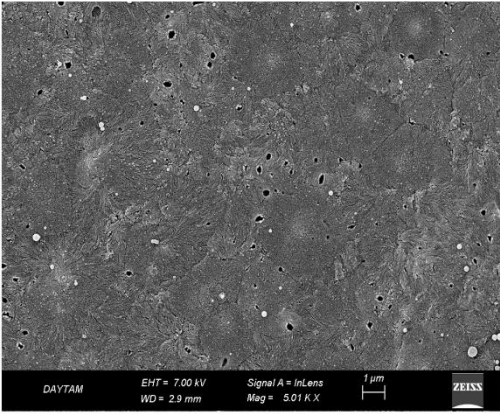
Şekil 29'a bakıldığında ise PVP katkı maddesinin, özellikle de ağırlıkça %5 oranında kullanıldığında membranın üst yüzeyindeki gözenek miktarını ve boyutunu oldukça artırdığı görülmektedir. Benzer şekilde bu katkı maddesi membranın alt yüzeyinde de gözenek boyutunu artırmıştır. Özellikle DM5 kodlu membranın alt yüzeyinin SEM görüntülerine bakıldığında, diğer membranlara kıyasla oldukça büyük gözenekler olduğu görülmektedir. Bu membranın uzaklaştırma oranının düşük olması, alt yüzeyindeki gözeneklerin boyutlarının bu denli büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu iki membranın kesitlerinin SEM görüntülerine bakıldığında ise arada boşluk bulunan iki ince film tabakasına benzer görüntüler görülmektedir. Buna daha önce de belirtildiği gibi PVP polimerinin, PVDF polimerinin aksine hidrofilik olması sebep olmaktadır. Cam levha koagülasyon banyosuna daldırıldığında polimer çözeltisindeki PVP'ce zengin kısım membranın suyla daha fazla temas halinde olan üst kısmına doğru yönelirken, PVDF'ce zengin olan kısım ise su ile daha az temas eden alt tarafa yöneldiğinden membranın orta kısmında makro boşluklar meydana gelmiştir. Bu boşluklar membranın iki ayrı film tabakadan oluşuyor gibi görünmesine sebep olmaktadır. DM4'e ait kesit görüntüsüne bakıldığında bu iki tabakanın çeşitli bölgelerden birbirlerine bağlı oldukları görülebilmektedir. PVP ile hazırlanan membranların yüksek porozite değerlerine sahip olmasına kesit görüntülerinde görünen aradaki makro boşluklar sebep olmaktadır.



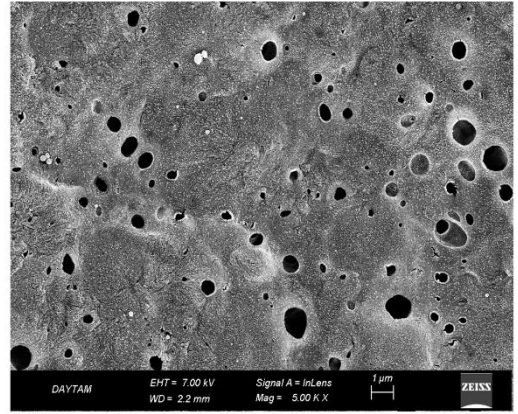
DM4 Üst yüzey



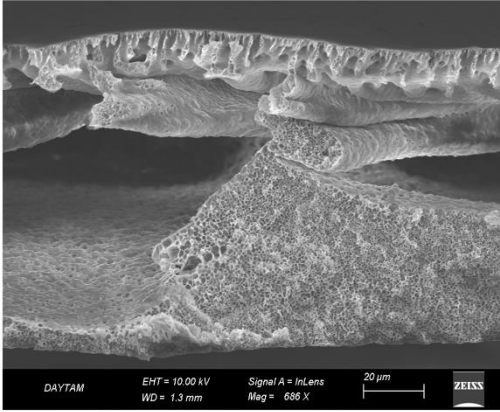
DM5 Üst yüzey



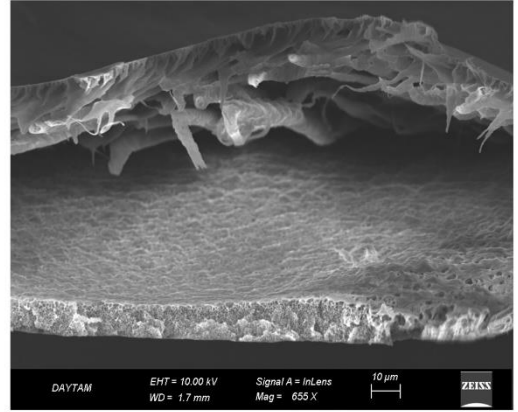
DM4 Alt yüzey



DM5 Alt yüzey



DM4 Kesit



DM5 Kesit

Şekil 29. DM4 ve DM5 kodlu, katkı maddesi olarak PVP içeren membranların üst yüzeylerinin, alt yüzeylerinin ve kesitlerinin SEM görüntüleri

Membranların Kalınlıkları

20 farklı noktadan ölçüm yapılan membranların kalınlıklarının ortalaması Tablo 10’da sunulmuştur.

Tablo 10. Doktora Çalışma Planı Dâhilinde Hazırlanan Membranların Kalınlıkları

Membran Kodu	DM1	DM2	DM3	DM4	DM5
Kalınlığı	38 µm	46 µm	48 µm	58 µm	76 µm

Değerlere bakıldığında en ince membranın katkı kullanılmadan hazırlanan DM1 kodlu membran olduğu görülmektedir. Bu membran aynı zamanda en düşük poroziteye sahip olan membrandır. Membranlarda oluşan gözenekler, poroziteyi artırdıkları gibi içlerinde bulunan hava boşlukları da kalınlıkları artırmaktadır. Bu nedenle %3 ve %5 H₃PO₄ katkı maddesi içeren iki membran DM2 ve DM3’ün kalınlıkları da poroziteleri ile birlikte artmıştır. Bununla birlikte PVP katkısı içeren DM4 ve DM5 membranlarının kalınlıklarında ise daha yüksek miktarda artış meydana gelmiştir. Membranların sahip oldukları akılar göz önünde bulundurulduğunda DM3’ün DM4 ve DM5’ten daha yüksek akıya sahip olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte DM3’ün porozitesi de akısı ile orantılı bir şekilde DM4 ve DM5’ten yüksektir. Bu durumda bu iki membranın kalınlık artışı tek başına gözenekliliğin artışına bağlanamaz. Bu sebeple söz konusu artışa gözenekliliğe ek olarak membranların kesitlerinin SEM görüntülerinde görülen, iki ince tabaka arasındaki makro boşlukların sebep olduğu söylenebilir.

Membranların Sıvı Giriş Basınçları

Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan 5 adet membranın sıvı giriş basınçları (SGB) 3’er defa ölçülmüş ve elde edilen değerlerin ortalaması Tablo 11’de sunulmuştur.

Tablo 11. Doktora Çalışma Planı Dâhilinde Hazırlanan Membranların SGB Değerleri

Membran Kodu	DM1	DM2	DM3	DM4	DM5
Sıvı Giriş Basıncı	>7 bar	3,2 bar	1,3 bar	0,8 bar	0,6 bar

Membranların yüksek sıvı giriş basınçlarına sahip olmaları için küçük gözenek boyutuna ve yüksek hidrofobisiteye sahip olmaları gerekmektedir. Hazırlanan membranlar içerisinde en yüksek SGB değerine DM1 sahiptir. Sistemde kullanılan hortumların çalışma aralığı 7 bar basıncın üzerine çıkılmasına uygun değildir. Bu nedenle SGB ölçümlerinde üst

sınır 7 bar'dır. DM1 sistemde test edilmiş ve 7 bar basınç değerinde herhangi bir gözenek ıslanması gözlenmemiştir. Buna membranın alt yüzeyindeki yoğun polimer tabakası sebep olmaktadır. 7 bar basınçta gözeneklerin ıslanmaması, membrandan akı elde edilememesini de açıklamaktadır. Katkı maddesi ilave edildikten sonra ise bu membranın SGB değerleri ölçülebilmektedir. Sırasıyla %3 ve %5'lik H_3PO_4 katkısı içeren membranlar DM2 ve DM3'ün SGB değerlerinde DM1'e oranla büyük bir düşüş söz konusudur. Bu membranların temas açılarının DM1'in temas açısından daha büyük olduğu bilinmektedir. Bu da bize SGB değerlerindeki düşüşün gözenek boyutu kaynaklı olduğunu göstermektedir. Zaten iki membranı kendi aralarında kıyasladığımızda da DM3'ün akısının ve porozitesinin DM2'den büyük olduğu bilinmektedir. Bu da DM3 ile DM2 kodlu membranların SGB değerleri arasındaki farkı açıklamaktadır. DM3, DM2'den daha büyük gözenek boyutuna ve gözenekliliğe, buna bağlı olarak daha düşük SGB değerine sahiptir.

PVP katkı maddesi de H_3PO_4 katkısı gibi ağırlıkça %3 ve %5 oranında kullanılmıştır. Fakat bu katkı maddesinin kullanıldığı membranların SGB değerleri oldukça düşük çıkmıştır. Bunun sebebi olarak büyüyen gözenek boyutlarına ek olarak temas açısı değerlerindeki ciddi miktardaki düşüş gösterilebilir. Membranların yüzeyleri oldukça hidrofilik bir hal almıştır. Bu iki membranın SEM görüntülerinde membranın üst ve alt kısmının ince iki tabaka gibi olduğu, arada makro boşluklar oluştuğu görülmektedir. Üst yüzeylerinin temas açıları oldukça düşük iken, alt yüzeylerinin temas açısının yüksek olması membranın üst kısmının hidrofilik, alt kısmının ise hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir. Uygulanan basınç ve membranın üst yüzeyinin hidrofilik yapısı sayesinde, su membran gözeneklerine kolay bir şekilde girebilmektedir. Alt kısım hidrofobik bir yapıda olsa bile çok ince bir tabaka olduğundan ve büyük çaplı gözeneklere sahip olduğundan membranlar kolaylıkla ıslanabilmektedir. Bu nedenle bu iki membranın SGB değerleri oldukça düşüktür.

Membranların Ultrasonik Destekli DTMD Konfigürasyon Performansları

Doktora çalışmalarında kullanılması planlanan 5 adet membrana ek olarak, referans olması amacıyla ultrases destekli DTMD konfigürasyonunda Millipore firmasına ait ticari bir membran olan 0,45 μm ortalama gözenek boyutuna sahip Durapore PVDF düz levha membran da kullanılmıştır. Hazırlanan membranlardan PVP katkısı içeren DM4 ile DM5 bu sistemde test edilmek istendiğinde gözenek ıslanması meydana geldiği görülmüştür. Lewis hücresi testlerinde bu iki membran ile elde edilen akı ve uzaklaştırma değerleri membranda ıslanma meydana geldiğine dair herhangi bir belirti göstermemiştir. Fakat bu membranlar DTMD konfigürasyonunda test edilmek istendiğinde, süzüntü tarafında bir azalma, besleme çözeltisi tarafında ise artma gözlenmiştir. Bu sebeple bu iki membranın DTMD hücresinde test

edilemeyeceği sonucuna varılmıştır. Bu durum membranların üst yüzeylerinin hidrofilik karakter sergilemesi ve SGB değerlerinin düşük olmasına bağlanmaktadır. Lewis hücresinde membranlarda ıslanma meydana gelmemesi hücre içi karıştırmaya bağlanmaktadır. Karıştırma hücre içerisinde sıvının durgun bir şekilde kalmasının önüne geçmektedir. Bununla birlikte sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonunu önlenmektedir. DTMD hücresinde de, hücre içi çözeltiler sirküle edildiğinden dolayı çözeltilerin hareketi söz konusudur. Fakat 1000 rpm karıştırma hızına kıyasla bu hareket yetersiz kalmaktadır. Bu durgun ortam çözeltinin membrana nüfuz etmesine ve arka yüzeydeki büyük gözeneklerden besleme tarafına transfer olmasına imkân tanımıştır.

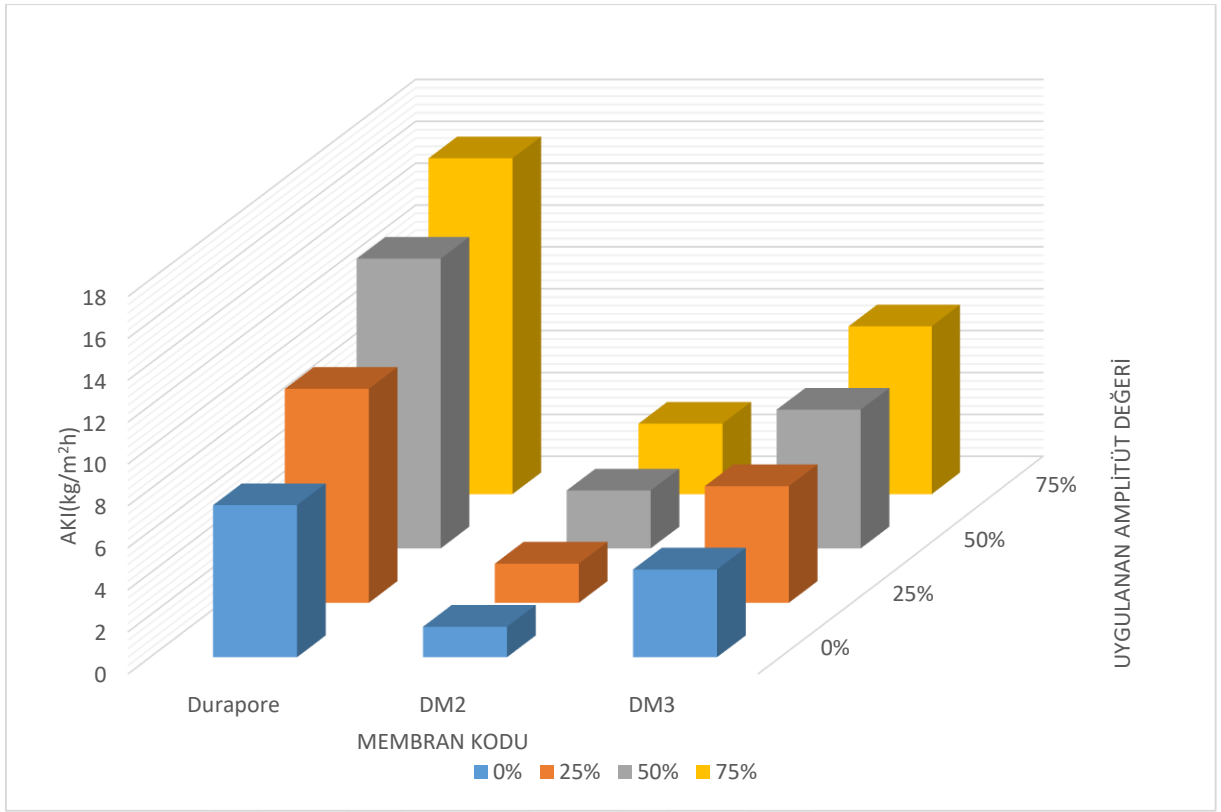
H₃PO₄ katkı maddesi ile hazırlanan membranlarda ise herhangi bir gözenek ıslanması sorunu yaşanmamıştır. Bu durum membranların temas açılarının 80°'nin üzerinde olmasından kaynaklanmaktadır. Ticari bir membran olan Durapore membranlar için de durum benzerdir. Bu membranlarda da DM4 ile DM5'in aksine herhangi bir gözenek ıslanması problemi ile karşılaşılmamıştır.

Gözenek boyutu 0,45 µm olan Durapore markalı membranlar ile ultrasessiz olmadan DTMD konfigürasyonu ile 7,24 kg/m²h'lik bir akı elde edilmiştir. Ardından ultrasessiz cihazı amplitüt değeri %25'e ayarlanarak çalıştırılmıştır. Bu amplitüt değeri ile yaklaşık 10,21 kg/m²h'lik akı elde edilmiş, ultrasessiz değere kıyasla %41,2'lik bir artış elde edilmiştir. Amplitüt değerinin artırılması ile akıda da sürekli bir artış meydana gelmiştir. %50 ve %75'lik amplitüt değerleri için sırasıyla 13,84 kg/m²h ve 16,04 kg/m²h'lik akı değerleri elde edilmiştir. Değerler incelendiğinde her %25'lik amplitüt artışının akıda yaklaşık 3 kg/m²h'lik bir artışa denk geldiği görülmektedir. Sisteme %75'lik amplitüt değerinde ultrasessiz uygulanması sonucunda akıda %121,9'lük bir artış meydana gelmiştir. Membranların 30 g/L NaCl çözeltisi için ölçülen akıları beklendiği gibi distile su ile elde edilen akılarından daha düşük gelmiştir. Durepore membranı için ultrasessiz bir şekilde ölçülen tuzlu su akısı 6,62 kg/m²h iken %75 amplitüt uygulandığında bu değer 16,06 kg/m²h'e çıkmıştır. 16,06 kg/m²h'lik akı değeri, bu membranın %75 amplitüt uygulandığında distile su ile yapılan ölçümlerdeki akı değeri ile hemen hemen aynıdır. Buradan %75'lik amplitüt değerinin sistemde tuzdan kaynaklanan, kirlilik ve konsantrasyon polarizasyonu gibi sorunların önüne geçtiği sonucuna varılmaktadır. Akı ölçümleri ile birlikte uygulanan her amplitüt değerinin sonunda iletkenlik değeri de ölçülmüştür. Süzüntü tarafının iletkenlik değeri deneyler başlatılmadan önce 3,8 µS/cm olarak ölçülmüştür. Amplitüt değeri %50'ye kadar artırıldığında iletkenlik değerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bununla birlikte değer %75'e çıktığında süzüntü tarafının iletkenliğinde çok az bir artış gözlenmiş ve değer 4,2 µS/cm olarak ölçülmüştür. İletkenlik

değerindeki bu artışa akustik kaviteasyondaki artıştan ötürü membran yüzeyine doğru daha kuvvetli şekilde sürüklenen tuzların membrandan aktarımı sebep olmuştur. Ticari bir membran olan Durapore'un akıları, DM2 ve DM3 kodlu membranların akılarından yüksek gelmiştir. Bu iki membran kendi aralarında kıyaslandığında ise Lewis hücresindeki akılara benzer şekilde DM2 kodlu membranın akısının, DM3 kodlu membrandan daha düşük olduğu görülmektedir. Ultrases uygulanmadan DM2 membranı için elde edilen akı distile su besleme çözeltisi için 1,45 kg/m²h iken, %75'lik amplitüt seviyesinde ultrases uygulandığında 3,37 kg/m²h seviyesine çıkmaktadır. Distile su akısı için DM2 kodlu membranda %134'lük bir artış söz konusudur. Distile su yerine 30 g/L NaCl çözeltisi kullanıldığında ise akılarda bir düşüş gözlenmektedir. Durapore membranlarda %75 amplitüt ultrases seviyesinde distile su akısı ile tuzlu su akıları hemen hemen aynı gelmiştir. DM2 kodlu membranda ise bu amplitüt seviyesinde de tuzlu su akısı distile su akısından daha düşüktür. Bunun sebebi DM2 kodlu membranın gözeneklerinin daha küçük olmasıdır. Gözeneklerin küçük olması akı açısından dezavantaj oluştururken uzaklaştırma oranı açısından da avantaj sağlamaktadır. Deneyler başlamadan önce süzüntü çözeltisinin iletkenlik değeri 5,8 µS/cm olarak ölçülmüştür. Deneyler tamamlandıktan sonra tekrar ölçüldüğünde bu değerde herhangi bir artış meydana gelmediği görülmüştür. DM3 kodlu membranın akısı DM2'ye kıyasla iyi olsa da Durapore membranlarının ulaştığı değerleri yakalayamamıştır. Fakat her bir amplitüt seviyesinde DM2 kodlu membranla elde edilen akı değerlerinin yaklaşık 3 katı kadar akı elde edilmiştir. Sonuçlar bu açıdan Lewis hücresi ile elde edilen sonuçlarla da uyum göstermektedir. Ultrases uygulanmadan distile su besleme çözeltisi kullanıldığında DM3 kodlu membran ile 4,17 kg/m²h'lik bir akı elde edilmiştir. %25, %50 ve %75 amplitüt seviyelerinde ultrases uygulanması sonucunda ise bu membranın akısı sırasıyla 5,56 kg/m²h, 6,62 kg/m²h ve 8,02 kg/m²h değerlerine ulaşmıştır. Amplitüt seviyesi %75 olduğunda elde edilen akı, ultrases uygulanmadan elde edilen akıdan %92,08 daha fazladır. Diğer iki membran için bu değer %100'ün üzerindedir. Bu durum membranın sahip olduğu büyük gözeneklere bağlanmaktadır. Tıpkı Durapore membranları gibi bu membran da her iki besleme çözeltisi için %75 amplitüt seviyesinde ultrases uygulandığı durumda hemen hemen aynı akı seviyesine ulaşmıştır. Ayrıca ultrases uygulanan deneyler sonunda alınan numunede, iletkenlik değerinin 5,2 µS/cm değerinden 8,6 µS/cm değerine çıktığı görülmüştür.

Tablo 12. Besleme Çözeltisi Olarak Distile Su Kullanıldığında Elde Edilen Akı Değerleri (kg/m²h)

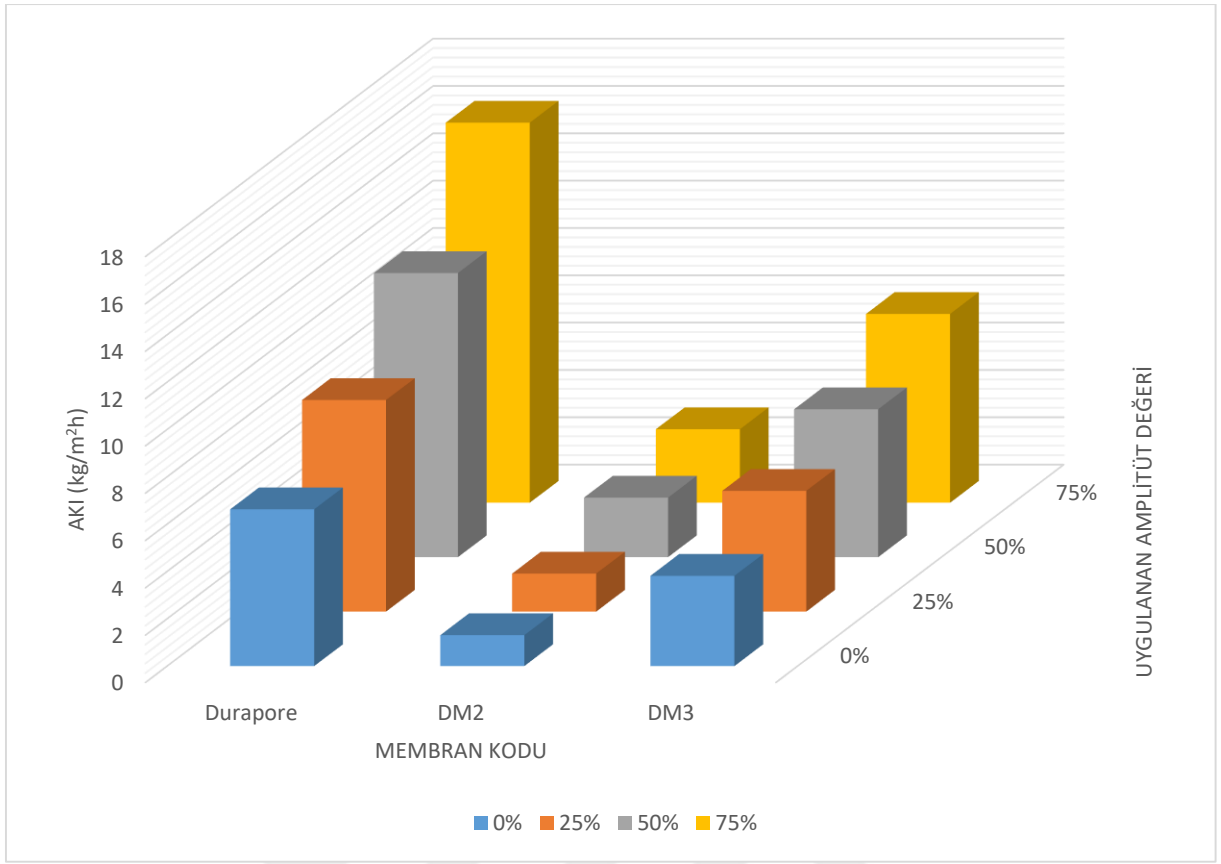
Membran kodu	Ultrasesin amplitüt değeri			
	%0	%25	%50	%75
Durapore	7,24	10,21	13,84	16,04
DM2	1,45	1,86	2,76	3,37
DM3	4,17	5,56	6,62	8,02



Şekil 30. Distile su besleme çözeltisi kullanan DTMD konfigürasyonu üzerine ultrasonik kavitasyonun etkisi

Tablo 13. Besleme Çözeltisi Olarak 30 g/L NaCl Çözeltisi Kullanıldığında Elde Edilen Akı Değerleri (kg/m²h)

Membran kodu	Ultrasesin amplitüt değeri			
	%0	%25	%50	%75
Durapore	6,62	8,94	12,01	16,06
DM2	1,31	1,61	2,52	3,11
DM3	3,81	5,10	6,25	7,98



Şekil 31. Tuzlu su (30 g/L NaCl) besleme çözeltisi kullanan DTMD konfigürasyonu üzerine ultrasonik kavitasyonun etkisi

Lewis hücresi ile yapılan akı ölçümlerinde 70 °C besleme çözelti sıcaklığı ve 20 °C süzüntü çözeltisi şartlarında, besleme çözeltisi distile su olduğunda DM2'nin akısı 5,71 kg/m²h, DM3'ün akısı ise 17,1 kg/m²h olarak belirlenmiştir. Aynı şartlarda besleme çözeltisi 30 g/L NaCl çözeltisi olduğunda ise DM2'nin akısı 5,47 kg/m²h, DM3'ün akısı ise 15,12 kg/m²h olarak ölçülmüştür. Bu değerler DTMD konfigürasyonu ile ölçülen değerlerin yaklaşık 3 katı kadardır. Bu aradaki farkın birkaç sebebi vardır. Lewis hücresinde çözeltiler hücre içerisinde ısıtılmakta, sıcaklık ölçümleri ise hücre içerisinden anlık alınmaktadır. DTMD konfigürasyonunda ise hücre içerisinde ölçüm yapılamadığından, ölçümler besleme tanklarında yapılmaktadır. Çözeltiler tanklardan, hücreye aktarılırken ve hücre içerisinde beklerken çözeltilerden çevreye ısı kayıpları meydana gelmektedir. Bu nedenle DTMD hücresindeki sıcaklık, Lewis hücresine kıyasla daha düşüktür. Diğer bir sebep Lewis hücresinin içerisinde sürekli karıştırma işleminin gerçekleşmesidir. Karıştırma sayesinde ısı homojen bir şekilde hücre içerisine dağılmakta, sistem içerisindeki sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonunun önüne geçilmektedir. Ayrıca Lewis hücresinde süzüntü tarafına aktarılan su, besleme tarafında yerine konulmaktadır. Fakat DTMD hücresinde bu durum söz konusu olmadığından, besleme konsantrasyonu zamana bağlı olarak artmaktadır. Tüm bu sebepler DTMD hücresi ile elde edilen akının Lewis hücresi ile gerçekleştirilen ölçümlerdeki akılardan daha düşük olmasına neden olmaktadır.

Al-Juboori ve arkadaşları (Al-Juboori, Naji et al. 2021) ultras es kullandıkları çalışmalarında %400'lük ve %250'lik akı iyileştirmesi elde ettiklerini belirtmişlerdir. Zhu ve Liu (Zhu and Liu 2000) ise ultras es kullanılarak elde edilen %200'lük bir akı iyileştirmesinden bahsetmiştir. Mevcut çalışmada ise en yüksek akı iyileştirmesi %134 ile DM2 kodlu membranda, besleme çözeltisi olarak distile su kullanıldığında, %75'lik amplitüt değerinde elde edilmiştir. Bu değer Zhu ve Liu tarafından rapor edilen değere yakın olsa da Al-Juboori tarafından rapor edilen değerin çok altındadır. Bunun nedeni incelendiğinde Al-Juboori ve Zhu'nun çalışmalarında HBMD konfigürasyonu kullandıkları görülmektedir. Zhu ve Liu çalışmalarında besleme çözeltisi olarak şebeke suyu ile tuzlu su çözeltileri kullanmışlardır. Bu besleme çözeltileri mevcut çalışmadaki besleme çözeltileri ile hemen hemen aynı özelliktedirler. Dolayısıyla akı iyileştirmeleri arasındaki farkta en etkin faktörün kullanılan MD konfigürasyonu olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Al-Juboori'nin çalışmasında besleme çözeltisi olarak ters osmoz prosesinin konsantre kısmı ile yer altı suyunun kullanıldığı görülmektedir. Bu besleme çözeltileri mevcut çalışmada kullanılan besleme çözeltilerine kıyasla yüksek oranda kirletici içermektedirler. Bu kirleticiler zamanla membran yüzeyinde kirlilik meydana gelmesine, dolayısıyla akının düşmesine neden olmaktadır. Uygulanan ultras es besleme tarafına ek ısı enerjisi sağlaması, iyi bir karışma meydana getirmesi, polarizasyonlarının etkilerini azaltması gibi avantajlarının yanında membran yüzeyinde oluşan kirlilik tabakasının oluşumunu da önlemektedir. Dolayısıyla Al-Juboori tarafından gerçekleştirilen çalışmada elde edilen bu yüksek akı iyileşmesi kullanılan konfigürasyondan ve besleme çözeltilerinden kaynaklanmaktadır. Mevcut çalışmada DTMD konfigürasyonu kullanıldığı ve besleme çözeltilerinde yüksek konsantrasyonda tuz ya da kirleticiler bulunmadığı için en fazla %134'lük bir akı iyileşmesi elde edilebilmiştir.

SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında hazırlanması hedeflenen membranlar başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Hazırlanan membranların karakterizasyonu yapılmış ve MD proseslerine uygun bulunanlar ultrases ile modifiye edilen DTMD sistemi kullanılarak test edilmiştir. Ultrases modifikasyonunun DTMD performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

- PVDF konsantrasyonunun ağırlıkça %15 olması durumunda membran alt yüzeyinin gözenekli yapıdan ziyade polimerik bir film tabakasından oluştuğu hem ışık mikroskobu hem de SEM görüntülerinde görülmüştür.
- Katkı maddesi olarak kullanılan H_3PO_4 'ün konsantrasyonundaki artışın membran akısında, porozitesinde ve temas açısı değerlerinde artış sağladığı sonucu elde edilmiştir.
- H_3PO_4 katkı maddesinin konsantrasyonunun artması ile membranın kıvrımlılık değerinin azaldığı SEM kesit görüntülerinde açık bir şekilde görülmüştür.
- Artan PVP konsantrasyonu membranın uzaklaştırma oranını düşürmektedir.
- PVP katkı maddesinin literatürde belirtilenin aksine membranların üst yüzeylerinin temas açısını ciddi ölçüde azalttığı, hidrofilik karakter kazandırdığı tespit edilmiştir.
- PVP katkısı ile hazırlanan membranların üst yüzeyleri hidrofilik karakter sergilerken, alt yüzeylerinin hidrofobik karakter sergilediği tespit edilmiştir.
- PVP'nin katkı maddesi olarak kullanıldığı membranların kesit görüntülerine bakıldığında, alt ve üst yüzeyler arasında makro boşluklar oluştuğu görülmektedir.
- PVP katkılı membranlar, sahip oldukları hidrofilik üst yüzey ve büyük çaplı gözeneklerden dolayı MD proseslerine uygun bulunmamıştır.
- Akı, uzaklaştırma oranları ve temas açıları göz önünde bulundurulduğunda H_3PO_4 'ün MD proseslerine yönelik membran hazırlama çalışmalarında PVP'ye kıyasla daha uygun bir katkı maddesi olduğu görülmüştür.
- Katkı kullanılmadan hazırlanan membranın yüzeyi pürüzsüz iken H_3PO_4 katkısı membran yüzeyini dalgalı bir hale getirmiş, PVP katkı maddesi ise membran yüzeyinde damarimsı yapılar oluşturmuştur.
- Her iki katkı malzemesi de porozite ve gözenek boyutu artışına bağlı olarak membranların SGB değerlerinde düşüşe sebep olmuştur.

- Sisteme uygulanan ultrasonik kavitasyon elde edilen akı değerlerinde artış sağlamıştır.
- Ultrasesin amplitüt değerinin artması ile birlikte akılarda da artış meydana gelmiştir. Bunun sonucunda ultrases destekli DTMD konfigürasyonunda en yüksek akılara, en yüksek amplitüt değeri olan %75'lik amplitüt seviyesinde ulaşılmıştır.
- Ultrasonik kavitasyonun membranların uzaklaştırma oranları üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür.
- Uzaklaştırma oranı üzerinde daha etkin olan parametrenin gözenek boyutu olduğu sonucu elde edilmiştir.
- Ultrasonik kavitasyonun daha küçük gözenek boyutuna sahip membranlarda akıyı daha fazla artırdığı sonucuna varılmıştır.
- Ultrasonik kavitasyonun akıda artış sağlamasına; besleme tarafına ek ısı enerjisi sağlaması, membrana doğru akış oluşturarak iyi bir karışma meydana getirmesi ve bunun sonucunda konsantrasyon ve sıcaklık polarizasyonlarının etkilerini azaltması, oluşturduğu kavitasyon kabarcıkları sayesinde sıcaklıkla meydana gelen buharlaşmaya ek olarak çözeltiyi buharlaştırmasının sebep olduğu sonucu elde edilmiştir.
- Katkı kullanılmadan hazırlanacak membranlar için ağırlıkça %15'lik polimer konsantrasyonunun fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Bu konsantrasyonla hazırlanan membranlar ile akı elde edilememiştir.
- Eğer polimer konsantrasyonu için %15 seviyelerine çıkılacaksa daha düşük moleküler ağırlığa sahip PVDF polimerlerinin kullanılması, katkı kullanılması, koagülasyon banyosunda distile su yerine etil alkol gibi çözücü olmayanların kullanılması ya da koagülasyon banyosunun sıcaklığının yükseltilmesi gerektiği sonucu elde edilmiştir.
- H_3PO_4 katkısının konsantrasyonundaki artış membran özelliklerinde iyileşme elde edilmesini sağlamıştır. Çalışma kapsamında en fazla ağırlıkça %5 seviyesine çıkılmıştır. Bu seviyenin üzerine çıkıldığında da bu iyileşmenin devam edip, etmeyeceğinin araştırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.
- Hazırlanan membranlarda kullanılan PVP katkısı, ağırlıkça %3 oranında kullanıldığı takdirde dahi membranların üst yüzeylerinin temas açısının büyük oranda düşmesine neden olmuştur. Bu nedenle MD proseslerine yönelik membran hazırlama çalışmalarında PVP katkı maddesi kullanılacaksa bunun çok daha düşük seviyelerde olması gerektiği sonucu elde edilmiştir.
- Hidrolik PVP polimerinin katkı maddesi olarak kullanılmasından ziyade, PVDF polimeri ile birlikte kompozit membran yapımı için kullanılmasının daha uygun olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKÇA

- A. Shirazi, M. M. and A. Kargari (2019). "Concentrating of sugar syrup in bioethanol production using sweeping gas membrane distillation." *Membranes* **9**(5): 59.
- Abd-Elaty, I., A. Kuriqi and A. E. Shahawy (2021). "Environmental rethinking of wastewater drains to manage environmental pollution and alleviate water scarcity." *Natural Hazards*: 1-28.
- Abdallah, S. B., N. Frikha and S. Gabssi (2013). "Design of an autonomous solar desalination plant using vacuum membrane distillation, the MEDINA project." *Chemical Engineering Research and Design* **91**(12): 2782-2788.
- Abdelrasoul, A. (2020). *Advances in Membrane Technologies*.
- Abdulla AlMarzooqi, F., M. Roil Bilad and H. Ali Arafat (2017). "Improving liquid entry pressure of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by exploiting the role of fabrication parameters in vapor-induced phase separation VIPS and non-solvent-induced phase separation (NIPS) processes." *Applied Sciences* **7**(2): 181.
- Abejón, R., H. Saidani, A. Deratani, C. Richard and J. Sánchez-Marcano (2019). "Concentration of 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone in aqueous solutions by sweeping gas membrane distillation: from bench to industrial scale." *Membranes* **9**(12): 158.
- Abid, M. B., R. A. Wahab, M. Abdelsalam, L. Gzara and I. A. Moujдин (2023). "Desalination technologies, membrane distillation, and electrospinning, an overview." *Heliyon*: e12810.
- Adham, S., A. Hussain, J. M. Matar, R. Dores and A. Janson (2013). "Application of membrane distillation for desalting brines from thermal desalination plants." *Desalination* **314**: 101-108.
- Afsari, M., H. K. Shon and L. D. Tijing (2021). "Janus membranes for membrane distillation: Recent advances and challenges." *Advances in Colloid and Interface Science* **289**: 102362.
- Akbaş, Z. and Ç. Mutlu (2012). "Uluslararası politikada Irak ve Suriye'nin sınıraşan su sorununa yaklaşımı ve Türkiye: Beklentiler ve gerçekler." *Cumhuriyet Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi* **13**(1): 213-239.
- Aküzüm, T., B. Çakmak and Z. Gökalp (2010). "Türkiye’de su kaynakları yönetiminin değerlendirilmesi." *International Journal of Agricultural and Natural Sciences* **3**(1): 67-74.
- Al-Asheh, S., F. Banat, M. Qtaishat and M. Al-Khateeb (2006). "Concentration of sucrose solutions via vacuum membrane distillation." *Desalination* **195**(1-3): 60-68.
- Al-Juboori, R. A., O. Naji, L. Bowtell, A. Alpatova, S. Soukane and N. Ghaffour (2021). "Power effect of ultrasonically vibrated spacers in air gap membrane distillation: Theoretical and experimental investigations." *Separation and Purification Technology* **262**: 118319.
- Al-Karaghoul, A. and L. L. Kazmerski (2013). "Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **24**: 343-356.

- Al-Obaidani, S., E. Curcio, F. Macedonio, G. Di Profio, H. Al-Hinai and E. Drioli (2008). "Potential of membrane distillation in seawater desalination: thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation." *Journal of membrane science* **323**(1): 85-98.
- Alessandro, F., F. Macedonio and E. Drioli (2023). "New Materials and Phenomena in Membrane Distillation." *Chemistry* **5**(1): 65-84.
- Ali, A., C. Quist-Jensen, F. Macedonio and E. Drioli (2016). "On designing of membrane thickness and thermal conductivity for large scale membrane distillation modules." *Journal of Membrane Science and Research* **2**(4): 179-185.
- Alkhudhiri, A., N. Bin Darwish, M. W. Hakami, A. Abdullah, A. Alsadun and H. Abu Homod (2020). "Boron removal by membrane distillation: A comparison study." *Membranes* **10**(10): 263.
- Alkhudhiri, A., N. Darwish and N. Hilal (2012). "Membrane distillation: A comprehensive review." *Desalination* **287**: 2-18.
- Alkhudhiri, A., N. Darwish and N. Hilal (2013). "Produced water treatment: application of air gap membrane distillation." *Desalination* **309**: 46-51.
- Alkhudhiri, A., N. Darwish and N. Hilal (2013). "Treatment of saline solutions using air gap membrane distillation: experimental study." *Desalination* **323**: 2-7.
- Alkhudhiri, A. and N. Hilal (2018). *Membrane distillation—Principles, applications, configurations, design, and implementation. Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook*, Elsevier: 55-106.
- Alsaadi, A. S., A. Alpatova, J.-G. Lee, L. Francis and N. Ghaffour (2018). "Flashed-feed VMD configuration as a novel method for eliminating temperature polarization effect and enhancing water vapor flux." *Journal of Membrane Science* **563**: 175-182.
- Ashokkumar, M. (2011). "The characterization of acoustic cavitation bubbles—an overview." *Ultrasonics sonochemistry* **18**(4): 864-872.
- Bagger-Jørgensen, R., A. S. Meyer, C. Varming and G. Jonsson (2004). "Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation." *Journal of Food Engineering* **64**(1): 23-31.
- Bamasag, A., H. Daghooghi-Mobarakeh, T. Alqahtani and P. Phelan (2021). "Performance enhancement of a submerged vacuum membrane distillation (S-VMD) system using low-power ultrasound." *Journal of Membrane Science* **621**: 119004.
- Banat, F., F. A. Al-Rub and K. Bani-Melhem (2003). "Desalination by vacuum membrane distillation: sensitivity analysis." *Separation and Purification Technology* **33**(1): 75-87.
- Banat, F. A. and J. Simandl (1994). "Theoretical and experimental study in membrane distillation." *Desalination* **95**(1): 39-52.
- Banat, F. A. and J. Simandl (1998). "Desalination by membrane distillation: a parametric study."
- Banat, F. A. and J. Simandl (1999). "Membrane distillation for dilute ethanol: separation from aqueous streams." *Journal of Membrane Science* **163**(2): 333-348.
- Bandini, S. and G. C. Sarti (2002). "Concentration of must through vacuum membrane distillation." *Desalination* **149**(1-3): 253-259.
- Barón-Núñez, F.-W. and C.-J. Muvdi-Nova (2015). "Operating conditions influence on VMD and SGMD for ethanol recovery from aqueous solutions." *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro* **6**(2): 69-80.

- Beier, S. P. (2015). Pressure Driven Membrane Processes, Downstream Processing, bookboom.com.
- Ben-Mansour, R., H. Li and M. Habib (2018). "Thin film membrane for CO₂ separation with sweeping gas method." *Energy* **144**: 619-626.
- Bodell, B. R. (1963). Silicone Rubber Vapor Diffusion in Saline Water Distillation.
- Bodell, B. R. (1968). Distillation of saline water using silicone rubber membrane, Google Patents.
- Bonyadi, S. and T.-S. Chung (2009). "Highly porous and macrovoid-free PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation by a solvent-dope solution co-extrusion approach." *Journal of membrane science* **331**(1-2): 66-74.
- Boretti, A. and L. Rosa (2019). "Reassessing the projections of the world water development report." *NPJ Clean Water* **2**(1): 1-6.
- Cai, J., H. Yin and F. Guo (2020). "Transport analysis of material gap membrane distillation desalination processes." *Desalination* **481**: 114361.
- Calabro, V., B. L. Jiao and E. Drioli (1994). "Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice." *Industrial & engineering chemistry research* **33**(7): 1803-1808.
- Calmon, C. (1986). "Recent Developments in Water-Treatment by Ion-Exchange." *Reactive Polymers* **4**(2): 131-146.
- Camacho, L. M., T. A. Pinion and S. O. Olatunji (2020). "Behavior of mixed-matrix graphene oxide-polysulfone membranes in the process of direct contact membrane distillation." *Separation and Purification Technology* **240**: 116645.
- Carnevale, M., E. Gnisci, J. Hilal and A. Criscuoli (2016). "Direct contact and vacuum membrane distillation application for the olive mill wastewater treatment." *Separation and Purification Technology* **169**: 121-127.
- Cerneaux, S., I. Strużyńska, W. M. Kujawski, M. Persin and A. Larbot (2009). "Comparison of various membrane distillation methods for desalination using hydrophobic ceramic membranes." *Journal of membrane science* **337**(1-2): 55-60.
- Chen, T. C., G. H. Huang, C. S. Chen and Y. H. Huang (2013). "Reducing industrial wastewater and recovery of gold by direct contact membrane distillation with electrolytic system." *Sustainable Environment Research* **23**(3): 209-214.
- Cheng, D. Y. (1984). Method and apparatus for distillation, Google Patents.
- Cheng, D. Y. and S. J. Wiersma (1983). Apparatus and method for thermal membrane distillation, Google Patents.
- Cheng, D. Y. and S. J. Wiersma (1983). Composite membrane for a membrane distillation system, Google Patents.
- Cheng, L., Y. Zhao, P. Li, W. Li and F. Wang (2018). "Comparative study of air gap and permeate gap membrane distillation using internal heat recovery hollow fiber membrane module." *Desalination* **426**: 42-49.
- Cho, H., J. Choi, Y. Choi and S. Lee (2019). "Ultrasonic-assisted removal of inorganic scales in high-salinity wastewater treatment using membrane distillation." *Desalination Water Treat* **157**: 383-392.

- Chung, H. W., J. Swaminathan and D. M. Warsinger (2016). "Multistage vacuum membrane distillation (MSVMD) systems for high salinity applications." *Journal of Membrane Science* **497**: 128-141.
- Crini, G. and E. Lichtfouse (2019). "Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment." *Environmental Chemistry Letters* **17**(1): 145-155.
- Criscuoli, A. (2021). "Osmotic Distillation and vacuum membrane Distillation for juice concentration: A comparison in terms of energy consumption at the permeate side." *Separation and Purification Technology* **278**: 119593.
- Curcio, E. and E. Drioli (2005). "Membrane distillation and related operations—a review." *Separation and Purification Reviews* **34**(1): 35-86.
- Cussler, E. L. and E. L. Cussler (2009). *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, Cambridge university press.
- Darre, N. C. and G. S. Toor (2018). "Desalination of Water: a Review." *Current Pollution Reports* **4**(2): 104-111.
- Deng, Y. and R. Z. Zhao (2015). "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment." *Current Pollution Reports* **1**(3): 167-176.
- Ding, Z., R. Ma and A. Fane (2003). "A new model for mass transfer in direct contact membrane distillation." *Desalination* **151**(3): 217-227.
- Dong, Y., X. Dai, L. Zhao, L. Gao, Z. Xie and J. Zhang (2021). "Review of transport phenomena and popular modelling approaches in membrane distillation." *Membranes* **11**(2): 122.
- Drioli, E., A. Ali and F. Macedonio (2015). "Membrane distillation: Recent developments and perspectives." *Desalination* **356**: 56-84.
- Drioli, E., V. Calabro and Y. Wu (1986). "Microporous membranes in membrane distillation." *Pure and Applied Chemistry* **58**(12): 1657-1662.
- Dumée, L. F., K. Sears, J. Schütz, N. Finn, C. Huynh, S. Hawkins, M. Duke and S. Gray (2010). "Characterization and evaluation of carbon nanotube Bucky-Paper membranes for direct contact membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **351**(1-2): 36-43.
- Duong, H. C., P. Cooper, B. Nelemans, T. Y. Cath and L. D. Nghiem (2016). "Evaluating energy consumption of air gap membrane distillation for seawater desalination at pilot scale level." *Separation and Purification Technology* **166**: 55-62.
- El-Abbassi, A., A. Hafidi, M. Khayet and M. d. C. García-Payo (2013). "Integrated direct contact membrane distillation for olive mill wastewater treatment." *Desalination* **323**: 31-38.
- El-Bourawi, M., Z. Ding, R. Ma and M. Khayet (2006). "A framework for better understanding membrane distillation separation process." *Journal of membrane science* **285**(1-2): 4-29.
- El-Bourawi, M., M. Khayet, R. Ma, Z. Ding, Z. Li and X. Zhang (2007). "Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal." *Journal of Membrane Science* **301**(1-2): 200-209.
- Elford, W. (1937). "Principles governing the preparation of membranes having graded porosities. The properties of "gradocol" membranes as ultrafilters." *Transactions of the Faraday Society* **33**: 1094-1104.

- Essalhi, M. and M. Khayet (2013). "Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers at different electrospinning times: 2. Theoretical analysis, polarization effects and thermal efficiency." *Journal of membrane science* **433**: 180-191.
- Essalhi, M. and M. Khayet (2014). "Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nano-fibers: Effects of polymer concentration and desalination by direct contact membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **454**: 133-143.
- Essalhi, M. and M. Khayet (2015). *Fundamentals of membrane distillation. Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation*, Elsevier: 277-316.
- Essalhi, M. and M. Khayet (2015). *Membrane distillation (MD). Progress in filtration and separation*, Elsevier: 61-99.
- Essalhi, M., M. Khayet, A. Yavuz, L. de la Rosa, M. García-Payo and N. Tavajohi (2023). "Development of a Lycopodium powder-based superhydrophobic nanofiber membrane suitable for desalination." *Separation and Purification Technology*: 124405.
- Eykens, L., K. De Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy and B. Van der Bruggen (2016). "How to optimize the membrane properties for membrane distillation: a review." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **55**(35): 9333-9343.
- Eykens, L., K. De Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy and B. Van der Bruggen (2017). "Membrane synthesis for membrane distillation: A review." *Separation and Purification Technology* **182**: 36-51.
- Fairbanks, H. and W. Chen (1970). *Ultrasonic acceleration of liquid flow through porous media. AIChE Symp. Ser.;*(United States), West Virginia Univ.
- Falkenmark, M., J. Lundqvist and C. Widstrand (1989). *Macro-scale water scarcity requires micro-scale approaches: Aspects of vulnerability in semi-arid development. Natural resources forum*, Wiley Online Library.
- Fan, H. and Y. Peng (2012). "Application of PVDF membranes in desalination and comparison of the VMD and DCMD processes." *Chemical engineering science* **79**: 94-102.
- Fane, A. G., R. Schofield and C. J. D. Fell (1987). "The efficient use of energy in membrane distillation." *Desalination* **64**: 231-243.
- Feng, C., K. Khulbe and S. Tabe (2012). "Volatile organic compound removal by membrane gas stripping using electro-spun nanofiber membrane." *Desalination* **287**: 98-102.
- Feng, Y. J., L. S. Yang, J. F. Liu and B. E. Logan (2016). "Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation." *Environmental Science-Water Research & Technology* **2**(5): 800-831.
- Figoli, A., S. Simone and E. Drioli (2015). *Polymeric membranes*, Taylor & Francis Group Boca Raton, FL, USA.
- Findley, M. (1967). "Vaporization through porous membranes." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **6**(2): 226-230.
- Findley, M., V. Tanna, Y. Rao and C. Yeh (1969). "Mass and heat transfer relations in evaporation through porous membranes." *AIChE Journal* **15**(4): 483-489.
- Flannigan, D. J. and K. S. Suslick (2005). "Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation." *Nature* **434**(7029): 52-55.
- Francesca Macedonio, Aamer Ali and E. Drioli (2018). *Nanostructured Porous Membranes for Membrane Distillation and Membrane Crystallization Functional Nanostructured Membranes*, Jenny Stanford Publishing: 393-429.

- Francis, L., F. E. Ahmed and N. Hilal (2022). "Advances in Membrane Distillation Module Configurations." *Membranes* **12**(1): 81.
- Francis, L., N. Ghaffour, A. S. Al-Saadi and G. L. Amy (2015). "Submerged membrane distillation for seawater desalination." *Desalination and Water Treatment* **55**(10): 2741-2746.
- Francis, L., N. Ghaffour, A. A. Alsaadi and G. L. Amy (2013). "Material gap membrane distillation: A new design for water vapor flux enhancement." *Journal of membrane science* **448**: 240-247.
- Franken, A., J. Nolten, M. Mulder, D. Bargeman and C. Smolders (1987). "Wetting criteria for the applicability of membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **33**(3): 315-328.
- Fujii, Y., S. Kigoshi, H. Iwatani and M. Aoyama (1992). "Selectivity and characteristics of direct contact membrane distillation type experiment. I. Permeability and selectivity through dried hydrophobic fine porous membranes." *Journal of membrane science* **72**(1): 53-72.
- Fujii, Y., S. Kigoshi, H. Iwatani, M. Aoyama and Y. Fusaoka (1992). "Selectivity and characteristics of direct contact membrane distillation type experiment. II. Membrane treatment and selectivity increase." *Journal of membrane science* **72**(1): 73-89.
- Gągol, M., A. Przyjazny and G. Boczkaj (2018). "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation—a review." *Chemical Engineering Journal* **338**: 599-627.
- Gao, L., J. Zhang and S. Gray (2017). "Experimental study of hollow fiber permeate gap membrane distillation and its performance comparison with DCMD and SGMD." *Separation and Purification Technology* **188**: 11-23.
- García-Fernández, L., M. Khayet and M. García-Payo (2015). *Membranes used in membrane distillation: preparation and characterization. Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*, Elsevier: 317-359.
- García-Payo, M., M. A. Izquierdo-Gil and C. Fernández-Pineda (2000). "Air gap membrane distillation of aqueous alcohol solutions." *Journal of Membrane Science* **169**(1): 61-80.
- García-Payo, M. d. C., M. A. Izquierdo-Gil and C. Fernández-Pineda (2000). "Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions." *Journal of colloid and interface science* **230**(2): 420-431.
- Geankoplis, C. (2003). *Transport processes and separation. Process Principles*, Prentice Hall NJ.
- Gevari, M. T., T. Abbasiasl, S. Niazi, M. Ghorbani and A. Koşar (2020). "Direct and indirect thermal applications of hydrodynamic and acoustic cavitation: A review." *Applied Thermal Engineering* **171**: 115065.
- Godino, P., L. Peña and J. I. Mengual (1996). "Membrane distillation: theory and experiments." *Journal of membrane science* **121**(1): 83-93.
- Gogate, P. R. and A. M. Kabadi (2009). "A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology." *Biochemical Engineering Journal* **44**(1): 60-72.
- Gostoli, C. and G. Sarti (1989). "Separation of liquid mixtures by membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **41**: 211-224.
- Gryta, M. (2005). "Long-term performance of membrane distillation process." *Journal of Membrane Science* **265**(1-2): 153-159.

- Gryta, M. (2008). "Fouling in direct contact membrane distillation process." *Journal of membrane science* **325**(1): 383-394.
- Gryta, M. and M. Tomaszewska (1998). "Heat transport in the membrane distillation process." *Journal of membrane science* **144**(1-2): 211-222.
- Guillén-Burrieza, E., D.-C. Alarcón-Padilla, P. Palenzuela and G. Zaragoza (2015). "Techno-economic assessment of a pilot-scale plant for solar desalination based on existing plate and frame MD technology." *Desalination* **374**: 70-80.
- Gunko, S., S. Verbych, M. Bryk and N. Hilal (2006). "Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation." *Desalination* **190**(1-3): 117-124.
- Guo, H., C. Peng, W. Ma, H. Yuan and K. Yang (2017). "Study on the heat and mass transfer in ultrasonic assisting vacuum membrane distillation." *Membrane and Water Treatment* **8**(3): 293-310.
- Henderyckx, Y. (1967). "Diffusion doublet research." *Desalination* **3**(2): 237-242.
- Hilal, N., A. F. Ismail and C. Wright (2015). *Membrane fabrication*, CRC Press.
- Hou, D., G. Dai, H. Fan, H. Huang and J. Wang (2015). "An ultrasonic assisted direct contact membrane distillation hybrid process for desalination." *Journal of membrane science* **476**: 59-67.
- Hou, D., H. Fan, Q. Jiang, J. Wang and X. Zhang (2014). "Preparation and characterization of PVDF flat-sheet membranes for direct contact membrane distillation." *Separation and Purification Technology* **135**: 211-222.
- Hou, D., Z. Wang, G. Li, H. Fan, J. Wang and H. Huang (2015). "Ultrasonic assisted direct contact membrane distillation hybrid process for membrane scaling mitigation." *Desalination* **375**: 33-39.
- Hou, D., L. Zhang, H. Fan, J. Wang and H. Huang (2016). "Ultrasonic irradiation control of silica fouling during membrane distillation process." *Desalination* **386**: 48-57.
- Hsu, S., K. Cheng and J.-S. Chiou (2002). "Seawater desalination by direct contact membrane distillation." *Desalination* **143**(3): 279-287.
- Hu, H. S., M. D. Yang and H. Dang (2005). "Treatment of strong acid dye wastewater by solvent extraction." *Separation and Purification Technology* **42**(2): 129-136.
- Ismail, N., A. Venault, J.-P. Mikkola, D. Bouyer, E. Drioli and N. T. H. Kiadeh (2020). "Investigating the potential of membranes formed by the vapor induced phase separation process." *Journal of Membrane Science* **597**: 117601.
- Izquierdo-Gil, M., M. García-Payo and C. Fernández-Pineda (1999). "Air gap membrane distillation of sucrose aqueous solutions." *Journal of membrane science* **155**(2): 291-307.
- Janajreh, I., U. Ali and M. Hawwa (2022). "Sonicated direct contact membrane distillation: Influence of sonication parameters." *Desalination* **533**: 115779.
- Ji, Z. (2018). *Treatment of heavy-metal wastewater by vacuum membrane distillation: effect of wastewater properties*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing.
- Jia, F., Y. Yin and J. Wang (2018). "Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation." *Progress in nuclear energy* **103**: 20-27.

- Jiang, H., A. P. Straub and V. Karanikola (2022). "Ammonia Recovery with Sweeping Gas Membrane Distillation: Energy and Removal Efficiency Analysis." *ACS ES&T Engineering* **2**(4): 617-628.
- Jiang, L., L. Zhu, L. Chen, Y. Ding, W. Zhang and S. Brice (2022). "Coupling hybrid membrane capacitive deionization (HMCEDI) with electric-enhanced direct contact membrane distillation (EE-DCMD) for lithium/cobalt separation and concentration." *Separation and Purification Technology* **302**: 122082.
- Jönsson, A.-S., R. Wimmerstedt and A.-C. Harrysson (1985). "Membrane distillation-a theoretical study of evaporation through microporous membranes." *Desalination* **56**: 237-249.
- Kalla, S., S. Upadhyaya and K. Singh (2019). "Principles and advancements of air gap membrane distillation." *Reviews in Chemical Engineering* **35**(7): 817-859.
- Kebria, M. R. S. and A. Rahimpour (2020). "Membrane distillation: Basics, advances, and applications." *Advances in membrane technologies*.
- Kesieme, U. K., N. Milne, C. Y. Cheng, H. Aral and M. Duke (2014). "Recovery of water and acid from leach solutions using direct contact membrane distillation." *Water science and technology* **69**(4): 868-875.
- Khan, E. U. and A. R. Martin (2014). "Water purification of arsenic-contaminated drinking water via air gap membrane distillation (AGMD)." *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering* **58**(1): 47-53.
- Khayet, M. (2011). "Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review." *Advances in colloid and interface science* **164**(1-2): 56-88.
- Khayet, M., C. Cojocar and M. García-Payo (2010). "Experimental design and optimization of asymmetric flat-sheet membranes prepared for direct contact membrane distillation." *Journal of membrane science* **351**(1-2): 234-245.
- Khayet, M., M. Godino and J. Mengual (2003). "Possibility of nuclear desalination through various membrane distillation configurations: a comparative study." *International journal of nuclear desalination* **1**(1): 30-46.
- Khayet, M., M. Godino and J. Mengual (2003). "Theoretical and experimental studies on desalination using the sweeping gas membrane distillation method." *Desalination* **157**(1-3): 297-305.
- Khayet, M., M. Godino and J. Mengual (2005). "Study of asymmetric polarization in direct contact membrane distillation." *Separation science and technology* **39**(1): 125-147.
- Khayet, M. and T. Matsuura (2001). "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride membranes for membrane distillation." *Industrial & engineering chemistry Research* **40**(24): 5710-5718.
- Khayet, M. and T. Matsuura (2004). "Pervaporation and vacuum membrane distillation processes: modeling and experiments." *AIChE journal* **50**(8): 1697-1712.
- Khayet, M. and T. Matsuura (2011). "Membrane distillation: principles and applications."
- Koschikowski, J., M. Wieghaus and M. Rommel (2003). "Solar thermal-driven desalination plants based on membrane distillation." *Desalination* **156**(1-3): 295-304.
- Kujawa, J., S. Al-Gharabli, W. Kujawski and K. Kozowska (2017). "Molecular grafting of fluorinated and nonfluorinated alkylsiloxanes on various ceramic membrane surfaces for the removal of volatile organic compounds applying vacuum membrane distillation." *ACS applied materials & interfaces* **9**(7): 6571-6590.

- Kujawska, A., J. K. Kujawski, M. Bryjak, M. Cichosz and W. Kujawski (2016). "Removal of volatile organic compounds from aqueous solutions applying thermally driven membrane processes. 2. Air gap membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **499**: 245-256.
- Kullab, A. and A. Martin (2011). "Membrane distillation and applications for water purification in thermal cogeneration plants." *Separation and Purification Technology* **76**(3): 231-237.
- Kyzas, G. Z. and K. A. Matis (2018). "Flotation in Water and Wastewater Treatment." *Processes* **6**(8): 116.
- Laganà, F., G. Barbieri and E. Drioli (2000). "Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments." *Journal of Membrane Science* **166**(1): 1-11.
- Lalia, B. S., V. Kochkodan, R. Hashaiekh and N. Hilal (2013). "A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship." *Desalination* **326**: 77-95.
- Lawson, K. W. and D. R. Lloyd (1996). "Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation." *Journal of membrane science* **120**(1): 111-121.
- Lawson, K. W. and D. R. Lloyd (1996). "Membrane distillation. II. Direct contact MD." *Journal of Membrane Science* **120**(1): 123-133.
- Lawson, K. W. and D. R. Lloyd (1997). "Membrane distillation." *Journal of membrane Science* **124**(1): 1-25.
- Lee, E.-J., A. K. An, T. He, Y. C. Woo and H. K. Shon (2016). "Electrospun nanofiber membranes incorporating fluorosilane-coated TiO₂ nanocomposite for direct contact membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **520**: 145-154.
- Lee, J.-G., Y.-D. Kim, W.-S. Kim, L. Francis, G. Amy and N. Ghaffour (2015). "Performance modeling of direct contact membrane distillation (DCMD) seawater desalination process using a commercial composite membrane." *Journal of Membrane Science* **478**: 85-95.
- Lewandowicz, G., W. Białas, B. Marczewski and D. Szymanowska (2011). "Application of membrane distillation for ethanol recovery during fuel ethanol production." *Journal of membrane science* **375**(1-2): 212-219.
- Li, H., E. O. E. Ohdaira and M. I. M. Ide (1997). "Effect of ultrasound on driving force of diffusion dialysis." *Japanese journal of applied physics* **36**(5S): 3138.
- Li, J.-M., Z.-K. Xu, Z.-M. Liu, W.-F. Yuan, H. Xiang, S.-Y. Wang and Y.-Y. Xu (2003). "Microporous polypropylene and polyethylene hollow fiber membranes. Part 3. Experimental studies on membrane distillation for desalination." *Desalination* **155**(2): 153-156.
- Li, N. N., A. G. Fane, W. W. Ho and T. Matsuura (2011). *Advanced membrane technology and applications*, John Wiley & Sons.
- Li, X., J. Pan, F. Macedonio, C. Ursino, M. Carraro, M. Bonchio, E. Drioli, A. Figoli, Z. Wang and Z. Cui (2022). "Fluoropolymer Membranes for Membrane Distillation and Membrane Crystallization." *Polymers* **14**(24): 5439.
- Li, X., Y. Qin, R. Liu, Y. Zhang and K. Yao (2012). "Study on concentration of aqueous sulfuric acid solution by multiple-effect membrane distillation." *Desalination* **307**: 34-41.

- Liao, Y., R. Wang, M. Tian, C. Qiu and A. G. Fane (2013). "Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **425**: 30-39.
- Liu, C., J. Liu, L. Zhu and H. Xiong (2023). "Treatment of mariculture wastewater by an integrated ultrasonic stripping-membrane distillation (US-MD) system: Effect of operating parameters on effluent quality and membrane fouling mitigation." *Separation and Purification Technology* **305**: 122459.
- Liu, C., L. Zhu, R. Ji and S. Tang (2022). "Application of a hybrid ultrasonic stripping-membrane distillation (US-MD) system for the treatment of mariculture wastewater." *Desalination* **544**: 116115.
- Liu, H. and J. Wang (2013). "Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation." *Journal of hazardous materials* **261**: 307-315.
- Liu, Z., Q. Gao, X. Lu, Z. Ma, H. Zhang and C. Wu (2017). "Experimental study of the optimal vacuum pressure in vacuum assisted air gap membrane distillation process." *Desalination* **414**: 63-72.
- Loh, C., Y. Liao, L. Setiawan and R. Wang (2015). "Fabrication of Polymeric and Composite membranes." *Membrane Fabrication*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA: 511-568.
- Lu, K.-J. and T.-S. Chung (2019). *Membrane Distillation: Membranes, Hybrid Systems and Pilot Studies*, CRC Press.
- Maab, H., A. Al Saadi, L. Francis, S. Livazovic, N. Ghafour, G. L. Amy and S. P. Nunes (2013). "Polyazole hollow fiber membranes for direct contact membrane distillation." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**(31): 10425-10429.
- Madsen, R. F. (1977). *Hyperfiltration and ultrafiltration in plate-and-frame systems*, Elsevier Scientific Publishing Co.
- Martinez-Diez, L. and M. Vázquez-González (1998). "Effects of polarization on mass transport through hydrophobic porous membranes." *Industrial & engineering chemistry research* **37**(10): 4128-4135.
- Martínez-Díez, L. and M. I. Vazquez-Gonzalez (1999). "Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions." *Journal of membrane science* **156**(2): 265-273.
- Martínez, L. and J. M. Rodríguez-Maroto (2007). "On transport resistances in direct contact membrane distillation." *Journal of membrane science* **295**(1-2): 28-39.
- Matsuura, T. (2020). *Synthetic membranes and membrane separation processes*, CRC press.
- Meindersma, G., C. Guijt and A. De Haan (2006). "Desalination and water recycling by air gap membrane distillation." *Desalination* **187**(1-3): 291-301.
- Meng, S., Y.-C. Hsu, Y. Ye and V. Chen (2015). "Submerged membrane distillation for inland desalination applications." *Desalination* **361**: 72-80.
- Mengual, J., M. Khayet and M. Godino (2004). "Heat and mass transfer in vacuum membrane distillation." *International Journal of Heat and Mass Transfer* **47**(4): 865-875.
- Mohamed, E. S., P. Boutikos, E. Mathioulakis and V. Belessiotis (2017). "Experimental evaluation of the performance and energy efficiency of a Vacuum Multi-Effect Membrane Distillation system." *Desalination* **408**: 70-80.
- Mohammadi, T. and M. Akbarabadi (2005). "Separation of ethylene glycol solution by vacuum membrane distillation (VMD)." *Desalination* **181**(1-3): 35-41.

- Mohammadi, T. and P. Kazemi (2014). "Taguchi optimization approach for phenolic wastewater treatment by vacuum membrane distillation." *Desalination and Water Treatment* **52**(7-9): 1341-1349.
- Muhamad, N., N. M. Mokhtar, R. Naim, W. Lau and A. Ismail (2019). "A review of membrane distillation process: Before, during and after testing." *International Journal of Engineering Technology and Sciences* **6**(1): 62-81.
- Mulder, M. (1996). *Basic principles of membrane technology*, Springer Science & Business Media.
- Mustakeem, M., A. Qamar, A. Alpatova and N. Ghaffour (2021). "Dead-end membrane distillation with localized interfacial heating for sustainable and energy-efficient desalination." *Water Research* **189**: 116584.
- Muthukumaran, S., S. E. Kentish, G. W. Stevens and M. Ashokkumar (2006). "Application of ultrasound in membrane separation processes: a review." *Reviews in chemical engineering* **22**(3): 155-194.
- Myagmarsukh, Z., Y.-B. Kim and Y.-D. Kim (2022). "Performance Investigation of a Novel Ultrasonic-Assisted Non-Contact Membrane Distillation Process for Preventing Membrane Fouling." Available at SSRN 4162526.
- Naidu, G., S. Jeong, S. Vigneswaran, T.-M. Hwang, Y.-J. Choi and S.-H. Kim (2016). "A review on fouling of membrane distillation." *Desalination and water treatment* **57**(22): 10052-10076.
- Naji, O., R. A. Al-Juboori, L. Bowtell, A. Alpatova and N. Ghaffour (2020). "Direct contact ultrasound for fouling control and flux enhancement in air-gap membrane distillation." *Ultrasonics Sonochemistry* **61**: 104816.
- Onsekizoglu Bagci, P. (2015). "Potential of membrane distillation for production of high quality fruit juice concentrate." *Critical reviews in food science and nutrition* **55**(8): 1098-1113.
- Pagliero, M., A. Bottino, A. Comite and C. Costa (2020). "Novel hydrophobic PVDF membranes prepared by nonsolvent induced phase separation for membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **596**: 117575.
- Pangarkar, B. L., M. G. Sane, S. B. Parjane and M. Guddad (2014). "Status of membrane distillation for water and wastewater treatment—A review." *Desalination and Water Treatment* **52**(28-30): 5199-5218.
- Peng, P., A. Fane and X. Li (2005). "Desalination by membrane distillation adopting a hydrophilic membrane." *Desalination* **173**(1): 45-54.
- Perrich, J. R. (2018). *Activated carbon adsorption for wastewater treatment*, CRC press.
- Peters, T. (2010). "Membrane Technology for Water Treatment." *Chemical Engineering & Technology* **33**(8): 1233-1240.
- Phattaranawik, J. and R. Jiraratananon (2001). "Direct contact membrane distillation: effect of mass transfer on heat transfer." *Journal of Membrane Science* **188**(1): 137-143.
- Phattaranawik, J., R. Jiraratananon and A. Fane (2003). "Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **215**(1-2): 75-85.
- Phattaranawik, J., R. Jiraratananon, A. Fane and C. Halim (2001). "Mass flux enhancement using spacer filled channels in direct contact membrane distillation." *Journal of membrane science* **187**(1-2): 193-201.

- Phattaranawik, J., R. Jiraratananon and A. G. Fane (2003). "Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation." *Journal of membrane science* **212**(1-2): 177-193.
- Qtaishat, M., T. Matsuura, B. Kruczek and M. Khayet (2008). "Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation." *Desalination* **219**(1-3): 272-292.
- Qu, D., J. Wang, D. Hou, Z. Luan, B. Fan and C. Zhao (2009). "Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation." *Journal of hazardous materials* **163**(2-3): 874-879.
- Quist-Jensen, C. A., F. Macedonio, C. Conidi, A. Cassano, S. Aljlil, O. Alharbi and E. Drioli (2016). "Direct contact membrane distillation for the concentration of clarified orange juice." *Journal of Food Engineering* **187**: 37-43.
- Qureshi, N., M. Meagher and R. Hutkins (1994). "Recovery of 2, 3-butanediol by vacuum membrane distillation." *Separation science and technology* **29**(13): 1733-1748.
- Ramlow, H., C. D'Ávila Kramer Cavalcanti, R. A. F. Machado, A. C. Krause Bierhalz and C. Marangoni (2019). "Direct contact membrane distillation applied to colored reactive or disperse dye solutions." *Chemical Engineering & Technology* **42**(5): 1045-1052.
- Ramlow, H., R. A. F. Machado and C. Marangoni (2017). "Direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment: a state of the art review." *Water Science and Technology* **76**(10): 2565-2579.
- Rao, G., S. R. Hiibel, A. Achilli and A. E. Childress (2015). "Factors contributing to flux improvement in vacuum-enhanced direct contact membrane distillation." *Desalination* **367**: 197-205.
- Rezazazemi, M., A. Khajeh and M. Mesbah (2018). "Membrane filtration of wastewater from gas and oil production." *Environmental Chemistry Letters* **16**(2): 367-388.
- Rijsberman, F. R. (2006). "Water scarcity: Fact or fiction?" *Agricultural Water Management* **80**(1-3): 5-22.
- Rivier, C., M. Garcia-Payo, I. Marison and U. Von Stockar (2002). "Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation: I. Theory and simulations." *Journal of Membrane Science* **201**(1-2): 1-16.
- Saffarini, R. B., E. K. Summers and H. A. Arafat (2012). "Technical evaluation of stand-alone solar powered membrane distillation systems." *Desalination* **286**: 332-341.
- Sanmartino, J. A., M. Khayet, M. García-Payo, N. Hankins and R. Singh (2016). "Desalination by membrane distillation." *Emerging membrane technology for sustainable water treatment*: 77-109.
- Schofield, R., A. Fane and C. Fell (1987). "Heat and mass transfer in membrane distillation." *Journal of membrane Science* **33**(3): 299-313.
- Schofield, R., A. Fane, C. Fell and R. Macoun (1990). "Factors affecting flux in membrane distillation." *Desalination* **77**: 279-294.
- Schröder, P., J. Navarro-Aviñó, H. Azaizah, A. G. Goldhirsh, S. DiGregorio, T. Komives, G. Langergraber, A. Lenz, E. Maestri and A. R. Memon (2007). "Using phytoremediation technologies to upgrade waste water treatment in Europe." *Environmental Science and Pollution Research-International* **14**(7): 490-497.
- Schwantes, R., J. Seger, L. Bauer, D. Winter, T. Hogen, J. Koschikowski and S.-U. Geißen (2019). "Characterization and assessment of a novel plate and frame MD module for

- single pass wastewater concentration–FEED gap air gap membrane distillation." *Membranes* **9**(9): 118.
- Semmelink, A. (1973). "Ultrasonically enhanced liquid filtration, *Ultras Intern 1973 Conf.*" Proc., IPC Sci. and Tech. Press Ltd., Guildford.
- Sena, M. and A. Hicks (2018). "Life cycle assessment review of struvite precipitation in wastewater treatment." *Resources Conservation and Recycling* **139**: 194-204.
- Shahu, V. T. and S. Thombre (2019). "Air gap membrane distillation: A review." *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **11**(4): 045901.
- Shim, W. G., K. He, S. Gray and I. S. Moon (2015). "Solar energy assisted direct contact membrane distillation (DCMD) process for seawater desalination." *Separation and Purification Technology* **143**: 94-104.
- Shirazi, M. M. A., S. Bazgir and F. Meshkani (2020). "Electrospun nanofibrous membranes for water treatment." *Advances in Membrane Technologies* **57**(3): 467-504.
- Signorato, F., M. Morciano, L. Bergamasco, M. Fasano and P. Asinari (2020). "Exergy analysis of solar desalination systems based on passive multi-effect membrane distillation." *Energy Reports* **6**: 445-454.
- Simone, S., A. Figoli, A. Criscuoli, M. Carnevale, A. Rosselli and E. Drioli (2010). "Preparation of hollow fibre membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD." *Journal of Membrane Science* **364**(1-2): 219-232.
- Smolders, K. and A. Franken (1989). "Terminology for membrane distillation." *Desalination* **72**(3): 249-262.
- Song, Z., M. Xing, J. Zhang, B. Li and S. Wang (2012). "Determination of phase diagram of a ternary PVDF/ γ -BL/DOP system in TIPS process and its application in preparing hollow fiber membranes for membrane distillation." *Separation and purification technology* **90**: 221-230.
- Song, Z. W. and L. Y. Jiang (2013). "Optimization of morphology and performance of PVDF hollow fiber for direct contact membrane distillation using experimental design." *Chemical Engineering Science* **101**: 130-143.
- Sperati, C. and E. D. de Nemours (1975). "Polymer handbook." John Wiley, USA.
- Srisurichan, S., R. Jiraratananon and A. Fane (2006). "Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process." *Journal of membrane science* **277**(1-2): 186-194.
- Suga, Y., R. Takagi and H. Matsuyama (2021). "Recovery of Valuable Solutes from Organic Solvent/Water Mixtures via Direct Contact Membrane Distillation (DCMD) as a Non-Heated Process." *Membranes* **11**(8): 559.
- Sukitpaneenit, P. (2019). *Design and Fabrication of PVDF Membranes for Membrane Distillation from Industrial Perspectives*. Membrane Distillation, CRC Press: 69-106.
- Sukitpaneenit, P., Y. K. Ong, T.-S. Chung and N. Hilal (2015). "PVDF hollow-fiber membrane formation and production." *Membrane Fabrication* **7**: 215-248.
- Swain, A. (2015). "Water wars." *International encyclopedia of the social & behavioral sciences* **25**: 443-447.
- Swaminathan, J., H. W. Chung, D. M. Warsinger, F. A. AlMarzooqi and H. A. Arafat (2016). "Energy efficiency of permeate gap and novel conductive gap membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **502**: 171-178.

- Tang, N., Q. Jia, H. Zhang, J. Li and S. Cao (2010). "Preparation and morphological characterization of narrow pore size distributed polypropylene hydrophobic membranes for vacuum membrane distillation via thermally induced phase separation." *Desalination* **256**(1-3): 27-36.
- Tarleton, E. (1988). "How electric and ultrasonic fields assist membrane filtration."
- Tarleton, E. and R. J. Wakeman (1992). "Electro-acoustic crossflow microfiltration." *Filtration & separation* **29**(5): 425-432.
- Tarleton, E. S. (2014). *Progress in filtration and separation*, Academic Press.
- Termpiyakul, P., R. Jiratananon and S. Srisurichan (2005). "Heat and mass transfer characteristics of a direct contact membrane distillation process for desalination." *Desalination* **177**(1-3): 133-141.
- Tijing, L. D., J.-S. Choi, S. Lee, S.-H. Kim and H. K. Shon (2014). "Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane." *Journal of Membrane Science* **453**: 435-462.
- Turan, E. and E. Bayrakdar (2020). "Türkiye'nin Su Yönetim Politikaları: Ulusal Güvenlik Açısından Bir Değerlendirme." *Uluslararası Politik Araştırmalar Dergisi* **6**(2): 1-19.
- United Nations (2018). "2018 UN World Water Development Report, Nature-based Solutions for Water."
- Van Haute, A. and Y. Henderyckx (1967). "The permeability of membranes to water vapor." *Desalination* **3**(2): 169-173.
- van Leeuwen, J., A. Sridhar, A. K. Harrata, M. Esplugas, S. Onuki, L. Cai and J. A. Koziel (2009). "Improving the biodegradation of organic pollutants with ozonation during biological wastewater treatment." *Ozone: science & engineering* **31**(2): 63-70.
- Viladomat, F. G., I. Souchon, V. Athès and M. Marin (2006). "Membrane air-stripping of aroma compounds." *Journal of membrane science* **277**(1-2): 129-136.
- Wakamiya, W. (1980). *Shale-oil-wastewater treatment by evaporation*, Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA).
- Wang, D., K. Li and W. Teo (1999). "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes." *Journal of membrane science* **163**(2): 211-220.
- Wang, K. Y., S. W. Foo and T.-S. Chung (2009). "Mixed matrix PVDF hollow fiber membranes with nanoscale pores for desalination through direct contact membrane distillation." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48**(9): 4474-4483.
- Wang, P. and T.-S. Chung (2015). "Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring." *Journal of membrane science* **474**: 39-56.
- Wang, W., Y. Shi, C. Zhang, S. Hong, L. Shi, J. Chang, R. Li, Y. Jin, C. Ong and S. Zhuo (2019). "Simultaneous production of fresh water and electricity via multistage solar photovoltaic membrane distillation." *Nature communications* **10**(1): 1-9.
- Warsinger, D. M., J. Swaminathan, E. Guillen-Burrieza and H. A. Arafat (2015). "Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: a review." *Desalination* **356**: 294-313.
- Weyl, P. K. (1967). *Recovery of demineralized water from saline waters*, Google Patents.

- Winter, D. (2015). *Membrane distillation: A thermodynamic, technological and economic analysis*, Shaker Verlag.
- Woo, Y. C., L. D. Tijing, M. J. Park, M. Yao, J.-S. Choi, S. Lee, S.-H. Kim, K.-J. An and H. K. Shon (2017). "Electrospun dual-layer nonwoven membrane for desalination by air gap membrane distillation." *Desalination* **403**: 187-198.
- Wu, B., X. Tan, K. Li and W. Teo (2006). "Removal of 1, 1, 1-trichloroethane from water using a polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane module: Vacuum membrane distillation operation." *Separation and Purification Technology* **52**(2): 301-309.
- Wu, Y., Y. Kang, L. Zhang, D. Qu, X. Cheng and L. Feng (2018). "Performance and fouling mechanism of direct contact membrane distillation (DCMD) treating fermentation wastewater with high organic concentrations." *Journal of environmental sciences* **65**: 253-261.
- Xing, Y.-l., C.-h. Qi, H.-j. Feng, Q.-c. Lv, G.-r. Xu, H.-q. Lv and X. Wang (2017). "Performance study of a pilot-scale multi-effect vacuum membrane distillation desalination plant." *Desalination* **403**: 199-207.
- Yang, S., S. A. Jasim, D. Bokov, S. Chupradit, A. T. Nakhjiri and A. El-Shafay (2021). "Membrane distillation technology for molecular separation: a review on the fouling, wetting and transport phenomena." *Journal of Molecular Liquids*: 118115.
- Yang, X., H. Yu, R. Wang and A. G. Fane (2012). "Analysis of the effect of turbulence promoters in hollow fiber membrane distillation modules by computational fluid dynamic (CFD) simulations." *Journal of membrane science* **415**: 758-769.
- Yun, Y., R. Ma, W. Zhang, A. Fane and J. Li (2006). "Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions." *Desalination* **188**(1-3): 251-262.
- Yusuf, A., A. Sodiql, A. Giwa, J. Eke, O. Pikuda, G. De Luca, J. L. Di Salvo and S. Chakraborty (2020). "A review of emerging trends in membrane science and technology for sustainable water treatment." *Journal of cleaner production* **266**: 121867.
- Zare, S. and A. Kargari (2018). *Membrane properties in membrane distillation. Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook*, Elsevier: 107-156.
- Zhang, G., Q. Zhang and K. Zhou (1999). "Study on concentrating sulfuric acid solution by vacuum membrane distillation." *Journal of Central South University of Technology* **6**(2): 99-102.
- Zhang, R., Y. Huang, C. Sun, L. Xiaozhen, X. Bentian and Z. Wang (2019). "Study on ultrasonic techniques for enhancing the separation process of membrane." *Ultrasonics sonochemistry* **55**: 341-347.
- Zhao, Z.-P., F.-W. Ma, W.-F. Liu and D.-Z. Liu (2008). "Concentration of ginseng extracts aqueous solution by vacuum membrane distillation. 1. Effects of operating conditions." *Desalination* **234**(1-3): 152-157.
- Zhu, C. and G. Liu (2000). "Modeling of ultrasonic enhancement on membrane distillation." *Journal of Membrane Science* **176**(1): 31-41.
- Zhu, C., G. Liu, C. S. Cheung, C. W. Leung and Z. Zhu (1999). "Ultrasonic stimulation on enhancement of air gap membrane distillation." *Journal of membrane science* **161**(1-2): 85-93.
- Zhu, H., H. Wang, F. Wang, Y. Guo, H. Zhang and J. Chen (2013). "Preparation and properties of PTFE hollow fiber membranes for desalination through vacuum membrane distillation." *Journal of membrane science* **446**: 145-153.

- Zolotarev, P., V. Ugrozov, I. Volkina and V. Nikulin (1994). "Treatment of waste water for removing heavy metals by membrane distillation." *Journal of hazardous materials* **37**(1): 77-82.
- Zou, Y., X. Duan, Z. Xue, M. E, M. Sun, X. Lu, M. Jiang and X. Yu (2018). "Water use conflict between wetland and agriculture." *J Environ Manage* **224**: 140-146.
- Zsigmondy, R. and W. Bachmann (1918). "Ueber neue filter." *Z. anorg. allg. Chem* **103**: 119.
- Zuo, J. (2019). *Fundamental Principles of Membrane Distillation Membrane Fabrication. Membrane Distillation*, CRC Press: 39-68.
- Zuo, J., S. Bonyadi and T.-S. Chung (2016). "Exploring the potential of commercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation." *Journal of membrane science* **497**: 239-247.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Ahmet Bora YAVUZ
Doğum Tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Erzincan Fen Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans:	Atatürk Üniversitesi
Doktora:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Kimya Mühendisleri Odası, European Membrane Society	
SCI Yayın Listesi	
Essalhi, M., Khayet, M., Yavuz, A. B., de la Rosa, L. R., García-Payo, M. C., & Tavajohi, N. (2023). Development of a Lycopodium powder-based superhydrophobic nanofiber membrane suitable for desalination. Separation and Purification Technology, 124405.	
Uluslararası Kitap Bölümleri	
Yavuz, A. B., Karanikola, V., García-Payo, M. C., & Khayet, M. (2021). Osmotic distillation and osmotic membrane distillation for the treatment of different feed solutions. In Osmosis Engineering (pp. 245-278). Elsevier.	