

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

CNC KATKILI NANOLİF MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE
MEMBRAN DİSTİLASYON UYGULAMALARINDAKİ
PERFORMANSLARI

ERGÜL ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. BAHAR ÖZBEY ÜNAL

TEMMUZ 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

CNC KATKILI NANOLİF MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE
MEMBRAN DİSTİLASYON UYGULAMALARINDAKİ
PERFORMANSLARI

ERGÜL ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. BAHAR ÖZBEY ÜNAL

TEMMUZ 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**FABRICATION OF CNC BASED NANOFIBER MEMBRANES
AND THEIR PERFORMANCES IN MEMBRANE
DISTILLATION APPLICATIONS**

ERGÜL ÖZDEMİR

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ADVISOR: ASSOC. PROF. BAHAR ÖZBEY ÜNAL

JULY 2025

YÜKSEKLİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 30/06/2025 tarih ve 2025/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23/07/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ergül ÖZDEMİR'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Bahar ÖZBEY ÜNAL

ÜYE

: Doç. Dr. Çiğdem BALÇIK

ÜYE

: Prof. Dr. Nadir DİZGE

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



*Aileme
ve
biricik eşime*

ÖZET

Günümüzde artan su ihtiyacına paralel olarak, alternatif su arıtma teknolojilerine yönelik araştırmalar büyük önem kazanmıştır. Membran distilasyonu (MD), özellikle yüksek tuzluluk içeren çözeltilerin arıtımında; düşük enerji gereksinimi, modüler yapısı ve yüksek tuz giderim verimi ile dikkat çeken yenilikçi bir membran teknolojisidir. Ancak MD sistemlerinin yaygınlaşmasında karşılaşılan temel sorunlardan biri, kullanılan membranların yüzey aktif maddelere ve mineral çökelmelere karşı yetersiz ıslanma direncidir. Bu durum, membran performansında ciddi kayıplara yol açarak sistemin uzun vadeli verimliliğini sınırlandırmaktadır.

Bu tez çalışmasında, polivinil florür-ko-hekza floropropilen (PVDF-HFP) esaslı nanolif membranlar elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş; selüloz nanokristal (CNC) katkısı ve oktadesiltriklorosilan (OTS) ile yüzey modifikasyonu ile membranların morfolojik ve fonksiyonel özellikleri iyileştirilmiştir. Farklı PVDF-HFP konsantrasyonları (ağ. %15, %20, %25) arasında yapılan karşılaştırmalarda, ağ. %20 PVDF-HFP içeriği ve 3 saat elektro-eğirme çalışma süresi, optimum akı (%11,1 kg/m².sa) ve yüksek tuz giderimi (%99,9) ile en uygun membran olarak belirlenmiştir. CNC katkı oranı optimize edilmiş (ağ. %0,5 CNC) ve yüzey hidrofobikliğini artırmak amacıyla uygulanan 1–120 dk arası OTS modifikasyonları sonucunda, su temas açısı 158,5°'ye ve sıvı giriş basıncı (SGB) 1,4 bar'a kadar yükselmiş, membranlar süperhidrofobik karakter kazanmıştır. Modifiye edilmiş membranların ıslanma dayanımı, sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren sentetik tuzlu su çözeltileriyle değerlendirilmiştir. Yalnızca 1 dk OTS modifikasyonu uygulanmış membran, 0,6 mM SDS konsantrasyonuna kadar stabil akı ve %99,9 tuz giderimi göstererek yüksek ıslanma direnci sergilemiştir. Ayrıca, 20 mM CaSO₄ içeren çözeltilerle yapılan mineral çökeltme direnci testlerinde, modifiye edilmemiş membran yaklaşık 8 saatten sonra ıslanma belirtileri göstermişken, modifiye membran yaklaşık 75 saate kadar kararlı performans sergilemiştir.

Sonuç olarak, CNC katkısı ve kısa süreli OTS modifikasyonu ile elde edilen PVDF-HFP nanolif membranlar, hem ıslanma hem de mineral çökeltme gibi sınırlayıcı etkiler karşısında yüksek direnç göstermiştir. Bu yönüyle çalışma, sürdürülebilir, uzun ömürlü ve yüksek performanslı MD membranlarının geliştirilmesine yönelik önemli bir katkı sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Membran distilasyonu, PVDF-HFP/CNC, Silan Modifikasyonu, Elektro-eğirme, Membran ıslanması, Mineral Çökeltme.

ABSTRACT

With the increasing global demand for water, research on alternative water treatment technologies has gained significant importance. Membrane distillation (MD) has emerged as an innovative membrane technology, particularly effective in treating high-salinity solutions, due to its low energy requirements, modular structure, and high salt rejection efficiency. However, one of the major challenges hindering the widespread adoption of MD systems is the insufficient wetting resistance of the membranes used against surfactants and mineral scaling. This issue leads to significant losses in membrane performance, thereby limiting the long-term efficiency of the system.

In this thesis study, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) based nanofiber membranes were fabricated using the electrospinning method. The morphological and functional properties of the membranes were enhanced by incorporating cellulose nanocrystals (CNC) and applying surface modification with octadecyltrichlorosilane (OTS). Among different PVDF-HFP concentrations (15 wt%, 20 wt%, and 25 wt%) evaluated, the membrane prepared with 20 wt% PVDF-HFP and a 3-hour electrospinning duration was identified as the optimal membrane, offering a flux of 11,1 kg/m².h and a salt rejection of 99,9%. The CNC loading was optimized at 0,5 wt%, and surface hydrophobicity was improved via OTS modification applied for durations ranging from 1 to 120 minutes. As a result, the water contact angle increased to 158,5° and the liquid entry pressure (LEP) reached 1,4 bar, giving the membranes a superhydrophobic character. The wetting resistance of the modified membranes was evaluated using synthetic saline feed solutions containing sodium dodecyl sulfate (SDS). The membrane modified with only 1 minute of OTS treatment demonstrated stable flux and 99,9% salt rejection up to 0,6 mM SDS concentration, indicating excellent wetting resistance. Moreover, in scaling resistance tests with 20 mM CaSO₄ solution, the unmodified membrane showed signs of membrane wetting around 8 hours, whereas the modified membrane maintained stable performance up to around 75 hours.

In conclusion, the PVDF-HFP nanofiber membranes developed with CNC incorporation and OTS modification exhibited high resistance against both wetting and mineral scaling. In this regard, the study provides a significant contribution to the development of sustainable, long-lasting, and high-performance MD membranes.

Keywords: Membrane Distillation, PVDF-HFP/CNC, Silane Modification, Electrospinning, Membrane Wetting, Mineral Scaling.

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezi sürecinde, bilgi birikimi ve yönlendirmeleriyle bana rehberlik eden, her aşamada desteğini hissettiren değerli danışmanım Doç. Dr. Bahar Özbey Ünal'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayatım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle yolumu aydınlatan, bana her zaman ilham kaynağı olan tüm hocalarıma saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Bu yolculukta moral kaynağım olan, her daim yanımda hissedip güç aldığım sevgili aileme teşekkür ederim. Ayrıca, bu süreçte desteğini ve anlayışını esirgemeyen, birlikte çalışmaktan keyif aldığım değerli arkadaşlarıma da teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Membran Distilasyonu Prosesi	3
2.2. Temel MD Konfigürasyonları	5
2.3. Hidrofobik Membran Malzemeleri ve Özellikleri	9
2.4. MD Membranı Üretim Yöntemleri	13
2.5. MD Sistemlerinde Kullanılan Membranlarının Özellikleri	18
2.6. MD Sürecinde Isınlma ve Mineral Çökelme Problemleri	20
2.7. Membran Yüzey Özelliklerinin Membran Isınlması ve Mineral Çökelme Üzerinde Etkisi ve Süperhidrofobik Membranlar	23
3. MATERYAL VE METOT	26
3.1. Kullanılan Malzemeler	26
3.2. Laboratuvar Ölçekli Hava Boşluk Membran Distilasyon Sistemi	26
3.3. Elektroeğirme Sistem Düzenegi	28
3.4. CNC Katkılı Nanolif Membran Üretimi	30
3.5. CNC Katkılı Nanolif Membranların Silan Yöntemi ile Modifikasyonu	31
3.6. Üretilen Membranların Isınlma ve Mineral Çökelme Dirençlerinin Hesaplanması	32
3.7. Membran Karakterizasyon Çalışmaları	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	35
4.1. PVDF-HFP Polimer Konsantrasyonunun Optimizasyonu	34
4.2. CNC Katkılı Nanolif Membran Üretiminin Optimizasyonu	42
4.3. CNC Katkılı Nanolif Membranların OTS ile Yüzey Modifikasyonunun Optimizasyonu	48
4.4. HBMD Düzeneginde Membran Isınlma ve Mineral Çökelme Direnci	53
5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	57
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	66
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

γ_l	: Sıvı yüzey gerilimi
θ	: Membran ile sıvı arasındaki temas açısı
ε	: Gözeneklilik
ρ_{eth}	: Etanolün yoğunluğu
ρ_{eth}	: Polimerin yoğunluğu
μm	: Mikrometre
J	: Süzüntü suyu akı
m_d	: Kuru membran ağırlığı
m_w	: Islak membran ağırlığı
NaCl	: Sodyum klorür
NaOH	: Sodyum hidroksit
Na ₂ SO ₄	: Sodyum sülfat
nm	: Nanometre
R	: Tuz giderim verimi
r_{max}	: Membranın maksimum gözenek yarıçapı
sa	: Saat
t	: Çalışma süresi
A	: Etkin membran alanı
C _f	: Besleme suyu tuz konsantrasyonu
C _p	: Süzüntü suyu tuz konsantrasyonu
CaCl ₂	: Kalsiyum klorür
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
CaSO ₄	: Kalsiyum sülfat
cm	: Santimetre
CNC	: Selüloz nanokristal
dk	: Dakika
DMAc	: Dimetil asetamid
DTMD	: Doğrudan temaslı membran distilasyonu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HBMD	: Hava boşluklu membran distilasyonu
kV	: Kilovolt
MD	: Membran distilasyonu
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
MSF	: Çok kademeli flaş
NIPS	: Çözücü olmayan faz ayrımı
NMP	: n-metil-2-pirolidon
OTS	: Oktadesiltri-klorosilan
PE	: Polietilen
PEI	: Polieterimid
PES	: Polieter sülfon
PP	: Polipropilen
PTFE	: politetrafloroetilen
PVDF	: Polivinil florür
PVDF-HFP	: Polivinil florür-ko-hekza floropropilen
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu

SGB	: Sıvı giriş basıncı
SGMD	: Süpürücü gazlı membran distilasyonu
SWRO	: Deniz suyu ters osmoz
TIPS	: Termal olarak indüklenen faz ayrımı
TO	: Ters osmoz
VIPS	: Buharla indüklenen faz ayrımı
VMD	: Vakum membran distilasyonu



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Temel MD konfigürasyonları.	6
Şekil 2.2: Elektroeğirme prosesini etkileyen parametreler.	16
Şekil 2.3: Dört ıslatma aşamasının şematik diyagramı.	20
Şekil 3.1: Laboratuvar ölçekli HBMD düzeneği.	27
Şekil 3.2: Membran modülüne ait görsel.	28
Şekil 3.3: Tipik bir elektroeğirme sistemi düzeneği.	29
Şekil 3.4: Elektroeğirme cihazı.	29
Şekil 4.1: Farklı PVDF-HFP konsantrasyonu ile üretilen membranların SEM görselleri ve SEM-EDS analizi.	36
Şekil 4.2: Farklı PVDF-HFP konsantrasyonu ile üretilen membranların FTIR analizi.	37
Şekil 4.3: Farklı PVDF-HFP konsantrasyonu ile üretilen membranların (a) temas açısı ve SGB analizi, (b) kalınlık ve gözeneklilik analizi.	38
Şekil 4.4: Farklı PVDF-HFP konsantrasyonu ile üretilen membranların HBMD filtrasyon performansı üzerindeki etkisi.	40
Şekil 4.5: Farklı elektroeğirme sürelerinde üretilen PVDF-HFP nanolif membranların (a) temas açısı ve SGB analizi, (b) kalınlık analizi.	41
Şekil 4.6: Farklı elektroeğirme çalışma sürelerinin HBMD filtrasyon performansı üzerindeki etkisi.	42
Şekil 4.7: Farklı CNC konsantrasyonlarında üretilen PVDF-HFP nanolif membranların SEM görselleri ve SEM-EDS analizi.	43
Şekil 4.8: CNC katkılı PVDF-HFP membrana ait FTIR analizi.	44
Şekil 4.9: Farklı CNC konsantrasyonlarında üretilen PVDF-HFP nanolif membranların (a) temas açısı ve SGB analizi, (b) kalınlık ve gözeneklilik analizi.	45
Şekil 4.10: Farklı CNC konsantrasyonlarının HBMD filtrasyon performansı üzerindeki etkisi.	46
Şekil 4.11: Farklı CNC konsantrasyonlarında silanlanan nanolif membranların temas açısı analizi.	47
Şekil 4.12: OTS ile modifiye edilmiş CNC katkılı PVDF-HFP membrana ait SEM görseli ve SEM-EDS analizi	48
Şekil 4.13: OTS ile modifiye edilmiş CNC katkılı PVDF-HFP membrana ait FTIR analizi.	50
Şekil 4.14: Farklı OTS ile modifikasyon sürelerinde üretilen CNC katkılı PVDF-HFP nanolif membranların (a) temas açısı ve SGB analizi, (b) kalınlık ve gözeneklilik analizi.	51
Şekil 4.15: Farklı OTS modifikasyon sürelerinin HBMD filtrasyon performansı üzerindeki etkisi.	53
Şekil 4.16: Farklı SDS konsantrasyonları içeren tuzlu besleme çözeltisi ile çalışan M2–0.5CNC ve M2–0.5CNC(1) membranlarının ıslanma direnci performansları.	54
Şekil 4.17: 20 mM CaSO ₄ ile çalışan M2–0.5CNC ve M2–0.5CNC(1) membranlarının çökelme direnci performansları.	56

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Temel MD konfigürasyonlarının avantajları ve dezavantajları.	9
Tablo 2.2: MD membranlar için yaygın olarak kullanılan ticari polimer malzemelerin karakteristik özellikleri.	10
Tablo 2.3: Elektroegirme prosesine ait işletme parametreleri ve nanolif üzerinde etkisi.	17
Tablo 2.4: MD prosesinde membran ıslanmasına neden olan başlıca etkenler.	22
Tablo 3.1: Membran çözeltilerinin kompozisyonu ve membran üretim koşulları.	32

1. GİRİŞ

Küresel su kaynakları üzerindeki artan baskı, hızlı nüfus artışı, kentleşme ve iklim değişikliğinin etkileriyle birlikte giderek daha belirgin hâle gelmiştir. Tatlı su kaynaklarının sınırlılığı, özellikle kurak ve yarı kurak bölgelerde su arzı güvenliğini tehdit etmekte; bu durum, alternatif su arıtma teknolojilerinin geliştirilmesini ve yaygınlaştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Geleneksel arıtma yöntemlerinin enerji tüketimi, yatırım maliyeti ve kompleks işletme gereksinimleri gibi dezavantajları, bu sistemlerin geniş ölçekli uygulanabilirliğini sınırlamaktadır. Bu bağlamda, düşük enerji gereksinimi, yüksek tuz giderim verimi ve modüler tasarım olanakları ile membran distilasyonu (MD), son yıllarda sürdürülebilir su arıtma teknolojileri arasında dikkat çeken bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

MD sistemleri, özellikle yüksek tuzluluk içeren besleme çözeltileri, endüstriyel atıksular ve deniz suyu arıtımında önemli potansiyel sunmakla birlikte, bu sistemlerin uzun vadeli performansı büyük ölçüde kullanılan membranların fiziksel, kimyasal ve yüzeysel özelliklerine bağlıdır. Yüzey aktif maddelerden ve mineral çökeltmeden kaynaklı membranların ıslanma ve kirlenme eğilimi, MD süreçlerinde performans kaybına ve operasyonel verimliliğin düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, üstün hidrofobiklik özelliklerine sahip, kimyasal ve termal olarak kararlı, ıslanmaya ve kirlenmeye karşı dirençli yeni nesil membranlara olan ihtiyaç giderek artmaktadır.

Bu çalışma, elektroegirme yöntemiyle üretilen PVDF-HFP esaslı nanolif membranların, CNC katkısı ve silan ile yüzey modifikasyonu yoluyla fonksiyonel olarak geliştirilmesini ve bu membranların MD süreçlerindeki performansını değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Böylece, çevresel açıdan sürdürülebilir, uzun ömürlü ve yüksek ayırma verimliliğine sahip membranların geliştirilmesine yönelik bilimsel bir katkı sunulması hedeflenmektedir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Dünya genelinde artan su talebi, mevcut tatlı su kaynaklarının yetersizliği ve iklim değişikliğinin etkileri, alternatif ve sürdürülebilir su arıtma teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda, MD düşük enerji gereksinimi,

yüksek tuz giderim verimi ve yüksek ayırma kapasitesi gibi avantajları nedeniyle dikkat çeken yenilikçi bir su arıtma teknolojisi haline gelmiştir. Ancak, MD sistemlerinin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği, kullanılan membranların ıslanma ve kirlenme gibi olumsuz etkiler karşısındaki dayanımı ile doğrudan ilişkilidir. Konvansiyonel hidrofobik membranların bu bağlamda yetersiz kalması, yeni nesil yüksek performanslı membranlara olan gereksinimi ortaya koymuştur.

Bu tez çalışmasının temel amacı, PVDF-HFP esaslı nanolif membranların, CNC katkısı ve oktadesiltriklorosilan (OTS) ile yüzey modifikasyonu ile fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi ve bu membranların MD uygulamalarında ıslanma ve mineral çökelme gibi zorluklara karşı performanslarının sistematik olarak değerlendirilmesidir. Çalışmada, CNC katkısının membran morfolojisine, gözenekliliğine ve süzüntü suyu akısına etkisi detaylı olarak incelenmiş; ayrıca OTS ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonunun hidrofobiklik ve ıslanma direnci üzerindeki katkısı deneysel olarak ortaya konmuştur.

Bu doğrultuda çalışmanın özgün katkıları üç ana başlık altında toplanabilir. İlk olarak, PVDF-HFP polimerinin farklı konsantrasyonlarda elektroegirme yöntemiyle nanolif forma getirilmiş ve hem polimer konsantrasyonu hem de elektroegirme çalışma süresi optimize edilmiştir. İkinci olarak, CNC katkısının PVDF-HFP membran yapısı üzerindeki etkileri detaylı şekilde analiz edilmiştir. Son olarak, OTS modifikasyonunun membran yüzeyinde oluşturduğu süperhidrofobik yapı ile membran ıslanma direncinde ciddi artışlar elde edilmiş ve deneysel verilerle desteklenmiştir. Modifiye edilen membranların SDS gibi yüzey aktif madde içeren ortamlarda ve CaSO_4 gibi düşük çözünürlüklü tuzlara karşı gösterdiği üstün dayanım sayesinde, geliştirilen membranların endüstriyel MD uygulamalarına geçişte karşılaşılan en kritik iki engel olan ıslanma ve mineral çökelme sorunlarına karşı dayanıklı olduğu gösterilmiştir. Elde edilen bulgular, membran tasarımında kısa süreli ve düşük maliyetli modifikasyonların bile yüksek performans elde edilmesinde etkili olabileceğini göstermektedir. Ayrıca çalışma, CNC gibi yenilenebilir malzemelerin membran mühendisliğinde çevre dostu çözümler sunabileceğini de ortaya koyarak, literatüre önemli bir katkı sağlamaktadır. Geliştirilen nanolif membranlar, yalnızca laboratuvar ölçekli araştırmalar için değil, aynı zamanda endüstriyel ölçekte sürdürülebilir ve ekonomik su arıtma sistemlerinin geliştirilmesi açısından da değerli potansiyeller sunmaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Membran Distilasyonu Prosesi

MD prosesi, deniz suyu, tuzlu göl suyu ve atıksu gibi bol miktarda bulunan tuzlu su kaynaklarından tatlı su elde etmek amacıyla kullanılan uygulanabilir ve etkili bir yöntemdir [Zhong vd., 2021]. MD'nin bu denli önemli bir konumda değerlendirilmesinin temel nedenleri arasında, tuzluluk sınırının olmaması, düşük işletme basıncı gereksinimi ve teorik olarak %100 tuz reddi gibi avantajlar yer almaktadır. Bu avantajlar sayesinde, MD hem deniz suyu hem de atıksu arıtımında en umut verici teknolojilerden biri olarak öne çıkmaktadır. MD prosesinin sunduğu bu avantajlar, onu mevcut geleneksel desalinasyon teknolojileriyle karşılaştırıldığında daha cazip kılmaktadır. Bu bağlamda, MD'nin potansiyelini daha iyi anlayabilmek için, geleneksel yöntemlerin sahip olduğu sınırlılıkların da göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

Geleneksel termal desalinasyon yöntemleri, örneğin çok kademeli flaş (MSF) distilasyonu, yaklaşık 110°C'ye kadar yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır. Benzer şekilde, deniz suyu ters osmoz (SWRO) yöntemi, deniz suyunu arıtmak için 60 bar veya daha yüksek basınçlara gereksinim duyar. Her ne kadar enerji tasarrufu sağlamak amacıyla konsantre hattındaki basınçtan faydalanan yeni teknolojiler geliştirilmiş olsa da, her iki yöntem de yüksek düzeyde elektrik tüketimine neden olabilmektedir. MD ise, membran bazlı ve ısıyla çalışan bir ayırma prosesi olarak ön plana çıkmaktadır. Bu proseste, sıcak besleme suyu ile soğuk bir akışkan arasında yer alan oldukça hidrofobik mikrogözenekli bir membran kullanılır. İki akışkan arasındaki sıcaklık farkından kaynaklanan buhar basıncı farkı, su buharının sıcak taraftan soğuk tarafa doğru membran gözeneklerinden geçmesini sağlar. Sıcak ve soğuk akışkanlar arasında en az 7–10°C'lik bir sıcaklık farkı oluşturularak, bu fark sayesinde sıcak besleme suyundan buharlaşan su molekülleri hidrofobik membran gözeneklerinden geçip yoğuşma tarafında arıtılmış su olarak geri kazanılmaktadır [Francis vd., 2022]. MD prosesinde, yalnızca uçucu buhar molekülleri membran boyunca taşınabildiğinden, besleme suyunun membranın kuru gözeneklerine nüfuz etmesi istenmez. Bu durum, membran ıslanmasına yol açabileceğinden, prosesin verimliliğini olumsuz etkileyebilir [Wang vd., 2015]. Diğer membran ayırma prosesleriyle

karşılaştırıldığında, MD prosesi; inorganik iyonlar, makromoleküller ve diğer uçucu olmayan bileşikler için teorik olarak %100 ret oranı, nispeten düşük işletme sıcaklığı, geleneksel basınçla çalışan membran ayırma proseslerine göre daha düşük işletme basıncı ve yüksek tuzluluk oranlarına karşı yüksek dayanım gibi birçok avantaja sahiptir. Bu üstünlükleri sayesinde, MD sistemleri deniz suyu arıtımı, atıksu geri kazanımı ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda umut verici sonuçlar sunmaktadır [Wang vd., 2015].

MD sisteminde kullanılan hidrofobik ve mikrogözenekli membranlar, sıvı faza karşı bir bariyer görevi görürken, buhar fazının geçişine izin verir. Bu sayede sistem, geleneksel bir termal distilasyon süreci gibi çalışarak deniz suyundan ultra saf su elde edebilir. Aynı zamanda, MD sistemleri membran proseslerine özgü modülerlik, kompaktlık ve yüksek proses verimliliği gibi avantajları da korur. Buna bağlı olarak, MD sistemlerinin fiziksel alan ve enerji gereksinimleri geleneksel termal distilasyon yöntemlerine kıyasla daha düşük olabilmektedir. Ayrıca, yüksek hidrolik basınç gereksiniminin olmaması ve sıvı fazın membran boyunca süresiz olması nedeniyle, MD sistemleri membran kirlenmesine karşı daha az duyarlıdır. Bu durum, ters osmoz (TO) sistemlerine kıyasla daha az ön arıtma gereksinimi anlamına gelmektedir [Duong vd., 2016].

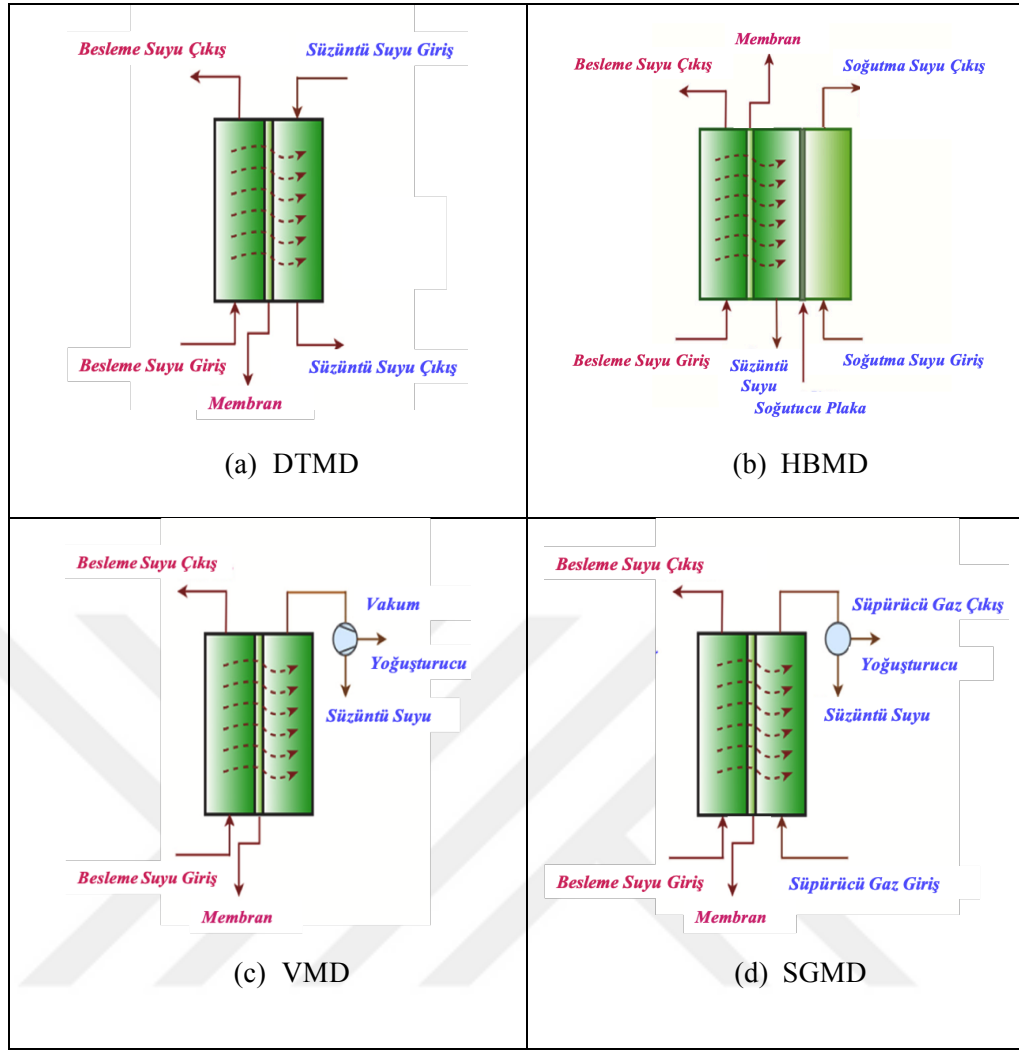
Tüm bu avantajlarına rağmen, MD prosesinde kullanılan hidrofobik membranlar, besleme suyunda bulunan düşük yüzey gerilimli kirleticiler (örneğin, yüzey aktif maddeler) ve hidrofobik kirleticiler nedeniyle hâlâ ıslanma ve kirlenme sorunlarına karşı hassastır. Membran yüzeyinde veya gözeneklerinde biriken kirleticiler, membran performansını olumsuz etkileyerek su akışını azaltabilir ve membran ömrünü kısaltabilir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için, hem suyu hem de düşük yüzey gerilimli çözeltileri itebilen omnifobik özellikte membranların geliştirilmesi gereklidir. Bu tür gelişmiş membranlar, daha uzun ömürlü ve kararlı MD performansı sağlayabilir [Aijaz vd., 2023]. Islanma ve kirlenme gibi membran kaynaklı problemler kadar önemli bir diğer sınırlayıcı unsur ise, MD sistemlerinin yüksek enerji tüketimidir. Özellikle endüstriyel ölçekte sürekli çalışması hedeflenen sistemlerde, enerji verimliliği büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, MD prosesinde ısı geri kazanımı yapılmadığı takdirde, temiz su üretimi için yaklaşık 628 kWh/m^3 enerji tüketimi gerekebilmektedir. Bu değer, günümüzde en gelişmiş TO sistemlerinin yalnızca $2\text{--}3 \text{ kWh/m}^3$ enerji tükettiği göz önünde bulundurulduğunda oldukça

yüksektir. Bu nedenle, enerji verimliliğini artırmak amacıyla daha düşük enerji tüketen MD konfigürasyonlarının geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir [Wang vd., 2015].

Sonuç olarak, MD teknolojisinin desalinasyon pazarında geniş çaplı bir uygulama alanı bulabilmesi için, özellikle membran düzeyinde süzüntü suyu akısı ve uzun vadeli kararlılık açısından önemli gelişmelerin sağlanması gerekmektedir. İdeal bir MD membranı; yüksek hidrofobiklik, uygun gözenek boyutu, düşük kıvrımlılık, yüksek gözeneklilik, optimize edilmiş membran kalınlığı, yeterli mekanik dayanım ve çevresel etkilerin en aza indirildiği bir yapı gibi özelliklerin birleşimini içermelidir [Zhong vd., 2021].

2.2. Temel MD Konfigürasyonları

Basınçla membran proseslerinin aksine, MD proseslerde ürün (yani geçirilen buhar) doğrudan düşük basınç tarafında toplanamaz; buharın yoğunlaştırılarak sıvı faza dönüştürülmesi için ilave yöntemlerin uygulanması gerekmektedir. Membran boyunca buhar basıncı farkı oluşturma ve buharın geçirgen tarafta toplanma yöntemlerine bağlı olarak, MD süreçleri dört temel konfigürasyona ayrılmaktadır (**Şekil 2.1**) [Kalla vd., 2022]. Bu konfigürasyonlar, hem ayırma performansını hem de prosesin enerji ve maliyet verimliliğini doğrudan etkilemektedir. Son yıllarda, enerji verimliliğini artırmayı, daha yüksek geçirgenlik akıları elde etmeyi ve sistemin kapladığı alanı azaltmayı hedefleyen çeşitli yenilikçi konfigürasyonlar geliştirilmiş ve çok sayıda araştırma grubunun çalışmalarıyla literatüre kazandırılmıştır [Winter vd., 2011], [Wang vd., 2015].



Şekil 2.1: Temel MD konfigürasyonları.

Doğrudan temaslı membran distilasyonu (DTMD) en basit ve en yaygın kullanılan konfigürasyondur (**Şekil 2.1(a)**). Membran, sıcak besleme suyunu soğuk distilat suyundan ayırır ve hidrofobik yapısı sayesinde sıvı suyun membrana nüfuz etmesini engeller. Bu yöntemde, membranın geçirgen tarafında soğuk bir sıvı doğrudan membran yüzeyi ile temas halindedir. Sıcaklık farkından dolayı oluşan buhar basıncı farkı, su buharının membran gözeneklerinden geçmesini sağlar; bu buhar, soğuk su tarafında yoğunlaşır. Kütle transferi, moleküler difüzyon, Knudsen akışı ve Poiseuille akışının birleşiminden oluşur. DTMD modellemesinde genellikle Knudsen-moleküler difüzyon geçiş modeli veya deneysel verilerle geliştirilen yarı-ampirik denklemler kullanılmaktadır [Yang vd., 2011], [Wang vd., 2015]. DTMD, en basit MD yapılandırmasıdır ve gıda endüstrilerinde, asit üretiminde, tuzdan arındırma süreçlerinde ve sulu çözeltilerin yoğunlaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tasarımın temel dezavantajı, iletim yoluyla gerçekleşen ısı kaybıdır [Alkhudhiri vd., 2012].

Hava boşluklu membran distilasyonu (HBMD) prosesinde, membran ile soğuk yoğuşturucu yüzey arasında bir hava boşluğu bulunduran farklı bir temel konfigürasyondur (**Şekil 2.1(b)**). Bu hava boşluğu, membranı soğuk yüzeyden ayırarak ısı kayıplarını azaltır ve ısı verimliliğini artırır. Su buharı membranı geçtikten sonra hava boşluğunda yayılır ve burada soğuk yüzeye ulaştığında yoğuşur. Böylece yoğuşma, doğrudan membran yüzeyinde değil; soğuk yoğuşturucu plaka üzerinde gerçekleşir. Hollanda merkezli Aquastill BV firması, spiral sarımlı HBMD modülleri üreterek bu teknolojinin endüstriyel uygulamalarını geliştirmiştir. Bu modüllerde buharlaşma ve soğutma kanalları oluşturulmakta, böylece termal verimlilik artırılmaktadır [Andrés-Mañas vd., 2020]. Hitsov vd. tarafından geliştirilen HBMD modeli, daha önce doğrulanmış DTMD modeline hava boşluğu bölmesi entegre edilerek oluşturulmuştur. Modelde hava boşluğuna ilişkin parametreler (örneğin, kondensat kalınlığı) uyarlanmış ve yoğunlaşma süreci deneysel olarak incelenmiştir. Modelin çıktıları, ticari HBMD modüllerinden elde edilen verilerle yüksek uyum göstermiş ve HBMD ile DTMD sistemlerinin karşılaştırılmasında HBMD'nin geçirgenlik ve termal verimlilik açısından üstün performans sergilediği ortaya konmuştur [Hitsov vd., 2017]. Bununla birlikte, hava boşluğu termal yalıtım sağlarken aynı zamanda kütle transferine direnç oluşturur; bu durum, su buharının yoğunlaşmadan önce hava boşluğunu difüzyon yoluyla aşmasını zorlaştırır. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda, hava boşluklu konfigürasyonun DTMD'ye kıyasla daha düşük akı sağladığı ve sızıntı boşluklu konfigürasyonlara göre de daha düşük performansa sahip olduğu bildirilmiştir [Duong vd., 2016].

Vakum membran distilasyonu (VMD), sızıntı tarafında uygulanan vakum sayesinde itici kuvvetin oluşturulduğu başka bir önemli MD konfigürasyonudur (**Şekil 2.1(c)**). VMD, diğer konfigürasyonlara göre daha yüksek kısmi buhar basıncı farkları oluşturulabildiği için daha yüksek sızıntı suyu akısı sağlamaktadır. Ayrıca, kütle transfer direncinin düşük olması ve ısı iletimine bağlı gerçekleşen ısı kayıplarının azlığı gibi avantajları da bulunmaktadır [Eryildiz vd., 2020].

Süpürücü gazlı membran distilasyonu (SGMD) konfigürasyonunda, inert bir gaz, membranın sızıntı tarafındaki buharı süpürerek, yoğunlaştırılmak üzere membran modülünün dışına taşır (**Şekil 2.1(d)**). HBMD konfigürasyonunda olduğu gibi, burada

da ısı kayıplarını azaltmaya yönelik bir gaz bariyeri bulunmakla birlikte, bu bariyer sabit değildir. Bu durum, kütle transfer katsayısının artmasına katkı sağlamaktadır. SGMD, özellikle sulu çözeltilerden uçucu bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ancak bu konfigürasyonun temel dezavantajı, düşük miktarda süzüntü suyunun yüksek hacimde süpürücü gaz içerisinde taşınması gerekliliğidir. Bu durum, büyük hacimli bir yoğunlaştırıcı sistemine ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır [Walton vd., 2004].

Temel MD konfigürasyonlarının avantajları ve dezavantajları **Tablo 2.1**'de verilmiştir [Parani ve Oluwafemi, 2021]. Belirli bir uygulama için en uygun MD konfigürasyonunun seçimi; yalnızca su akışı ve enerji verimliliği gibi nicel performans kriterlerine değil, aynı zamanda sistemin ölçeklenebilirliği, proses stabilitesi, yatırım ve işletme maliyetleri gibi çok yönlü teknik ve ekonomik faktörlere de bağlıdır. Bu bağlamda, farklı MD konfigürasyonlarının karşılaştırılması büyük önem taşımaktadır. Ancak mevcut literatürde, yapılan çalışmaların farklı membran malzemeleri, modül tasarımları, işletme koşulları (besleme sıcaklığı, akış hızı, tuzluluk vb.) ve hedef uygulama alanları açısından önemli ölçüde farklılık göstermesi, konfigürasyonlar arasında doğrudan ve objektif bir karşılaştırma yapılmasını oldukça güçleştirmektedir. Bu durum, özellikle akı ve enerji tüketimi açısından literatürde çelişkili sonuçların bildirilmesine yol açmaktadır [Eykens vd., 2016]. Dolayısıyla, konfigürasyonlara ilişkin daha sağlıklı kıyaslamalar yapılabilmesi için standartlaştırılmış test koşullarında yürütülen sistematik çalışmaların artırılması gerekmektedir.

Tablo 2.1: Temel MD konfigürasyonlarının avantajları ve dezavantajları.

Konfigürasyon	Avantaj	Dezavantaj
DTMD	• Basit tasarım ve işletme kolaylığı • Yüksek süzüntü suyu akısı	• Yüksek iletken ısı kaybı • Düşük uçucu olmayan bileşik giderimi
HBMD	• Yüksek uçucu olmayan bileşik giderimi • Yüksek ürün saflığı • Membran ıslanma riski düşük • Düşük ısı kaybı	• Yüksek kütle transfer direnci • Düşük süzüntü suyu akısı
VMD	• İhmal edilebilir düzeyde ısı kaybı • Yüksek süzüntü suyu akısı	• Yüksek basınç farkı nedeniyle membran ıslanması riski
SGMD	• Düşük iletken ısı kaybı • Yüksek süzüntü suyu akısı	• Büyük boyutlu yoğunlaştırıcı gereksinimi • Yüksek maliyet

2.3. Hidrofobik Membran Malzemeleri ve Özellikleri

İdeal bir membran; yüksek geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin yanı sıra, üstün termal ve kimyasal stabilite ile güçlü mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Bu özelliklerin sağlanabilmesi için membranın, genellikle yüksek gözeneklilik, dar ve kontrollü gözenek boyutu dağılımı, uygun kimyasal bileşim ve optimize edilmiş kristalin yapılar gibi özellikleri barındırması gerekmektedir [Cui vd., 2015].

Hidrofobik membran üretiminde, polipropilen (PP), polietilen (PE), politetrafluoroetilen (PTFE) ve polivinil florür (PVDF) gibi polimerler, düşük yüzey enerjileri nedeniyle doğal olarak hidrofobik karakter sergilemekte olup, mükemmel kimyasal direnç ile iyi fiziksel ve termal stabilite sunmaktadır. Bu özellikler, söz konusu polimerleri MD ve benzeri uygulamalarda hidrofobik membran üretimi için son derece uygun kılmaktadır [Sadhana Devi vd., 2014]. Özellikle PVDF, düşük maliyeti ve işlenebilirliği nedeniyle MD uygulamalarında en yaygın kullanılan membran malzemeleri arasında yer almaktadır [Zhang vd., 2017]. Ancak, MD proseslerinde ıslanma ve kirlenme başlıca sorunlar olarak ortaya çıkmaktadır. Bu sorunlar membran yüzeyine zarar verebilmekte, geçirgenliği düşürebilmekte ve uzun vadeli işletme performansını olumsuz etkileyebilmektedir. Özellikle besleme çözeltisinde boya molekülleri ve yağlı maddeler gibi yüksek seviyede kirlenici

bulunması durumunda, membran üzerinde kirlenme etkisi belirgin şekilde artmaktadır [Abdel-Karim vd., 2021]. Bu nedenle, MD membranlarının yüksek ıslanma direnci, yüksek su buharı akışı ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık gibi performans kriterlerini sağlaması gerekmektedir. Ayrıca, kirlenme ve tıkanmaya karşı dirençli olması da uzun ömürlü ve verimli bir uygulama için kritik öneme sahiptir [Wang vd., 2015]. Bu bağlamda, PP, PTFE ve PVDF gibi gözenekli polimerik membranlar, MD alanında yaygın şekilde tercih edilmektedir [Julian vd., 2022]. MD membranlar için yaygın olarak kullanılan ticari polimer malzemelerin karakteristik özellikleri **Tablo 2.2**'de verilmiştir [Wang ve Chung, 2015].

Tablo 2.2: MD membranlar için yaygın olarak kullanılan ticari polimer malzemelerin karakteristik özellikleri.

Polimer Materyali	Kimyasal Yapısı	Yüzey Enerjisi ($\times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$)	Termal İletkenlik ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Termal Stabilité	Kimyasal Stabilité
PTFE		9-20	0,25	İyi	İyi
PP		30	0,17	Orta	İyi
PE		28-33	0,40	Zayıf	İyi
PVDF		30,3	0,19	Orta	İyi
PVDF-HFP		-	-	İyi	İyi
Hyflon®		-	0,2	İyi	İyi

Bu polimerler arasında PTFE, yüksek kimyasal stabilite, yüksek kristalinlik, düşük moleküller arası çekim kuvveti, düşük yüzey enerjisi ve yüksek hidrofobiklik gibi avantajlara sahiptir. Ancak, PTFE'nin en büyük zorluğu hiçbir çözücünde çözünmemesidir. PTFE membranlar genellikle sinterleme-ekstrüzyon veya eritme-ekstrüzyon yöntemleri ile üretilmektedir. Sinterleme işleminde, PTFE tozu uçucu bir yağlayıcı ajan ile karıştırılarak macun haline getirilir ve daha sonra düz tabaka veya boş lif şeklinde ekstrüde edilir. Bu şekillendirilen yapı, mikrogözenekli membran oluşturmak için ısıtılır ve gerilir. Alternatif olarak, eritme-ekstrüzyon yönteminde PTFE tozları eritilip ekstrüde ve gerilme işlemlerine tabi tutularak mikro Gözenekli membranlar elde edilir. Ancak, her iki fiziksel süreç de yüksek maliyetlidir. Ayrıca, PTFE tozlarının kimyasal sentezi daha karmaşık ve zaman alıcı olup, çevreye zararlı maddelerin salımını içermektedir [Kwong vd., 2007].

PP, düşük maliyetli ve kristalin yapıya sahip bir polimer olup, iyi termal ve mekanik özellikler ile kimyasal stabilite sunar; bu nedenle membran uygulamaları için uygundur. Ancak, PVDF ile karşılaştırıldığında PP'nin yüzey enerjisi daha yüksek olduğundan, hidrofobikliği daha düşüktür. Gözenekli PP membranlar, yukarıda bahsedilen eritme-ekstrüzyon germe yöntemi ile üretilir. Bunun yanı sıra, PP membran üretiminde termal olarak indüklenen faz ayrımı (TIPS) yöntemi de yaygın olarak kullanılmaktadır [Othman vd., 2016].

PVDF, yarı kristalin yapıya sahip, iyi kimyasal stabilite ve orta seviyede termal ile mekanik özellikler sergileyen bir polimerdir; yüzey enerjisi ise PP ile benzerdir. Bununla birlikte, PTFE ve PP'ye kıyasla PVDF, n-metil-2-pirolidon (NMP), dimetilasetamid (DMAc) ve dimetilformamid (DMF) gibi birçok organik çözücülerde kolaylıkla çözünür. Bu özelliği, membran üretim süreçlerini oldukça kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle, PVDF membranlar MD uygulamaları için yaygın şekilde araştırılmıştır. Gözenekli PVDF membranlar, daha önce bahsedilen TIPS yöntemi ile birlikte, çözücü olmayan faz ayrımı (NIPS) ve buharla indüklenen faz ayrımı (VIPS) gibi faz ayrımı yöntemleriyle üretilmektedir [Kang ve Cao, 2014].

Chen vd. (2014), yaptıkları çalışmada yüksek ve düşük moleküler ağırlıklı PVDF polimerlerinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen membranların yapısal özellikleri ve VMD performanslarını incelemiştir. Faz inversiyonu yöntemiyle üretilen membranlar, taramalı elektron mikroskobu (SEM), gaz geçirgenliği testleri, temas açısı ve suyun SGB ölçümleriyle karakterize edilmiştir. 27 °C'de gerçekleştirilen VMD deneylerinde, yüksek/düşük polimer karışım oranının membran yüzey hidrofobikliğini önemli ölçüde etkilemediği; ancak su buharı akışının, yüksek:düşük oranının 4:6 olduğu aralıkta maksimum değere ulaştığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, yüksek ve düşük moleküler ağırlıklı PVDF'nin uygun oranlarda karıştırılmasının membran morfolojisini ve performansını optimize etmek için etkili bir strateji olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgular, özellikle düşük sıcaklıklarda çalışan soğutma sistemleri gibi uygulamalarda membran performansını artırmak açısından büyük önem taşımaktadır.

Kebria vd. (2020), PVDF nanolifli membranların hidrofobikliğini artırmak amacıyla elektroegirme işlemi sırasında dendritik yapılar oluşturmuşlardır. Bu dendritik yapılar, boehmitin hidroksil grupları ile nitriloasetik asidin karboksil grupları arasında gerçekleşen polikondenzasyon reaksiyonlarıyla elde edilmiştir. Dendritik yapılar

içeren membranlarda temas açısı 129° 'den 139° 'ye yükselmiş ve membranın su akısı $11 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sa}$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca, tuz uzaklaştırma oranı %99 olarak rapor edilmiştir; bu da modifikasyonun membran performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir.

Benzer şekilde, Prince vd. (2012), PVDF membranların ıslanma direncini artırmak için hidrofobik kil nanoparçacıklar eklemiştir. Elektroeğrilmiş nanokompozit membranlarda temas açısı 80° 'den 154° 'ye yükselmiş; tuz uzaklaştırma oranı ise %98,2'den %99,9'a çıkarak belirgin bir performans artışı sağlanmıştır.

Membran performansını daha da geliştirmek ve farklı besleme suyu koşullarına karşı membran dayanıklılığını artırmak amacıyla, membran malzemeleri süperhidrofobik, omnifobik ve Janus membranlar gibi modifiye edilmiş yapılar haline getirilmiştir. Bu çerçevede, özellikle ayarlanmış hidrofobikliğe sahip gözenekli polimerik nanokompozit membran yapıları üzerinde yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Örneğin, flor içeren ve kendi sentezlenen yüzey değiştirici makromoleküller eklenerek, hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklere sahip yeni bir polieterimid (PEI) kompozit membran geliştirilmiştir. Modifiye membranlar, ticari PTFE membranlara kıyasla daha yüksek DTMD süzüntü suyu akısı ve %99'dan fazla NaCl geri kazanımı göstermiştir [Qtaishat vd., 2009].

Hou vd. ise PVDF düz tabaka membranları, DTMD için kaplama ve ıslak faz ayrımı yöntemleriyle hazırlamışlardır. Çalışmada, solvent tipi, polimer konsantrasyonu, çözücü katkı maddesi ve dokumasız kumaş desteğinin membran morfolojisi, gözeneklilik, gözenek boyutu ve dağılımı, hidrofobiklik ve geçirgenlik üzerindeki etkileri detaylı şekilde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, DMAc solventi kullanılarak hazırlanan membranların iyi geçirgenlik sağladığını göstermiştir. Özellikle %20 PVDF içeren polimer karışımının hidrofobik düz tabaka membran üretimi için ideal olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, dokumasız kumaş desteği, membran büzülmesini önleyerek mekanik dayanıklılık ve performans artışı sağladığı tespit edilmiştir [Hou vd., 2014].

Tüm bunların yanı sıra hidrofobik membranlara nanopartiküllerin (Si nanopartiküller, Ag nanopartiküller vb.) dahil edilmesi, membranların performans ve işlevselliğini artırmak için büyük önem taşımaktadır. Bunların arasında, süperhidrofobik membranların geliştirilmesinde CNC nanopartikülleri önemli avantajlar sunarak hem

çevresel sürdürülebilirliği hem de membran performansını artırmaktadır. CNC'ler, yüksek kristallik yapıları ve yüzeylerinde bol miktarda bulunan hidroksil grupları sayesinde, membranların mekanik dayanımını artırırken aynı zamanda işlenebilirliğini ve fonksiyonelleştirilebilirliğini de iyileştirir. CNC'nin PVDF gibi polimerlerle birlikte kullanımı, özellikle düşük oranlarda ($\leq 1-2\%$) katkılандığında, membranların çekme dayanımı ve elastik modülünde belirgin iyileşmeler sağlayabilir. Ancak CNC'nin doğal olarak hidrofilik yapısı, MD gibi hidrofobik yüzey gerektiren uygulamalar için modifikasyon gerektirmektedir. Bu noktada, CNC yüzeyinin silan türevleri ile fonksiyonelleştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Örneğin, hekzadekilsilan veya florlu silanlarla yapılan kimyasal buhar biriktirme işlemleri, membran yüzeyinde mikrokaba ve düşük yüzey enerjili yapı oluşturarak su temas açısını 160° 'nin üzerine çıkarabilir. Bu tip silanlama işlemleri yalnızca süperhidrofobikliği sağlamakla kalmaz, aynı zamanda membranın ıslanma direncini artırarak uzun vadeli kararlılığını da güçlendirir. Ayrıca, CNC'nin üç boyutlu hidrojen bağı ağı sayesinde membran matrisinde homojen dağılımı kolaylaşır; bu da hem gözeneklilik hem de mekanik dayanım açısından avantaj sunar. Tüm bu özellikler sayesinde, CNC katkılı ve silan ile modifiye edilmiş PVDF esaslı nanolifli membranlar, yüksek buhar geçişi ve üstün kimyasal ile mekanik dayanımının yanı sıra tuzlu ve yüzey aktif madde içeren zorlayıcı besleme çözeltilerine karşı da etkin performans gösterebilir. Bu bağlamda, CNC geleneksel inorganik nanoparçacıklara çevre dostu bir alternatif olarak öne çıkarken, süperhidrofobik membran tasarımında hem performans hem de sürdürülebilirlik açısından önemli bir katkı sağlamaktadır [Ozbey-Unal vd., 2025], [Tan vd., 2021], [Boruah vd., 2023].

2.4. MD Membranı Üretim Yöntemleri

Membranların hidrofobik özelliklerinin belirlenmesinde, yalnızca başlangıç malzemelerinin seçimi değil, aynı zamanda kullanılan üretim yöntemi de kritik bir rol oynamaktadır. Hidrofobiklik düzeyini optimize etmek amacıyla, uygulanan başlıca membran üretim teknikleri arasında faz inversiyonu, germe ve elektroegirme yöntemleri yer almaktadır.

Faz inversiyonu yöntemi, simetrik veya asimetrik yapıya sahip polimer membranların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir ve günümüzde ticari olarak temin edilebilen membranların büyük bir kısmı bu yöntemle üretilmektedir. Bu

süreçte, polimer çözeltisi kontrollü koşullar altında katı faza dönüştürülerek gözenekli veya yoğun yapılar elde edilir. Faz geçişi; çözücünün buharlaştırılması, buhar fazında termal çöktürme ya da daldırma çöktürme gibi farklı yollarla sağlanabilir. Başlangıç koşullarının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi, membranların gözenekli veya yoğun yapıda oluşmasına olanak tanır. Örneğin, çözücünün buharlaşmasıyla yapılan çöktürme işlemi yoğun, homojen membranlar oluştururken; buhar fazında çöktürme gözenekli yapılar meydana getirir. NIPS yöntemi özellikle PVDF membran üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak, TIPS yöntemi daha dar gözenek boyutu dağılımı ve daha yüksek mekanik dayanım sağlayarak, NIPS yöntemiyle üretilen membranlara kıyasla üstün performans sunabilmektedir [Kim vd., 1991], [Cui vd., 2013]. Literatürde yapılan bir çalışmada, hidrofobik PVDF membranlar saf su, %25 etanol-su karışımı ve çift çöktürme banyosu kullanılarak daldırma çöktürme yöntemiyle üretilmiştir. Tek çöktürme banyosunda etanol varlığı, membran yapısında gözenek oluşumunu teşvik etmiş ve su temas açısını $90,54^{\circ}$ ’den $94,35^{\circ}$ ’ye yükseltmiştir. Çift banyolu çöktürme işlemi ise hem membran porozitesini hem de temas açısını daha da artırmıştır [Ahmad ve Ramli, 2013]. Benzer şekilde, Kuo vd., koagülasyon banyosunda kullanılan çözücü olmayan çözeltinin PVDF membranların özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Saf su banyosunda çöktürülen membranların su temas açısı $84^{\circ} \pm 1^{\circ}$ iken, alkol içeren banyolar temas açısını $144 \pm 1^{\circ}$ ila $148 \pm 2^{\circ}$ aralığına kadar artırmıştır. Ayrıca, MD uygulamalarında artan işletme sıcaklığıyla birlikte geçirgenlik de artış göstermiş ve %99’un üzerinde tuz giderimi sağlanmıştır. Alkolde bekletme süresi arttıkça gözenek boyutunda da artış gözlenmiştir [Kuo vd., 2008].

Membran germe yöntemi, kısmen kristalin polimerler için uygun ve ekonomik bir teknik olarak kabul edilmektedir. Bu yöntem özellikle PTFE, PP ve PE gibi kısmen kristalin hidrofobik polimerik membranların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [Ahmad vd., 2015]. Polimer, genellikle ekstrüzyon yönüne paralel olarak tek eksenli veya çift eksenli şekilde gerilerek film veya folyo formu elde edilir. Uygulanan mekanik gerilme, polimer üzerinde küçük yırtılmalara neden olarak yaklaşık 0,1 ile 3 μm arasında değişen gözenek boyutlarına sahip gözenekli bir yapı oluşturur. Araştırmacılar, membranların gözenek boyutu, gözenekliliği ve kalınlığını iyileştirmek veya değiştirmek amacıyla bu germe yöntemini alternatif bir teknik olarak kullanmışlardır. Ancak, germe işlemi uygulanmış polimer membranların su temas

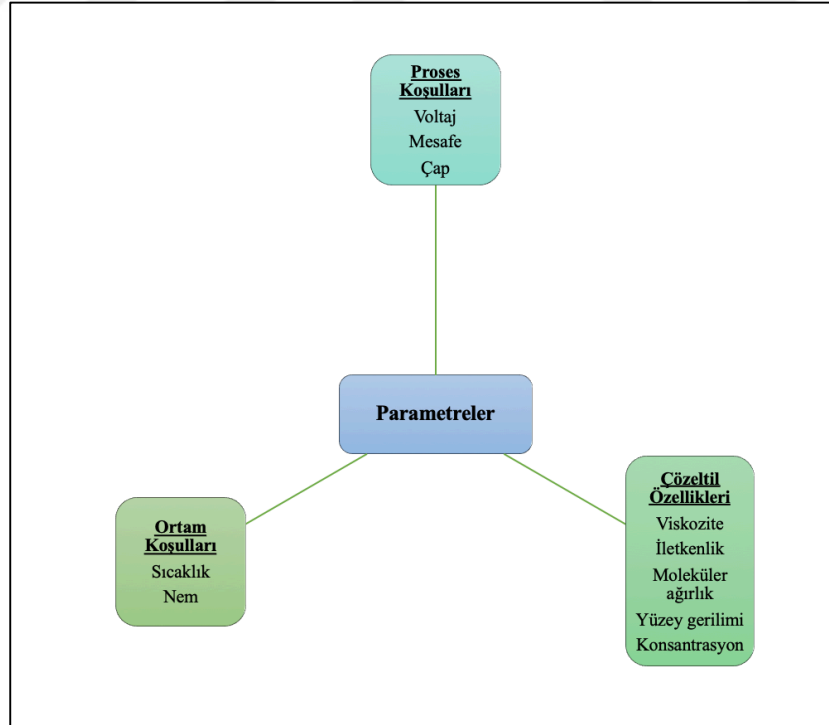
açısı ve yüzey pürüzlülüğü genellikle değişmemektedir [Huang vd., 2013]. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken birkaç önemli faktör bulunmaktadır: germe modu (tek eksenli veya çift eksenli), germe hızı, germe sırası, çift eksenli germe durumunda uygulanan çekme kuvveti ve ısıtma işlemi. Çift eksenli germe işlemi, önce paralel (x eksenli) ardından dikey (y eksenli) yönlerde uygulandığında veya germe yönü tersine çevrildiğinde, gözeneklerde ciddi yırtılmalara yol açabilir ve bu durum gözenekli membran üretimi için uygun olmayabilir. Ayrıca, germe sırasında uygulanan ısıtma işlemi, gözenekli yapının stabilizasyonunu sağlayarak membranın boyutsal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine katkı sağlar. Ancak, daha yüksek sıcaklıklar polimerin entalpisi üzerinde azalmaya neden olarak kristalliklik ve mekanik dayanımın düşmesine yol açmaktadır [Ahmad vd., 2015].

Elektroeğirme ile membran üretimi, bir polimer çözeltisinin yüksek gerilim altında ince lifler hâlinde çekilerek nanolif üretiminin sağlandığı elektrohidrokinamik bir tekniktir [Teoh ve Chung, 2009]. Bu yöntemde, polimer çözeltisi, genellikle bir iğne aracılığıyla sisteme verilir ve sisteme yüksek bir elektriksel gerilim uygulanır. Uygulanan gerilim sayesinde çözeltideki parçacıklar elektriksel olarak yüklenir ve çözeltinin yüzey gerilimi, elektrostatik itme kuvvetiyle aşılar. Bu noktada, iğne ucunda bir Taylor konisi oluşur ve koninin ucundan bir sıvı jeti fışkırır. Jet, hareketi boyunca çözücüsünü buharlaştırırken uzar ve inceler; polimer zincirlerinin birbirine dolanmasıyla sürekli lif yapısı kazanır. Oluşan nanolifler, genellikle topraklanmış bir kolektör yüzeyinde birikir [Ramakrishna vd., 2006].

Elektroeğirme ile elde edilen nanoliflerin bileşimi, yapısı ve özellikleri; kullanılan polimerin türü, çözücü sistemi ve işlem parametreleri gibi birçok etmene bağlı olarak ayarlanabilir. Bu sayede, belirli uygulamalar için özelleştirilmiş nanolifli yapılar üretmek mümkündür. Elektroeğirme sonrası uygulanan ısıtma işlemleri polimer bazlı nanolifler stabilize edilip karbonlaştırılarak karbon nanoliflere dönüştürülebilir. Ayrıca, kompozit nanoliflerde polimer matris uzaklaştırılarak metal ya da seramik nanolif yapıları elde edilebilir. Liflere çeşitli nanoparçacıkların dahil edilmesiyle yüzey işlevselliği artırılabilir. Elektroeğirme ile elde edilen lif matları genellikle yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik gösterir; bu özellikler, lif içinde oluşan gözeneklerle daha da geliştirilebilir. Ayrıca, nanolifler boncuklu, içi boş veya çekirdek-kılıf yapıları gibi farklı morfolojilerde üretilebilir [Agarwal vd., 2016]. Nanoliflerin hizalanması veya desenlenmesiyle düzenli yapılar ya da çok katmanlı,

hiyerarşik dizilimler elde edilebilir. Gerekirse, liflerin kesişim noktalarında bağ oluşturularak mekanik dayanım artırılabilir. Ayrıca, fiziksel veya kimyasal modifikasyonlarla liflerin gözenek yapısı, yüzey özellikleri ve işlevselliği değiştirilebilir. Düzlemsel lif matlarının dikey yönde genişletilmesiyle üç boyutlu nanolif yapılar da oluşturulabilir [Teoh ve Chung, 2009].

Elektroeğirme süreci sırasında liflerin morfolojisi; çözeltinin özellikleri, çevresel koşullar ve işlem parametreleri olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılan çeşitli değişkenlerden etkilenmektedir (**Şekil 2.2**). Çözelti parametreleri arasında polimerin moleküler ağırlığı, konsantrasyonu, viskozitesi, yüzey gerilimi ve dielektrik özellikleri yer almaktadır. İşlem parametreleri ise uygulanan elektriksel alan, iğne-kolektör arası mesafe, kolektör tipi, iğne çapı ve besleme hızı gibi unsurları kapsamaktadır. Çevresel parametreler ise ortam sıcaklığı ve bağıl nem gibi faktörleri içerir. Bu parametrelerin her biri, oluşan nanoliflerin çapı, yüzey pürüzlülüğü, gözenek yapısı ve lif morfolojisi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle, uygun morfolojide ve istenilen çap aralığında nanolif üretimi için söz konusu parametrelerin dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerekmektedir [Bhardwaj and Kundu, 2010].



Şekil 2.2: Elektroeğirme prosesini etkileyen parametreler.

Elektroeğirme çözeltisinin viskozitesi, lif oluşumunu belirleyen en kritik parametrelerden biridir. Düşük viskozite, çözeltinin stabil lifler oluşturmada damlacıklar şeklinde püskürmesine (elektropüskürtme) yol açarken; çok yüksek viskozite ise polimerin iğneden dışarı akmasını engeller. Polimer konsantrasyonunun artması, lif çapında belirgin bir artışa neden olurken; moleküler ağırlığın artışı boncuk oluşumunu azaltarak daha düzgün lif yapılarının elde edilmesini sağlar. Ayrıca, çözeltinin elektriksel iletkenliğinin artırılması, lif çapının küçülmesine katkı sağlar. Yüzey geriliminin yüksek olması ise jetin kararlılığını bozarak düzensiz lif oluşumuna yol açabilir. Uygulanan voltajın artırılması, lif çapının azalmasına neden olur; çünkü artan voltaj iğne ucundan çekilen çözelti miktarını artırarak jetin daha fazla gerilmesine neden olur. İğne ile kolektör arasındaki mesafenin çok kısa ya da çok uzun olması, istenmeyen boncuk yapılarının oluşumunu tetikleyebilir. Ortam neminin yüksek olması, lif yüzeyinde dairesel gözenek oluşumuna yol açarken; sıcaklığın artması, çözücünün daha hızlı buharlaşmasına bağlı olarak lif çapında azalma sağlar. **Tablo 2.3'**de, elektroeğirme prosesi işletme parametrelerinin, elde edilen liflerin morfolojisi üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak açıklanmaktadır [Abid vd., 2023], [Tijing vd., 2014].

Tablo 2.3: Elektroeğirme prosesine ait işletme parametreleri ve nanolif üzerinde etkisi.

Parametreler	Fiber morfolojisi üzerinde etkisi
Viskozite	Çok düşük bir viskozite, polimerik filamentleri ve polimer damlacıklarını (elektrosprey) kesintiye uğratabilirken, çok yüksek bir viskozite, polimerin ekstrüde edilmesini engeller.
Polimer konsantrasyonu	Konsantrasyonun artmasıyla birlikte lif çapında artış.
Polimer molekül ağırlığı	Polimerin moleküler ağırlığının artmasıyla boncuk oluşumu azaltır. Moleküler ağırlık çok düşük olduğunda, liflerden ziyade boncukların gelişme olasılığı daha yüksektir.
İletkenlik	İletkenlikte artışla birlikte lif çapında azalma.
Yüzey gerilimi	Daha büyük yüzey gerilimi, jetlerin dengesizleşmesine neden olur.
Voltaj	Voltaj arttıkça lif çapında azalma. Artan voltaj, elektroeğirme jetini hızlandırır ve bu, iğnenin ucundan daha fazla hacimde çözelti çekilmesiyle sonuçlanabilir.
Mesafe	Çok küçük ve çok büyük mesafede boncuk üretimi olabilir. Düzgün liflerin oluşması için minimum bir mesafeye ihtiyaç vardır.
Nem	Yüksek nem, liflerde dairesel gözeneklerin oluşmasına neden olur.
Sıcaklık	Sıcaklığın artması, lif çapının azalmasına neden olur.

2.5. MD Sistemlerinde Kullanılan Membranlarının Özellikleri

MD sistemlerinde kullanılan membranların özellikleri, proses verimliliğini doğrudan etkilediği için kritik öneme sahiptir. Bu sistemlerde ideal bir membran; düşük ısı iletkenlik, düşük kirlenme eğilimi, yüksek SGB, yüksek buhar geçirgenliği, uzun süreli performans, termal ve kimyasal stabilite ile üstün mekanik dayanım gibi özellikleri bir arada taşımalıdır. Ancak, bu özellikler arasında bazı denge durumları söz konusudur; örneğin, daha yüksek gözeneklilik akı avantajı sağlarken, SGB değerinde azalmaya neden olabilir. Bu nedenle, membranların performansını optimize edebilmek için aşağıda yer alan parametrelerin dikkatle dengelenmesi gerekmektedir:

- SGB, membranın ıslanma direncinin nicel bir göstergesidir ve bir sıvının membranı ıslatması için gerekli minimum hidrostatik basıncı ifade eder. Yüksek SGB, besleme sıvısının membran gözeneklerine sızmasını önleyerek ıslanmaya ve dolayısıyla tuz geçişine karşı direnç sağlar. SGB değeri; membranın yüzey enerjisi, su ile temas açısı ve gözenek çapı gibi parametrelerden etkilenmektedir (Denklem 2.1) [Rezaei vd., 2018]. Wenzel'in teorisine göre, temas açısı yüzey pürüzlülüğü ile ilişkilidir; bu da yüzey hidrofobikliğini ve dolayısıyla SGB'yi etkiler. SGB değeri aynı zamanda membran gözeneklerinin maksimum yarıçapı ve sıvının yüzey gerilimi ile de ilişkilidir.

$$SGB = \frac{-2B\gamma_L \cos\theta}{r_{max}} \quad (2.1)$$

Burada γ_L , sıvı yüzey gerilimini; θ , membran ile sıvı arasındaki temas açısını; r_{max} , membranın maksimum gözenek yarıçapını; B , gözeneklerin tutarsızlıklarını hesaba katan boyutsal olmayan geometrik faktörü (silindirik gözenekler için $B=1$) ifade etmektedir.

- MD'de itici güç, membranın iki yüzeyi arasında oluşturulan sıcaklık farkıdır. Bu nedenle, düşük ısı iletkenliğe sahip membranlar tercih edilmektedir. Yüksek ısı iletkenlik, ısı iletimine bağlı kayıpları artırarak sıcaklık kutuplaşmasını şiddetlendirir ve buhar basıncı farkını azaltır. Polimer esaslı membranlar, seramik membranlara kıyasla daha düşük ısı iletkenlik değerine sahiptir (0,1–0,5 W/m.K). Yüksek gözeneklilik, hava boşlukları aracılığıyla ısı iletkenliği azaltırken buhar geçirgenliğini

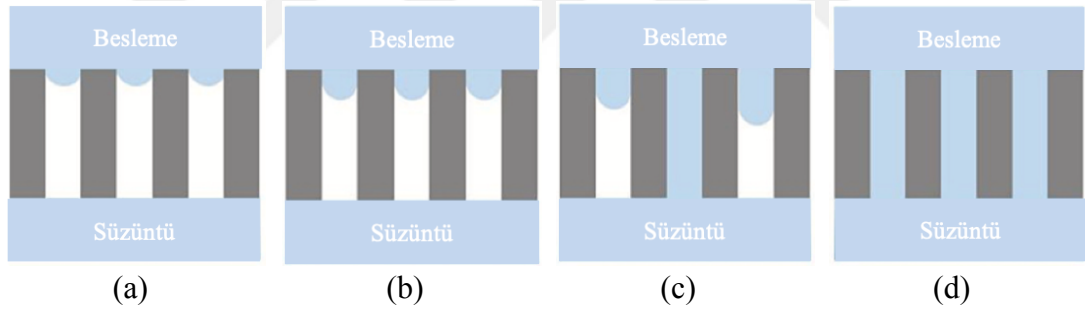
artırabilir. Ancak, membran kalınlığındaki artış hem ısı iletim kayıplarını hem de buhar geçirgenliğini olumsuz etkileyebilir.

- MD’de yüksek buhar akısı, membranın geçirgenlik özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Teorik olarak, büyük gözenek çapı, yüksek gözeneklilik, düşük kıvrımlılık ve ince membran yapısı, daha yüksek molar akı sağlar. Ancak uygulamada, büyük gözenek çapı SGB değerini düşürürken, ince membranlar ısı iletimine bağlı kayıplara neden olabilir. Bu nedenle, optimum gözenek boyutu (0,5–0,6 μm), gözeneklilik (%80–90) ve kalınlık (100–200 μm) gibi parametrelerin dikkatle ayarlanması gerekir. Kıvrımlılığın düşük olması, difüzyon direncini azaltır [Drioli vd., 2015].
- Membran yüzeyinde veya gözeneklerinde biriken inorganik (ör. CaSO_4 , CaCO_3), organik (ör. yağ) ve biyolojik (ör. bakteri) kirleticiler, membran geçirgenliğini etkiler ve ıslanmayı artırarak performansı düşürür. Özellikle hidrofobik karakterli kirleticiler, membran yüzey enerjisini düşürerek ıslanmaya neden olur. Bu nedenle, düşük kirlenme eğilimli membranların tercih edilmesi, MD’nin sürekli ve ekonomik çalışabilmesi açısından kritiktir.
- MD’de kullanılan membranların, yüksek sıcaklık ve kimyasal içerikli ortamlar gibi zorlu koşullara karşı dayanıklı olması gerekir. Membranlar, temizleme işlemleri sırasında solventlere maruz kalabilecekleri gibi, tuzlu ve kirli sulardaki agresif bileşenlere karşı da dayanıklı olmalıdır. PVDF, PTFE ve polieter sülfon (PES) gibi polimerler, PE veya PP’ye kıyasla daha yüksek termal kararlılığa sahip oldukları için MD uygulamaları için daha uygundur. Kimyasal veya termal stabilitenin düşük olması, membran bozulmasına ve süzüntü suyu kalitesinin düşmesine neden olabilir.
- MD membranlarının uzun süreli çalışmalarda performanslarını koruyabilmesi, ekonomik sürdürülebilirliği açısından kritik öneme sahiptir. Ancak bu mevcut çalışmalar sınırlı düzeydedir. Aktif tabakaya sahip veya yüzeyi kaplanmış membranların, zamanla fiziksel ve kimyasal bozulmalara uğrayabileceği bildirilmiştir. Uzun süreli uygulamalarda, buhar akısı ve tuz reddetme oranlarında düşüşler görülebilir. Bu nedenle, yapısal bütünlüğünü uzun süre koruyabilen membranlar tercih edilmelidir.
- Modül montajı ve sistem işletimi sırasında uygulanan mekanik gerilimlere karşı, membranların yeterli mekanik dayanıklılığa sahip olması gereklidir. Yetersiz mekanik stabilite, membran yırtılmalarına veya gözenek yapısının çökmesine yol açarak uzun dönemli performansı olumsuz yönde etkileyebilir. Makro boşluk

oluşumu, mekanik zayıflığa neden olduğundan istenmeyen bir morfolojik özelliktir. Bu tür yapıların oluşumu, sünger benzeri gözenek yapılarıyla önlenabilir. Kalın membranlar, mekanik dayanımı artırsa da bu durum buhar geçirgenliğinde azalmaya neden olabilir [Abid vd., 2023]. Bu nedenle, mekanik özellik ile geçirgenlik performansı arasında optimum bir denge kurulması kritik öneme sahiptir.

2.6. MD Sürecinde İslanma ve Mineral Çökelme Problemleri

MD prosesi, birçok avantaja sahip olmasına rağmen henüz büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır. Bu durumun temel nedenlerinden biri, yalnızca hidrofobik membran kullanılan sistemlere özgü olan membran ıslanması olgusudur. Membran ıslanması, gaz-sıvı ara yüzeyinin membran gözenekleri içerisinde süzüntü suyu tarafına doğru sürekli olarak ilerlemesi ile karakterize edilir ve genellikle dört evrede sınıflandırılır: (a) ıslanmamış, (b) yüzeysel ıslanmış, (c) kısmi ıslanmış ve (d) tam ıslanmış (**Şekil 2.3**).



Şekil 2.3: Dört ıslanma aşamasının şematik diyagramı: (a) ıslanmamış, (b) yüzeysel ıslanmış, (c) kısmen ıslanmış ve (d) tamamen ıslanmış.

Yüzeysel ıslanma, yalnızca membran gözeneklerinin giriş kısmında meydana gelir ve gaz-sıvı ara yüzey alanında azalmaya neden olarak membran akısında düşüşe yol açar. Bu aşamada, hala gaz-sıvı ara yüzeyi mevcut olduğu için süzüntü suyu iletkenliği üzerinde önemli bir değişiklik gözlenmez. Kısmi ıslanma durumunda, besleme çözeltisi bazı membran gözeneklerine girerek tuzların süzüntü suyu tarafına difüzyonunu sağlar; bu durum hem akı hem de tuz giderim veriminde azalmaya neden olur. Tam ıslanma ise gözeneklerin tamamen sıvı ile dolmasıdır; bu aşamada akı artmasına rağmen, ayırma mekanizması ortadan kalkar ve besleme sıvısındaki tuzlar doğrudan süzüntü suyu tarafında geçerek distilasyon etkisi kaybolur [Ye vd., 2024].

Membran ıslanmasının tespiti için en yaygın yöntem, süzüntü suyu iletkenliğinin izlenmesidir. Bu yöntem, operasyon sırasında yerinde bir izleme sağlasa da yalnızca kısmi ve tam ıslanma durumlarında belirti verir. İletkenlik değeri, yalnızca bazı gözenekler ıslanınca değişmeye başlar. Bu sınırlamaların ötesinde, ıslanma durumu yerinde görsel gözlem, transmembran elektrokimyasal değişiklikler ve membran otopsisı gibi alternatif yöntemlerle de analiz edilebilmektedir [Rezaei vd., 2018]. Her yöntemin avantajları ve sınırlamaları bulunmaktadır. Örneğin, görsel gözlem yöntemi gerçek zamanlı izleme sağlar ve ıslanma yayılım mekanizmalarının lokal ve global ölçekte gözlenmesine olanak tanır. Ancak, görüntüleme sisteminin optik kapasitesiyle sınırlıdır ve genellikle düz tabaka membran konfigürasyonları için geçerlidir. Öte yandan, membran otopsisı yöntemleri daha detaylı bilgi sunmasına rağmen, zaman alıcı, tahrip edici ve gerçek zamanlı olmayan tekniklerdir.

MD sistemlerinde membran ıslanmasının en yaygın nedenlerinden biri membran kirlenmesidir. Kirlenme, membran yüzeyinde ve/veya gözeneklerinde kirleticilerin birikmesi/adsorpsiyonu ile gerçekleşir ve gözenek tıkanıklığına, akı azalmasına veya artmasına ve membran özelliklerinin değişmesine yol açar. Kirlenme ve ıslanma çoğu zaman birlikte meydana gelir ve birbirini teşvik eder; bu durum, atıksuların kompleks içeriği ile daha da karmaşık hale gelmektedir [Ye vd., 2024]. **Tablo 2.4**'de MD prosesinde membran ıslanmasına neden olan başlıca sebepler özetlenmiştir.

Tablo 2.4: MD prosesinde membran ıslanmasına neden olan başlıca etkenler.

Islanma Nedeni	Açıklama
İnorganik Kirlenme (mineral çökelme)	• Membran yüzeyinde tuz birikmesi ve/veya membran gözenekleri içinde kristalleşme nedeniyle membranın hidrofobisitesinin azalması
Organik Kirlenme	• Membranın hidrofobisitesinin azalması
Amfifilik moleküller (örneğin yüzey aktif maddeler)	• Membranın hidrofobisitesinin azalması • Besleme suyunun yüzey gerilimini düşürmek ve böylece SGB değerini azaltmak
Düşük yüzey gerilimli sıvılar (örneğin alkol)	• Besleme suyunun yüzey gerilimini düşürmek ve böylece SGB değerini azaltmak
Membranda bozulma	• Uzun süreli çalışma sırasında fiziksel veya kimyasal değişikliklerden kaynaklanan membran bozulması (örneğin membran yüzeyinde bazı hidrofilik grupların birikmesi)
Yüksek transmembran basıncı	• Transmembran basıncının SGB değerini aşması
Gözeneklerin içindeki yoğunlaşma	• Geçici sistem kapanmaları veya transmembran sıcaklık farkındaki ani düşüşler nedeniyle membran gözenekleri içinde buharın yoğunlaşması

Membran kirlenmesi genellikle üç ana grupta incelenir:

- İnorganik kirlenme (mineral çökelme): Metal hidroksitleri, karbonatlar ve silika gibi inorganik maddelerin çökmesi ile oluşur. Yüksek sıcaklık ve suyun buharlaşması sonucu oluşan doygunluk, yüzeyde kristalleşme veya çözelti içerisinde kristalleşme mekanizmalarını başlatır. Bu birikimler, membran yüzeyinde ilave termal direnç yaratır, sıcaklık kutuplaşmasını artırır ve membran performansını olumsuz etkiler. Aynı zamanda, bu inorganik maddeler membran yüzeyini daha hidrofilik hale getirerek ıslanmayı teşvik eder [Warsinger vd., 2015].
- Organik kirlenme: Humik asitler, proteinler gibi organik maddelerin membran yüzeyine adsorpsiyonu sonucu oluşur. Bu tür kirlenmeler, membran gözeneklerinin kısmi veya tam olarak kapanmasına neden olabilir.
- Biyolojik kirlenme: Bakteri, mantar ve diğer mikroorganizmaların neden olduğu kirlenme türüdür. Genellikle diğer kirlenme tipleriyle birlikte eş zamanlı olarak görülür [Ye vd., 2024].

Kirlenmenin şiddeti, membran özellikleri (yüzey işlevsel grupları, yüzey yükü, pürüzlülük ve hidrofobiklik), işletme koşulları (besleme sıcaklığı ve çapraz akış hızı), kirlenme karakteristikleri (pH, moleküler büyüklük, konsantrasyon ve iyonik kuvvet) ile bu faktörler arasındaki etkileşimler tarafından belirlenir [Tijing vd., 2015].

MD prosesi, genellikle yüksek tuzluluk içeren besleme çözeltilerinin arıtımında kullanıldığı için, mineral çökmesi önemli bir ıslanma mekanizmasıdır. Tuz kristalleri, büyük çaplı gözeneklerde daha kolay çökerek bu bölgelerdeki ıslanmayı hızlandırabilir. Çökme, membran yüzeyinde veya çözelti içerisinde başlatılabilir. Çözelti fazındaki kristaller, yerçekimi etkisi veya partikül taşınımı ile yüzeye taşınır. Bu birikim, ısı iletkenliği azaltır ve membran yüzeyinin hidrofilik hale gelmesine neden olarak ıslanma riskini artırır [Warsinger vd., 2015].

MD sistemlerinde en tehlikeli ıslanma nedenlerinden biri ise yüzey aktif maddelerdir. Bu moleküller, amfipatik yapıları sayesinde membran yüzeyine adsorbe olur. Hidrofobik uç membrana tutunurken, hidrofilik uç çözeltiye dönük kalır ve membranın yüzey karakterini değiştirerek hidrofilikleşmeye neden olur. Bu durum temas açısını düşürerek ıslanma riskini artırır. Ayrıca, yüzey aktif maddeler besleme çözeltisinin yüzey gerilimini önemli ölçüde düşürür. Bu nedenle, düşük konsantrasyonlarda bile ticari PTFE, PVDF ve PVDF-HFP membranlar tamamen ıslanabilir [Hou vd., 2020].

2.7. Membran Yüzey Özelliklerinin Membran Islanması ve Mineral Çökme Üzerinde Etkisi ve Süperhidrofobik Membranlar

MD performansı, büyük ölçüde membranın yüzey özelliklerine bağlıdır; bu özelliklerin başında hidrofobiklik, yüzey pürüzlülüğü ve serbest yüzey enerjisi gelmektedir. Membran yüzey modifikasyonlarında temel alınan üç model “Young modeli, Wenzel modeli ve Cassie-Baxter modeli” yüzey ıslanabilirliği üzerine rehberlik sağlamaktadır. Bu modeller, membran yüzey pürüzlülüğünün artırılması ve katı-sıvı temas alanı ile yüzey serbest enerjisinin azaltılmasının membranların ıslanmaya karşı direncini önemli ölçüde artırabileceğini ortaya koymuştur. Düşük yüzey enerjisine sahip maddelerle (özellikle florlu silanlar) fonksiyonlandırılmış membranlar, yüzey serbest enerjisini azaltarak ıslanmaya karşı direnç sağlar. Bu doğrultuda, araştırmacılar ıslanmaya ve kirliliğe karşı dirençli membranlar geliştirmek amacıyla çok çeşitli yeni membran tasarımları üzerine çalışmalar yapmıştır [Ye vd., 2024].

Süperhidrofobik membranlar, 150°'nin üzerinde su temas açısına sahip son derece hidrofobik yapılardır. Bu yüksek hidrofobiklik, düşük yüzey enerjili malzemelerle kaplanmış pürüzlü bir yüzey sayesinde elde edilir. Süperhidrofobik yüzeyler, fiziksel

modifikasyonlarla yüzey pürüzlülüğün artırılması ve kimyasal modifikasyonlarla yüzey enerjisinin azaltılması yoluyla hazırlanır. Fiziksel modifikasyon genellikle elektroegirme, elektrosprey veya inorganik nanoparçacıkların eklenmesi yoluyla sağlanırken, kimyasal modifikasyon yoluyla da ayrıca gerçekleştirilebilir [Li vd., 2021], [Liao vd., 2020].

Literatürde yapılan bir çalışmada, PVDF/PDMS/silika süperhidrofobik üst tabaka, PVDF nanolifli destek tabaka üzerine elektrosprey yöntemiyle püskürtülerek PDMS-3 olarak adlandırılan dayanıklı bir süperhidrofobik membran üretilmiştir. Bu membran, $170\pm 1^\circ$ su temas açısı ile mükemmel süperhidrofobiklik göstermiş ve 160 saatlik bir DTMD operasyonu boyunca %99,9 tuz giderimi ile $28 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sa}$ su akısı elde etmiştir [Liao vd., 2020].

Bir diğer çalışmada, hem fiziksel hem de kimyasal modifikasyonları entegre ederek çift katmanlı, desenli süperhidrofobik PVDF membran geliştirilmiştir. Desenli membran, çözücü dışı kaynaklı faz ayrımı ve buhar kaynaklı faz ayrımı ile hazırlanmış, ardından FAS ile yüzey florlaması yapılarak süperhidrofobik hale getirilmiştir. Elde edilen membran, $154,5^\circ$ su temas açısına ulaşmış ve 0,4 mM SDS içeren deniz suyunda yüksek tuz giderimi ile kararlı akı göstermiştir. Ancak, desenli membran 0,2–0,3 mM SDS içeren çözeltide kısmi ve tam ıslanma yaşamıştır [Kharraz vd., 2020].

Wang vd. (2020), karbon nanotüp ara tabakası üzerine dolaylı olarak FAS graftlayarak PVDF-CNT-FAS adını verdikleri süperhidrofobik membranı geliştirmiştir. Karşılaştırma amacıyla doğrudan FAS kaplanmış alkalınleştirilmiş PVDF membranı (PVDF-OH-FAS) hazırlanmıştır. Her iki membran da 180° 'ye varan temas açısıyla süperhidrofobiklik göstermiştir. Ancak, PVDF-OH-FAS membranı, besleme suyu çözeltisine 0,4 mM SDS eklendikten sonra su akısının %70'ini kaybederken ve iletkenlik aniden artarken, PVDF-CNT-FAS membranı deney süresince ıslanmamış ve üstün ıslanmaya karşı direnç göstermiştir.

Süperhidrofobik membranlar, konvansiyonel hidrofobik membranlara kıyasla tuz ölçeklenmesi ve bazı organik maddelere karşı daha yüksek direnç gösterse de, özellikle düşük yüzey gerilimine sahip kirleticilere (örneğin yağlar ve yüzey aktif maddeler) karşı hâlâ ıslanmaya açıktır. Literatürde, düşük konsantrasyonlu yüzey aktif maddelere karşı süperhidrofobik membranların direnç gösterdiği belirtilse de, yüksek

konsantrasyonlu yüzey aktif madde içeren çözeltiler hâlâ bu membranlarda ıslanmaya yol açabilmektedir [Ye vd., 2024].



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzemeler

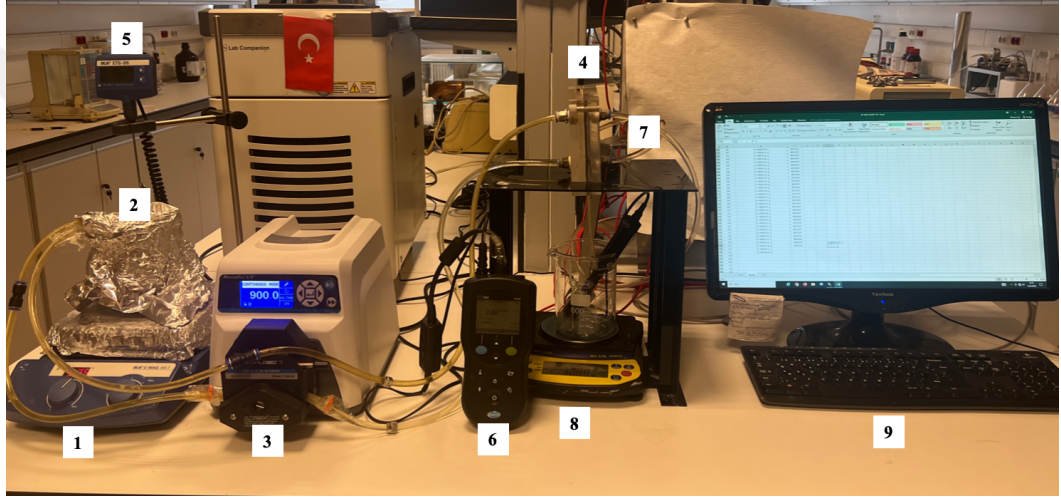
Elektroeğirme yöntemiyle membran üretimi sırasında kullanılan ve ortalama 400 kDa molekül ağırlığına sahip PVDF-HFP polimeri Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Polimer çözeltisi hazırlama işlemlerinde kullanılan %99 saflıkta aseton ve DMAc Merck'den temin edilmiştir. CNC Nanografi Nano Teknoloji'den tedarik edilmiştir. Kullanılan CNC nanopartiküller 300-900 nm partikül uzunluğuna ve 10-20 nm çapa sahiptir. Silan yöntemi ile modifikasyon işlemleri sırasında kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) ve n-hekzan Merck'den, OTS Thermo Scientific'den satın alınmıştır. Sentetik atıksu ile filtrasyon deneylerinde kullanılan sodyum klorür (NaCl), SDS, sodyum sülfat (Na₂SO₄), kalsiyum klorür (CaCl₂) Sigma Aldrich'den satın alınmıştır. Nanolif membran üretimi sırasında kullanılan destek tabakasının modeli Novatexx 2471 olup Freudenberg-Filter'dan temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan saf su, Millipore-Mq Direct 16 cihazından sağlanmıştır.

3.2. Laboratuvar Ölçekli Hava Boşluklu Membran Distilasyon Sistemi

Tez kapsamında kullanılan laboratuvar ortamında kurulan HBMD sistemine ait deney düzeneği **Şekil 3.1**'de sunulmuştur. Deneysel sistemde kullanılan bileşenler ve bu bileşenlerin ilgili şekil üzerindeki numaralandırmalarla gösterilen konumları aşağıda sıralanmıştır:

1. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı: Modeli IKA C-MAG HS 7 olan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, besleme çözeltisinin ısıtılmasında kullanılmaktadır.
2. Besleme Çözeltisi Haznesi: Bu hazne, çalışma çözeltisinin tutulduğu ve ısıtıldığı bölümdür.
3. Besleme Pompası: Masterflex L/S marka peristaltik pompa aracılığıyla besleme çözeltisinin membran modülüne aktarımı sağlanmaktadır.
4. Membran Modülü
5. Termometre: Besleme suyu sıcaklığının takibi amacıyla kullanılmaktadır.

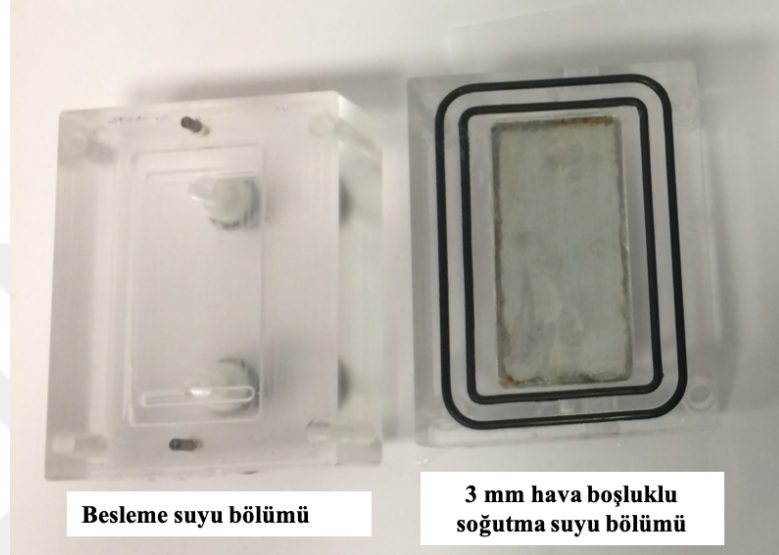
6. İletkenlik Ölçer: Hach Lange HQ40D modeli ile süzüntü suyu iletkenliği ölçülerek performans değerlendirmesi yapılmaktadır.
7. Soğutma Suyu Sirkülasyonu: Oda sıcaklığındaki musluk suyu kullanılarak laboratuvar musluğundan sağlanmaktadır.
8. Hassas Terazi: Süzüntü suyu miktarındaki zamana bağlı değişimleri izlemek amacıyla kullanılmaktadır.
9. Bilgisayar: Verilerin dijital ortamda kaydedilmesini ve izlenmesini sağlamaktadır.



Şekil 3.1: Laboratuvar ölçekli HBMD düzeneği.

Kullanılan membran modülü üç ana bölümden oluşmaktadır. Sol taraftan sisteme verilen besleme çözeltisi modül içinde sirküle edilirken, sağ tarafta ise soğutma suyu dolaşımı sağlanmaktadır. Bu iki bölge arasında yer alan orta kısım, süzüntü suyunun toplandığı bölümdür. Hidrofobik özellikteki membran, besleme çözeltisi ile süzüntü suyu bölgesi arasında yerleştirilmiş olup, aktif yüzeyi doğrudan besleme tarafına bakacak şekilde konumlandırılmıştır. Soğutma suyu çözeltisi ile hava boşluğu, 1 mm kalınlığındaki paslanmaz çelik bir plaka ile birbirinden ayrılmıştır. Modül dikey konumlandırılarak çalıştırılmakta ve bu sayede oluşan süzüntü suyu, yer çekiminin etkisiyle aşağıya doğru toplanmaktadır. Hava boşluğu mesafesi 3 mm'dir. HBMD modülüne ait görsel **Şekil 3.2**'de verilmiştir.

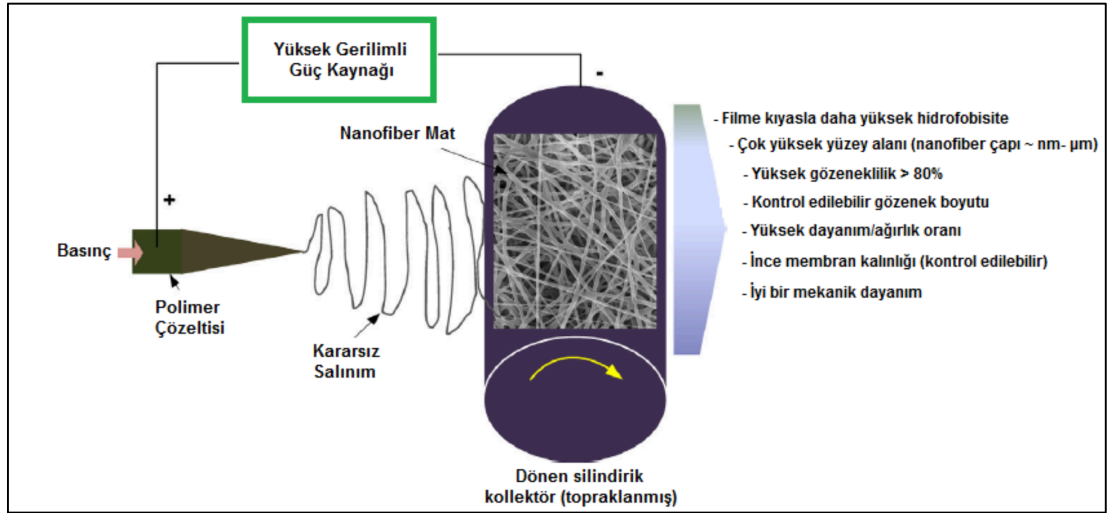
Proses esnasında su buharı, hidrofobik membranın gözeneklerinden difüze olarak süzüntü suyu bölümüne ulaşmakta ve burada yer alan soğutma plakasında yoğunlaşarak sıvı faza geçmektedir. Besleme suyu sıcaklığı, ısıtıcı manyetik karıştırıcı aracılığıyla sabit tutulmakta; akı değeri hassas terazi ile izlenerek bilgisayara aktarılmakta; sıcaklık ve iletkenlik ölçümleri ise uygun sensörler yardımıyla sürekli olarak kontrol edilmektedir. Hidrofobik düz levha membran aktif alanı $44,18 \text{ cm}^2$ 'dir.



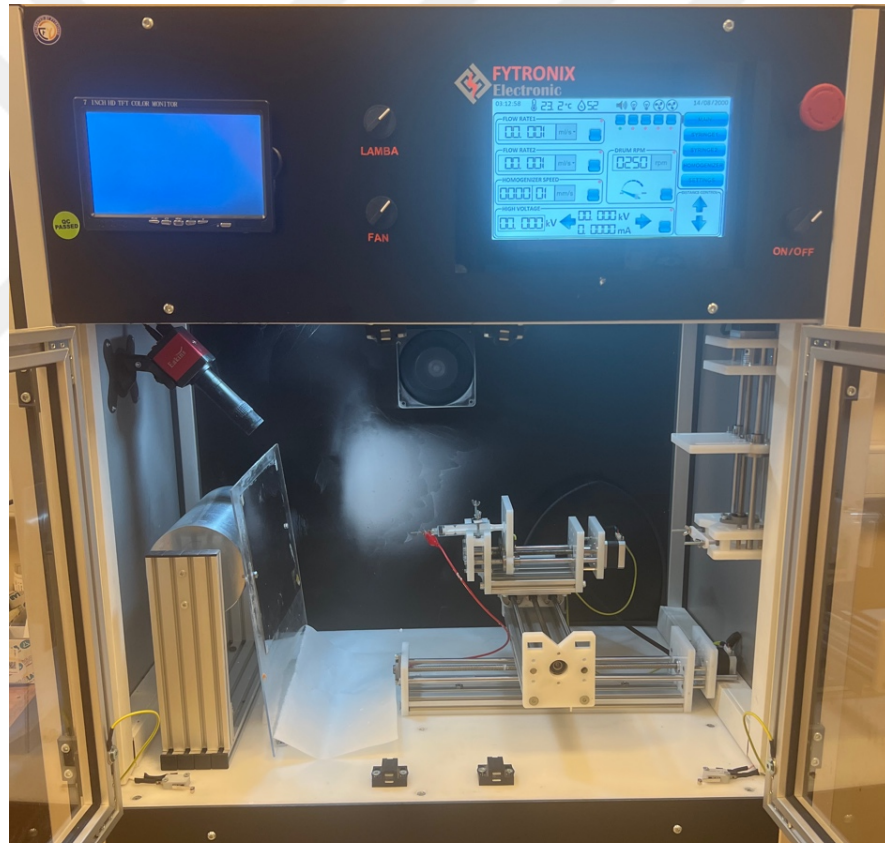
Şekil 3.2: Membran modülüne ait görsel.

3.3. Elektroeğirme Sistem Düzenegi

Nanolif membran üretimi için kullanılan elektroeğirme sistemine ait şematik gösterim **Şekil 3.3**'de sunulmuştur [Tijing vd., 2014]. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektroeğirme cihazının görüntüsü ise **Şekil 3.4**'de verilmiştir. Elektroeğirme yöntemiyle gerçekleştirilen hidrofobik membran üretim sürecinde, çalışma parametreleri belirli sabit değerlerde tutulmuştur. Bu kapsamda, polimer çözelti besleme hızı 1 mL/sa, şırınga ucu-kollektör arası mesafe 11 cm, uygulanan voltaj ise 14 kV olarak ayarlanmıştır. Kollektör yüzeyine polipropilen esaslı destek tabakası yerleştirilerek nanoliflerin bu yüzeye tutunması sağlanmıştır. Membran üretimi sırasında 21 G paslanmaz çelik iğne ucu kullanılmıştır.



Şekil 3.3: Tipik bir elektroğirme sistemi düzeneği.



Şekil 3.4: Elektroğirme cihazı.

3.4. CNC Katkılı Nanolif Membran Üretimi

Tez çalışmaları kapsamında nanolif hidrofobik membran üretimi çalışmaları iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, farklı konsantrasyonlardaki PVDF-HFP çözeltileri hazırlanarak uygun polimer oranı ve elektroegirme sistemi çalışma süresi belirlenmiş; ikinci aşamada ise optimize edilen PVDF-HFP çözeltisine farklı oranlarda CNC ilavesi yapılmıştır. Üretim süresince sabit voltaj (14 kV), şırınga ucu-kollektör mesafesi (11 cm) ve besleme hızı (1 mL/sa) korunmuştur. Tüm elektroegirme işlemlerinde membranlar, iletken düz levha kollektör üzerinde üretilmiştir. İlk olarak, ağı. %15, %20 ve %25 oranında PVDF-HFP içeren polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Bu amaçla, PVDF-HFP polimeri, 1/1 oranında DMAc/aseton çözücüsü içerisinde 60 °C sıcaklıkta ve 500 rpm karıştırma hızıyla 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda homojen hale getirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından, çözeltide oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi ve sıcaklığın ortam koşullarına düşmesi için çözelti en az 3 saat bekletilmiştir. Elektroegirme düzeneğinde üretilen membranlar, HBMD düzeneğinde ağı. %3,5 NaCl çözeltisi ile test edilmiştir. Filtrasyon performansı ve membran karakterizasyon sonuçları değerlendirilerek optimum PVDF-HFP konsantrasyonu belirlenmiştir. Optimum PVDF-HFP oranı belirlendikten sonra, membran üretimi 2 sa, 3 sa ve 4 sa elektroegirme süreleriyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen membranların karakterizasyon ve filtrasyon verimlilikleri karşılaştırılarak PVDF-HFP konsantrasyonu ve elektroegirme süresi optimize edilmiştir.

Polimer oranı ve elektroegirme çalışma süresi optimize edildikten sonra, ikinci aşamada aynı üretim koşulları altında optimum PVDF-HFP çözeltisine ağı. %0,5 ve %1 oranlarında CNC ilavesi gerçekleştirilmiş ve CNC katkılı nanolif membranlar üretilmiştir. CNC'ler çözeltiye ilave edilmeden önce belirli bir süre boyunca DMAc içinde ultrasonik prob aracılığıyla karıştırma işlemine tabi tutulmuş, ardından aseton ilave edilerek optimum PVDF-HFP konsantrasyonu polimer çözeltisine eklenmiştir. Polimer çözeltisi, 60 °C sıcaklıkta ve 500 rpm karıştırma hızıyla 24 saat süreyle manyetik karıştırıcıda homojen hale getirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından, çözeltideki hava kabarcıklarının giderilmesi ve sıcaklığın düşmesi amacıyla ortam koşullarında en az 3 saat bekletilmiştir. CNC katkılı nanolif membranlar, optimize edilen elektroegirme süresi kullanılarak üretilmiş ve hem filtrasyon performansları hem de membran karakterizasyon sonuçları dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

3.5. CNC Katkılı Nanolif Membranların Silan Yöntemi ile Modifikasyonu

CNC katkılı PVDF-HFP nanolif membranların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla silan ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem üç ana aşamadan oluşmaktadır: yüzey ön işlemi, silan çözeltisi ile modifikasyon ve durulama/kurutma [Li vd., 2025].

İlk olarak, elektroğirme işlemi ile üretilen CNC katkılı membranlar, 1 N NaOH çözeltisi içerisinde 1 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilerek ön işlem uygulanmıştır. Bu işlem, membran yüzeyindeki hidroksil gruplarının oluşumunu teşvik ederek silanizasyon reaksiyonunun etkinliğini artırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ardından, membranlar 60 °C sıcaklıkta 30 dk süreyle etüvde bekletilerek yüzeydeki kimyasal etkileşimlerin hızlandırılması sağlanmıştır. Bu işlem sonrası membranlar, kalan NaOH artıklarının uzaklaştırılması için deiyonize su ile birkaç kez yıkanmış ve ortam koşullarında kurutulmuştur.

Hidrofobik modifikasyon için, n-hekzan içerisinde hacimce %2,5 oranında OTS çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan CNC katkılı nanolif membranlar, bu çözeltide oda sıcaklığında farklı sürelerde (1 dk, 15 dk, 30 dk, 45 dk, 120 dk) bekletilmiştir. Süre sonunda, membran yüzeyinde birikmiş fazla silan çözeltisini uzaklaştırmak amacıyla membranlar üç kez n-hekzan ile yıkanmıştır. Ardından, yüzeyde kalan fazla çözücünün uzaklaştırılması için membranlar 60 °C sıcaklıktaki etüvde 30 dk süreyle kurutulmuştur. Elde edilen membranlar, karakterizasyon ve filtrasyon performans sonuçlarına göre değerlendirilerek silan modifikasyon süresi optimize edilmiştir. Membran çözeltilerinin kompozisyonu ve membran üretim koşulları **Tablo 3.1**'de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Membran çözeltilerinin kompozisyonu ve membran üretim koşulları.

Membran Kodu	PVDF-HFP Kons. (% ağı./ağı.)-Elektroegirme çalışma süresi	CNC Kons. (% ağı./ağı.)	Silanlama Süresi (dk.)
M1	15-3 sa	0	-
M2	20-3 sa	0	-
M3	25-3 sa	0	-
M2-2 sa	20-2 sa	0	-
M2-4 sa	20-4 sa	0	-
M2-0.5CNC	20-3 sa	0,5	-
M2-1CNC	20-3 sa	1	-
M2-0.5CNC-OTS(120)	20	0,5	120
M2-1CNC-OTS(120)	20	1	120
M2-0.5CNC-OTS(45)	20	0,5	45
M2-0.5CNC-OTS(30)	20	0,5	30
M2-0.5CNC-OTS(15)	20	0,5	15
M2-0.5CNC-OTS(1)	20	0,5	1

3.6. Üretilen Membranların Isıanma ve Mineral Çökeltme Dirençlerinin Değerlendirilmesi

Üretilen membranların HBMD sürecindeki performansları, geçirilen süzöntü suyu akısı (J) ve tuz giderim verimi (R) parametreleri ile değerlendirilmiştir. Bu parametreler, aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmıştır;

$$J = \left(\frac{m_p}{At} \right) \quad (3.1)$$

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Bu eşitliklerde, m_p , toplanan süzöntü suyunun kütlesini; A, etkin membran alanını; t, çalışma süresini, C_p ve C_f süzöntü suyu ve besleme çözeltisinin tuz konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

Membran optimizasyonu çalışmaları kapsamında, ağı. %3,5 NaCl çözeltisi kullanılarak membran filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda, akı ve tuz giderim verimi parametrelerindeki değişimler değerlendirilmiştir.

Membranların yüzey ısıanma direncini değerlendirmek amacıyla, yüzey aktif madde içeren tuzlu çözeltiler kullanılarak ısıanma testleri gerçekleştirilmiştir. Her test

öncesinde, membranlar sadece NaCl içeren ağ. %3,5 konsantrasyona sahip çözeltiyle çalıştırılmış ve sistemin kararlı duruma gelmesi amacıyla 2 saat süreyle MD prosesi sürdürülmüştür. Kararlı durumda elde edilen akı ve tuz geri kazanımı baz alınarak, test ortamına her iki saatte bir 0,2 mM konsantrasyonunda SDS eklenmiş ve membran ıslanma direnci test edilmiştir. Her katkı sonrası membran performansı yeniden izlenmiş; süzüntü suyu akısı ve tuz geçirgenliği parametrelerindeki değişimler değerlendirilmiştir.

Membranların mineral çökelmeye karşı dayanımını belirlemek amacıyla, doygunluk sınırının üzerindeki CaSO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Bu amaçla, 20 mM CaCl_2 ve 20 mM Na_2SO_4 içeren çözeltiler karıştırılarak CaSO_4 açısından aşırı doygun bir besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan besleme çözeltisi, 70 °C sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Deney süresince membran yüzeyinde oluşabilecek inorganik birikimler gözlenmiş; geçirgenlik, tuz tutma oranı ve yüzeyde gözlemlenen değişimler üzerinden membranların mineral çökelmeye karşı performansı değerlendirilmiştir.

3.7. Membran Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilen membranların yüzey morfolojileri ve elemental bileşimleri, FEI Quanta FEG 250 SEM cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Membran yüzeyinde, modifikasyon öncesi ve sonrası meydana gelen fonksiyonel grup değişimlerini belirlemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) tekniği uygulanmıştır. Bu analizler, Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, 400–4000 cm^{-1} spektral aralığı incelenmiştir.

Membran yüzeyindeki su itici özelliklerin belirlenmesi amacıyla, statik su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler, KSV Attension Theta cihazı kullanılarak yapılmıştır. Normal laboratuvar koşullarında, saf su damlaları membran yüzeyine dik bir şekilde damlatılmış ve damla ile yüzey arasındaki statik temas açıları ölçülmüştür. Membran kalınlığı ise kumpas ile ölçülmüştür.

SGB analizi, 14,6 cm^2 membran alanına sahip Sterlitech son uçlu filtrasyon düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz için kuru membran membran düzeneğine yerleştirilmiş, 50 mL saf su ile doldurulmuş ve besleme tarafına azot gazı verilerek sistem yavaşça basınçlandırılmıştır. İlk olarak, yaklaşık 0,2 bar basınç uygulanarak sistem en az 10 dk boyunca dengelenmeye bırakılmıştır. Sonrasında, her 30 saniyede

bir sistem basıncı 0,1 bar artırılmış ve bu işlem, süzüntü tarafından ilk akış gözlenene kadar devam edilmiştir. Süzüntü kısmından gelen ilk su damlasının gözleendiği andaki basınç değeri SGB olarak kaydedilmiştir. Her bir membran için bu test üç kez tekrarlanmıştır.

Membranın toplam gözenekliliği, membranın küçük bir parçasının tartıldığı, ardından etanole daldırıldığı ve kuru ile ıslak durumdaki ağırlıklarının ölçüldüğü gravimetrik bir yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Toplam gözeneklilik değeri (ε) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır [Al Nuaimi vd., 2024]:

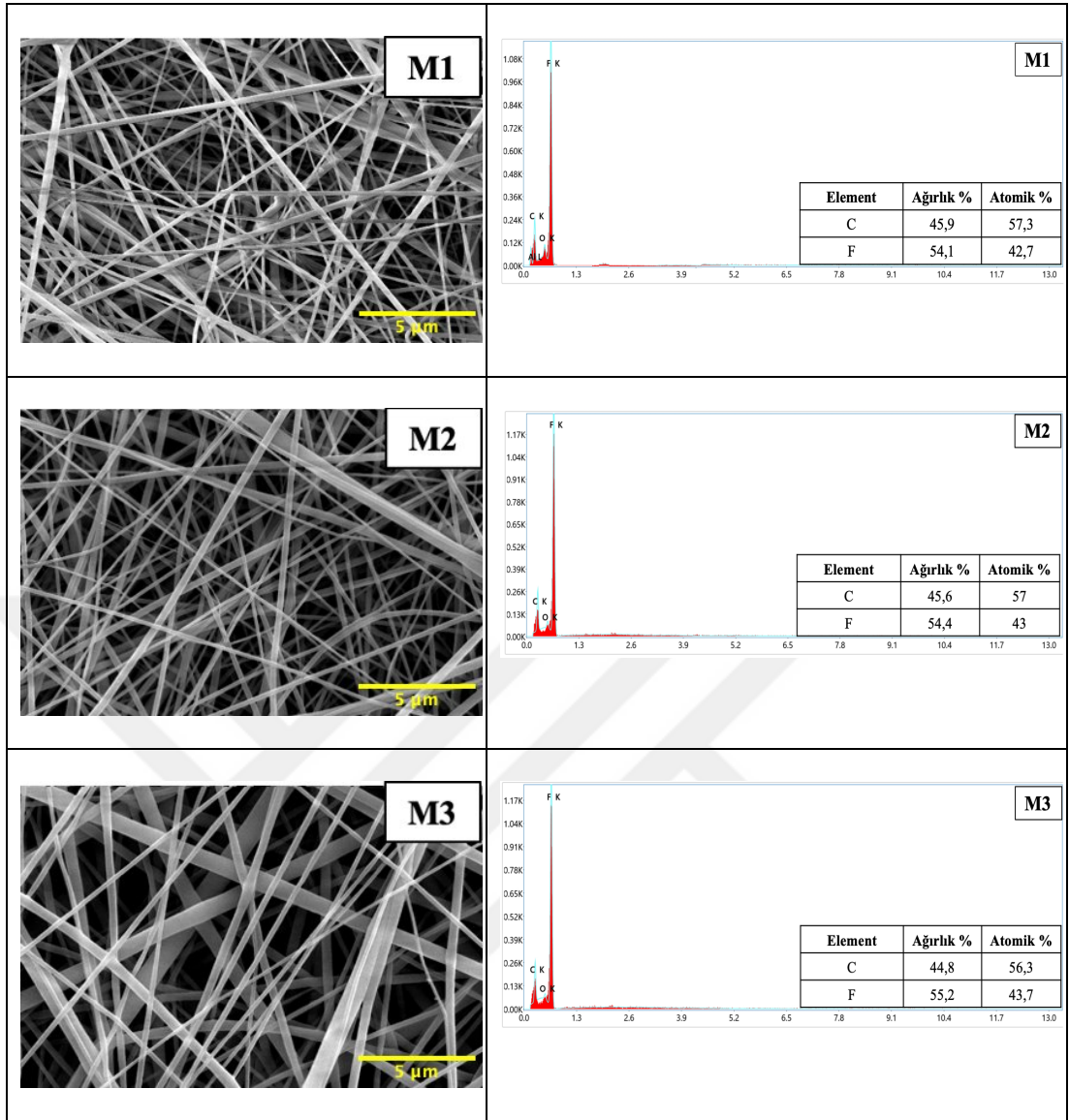
$$\varepsilon(\%) = \left(\frac{\frac{m_w - m_d}{\rho_{eth}}}{\frac{m_d}{\rho_{pol}} + \frac{m_w - m_d}{\rho_{eth}}} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

m_w ve m_d ıslak ve kuru membranın ağırlıkları, ρ_{eth} ve ρ_{pol} sırasıyla etanolün (0,789 g/cm³) ve PVDF-HFP'nin (1,77 g/cm³) yoğunluklarıdır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. PVDF-HFP Polimer Konsantrasyonunun Optimizasyonu

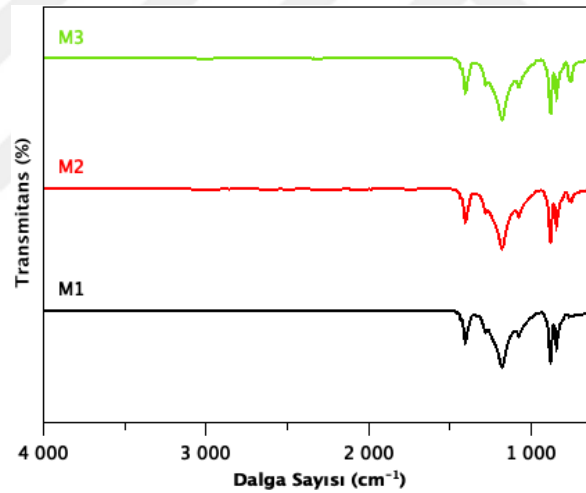
Farklı konsantrasyonlarda PVDF-HFP polimeri kullanılarak üretilen nanolif membranların yüzey morfolojileri ve elemental kompozisyonu **Şekil 4.1**'de sunulmuştur. SEM görselleri incelendiğinde, tüm membranlarda düzgün ve süreksizlik içermeyen nanolif yapılar elde edildiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, polimer konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak lif çapında belirgin bir kalınlaşma meydana gelmiştir. Özellikle ağ. %25 PVDF-HFP içeren membranda, elektroğirme işlemi sırasında çözelti viskozitenin artması sonucu daha kalın liflerin oluştuğu görülmektedir. Bu durum, yüksek polimer konsantrasyonlarında çözelti zincirlerinin daha yoğun olması nedeniyle jet stabilitesinin artmasına ve dolayısıyla daha kalın liflerin oluşmasına yol açmaktadır [Albiladi vd., 2023]. SEM ile birlikte yapılan EDS analizinde, tüm membran örneklerinde yalnızca C ve F elementlerine ait karakteristik sinyaller tespit edilmiştir. Bu sonuç, PVDF-HFP polimerinin ana yapısal bileşenlerini oluşturan C ve F atomlarının membran yüzeyinde yoğun şekilde bulunduğunu ve herhangi bir dış kontaminasyonun olmadığını göstermektedir. Ayrıca, flor elementinin tüm konsantrasyonlarda belirgin şekilde tespit edilmesi, polimer zincirlerindeki florlu grupların elektroğirme işlemi boyunca stabil kaldığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.1: Farklı PVDF-HFP konsantrasyonu ile üretilen membranların SEM görselleri ve SEM-EDS analizi.

Farklı konsantrasyonlarda PVDF-HFP polimeri kullanılarak üretilen nanolif membranların FTIR analizleri **Şekil 4.2**'de sunulmuştur. FTIR spektrumları incelendiğinde, tüm membran örneklerinin PVDF-HFP polimerine ait karakteristik sinyalleri taşıdığı görülmektedir. Bu bantlar, literatürler uyumlu olarak 1400, 1274, 1170, 1070, 873, 839 ve 762 cm^{-1} dalga sayılarında belirgin pikler şeklinde gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla CH_2 bükülme, CF_2 asimetrik ve simetrik gerilme, C–C ve C–F bağlarına ait karakteristik titreşimleri temsil etmektedir. 839 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} bölgelerinde gözlemlenen pikler CH_2 gruplarına ait salınım titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu titreşimlerin tüm membranlarda benzer şekilde gözlemlenmesi, CH_2 gruplarının yapısal bütünlüğünün polimer konsantrasyonundaki değişimden

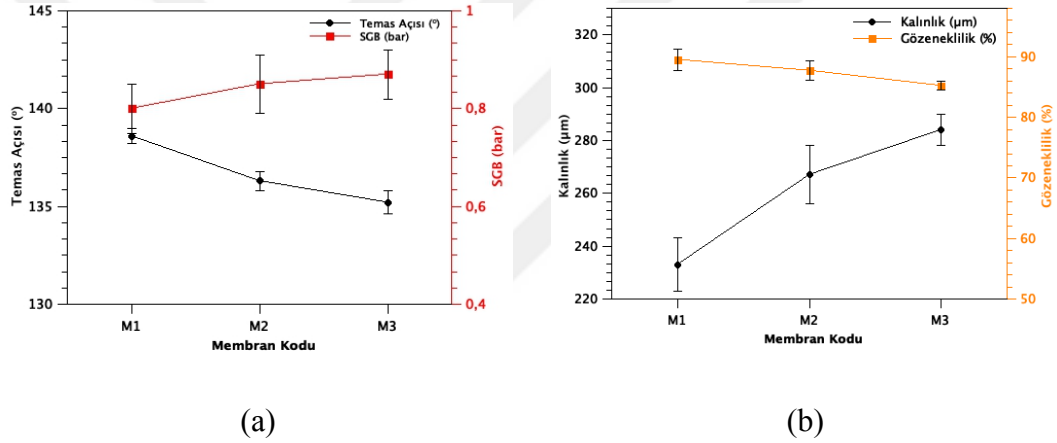
etkilenmediğini göstermektedir. Ek olarak, 1170 cm^{-1} 'deki pik CH_2 gruplarının salınım hareketine, 1274 cm^{-1} 'deki pik ise CF_2 gruplarının asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bantların FTIR spektrumunda düzenli şekilde yer alması, florlu grupların membran yapısında etkin biçimde korunduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, 1400 cm^{-1} civarında gözlemlenen titreşim bantları, CH_2 gruplarının deformasyonuna veya CF gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bölgedeki bantların tüm örneklerde benzer şekilde yer alması, PVDF-HFP polimerinin elektroegirme işlemi ve konsantrasyon değişimlerine rağmen kimyasal yapısını koruduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, farklı PVDF-HFP konsantrasyonlarıyla üretilen nanolif membranların FTIR spektrumları, polimerin karakteristik yapısal gruplarını koruduğunu ve her üç formülasyonda da amorf ve kristalin fazlara ait titreşimlerin başarıyla elde edildiğini göstermiştir [Wongchitphimon vd., 2011], [Kim vd., 2010].



Şekil 4.2: Farklı PVDF-HFP konsantrasyonu ile üretilen membranların FTIR analizi.

Farklı PVDF-HFP konsantrasyonlarında (ağ. %15-%20-%25 PVDF-HFP) üretilen nanolif membranların yüzey hidrofobikliği, SGB ve membran kalınlığına yönelik karakterizasyon çalışmalarına ait sonuçlar **Şekil 4.3**'de verilmiştir. Temas açısı ölçümleri sırasıyla $138,6 \pm 0,4^\circ$, $136,3 \pm 0,5^\circ$ ve $135,2 \pm 0,6^\circ$ 'dir (**Şekil 4.3(a)**). Elde edilen bu sonuçlar, polimer konsantrasyonu arttıkça temas açısında hafif bir azalma eğilimi olduğunu göstermektedir. Bu durum, literatürde de benzer şekilde açıklanmış olup, artan polimer konsantrasyonunun elektroegirme sürecinde çözeltinin reolojik özelliklerini etkileyerek boncuk oluşumunu azalttığı, dolayısıyla daha düzgün fiber

yapılarının elde edildiği bildirilmiştir. Daha düzgün yüzey morfolojisi, membran yüzeyindeki mikro pürüzlülüğü azaltmakta ve bu durum temas açısında küçük ölçekli düşüşlere yol açmaktadır. Diğer yandan, membranların SGB değerleri ağ. %15, ağ. %20 ve ağ. %25 PVDF-HFP nanolif membranlar için sırasıyla 0,80 bar, 0,85 bar ve 0,87 bar olarak ölçülmüştür. Bu bulgular, artan polimer konsantrasyonunun membran yapısında kalınlığı artırarak SGB'yi olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Literatürde bildirilen çalışmalarla da uyumlu olarak, polimer konsantrasyonundaki artış, fiberlerin daha sıkı örülmesine ve gözeneklerin küçülmesine neden olmakta; bu da membranın sıvı girişine karşı gösterdiği direnci artırmaktadır. Bununla birlikte, temas açısında ciddi bir değişim gözlenmediği için, hidrofobik yapı korunmaya devam etmektedir [Tijing vd., 2014], [Essalhi ve Khayet, 2014].



Şekil 4.3: Farklı PVDF-HFP konsantrasyonu ile üretilen membranların (a) temas açısı ve SGB analizi, (b) kalınlık ve gözeneklilik analizi.

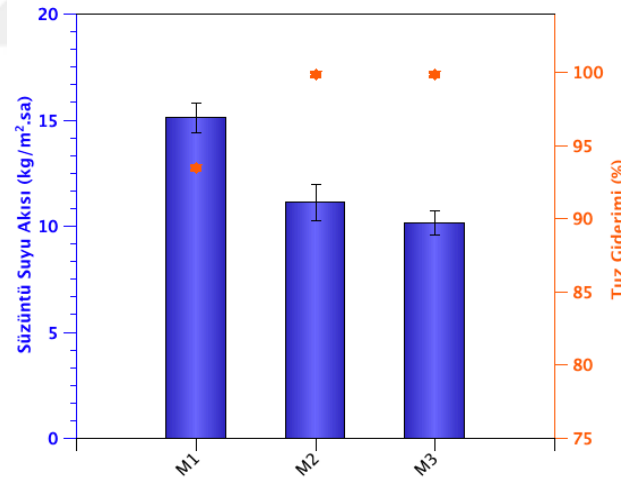
Membran kalınlığı ölçümleri, ağ. %15, ağ. %20 ve ağ. %25 PVDF-HFP nanolif membranlar için sırasıyla 233 ± 10 μm, 267 ± 11 μm ve 284 ± 6 μm olarak belirlenmiştir (**Şekil 4.3(b)**). Polimer çözeltisindeki PVDF-HFP konsantrasyonu arttıkça membran kalınlığının da arttığı görülmüştür. Bu artışın temel nedeni, elektroegirme sırasında artan viskoziteye bağlı olarak oluşan daha kalın fiber çaplarıdır. Çözeltideki polimer konsantrasyonunun artması, fiberlerin daha kalın şekilde oluşmasına neden olmakta; bu da birim yüzeye düşen fiber miktarını ve membran yapı yoğunluğunu artırarak genel kalınlık üzerinde belirgin bir etki oluşturmaktadır. Membran kalınlığı parametresi, MD uygulamalarında yalnızca fiziksel bir özellik olarak değil, aynı zamanda performansı doğrudan etkileyen bir faktör olarak değerlendirilmektedir.

Literatürde de belirtildiği üzere, daha kalın membranlar genellikle daha yüksek kütle transfer direncine sahip olmakta, bu da su buharı geçişini sınırlandırarak süzüntü akısında azalmaya yol açmaktadır. Buna karşılık daha ince membranlar, düşük kütle transfer direnci ve kısa buhar geçiş yolu sayesinde daha yüksek akı değerlerine ulaşabilirken, bu durum arayüzey sıcaklık farkının azalmasına ve termal verimliliğin düşmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle membran tasarımında kalınlık, hem akı hem de enerji verimliliği açısından optimize edilmesi gereken kritik bir parametredir [Essalhi ve Khayet, 2014].

Nanolif membranların gözeneklilik değerleri ise ağ. %15, ağ. %20 ve ağ. %25 PVDF-HFP nanolif membranlar için sırasıyla %89,5, %87,7 ve %85,2 olarak tespit edilmiştir. Polimer çözeltisindeki PVDF-HFP oranı arttıkça, membran gözenekliliğinde azalma eğilimi gözlenmiştir. Bu azalma, esas olarak artan polimer konsantrasyonunun çözeltinin viskozitesini artırması ve buna bağlı olarak elektroegirme sırasında daha kalın nanoliflerin oluşmasıyla açıklanmaktadır. Daha kalın nanolifler, membran yapısı içerisinde daha az boşluk bırakmakta; bu da birim hacim başına düşen boşluk oranını, dolayısıyla gözenekliliği azaltmaktadır. Literatürde de benzer şekilde ifade edildiği üzere, lif çapındaki artış yapının daha yoğun ve sıkı bir hale gelmesine yol açmakta ve bu durum membran içerisindeki boşluk hacmini sınırlamaktadır. Gözenekliliğin azalması, membranın su buharı iletim kapasitesi üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Nitekim, daha düşük gözenekli membranlarda buharın geçişi daha sınırlı olmakta; bu da MD uygulamalarında daha düşük süzüntü suyu akısı ile sonuçlanabilmektedir. Buna karşılık, daha ince liflerle oluşturulmuş daha gözenekli yapılar, buhar transferi için daha uygun ortam sağlamak ve akı performansını artırabilmektedir [Armand vd., 2017].

Farklı PVDF-HFP konsantrasyonlarında (ağ. %15-%20-%25 PVDF-HFP) üretilen nanolif membranların MD performanslarının değerlendirilmesi amacıyla, HBMD sistemi kullanılarak ağ. %3,5 NaCl çözeltisiyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde toplam süre 180 dk olacak şekilde süzüntü suyu akısı düzenli aralıklarla izlenmiş ve iletkenlik ölçümleri yapılarak tuz giderimi değerlendirilmiştir. Farklı polimer konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerle üretilen nanolif membranlara ait süzüntü suyu akısı ve tuz giderimi performansları **Şekil 4.4**'te sunulmuştur. Buna göre, %15 PVDF-HFP içeren nanolif membran $15,1 \pm 0,7$ kg/m².sa süzüntü suyu akısı ve %93,5 tuz giderimi sağlarken; %20 ve %25 PVDF-HFP içeren membranlar sırasıyla

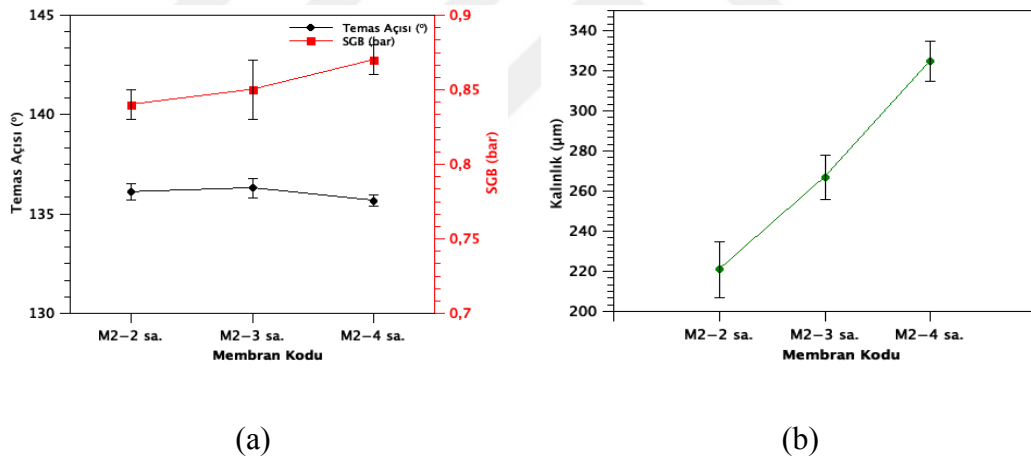
11,1 kg/m².sa ve 10,1 kg/m².sa akı değerleriyle %99,9 oranında tuz giderimi gerçekleştirmiştir. Bu sonuçlar, literatürde benzer şekilde bildirilen eğilimlerle uyumlu olarak, PVDF-HFP konsantrasyonundaki artışın membranların yüzey yoğunluğu özelliklerini artırdığını göstermektedir. PVDF-HFP içeriği arttıkça su buharının membran gözeneklerinden geçişi zorlaşmakta ve sonuç olarak su akısı düşmektedir. Aynı zamanda, daha yoğun polimer yapısı sayesinde iyon geçişi engellenmekte ve tuz tutma kapasitesi artmaktadır [Albiladi vd., 2023]. %15 PVDF-HFP içeren nanolif membranın kalınlığının oldukça düşük olması nedeniyle düşük tuz giderim veriminin bundan kaynaklandığı düşünülmüştür. %15 PVDF-HFP içeren membran, daha yüksek poroziteye sahip olması nedeniyle en yüksek akı değerini sağlamış; ancak düşük kalınlık sebebiyle yeterli hidrofobik bariyer oluşturamadığından tuz giderim oranı %93,5’de kalmıştır. Buna karşılık, %25 PVDF-HFP oranına sahip membran ise biraz daha düşük gözenekliliği nedeniyle daha sınırlı bir akı performansı sergilemiş fakat oldukça yüksek tuz giderimi göstermiştir. Bu iki uç değer arasında denge sağlayan %20 PVDF-HFP membranı ise 11,1 kg/m².sa akı ile birlikte %99,9 tuz giderimi sunarak optimum PVDF-HFP polimer konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4: Farklı PVDF-HFP konsantrasyonu ile üretilen membranların HBMD filtrasyon performansı üzerindeki etkisi.

Farklı elektroegirme sürelerinde üretilen optimum PVDF-HFP konsantrasyonuna sahip nanolif membranların (M2) yüzey hidrofobisitesi, SGB değerleri ve membran kalınlığına yönelik karakterizasyon çalışmalarına ait sonuçlar **Şekil 4.5**’de verilmiştir. Elektroegirme süreleri 2, 3 ve 4 sa olacak şekilde ayarlanarak üretilen membranların

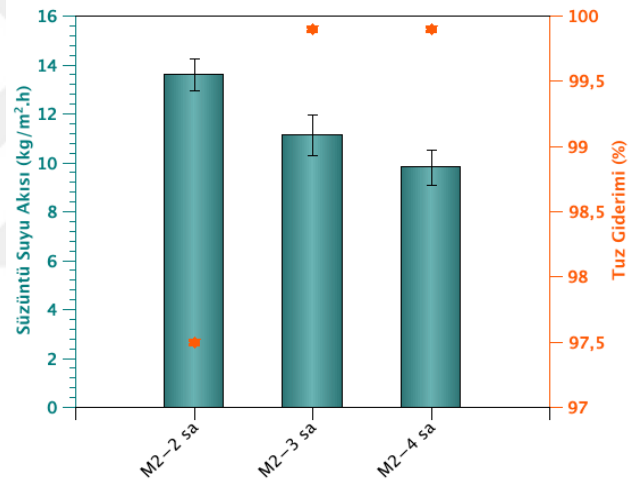
temas açıları sırasıyla $136,1 \pm 0,4^\circ$, $136,3 \pm 0,5^\circ$ ve $135,6 \pm 0,3^\circ$ 'tür (**Şekil 4.5(a)**). Bu değerler, tüm membranların yüksek düzeyde hidrofobik özellik sergilediğini göstermektedir. Süreye bağlı olarak temas açısında önemli bir değişim gözlenmemiş olup, nanolif yapısının hidrofobikliği üzerinde elektroğirme süresinin sınırlı bir etkisi olduğu tespit edilmiştir [Essalhi ve Khayet, 2013]. Membran kalınlığı ölçümleri ise sırasıyla $221 \pm 14 \mu\text{m}$ (2 sa), $267 \pm 11 \mu\text{m}$ (3 sa) ve $325 \pm 10 \mu\text{m}$ (4 sa) olarak ölçülmüştür (**Şekil 4.5(b)**). Elektroğirme süresinin uzamasıyla birlikte membran kalınlığının arttığı gözlemlenmiş, bu da daha uzun süreli üretim ile daha fazla nanolif birikimi sağlandığını göstermiştir. SGB değerleri incelendiğinde, elektroğirme süresiyle birlikte membran kalınlığının artmasıyla hafif bir artış eğilimi gözlemlenmiştir: 2 sa için 0,84 bar, 3 sa için 0,85 bar ve 4 sa için 0,87 bar. Bu durum, artan elektroğirme süresiyle birlikte membran matrisinin daha yoğun bir yapıya sahip olmasından, lifler arası boşluk boyutunun değişmesinden ve bu nedenle sıvı geçişine karşı daha dirençli hale gelmesinden kaynaklanmaktadır [Essalhi ve Khayet, 2013].



Şekil 4.5: Farklı elektroğirme sürelerinde üretilen PVDF-HFP nanolif membranların (a) temas açısı ve SGB analizi, (b) kalınlık analizi.

Farklı elektroğirme çalışma sürelerinde üretilen optimum PVDF-HFP konsantrasyonuna sahip nanolif membranların (M2) sentetik tuzlu su filtrasyonuna ait süzüntü suyu akısı ve tuz giderimi performansları **Şekil 4.6**'da verilmiştir. Farklı elektroğirme çalışma sürelerinde üretilen nanolif membranların süzüntü suyu akı değerleri, elektroğirme süresi ile ters orantılı bir şekilde kısmen azalmıştır. Membran kalınlığının artması, buhar difüzyon yolunun uzamasına ve dolayısıyla kütle transfer direncinin artmasına sebep olmuş, bu durum akı değerlerinde bir miktar düşüşe neden

olmuştur. Buna karşın, elektroegirme çalışma süresi 2 saatten 3 saate çıkartıldığında tuz giderim verimi değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Buna göre, 2 sa elektroegirme süresiyle üretilen nanolif membran (M2-2 sa) için 13,6 kg/m².sa süzöntü suyu akısı ve %97,5 tuz giderim verimine ulaşılırken; 3 sa çalışma süresinde üretilen nanolif membran (M2-3 sa) ve 4 saat çalışma süresinde üretilen nanolif membranlar (M2-4 sa) için sırasıyla 11,1 kg/m².sa ve 9,8 kg/m².sa akı değerleriyle %99,9 oranında tuz giderimi sağlanmıştır. Membran kalınlığındaki artış, daha sıkı fiber yapısının oluşumu ve kısmen yüksek SGB değerleri, su buharı dışında iyonların membrandan geçişini etkin bir şekilde engellemiş ve tuz giderim verimini artırmıştır [Al-Obaidani vd., 2008], [Martinez ve Rodriguez-Maroto, 2008]. Bu nedenle, süzöntü suyu akısı ve tuz giderim verimi göz önünde bulundurularak optimum elektroegirme çalışma süresi 3 saat olarak seçilmiştir.

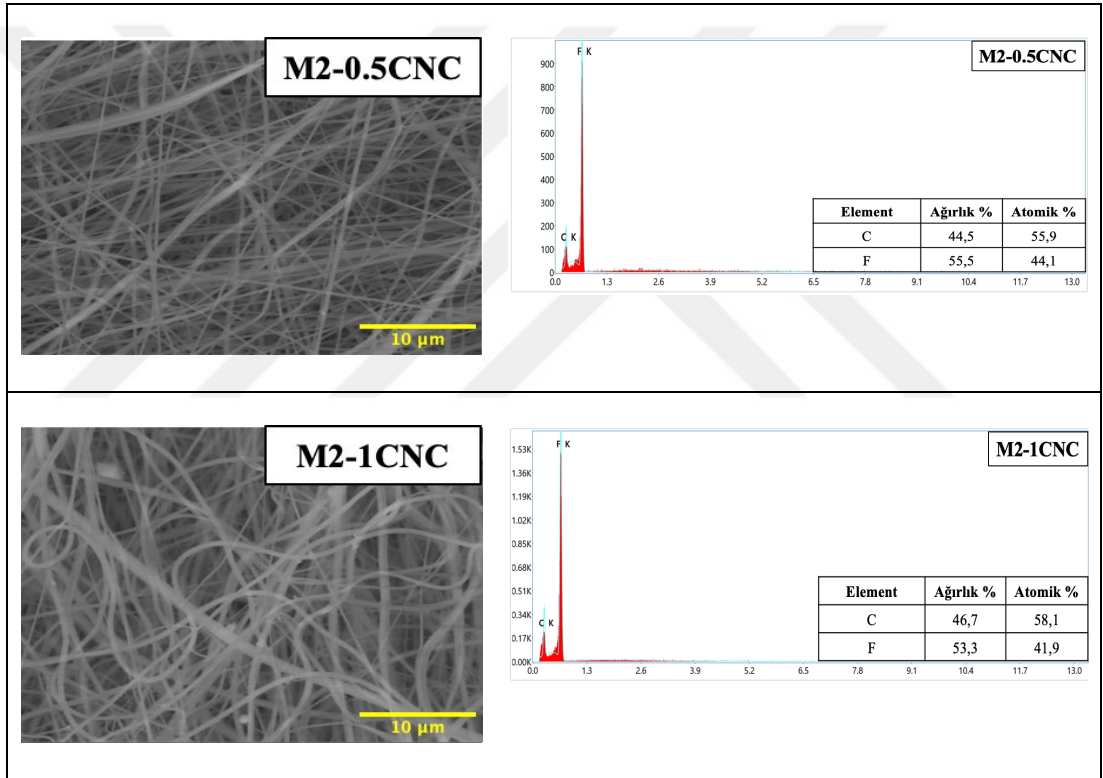


Şekil 4.6: Farklı elektroegirme çalışma sürelerinin HBMD filtrasyon performansı üzerindeki etkisi.

4.2. CNC Katkılı Nanolif Membran Üretiminin Optimizasyonu

CNC katkıli PVDF-HFP membranlara ait yüzey morfoloji görüntüleri ve elemental kompozisyonu Şekil 4.7’de verilmiştir. SEM analizleri, CNC ilavesiyle birlikte lif çaplarında bir miktar artış meydana geldiğini ve yapıların giderek daha homojensiz hale geldiğini göstermektedir. M2 membranında nispeten daha düzgün ve homojen bir lif yapısı gözlemlenirken, CNC oranının artmasıyla (özellikle M2-1CNC numunesinde) lif kalınlıklarında düzensizliklerin ve çap varyasyonlarının arttığı

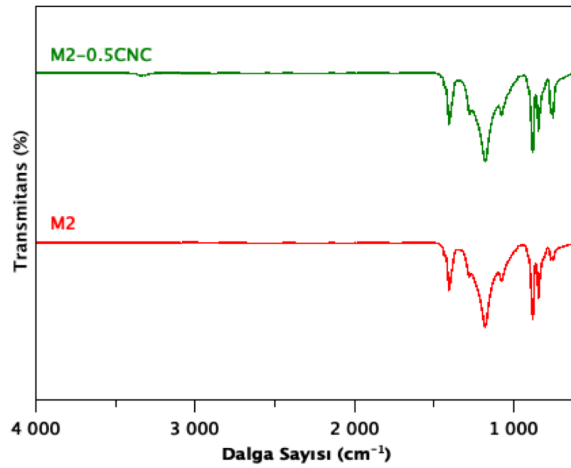
görülmektedir. Bu durum, CNC katkısının elektroegirme çözeltisinin reolojik özelliklerini değiştirmesiyle açıklanabilir. CNC ilavesi çözeltinin viskozitesini ve elektriksel iletkenliğini artırmakta; bu da elektroegirme sürecinde lif oluşumunu doğrudan etkilemektedir. Özellikle yüksek viskoziteli çözeltiler, elektriksel alan altında daha az gerilebilir yapıdadır ve bu durum liflerin incelmelerini zorlaştırarak daha kalın lif oluşumuna neden olabilmektedir. Ayrıca, artan iletkenlik nedeniyle jet istikrarı bozulmakta ve bu da lif kalınlıklarında düzensizliklere yol açmaktadır. SEM ile birlikte gerçekleştirilen EDS analizinde ise tüm membran örneklerinde yalnızca C ve F elementleri tespit edilmiştir. C ve F elementlerinin gözlemlenmesi, PVDF-HFP matrisinin kimyasal yapısının korunduğunu göstermektedir [Wang vd., 2019].



Şekil 4.7: Farklı CNC konsantrasyonlarında üretilen PVDF-HFP nanolif membranların SEM görselleri ve SEM-EDS analizi.

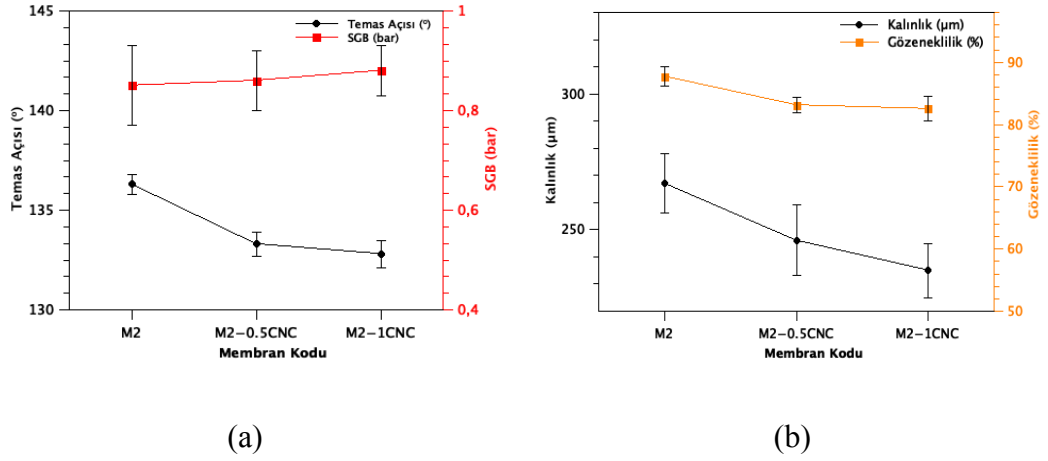
Optimum PVDF-HFP membranına (M2) ve ağ. %0,5 CNC katkılı PVDF-HFP membranına (M2-0.5CNC) ait FTIR analizi **Şekil 4.8**'de verilmiştir. Her iki FTIR spektrumunda da PVDF-HFP esaslı membranlara özgü karakteristik pikler belirgin şekilde gözlemlenmektedir. Literatürle uyumlu olarak, 1400 cm^{-1} (CH_2 bükülme), 1274 cm^{-1} (CF_2 asimetrik ve simetrik gerilme), 1170 cm^{-1} (C-C), 1070 cm^{-1} (C-F gerilme), 839 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} (CH_2 salınım titreşimleri) dalga sayılarında pikler

tespit edilmiştir. Bu durum, polimer zincir yapısının her iki numunede de korunduğunu ve PVDF-HFP matrisinin kimyasal bütünlüğünün CNC katkısıyla bozulmadığını göstermektedir. Özellikle 839 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} bölgelerindeki titreşimlerin hem M2 hem de M2-0.5CNC örneklerinde benzer şiddette bulunması, CH_2 gruplarının yapısal stabilitesinin CNC konsantrasyonundaki artıştan etkilenmediğini göstermektedir. Diğer yandan, M2-0.5CNC numunesine ait spektrumda 3340 cm^{-1} dalga sayısında zayıf şiddette bant gözlemlenmiştir. Bu bant, CNC'e ait O-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Ancak bu bölgelerdeki sinyallerin zayıf olması, CNC katkı oranının düşük tutulması ve katkının doğrudan yüzey modifikasyonu şeklinde değil, çözelti fazında homojen olarak dağılmış biçimde uygulanmasından kaynaklanmaktadır [Wang vd., 2024]. Sonuç olarak, FTIR analizi CNC ilavesinin PVDF-HFP esaslı membranın temel kimyasal yapısını belirgin şekilde değiştirmediğini; ancak CNC'ye özgü karakteristik bantın zayıf da olsa spektrumda izlenebilir olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.8: CNC katkılı PVDF-HFP membranına ait FTIR analizi.

Optimum PVDF-HFP membranına (M2), ağı. %0,5 CNC (M2-0.5CNC) ve ağı. %1 CNC (M2-1CNC) katkılı PVDF-HFP membranlara ait temas açısı, SGB ve kalınlık değerleri **Şekil 4.9**'da verilmiştir.

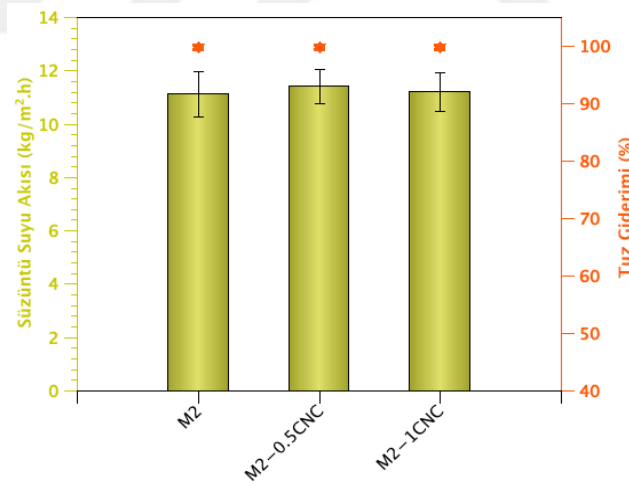


Şekil 4.9: Farklı CNC konsantrasyonlarında üretilen PVDF-HFP nanolif membranların (a) temas açısı ve SGB analizi, (b) kalınlık ve gözeneklilik analizi.

Şekil 4.9(a) incelendiğinde CNC ilavesi ile birlikte temas açısında bir miktar azalma gözlemlenmiştir; M2 membranında $136,3 \pm 0,5^\circ$ olan temas açısı, M2-0.5CNC ve M2-1CNC membranlarında sırasıyla $133,3 \pm 0,6^\circ$ ve $132,8 \pm 0,7^\circ$ değerlerine düşmüştür. Bu azalma, CNC'nin yüzeyde hidroksil grupları ile hidrofilik karakter göstermesine bağlanmakta olup CNC konsantrasyonunda dolayı bu azalma sınırlı miktarda gözlenmiştir. Bununla birlikte, SGB değerlerinde belirgin olmasa da bir artış eğilimi gözlenmiştir ve bu durum CNC ilavesinin ortalama gözenek çapını daraltarak ıslanma direncini artırmasıyla ilişkilendirilmiştir. Cantor-Laplace denklemine göre, SGB maksimum gözenek çapı, temas açısı ve yüzey gerilimine bağlı olduğundan; CNC katkısının gözenek boyutunu daraltması, gözenek yapısının deformasyona karşı daha dirençli hale gelmesini sağlamış ve böylece SGB değerlerinde ufak da olsa bir iyileşmeye yol açmıştır. Ayrıca, CNC ilavesi ile membran kalınlığında bir miktar azalma meydana gelmiş; M2 membranında $267 \pm 11 \mu\text{m}$ olan kalınlık, M2-0.5CNC ve M2-1CNC membranlarında sırasıyla $246 \pm 13 \mu\text{m}$ ve $235 \pm 10 \mu\text{m}$ seviyelerine düşmüştür (**Şekil 4.9(b)**). Bu durum, CNC'nin elektroğirme çözeltisinin viskozite ve çekim davranışlarını etkilemesiyle açıklanabilir [Lalia vd., 2014]. Optimum PVDF-HFP membran (M2) ile karşılaştırıldığında, ağırlık %0,5 ve %1 oranlarında CNC katkısı içeren nanolif membranların gözeneklilik değerlerinde hafif bir azalma gözlemlenmiştir. M2 membranında gözeneklilik değeri %87,7 iken, M2-0.5CNC ve M2-1CNC membranlarında bu değer sırasıyla %83,1 ve %82,5 olarak tespit edilmiştir. CNC gibi nano-boyutta partiküllerin elektroğirme çözeltisine dahil

edilmesi, çözeltinin reolojik özelliklerini ve jet dinamiklerini değiştirerek lif çapının artmasına ve/veya lif morfolojisinin değişmesine yol açabilmektedir. Lif yapısındaki bu değişim, birim hacimdeki boşluk oranını azaltabilmekte ve dolayısıyla gözeneklilikte düşüşe neden olabilmektedir [Lalia vd., 2014]. Sonuç olarak, CNC katkısının temas açısında küçük bir azalmaya neden olmasına rağmen, SGB değerinde bir miktar iyileşme sağlayarak ıslanma riskini azaltmış ve membran kalınlığını bir miktar düşürerek buhar geçirgenliğinde iyileştirme sağlamıştır.

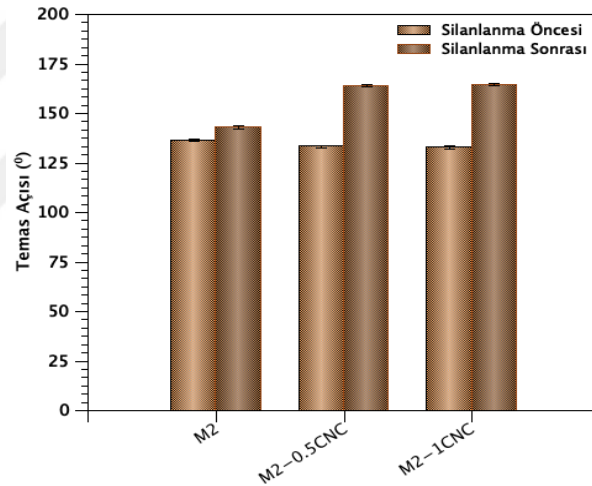
Farklı CNC konsantrasyonları ilave edilerek üretilen membranlarda sentetik tuzlu su filtrasyonuna ait süzüntü suyu akısı ve tuz giderimi performansları **Şekil 4.10**'da verilmiştir. Süzüntü suyu akı değerleri sırasıyla M2, M2-0.5CNC ve M2-1CNC membranları için 11,1 kg/m².sa, 11,4 kg/m².sa ve 11,2 kg/m².sa olarak ölçülmüştür. CNC ilavesi ile akı değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmemekle birlikte, membran hafifçe bir iyileşme göstermiştir. Bu durum, daha düşük membran kalınlığının (yaklaşık 20–35 µm azalma) buhar difüzyon yolunu kısaltarak geçirgenliği olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. Tüm membranların tuz giderim verimi %99,9'un üzerindedir.



Şekil 4.10: Farklı CNC konsantrasyonlarının HBMD filtrasyon performansı üzerindeki etkisi.

CNC katkılı ve katkısız olarak hazırlanan nanolif PVDF-HFP membranlar, yüzey hidrofobisitelevlerinin artırılması amacıyla OTS ile yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. Silanlama işlemi 2 saat süreyle gerçekleştirilmiş ve temas açısı ölçümleri ile yüzey değişimi değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ağ. %0,5 ve %1 oranında CNC içeren membranlarda temas açısı, silanlama işleminden sonra sırasıyla

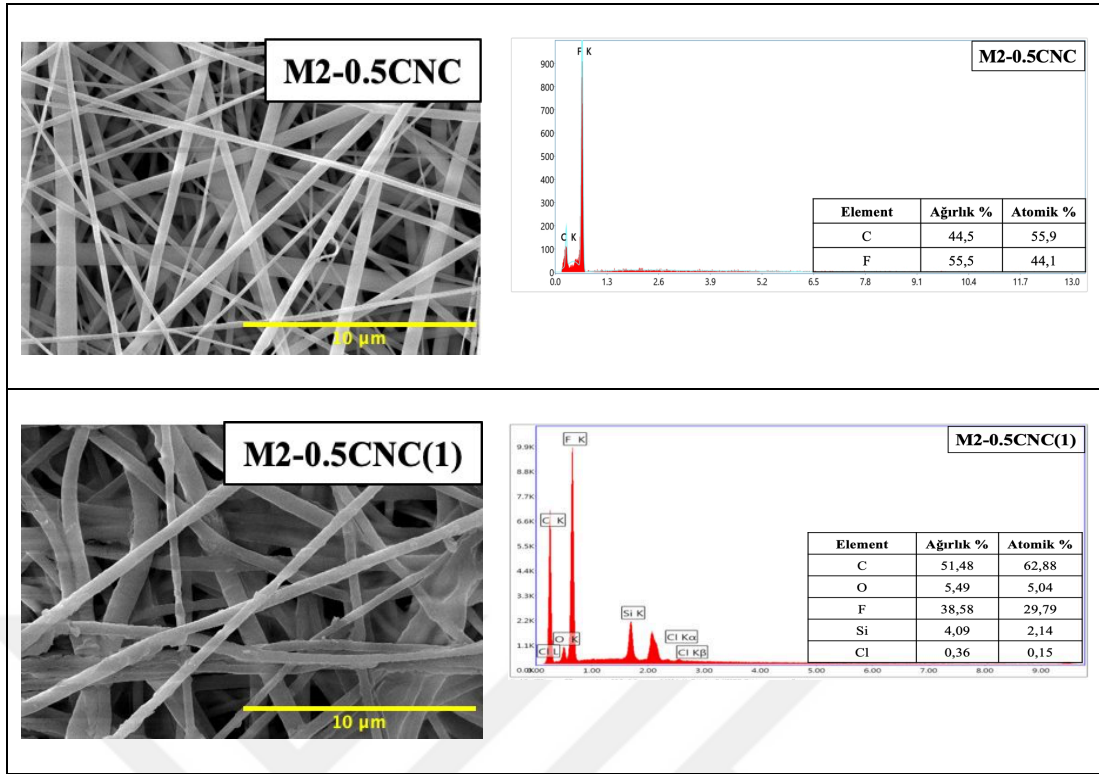
yaklaşık $164 \pm 0,7^\circ$ (M2-0.5CNC-OTS) ve $164,4 \pm 0,5^\circ$ (M2-1CNC-OTS) olarak ölçülmüş olup bu değerler, silanlama sonrası yüzeyin süperhidrofobik karakter kazandığını göstermektedir (**Şekil 4.11**). Öte yandan, CNC içermeyen ham PVDF membran silanlandığında (M2-OTS) temas açısı yalnızca $143,2 \pm 0,8^\circ$ 'ye kadar yükselmiştir. Bu bulgular, CNC katkısının yüzeyde daha fazla hidroksil fonksiyonel grubunun bulunmasına neden olarak silan reaktivitesini artırdığını ve böylece daha etkili bir yüzey modifikasyonu sağladığını ortaya koymaktadır [Tan vd., 2021]. Ayrıca, CNC katkısının silan ajanının yüzeye daha homojen bağlanmasını kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Silanlama sonrası hem yüksek temas açısı hem de önceki karakterizasyon verileri (akış, SGB, kalınlık) birlikte değerlendirildiğinde, ağ. %0,5 CNC konsantrasyonu optimum değer olarak belirlenmiştir. Bu kompozisyon, hem yüksek süperhidrofobik karakter hem de yapısal stabilite ve yüksek performans kriterlerini dengeli bir şekilde sağlamıştır.



Şekil 4.11: Farklı CNC konsantrasyonlarında silanlanan nanolif membranların temas açısı analizi.

4.3. CNC Katkılı Nanolif Membranların OTS ile Yüzey Modifikasyonunun Optimizasyonu

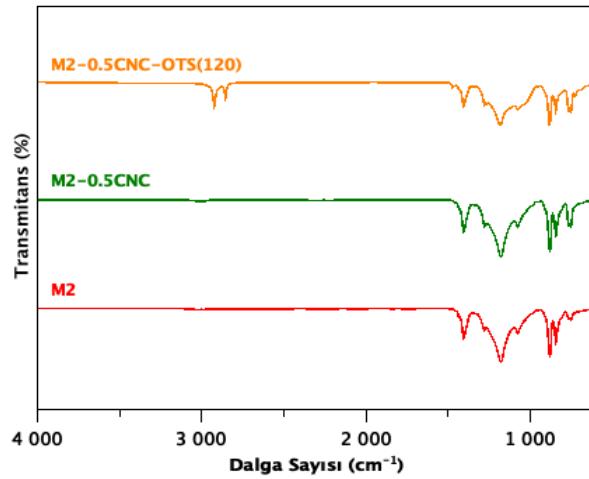
Ağ. %0,5 CNC katkılı PVDF-HFP membranına (M2-0.5CNC) ve OTS ile silanlama süresi 1 dk olarak ayarlanan yüzey modifikasyonlu membrana (M2-0.5CNC(1)) ait yüzey morfoloji görüntüleri ve elemental kompozisyonu **Şekil 4.12**'de verilmiştir.



Şekil 4.12: OTS ile modifiye edilmiş CNC katkılı PVDF-HFP membrana ait SEM görseli ve SEM-EDS analizi.

Optimum PVDF-HFP membranına (M2), optimum CNC katkılı PVDF-HFP membranına (M2-0.5CNC) ve OTS ile silanlama süresi 120 dk olarak ayarlanan yüzey modifikasyonlu membrana (M2-0.5CNC(120)) ait FTIR analizi **Şekil 4.13**'de verilmiştir. Silan modifikasyonu uygulanan M2-0.5CNC(120) membranında belirgin değişiklikler gözlemlenmiştir. Özellikle 2917 cm^{-1} ve 2849 cm^{-1} dalga sayılarında yeni piklerin ortaya çıkması, uzun alkil zincirine sahip OTS molekülünün membran yüzeyine başarıyla bağlandığını göstermektedir. Bu pikler, sırasıyla CH_2 asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup, OTS'nin FTIR spektrumuna karakteristik katkılarıdır [Celik vd., 2020], [Tan vd., 2021]. Ayrıca $1020\text{--}1095\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pik, Si-O-Si siloksan bağlarına işaret etmektedir ve bu durum silan ajanının yüzeye bağlandığını doğrulamaktadır. Literatürde benzer şekilde, silan modifikasyonu sonrası bu tür spektral değişimlerin, silan ajanlarının kendi aralarında siloksan bağları ile çapraz bağlanarak yüzeyde polimerik bir tabaka oluşturmaya bağlandığı belirtilmektedir [Tan vd., 2021]. Bu gözlemler sonucunda, yapılan yüzey işleme prosedürünün başarılı olduğu tespit edilmiştir.

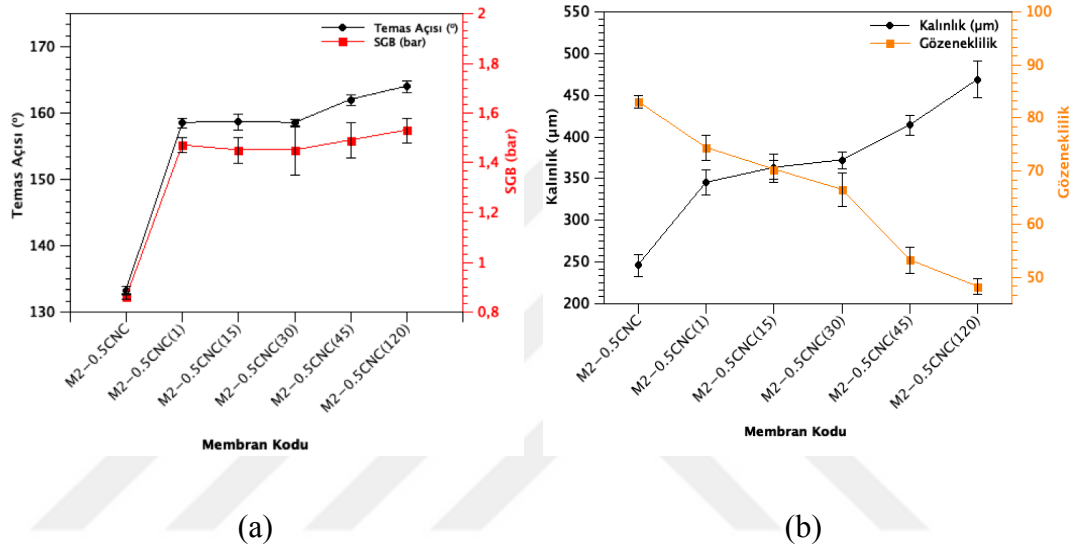
OTS ile modifiye edilmeyen M2–0.5CNC membranı, elektroegirme ile elde edilen tipik PVDF nanolif morfolojisine sahip olup, düzgün ve hatasız liflerden oluşmaktadır. Ancak OTS modifikasyonu sonrası, lif yüzeylerinde ince partikül benzeri yapılar gözlemlenmiş ve bu yapılar, liflerin üzerinde birbirine geçmiş nano boyutta düzensiz bir tabaka oluşturarak lotus yaprağı benzeri mikro-nano katmanlı bir morfoloji meydana getirmiştir. Bu değişim, literatürde de belirtildiği üzere, OTS'nin hidrolize olarak yüzeye tutunması ve uzun alkil zincirlerinin yüzeyde organize şekilde dizilmesiyle ilişkilidir. 1 dk kısa modifikasyon süresi, tam kaplama sağlamasa da yüzeyde düşük yüzey enerjili hidrofobik bölgelerin oluşmasına neden olmuş; bu durum, lifler arası boşluklarda kısmi daralma ve yüzey pürüzlülüğünde artışa yol açmıştır. OTS uygulanmadan önce elde edilen M2–0.5CNC membranının EDS spektrumunda yalnızca C ve F elementleri tespit edilmiştir. OTS ile modifikasyonun ardından yapılan EDS analizinde ise C ve F elementlerine ek olarak Si ve Cl elementlerinin de spektrumda yer aldığı görülmüştür. Bu bulgular, OTS'nin M2–0.5CNC membran yüzeyine başarılı bir şekilde tutunduğunu ve silan yapısının temel bileşenlerinin (Si ve Cl) membran yüzeyinde mevcut olduğunu teyit etmektedir. OTS modifikasyonunun ardından membran yüzeyinde tespit edilen Si ve O elementleri, yüzeyde OTS'ye bağlı siloksan yapılarının oluştuğunu işaret etmektedir. Bu siloksan zincirleri, PVDF membran yüzeyine fiziksel adsorpsiyon ve Van der Waals etkileşimleriyle tutunmuş; bu durum, membranın hidrofobik karakterini önemli ölçüde artırmıştır [Li vd., 2025].



Şekil 4.13: OTS ile modifiye edilmiş CNC katkılı PVDF-HFP membranına ait FTIR analizi.

Optimum CNC katkılı membran (M2–0.5CNC) ve farklı sürelerle OTS kullanılarak yüzey modifikasyonu uygulanmış CNC katkılı membranlara (M2–0.5CNC–OTS(1), (15), (30), (45), (120)) ait temas açısı, SGB, kalınlık ve gözeneklilik analiz sonuçları **Şekil 4.14**'de verilmiştir. OTS ile modifiye edilmeyen M2–0.5CNC membranının temas açısı yaklaşık $133,3 \pm 0,6^\circ$ iken, yalnızca 1 dk OTS modifikasyonunun ardından temas açısında keskin bir artış gözlenmiş ve temas açısı değeri $158,5 \pm 0,7^\circ$ 'ye ulaşmıştır. Modifikasyon süresi uzadıkça temas açısı $158\text{--}164^\circ$ aralığında kalmış ve 120 dk işlem süresinde $164 \pm 0,7^\circ$ 'ye ulaşmıştır. Bu artış, OTS'nin uzun alkil zincirlerinin PVDF-CNC membran yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal bağlarla tutunmasıyla oluşan düşük yüzey enerjili, hidrofobik bir katmanın varlığını doğrulamıştır [Li vd., 2025]. Benzer şekilde, SGB değerlerinde de belirgin bir iyileşme gözlenmiştir. M2–0.5CNC membranının SGB değeri yaklaşık 0,86 bar iken, 1 dk OTS modifikasyonu sonrası bu değer 1,4 bar seviyesine yükselmiştir. 30–120 dk aralığında ise SGB yaklaşık 1,4–1,55 bar civarına ulaşmıştır. Bu durum, literatürde de belirtildiği gibi, modifikasyon süresi uzadıkça OTS moleküllerinin yüzeye daha yoğun ve düzenli bir şekilde tutunarak daha kalın ve bütünleşmiş bir hidrofobik tabaka oluşturduğunu göstermektedir [Liao vd., 2014]. Bu yoğun silan tabakası hem yüzey enerjisini düşürmekte hem de gözenek çaplarını küçülterek sıvının membrana nüfuz etmesini zorlaştırmaktadır. Benzer şekilde, Liao vd. (2014) çalışmalarında bildirildiği üzere, modifiye edilmiş bir PVDF membranı, $156,3^\circ$ temas açısı ve 1,75 bar SGB değeri ile mükemmel su iticilik ve ıslanma direnci göstermiştir [Liao vd., 2014]. Modifikasyon

süresi ile membran kalınlığı arasında pozitif bir korelasyon gözlemlenmiştir. M2–0.5CNC membranının kalınlığı yaklaşık $246 \pm 13 \mu\text{m}$ iken, modifikasyon süresi arttıkça bu değer artarak 120 dk işlem sonunda $469 \pm 22 \mu\text{m}$ 'ye ulaşmıştır. Bu artış, silan modifikasyonu sırasında yüzeyde biriken OTS katmanlarının membran kalınlığını arttırdığını göstermiştir. OTS'nin yüzeye adsorpsiyonu ve zamanla yoğunlaşarak çapraz bağlı siloksan ağları oluşturması hem kalınlığı artırmakta hem de membran gözeneklerini kısmen tıkararak SGB değerini artırmaktadır.

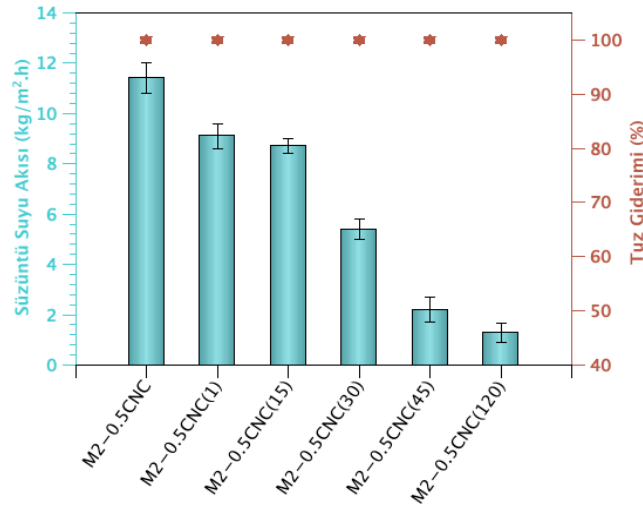


Şekil 4.14: Farklı OTS ile modifikasyon sürelerinde üretilen CNC katkılı PVDF-HFP nanolif membranların (a) temas açısı ve SGB analizi, (b) kalınlık ve gözeneklilik analizi.

CNC katkılı PVDF-HFP membranlara farklı sürelerde uygulanan silan modifikasyonunun gözeneklilik üzerine etkisi **Şekil 4.14(b)**'de sunulmaktadır. OTS ile modifiye edilmeyen M2–0.5CNC membranı %83,1 oranında gözeneklilik göstermekte iken, bu değer 1 dk modifikasyon süresi sonunda %74,4'e düşmüş ve süre uzadıkça bu azalma eğilimi devam ederek 120 dk işlemde %48,2'ye kadar gerilemiştir. Bu sonuçlar, silan modifikasyon süresinin artmasına bağlı olarak membran gözenekliliğinde belirgin bir düşüş yaşandığını göstermektedir. Bu düşüş, OTS moleküllerinin PVDF-HFP lifleri üzerinde uzun hidrofobik alkil zincirlerini daha düzenli ve yoğun şekilde hizalanması, lifler arası boşlukları zamanla daralması ve gözenek açıklıklarının kısmen tıkanması ile açıklanmaktadır. Böylece hem yüzeydeki serbest hacmi azaltmakta hem de gözenek çaplarında daralma meydana gelmektedir [Li vd., 2025]. Sonuç olarak, yapılan silan modifikasyonunun hem membran temas

açısını hem de SGB'ni olumlu yönde etkilediği ve gözeneklilikte kademeli bir azalmaya yol açtığı görülmüştür.

Farklı OTS ile modifikasyon sürelerinde üretilen ağ. %0,5 CNC katkılı PVDF-HFP nanolif membranların sentetik tuzlu su filtrasyonuna ait süzüntü suyu akısı ve tuz giderimi performansları **Şekil 4.15**'te verilmiştir. En yüksek süzüntü suyu akısı, yaklaşık 11,4 kg/m².sa ile M2-0.5CNC membranında gözlenmiştir. Bu yüksek değer, CNC katkısının membran yapısında oluşturduğu daha düşük membran kalınlığına sebep olmasından ve bundan dolayı, buhar difüzyon yolunu kısaltmasından kaynaklanmıştır. Ancak, OTS ile yapılan yüzey modifikasyonunun süresi arttıkça süzüntü akısında kademeli bir azalma meydana gelmiştir. 1 dk silanlama sonucunda M2-0.5CNC(1) membranında akı 9,1 kg/m².sa iken, bu değer 120 dk silanlama sonucunda 1,2 kg/m².sa seviyesine kadar düşmüştür. Bu düşüş, literatürde de belirtildiği üzere, silan modifikasyonunun membran gözenekliliğinde ve gözenek boyutunda azalmaya ve membran kalınlığında artışa yol açmasından kaynaklanmaktadır. M2-0.5CNC membrana uygulanan silan modifikasyonu, yüzeyde daha yoğun ve kompakt bir yapı oluşturarak buhar geçirgenliğinin bir miktar sınırlandırılmasına sebep olmuştur. Örneğin, benzer şekilde yapılan bir çalışmada, PVDF-HFP membrana uygulanan silan modifikasyonu sonrasında süzüntü suyu akısında bir düşüş gözlenmiş ve bu düşüşün sebebinin membran yapısındaki gözenek daralmasına bağlandığı bildirilmiştir [Tan vd., 2021]. Uzun süreli modifikasyonlar ise membran gözeneklerini kısmen veya tamamen tıkayabilmekte, bu da buhar difüzyonunu kısıtlayabilmektedir. Tuz giderim oranları incelendiğinde ise tüm membranların %99,9'un üzerinde tuz giderim verimine sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, uzun modifikasyon süreleri süzüntü akısını önemli ölçüde azalttığından dolayı, 1 dk silanma süresinin, yüksek hidrofobiklik ile yeterli gözeneklilik arasında bir dengeye sahip olması göz önünde bulundurularak optimum modifikasyon süresi olarak tespit edilmiştir.

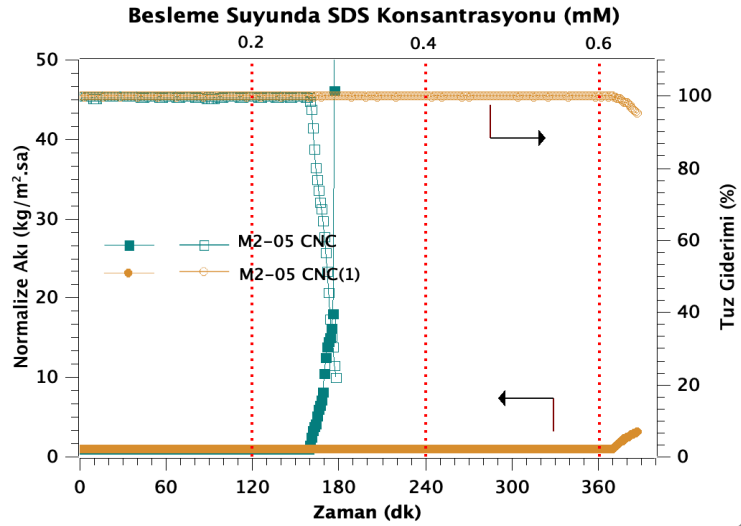


Şekil 4.15: Farklı OTS modifikasyon sürelerinin HBMD filtrasyon performansı üzerindeki etkisi.

4.4. HBMD Düzeneginde Membran Islanma ve Mineral Çökeltme Direnci

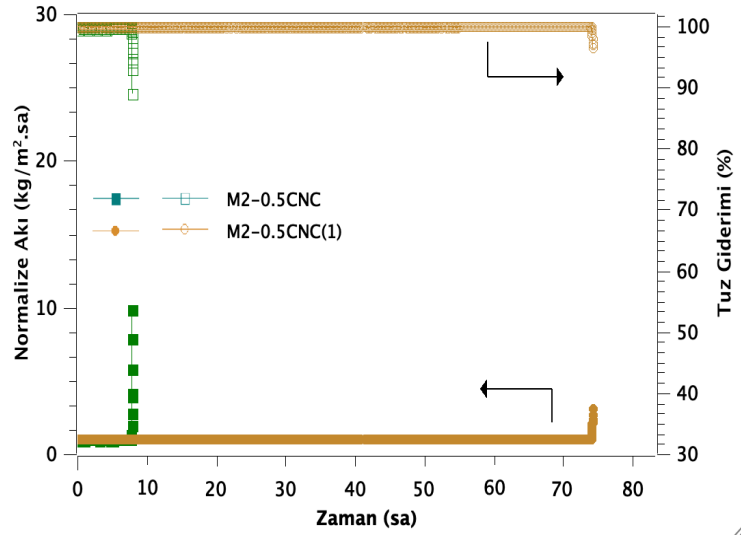
MD sistemlerinde uzun süreli performansın sürdürülebilirliği, yalnızca buhar geçirgenliğine değil, aynı zamanda membranların ıslanma direncine de bağlıdır. Bu bağlamda, optimum CNC katkılı PVDF-HFP membranı (M2-0.5CNC) ile 1 dk silanizasyon işlemi gerçekleştirilmiş CNC katkılı PVDF-HFP membranı (M2-0.5CNC(1)) için, SDS içeren ortamlarda ıslanma dayanımı değerlendirilmiştir. Islanma direnci deneyi, ağı. %3,5 NaCl içeren sentetik atıksuya her 2 saatte bir kademeli olarak 0,2 mM SDS ilavesi ile gerçekleştirilmiş ve membranların normalize edilmiş akı ($\text{kg/m}^2.\text{sa}$) ile tuz giderimi (%) değerleri zamanla izlenmiştir (**Şekil 4.16**). **Şekil 4.16** incelendiğinde, modifiye edilmemiş M2-0.5CNC membranı, yalnızca 0,2 mM SDS ilavesi sonrasında hızlı bir şekilde ıslanmış; bu durum süzöntü suyu akısının başlangıç akısına göre hızla artmasına ve tuz giderim veriminin hızla düşmesiyle doğrulanmıştır. Buna karşın, OTS ile yalnızca 1 dk süreyle modifiye edilen M2-0.5CNC(1) membranı, 0,6 mM SDS konsantrasyonuna kadar kararlı bir şekilde stabil akı ve %99,9'un üzerinde tuz giderimi sağlamış; bu da membranın üstün ıslanma direncini ortaya koymuştur. OTS ile modifiye edilmeyen M2-0.5CNC membranının temas açısı $133,3 \pm 0,6^\circ$ iken, yalnızca 1 dk modifikasyonla bu değer $158,5 \pm 0,7^\circ$ 'ye yükselmiş; SGB ise 0,86 bardan 1,4 bara çıkmıştır. Bu artışlar, yüzeye adsorbe olan OTS moleküllerinin oluşturduğu düşük yüzey enerjili, hidrofobik tabakanın etkisiyle

açıklanmıştır. Benzer şekilde, yapılan bir çalışmada, PVDF membranlarında silan modifikasyonu sonrası temas açısının $156,3^\circ$ 'ye, SGB değerinin ise 1,4 bar'a ulaştığını ve membranın ıslanma direncinde belirgin bir iyileşme sağlandığını bildirmiştir [Liao vd., 2014]. Yüzey aktif maddeler, suyun yüzey gerilimini azaltarak membran gözeneklerinden sıvı suyun geçişini kolaylaştırmakta ve ıslanmaya neden olmaktadır. Bu nedenle SDS gibi amfifilik moleküller, MD membranlarının ıslanma direncini test etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitekim benzer çalışmalarda da, modifiye edilmemiş PVDF membranlarında SDS konsantrasyonu arttıkça tuz gideriminde hızlı düşüşler gözlenmiş; buna karşın süperhidrofobik modifikasyon uygulanan membranlar, 0,6–0,8 mM SDS konsantrasyonlarında dahi kararlı performans sergilemiştir. Bu tür membranlarda elektrostatik etkileşimlerin sınırlı rol oynadığı ve esas etkenin yüksek yüzey hidrofobikliği olduğu vurgulanmıştır [Han vd., 2024], [Li vd., 2023]. Bu bağlamda, tez kapsamında yapılan çalışmada yalnızca 1 dk kısa süreli OTS modifikasyonu ile elde edilen önemli ıslanma direnci artışı, OTS'nin etkili bir yüzey modifikasyon aracı olduğunu ortaya koymuş ve CNC katkılı PVDF-HFP membranların daha uzun ömürlü ve stabil MD operasyonları için uygun hale geldiğini göstermiştir.



Şekil 4.16: Farklı SDS konsantrasyonları içeren tuzlu besleme çözeltisi ile çalışan M2-0.5CNC ve M2-0.5CNC(1) membranlarının ıslanma direnci performansları.

MD sistemlerinin verimli şekilde sürdürülebilmesi için, membranın uzun süreli hidrofobikliğini koruması ve yalnızca buhar fazının membran gözeneklerinden geçmesine izin vermesi kritik bir öneme sahiptir. Ancak CaSO_4 gibi az çözünen tuzlar, doygunluk derecesine ulaşıldığında membran yüzeyine yakın bölgelerde kristalleşerek gözenek tıkanma veya membran ıslanma mekanizmalarını tetikleyebilmektedir. Bu durum, "mineral çökeltme kaynaklı ıslanma" olarak tanımlanmakta olup, MD sistemlerinde uzun süreli performansın önündeki en önemli engellerden birini oluşturmaktadır [Liu vd., 2024]. Tez kapsamında, optimum CNC katkılı PVDF-HFP membranı (M2-0.5CNC) ile 1 dk silanizasyon işlemi gerçekleştirilmiş CNC katkılı PVDF-HFP membranı (M2-0.5CNC(1)) için, 20 mM CaSO_4 içeren besleme suyu çözeltisi ile mineral çökeltme direnci değerlendirilmiştir (**Şekil 4.17**). Tez kapsamında gerçekleştirilen çökeltme direnci performans testlerinde, M2-0.5CNC membranının yaklaşık 8 saatten sonra ıslanma semptomları göstermeye başladığı ve bu noktadan sonra süzöntü suyu akısında artış ve tuz giderim veriminde ciddi azalma gözlenmiştir. Bu durum, gözeneklerin kademeli olarak sıvı fazla dolması sonucu iyonların karşı tarafa geçmeye başlamasıyla ilişkilendirilmiştir. Literatürde bu durum, özellikle gözenek girişlerinde meydana gelen kristal büyümesi ile membranın net hidrofobikliğin azalması ve yüzeyin daha hidrofilik hale gelmesi ile açıklanmıştır. Diğer yandan, silan ile yüzeyi modifiye edilen M2-0.5CNC(1) membranı, yaklaşık 75 saate kadar kararlı bir akı ve düşük iletkenlik değerleri ile ıslanma belirtileri göstermemiştir. Bu fark, yüzeydeki kimyasal modifikasyonun membran ile su arasındaki temas açısını artırarak, suyun gözeneklere nüfuz etmesini engelleyen bir bariyer oluşturmaktan kaynaklanmaktadır. Literatürde de belirtildiği üzere, membran tasarımı ve yüzey modifikasyonu, sadece ıslanmayı geciktirmekle kalmaz, aynı zamanda CaSO_4 kristallerinin doğrudan gözenek içinde büyüyerek membran yapısının ıslanmasını da engellemektedir. Ayrıca, CaSO_4 tuzunun zamanla membran yüzeyini tamamen kaplayarak iğne benzeri kristal yapılara dönüştüğü ve bu yapıların zamanla membran üzerinde bir ıslanma etkisi yarattığı da önceki çalışmalarda bildirilmiştir [Liu vd., 2024], [Warsinger vd., 2015]. Membran ıslanması ve çökeltme kaynaklı performans kaybı sadece yapısal tasarım ile değil, yüzey kimyasının iyileştirilmesi ile de etkin biçimde engellenebilmektedir. Tez kapsamında yapılan bu çalışmada, silan modifikasyonunun, özellikle CaSO_4 gibi kristalleşmeye eğilimli tuzlara karşı membran performansını artırmak adına önemli bir strateji olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.17: 20 mM CaSO_4 ile çalışan M2-0.5CNC ve M2-0.5CNC(1) membranlarının mineral çökeltme direnci performansları.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

MD sistemlerinin uzun vadeli sürdürülebilirliği, yalnızca başlangıçtaki buhar geçirgenlik performansına değil, aynı zamanda membranların yüzey özelliklerinin zaman içinde değişmeden korunabilmesine bağlıdır. Özellikle membran ıslanması ve mineral çökmesi gibi süreç boyunca gelişen bozulmalar, süzöntü kalitesinin düşmesine, membran gözeneklerinin su fazıyla dolmasına ve nihayetinde sistemin işlevselliğini kaybetmesine neden olmaktadır. Bu bağlamda yapılan bu yüksek lisans tezinde, PVDF-HFP esaslı nanolif membranlara CNC katkısı ve OTS bazlı yüzey modifikasyonunun uygulanmasıyla, hem ıslanma hem de çökme kaynaklı performans kayıplarının önemli ölçüde geciktirilebildiği ortaya konmuştur.

Bu tez çalışmasında, PVDF-HFP esaslı nanolif membranların elektroğirme yöntemiyle üretilmesi ve bu membranların hidrofilik CNC katkısı ile birlikte yüzey hidrofobikliklerinin OTS modifikasyonu yoluyla MD performanslarının optimize edilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen bulgular, deneysel parametrelerin sistematik varyasyonu ile membran karakterizasyonu ve ayrıştırma performansı arasındaki ilişkiyi bütüncül bir şekilde ortaya koymaktadır.

Farklı PVDF-HFP konsantrasyonlarında (ağ. %15, %20 ve %25) hazırlanan nanolif membranların karakterizasyonu sonucunda, ağ. %20 PVDF-HFP içeren membran, yüksek hidrofobiklik (temas açısı: 136,3°), yeterli SGB (0,85 bar) ve %99,9 tuz giderimi ile en uygun performansı sergilemiştir. Daha düşük konsantrasyonda (ağ. %15) üretilen membranlarda gözeneklilik yüksekliği nedeniyle akı artışı sağlanmış olsa da, membran kalınlığının yetersizliği sebebiyle tuz tutma kapasitesi düşmüştür. Buna karşılık, ağ. %25 PVDF-HFP membranlar ise daha düşük akı değerleri göstermiştir. Bu durum, optimum konsantrasyonun süzöntü suyu akısı ile tuz giderimi arasında denge sağlayan %20 PVDF-HFP olduğunu göstermektedir.

Elektroğirme süresinin (2, 3 ve 4 sa) varyasyonu ile yapılan optimizasyon çalışmalarında, 3 saatlik üretim süresi membran kalınlığı (267 ± 11 μm), yüksek gözeneklilik ve %99,9 tuz giderimi ile öne çıkmıştır. Elektroğirme süresi uzadıkça membran kalınlığında artış gözlenmiş, bu da buhar difüzyon yolunun uzamasına ve akı değerinde düşüşe neden olmuştur.

CNC katkılı membranlarda (ağ. %0,5 CNC), yüzeydeki hidrofilik yapıdan kaynaklanan ıslanma eğilimi, OTS modifikasyonu ile giderilmeye çalışılmıştır. Farklı sürelerde (1–120 dk) gerçekleştirilen OTS modifikasyonları sonucunda, temas açısı $156,3^\circ$ 'ye kadar artmış, SGB değeri 1,55 bar'a ulaşmış ve membran kalınlığında da belirgin artış gözlemlenmiştir ($469 \pm 22 \mu\text{m}$). Gözeneklilik oranında ise modifikasyon süresiyle ters orantılı bir azalma tespit edilmiştir; örneğin yalnızca CNC katkılı PVDF-HFP membran için %83,1 olan gözeneklilik, 120 dk sonunda %48,2'ye düşmüştür. Bu sonuçlar, OTS moleküllerinin membran liflerine tutunarak hem mikroporoziteyi azalttığını hem de yüzey enerjisini düşürerek süperhidrofobik bir karakter kazandırdığını göstermektedir.

SDS içeren test ortamlarında gerçekleştirilen ıslanma direnci değerlendirmeleri, OTS modifikasyonu uygulanmamış M2–0.5CNC membranının yalnızca 0,2 mM SDS konsantrasyonunda dahi ıslanma semptomları gösterdiğini; buna karşın yalnızca 1 dk modifikasyon uygulanan M2–0.5CNC(1) membranının 0,6 mM SDS'ye kadar kararlı akı ve %99,9'un üzerinde tuz giderimi sağladığını ortaya koymuştur. Bu fark, membran yüzeyinde oluşan düşük yüzey enerjili silan tabakasının, gözeneklere sıvı su girişini engelleyen etkin bir bariyer işlevi görmesiyle açıklanabilir.

Benzer şekilde, 20 mM CaSO_4 içeren çözeltilerle yürütülen mineral çökelme dayanımı testlerinde, modifiye edilmemiş membranın yaklaşık 8 saatten sonra ıslanma belirtileri göstermeye başladığı, oysa M2–0.5CNC(1) membranının yaklaşık 75 saate kadar kararlı performansını koruyabildiği görülmüştür. Bu durum, hem literatürde tanımlanan çökelme kaynaklı ıslanma mekanizmaları ile uyumlu olup hem de yüzey modifikasyonunun kristal oluşumuna karşı fiziksel bir engel oluşturduğunu göstermektedir. OTS modifikasyonunun membran yüzeyinde oluşturduğu hidrofobik bariyer, CaSO_4 kristallerinin gözenek içine girişini ve büyümesini geciktirmekte, böylece membran yapısının hidrofobikliğini uzun süre koruyarak süzöntü kalitesini güvence altına almaktadır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında geliştirilen OTS modifikasyonlu CNC katkılı PVDF-HFP nanolif membranlar, gerek yüzey aktif madde içeren karmaşık besleme çözeltilerine gerekse çökelme potansiyeli yüksek sistemlere karşı gösterdikleri üstün direnç ile, uzun ömürlü ve kararlı MD operasyonları için umut verici bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Elde edilen bulgular, yüzey kimyası ve morfolojinin birlikte optimize edilmesinin, yalnızca başlangıç performansını değil, aynı zamanda membranların

zamana baēlı kararlılıēını da doērudan etkilediēini göstermektedir. Bu baēlamda, ileriye dönük çalışmalarda, farklı silan ajanları ve CNC yüzey modifikasyon stratejileri ile hem performans hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından daha ileri düzey membran tasarımları geliştirilebilir.



KAYNAKLAR

Abdel-Karim A., Leaper S., Skuse C., Zaragoza G., Gryta M., Gorgojo P., (2021), "Membrane cleaning and pretreatments in membrane distillation—a review", *Chemical Engineering Journal*, 422, 129696.

Abid M. B., Wahab R. A., Salam M. A., Moujдин I. A., Gzara L., (2023), "Desalination technologies, membrane distillation, and electrospinning, an overview", *Heliyon*, 9(2).

Agarwal S., Burgard M., Greiner A., Wendorff J., (2016), "Electrospinning: A practical guide to nanofibers", *Walter de Gruyter GmbH & Co KG*.

Ahmad A. L., Ramli W. K. W., (2013), "Hydrophobic PVDF membrane via two-stage soft coagulation bath system for membrane gas absorption of CO₂", *Separation and Purification Technology*, 103, 230-240.

Ahmad N. A., Leo C. P., Ahmad A. L., Ramli W. K. W., (2015), "Membranes with great hydrophobicity: a review on preparation and characterization", *Separation & Purification Reviews*, 44(2), 109-134.

Aijaz M. O., Karim M. R., Othman M. H. D., Samad U. A., (2023), "Anti-fouling/wetting electrospun nanofibrous membranes for membrane distillation desalination: A comprehensive review", *Desalination*, 553, 116475.

Albiladi A., Gzara L., Organji H., Alkayal N. S., Figoli A., (2023), "Electrospun poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanofiber membranes for brine treatment via membrane distillation", *Polymers*, 15(12), 2706.

Alkhudhiri A., Darwish N., Hilal N., (2012), "Membrane distillation: A comprehensive review", *Desalination*, 287, 2-18.

Al Nuaimi R., Thankamony R. L., de Levay J. P. B. B., Yuan B., Lai Z., (2024), "Uniformly porous PVDF-co-HFP membranes prepared by mixed solvent phase separation for direct contact membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 711, 123175.

Al-Obaidani S., Curcio E., Macedonio F., Di Profio G., Al-Hinai H., Drioli E., (2008), "Potential of membrane distillation in seawater desalination: thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation", *Journal of Membrane Science*, 323(1), 85-98.

Andrés-Mañas J. A., Ruiz-Aguirre A., Acien F. G., Zaragoza G., (2020), "Performance increase of membrane distillation pilot scale modules operating in vacuum-enhanced air-gap configuration", *Desalination*, 475, 114202.

Armand S. B., Fouladitajar A., Ashtiani F. Z., Karimi M., (2017), "The effect of polymer concentration on electrospun PVDF membranes for desalination by direct contact membrane distillation", *European Water*, 58, 21-26.

Bhardwaj N., Kundu S. C., (2010), "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique", *Biotechnology Advances*, 28(3), 325-347.

Boruah P., Gupta R., Katiyar V., (2023), "Fabrication of cellulose nanocrystal (CNC) from waste paper for developing antifouling and high-performance polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane for water purification", *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 5, 100309.

Celik N., Torun I., Ruzi M., Esidir A., Onses M.S., (2020), "Fabrication of robust superhydrophobic surfaces by one-step spray coating: evaporation driven self-assembly of wax and nanoparticles into hierarchical structures", *Chem. Eng. J.* 396, 125230.

Chen Z., Rana D., Matsuura T., Yang Y., Lan C. Q., (2014), "Study on the structure and vacuum membrane distillation performance of PVDF composite membranes: I. Influence of blending", *Separation and Purification Technology*, 133, 303-312.

Cui Z., Hassankiadeh N. T., Zhuang Y., Drioli E., Lee Y. M., (2015), "Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes", *Progress in Polymer Science*, 51, 94-126.

Cui Z., Hassankiadeh N. T., Lee S. Y., Lee J. M., Woo K. T., Sanguineti A., Arcella V., Lee Y. M., Drioli E., (2013), "Poly(vinylidene fluoride) membrane preparation with an environmental diluent via thermally induced phase separation", *Journal of Membrane Science*, 444, 223-236.

Devi S., Ray P., Singh K., Singh P. S., (2014), "Preparation and characterization of highly micro-porous PVDF membranes for desalination of saline water through vacuum membrane distillation", *Desalination*, 346, 9-18.

Drioli E., Ali A., Macedonio F., (2015), "Membrane distillation: Recent developments and perspectives", *Desalination*, 356, 56-84.

Duong H. C., Cooper P., Nelemans B., Cath T. Y., Nghiem L. D., (2016), "Evaluating energy consumption of air gap membrane distillation for seawater desalination at pilot scale level", *Separation and Purification Technology*, 166, 55-62.

Eryildiz B., Yuksekdog A., Korkut S., Zeytuncu B., Pasaoglu M. E., Koyuncu I., (2020), "Effect of operating parameters on removal of boron from wastewater containing high boron concentration by vacuum assisted air gap membrane distillation", *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101579.

Essalhi M., Khayet M., (2013), "Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers at different electrospinning times: 1. Desalination by direct contact membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 433, 167-179.

Essalhi M., Khayet M., (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.

Eykens L., Reyns T., De Sitter K., Dotremont C., Pinoy L., Van der Bruggen B., (2016), "How to select a membrane distillation configuration? Process conditions and membrane influence unraveled", *Desalination*, 399, 105-115.

Francis L., Ahmed F. E., Hilal N., (2022), "Electrospun membranes for membrane distillation: The state of play and recent advances", *Desalination*, 526, 115511.

Han M., Liu G., Fang C., Zhu L., (2024), "Robust superhydrophobic Poly(vinylidene fluoride) membranes with spherulitic surface morphology against wetting and scaling in membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 708, 123027.

Hitsov I., De Sitter K., Dotremont C., Cauwenberg P., Nopens I., (2017), "Full-scale validated Air Gap Membrane Distillation (AGMD) model without calibration parameters", *Journal of Membrane Science*, 533, 309-320.

Hou D., Fan H., Jiang Q., Wang J., Zhang X., (2014), "Preparation and characterization of PVDF flat-sheet membranes for direct contact membrane distillation", *Separation and Purification Technology*, 135, 211-222.

Hou D., Yuan Z., Tang M., Wang K., Wang J., (2020), "Effect and mechanism of an anionic surfactant on membrane performance during direct contact membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 595, 117495

Huang Q. L., Xiao C. F., Feng X. S., Hu X. Y., (2013), "Design of super-hydrophobic microporous polytetrafluoroethylene membranes", *New Journal of Chemistry*, 37(2), 373-379.

Julian H., Nurgirisia N., Qiu G., Ting Y. P., Wenten I. G., (2022), "Membrane distillation for wastewater treatment: Current trends, challenges and prospects of dense membrane distillation", *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102615.

Kalla S., Piash K. S., Sanyal O., (2022), "Anti-fouling and anti-wetting membranes for membrane distillation", *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102634.

Kang G. D., Cao Y. M., (2014), "Application and modification of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—a review", *Journal of membrane science*, 463, 145-165.

Kebria M. R. S., Rahimpour A., Salestan S. K., Seyedpour S. F., Jafari A., Banisheykholeslami F., Kiadeh N. T. H., (2020), "Hyper-branched dendritic structure modified PVDF electrospun membranes for air gap membrane distillation", *Desalination*, 479, 114307.

Kharraz J. A., An A. K., (2020), "Patterned superhydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes for membrane distillation: Enhanced flux with improved fouling and wetting resistance", *Journal of Membrane Science*, 595, 117596.

Kim Y. J., Ahn C. H., Choi M. O., (2010), "Effect of thermal treatment on the characteristics of electrospun PVDF-silica composite nanofibrous membrane", *European Polymer Journal*, 46(10), 1957-1965.

Kim S. S., Lloyd D. R., (1991), "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes", *Journal of Membrane Science*, 64(1-2), 13-29.

Kuo C. Y., Lin H. N., Tsai H. A., Wang D. M., Lai J. Y., (2008), "Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation", *Desalination*, 233(1-3), 40-47.

Kwong H. Y., Wong M. H., Wong Y. W., Wong K. H., (2007), "Superhydrophobicity of polytetrafluoroethylene thin film fabricated by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science*, 253(22), 8841-8845.

Lalia B. S., Guillen E., Arafat H. A., Hashaikh R., (2014), "Nanocrystalline cellulose reinforced PVDF-HFP membranes for membrane distillation application", *Desalination*, 332(1), 134-141.

Li J., Ren L. F., Zhou H. S., Yang J., Shao J., He Y., (2021), "Fabrication of superhydrophobic PDTS-ZnO-PVDF membrane and its anti-wetting analysis in direct contact membrane distillation (DCMD) applications", *Journal of Membrane Science*, 620, 118924.

Li M., Cao Y., Zhang X., (2023), "Hierarchically structured nanoparticle-free omniphobic membrane for high-performance membrane distillation", *Environmental Science & Technology*, 57(14), 5841-5851.

Li W., Dansawad P., Han L., Gao H., Zhao S., Xue C., (2025), "Hydrolyzed OTS modified PVDF nanofibrous membrane for oil-water mixture high-efficiency separation", *Separation and Purification Technology*, 361, 131444.

Liao Y., Wang R., Fane A. G., (2014), "Fabrication of bioinspired composite nanofiber membranes with robust superhydrophobicity for direct contact membrane distillation", *Environmental Science & Technology*, 48(11), 6335-6341.

Liao Y., Zheng G., Huang J. J., Tian M., Wang R., (2020), "Development of robust and superhydrophobic membranes to mitigate membrane scaling and fouling in membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 601, 117962.

Liu H., Jacob K. I., Wang Y., (2024), "Scaling in membrane distillation (MD): Current state of art insight on mechanisms and membrane design", *Desalination*, 117539.

Martinez L., Rodriguez-Maroto J. M., (2008), "Membrane thickness reduction effects on direct contact membrane distillation performance", *Journal of Membrane Science*, 312(1-2), 143-156.

Othman N., Harruddin N., Idris A., Ooi Z. Y., Fatiha N., Sulaiman R. N. R., (2016), "Fabrication of polypropylene membrane via thermally induced phase separation as a support matrix of tridodecylamine supported liquid membrane for Red 3BS dye removal", *Desalination and Water Treatment*, 57(26), 12287-12301.

Ozbey-Unal B., Balcik C., Yuan S., Van der Bruggen B., (2025), "Fabrication of cellulose nanocrystals-incorporated dense Janus membranes for enhanced desalination and oily saline wastewater treatment via membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 713, 123343.

Parani S., Oluwafemi O. S., (2021), "Membrane distillation: recent configurations, membrane surface engineering, and applications", *Membranes*, 11(12), 934.

Prince J. A., Singh G., Rana D., Matsuura T., Anbharasi V., Shanmugasundaram T. S., (2012), "Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride)-Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF-clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 397, 80-86.

Qtaishat M., Rana D., Khayet M., Matsuura T., (2009), "Preparation and characterization of novel hydrophobic/hydrophilic polyetherimide composite membranes for desalination by direct contact membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 327(1-2), 264-273.

Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W. E., Yong T., Ma Z., Ramaseshan R., (2006), "Electrospun nanofibers: solving global issues", *Materials Today*, 9(3), 40-50.

Rezaei M., Warsinger D. M., Duke M. C., Matsuura T., Samhaber W. M., (2018), "Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention", *Water Research*, 139, 329-352.

Tan H. F., Tan W. L., Ooi B. S., Leo C. P., (2021), "Superhydrophobic PVDF/micro fibrillated cellulose membrane for membrane distillation crystallization of struvite", *Chemical Engineering Research and Design*, 170, 54-68.

Teoh M. M., Chung T. S., (2009), "Membrane distillation with hydrophobic macrovoid-free PVDF-PTFE hollow fiber membranes", *Separation and Purification Technology*, 66(2), 229-236.

Tijing L. D., Choi J. S., Lee S., Kim S. H., Shon H. K., (2014), "Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane", *Journal of Membrane Science*, 453, 435-462.

Tijing L. D., Woo Y. C., Choi J. S., Lee S., Ki S. H., Shon, H. K., (2015), "Fouling and its control in membrane distillation—A review", *Journal of Membrane Science*, 475, 215-244.

Walton J., Lu H., Turner C., Solis S., Hein H., (2004), "Solar and waste heat desalination by membrane distillation", *Desalination and Water Purification Research and Development Program Report*, 81, 20.

Wang P., Chung T. S., (2015), "Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring", *Journal of Membrane Science*, 474, 39-56.

Wang X., Cheng W., Wang D., Ni X., Han G., (2019), “Electrospun polyvinylidene fluoride-based fibrous nanocomposite membranes reinforced by cellulose nanocrystals for efficient separation of water-in-oil emulsions”, *Journal of Membrane Science*, 575, 71-79.

Wang Y., Han M., Liu L., Yao J., Han L., (2020), “Beneficial CNT intermediate layer for membrane fluorination toward robust superhydrophobicity and wetting resistance in membrane distillation”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(18), 20942-20954.

Wang H., Dong H., Li X., Feng J., Niu L., Liu Z. M., (2024), “Surfactant-modified cellulose nanocrystal enhanced loess-beam-like electrospinning membrane for selective oil/water separation”, *Industrial Crops and Products*, 212, 118313.

Warsinger D. M., Swaminathan J., Guillen-Burrieza E., Arafat H. A., (2015), “Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: a review”, *Desalination*, 356, 294-313.

Winter D., Koschikowski J., Wieghaus M., (2011), “Desalination using membrane distillation: Experimental studies on full scale spiral wound modules”, *Journal of Membrane Science*, 375(1-2), 104-112.

Wongchitphimon S., Wang R., Jiratananon R., (2011), “Surface modification of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) hollow fiber membrane for membrane gas absorption”, *Journal of Membrane Science*, 381(1-2), 183-191.

Yang X., Wang R., Shi L., Fane A. G., Debowski M., (2011), “Performance improvement of PVDF hollow fiber-based membrane distillation process”, *Journal of Membrane Science*, 369(1-2), 437-447.

Ye Y., Zhao L., Liu Z., Wang Z., Niu Q. J., (2024), “Recent advances in novel membranes for improved anti-wettability in membrane distillation: A mini review”, *Desalination*, 571, 117066.

Zhang Y., Wang X., Cui Z., Drioli E., Wang Z., Zhao S., (2017), “Enhancing wetting resistance of poly(vinylidene fluoride) membranes for vacuum membrane distillation”, *Desalination*, 415, 58-66.

Zhong L., Wang Y., Liu D., Zhu Z., Wang W., (2021), “Recent advances in membrane distillation using electrospun membranes: advantages, challenges, and outlook”, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 7(6), 1002-10.

ÖZGEÇMİŞ

Ergül ÖZDEMİR, 2010 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. 2010 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başlamış, ancak çeşitli nedenlerle eğitime ara vermek durumunda kalmıştır. Akademik hedeflerine yeniden odaklanarak 2024 yılında aynı üniversitede yüksek lisans eğitimine tekrar başlamıştır. 2011 yılından bu yana özel sektörde Çevre Mühendisi olarak çalışmalarına devam etmektedir.



TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Özdemir, E., Sevindik, S., Ozbey-Unal, B., (2025), “Yüksek Islanma ve Kirlenme Direncine Sahip PVDF-HFP/CNC Membranların Elektroëirme Yöntemi İle Üretimi ve Membran Distilasyon Uygulamalarındaki Performansı”, Gebze Teknik Üniversitesi 9. Lisansüstü Araştırmaları Sempozyumu, 26-27 Mayıs.

