**T.C.**
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# JEOTERMAL SULARDAN BOR GİDERİMİ İÇİN YENİLİKÇİ HİDROFOBİK MEMBRAN DİSTİLASYONU MEMBRANLARININ ÜRETİLMESİ VE PROSES GELİŞTİRİLMESİ

**BAHAR ÖZBEY ÜNAL**
**DOKTORA TEZİ**
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**
**2019**

**T.C.**
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# JEOTERMAL SULARDAN BOR GİDERİMİ İÇİN YENİLİKÇİ HİDROFOBİK MEMBRAN DİSTİLASYONU MEMBRANLARININ ÜRETİLMESİ VE PROSES GELİŞTİRİLMESİ

**BAHAR ÖZBEY ÜNAL**

**DOKTORA TEZİ**
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMANI
PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER
II. DANIŞMANI
PROF.DR. İSMAİL KOYUNCU

**GEBZE**
**2019**

**T.R.**

**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

# THE FABRICATION OF THE INNOVATIVE HYDROPHOBIC MEMBRANE DISTILLATION MEMBRANES AND PROCESS DEVELOPMENT FOR THE BORON REMOVAL FROM GEOTHERMAL WATER

**BAHAR ÖZBEY ÜNAL**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY**

**DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER

II. THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. İSMAİL KOYUNCU

**GEBZE**

**2019**

| GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ | **DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU** |
|---|---|

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarih ve 2019/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Bahar Özbey Ünal'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

| | |
|---|---|
| ÜYE (TEZ DANIŞMANI) | : Prof. Dr. Bülent Keskinler |
| ÜYE | : Prof. Dr. Ahmet Karagündüz |
| ÜYE | : Doç. Dr. Derya Yüksel İmer |
| ÜYE | : Prof. Dr. Mahir İnce |
| ÜYE | : Doç. Dr. Nadir Dizge |

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi ..... Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

# ÖZET

Dünya, enerji ihtiyacının büyük bir kısmını fosil yakıtlardan ve hidrolik kaynaklardan sağlamaktadır. Bu kaynakların tükenmesi tüm dünyayı alternatif enerji kaynakları arayışına itmiştir. Jeotermal enerji, fosil yakıtlara alternatif olan önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Jeotermal enerjide karşılaşılan en ciddi çevresel etki, yüzeysel veya yeraltı sularının kirlenmesidir. Jeotermal suların içerdiği bor, arsenik gibi ciddi çevresel etkilere sahip kirleticilerin verdiği zararı ortadan kaldırabilmek için yeni teknoloji ve etkin uygulamaların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışma ile jeotermal enerji santrallerinden açığa çıkan atık ısıdan ve deşarj edilen sıcak jeotermal suların ısısından faydalanılarak membran distilasyonu (MD) prosesi ile su içerisinde başlıca bor olmak üzere diğer kirleticilerin kabul edilebilir seviyelere indirilmesi ve sulama suyu olarak geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu tez çalışması ile MD prosesinin kısıtlayıcı bir parametresi olan termal enerji sarfiyatının minimum seviyelere indirilmesi sağlanmıştır. Tez kapsamında ilk olarak ticari hidrofobik membranlarlar kullanılarak hava boşluklu membran distilasyon (HBMD) prosesi işletme parametreleri optimize edilmiş ve tespit edilen uygun işletme şartları altında, sentetik ve gerçek jeotermal sularda tuz ve bor tutunumları izlenmiştir. Bütün ticari membranlarda minimum %99.5 bor giderimine ulaşılmıştır. Ayrıca elektrospinning yöntemi ile farklı nanomateryaller kullanılarak hidrofobik nanofiber membran üretimi gerçekleştirmiştir. Nanofiber membranlar ile MD prosesinde karşılaşılan düşük akı sorunu aşılmış, gerçek jeotermal suları ile gerçekleştirilen HBMD deneyleri sonucunda sulama suyu standartlarına uygun süzüntü suyu elde edilmiştir. Bunun dışında farklı katkı maddeleri ilave edilerek faz inversiyon metodu ile membran üretimi gerçekleştirilmiş ve hem HBMD hem de sıvı boşluklu membran distilasyonu (SBMD) sisteminde test edilmiştir. Son olarak, farklı işletme koşullarındaki MD prosesi için spesifik termal enerji tüketimi incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Hidrofobik Membran Üretimi, Elektrospinning, Membran Distilasyonu, Jeotermal Su.**

# SUMMARY

The world supplies most of its energy needs from fossil fuels and hydraulic resources. However, the depletion of these sources has led the world to seek alternative energy sources. Geothermal energy is an important source of renewable energy as an alternative to fossil fuels. The most serious environmental impact encountered in geothermal energy is the contamination of surface or groundwater. There is a need to develop new technologies in order to eliminate serious environmental effects of pollutants in geothermal waters. The aim of this study is the removal of boron to acceptable limit values by membrane distillation (MD) process with utilizing the waste heat released from geothermal power plants and the heat of the discharged hot geothermal water, and the recovery of geothermal water as an irrigation water. With this thesis, the thermal energy consumption, which is a restrictive parameter of the MD process, is reduced to minimum levels. Firstly, operating parameters of the air gap membrane distillation (HBMD) system was optimized for many commercial hydrophobic membranes. A minimum of %99.5 boron removal efficiency was achieved for all commercial membranes. Also, nanofiber membranes were fabricated by electrospinning method. The permeate water was obtained in accordance with irrigation water standards. In addition, membrane fabrication was carried out by phase inversion method with the addition of various additives and tested in both HBMD and liquid gap membrane distillation (SGMD) systems. Finally, the specific thermal energy consumption was investigated for the full scale MD process under different operating conditions.

**Key Words: Production of Hydrophobic Membranes, Elektrospinning, Membrane Distillation, Geothermal Water.**

# TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın her aşamasına tüm bilgi birikimi, tecrübesi ve önerileri ile bana ışık tutan, akademik olarak gelişmemi sağlayan, sabrı ve anlayışı ile benden desteğini esirgemeyen, değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Bülent Keskinler'e, MEM-TEK'te bana çalışma imkanı sağlayan ve çalışmalarım boyunca bana her zaman yol gösteren eş danışmanım Prof. Dr. İsmail Koyuncu'ya, tez çalışmalarım boyunca benden desteğini ve bilgi birikimini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Derya Yüksel İmer'e,

Proje kapsamında desteklerini devamlı hissettiren proje arkadaşlarım Elifnur Gezmiş Yavuz, Bahriye Eryıldız ve Öykü Mutlu Salmanlı'ya, tez çalışmalarım süresince jeotermal enerji santralleri ile ilgili sorularımı yanıtsız bırakmayan Cenk Kanat'a,

Birçok güzel anıya sahip olmamı sağlayan, tez çalışmalarım dolayısıyla geldiğim ve bir sürü güzel dost kazandığım sevgili MEM-TEK ailesine, tezim süresince karşılaştığım sorunlarda ve yorulduğum anlarda desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Türkan Ormancı Acar'a, Ayşegül Derya Altınay'a, Çiğdem Balçık Canbolat'a, Çisel İskurt'a ve Işıl Çelik Sağlam'a,

Bu zorlu sürecin tamamlanması sırasında her zaman yanımda hissettiğim sevgili eşim Faruk Can Ünal'a, hayatımın her anında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman arkamda duran sevgili annem Kibriye Özbey'e, sevgili babam Belgin Özbey'e ve sevgili abim Gürol Özbey'e sonsuz teşekkürler ederim.

Bu tez, TÜBİTAK 115Y610 numaralı proje kapsamında yapılmıştır. Maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca yurtdışı çalışmalarımı gerçekleştirmeme vesile olan TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı'na desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER


| | Sayfa |
|---|---|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xiii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xv |
| TABLOLAR DİZİNİ | xxiii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği | 1 |
| 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI | 3 |
| 2.1. Membran Distilasyonu | 3 |
| 2.2. Membran Distilasyonu Konfigürasyonları ve Uygulama Alanları | 4 |
| 2.3. Membran Malzemeleri ve Özellikleri | 8 |
| 2.3.1. Membran Malzemeleri | 8 |
| 2.3.2. Islanma Direnci | 9 |
| 2.3.3. Gözenek Boyutu ve Gözenek Boyut Dağılımı | 11 |
| 2.3.4. Membran Kalınlığı | 15 |
| 2.3.5. Gözeneklilik | 16 |
| 2.3.6. Kıvrımlılık | 16 |
| 2.3.7. Termal İletkenlik | 17 |
| 2.3.8. Mekanik Dayanım | 17 |
| 2.3.9. Destek Tabakası Özellikleri | 18 |
| 2.3.10. Membran Özellikleri ile İlgili Genel Öneriler | 20 |
| 2.4. Membran Distilasyonu Membranı Üretim Yöntemleri | 21 |
| 2.4.1. Faz Dönüşüm Yöntemi | 21 |
| 2.4.2. Gerdirme Yöntemi | 22 |
| 2.4.3. Elektrospinning Yöntemi | 22 |
| 2.4.3.1. Elektrospinning Proses Parametreleri | 24 |
| 2.5. Jeotermal Enerji | 28 |
| 2.5.1. Jeotermal Kaynak Çeşitleri | 30 |

2.5.2. Dünya'da ve Türkiye'de Jeotermal Enerji Kullanımı 31
2.5.2.1. Dünya'da Jeotermal Enerji Kullanımı 31
2.5.2.2. Türkiye'de Jeotermal Enerji Kullanımı 32
2.5.3. Jeotermal Enerji Kullanım Alanları 34
2.5.3.1. Elektrik Enerjisi Üretimi 35
2.5.3.2. Doğrudan Kullanım 36
2.5.4. Jeotermal Akışkanların Kimyasal Bileşenleri 37
2.5.4.1. Sıvı Faz 37
2.5.4.2. Gaz Fazı 38
2.5.5. Jeotermal Enerjinin Çevresel Etkileri 39
2.5.5.1. Fiziksel Etkisi 39
2.5.5.2. Atmosfer Üzerinde Etkisi 40
2.5.5.3. Su Kirliliği Üzerinde Etkisi 42
2.6. Bor Kimyası 44
2.7. Literatür Çalışmaları 47
3. MATERYAL VE METOT 54
3.1. Hava Boşluklu Membran Distilasyonu Sistemi 54
3.2. HBMD Düzeneğinde Kullanılan Ticari Membranlar 56
3.3. Kullanılan Kimyasallar ve Sentetik Atıksular 57
3.4. Gerçek Jeotermal Su 59
3.5. Elektrospinning Sistem Düzeneği 60
3.6. Ticari Membranlar ile Gerçekleştirilen Filtrasyon Deneyleri 68
3.7. Gerçek Jeotermal Su Filtrasyon Deneyleri 71
3.8. MD Sistem Performansının İncelenmesi 71
3.9. Membran Karakterizasyon Çalışmaları 73
3.9.1. FTIR Analizi 74
3.9.2. Temas Açısı Ölçümleri 75
3.9.3. Membran Mekanik Özellik Karakterizasyonu 76
3.9.4. Gözenek Boyutu ve Sıvı Giriş Basıncı Analizleri 77
3.9.5. SEM analizleri 80
3.9.6. Gözeneklilik analizi 81
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 82
4.1. Ticari Membranlarla Yapılan Çalışmalar 82
4.1.1. Ticari Membranların Yapısal Karakterizasyonu 82

4.1.1.1. Ticari Membranların SEM Analizi 82
4.1.1.2. Ticari Membranların Temas Açısı Ölçümleri 85
4.1.1.3. Ticari Membranların FTIR Analizi 85
4.1.1.4. Ticari Membranların Sıvı Giriş Basıncı Analizi 87
4.1.2. Ticari Membranların HBMD Sistemi Performansı 88
4.1.2.1. Ticari Membranlar ile Sistem Optimizasyonu 88
4.1.2.2. Ticari Membranlar ile Sentetik Tuzlu Su Deneyleri 103
4.1.2.3. Ticari Membranlar ile Sentetik Jeotermal Su Deneyleri 109
4.1.2.4. Ticari Membranlar ile Gerçek Jeotermal Su Deneyleri 114
4.2. Üretilen Membranlar ile Yapılan Çalışmalar 117
4.2.1. Üretilen Membranların Yapısal Karakterizasyonu 117
4.2.1.1. Üretilen Membranların SEM Analizi 117
4.2.1.2. Üretilen Membranların Temas Açısı Ölçümleri 138
4.2.1.3. Üretilen Membranların FTIR Analizi 150
4.2.1.4. Üretilen Membranların Kalınlık Analizi 160
4.2.1.5. Üretilen Membranların Sıvı Giriş Basıncı Analizi 169
4.2.1.6. Üretilen Membranların DMA Analizi 176
4.2.1.7. Üretilen Membranların Gözenek Boyutu Analizi 183
4.2.1.8. Faz İnversiyon Metodu ile Üretilen Membranlarda Gözeneklilik 187
4.2.2. Üretilen Membranların HBMD Sistemi Performansı 189
4.2.2.1. Üretilen Membranlar ile Gerçekleştirilen Tuzlu Su Deneyleri 189
4.2.2.2. Üretilen Membranlarda Saf ve Sentetik Jeotermal Su Deneyleri 208
4.2.2.3. Üretilen Membranlarda Gerçek Jeotermal Su Deneyleri 215
4.2.2.4. Faz İnversiyon Metoduyla Üretilen Membranlar ile HBMD ve SBMD Sisteminde Gerçekleştirilen Jeotermal Su Deneyleri 217
4.3. MD Proseslerinde Spesifik Termal Enerji Tüketiminin Hesaplanması 219
5. SONUÇLAR 228

KAYNAKLAR 233
ÖZGEÇMİŞ 253
EKLER 254

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| **Simgeler ve Kısaltmalar** | | **Açıklamalar** |
|---|---|---|
| $r$ | : | Ortalama gözenek boyutu |
| $\varepsilon$ | : | Membran gözenekliliği |
| $\tau$ | : | Membran kıvrımlılığı |
| $\delta m$ | : | Membran kalınlığı |
| $\theta$ | : | Temas açısı |
| $\kappa$ | : | Termal iletkenlik |
| $Kn$ | : | Knudsen sayısı |
| $C_{Kn}$ | : | Knudsen difüzyon |
| $C_D$ | : | Moleküler fifüzyon |
| $F_{atık}$ | : | MD sisteminden çıkan konsantre atık hacimsel akış hızı |
| $F_d$ | : | MD sisteminden çıkan süzütü suyu hacimsel akış hızı |
| Rec | : | MD sistemi su geri kazanım oranı |
| $F_{sis}$ | : | MD sisteminde besleme tankına beslenen atıksuyun hacimsel akış hızı |
| $Q_{ısı}$ | : | MD sisteminde besleme suyunun tekrar ısıtılması için alınması gereken ısı miktarı |
| $Q_{soğ1}$ | : | Süzüntü suyunun yoğuşması esnasında dışarıya verilen ısı miktarı |
| $Q_{soğ2}$ | : | MD sisteminde soğutma suyunun tekrar soğutulması için dışarıya verilen ısı miktarı |
| $Q_{buh}$ | : | Jeotermal enerji santralinden açığa çıkan atık buharın toplam ısı kapasitesi |
| wt.% | : | Ağırlıkça yüzde oranı |
| ÇKMD | : | Çok Kademeli Membran Distilasyonu |
| DMA | : | Dinamik mekanik analizi |
| DMAC | : | Dimetilasetamid |
| DTMD | : | Direkt Temas Membran Distilasyonu |
| FTIR | : | Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi |
| GO | : | Grafen Oksit |

| | | |
|---|---|---|
| HBMD | : | Hava Boşluklu Membran Distilasyonu |
| MBMD | : | Malzeme Boşluklu Membran Distilasyonu |
| MD | : | Membran distilasyonu |
| MF | : | Mikrofiltrasyon |
| MTA | : | Maden Tektik ve Arama |
| OMD | : | Ozmotik Membran Distilasyonu |
| PAN | : | Poliakrilonitril |
| PEG | : | Polietilen glikol |
| PES | : | Polietersülfon |
| PFA | : | Perfloro alkoksi alkan |
| PP | : | Polipropilen |
| PSF | : | Polisülfon |
| PTFE | : | Politetrafloroetilen |
| PVA | : | Polivinil Alkol |
| PVDF | : | Polivinilidin Florür |
| PVDF-HFP | : | Polivinilidin florür-ko-hegzaflorür |
| PVP | : | Polivinilpirolidon |
| rGO | : | İndirgenmiş grafen oksit |
| SBMD | : | Sıvı Boşluklu Membran Distilasyonu |
| SEM | : | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SEM-EDS | : | Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dispersiyon Spektroskopisi |
| SGB | : | Sıvı giriş basıncı |
| SGMD | : | Süpürücü Gaz Membran Distilasyonu |
| STEC | : | Spesifik termal enerji tüketimi |
| TÇK | : | Toplam çözünmüş katı |
| THF | : | Tetrahidrofuran |
| TMI | : | $\alpha$, $\alpha$-Dimetil meta izopropenilbenzil izosiyanat |
| TO | : | Ters Osmoz |
| UF | : | Ultrafiltrasyon |
| VMD | : | Vakum Membran Distilasyonu |

# ŞEKİLLER DİZİNİ


| Şekil No: | | Sayfa |
|---|---|---|
| 2.1: | Temel MD konfigürasyon çeşitleri. | 4 |
| 2.2: | Gözenek çapının bir fonksiyonu olarak teorik SGB değerleri. | 11 |
| 2.3: | Gözenek boyutunun bir fonksiyonu olarak kütle transfer katsayısı. | 12 |
| 2.4: | DTMD sisteminde farklı NaCl konsantrasyonlarında membran kalınlığının. | 15 |
| 2.5: | Destek tabakalı bir membranda taşınım mekanizması. | 19 |
| 2.6: | Jeotermal bir sahanın şematik gösterimi. | 29 |
| 2.7: | Ülkelere göre 2015 yılı jeotermal küresel kapasite ilaveleri. | 32 |
| 2.8: | Lindal diyagramı. | 35 |
| 2.9: | 2015 yılı Dünya genelinde jeotermal kaynakların direkt kullanım alanları. | 37 |
| 2.10: | Jeotermal akışkanların başlıca bileşenleri. | 38 |
| 2.11: | Farklı enerji kaynaklarından açığa çıkan $CO_2$ emisyonları. | 41 |
| 2.12: | Deniz suyunda, $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$'ın pH ve sıcaklığa göre fraksiyonu. | 45 |
| 2.13: | Farklı tuzluluk ve sıcaklık değerlerinde borik asit moleküllerinin ve borat iyonlarının dağılımı. | 46 |
| 2.14: | Poliborat türlerinin 0.4 M borik asit çözeltisinde pH'a göre dağılımı. | 47 |
| 3.1: | Hava boşluklu membran distilasyonu düzeneği. | 54 |
| 3.2: | Hava boşluklu membran distilasyonu düzeneği (KU Leuven). | 55 |
| 3.3: | Hava boşluklu membran distilasyonu düzeneğine ait ait akım şeması. | 55 |
| 3.4: | Membran modülü. | 56 |
| 3.5: | Tipik bir elektrospinning düzeneği. | 61 |
| 3.6: | Elektrospinning cihazı. | 61 |
| 3.7: | Grafen oksit çözeltileri. | 64 |
| 3.8: | Probe mixing deneyine ait görüntüler. | 64 |
| 3.9: | %7.5 S3 ile hazırlanan polimer çözeltisi içerisindeki safsızlıklar. | 66 |
| 3.10: | FTIR analizi cihazı. | 75 |
| 3.11: | Temas açısı ölçüm cihazı. | 76 |
| 3.12: | DMA ölçümü cihazı. | 77 |

| | | |
|---|---|---|
| 3.13: | Gözenek boyutu analiz cihazı. | 79 |
| 3.14: | SGB düzeneği. | 80 |
| 3.15: | Ölçümlerde kullanılan Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri. | 81 |
| 4.1: | Ticari membranlara ait SEM analizi. | 83 |
| 4.2: | PVDF 0.45 membranında sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. | 84 |
| 4.3: | PVDF 0.45 membranında gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. | 84 |
| 4.4: | Ticari membranların FTIR analizi sonuçları. | 87 |
| 4.5: | Ticari membranlarda besleme suyu sıcaklığının akı üzerinde etkisi. | 89 |
| 4.6: | Ticari membranlarda akının besleme suyu sıcaklığına göre değişimi. | 91 |
| 4.7: | Ticari membranlarda soğutma suyu sıcaklığının akı üzerinde etkisi. | 92 |
| 4.8: | Ticari membranlarda akının soğutma suyu sıcaklığına göre değişimi. | 94 |
| 4.9: | Ticari membranlarda besleme suyu akış hızının akı üzerinde etkisi. | 95 |
| 4.10: | Ticari membranlarda akının besleme suyu akış hızına bağlı değişimi. | 96 |
| 4.11: | Ticari membranlarda soğutma suyu akış hızının akı üzerinde etkisi. | 98 |
| 4.12: | Ticari membranlarda akının soğutma suyu akış hızına göre değişimi. | 99 |
| 4.13: | Ticari membranlarda hava boşluğu mesafesinin akı üzerinde etkisi. | 101 |
| 4.14: | Ticari membranlarda akının hava boşluğu mesafesine göre değişimi. | 102 |
| 4:15: | Ticari membranlarda %0.1 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. | 104 |
| 4.16: | Ticari membranlarda %1.5 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. | 105 |
| 4.17: | Ticari membranlarda %3 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. | 106 |
| 4.18: | Ticari membranlarda akının besleme çözelitisi tuz konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi. | 108 |
| 4.19: | Ticari membranlarda 10 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. | 109 |
| 4.20: | Ticari membranlarda 20 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. | 110 |
| 4.21: | Ticari membranlarda 30 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. | 111 |

4.22: Ticari membranlarda 40 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. 112
4.23: Ticari membralarda farlı bor konsantrasyonuna sahip sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait bor konsantrasyonu-akı grafiği. 114
4.24: Ticari membranlarda gerçek jeotermal su ile HBMD sisteminde gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. 115
4.25: SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait SEM analizi. 118
4.26: %15 SOLEF 6010 membranı ile gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. 119
4.27: Isıl işlem uygulanan membranlara ait SEM analizi. 120
4.28: Isıl işlem uygulanan membran ile gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. 121
4.29: %15 SOLEF 6010 membranı ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. 122
4.30: PTFE mikro tozu ilave edilen membranlara ait SEM analizi. 123
4.31: Optimum PTFE mikro tozu ile üretilen membranda gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. 124
4.32: %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE membranı ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. 125
4.33: %7.5 PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait SEM analizi. 126
4.34: Grafen oksit ilavesi ile üretilen membranlara ait SEM analizi. 127
4.35: Grafen oksit ile üretilen membranda gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. 127
4.36: Grafen oksit ile üretilen membranda gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. 128
4.37: İndirgenmiş grafenoksit ilavesi ile üretilen membranlara ait SEM analizi. 129
4.38: İndirgenmiş grafenoksit ilavesi ile üretilen membranlarda sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. 130
4.39: İndirgenmiş grafenoksit ilavesi ile üretilen membranlarda gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analiz. 131

4.40: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait SEM analizi. 131
4.41: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait SEM analizi. 132
4.42: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait SEM analizi. 133
4.43: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SEM görüntüsü. 134
4.44: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranında sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. 134
4.45: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranda gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi. 135
4.46: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SEM görüntüsü. 136
4.47: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SEM görüntüsü. 137
4.48: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlara ait SEM görüntüsü. 138
4.49: Probe mixing yöntemi (15 dk.) ile üretilen membrana ait görüntü. 143
4.50: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranların FTIR analiz sonuçları. 151
4.51: Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonda üretilen membranlarda ısıl işleminin FTIR analiz sonuçlarına etkisi. 152
4.52: PTFE mikro tozu ilavesi ile üretilen membranların FTIR analiz sonuçları. 153
4.53: PTFE mikro tozu ile kaplama yapılarak üretilen membranın FTIR analiz sonuçları. 153
4.54: Grafenoksit ilave edilerek üretilen membranın FTIR analiz sonuçları. 154
4.55: Optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membranlara probe mixing işlemi uyguladıktan sonra elde edilen FTIR analiz sonuçları. 155
4.56: İndirgenmiş köpük grafen oksit ilave edilerek üretilen membranlara ait FTIR analiz sonuçları. 156
4.57: %2 S1+%13 SOLEF 6010 membranına ait FTIR analiz sonuçları. 157
4.58: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 membranına ait FTIR analiz sonuçları. 158
4.59: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait FTIR analiz sonuçları. 159

4.60: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait FITR analiz sonuçları. 159
4.61: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait FTIR analiz sonuçları. 160
4.62: Farklı PVDF polimeri ile üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği. 190
4.63: Isıl işlem uygulanmış %15 SOLEF 6010 membranına ait akı-zaman grafiği. 192
4.64: PTFE mikro tozu ilavesi ile üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği. 193
4.65: PTFE mikro tozu ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait akı-zaman grafiği. 195
4.66: GO ilave edilerek üretilen membrana ait akı-zaman grafiği. 196
4.67: Probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen membranlara ait akı-zaman grafiği. 197
4.68: İndirgenmiş grafen oksit ilavesi edilerek üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği. 198
4.69: İndirgenmiş grafen oksit kullanılarak kaplama yapılan membranlara ait akı-zaman grafiği. 199
4.70: %2 S1+%13 SOLEF 6010 membranına ait akı-zaman grafiği. 200
4.71: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 PVDF membranına ait akı-zaman grafiği. 201
4.72: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait akı-zaman grafiği. 202
4.73: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait akı-zaman grafiği. 203
4.74: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait akı-zaman grafiği. 205
4.75: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği. 206
4.76: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda farklı tuz konsantrasyonları ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. 208
4.77: %15 SOLEF 6010 membranı kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. 209
4.78: %15 SOLEF 6010 membranına ısıl işlem uygulandıktan saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. 210

4.79: %15 SOLEF 6010 + %7.5 PTFE membranı saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. 211
4.80: %15 SOLEF 6010+GO membranı kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. 212
4.81: İndirgenmiş grafen oksitli membran kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. 213
4.82: S4 polimeri kullanılarak üretilen çift tabaka membran ile saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği. 214
4.83: Seçilen membranlar ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneylerine ait akı-zaman grafiği. 216
4.84: Seçilen membranlar ile HBMD ve SBMD sisteminde gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneylerine ait akı-zaman grafiği. 218
4.85: Geri döngülü MD prosesinde ısı ve kütle akım diyagramı. 221
4.86: Jeotermal suyun arıtılmasında kullanılan MD prosesine ait ısı ve kütle akım diyagramı. 222
4.87: Organik rankin çevrimli jeotermal enerji santraline ait akım şeması. 223
4.88: Flaş tipi jeotermal enerji santraline ait akım şeması. 225
4.89: 500 $m^3$/gün süzüntü suyu kapasiteli MD sistemi için gerekli membran alanı 227

# TABLOLAR DİZİNİ


| Tablo No: | | Sayfa |
|---|---|---|
| 2.1: | MD membranı materyallerinin yüzey enerjileri. | 9 |
| 2.2: | Membran yapısının MD performansı üzerindeki etkisi. | 14 |
| 2.3: | MD membranları için kullanılan materyallerin termal iletkenlikleri. | 17 |
| 2.4: | MD için istenilen membran özelliklerine genel bakış. | 20 |
| 2.5: | Elektrospinning prosesinde işletme parametrelerin fiber morfolojisi üzerinde etkisi. | 28 |
| 2.6: | Jeotermal kaynak çeşitleri. | 30 |
| 2.7: | Farklı enerji kaynaklarına göre açığa çıkan atık ısı miktarı. | 40 |
| 3.1: | Ticari membranlara ait teknik özellikler. | 57 |
| 3.2: | Gerçek jeotermal su karakterizasyonu. | 60 |
| 3.3: | Faz inversiyon metodu ile membran üretimi için hazırlanan polimer çözeltileri | 68 |
| 3.4: | Laboratuvar ölçekli HBMD sisteminde ticari membranlarda saf su ile gerçekleştirilen deney şartları. | 69 |
| 3.5: | Laboratuvar ölçekli HBMD sisteminde sentetik tuzlu su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deney şartları. | 70 |
| 3.6: | HBMD prosesinde gerçekleştirilen deneylerde izlenen parametreler. | 70 |
| 3.7: | Analiz parametreleri için kullanılacak ölçüm metotları/yöntemleri. | 74 |
| 4.1: | Ticari membranların kuru ve ıslak temas açısı ölçümleri. | 85 |
| 4.2: | Ticari membranların SGB analiz sonuçları. | 87 |
| 4.3: | Ticari membranlarda farklı besleme sıcaklıkları için akı değerleri. | 91 |
| 4.4: | Ticari membranlarda farklı soğutma suyu sıcaklıklarında denge akı değerleri. | 94 |
| 4.5: | Ticari membranlarda farklı besleme suyu akış hızlarında denge akı değerleri. | 97 |
| 4.6: | Ticari membranlarda farklı soğutma suyu akış hızlarında akı değerleri. | 100 |
| 4.7: | Ticari membranlarda farklı hava boşluğu mesafelerinde denge akı değerleri. | 103 |

4.8: Ticari membranlarda %0.1 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı ve tuz tutunumu değerleri. 104
4.9: Ticari membranlarda %1.5 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı ve tuz tutunumu değerleri. 105
4.10: Ticari membranlarda %3 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı ve tuz tutunumu değerleri. 106
4.11: Ticari membranlarda 10 mg B/L sentetik jeotermal gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri. 110
4.12: Ticari membranlarda 20 mg B/L sentetik jeotermal ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri. 111
4.13: Ticari membranlarda 30 mg B/L sentetik jeotermal ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri. 112
4.14: Ticari membranlarda 40 mg B/L sentetik jeotermal ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri. 113
4:15: Ticari membranlarda gerçek jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı ve tuz tutunumu değerleri. 115
4.16: Ticari membranlarda gerçek jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylerde süzüntü suyu karakterizasyonu. 116
4.17: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranlara ait temas açısı ölçümleri. 139
4.18: Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonunda ısıl işlemin temas açısına etkisi. 140
4.19: PTFE mikro tozu ilavesinin temas açısına etkisi. 141
4.20: PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait temas açısı değerleri. 142
4.21: Polimer çözeltisine grafenoksit ilavesinin temas açısına etkisi. 142
4.22: Üretilen membranlarda probe mixing işleminin temas açısına etkisi. 143
4.23: İndirgenmiş grafenoksit ilavesinin temas açısına etkisi. 143
4.24: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait temas açısı değerleri. 144
4.25: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait temas açısı değerleri. 144

4.26: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait temas açısı değerleri. 145
4.27: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait temas açısı değerleri. 145
4.28: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait temas açısı değerleri. 146
4.29: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait temas açısı değerleri. 146
4.30: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda polimer konsantrasyonunun temas açısı üzerinde etkisi. 147
4.31: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda katkı maddelerinin temas açısı üzerinde etkisi. 148
4.32: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun temas açısı üzerinde etkisi. 149
4.33: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda evaporasyon süresinin temas açısı üzerinde etkisi. 150
4.34: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranların kalınlıkları. 161
4.35: Üretilen membranlarda ısıl işlemin membran kalınlığı üzerindeki etkisi. 162
4.36: PTFE mikro tozu ilavesinin membran kalınlığı üzerinde etkisi. 162
4.37: %7.5 PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait kalınlık ölçümleri. 163
4.38: Grafenoksit ilavesinin kalınlığa etkisi. 163
4.39: Probe mixing işleminin kalınlığa etkisi. 164
4.40: İndirgenmiş grafenoksit ilavesinin membran kalınlığına etkisi. 164
4.41: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait kalınlık ölçümleri. 165
4.42: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait kalınlık ölçümleri. 165
4.43: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait kalınlık ölçümleri. 165
4.44: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait kalınlık ölçümleri. 166
4.45: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait kalınlık ölçümleri. 166

4.46: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait kalınlık ölçümleri. 167
4.47: Faz inversiyon metodu üretilen membranlarda farklı polimer konsantrasyonlarının membran kalınlığı üzerinde etkisi. 167
4.48: Faz inversiyon metodu üretilen membranlarda katkı maddelerinin membran kalınlığı üzerinde etkisi. 168
4.49: Faz inversiyon metodu üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun membran kalınlığı üzerinde etkisi. 168
4.50: Faz inversiyon metodu üretilen membranlarda evaporasyon süresinin membran kalınlığı üzerinde etkisi. 169
4.51: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranların SGB değerleri. 169
4.52: Optimum PVDF konsantrasyonunda ısıl işlemin SGB değerine etkisi. 170
4.53: PTFE mikro tozu ilavesinin membran SGB değerine etkisi. 170
4.54: %7.5 PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait SGB değerleri. 171
4.55: Grafenoksit ilavesinin SGB değerine etkisi. 171
4.56: Probe mixing işleminin SGB değerine etkisi. 172
4.57: Polimer çözeltisine indirgenmiş grafenoksit ilavesinin SGB değerine etkisi. 172
4.58: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait SGB değerleri. 172
4.59: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait SGB değerleri. 173
4.60: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait SGB değerleri. 173
4.61: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SGB değerleri. 170
4.62: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SGB değerleri. 174
4.63: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait SGB değerleri. 174
4.64: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda farklı polimer konsantrasyonlarının SGB değeri üzerinde etkisi. 175
4.65: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda katkı maddelerinin SGB değeri üzerinde etkisi. 175
4.66: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun membran kalınlığı üzerinde etkisi. 176

4.67: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda evaporasyon süresinin SGB değeri üzerinde etkisi. 176
4.68: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranların DMA analiz sonuçları. 177
4.69: Optimum PVDF konsantrasyonunda ısıl işlemin DMA sonuçlarına etkisi. 178
4.70: PTFE mikro tozu ilavesinin DMA analiz sonuçlarına etkisi. 178
4.71: PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait DMA analiz sonuçları. 179
4.72: Grafenoksit ilavesinin DMA analiz sonuçlarına etkisi. 179
4.73: Probe mixing işleminin DMA analiz sonuçlarına etkisi. 179
4.74: İndirgenmiş grafenoksit ilavesinin DMA analiz sonuçlarına etkisi. 180
4.75: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait DMA analiz sonuçları. 180
4.76: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait DMA analiz sonuçları. 181
4.77: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait DMA analiz sonuçları. 181
4.78: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait DMA analiz sonuçları. 181
4.79: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait DMA analiz sonuçları. 182
4.80: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait DMA analiz sonuçları. 182
4.81: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranların gözenek boyutu analiz sonuçları. 183
4.82: Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonunda ısıl işlemin gözenek boyutu analiz sonuçlarına etkisi. 183
4.83: PTFE mikro tozu ilavesinin gözenek boyutu analiz sonuçlarına etkisi. 184
4.84: %7.5 PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait ortalama gözenek boyutu değerleri. 184
4.85: Grafenoksit ilavesinin gözenek boyutu analiz sonuçlarına etkisi. 184
4.86: Probe mixing işleminin gözenek boyutu analiz sonuçlarına etkisi. 185

4.87: Polimer çözeltisine indirgenmiş grafenoksit ilavesinin ortalama gözenek boyutuna etkisi. 185
4.88: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait ortalama gözenek boyutu değerleri. 186
4.89: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait ortalama gözenek boyutu değerleri. 186
4.90: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait ortalama gözenek boyutu değerleri. 186
4.91: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait ortalama gözenek boyutu değerleri. 186
4.92: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait ortalama gözenek boyutu değerleri. 187
4.93: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait ortalama gözenek boyutu. 187
4.94: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda polimer konsantrasyonunun membran gözenekliliği üzerinde etkisi. 188
4.95: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda katkı maddelerinin membran gözenekliliği üzerinde etkisi. 188
4.96: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun membran gözenekliliği üzerinde etkisi. 189
4.97: Faz inversiyon metodu üretilen ile membranlarda evaporasyon süresinin membran gözenekliliği üzerinde etkisi. 189
4.98: SOLEF 6010 ve SOLEF 6020 ile üretilen membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri. 191
4.99: Isıl işlem uygulanmış %15 SOLEF 6010 membranına ait akı ve tuz tutunum değerleri. 192
4.100: PTFE mikro tozu ilavesi ile üretilen membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri. 194
4.101: PTFE mikro tozu ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait akı ve tuz tutunum değerleri. 195
4.102: GO ilavesi ile üretilen membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri. 196
4.103: Probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri. 197

4.104: İndirgenmiş grafen oksit ilave edilerek üretilen membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri. 198
4.105: İndirgenmiş grafen oksit kullanılarak kaplama yapılan membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri. 199
4.106: %2 S1+%13 SOLEF 6010 membranına ait akı ve tuz tutunum değerleri. 200
4.107: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 membranına ait akı ve tuz tutunum değerleri. 201
4.108: S4 polimeri kullanılarak üretilen çift tabaka membrana ait akı ve tuz tutunum değerleri. 202
4.109: S5 polimeri kullanılarak üretilen çift tabaka membrana ait akı ve tuz tutunum değerleri. 204
4.110: S6 polimeri kullanılarak üretilen çift tabaka membrana ait akı ve tuz tutunumu değerleri. 205
4.111: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlara ait akı ve tuz tutunumu değerleri. 207
4.112: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda farklı tuz konsantrasyonları ile gerçekleştirilen deneylere ait akı ve tuz tutunumu değerleri. 208
4.113: %15 SOLEF 6010 membranı kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri. 210
4.114: %15 SOLEF 6010 membranına ısıl işlem uygulandıktan saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri. 211
4.115: %15 SOLEF 6010 + %7.5 PTFE membranı kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri. 212
4.116: %15 SOLEF 6010+GO membranı kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri. 213

4.117: İndirgenmiş grafen oksitli membran kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri. 214
4.118: S4 polimeri kullanılarak üretilen çift tabaka membran ile saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri. 215
4.119: Seçilen membranlar ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneylerine ait akı ve tuz tutunum değerleri. 216
4.120: Seçilen membranlar ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneylerine ait süzüntü suyu karakterizasyonu. 217
4.121: Seçilen membranlar ile HBMD ve SBMD sisteminde gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneylerine ait akı ve tuz tutunum değerleri. 218
4.122: Organik rankin çevrimli jeotermal enerji santraline ait MD prosesi için spesifik termal enerji tüketimi. 225
4.123: Flaş tipi jeotermal enerji santraline ait MD prosesi için spesifik termal enerji tüketimi. 226

# 1. GİRİŞ

Dünya'da, ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bir kısmı mevut hidrolik ve fosil kaynaklardan karşılanmaktadır. Fakat, hali hazırda kullanılan bu kaynakların büyük bir hızla tükenerek azalması ile birçok ülkede alternatif enerji kaynaklarının kullanımı üzerine yoğunlaşılmaya başlanmıştır. Bu enerji kaynaklarından biri olan jeotermal enerji, fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılabilen yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak dikkat çekmektedir. Ülkemiz, sahip olduğu jeotermal enerji kaynakları ile dünya sıralamasında ilk yedi içerisinde yer almaktadır [1], [2]. Ege bölgesinde yoğunlaşan jeotermal kaynaklarımızın tümü sıvının baskın olduğu jeotermal kaynaklardır [3]. Jeotermal enerjinin farklı amaçlar ile kullanımı sonrasında karşılaşılan en ciddi çevresel etkilerden biri yüzeysel veya yeraltı sularının toksik metaller ile kirlenmesidir. Bu kirlenme problemleri genellikle kuyu yapısında yer alan çatlaklara, yeniden enjeksiyon uygulamalarındaki hatalara ve atık jeotermal sularının yüzey sularına kontrolsüz deşarjına bağlı olmaktadır. Sonuç olarak yüzey ve yeraltı suları kimyasal ve termal olarak kirli hale gelmektedir. Kullanım artışına bağlı olarak jeotermal suların içerdiği bor, arsenik vd. metaller gibi ciddi çevresel etkilere sahip kirleticilerin verdiği zararı ortadan kaldırabilmek için yeni teknoloji ve etkin uygulamaların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [4]. Diğer yandan, özellikle su ve atıksularda bor giderimi üzerine yapılan bir çok çalışma olmasına rağmen bor konsantrasyonunun istenilen seviyelere düşürülmesi oldukça güç olmaktadır. Sürücü kuvveti buhar basıncı farkı olan membran distilasyonu (MD) prosesi ise yüksek tuz tutunumu oranı ile bor giderim teknolojilerinde öne çıkan alternatif bir arıtım teknolojisi olarak dikkat çekmektedir.

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

MD prosesinde, membran yüzeyinin besleme ve soğutma tarafında bir buhar basıncı farkı oluşturularak buhar fazındaki su, sıvı fazdaki su veya atıksudan gözenekli bir hidrofobik membran aracılığıyla ayrılmaktadır [5], [6]. Evaporasyon prosesine nazaran daha düşük işletme sıcaklığında işletilebilmesi, gerekli termal enerji için atık ve yenilenebilir enerjinin kullanım potansiyeli, basınç sürücülü filtrasyon proseslerine nazaran daha az ön arıtım ihtiyacı MD prosesinin genel avantajlarıdır [7], [8]. Bütün bunların yanında, uygun MD membranlarına ulaşılamaması, ters osmoz (TO)

membranlarına kıyasla işletim sırasında daha yüksek enerji tüketimi, MD membranlarında görülen ıslanma problemi ve düşük akı sorunu, MD prosesinin ticarileşmesini kısıtlamaktadır [9], [10].

Jeotermal enerji santrallerinden deşarj edilen yüksek sıcaklık ve bor içeriğine sahip jeotermal sular, hem deşerj edilen su ortamında hem de bu su ile sulanan topraklarda fiziksel ve kimyasal olumsuz çevresel etkilere neden olmakta, tarım yapılan alanlarda yetiştirilen ürünlere zarar vermektedir. Bu tez çalışması ile jeotermal suların sıcaklığından ve jeotermal enerji santralinde açığa çıkan atık ısısından faydalanılarak minimum enerji sarfiyatına sahip hava boşluklu membran distilasyonu (HBMD) konfigürasyonunun optimum işletme koşullarının tayin edilmesi, hem ticari hem de üretilen membranlar ile elde edilen filtrasyon performans sonuçlarının karşılaştırılması, suda bulunan bor elementinin uzaklaştırılması ile sulama suyu kalitesinde su geri kazanımı ve olası çevresel etkilerinin en aza indirilmesi hedeflenmiştir. Bu tez kapsamında, öncelikle ikinci bölümde MD prosesi, hidrofobik membran üretimi ve jeotermal suların arıtımı hakkında genel literatür bilgilerine yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, tez kapsamında kullanılan materyallere ve takip edilen metodlar hakkında bilgilendirme yapılmıştır. Dördüncü bölümde ise ilk olarak farklı ticari hidrofobik membranların kullanılmasıyla HBMD prosesinin işletme şartlarının optimizasyonuna ait sonuçlar verilmiştir. Sonrasında, elektrospinning yöntemi kullanılarak hem yüksek akı değeri hem de yüksek kirletici tutunum performansına sahip hidrofobik nanofiber membran üretimine ait sonuçlar verilmiştir. Nanofiber membran üretimi sırasında ilk olarak optimum polimer tipi ve konsantrasyonu tayin edilmiş ve sonrasında polimer çözeltisine farklı katkı maddeleri ilavesinin filtrasyon performansı üzerinde etkileri incelenmiştir. Bunun yanı sıra, laboratuvar şartlarında sentezlenen polimer çözeltisi ile üretilen nanofiber membranlar üzerinde kaplama yapılarak membran hidrofobisitesi geliştirilmeye çalışılmıştır. Üretilen nanofiber membranların filtrasyon performans sonuçları, ticari membranlar ile elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca faz inversyion metodu ile farklı katkı maddeleri ilave edilerek membran üretimi gerçekleştirilmiş, hem HBMD hem de sıvı boşluklu membran distilasyonu (SBMD) düzeneğinde test edilmiştir. Sonrasında ise, jeotermal enerji santrallerinden açığan çıkan jeotermal suyun arıtılması için MD sistemi önerilmiş ve bunun için gerekli spesifik termal enerji tüketimi hesaplamaları yapılmıştır. En son bölümde ise, sonuçlar ile ilgili genel yorumlara ve gelecek önerilere değinilmiştir.

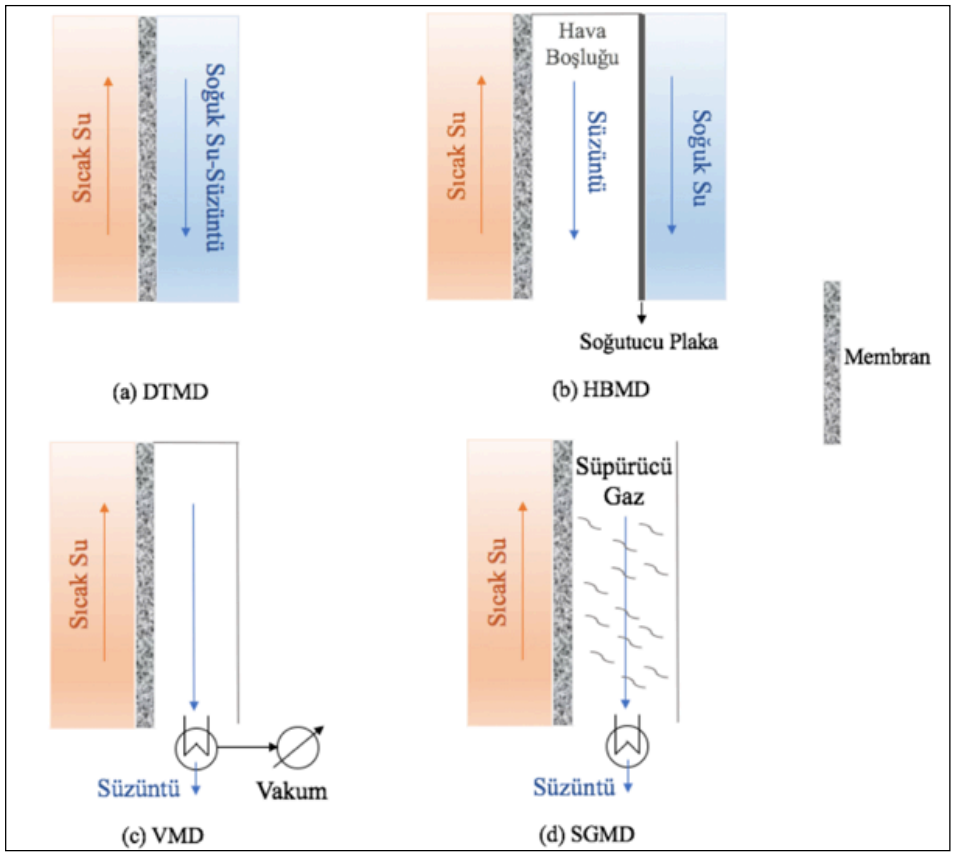
# 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

## 2.1. Membran Distilasyonu

MD prosesi, hidrofobik mikro gözenekli membranın kullanıldığı ve sürücü kuvvetini buhar basıncı gradyanının oluşturduğu bir ayırma prosesidir. Uçucu bileşenler veya su sıcak arayüzeyde buharlaşarak buhar fazında membran yüzeyinden geçiş yapmakta ve soğuk tarafta yoğuşarak bir transmembran su akısı oluşmaktadır. MD prosesi ile tek bir basamakta saf su elde edilebilmekte, yüksek konsantrasyondaki besleme sularını ayırabilmekte ve ortam basıncında 100 $^{o}$C'nin altında işletilebilmektedir [11]. MD teknolojisi 1960'lı yıllarda bulunmuş olup halihazırda yaygın bir şekilde kullanılan membran esaslı ayırma teknolojilerinin bazı kısıtlamalarının üstesinden gelinmesi adına hala üzerinde çalışmalar yapılmaya devam edilmektedir. Diğer geleneksel ayırma teknolojilerine nazaran membran distilasyon proseslerinin başlıca avantajları: geleneksel distilasyon teknolojilerine kıyasla kısmen daha düşük enerji maliyetinde işletilmesi ve daha az tesis alanına ihtiyaç duyması; çözünmüş ve/veya uçucu olmayan bileşenlerin tamamen rejeksiyonu ve ultra saf su kalitesinde süzüntü eldesi (5 μS/m elektriksel iletkenlik değeri); mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF) ve TO prosesleri ile karşılaştırıldığında daha az membran kirliliği oluşumu; basınç sürücülü membran proseslerine kıyasla daha düşük işletme basıncında [12], [13] ve geleneksel evaporasyon sistemlerine nazaran daha düşük işletme sıcaklığında (60 °C–90 °C) işletilmesidir [14], [15]. Atık ısı gibi ısı kaynakları MD prosesinde kullanılabilmekte ve ısının yan ürün olduğu büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda bu tip ısı kaynakları önemli avantajlar sağlayabilmektedir. Dolayısıyla, son zamanlarda atık ısı veya güneş enerjisinin MD proseslerinde kullanımı üzerine yapılan çalışmalarda yoğunlaşılmıştır [16]. MD prosesinin bu tarz ısı kaynakları ile entegre edilmesi bu teknolojinin örneğin bir evde içme suyu eldesi gibi küçük ölçekli kullanımına [17] ya da enerji santrallerinde suyun saflaştırılması gibi büyük ölçekli uygulamalara [18] olanak sağlamaktadır. Bu ve diğer örnekler her ne kadar termal entegrasyonunun MD prosesine faydalarını gösterse de dahili ısı geri kazanımının mümkün olmadığı durumlarda MD prosesinin spesifik enerji ihtiyacı geleneksel membran proseslerine kıyasla çok daha fazla olabilmektedir [16].

## 2.2. Membran Distilasyonu Konfigürasyonları ve Uygulama Alanları

Membran distilasyon modülleri, süzüntü buharının nasıl toplandığına ve yoğuşturulduğuna bağlı olarak farklı çeşitlerde tasarlanmıştır. Şekil 2.1'de görüldüğü üzere temelde kullanılan 4 çeşit MD konfigürasyonu bulunmaktadır. Her dört MD konfigürasyon çeşidinde de, sıcak besleme suyu membranın bir yüzeyi ile daima direkt temas halindedir.




Şekil 2.1: Temel MD konfigürasyon çeşitleri.

- Direkt Temas Membran Distilasyonu (DTMD)

Bu konfigürasyon çeşidinde membranın bir yüzeyi düşük buhar basıncına sahip süzüntü suyu tarafından soğutulmaktadır. Membran hem besleme suyu hem de soğutma suyu ile direkt temas halindedir. Bu tip modül, en basit MD konfigürasyonu tasarımına sahip olmakla birlikte süzüntü akı değeri oldukça yüksektir [19]. Süzüntü suyu soğutucu görevi gördüğünden dolayı devamlı sirküle edilmesi gerekmektedir ve ürün membran modülünün dışında örneğin bir seviye drenajı yardımı ile sirküle edilen

sudan ayrılmaktadır [20]. DTMD konfigürasyonu; desalinasyon, sulu çözeltilerin konsantre edilmesi, bor giderimi, meyve suyu ürünlerinin konsantre edilmesi, MF ile ön arıtılmış zeytin karasuyunun arıtımı ve radyoaktif elementlerin giderimi gibi bir çok uygulama alanına sahiptir [16]. DTMD konfigürasyonunun dezavantajı ise besleme suyunun soğutma suyu olarak kullanılması mümkün olmadığından ısı geri kazanımının yapılamaması ve ısı iletiminden dolayı yüksek ısı kaybıdır [11].

- Hava Boşluklu Membran Distilasyonu (HBMD)

HBMD konfigürasyon çeşidinde, membran ve karşı tarafta soğutulan yoğuşturucu plaka arasında ince bir hava boşluğu bırakılmaktadır. Buharlaşan su veya uçucu bileşen molekülleri ilk olarak membran gözeneklerinden membranın diğer tarafına geçmekte, hava boşluğu mesafesince ilerlemekte ve sonrasında membran modülünün içerisinde yer alan soğuk yoğuşturucu plaka yüzeyi üzerinde sıvı faza geçmektedir. Süzüntü, membran modülünün alt kısmından yer çekiminin etkisiyle modülü terk etmektedir. Hava boşluğu ve yoğuşturucu plakanın modüle entegre edilmesiyle süzüntü suyu ve soğutma suyu birbiri ile karışmamaktadır. Bu da sıcak besleme tarafından soğutma suyuna ısı transfer hızını sınırlamaktadır. Dolayısıyla, HBMD modülünde sağlanan bu dahili ısı geri kazanımı ile DTMD konfigürasyonuna göre daha yüksek enerji verimliliğine ulaşılmakta ve ısı iletiminden kaynaklı ısı kaybı kısıtlanmaktadır [11], [21]. Fakat, hava boşluğu kütle transferini engellemekte ve süzüntü akısının düşmesine neden olmaktadır [22], [23]. HBMD sisteminde, membran kalınlığı (40-250 μm) ve iletkenliği ile karşılaştırıldığında, hava boşluğu çok daha fazla bir kalınlığa (genellikle 2.000-10.000 μm) ve daha düşük bir termal iletkenliği sahiptir. Dolayısıyla, DTMD sistemine nazaran suyun buharlaştırılması için daha fazla ısı enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır [24]. HBMD modülü, özellikle ulaşılabilir termal enerjinin kısıtlı olduğu alanlarda ve etanol ayırımı, arsenik içeren suyun arıtılması ve tuzsuzlaştırma gibi bir çok uygulamada kullanım potansiyeline sahiptir. Ayrıca, HBMD konfigürasyonunda süzüntü suyu direkt olarak membran yüzeyinde yoğuşmaktan ziyade soğuk bir plaka üzerinde yoğuştuğundan dolayı, DTMD konfigürasyonunun kısıtlı olarak uygulandığı düşük yüzeysel gerilime sahip uçucu organik bileşenlerin sulu çözeltilerden ayrılması gibi alanlarda başarıyla uygulanabilmektedir [25]. Her ne kadar literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda en popüler konfigürasyon çeşidi DTMD olsa da, HBMD sistemi yüksek enerji

verimliliğine sahip olduğundan ve gizli ısı geri kazanımının mümkün olmasından dolayı ticari uygulamalarda daha fazla tercih edilmektedir [24].

- Vakum Membran Distilasyonu (VMD)

Bu konfigürasyon çeşidinde, modülün süzüntü tarafına 0.1 kPa kadar düşük basınç uygulanmaktadır. Uygulanan vakum, membran boyunca buhar basıncı farkını arttırarak transmembran akısı için sürücü bir kuvvet oluşturmaktadır. Süzüntüyü toplamak için harici bir yoğuşturucu kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu konfigürasyon çeşidi ile membran gözeneklerindeki hava uzaklaştırılarak ve ısı iletim kaybı düşürülerek MD proses performansı iyileştirilmekte, DTMD ve HBMD konfigürasyon çeşitlerine göre daha yüksek süzüntü akı değerlerine ulaşılmaktadır [26]. Membranın ıslanma olasılığının daha fazla olması (örneğin hidrofobisitenin azalmasından dolayı), yeterli mekanik dayanıma sahip membran ihtiyacı ve vakum pompası için ilave enerji gereksinimi VMD konfigürasyon çeşidinin dezavantajlarını oluşturmaktadır. Membran ıslanma riskini azaltmak için diğer MD konfigürasyon çeşitlerine kıyasla daha küçük gözenek boyutuna sahip membranlar (örneğin 0.45 μm'den daha küçük) tercih edilmektedir [11]. VMD prosesi en yaygın etanol-su ayırımı gibi sulu çözeltilerden uçucuların giderimi, meyve sularından uçucu aromaların geri kazanımı, sudan uçucu organik bileşenlerin uzaklaştırılması, desalinasyon ve sulu çözeltilerde amonyak arıtımı gibi alanlarda uygulanmaktadır [16].

- Süpürücü Gaz Membran Distilasyonu (SGMD)

Bu konfigürasyon çeşidinde, modül içerisinde süzüntü tarafından süpürücü bir gaz (örneğin hava veya azot) yardımı ile üretilen buharın taşınması sağlanmaktadır. Bu konfigürasyonda, gaz sıcaklığı ve hidrostatik basıncı besleme suyu çözeltisinin altında tutulmaktadır. Ayrıca, HBMD sistemine göre daha büyük kütle transfer hızına ulaşılmaktadır. Süpürücü gaz için ilave maliyet ve harici yoğuşturma sistemi ihtiyacı ise bu konfigürasyon çeşidinin dezavantajlarını oluşturmaktadır [27]. Her ne kadar bu konfigürasyon en az araştırılan konfigürasyon çeşidi olsa da en çok atıksudan amonyak gazının giderimi gibi uçucu bileşenlerin uzaklaştırılmasında, etanol-su ayırımında, deniz suyunun desalinasyonunda ve meyve suyu aromalarının geri kazanımında kullanılmaktadır.

Genellikle, diğer basınç sürücülü su arıtma teknolojileri ile karşılaştırıldığında, MD'nin ticarileşmesi düşük termal verimliliği ve modül tasarımına bağlı sorunlardan dolayı kısıtlanmaktadır. MD prosesini daha fazla termal verimliliğe sahip ve daha ekonomik yapma bağlamında, süzüntü akısının maksimuma çıkartılmasını ve ısı ihtiyacının en aza indirilmesini amaçlayan çalışmalar üzerinde yoğunlaşılmıştır. Bu kapsamda son zamanlarda geliştirilen MD konfigürasyonları sıvı veya malzeme boşluklu MD, ozmotik MD ve çoklu-etkili veya çok-kademeli MD konfigürasyonlarını içermektedir.

- Malzeme Boşluklu Membran Distilasyonu (MBMD)

MBMD sistemi, HBMD sisteminin modifiye edilmesi ile ortaya çıkmıştır. Bu sistemde, modül içerisinde yer alan hava boşluğuna malzeme yerleştirilmiştir. MBMD sistemi, HBMD sisteminde görülen düşük akı değerinin geliştirilmesi adına tasarlanmıştır [16]. Gerçekleştirilen bir çalışmada MBMD sistemi içerisinde yer alan hava boşluğu kum ve deiyonize su ile doldurularak performansı araştırılmıştır. Bu malzemelerin hava boşluğuna yerleştirilmesi ile süzüntü akı değeri %200-800 oranında artmıştır. Poliüretan ve polipropilen (PP) meş gibi diğer malzemelerin süzüntü akısı üzerinde herhangi bir etkisi olmamıştır. Bu malzemelerin ısı transferi üzerinde etkisi ve dolayısıyla modülün termal verimliliği değerlendirilmemiştir [28].

- Ozmotik Membran Distiasyonu (OMD)

Aynı zamanda izotermal membran distilasyonu, ozmotik evaporasyon veya gaz membran ekstraksiyonu olarak da adlandırılan OMD sistemi, DTMD sistemi ile benzer modülün kullanıldığı ve itici kuvvetin buhar basıncı farkı olduğu izotermal bir MD prosesidir. Bununla birlikte, OMD'de üretilen itici kuvvet, süzüntü tarafında bir sıyırma çözeltisinin neden olduğu membran boyunca bir konsantrasyon gradyanındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. OMD prosesinde, besleme ve sıyırma çözeltisinin sıcaklıkları hemen hemen aynı sıcaklıktadır ve transmembran kütle transferi, MD'den veya ortam sıcaklığından bile çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Su buharı ve uçucu bileşenler, gözenekli hidrofobik membranın süzüntü tarafından sürekli sirküle edilen tuzlu bir çözelti tarafından absorbe edilmektedir. Düşük proses sıcaklığından dolayı, OMD özellikle meyve suları ve aromatik ekstraktelerden uçucu bileşenlerin konsantre edilmesinde tercih edilmektedir [16].

- Çok Kademeli Membran Distilasyon (ÇKMD)

ÇKMD konfigürasyonu, temel MD konfigürasyonlarından birini temel alarak iki veya daha fazla modülün birleştirilmesi ile ile oluşturulmuştur. Bu konfigürasyon çeşidi ile dahili ısı geri kazanımı sağlanarak termal verimlilik önemli bir miktarda arttırılmaktadır. ÇKMD prosesi, bir ısı değiştirici aracılığıyla süzüntü suyundan ısının geri kazanılması temel alınarak tasarlanmıştır. Üç veya daha fazla DTMD modülünün bir araya getirilmesiyle, tuzlu suların konsantre edilmesi işleminde tek geçişe nazaran %60'a kadar iyileşme sağlandığı ve kazanılan çıktı oranının (KÇO) 20'ye yükseldiği bildirilmiştir [29]. Memsys GmbH tarafından geliştirilen VMD prosesine dayalı diğer bir dört basamaklı ÇKMD sisteminde ise ısı geri kazanımında yüksek verimlilikler hedeflenmiştir. V-ÇKMD sisteminin spesifik ısı ihtiyacının 175-350 kWh/$m^3$ kadar az olduğu belirtilmiştir [30].

## 2.3. Membran Malzemeleri ve Özellikleri

### 2.3.1. Membran Malzemeleri

MD prosesinde yalnızca hidrofobik membran kullanılmaktadır. Farklı özelliklere sahip geniş çeşitlilikteki membranlar düz tabaka veya kapiler formda ticari olarak mevcuttur [31]. MD'de kullanılan membranların çoğu MF membranıdır ve literatürde bu membranların tasarımını veya modifikasyonunu içeren çalışmalar günden günde artmaktadır. Modifiye edilen membranlar genelde bir hidrofobik ve bir hidrofilik tabaka veya iki hidrofolik tabaka arasında bir hidrofobik tabaka içermektedir [32].

Genel olarak, MD sisteminde kullanılan membranların hidrofobik yapısı besleme çözeltisinin membran gözeneklerinin içine işlemesini engellemekte, dolayısıyla her bir gözenek girişinde buhar-sıvı arayüzeyi oluşmaktadır. MD prosesinde, genellikle politetrafloroetilen (PTFE), polipropilen (PP) ve polividilidenflorürden (PVDF) gibi genelde yüzey enerjisi düşük hidrofobik polimerlerden üretilen MF membranları kullanılmaktadır. Bu polar olmayan polimerler, suyun bipolar yapısına bağlı olarak çok iyi hidrofobik özellik göstermektedirler. Bunun yanı sıra, hidrofobik yüzey kaplaması gibi yüzey modifikasyon teknikleri ile de yüksek hidrofobik yüzey özelliklerine ulaşılabilmektedir [20]. Bu malzemelerden, PTFE polimeri en iyi hidrofobisiteye (en

yüksek temas açısına), iyi bir kimyasal ve termal stabiliteye ve oksidasyon direncine sahip olmakla birlikte membran aracılığıyla daha fazla ısı kayıplarına neden olabilecek en yüksek termal iletkenliğe sahiptir. PVDF polimeri, iyi bir hidrofobisiteye, termal dirence ve mekanik dayanıma sahiptir ve farklı yöntemlerle çok kolay bir şekilde membran haline getirilebilmektedir. PP polimeri de aynı zamanda iyi bir termal ve kimyasal dirence sahiptir [33]. Bu malzemelerin yüzey enerjileri Tablo 2.1'de verilmiştir. Bunun yanında, son zamanlarda gerçekleştirilen çalışmalarda iyi bir mekanik dayanıma, yüksek hidrofobisiteye ve gözenekliliğe sahip MD membranı üretilebilmesi adına karbon nanotüpler ve florlaştırılmış kopolimer malzemeler gibi yeni membran malzemeleri de geliştirilmiştir [24].

Tablo 2.1: MD membranı materyallerinin yüzey enerjileri.

| **Membran Materyali** | **Yüzey Enerjisi (x10$^3$ N/m)** |
|---|---|
| PTFE | 9.1 |
| PP | 30.0 |
| PVDF | 30.3 |

Özet olarak, MD membranları, düşük yüzeysel gerilime, su açısından düşük absortiviteye, ısı iletiminden dolayı olabildiğince düşük termal iletkenliğe, uygun işlenebilirliğe ve düşük maliyete sahip olmalıdır [20].

MD prosesinde, transmembran akısı ve membran özellikleri arasındaki ilişki aşağıda yer alan eşitlik ile gösterilmekedir [31]:

$$N \propto \frac{r^{\alpha}\varepsilon}{\tau\delta_m} \tag{2.1}$$

Burada, $r$ ortalama gözenek boyutu, $\varepsilon$ membran gözenekliliği, $\tau$ membran kıvrımlılığı ve $\delta m$ membran kalınlığıdır.

## 2.3.2. Islanma Direnci

Membran, proses sıvıları tarafından ıslanmadığı için iki faz arasında bir kontaktör gibi davranmaktadır. Teorik olarak, uçucu olmayan bileşenlerin tutunumu %100'e denktir. Dolayısıyla, ıslanmaya karşı dirençli bir membran MD sisteminde uygun bir işletmeyi sağlamak adına ihtiyaç duyulan ilk gereksinimdir. Membranda

ıslanma meydana geldiğinde, ayırmayı sağlayan sıvı-buhar arayüzeyinde yalnızca sıvı faz baskın hale gelmektedir. Sonrasında, membran çözünmüş bileşenlere karşı %100 bariyer görevi görememekte ve yalnızca MF membranı gibi davranmaktadır. Yalnızca birkaç membran gözeneği ıslandığında (kısmi membran ıslanması), tuz tutunumu düşmekte ve akıda yalnızca ufak bir etki görülmektedir. Bütüncül bir membran ıslanması durumunda ise tuz tutunumu tamamen azalmakta ve süzüntü akısında itici kuvveti buhar basıncı farkı yerine hidrostatik basınç farkı oluşturmaktadır. Dolayısıyla, membran ıslanabilirliği uygun bir işletme için çok önemli bir yere sahiptir.

Islanma direnci, sıvı giriş basıncı (SGB) ile ifade edilmektedir ve membranın ıslanması için gereken minimum basıncı ifade etmektedir. SGB değeri hem membran özelliklerine hem de besleme suyu içeriğine bağlıdır ve aşağıda yer alan Laplace eşitliği ile hesaplanabilmektedir [34];

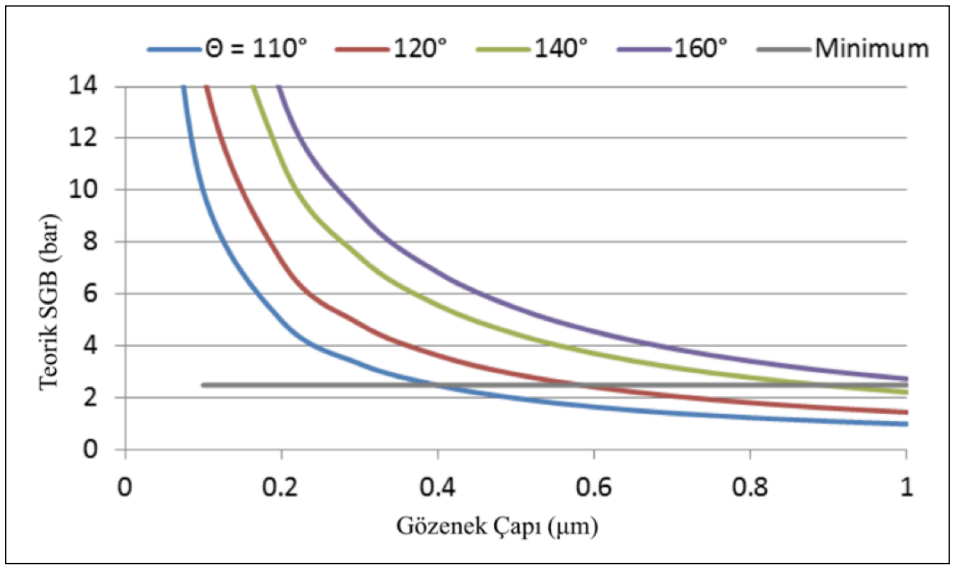
$$LEP\ [\text{bar}] = \frac{-2B\gamma_S \cos(\theta)}{r_{max}} \tag{2.2}$$

Burada, $\gamma_s$ sıvının yüzeysel gerilimini (mN/m), θ temas açısını ($^o$), $r_{max}$ maksimum gözenek çapını ve B ise 1 olarak kabul edilen geometrik faktörü ifade etmektedir.

Bir işletme tesisinde değişken basınç ve sıcaklık altında uygun bir işletmeye ulaşabilmek adına herhangi bir yüzey aktif madde içermeyen saf su için SGB değeri minimum 2.5 bar olarak önerilmektedir [35]. 0.3 μm membran gözenek çapı ve saf su dikkate alındığında, 2.5 bar SGB değerine ulaşabilmek için 105$^o$ teorik temas açı değerine ihtiyaç duyulmaktadır. Son zamanlarda, yeni kaplama ve aşılama teknikleri kullanılarak süper hidrofobik membranlar (θ>150$^o$) üretilmektedir. 1 μm'den daha büyük gözenek boyutuna sahip bir membran da böyle bir durumda muhtemelen kullanılabilmekte ve hala minimum 2.5 bar SGB değerine ulaşılabilmektedir. Bunun yanında, 0.3 μm'den daha büyük gözenek çapına sahip bir membranda süzüntü akı değeri yalnızca çok az miktarda arttırılabilmektedir. 150$^o$ temas açı değerine ve 0.3 μm gözenek çapına sahip membranda teorik olarak 8 bar SGB değerine ulaşılmaktadır. Bu yüksek SGB değeri, membranın kullanım ömrünün uzaması için çok önemli olan ilave bir emniyet payı sağlamaktadır. Bunun dışında, ıslanma ajanlarının olması durumunda membranın kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

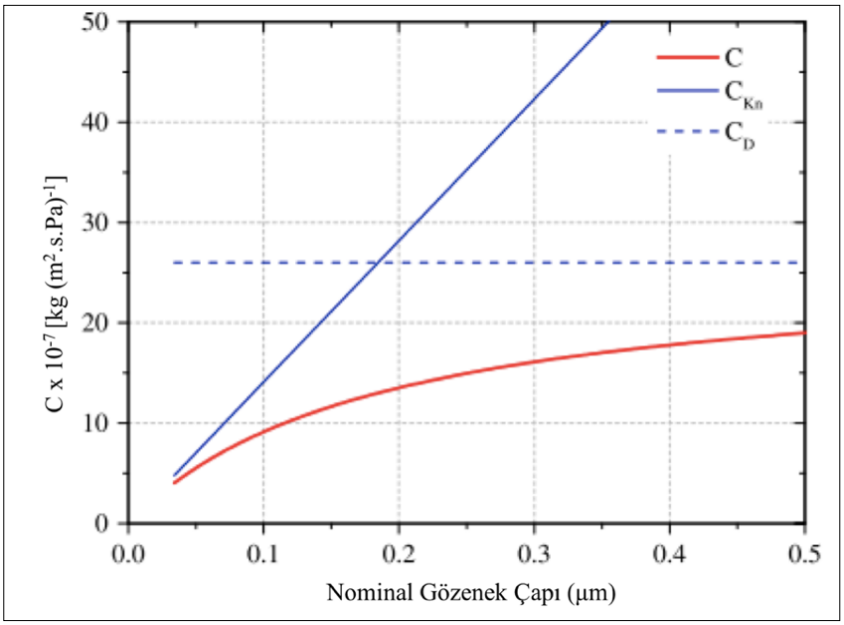
### 2.3.3. Gözenek Boyutu ve Gözenek Boyut Dağılımı

Genel olarak, MD prosesinde 0.05-1 µm arası gözenek çapına sahip membranlar kullanılmaktadır. 1 µm boyutunda gözenek çapına sahip membranlarda düşük SGB değerleri (Şekil 2.2) ve tuz tutunumu gözlenmiştir. Aynı zamanda, kütle transfer mekanizmasını da belirleyen gözenek boyutu akı ile ilişkili olmaktadır.




Şekil 2.2: Gözenek çapının bir fonksiyonu olarak teorik SGB değerleri.

Birçok çalışma, bütün MD konfigürasyonları için akının artan gözenek çapı ile birlikte arttığını göstermiştir [36], [37]. Bununla birlikte, gözenek boyutu ile birlikte değişen gözeneklilik ve membran kalınlığı, gözenek boyutunun etkisinin yanlış yorumlanmasına neden olabilmektedir. Simülasyonlar, diğer membran parametrelerini sabit tutarak gözenek boyutunun etkisinin araştırılmasını mümkün kılmaktadır [38], [39], [40]. Şekil 2.3'de DTMD sisteminde Knudsen difüzyon ($C_{Kn}$), moleküler difüzyon ($C_D$) ve birleştirilmiş kütle transferi (C) için gözenek boyutunun bir fonksiyonu olarak kütle transfer katsayıları gösterilmiştir [38]. Moleküler difüzyon için gözenek boyutunun bir etkisi yok iken Knudsen difüzyon için daha büyük gözenek boyutlarında kütle transferi artmıştır. En büyük direnç kütle taşınımını belirlediğinden dolayı, 0.2 µm'den daha büyük gözenek boyutuna sahip membranlar için kütle taşınımını moleküler difüzyon belirlemektedir. Gözenek boyutu 0.3 µm'den daha fazla olduğunda, DTMD akısında küçük bir artış gözlenmekte fakat bu durumda SGB negatif yönde etkilenmektedir [40].




Şekil 2.3: Gözenek boyutunun bir fonksiyonu olarak kütle transfer katsayısı (ε = %80, δ = 70 µm, τ = 1.1, T = 60°C).

Membranlar genellikle tek tip gözenek boyutundan ziyade bir gözenek boyut dağılımına sahiptir. Yapılan çalışmalar, dar bir gözenek boyut dağılımına sahip membranın MD'de daha verimli olduğunu göstermiş iken [41], diğer çalışmalar DTMD sistemi için gözenek boyut dağılımının akı üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir olduğunu bildirmiştir [42], [43], [44]. Modelleme ve deneysel tasarımdaki belirsizlikler, DTMD için gözenek boyut dağılımının etkisini göstermeyebilirken aynı durum VMD için geçerli değildir. Gözenek boyut dağılımını dikkate alma ihtiyacı konfigürasyon tipine, dağılımın genişliğine ve ortalama gözenek çapına bağlıdır [43]. DTMD ve HBMD için dağılımın genişliğine bağlı olarak yalnızca 0.05 µm'den daha küçük gözenek boyutları için, gözenek boyut dağılımın etkisi daha belirgin olabilmektedir. Benzer sonuçlar, kütle transfer mekanizması benzer olduğundan dolayı SBMD sistemi için de beklenmektedir. VMD sisteminde viskoz akış için kütle taşınımı $r^2$ ile orantılı olduğundan dolayı gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımının etkisinin daha fazla olması beklenmektedir. En büyük gözenek çapı SGB değerini belirlerken süzüntü akısı için ortalama gözenek çapı dikkate alınmaktadır. Dolayısıyla, ıslanma riskini azaltmak ve olası en büyük akı değerine ulaşmak için 0.3 µm ortalama gözenek çapına sahip sıkı bir gözenek boyut dağılımı önerilmektedir. VMD sistemi daha fazla hidrostatik transmembran basınç farkına sahip olduğundan

dolayı gözenek ıslanmasına karşı daha hassastır [34], [45]. Dolayısıyla, bu konfigürasyon için daha küçük maksimum gözenek boyutuna sahip membranlar (0.1-0.2 μm arası) önerilmektedir (Tablo 2.2).

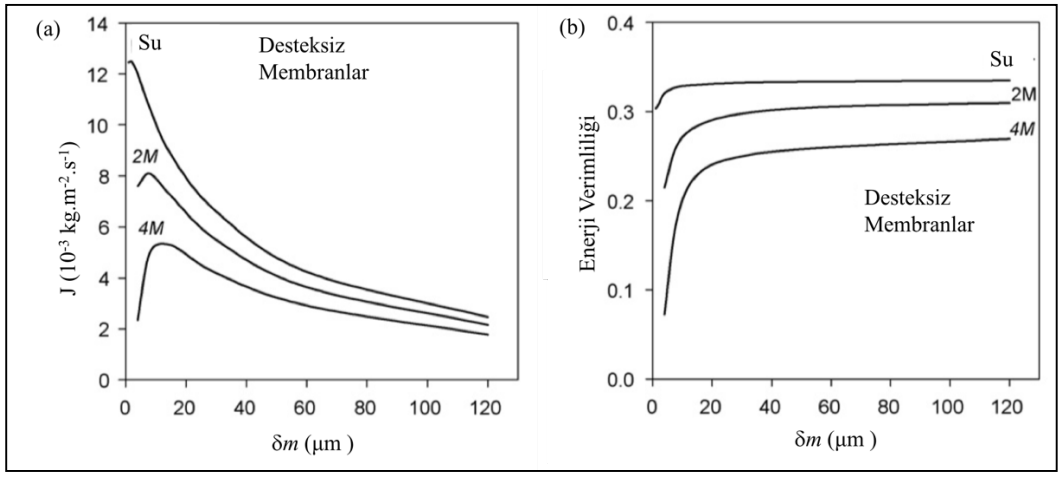
Tablo 2.2: Membran yapısının MD performansı üzerindeki etkisi.

| | **DTMD** | **HBMD** | **VMD** | **SGMD** | **Görüşler** |
|---|---|---|---|---|---|
| **↑Gözenek Boyutu** | Akı:<br>↱ [38], [40], [46],[47]<br>↑[48], [49], [50], [51]<br>↔[52] | Akı:<br>↱ [40]<br>↑[37], [53], [54], [55]<br>↔[56]<br>↓[57] | Akı:<br>↑[58], [60] | Akı:<br>↑[61], [62] | $\varepsilon$ genelde artmaktadır:<br>Birleşil etkiler<br>SGB azalır=r artar<br>[37], [48], [49], [51], [58], [61], [63] |
| **↑Gözenek Boyut Dağılımı ($\sigma_r$)** | Akı:<br>↓[41]<br>↔[42], [43], [44], [50]<br>↔$\sigma_r$ veya r'ye bağlı olarak [42], [43]<br>↑[64] | Akı:<br>↔$\sigma_r$ veya r'ye bağlı olarak [43] | Akı:<br>↔$\sigma_r$ veya r'ye bağlı olarak [43] | | Kn=1 hariç [50]<br>Şu durumlarda dikkate alınmalıdır [43]:<br>DTMD; $r_{ort}$>50 nm için $\sigma_r$<1.2<br>HBMD; $r_{ort}$>50 nm için $\sigma_r$<1.45<br>VMD; Bütün $r_{ort}$ için $\sigma_r$<1.07 |
| **↑Kalınlık** | Akı:<br>↓ [12], [35], [40], [44], [50], [51], [65]<br>↬[64], [66], [67], [68]<br>*EV:<br>↔[46], [69]<br>↓[12], [70] ↱ [50] | Akı:<br>↔[40], [54], [56], [71], [72]<br>Geniş hava boşluğu mesafesi için<br>↓[11], [37], [56], [71], 73] | Akı:<br>↓[60], [74] | | J ~1/δ [35]<br>δ'ın etkisi boşluk mesafesine bağlıdır [11], [37], [56], [71], 73] |
| **↑Gözeneklilik** | Akı:<br>↑[11], [62], [75], [76], [77], [78], [79], [80], [81]<br>EV:↑ [12], [40], [46], [68], [69], [82] | Akı:<br>↑[40], [54], [56], [71], [72]<br>↔Geniş hava boşluğu mesafesi için [37]<br>EV: ↑[40], [71], [72] | Akı:<br>↑[58], [59], [83] | | $J_w \sim \epsilon$ [46], [56]<br>$\varepsilon$, MD'deki en önemli parametredir [35], [69] |
| **↑Termal İletkenlik** | Akı/EV:<br>↓[46], [65], [84], 85] | Akı/EV:<br>↓[37], [72], [85] | | | İzo-gerilim modeli kullanılmıştır.<br>Etkisi belirsizdir. |

*EV=Enerji verimliliği, ↑= artar, ↓= azalır, ↬=optimum bir değer vardır, ↱ =asimptotik değere ulaşır, ↔ = etkisi yoktur.

## 2.3.4. Membran Kalınlığı

MD'de kullanılan birçok ticari membranın kalınlığı 20-200 μm arası değişmektedir [9], [38], [47]. Literatürde, DTMD sistemi için membran kalınlığı arttıkça akının azaldığı belirtilmiştir (Tablo 2.2). Bunun yanı sıra, membran kalınlığının azaltılması ile kütle transferi geliştirilirken itici kuvvetin azalmasına neden olan ısı kaybı oluşumu daha fazla olmaktadır. Dolayısıyla, kütle taşınımı ve itici kuvvet arasında dengeyi sağlayan optimum bir membran kalınlığı önerilmektedir. Martinez ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada membran kalınlığının bir fonksiyonu olarak süzüntü akısı hesaplanmıştır [67] (Şekil 2.4). Gerçekleştirilen çalışmada, optimum membran kalınlığının tuzluluğa bağlı olarak 0-49 μm arası değiştiği bildirilmiştir. Bu değerler yüksek sıcaklık farkı ve düşük tuzluluk değerlerinde elde edilmiştir. Fakat, sıcaklık farkı 5 °C'ye indirildiğinde, optimum membran kalınlığı teorik olarak tuzluluk, proses koşulları ve membran yapısına bağlı bir şekilde geniş bir aralıkta değişebilmektedir (4-600 μm). Gerçekleştirilen çalışmalar, membran kalınlığının artması ile enerji verimliliğinin asimptotik değerlere kadar geliştirildiğini göstermektedir [20], [50], [67].




Şekil 2.4: DTMD sisteminde farklı NaCl konsantrasyonlarında membran kalınlığının a) akı ve b) enerji verimliliği üzerinde etkisi.

HBMD için, eğer hava boşluğunun kalınlığı membran kalınlığına göre çok daha fazla ise membran kalınlığının ihmal edilebilmektedir. Bu durumlarda, hava boşluğu kütle taşınımı için temel direnci oluşturmaktadır [11], [37], [56].VMD konfigürasyonu

için ise, membran kalınlığının artmasıyla akın düştüğü deneysel olarak bulunmuştur [60], [74].

Büyük ölçekli modüller için simülasyonlar optimum membran kalınlığının tuzluluk ile birlikte arttığı göstermiştir. DTMD için, tuz konsantrasyonuna ve atık ısının bulunma durumuna ve maliyetine bağlı olarak optimum membran kalınlığının 41-146 μm arasında değiştiğini göstermiştir [34]. En kalın membran kalınlığı (84-200 μm) SBMD konfigürasyonu için gerekmektedir [20]. Boşluk mesafesince itici kuvvette ilave bir kayıp söz konusu olduğundan dolayı SBMD konfigürasyonunda yeterli bir itici kuvvet gücüne ulaşabilmek için daha kalın membranlar tercih edilmektedir.

### 2.3.5. Gözeneklilik

Ticari membranların çoğu, %30-85 arası gözenekliliğe sahiptir [27], [33]. %90'ın üzerinde gözenekliliğe sahip membranlar ise elektrospinning yöntemiyle üretilmektedir [78], [86]. Membran gözenekliliği mümkün olduğunca yüksek olmalı ve aynı zamanda iyi bir mekanik dayanıma sahip olmalıdır. Membran gözenekliliği, en önemli membran parametrelerinden biri olarak gösterilmektedir. Süzüntü akısı, membran gözenekliliği ile doğrusal orantılıdır. Aynı zamanda, gözeneklilik arttıkça termal iletkenlik azalmaktadır. Termal iletimden kaynaklı ısı kaybının azalması ile daha yüksek süzüntü akı ve enerji verimliliği değerlerine ulaşılmaktadır [34].

### 2.3.6. Kıvrımlılık

Literatürde, gözenek kıvrımlılığının MD performansı üzerindeki etkisini araştıran çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Kıvrımlılık değeri genellikle 2 olarak kabul edilmekte [44], [87] veya bu parametre akının tahmini için kalibrasyon faktörü olarak kullanılmaktadır [20], [88], 89]. Membran gözeneklilik ölçümünün gaz geçirimlilik testleri ile kombine edilmesi, kıvrımlılık parametresinin ölçümüne olanak vermektedir. Diğer bir metot ise ıslak membranlarda gaz geçirimliliği ölçümünü içermektedir. Literatürde, gözenek kıvrımlılık değerinin 1.1-3.9 arası olabileceği bildirilmiştir. Membran gözenekliliği %70-90 arası olduğu durumlarda gözenek kıvrımlılığı değeri kısmen düşüktür ve membran optimizasyonunda etkisi oldukça azdır [34].

## 2.3.7. Termal İletkenlik

MD membranlarında kullanılan membranların termal iletkenliği (κ) Tablo 2.3'de verilmiştir. Membran gözenekliliği, polimerik gözenekli membranın termal iletkenliliğini etkilemekte, termal iletkenliğin 0.04-0.07 $W.m^{-1}.K^{-1}$, arası olduğu tahmin edilmekte ve artan gözeneklilik ile birlikte bu değer azalmaktadır [50], [90], [91]. İzo-gerilim modeli, termal iletkenliğin hesaplanmasında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. DTMD'de termal iletkenliği için kalibre edilen değerler karşılaştırıldığında, izo-gerilim modelinin faz inversiyon ve elektrospinning membranlar için en iyi model olduğu bulunmuşken gerilmiş membranlar için Maxwell modelinin daha uygun olduğu bildirilmiştir. MD modellerde, membran termal iletkenliği bir kalibrasyon parametresi olarak önerilmektedir [92]. Tablo 2.2'de de gösterildiği üzere, yüksek termal iletkenlik genelde akının ve enerji verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır. İzo-gerilim modelinin kullanıldığı DTMD sisteminde, termal iletkenliğin 0.01 $W \cdot m\text{-}^{1} \cdot K^{-1}$'den 0.5 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$'e artmasıyla akı ve termal verimlilik %26 ve %55 oranlarında azalmıştır [12], [34].

Tablo 2.3: MD membranları için kullanılan materyallerin termal iletkenlikleri.

| **Polimer** | **κ (23 $^{o}$C) ($W \cdot m\text{-}^{1} \cdot K^{-1}$)** | **κ (75 $^{o}$C) ($W \cdot m\text{-}^{1} \cdot K^{-1}$)** | **Kaynak** |
|---|---|---|---|
| PTFE | 0.25-0.27 | 0.29 | [93], [94] |
| PVDF | 0.17-0.19 | 0.21 | [93], [94] |
| PP | 0.11-0.16 | 0.20 | [93], [94] |
| PES | 0.14 (40 $^{o}$C) | 0.16 | [95] |
| Hava | 0.026 | 0.03 | [93] |
| Su buharı | 0.020 | 0.022 | [93] |

## 2.3.8. Mekanik Dayanım

MD membranların mekanik dayanımları üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda geniş aralıkta elastik modülü (34-491 MPa), kopma mukavemeti (3.4-57.9 MPa) ve kopma esnemesi (%41-710) değerleri bulunmuştur. MD membranları için herhangi bir özel bir mekanik dayanım gerekliliği bildirilmemiştir [78], [96], [97].

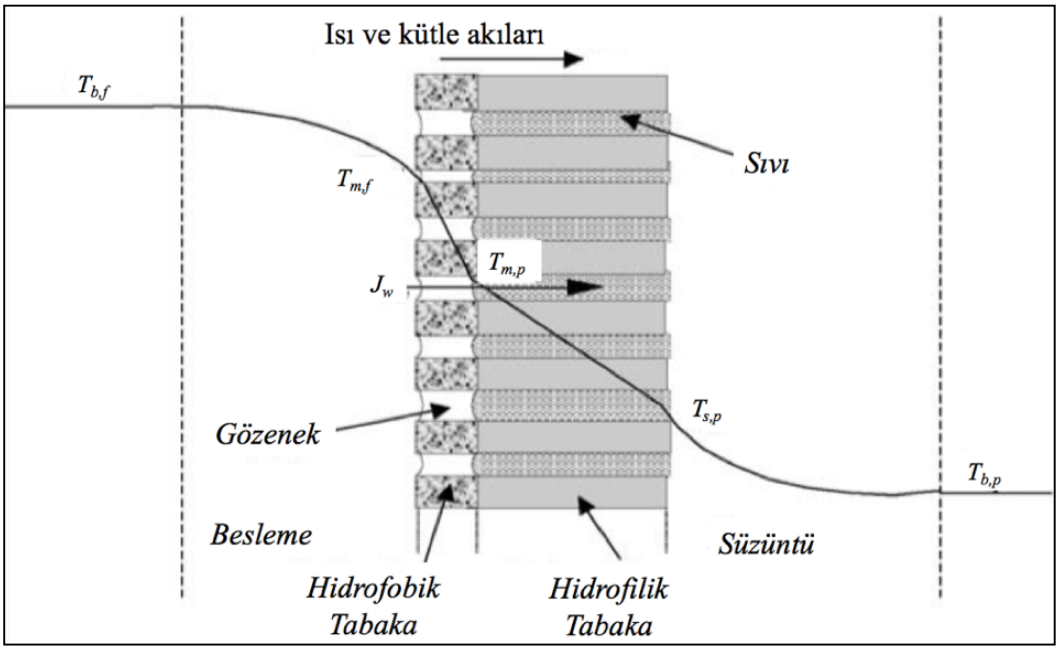
Yalnızca birkaç çalışmada, modülde meydana gelen basınçtan kaynaklı membran sıkışmasının akı üzerindeki etkisi üzerine yoğunlaşmıştır [64]. Sıkışmış membranın daha yüksek kıvrımlılık, daha düşük gözeneklilik ve gözenek boyutuna sahip olması akıyı azaltabilmekte, daha düşük membran kalınlığı membran

performansını pozitif veya negatif yönde etkileyebilmektedir. Gerçekleştirilen bir çalışmada membran sıkışmasının laboratuvar ölçekte ve deneysel koşullarda ihmal edilebilir olduğu bildirilmiştir [98]. Yine de, endüstriyel ölçekli işletmelerde hidrolik basınç daha baskın olabilmektedir. Membran sıkışmasının gerilmiş PTFE membranlar için büyük ölçekli sistemlerde bir problem oluşturabileceği bildirilmiştir [99], [100].

### 2.3.9. Destek Tabakası Özellikleri

MD prosesinde genelde 60 μm'den daha ince membranlar önerilmektedir. Fakat, ince membranlarda düşük mekanik dayanım sebebiyle kusur oluşma riski fazladır [51]. Membran kalınlığının optimum bir aralığa yükseltmenin yöntemlerinden biri de destek tabakasının veya hidrofilik tabakanın bir destek olarak yer aldığı hidrofobik-hidrofilik membranların kullanılmasıdır [101], [102]. Şekil 2.5'de bir hidrofilik/hidrofobik membranda destek tabakasının kütle taşınımı üzerindeki etkisi gösterilmiştir [103]. Bu şekil, geniş gözenek boyutlarından dolayı kolayca ıslanabilen dokumasız ve ince dokunmuş destek tabakaları için de geçerlidir.

- Buhar taşınımı için itici kuvvet hidrofobik üst katmandaki sıcaklık farkıdır ($T_{m,f}$ and $T_{m,p}$). Hidrofilik tabaka, ısı transferinde ilave bir direnç oluşturmakta, dolayısıyla destek tabakalı membranlarda ilave bir sıcaklık polarizasyonu görülmektedir.
- Bazı gözenekler hidrofilik polimer materyal nedeniyle kapandığından dolayı destek tabakası ilave bir kütle transfer direnci ve azaltılmış bir buhar-sıvı arayüzeyi oluşturmaktadır [34], [101], [103].




Şekil 2.5: Destek tabakalı bir membranda taşınım mekanizması.

Literatürde gerçekleştirilen farklı çalışmalarda, dokumasız veya ince dokuma destek ile desteklenen membranların akısı karşılaştırılmıştır. Buna göre ince dokuma destekli membranda en yüksek akıya ulaşılmış ve destek açıklığının önemli bir parametre olduğu vurgulanmıştır [49]. Winter ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise kıyaslanabilir hidrofobik tabaka kalınlığına, gözenek boyutuna ve gözenekliliğe sahip desteksiz, dokumasız destek ve ince dokuma destekli membranlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Membrana destek tabakasının ilavesi ile süzüntü akısının, %70 gözenekliliğe sahip dokumasız destekli membranda %22 oranında, %50 gözenekliliğe sahip ince dokuma destekli membranda ise %35 oranında azaldığı görülmüştür [38]. Adnan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiş ve %56'ya varan bir akı düşüşü gözlenmiştir [101].

Destek tabakasının özellikleri MD performansını etkilemekte ve membran performansını arttıracak şekilde ayarlanabilmektedir. Destek tabaka kalınlığı azaltılarak sıcaklık polarizasyon etkisi azaltılmakta ve dolayısıyla süzüntü akısı artmaktadır. Termal iletkenliğin artması ile ıslanmış destek tabakasından daha fazla ısı transferi gerçekleşmekte ve itici kuvvetin artması ile süzüntü akısında artış gözlenmektedir [34].

## 2.3.10. Membran Özellikleri ile İlgili Genel Öneriler

Literatürde kullanılan membran özelliklerine genel bir bakış Tablo 2.4'de verilmiştir. Bunun yanında, literatürde yer alan verilerin çoğu laboratuvar ölçekli sistemler için geçerlidir. Laboratuvar ölçekli sistemlerde kullanılan itici kuvvetin daha fazla olması nedeniyle bazı membran parametrelerin önemi gizlenebilmektedir. Örneğin, membran sıkışması büyük ölçekli sistemlerde karşılaşılan önemli bir problem olduğundan dolayı optimum membran kalınlığı daha fazladır. Membran kalınlığının fazla olması termal verimliliğin yanı sıra gözeneklilik gibi özellikleri değiştirmekte ve dolayısıyla büyük ölçekli MD sistem performansını da oldukça fazla etkilenmektedir [34].

Tablo 2.4: MD için istenilen membran özelliklerine genel bakış.

| **Parametre** | **Etkilediği Özellikler** | **Literatürde kullanılan aralık [11], [47], [76], [104]** | **Öneriler** |
|---|---|---|---|
| Temas Açısı ($\theta$) | Islanma direnci | 80-160° | >105°, mümkün olduğunca yüksek |
| Sıvı giriş basıncı (SGB) | Islanma direnci | 0.5-4.6 [36], [78] | >2.5 bar [35] |
| Gözenek çapı ($d_{ort}$, $d_{max}$) | Islanma direnci (Akı/EV üzerinde az etki) | 0.012-1.2 μm [78] | 0.1-1 μm [35]<br>0.3 μm [38], [40] |
| Gözeneklilik ($\varepsilon$) | Akı/EV/Mukavemet | %38-90 | %80-90 [13] |
| Kalınlık ($\delta$) | Akı/EV/Mukavemet | 10-200 μm | Düşük tuzluluk; 30-60 μm [64], [67], [81]<br>Yüsek tuzluluk; 4-600 μm |
| Kıvrımlılık ($\tau$) | Akı/EV | 1.1-3.9 [60] | Mümkün olduğunca düşük |
| Termal iletkenlik ($\kappa_m$) | Akı/EV | 0.031-0.057 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [91]<br>2-5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ | Mümkün olduğunca düşük |
| Kopma mukavemeti | Mukavemet | 3.4-57.9 MPa [78], [96], [97] | Mümkün olduğunca yüksek |
| Sıkışma | Büyük ölçekli sistemde Akı/EV Mukavemet | PTFE; 0.6 bar'da %22 | Sıkıştırılabilir olmaması |

## 2.4. Membran Distilasyonu Membranı Üretim Yöntemleri

MD, her ne kadar tuzsuzlaştırma ve su arıtma proseslerinde alternatif bir teknoloji olsa da uygun MD membranlarının olmayışı bu teknolojinin daha yaygın kullanılmasını engellemektedir. MD çalışmalarının çoğunda MF membranlar kullanılsa da bu membranlar MD için ideal bir tasarıma sahip değildir. Dolayısıyla, bu membranların kullanıldığı MD prosesi, düşük geçirimliliğe ve uzun süreli işletmelerde ıslanma problemine sahip olabilmektedir [105], [106]. Bu yüzden, MD için yeni membran tasarımlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

MD teknolojisi için uygun bir MD membranı üretebilmek adına faz dönüşüm, gerdirme ve elektrospinning gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin her birinin farklı avantajları ve dezavantajları vardır.

### 2.4.1. Faz Dönüşüm Yöntemi

İzotropik faz dönüşümlü PP, PVDF ve modifiye edilmiş PES membranlar ticari olarak mevcut ve membran distilasyonu için uygundur. Faz dönüşüm tekniği genel olarak düz levha ve içi boş elyaf MD membranı üretiminde kullanılmaktadır [102]. Faz dönüşüm prosesi, polimer çözünürlüğündeki değişim tarafından başlatılan ve iki faz arasında bir değişime dayanan bir prosestir. Homojen polimer çözeltisi bileşiminde veya koşullarında meydana gelen bir değişim, karışımın polimerce zengin ve polimerce zayıf bir faza ayrılmasına neden olmaktadır. Ayırım gerçekleştikçe polimerin çözünürlüğü azalmakta ve belirli bir morfolojiye sahip katı bir faz oluşmaktadır. Faz dönüşüm prosesi için yalnızca çözünebilir polimerler kullanılmakta, bu da materyal kullanımını kısıtlamaktadır. Ancak, proses koşullarının ayarlanmasıyla çok yönlü membran yapılarının üretilebilmesi bu yöntemin avantajıdır [34].

Faz dönüşüm prosesi birçok farklı yöntem ile gerçekleşebilmektedir. Çözücü olmayan madde ile indüklenmiş faz dönüşüm yönteminde dökme çözeltisi hemen çözücü bileşen içermeyen koagülasyon banyosuna daldırılmakta ve çözücü-çözücü olmayan bileşen değişimi gerçekleşmektedir [34]. Bu yöntem ile üretilen membranlar genellikle asimetrik yapılı yoğun bir aktif yüzey tabakasına sahip olmaktadır [107]. Buhar ile indüklenmiş faz dönüşüm yönteminde, dökme çözeltisi buhar fazında çözücü olmayan bir bileşene maruz bırakılmaktadır. Sıcaklık ile indüklenmiş faz dönüşüm yöntemde, düşük bir sıcaklık altında çökelme meydana gelmektedir [34]. Bu

yöntemde, yarı kristal polimerler kullanılmakta olup yüksek gözenekliliğe ve simetrik bir yapıya sahip membran üretilmektedir [108]. Sentez koşulları ve polimer çözeltisi kompozisyonu kontrol edilerek hem izotropik hem de asimetrik membran sentezlenebilmektedir.

### 2.4.2. Gerdirme Yöntemi

Gerdirme yöntemi, PTFE ve PE gibi yarı kristal polimer malzemelerinde kullanılabilmekte ve bu yöntemde çözücü bir bileşen kullanılmamaktadır. Gerdirme yönteminde polimer, kaynama noktasının üstüne kadar ısıtılır ve sonrasında istenilen morfolojide preslenir. Presleme yönüne dik doğrultuda gerdirme yapılarak membranda gözeneklilik sağlanmaktadır. Dokumasız veya ince dokunmuş destek tabakaya sahip gerdirilmiş ince hidrofobik tabakalı PTFE mikro filtrasyon membranı günümüzde ticari olarak mevcuttur (Gelman, Pall, Gore, Millipore, Donaldson, Membrane solutions ve GE) ve MD prosesinde kullanılmaktadır [38], [101], [109].

Memsys, SolarSpring, Memstill ve Scarab tarafından üretilen mevcut MD modüllerinin hepsi PTFE membranı kullanmaktadır. Bununla birlikte, yüksek hidrofobik yapılarından dolayı, PTFE modüllerinin sızdırmaz hale getirilmesi zordur, malzeme nispeten daha pahalıdır ve daha kalın membranların üretilmesi güçtür. Gerdirme yönteminde, çok sayıda gerilmiş PTFE tabakasının üst üste getirilmesi ile daha kalın membranlar üretilebilmekte, ancak su moleküllerinin yoğuşması tabakalar içerisinde olduğundan sistem performansı oldukça fazla etkilenmektedir. Ayrıca, gerdirme yöntemi ile üretilen bütün membranlarda, açık tabakalı yapıları nedeniyle, büyük ölçekli sistemlerde %20-30'a kadar sıkışma meydana gelmektedir [34].

### 2.4.3. Elektrospinning Yöntemi

Elektrospinning yöntemi, yüksek elektriksel alan uygulayarak dokumasız mat formunda çapları mikrondan nanometreye değişen fiberlerin üretildiği çok yönlü bir prosestir [110]. Elektrospun dokumasız matlar; filtrasyon, tekstil, yakıt hücreleri, biyomedikal uygulamalar ve son zamanlarda tuzsuzlaştırma, su ve atıksu arıtımı gibi birçok farklı uygulamalarda kullanımına olanak sağlayan çok yüksek spesifik yüzey alanına, yüksek mukavemet/ağırlık oranına ve birbirine bağlı yüksek gözeneklilik oranına (%80) sahiptir [111], [112]. Bunun dışında, nano fiberlerin özellikleri kalınlık,

fiber çapı, gözeneklilik ve diğer işlevselliklerin eklenmesi açısından elektrospinning parametreleri, malzeme seçimi ve son işlem uygulamaları değiştirilerek geliştirilebilmektedir [113]. İstenilen özelliklere bağlı olarak elektrospinning işlemi, çözelti veya eritme elektrospinning şeklinde gerçekleştirilebilir. Çözelti elektrospinning yönteminde, polimerler bir çözücü veya çözücü karışımında çözülmektedir. Bu yöntem, kolay hazırlık aşamasına ve kuruluma sahip olduğundan dolayı oldukça fazla kullanılmaktadır. Diğer yandan, erime elektrospinning yönteminde ise polimer taneciklerinin yüksek sıcaklık uygulamasıyla enjektör içerisinde direkt olarak eridiği özel bir enjektör tasarımı kullanılmaktadır [114]. Bu yöntemde herhangi bir çözücü kullanılmamaktadır. Elektrospinning yönteminde nylon-6, selüloz asetat, polivinilalkol (PVA), poliaktrilonitril (PAN), polietilen tereftalat, polistiren, polietersülfon (PSF) ve PVDF gibi 200'den fazla polimer kullanılabilmektedir [115], [116].

Temel olarak, elektrospinning yönteminde üç ana bileşen vardır. Bunlar;

- Yüksek voltaj güç kaynağı,
- Metalik uca sahip polimer çözeltisi (veya eriyik) içeren şırınga
- Topraklanmış bir kollektör.

Polimer çözeltisi veya eriyiği şırınga içine yerleştirilmekte ve şırınga pompası aracılığıyla bir basınç uygulanmaktadır. Polimer çözeltisi, yüksek voltajın uygulandığı metalik uca doğru beslenmekte (genellikle çözelti özelliğine bağlı olarak 5-50 kV) ve metalik uçta bir elektrostatik itme veya Coulomb kuvveti meydana gelmektedir. Elektrik alanı polimer çözeltisinin yüzey gerilimini aştığı zaman, Taylor konisinden (damlacığın konik şekilli deformasyonu) bir jet püskürtme açığa çıkmakta ve sonrasında negatif elektroda (örneğin topraklanmış kollektör) doğru bir uzama ve fırlama kararsızlığı meydana gelmektedir. Açığa çıkan püskürtme kollektöre doğru yol alırken, çözücü buharlaşmakta ve katılaşmış nano fiberler dokumasız mat formunda topraklanmış kollektör üzerinde toplanmaktadır. Toplanan nano fiber mat genellikle daha sonrasında oda sıcaklığında veya bir etüvde, açık havada ya da vakum etüvde istenilen sıcaklıkta kurutulmaktadır [14].

Nanofiberler çok küçük boyutlarından dolayı nano partiküller (NP) için çok iyi bir alt katman sağlamaktadır. Böylece kompozit nano fibere ilave fonksiyonlar kazandırılmaktadır. Karbon nano tüp, grafen, gümüş nano partiküller, titanyum dioksit

NP, demir oksit NP gibi birçok nano partikül, ya elektrospinning öncesinde polimer çözeltisi içerisinde direkt çözülerek ya da yerinde uygulama yapılarak nano fiberlerin içine veya üzerine dahil edilebilmektedir [14], [110]. Bunun dışında, elektrospinning konfigürasyonları değiştirilerek farklı tipte kompozit mat veya nanofiber oryantasyonu üretilebilmektedir [117]. Bu konfigürasyonlar, çok enjektörlü düzenek ve eş eksenli elektrospinning yöntemlerinden oluşmaktadır. Çok enjektörlü elektrospinning yönteminde, aynı veya farklı polimer çözeltileri içeren iki veya daha fazla enjektör aynı kollektör üzerinde elektrospinning sistemine yerleştirilmiştir. Bu tip sistemde, tek veya çok bileşenli bir nano fiber mat elde edilmektedir. Eş eksenli elektrospinning yönteminde ise, dış ve iç katmanlardan oluşan eş merkezli nanofiberler üretilmektedir [118], [119]. Bu yöntem özellikle çözücülerde çok kolay çözülmeyen polimerler için uygundur. Bu durumda, kolay çözülmeyen polimerler kolay eğrilebilen polimer çözeltisinin dış katmanı olarak eğrilebilmektedir.

### 2.4.3.1. Elektrospinning Proses Parametreleri

İstenilen morfolojide ve özelliklerde elektrospun membran, çözelti ve proses parametreleri kontrol edilerek uygun hale getirilebilmektedir. Çözelti parametreleri konsantrasyonu, molekül ağırlığı, viskoziteyi, iletkenliği ve yüzey gerilimini içermektedir. Proses parametreleri ise voltajı, uygunlanan elektriksel alanı, besleme hızını, uç-kollektör mesafesini, kollektör şeklini içerir iken elektrospinning sırasında ortam sıcaklığı, nemi ve eğirme sonrası kurutma işlemi gibi parametreler de dikkate alınmalıdır. Elektrospinning işleminin temel zorluğu ise istenilen morfolojide ve özelliklerde nano fiber elde etmek için bu parametrelerin optimize edilmesidir.

İyi bir fiber oluşumu elde edebilmek adına elektrospinning işlemi için uygun bir çözelti konsantrasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Düşük çözelti konsantrasyonu, püskürtme ve sprey esnasında fiber yerine boncuk oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca, düşük bir çözelti konsantrasyonu ile enjektör ucunda birden fazla damlacık oluşabilmektedir. Diğer yandan, çözelti konsantrasyonun arttırılması ile daha kalın fiber çaplarına ulaşılmaktadır [120]. Uygun bir konsantrasyon ile tekdüze ve silindirik fiberler üretilebilmektedir. Dolayısıyla, düzgin bir nano fiber oluşumu elde edebilmek için diğer parametreler ile birlikte çözelti konsantrasyonun optimizasyonu gerekmektedir.

Polimer molekül ağırlığı, bir çözeltideki polimer zincirlerinin karmaşıklığını yansıtmaktadır. Viskozite, iletkenlik, yüzey gerilimi ve dielektrik dayanımı gibi çözeltinin reolojik ve elektriksel özelliklerini etkilemektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip çözelti kullanımı daha fazla boncuk oluşumuna neden olabilirken artan molekül ağırlığı ile daha büyük ve pürüzsüz fiberler üretilebilmektedir.

Viskozite, polimer konsantrasyonu ve molekül ağırlığı ile yakından ilgilidir. Fiber morfolojisinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Düşük viskoziteye sahip veya daha seyreltik bir çözelti kullanıldığında boncuk oluşumuyla birlikte kesintili fiber oluşumu gözlenirken, 1-200 poiz aralığındaki yüksek viskozitelerde daha büyük ve pürüzsüz fiber oluşumu gözlenmektedir [121]. Çok yüksek viskozitelerde eğirme işlemi çok zor olmakta ve elektrospinning işlemi süresince enjektör ucunu tıkayabilmektedir. Optimum pürüzsüz fiber oluşumu için farklı polimerler farklı optimum vizkozite değerlerine sahiptir.

Genellikle, yüksek iletkenlikli polimer çözeltisi ile daha ince fiberler üretilmektedir. İletkenliğin artması ile polimer çözeltisinin yük taşıma kabiliyeti artmakta ve böylece elektriksel alana maruz kalındığında daha fazla uzama meydana gelmektedir. Birçok çalışmada, çözeltinin iletkenliğini arttırmak için tuz ilave edilmektedir. Düşük polimer çözeltisi iletkenliklerinde, fiber oluşumunda yetersiz uzama gözlenmekte ve bu da boncuk oluşumuna neden olmaktadır.

Polimer çözeltisinin yüzey gerilimi kullanılan çözücü tipine bağlıdır. Genellikle, düşük yüzey gerilimine sahip polimer çözeltileri kullanıldığında düşük elektriksel alanlarda pürüzsüz ve tekdüze fiberler üretilebilmektedir. Yüzey gerilimi arttıkça boncuk ve damlacık oluşumu artmaktadır. Çözeltinin yüzey gerilimi, farklı çözücülerin veya farklı oranlarda çözücü karışımının kullanılmasıyla ayarlanabilir.

Elektrospinning işleminin başlayabilmesi için polimer çözeltisinin eşik gerilimine ulaşmak gerekmektedir. Elektrospinning işlemi, 5-40 kV arasındaki gerilim değerlerinde gerçekleştirilebilinir. Uygulanan gerilimin fiber oluşumu üzerindeki etkisi, literatürde verilen raporlarda tutarsızdır. Reneker ve Chun tarafından gerçekleştirilen çalışmada, model polimeri olarak polietilen oksit kullanıldığında elektriksel alanın fiber çapını çok fazla etkilemediği bildirilmiştir [122]. Zhang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, yüksek gerilim altında püskürtülen polimer çözeltisi miktarı daha fazla olduğundan dolayı fiber çaplarında artış gözlenmiştir [123]. Başka bir çalışmada ise uygulanan gerilim arttıkça, yüklü jet püskürtüde elektrostatik itme kuvvetleri artacağından dolayı fiber çapının azalacağı

rapor edilmiştir. Dolayısıyla, gerilimin etkisine odaklanmak yerine elektriksel alanının gücünü kullanmak daha doğru bir parametre olacaktır [111].

Polimer çözeltisi genellikle besleme hızının doğru bir şekilde kontrol edilebildiği bir şırınga pompası kullanılarak sisteme beslenmektedir. Besleme hızının fiber oluşumu üzerindeki etkisi, kullanılan polimerin çeşidine ve polimer çözeltisinin özelliklerine bağlıdır. Çoğunlukla, pürüzsüz ve tekdüze fiberler üretebilmek ve buharlaştırma süresini arttırmak için 1 mL/sa'in altında düşük besleme hızları tercih edilmektedir. Fakat, çok düşük besleme hızları tercih edildiğinde devamlılığı olan fiber üretimi olumsuz yönde etkilenmektedir. Çok yüksek besleme hızlarında ise iğne ucunda çok fazla damlacıklar oluşmakta ve kısa buharlaşma süresinden dolayı boncuk oluşumu çok fazla gözlenmektedir.

Kollektör, polimer çözeltisi besleme ucundan belirli bir mesafe uzaklıkta yerleştirilerek katılaşmış fiberlerin üzerinde toplandığı iletken bir altlıktır. Kollektör, sisteme elektriksel alan sağlayabilmesi için topraklanmalıdır. Düz levha ve döner tambur olmak üzere yaygın olarak kullanılan iki çeşit kollektör tasarımı vardır. Daha büyük fiber üretimi ve daha tekdüze kalınlık için genellikle döner tambur kollektörü kullanılmaktadır. Alüminyum folyo da direkt kollektör olarak kullanılabilmektedir. Elektrospinning işleminden sonra nano fiber membranın kollektör üzerinden kolayca alınabilmesi için ilekten kollektör alüminyum folyo, teflon bir tabaka veya yağlı kağıt ile kaplanabilir. Günümüzde, istenilen fiber morfolojisine ve yapısına ulaşabilmek için tasarlanmış bir çok kollektör tasarımı mevcuttur [14].

Uç-kollektör mesafesi, uygulanan voltaj ile birlikte elektriksel alanın kuvvetini etkilemektedir. Fiberlerin kollektöre ulaşmadan önce yeterince uzaması ve kuruması için yeterli mesafede uzaklık kullanılmalıdır. Az miktarda kalıntı çözücü içeriğine sahip katılaşmış fiberlerin kollektör üzerinde toplanabilmesi için fiberlerin iğne ucundan fırlatıldıktan sonra polimer çözeltisinden çözücünün buharlaşması gerekmektedir. Dolayısıyla, kısa iğne ucu-kollektör mesafelerinde genellikle fiber oluşumu gözlenmemekte, katılaşmamış fiberlerden ve fazla çözücü miktarı içeriğinden dolayı kollektör üzerinde ıslak bir tabaka meydana gelmektedir. Çok fazla iğne ucu-kollektör mesafelerinde ise boncuk oluşumu gözlenmektedir [124]. Bundan dolayı, fiberlerin uzayabilmesi, kuruyabilmesi ve pürüzsüz formda olabilmesi için yeterli zamana sahip olabilmesi adına uygun bir iğne ucu-kollektör mesafesi belirlenmelidir. Dolayısıyla, belirli bir polimer ve polimer çözeltisine uygun optimum

iğne ucu-kolektör mesafesinin belirlenebilmesi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmelidir.

Elektrospinning işlemi sırasındaki ortam sıcaklığı ve nem miktarı, fiber morfolojisini ve yapısını etkileyebilmektedir. Genel olarak, yüksek sıcaklıklarda daha ince fiberler oluşmaktadır. Diğer yandan ortamdaki nem içeriğinin, oluşan fiberlerin içerisine giriş yapmasından dolayı yüksek nem oranlarında daha gözenekli fiber yapısı elde edilmektedir. Düşük nem oranlarında, daha hızlı çözücü buharlaşma hızlarına ulaşıldığından dolayı iğne ucunda tıkanma problemi ile karşılaşılabilmektedir. Bundan dolayı, elektrospinning işlemi süresince ortam nemi de dikkate alınmalıdır.

Elektrospinning işleminden sonra kurutma sıcaklığı ve ortam nemi de oluşan fiberleri etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklarda fiberlerin kurutulması, kalıntı çözücülerin giderilmesi ile fiber yüzeyinde veya içerisinde gözenek oluşumuna neden olmaktadır. Benzer şekilde, gözenek oluşumunu engellemek, kurutulan fiberin içerisinde veya üzerinde nem birikimini önlemek için kurutma amaçlı düşük nem içeriğine sahip ortam kullanılmalıdır [14].

Tablo 2.5'de elektrospinning işlemi süresince çözelti, proses ve diğer parametrelerin fiber oluşumu üzerindeki etkisi özetlenmiştir.

Tablo 2.5: Elektrospinning prosesinde işletme parametrelerin fiber morfolojisi üzerinde etkisi.

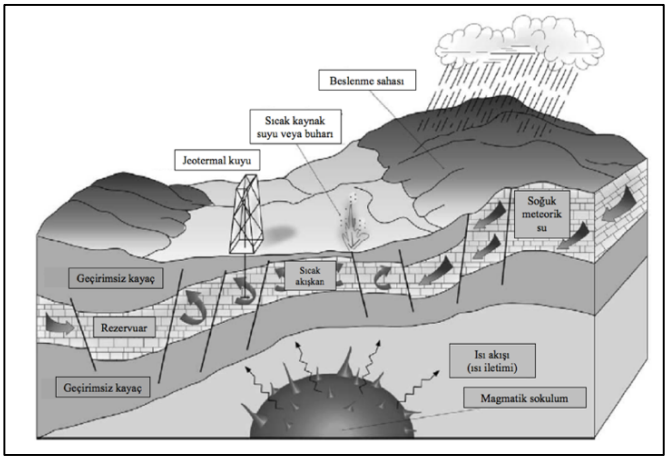
| Parametre | Etki/gözlem |
|---|---|
| ***Çözelti parametreleri*** | |
| Konsantrasyon | Yüksek konsantrasyonlarda daha kalın fiber oluşumu<br>Düşük konsantrasyonlarda, fiber üzerinde boncuk oluşumu |
| Moleküler ağırlık | Düşük molekül ağırlığında daha fazla boncuk oluşumu<br>Molekül ağırlığın artmasıyla daha pürüzsüz ve kalın fiber oluşumu |
| Viskozite | Viskozitenin artmasıyla fiber çapının artması |
| İletkenlik/yüzey yük yoğunluğu | İletkenliğin artmasıyla daha ince fiber oluşumu |
| Yüzey gerilimi | Düşük elektriksel alanlarda ve düşük yüzey geriliminde daha pürüzsüz ve tekdüze fiber eldesi |
| ***Proses parametreleri*** | |
| Uygulanan voltaj | Genellikle, voltajın artmasıyla fiber çapı düşer |
| Besleme hızı | Yüksek besleme hızında fiberler üzerinde boncuk oluşumu<br>Düşük besleme hızında sürekli fiber üretilememesi<br>Tipik besleme hızı < 1 mL/sa. |
| Kollektör | İstenilen morfolojiye göre farklı kollektör şekilleri mevcuttur.<br>Döner tambur kollektörde daha tekdüze membran kalınlığı elde edilir. |
| İğne ucu-kollektör mesafesi | Çok uzak ya da çok yakın mesafede boncuk oluşumu<br>Uzama ve kuruma için yeterli zamana ihtiyaç duyulması |
| ***Diğer parametreler*** | |
| Sıcaklık | Artan sıcaklıkta fiber çapının düşmesi |
| Nem | Yüksek nem oranı, fiber içinde gözenek oluşumunu etkiler |
| Son işlem uygulaması | Kalıntı çözücülerin buharlaştırılması için yeterli kurutma işlemi yapılmalı<br>Fiber içerisinde gözenek oluşumunu engellemek için kurutma sıcaklığı, çözücünün kaynama noktasından düşük olmalı. |

## 2.5. Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji; öncelikle uranyum, toryum ve potasyumun radyoaktif izotoplarının doğal olarak bozulmasından dolayı Dünya'nın doğal ısısından oluşmaktadır. Bu iç ısıdan dolayı, Dünya'nın yüzey ısısı akışı, toplamda 42 milyon megawatt ısı olmak üzere 82 $mW/m^2$'dir [125]. Jeotermal sistem üç kısımdan oluşmaktadır: ısı kaynağı, rezervuar (veya akifer) ve bir akışkan. Akifer, yüksek

geçirimliliğe ve yüzeyden kabul edilebilir bir uzaklığa sahip yüksek miktardaki kayaç malzemesi içeriğinden oluşmaktadır. Her ne kadar çatlak veya yarıklar aracılığıyla yüzey ile hala bağlantılı olsa da etrafı geçirimsiz kayaçlar ile çevrilmiştir. Bölgenin sıcaklığına ve basıncına bağlı olarak akışkan sıvı veya buhar fazındaki (veya sıvı-buhar karşımı) sudan (genellikle meteorik su) oluşmaktadır. Akiferdeki ısı suya transfer olduğundan dolayı suyun yoğunluğu düşmektedir. Yer çekimi soğuk su üzerinde daha etkili olduğundan dolayı ısınmış su üst taraftan taşınmakta ve daha soğuk olan su akiferin aşağısına doğru inmektedir [126].

Ortalama olarak Dünya'nın sıcaklığı yüzey ortam sıcaklığının üstünde olacak şekilde yaklaşık 25-30 °C/km olmak üzere derinlik ile birlikte artmaktadır ve buna jeotermal gradyan denmektedir. Dolayısıyla geçirgen bir gradyan kabul edildiğinde dünyanın sıcaklığı 10 km'de 300 °C'nin üzerinde olacaktır. Jeotermal sondaj ve kullanımların çoğunda, yüzeye daha yakın ve maliyetinin daha az olması nedeniyle jeotermal gradyanın daha yüksek olduğu bölgeler tercih edilmektedir. Kıtasal kabuğun tabanında sıcaklığın 200-1000 °C arasında değiştiği ve dünyanın merkezinde ise bu sıcaklığın 3500-4500 °C arasında olduğuna inanılmaktadır. Isı, çoğunlukla iletim vasıtasıyla iç kısımdan yüzeye doğru aktarılmaktadır. Jeotermal üretim kuyuları genellikle 2 km'den daha derin olmakla birlikte nadiren 3 km'den daha fazladır. Ortalama bir jeotermal gradyanında, kuru kayaç oluşumuna sahip 1 km derinlikli kuyunun taban sıcaklığı yaklaşık 40-45 °C iken 3 km derinliğe sahip kuyunun sıcaklığı 90-100 °C arasındadır (ortalama yıllık hava sıcaklığı 15 °C kabul edilmektedir) [125]. Jeotermal bir sahanın şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir [127].




Şekil 2.6: Jeotermal bir sahanın şematik gösterimi.

## 2.5.1. Jeotermal Kaynak Çeşitleri

Jeotermal kaynaklar genellikle Tablo 2.6'da gösterildiği gibi sınıflandırılmaktadır ve ortalama yıllık ortam sıcaklığı yaklaşık olarak 20 °C'den 300 °C'nin üstüne kadar değişmektedir [128]. Her ne kadar 74 °C sıcaklığa sahip Alaska-Chena sıcak kaynak suyu alanında enerji üretimi gerçekleştirilebilse de genellikle 150 °C'nin üstündeki jeotermal kaynaklar elektrik enerjisi üretimi için uygun bulunmaktadır [129]. 150 °C'nin altındaki kaynaklar ise çoğunlukla ısıtma ve soğutma için direkt kullanım projelerinde değerlendirilmektedir. 5-30 °C sıcaklık aralığına sahip kaynaklar ise hem ısıtma hem de soğutma sağlayan jeotermal (yer üstü kaynağı) ısı pompalarıyla birlikte kullanılabilmektedir.

Tablo 2.6: Jeotermal kaynak çeşitleri.

| **Kaynak çeşidi** | **Sıcaklık aralığı (°C)** |
|---|---|
| *Konvektif hidrotermal kaynakları* | |
| Buhar baskın | ≈ 240 °C |
| Sıcak su baskın | 20 °C - 350 °C+ |
| *Diğer hidrotermal kaynaklar* | |
| Sedimanter havza | 20 °C - 150 °C |
| Jeo-basınçlı | 90 °C - 200 °C |
| Radyojenik | 30 °C - 150 °C |
| *Sıcak kayaç kaynakları* | |
| Katılaşmış (sıcak kuru kayaç) | 90 °C - 650 °C |
| Magma | > 600 °C |

Konvektif hidrotermal kaynaklar, doğal olarak meydana gelen sıcak suyun veya buharın konvektif sirkülasyonu aracılığıyla yukarıya doğru taşınmasıdır. Buhar baskın sistemlerde (kuru sistemler), düşük geçirimliliğe sahip kayaçlarda derin, tuzlu suların kaynamasıyla buhar üretilmektedir. Bu tür rezervuarlar elektrik üretiminde değerlendirilebilmektedir. Su baskın sistemler (ıslak sistemler) derinlerde gerçekleşen yer altı suyu sirkülasyonuna ve aynı sıcaklığa sahip geçirimli rezervuarlardan büyük hacimlerde suyun yukarıya doğru taşınımına dayanmaktadır. Sıcak kuru kayaç kaynaklar, enerjinin doğal sıcak su veya buharlar aracılığıyla ekonomik olarak çıkartılamadığı ve yüzeyin yaklaşık 10 km altında kayaçlarda depolanan ısı olarak tanımlanmaktadır. Bu sıcak kayaçlar çok az gözenek veya yarık içerdiğinden dolayı çok az su içermekte olup birbirine bağlı geçirimliliği neredeyse hiç bulunmamaktadır.

Bu kaynaklarda depolanan ısıyı değerlendirebilmek için yeni deneysel teknolojiler test edilmektedir. Bunlardan birinde, kapalı bir sistem içerisinde soğuk su bir kuyu aracılığıyla aşağıya doğru sirküle edilmekte ve ısınan su diğer bir kuyudan geri alınmaktadır.

Jeotermal rezervuarların sıcaklıkları jeolojik koşullara bağlı olarak bölgeden bölgeye değişmektedir:

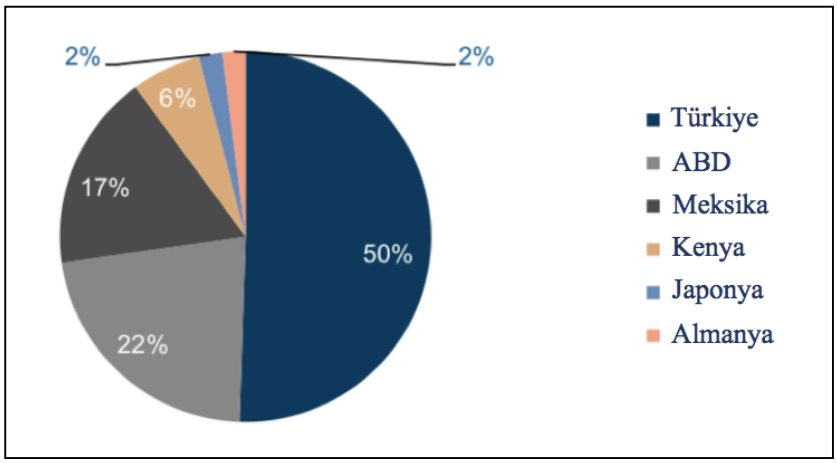
- Yüksek sıcaklıklı alanlar (> 180 °C) volkanik aktivitelerin yer aldığı alanlardır.
- Düşük sıcaklıklı alanlar (< 180 °C) ise genel olarak dört gruba ayrılmaktadır. Bunlar;
  - Meteorik suyun derin sirkülasyonu ile oluşan kaynaklar,
  - Hidrostatik basınçta yüksek geçirimliliğe sahip derin kayaçlardaki kaynaklar,
  - Jeo-basınçlı bölgelerde yüksek gözenekli kayaçlardaki kaynaklar,
  - Sıcak ama kuru (düşük gözenekli) kayaç oluşumundaki kaynaklar.

Çıkarılabilir joetermal enerji, endüstriye göre ise üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Bunlar; yüksek sıcaklığa (>180 °C), orta sıcaklığa (101-180 °C) ve düşük sıcaklığa (30-100 °C) sahip jeotermal alanlar [130].

## 2.5.2. Dünya'da ve Türkiye'de Jeotermal Enerji Kullanımı

### 2.5.2.1. Dünya'da Jeotermal Enerji Kullanımı

Jeotermal enerji, Dünya'nın birincil enerji tüketiminin yalnızca küçük bir oranına katkıda bulunmaktadır. Elektrik üretiminde bile, jeotermal enerji Dünya çıkışının %1'inden daha azını üretmektedir. Ancak, yerli fosil yakıtlardan yoksun Filipinler gibi ülkeler için, jeotermal enerji ülkenin enerji arzına ve refahına maddi olarak katkı sağlamaktadır. 2015 yılında toplam 315 MW'lık yeni jeotermal enerji kapasitesi kurulmuş olup toplam kapasite 13.2 GW'a yükselmiştir. Daha spesifik olarak, toplamda 129 MW'lık 11 adet ikili elektrik santralinden ve 186 MW'lık 8 adet tekli flaş tesisinden yeni ilaveler gelmiştir. Türkiye, yeni küresel kapasite ilavelerinin yarısını oluştur iken; bunu ABD, Meksika, Kenya, Japonya ve Almanya izlemiştir. Şekil 2.7'de 2015 yılında küresel jeotermal kapasite ilavelerinin ülkelere göre paylaşımı gösterilmektedir.




Şekil 2.7: Ülkelere göre 2015 yılı jeotermal küresel kapasite ilaveleri.

Jeotermal enerjinin doğrudan kullanımı açısından, bu potansiyelin yaklaşık %70'ini değerlendiren ülkeler sırasıyla Çin, Türkiye, İzlanda, Japonya, Macaristan, ABD ve Yeni Zelanda'dır.

Coğrafi olarak, kurulu üretim kapasitesinin %72'si tektonik plaka sınırlarında veya Pasifik Kıyılarının sıcak bölge alanlarında yer almaktadır. Kurulu üretim kapasitesinin orantısız bir yüzdesi, yalnızca değerli bir enerji üretim kaynağı sağlamayan aynı zamanda hem ısı hem de ısı depolanmasına da olanak sağlayan ada ülkeleri veya bölgelerinde (%43) bulunmaktadır [130].

2013 yılında, jeotermal enerjiden küresel enerji üretimi 75 TWh'ın üstünde iken bu değer 2014 yılında 77 TWh'ı geçmiş ve toplam kümülatif kapasite 12 GW'ı aşmıştır. 2014 yılında, yeni kurulan jeotermal enerji kapasite 0.8 GW'dir. 2020 yılında küresel jeotermal eerji kapasitesinin 16 GW'a yükselmesi ve küresel olarak yaklaşık 104 TWh sağlaması beklenmektedir [131].

### 2.5.2.2. Türkiye'de Jeotermal Enerji Kullanımı

Türkiye, jeolojik olarak Alp-Himalaya kuşağında yer almaktadır. Jeotermal potansiyeli 31500 $MW_t$ olarak tahmin edilmekte ve bu potansiyelin yaklaşık %77.9'u Batı Anadolu'da yer almaktadır. Günümüzde bu potansiyelin yaklaşık %13'ü (≈4000 MW) Maden Tektik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından ulaşılabilir hale getirilmiştir. Türkiye'de bulunan toplam jeotermal alanlarının %55'i ısıtma uygulamaları için uygundur. Türkiye her ne kadar jeotermal enerji kaynağı açısından zengin olsa da bu kaynaklar enerji üretimi açısından henüz yeterince verimli şekilde

kullanılmamaktadır. Jeotermal enerji, Türkiye'deki enerji üretim kapasitesinin yalnızca küçük bir kısmında yer almaktadır. Jeotermal santrallerin kurulu güç üretim kapasitesi, toplam kurulu güç kapasitesinin %0.3 olup, toplam elektrik üretiminin sadece %0.5'ini oluşturmaktadır.

Yeni ilaveler ile birlikte Türkiye'de 290'dan daha fazla jeotermal alan tespit edilmiştir. Bunların yaklaşık %95'i direkt kullanıma uygun düşük-orta entalpili sahalardır. Türkiye'nin jeotermal enerji potansiyeli teorik yönden 31500 $MW_t$ olarak tahmin edilse de sondaj faaliyetleri (4209 $MW_t$) ve doğal deşarjlar (600 $MW_t$) ile sağlanan potansiyel yalnızca 4809 $MW_t$'dir. Günümüzde, bu potansiyelin %58'i (2705 $MW_t$) konut ısıtma (805 $MW_t$), termal tesis ısıtma (380 $MW_t$), sera ısıtma (612 $MW_t$), balneolojik ısıtma (870 $MW_t$) ve ısı pompası uygulamalarını (38 $MW_t$) içeren jeotermal ısıtma işlemleri için kullanılmaktadır [132], [133]. 2017 yılı itibariyle ise MTA tarafından açılan yeni kuyular ile birlikte Türkiye'nin toplam jeotermal ısı kapasitesi (görünür ısı miktarı) 15500 $MW_t$'e yükselmiştir [134]. Jeotermal enerjinin değerlendirilmesinde gözlemlenen en önemli değişiklik, elektrik üretimi için jeotermal kaynakların araştırılmasında gerçekleşmiştir. Jeotermal enerjiden elektrik üretimi 2002 yılında 15 $MW_e$ iken bu değer 2015 yılının başında 612.8 $MW_e$ değerine ulaşmıştır [131]. 2017 yılı sonunda ise 1064 MW'lık kurulu güce sahip hali hazırda işletilen 40 tane Jeotermal Enerji Santrali bulunmaktadır ve bu değer Türkiye'de ki toplam kurulu gücün yaklaşık %1.2'sine karşılık gelmektedir. Jeotermal enerjiden elektrik üretimi 2017 yılında 5970 $GW_h$ olup toplam elektrik üretiminin %2.02'si jeotermal kaynaklardan elde edilmiştir [134]. Yeni sahaların eklenmesi ve mevcut kapasitelerin güncellenmesi ile belirtilen değerlerin daha da artması beklenmektedir.

Türkiye'de jeotermal enerji potansiyeli genel olarak özetlenecek olur ise [131];

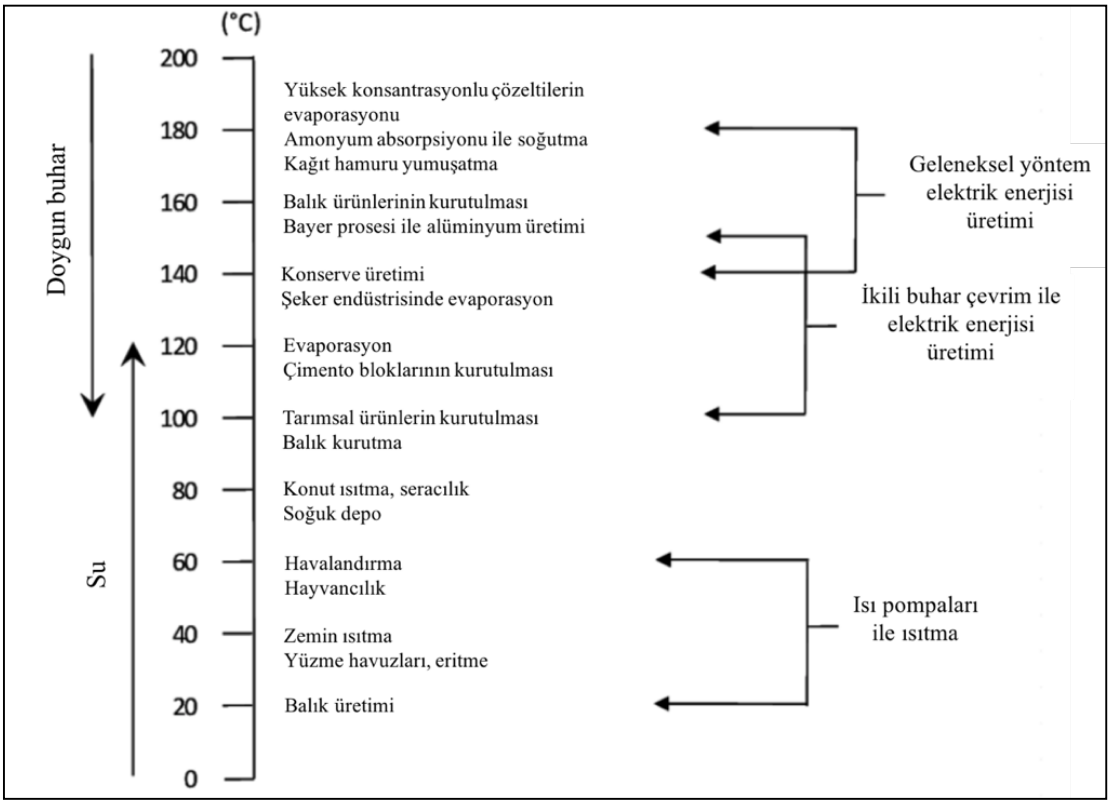
- Türkiye, jeotermal potansiyeli açısından dünya genelinde 7. en zengin ülkedir.
- Jeotermal enerji üzerine çalışmalar MTA tarafından 1962 yılında başlatılmıştır.
- Şu ana kadar MTA tarafından tespite edilen 190 jeotermal sahanın %79'u Batı Anadolu'da, %8.5'i İç Anadolu Bölgesi'nde, %7.5'i Marmara Bölgesi'nde, %4.5'i Doğu Anadolu Bölgesi'ne ve %0.5'i diğer bölgelerdedir.
- Türkiye'de termal enerjinin %30'u İzmir, Gönen, Simav, Kırşehir, Kızılcahamam, Afyon merkez, Sandıklı, Kozaklı, Diyadin, Salihli, Edremit, Sarayköy, Bigadiç'te (yaklaşık 100000 eve eş değer) bulunan konutların ve termal kaplıcaların

ısıtılmasında, seralarda (yaklaşık 1000000 $m^2$), sağlık ve termal turizminde kullanılmaktadır.

- Türkiye'nin toplam jeotermal potansiyelinin 31500-38000 $MW_t$ arası olduğu tahmin edilmektedir.
- Türkiye'nin enerji üretimi için uygun jeotermal enerji potansiyeli yaklaşık 4500 MW olarak tahmin edilmektedir.

### 2.5.3. Jeotermal Enerji Kullanım Alanları

Elektrik üretimi, yüksek sıcaklıklı jeotermal kaynakların en önemli kullanım şeklidir. Düşük-orta sıcaklıklı jeotermal kaynaklar ise birçok farklı uygulama alanında uygun bir şekilde kullanılabilmektedir. Farklı sıcaklıklarda jeotermal akışkanların olası kullanımlarını gösteren klasik Lindal diyagramı (Şekil 2.8) geçerliliğini hala korumakta olup ikili çevrim santrallerinde artık 85 °C'nin üzerinde elektrik enerjisi üretimi gerçekleştirilebilmektedir. 20 °C'nin alt sınırı sadece çok özel koşullar altında veya ısı pompalarının kullanımıyla aşılabilmektedir [126]. Lindal diyagramı ile jeotermal kaynakların kullanımının iki önemli yönünü vurgulamaktadır. Bunlardan birincisi, entegre kullanımlar ile jeotermal projelerinin fizibilitesini artırmak mümkündür ve ikincisi, jeotermal kaynak sıcaklığı olası kullanımları sınırlayabilir [135]. Bununla birlikte, termal prosesler için mevcut tasarımlar, jeotermal akışkan kullanımı için bazı durumlarda modifiye edilerek uygulama alanı genişletilebilmektedir.




Şekil 2.8: Lindal diyagramı.

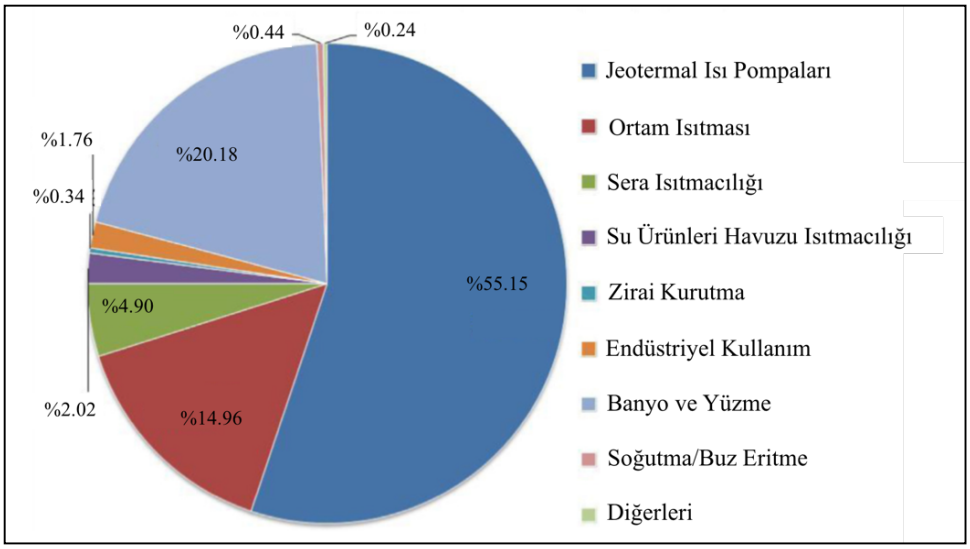
### 2.5.3.1. Elektrik Enerjisi Üretimi

Buhar veya hidrokarbon buharı kullanılarak bir türbin jeneratör setinin çevrilmesiyle jeotermal kaynaktan elektrik üretimi gerçekleştirilir. Buhar baskın kaynaklar (kuru buhar) direkt olarak kullanılabilir iken sıcak su kaynakları, buhar üretmek için %15-20 aralığında basıncı düşürülerek kullanılmaktadır. Bazı tesislerde ikili veya üçlü flaş kullanılarak verimlilik arttırılmaktadır. Organik rankin çevrimi tesislerinde düşük sıcaklıklı kaynaklardan buhar üretebilmek için genellikle ikinci bir düşük kaynama noktasına sahip akışkan (hidrokarbon) kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Tesise giren ve tesisten çıkan buhar arasındaki sıcaklık ve basınç düşüşünü en üst düzeye çıkarmak adına buhar türbinden ayrıldıktan sonra buharı yoğunlaştırabilmek için ıslak veya kuru bir soğutma kulesi kullanılmaktadır [125]. Jeotermal akışkandan elektrik üretiminin verimliliği %10-17 aralığındadır ve bu değer nükleer veya fosil yakıtlı tesislere göre 3 kat daha azdır. Bunun yanı sıra geleneksel elektrik enerjisi üretim santrallerinde 150 °C'nin üstünde akışkan sıcaklıkları kullanılır iken organik rankin sistemi adı verilen ikili çevrim sistemlerinde çok daha düşük sıcaklığa sahip akışkanlar kullanılabilmektedir. Bu durumda, jeotermal akışkanların

çıkış değerleri genellikle 85 °C'nin üstündedir ve rankin çevrim tesislerinin termal verimliliği %6-12 arasındadır. Bu, ikili çevrim santrallerinin, kullanılan jeotermal enerjinin yalnızca %6-12'sini elektrik enerjisine çevirdiği ve geri kalan atık ısıyı atmosfere saldığı anlamına gelmektedir [136], [137]. Türkiye'de 2017 yılı sonu itibariyle, 1.064 MW'lık kurulu güce sahip 40 adet Jeotermal Enerji Santrali işletme halindedir ve toplam kurulu gücün yaklaşık %1.2'sini oluşturmaktadır. Jeotermal enerjiden elektrik üretimi 2017 yılında 5.970 GWh olarak gerçekleşmiş olup elektrik üretiminin %2.02'si jeotermal kaynaklardan elde edilmiştir [134].

### 2.5.3.2. Doğrudan Kullanım

Jeotermal kaynaktan doğrudan yararlanma uygulamaları, bölgesel ve mekan ısıtmacılığını, sera ve havuz ısıtmacılığını, ısı pompalarını, su ürünleri havuzu ısıtmacılığını, toprak ısıtmayı ve kaplıca amaçlı kullanımları kapsamaktadır [138]. Düşük ila orta sıcaklık aralığındaki jeotermal enerjinin doğrudan kullanım projelerinin başlıca avantajı, bu kaynakların dünya genelinde çok yaygın olması ve en az 80 ülkede ekonomik sondaj derinliklerinde var olmasıdır. Buna ek olarak, herhangi bir dönüşüm verimliliği kaybı bulunmamaktadır ve projelerde geleneksel su kuyusu sondajı, kullanıma hazır ısıtma ve soğutma ekipmanları rahatlıkla kullanabilmektedir. Projeler, tek bir ev, sera veya su ürünleri havuzu gibi küçük ölçekli uygulamalarda kullanılabilir iken aynı zamanda bölgesel ısıtma/soğutma veya gıda ve kereste kurutma gibi büyük ölçekli ticari uygulamalar halinde de yürütülebilmektedir. Jeotermal enerji genellikle yıllık ısıtma veya soğutma ihtiyacının %80-90'ını karşılayabilmekte fakat pik yükün sadece % 50'sine kadar boyutlandırılmaktadır [125]. 2015 yılı için toplam kurulu kapasitenin ($MW_t$) yüzdesel dağılımına göre verilen jeotermal enerjinin direkt kullanım alanları Şekil 2.9'da gösterilmektedir [139]. Türkiye, jeotermal kaynaklarının direkt kullanım uygulamaları açısından dünya genelinde ilk 5 ülke içerisindedir. Jeotermal kaynakların doğrudan kullanım alanları 1964 yılından bu yana tek bir binanın ısıtılmasından bölge ısıtmacılığına, sera ısıtmacılığına, endüstriyel kullanıma ve fiziksel arıtma tesislerine kadar hızla genişlemiştir [137].




Şekil 2.9: 2015 yılı Dünya genelinde jeotermal kaynakların direkt kullanım alanları.

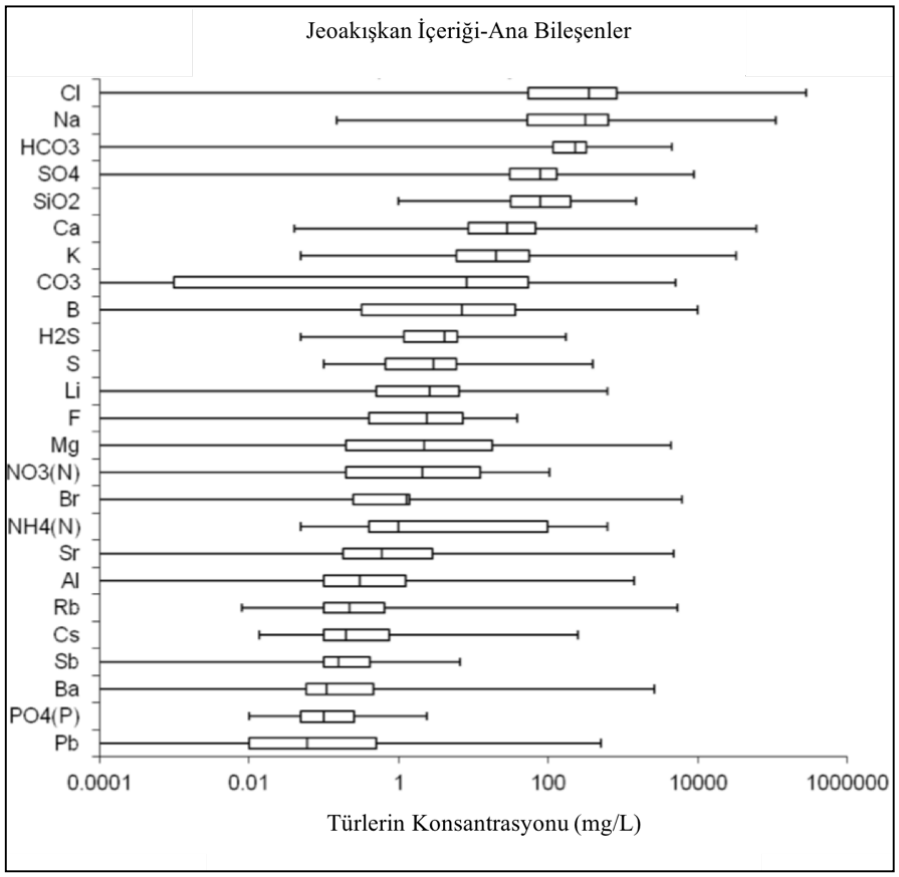
### 2.5.4. Jeotermal Akışkanların Kimyasal Bileşenleri

Jeotermal akışkanların kimyasal içeriği, jeotermal sahanın bulunduğu alana göre ve hatta aynı jeotermal alan içerisinde zamana bağlı olarak değişebilmektedir [140]. Jeotermal akışkanlar, sıvı ve gaz fazı olmak üzere iki gruba ayrılabilmektedir.

#### 2.5.4.1. Sıvı Faz

Jeotermal su kompoziyonu, bulunduğu rezervuar kayaçlarda ve yeraltı çevresinde etkileşim halinde bulunduğu makro elementler ile karakterize edilmektedir. Çözünmüş kimyasal türlerinin miktarı sıcaklığın ve yerel jeolojinin bir fonksiyonudur. Düşük sıcaklığa sahip kaynaklar, yüksek sıcaklıklı kaynaklara göre daha düşük çözünmüş katı madde (ÇKM) içeriğine sahiptir [141]. Yüksek sıcaklıklı jeotermal sular (>150 °C), 2500-81000 mg/L arası ÇKM içeriğine sahipken orta sıcaklıklı jeotermal sular (90-150 °C) 1100-8200 mg/L aralığında ÇKM içeriğine sahiptir [142]. Jeotermal kaynakların pH değerleri ise orta alkali (8.5) ile orta asidik (5.5) arasında değişmektedir [141]. En çok gözlenen elementler yüksek konsantrasyonda sodyum ($Na^+$), potasyum ($K^+$), kalsiyum ($Ca^{2+}$), magnezyum ($Mg^{2+}$), klor ($Cl^-$), bikarbonat ($HCO_3^-$), flor ($F^-$), karbonat ($CO_3^{2-}$), sülfat ($SO_4^{2-}$) ve silisyumdur (Si). NaCl, jeotermal sularda tuzluluğa sebep olan çözünmüş formdaki en baskın tuz bileşiğidir. Diğer mikro kirleticiler ise civa (Hg), bakır (Cu), kurşun (Pb), demir (Fe), arsenik (As), mangan (Mn), lityum (Li) ve bor (B) gibi metallerdir [142], [143]. Bunlardan Hg, F, B ve As

yeterince yüksek konsantrasyonlarda toksik etkiye sahip olabilmekte ve ciddi çevresel kirliliğe neden olabilmektedir [141]. Şekil 2.10'da 90 °C'den fazla sıcaklığa sahip jeotermal akışkanlar için başlıca kimyasal bileşenlerin konsantrasyon dağılımı verilmiştir.




Şekil 2.10: Jeotermal akışkanların başlıca bileşenleri.

## 2.5.4.2. Gaz Fazı

Jeotermal akışkanların gaz içeriği, kaynağın bulunduğu bölgeden bölgeye hatta aynı alanda kuyudan kuyuya göre değişebilmektedir. Yüksek sıcaklıklı sistemlerde karbon dioksit ($CO_2$) ve düşük miktarlarda hidrojen sülfür ($H_2S$) başlıca temel bileşenlerdir ve gaz içeriğin %90'nı oluşturmaktadır. Bunun dışında, jeotermal kaynaklar, amonyak ($NH_3$), hidrojen ($H_2$), metan ($CH_4$) ve azot (N) içeren diğer gazların minor ve değişken miktarları ile birlikte diğer eser miktarda oksijen ($O_2$), soy gaz, hidrokarbon (HC) ve B, F, As ve Hg elementlerin uçucu türlerini birlikte içerebilmektedir. Düşük sıcaklıklı sistemler de aynı zamanda bu gazlara sahip olabilmekte fakat yüksek sıcaklıklı sistemlere göre gazların nispi oranları

değişebilmektedir. Örneğin bu tür sistemlerde başlıca gaz bileşenleri $CO_2$ ve $H_2S$'den ziyade N ve $CH_4$ olabilmektedir. Diğer yandan, magmatik sistemler üzerindeki fümeroller, yeraltı sularının kaynamasıyla ortaya çıkan buhar akışkanları, çok daha farklı bir kimyasal içeriğe sahip olabilmekte ve diğer değişken miktarlardaki jeotermal gazlarıyla birlikte hidrojen klorür (HCl), hidrojen florür (HF) ve $H_2S$ gazları ile karakterize edilmektedir [143].

### 2.5.5. Jeotermal Enerjinin Çevresel Etkileri

Jeotermal enerji dahil bütün enerji türleri bazı mühendislik ve işletme faaliyetlerinden dolayı çevreyi etkileyebilmektedir. Jeotermal enerji her ne kadar temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kabul edilse de yine de çevre üzerinde bazı (kontrol edilebilir veya küçük) etkilere sahiptir. Bu etkiler, kaynağın sondajı, üretim testleri, tesis yapımı ve işletme boyunca açığa çıkabilmektedir [144].

#### 2.5.5.1. Fiziksel Etkisi

Jeotermal enerji santralinin inşa edilmesi ve işletimi, en önemlisi zemin çökmesi olmakla birlikte zemin jeofiziği üzerinde bazı etkilere sahiptir. Sıvı ekstraksiyon hızı, rezervuara gelen akış hızını aştığı zaman rezervuardaki akışkan miktarı azalmaktadır. Bu da kayaç gözeneklerindeki basıncın düşmesine ve dolayısıyla zemin kotunun aşağı inmesine neden olmaktadır. Hemen hemen bütün değerlendirilen jeotermal alanlarda zemin çökmesi gözlenmekte olup bu durumun büyüklüğü oldukça fazla değişebilmektedir (~10-400 mm/yıl) [145]. Su baskın sistemlerde, buhar baskın sistemlere göre daha fazla zemin çökmesi gözlenmektedir. Zemin çökmesi, kullanılan jeotermal akışkanların geri enjeksiyonu ile azaltılabilmektedir [127]. Diğer olası fiziksel etkiler ise ek bir erozyona neden olarak yerel bitki örtüsünün tahrip olmasına yol açabilecek heyelan veya toprak kaymasıdır. Yeniden bitkilendirme programları, yollar için uygun drenaj uygulamaları ve modern sondaj teknolojisi (gerekli arazi kullanım miktarının azaltılması) ile bu problemler azaltılabilmektedir [126]. Jeotermal enerjide arazi kullanımı, ana süreçler yer seviyesinin aşağısında gerçekleştiğinden dolayı diğer enerji kaynaklarına göre daha düşüktür [146].

Jeotermal santraller, doğal volkanik aktivite ve depremlerle karakterize edilen bölgelerde yer aldığından dolayı bu alanlarda jeotermal işletmenin sismisiteye olan

katkısı tam olarak belli değildir. Yine de jeotermal akışkanın (özellikle yüksek basınçlı akışkanın) rezervuara geri enjeksiyonunun sismisiteye neden olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, geri enjeksiyonun, yüksek yoğunluklu (mikro) depremler yerine, sürekli bir stres salınımını destekleyen, çok sayıda düşük yoğunluklu durumları tetiklediği gözlenmiştir ki bu, olumlu bir etki olarak kabul edilebilmektedir.

İnşaat, sondaj faaliyetleri ve sondaj kuyu bakımı nedeniyle oluşan geçici gürültüden başka, jeotermal enerji santrallerinin neden olduğu gürültü genellikle kabul edilebilir seviyelerde tutulabilmektedir. Daha ileri seviyelerdeki gürültü kirliliğini azaltmak için uygun susturucular kullanılabilmektedir [126].

Jeotermal enerji santralleri diğer geleneksel elektrik santrallerine göre nispeten daha düşük su sıcaklıklarında çalıştırıldıkları için, termal enerjinin elektriğe dönüştürülme oranı da düşük olabilmektedir. Bundan dolayı jeotermal enerji santrallerinde, üretilen elektrik enerjisi başına açığa çıkan atık ısı miktarı oldukça fazladır. Atık ısı, soğutma kuleleri vasıtasıyla çevreye salınmaktadır. Bunun sonucunda, atmosferde ısı artışı söz konusu olmakta ve muhtemelen sis oluşumuna neden olan nem miktarında artış gözlenmektedir [146]. Farklı enerji kaynaklarına göre açığa çık atık ısı miktarı Tablo 2.7'de verilmiştir [143].

Tablo 2.7: Farklı enerji kaynaklarına göre açığa çıkan atık ısı miktarı.

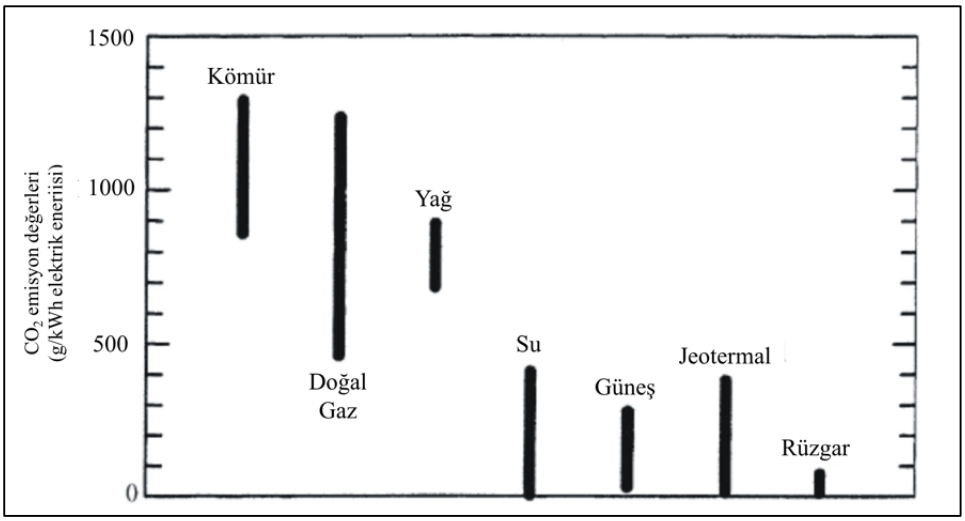
| **Enerji Kaynağı** | **Atık ısı (x $10^{10}$ kWh/yıl)** |
|---|---|
| Nükleer | 1.886 |
| Kömür | 1.20 |
| Akar yakıt | 1.20 |
| Doğal gaz | 1.20 |
| Buhar baskın jeotermal kaynak | 4.50 |
| Su baskın jeotermal kaynak | 9.70 |

### 2.5.5.2. Atmosfer Üzerinde Etkisi

Jeotermal akışkan, bulunduğu ana kayanın yerel özelliklerine bağlı bir kimyasal kompozisyona sahiptir. Jeotermal enerjinin değerlendirilmesi sırasında çok fazla miktarda akışkana ihtiyaç duyulduğundan dolayı atmosfere emisyon miktarı fazla olabilmektedir (sondaj ve test sırasında kuyulardan çıkan gaz kirleticilerinin ve elektrik santrallerinde yer alan gaz vantilatörlerinin deşarjı). Bu buhar, çoğu karbondioksit ($CO_2$) olmak üzere değişik miktarlarda metan ($CH_4$), hidrojen ($H_2$), azot

($N_2$), amonyak ($NH_3$), hidrojen sülfür ($H_2S$) ve civadan (Hg) oluşan yoğuşmayan gaz içermektedir [126].

Literatürde yer alan bazı çalışmalarda, jeotermal alanlarının kullanılmasıyla doğal emisyonlarının azaltıldığı bildirilmektedir. Jeotermal tesislerden salınan karbondioksit emisyonları elektrik enerjisi üretimi sırasında oluşmamakta olup kayaçlarda bulunan $CO_2$ içeriği atmosfere salınmaktadır. Volkanik araziler üzerine gerçekleştirilen araştırmalar, jeotermal alanların gelişiminin toplam $CO_2$ emisyon miktarını değiştirmediğini öne sürmektedir [145]. Jeotermal alanlardan kaynaklı $CO_2$ emisyon miktarı (ortalama 122 g/kWh) doğal gaz, yağ veya kömür kullanan santrallerden kaynaklı $CO_2$ emisyon miktarının (500-1500 g/kWh) çok daha aşağısındadır. Farklı enerji kaynaklarından açığa çıkan $CO_2$ emisyon miktarları Şekil 2.11'de verilmiştir.




Şekil 2.11: Farklı enerji kaynaklarından açığa çıkan $CO_2$ emisyonları.

Jeotermal enerji santralleri, $H_2S$'in hoş olmayan çürümüş yumurta kokusu nedeniyle çevresindeki alanlara rahatsızlık verebilmektedir. Orta dereceli konsantrasyonlarda toksik etkisinden dolayı $H_2S$ salınımına dikkat edilmesi gerekmekte ve $SO_2$'ye oksitlenme ihtimalinden dolayı asit yağmuru problemine katkı sağlamaktadır. Bu oksidasyon süreci deneysel olarak hala ispatlanamamış olsa da modern jeotermal enerji santralleri $H_2S$'i tutmak ve bertaraf etmek için uygun ekipmanlar ile donatılmıştır [145], [146].

Deşarj edilen civa buharı muhtemelen geniş bir alan boyunca dağılmaktadır. Besin zincirinde birikimi ile bilinmekte ve yüksek konsantrasyonlarda sinir sistemi

üzerinde öldürücü bir etkiye sahip olmaktadır. Civanın miktarı, rezervuarın kimyasal içeriğinden tahmin edilebilmekte ve ulusal hava standartlarını aşmaması adına izlenebilmektedir. Gerekli görüldüğü taktirde, gaz çıkışından kirleticilerin giderilmesi adına arıtım teknolojisi uygulanabilmektedir [126]. Bunların dışında, jeotermal enerji santrallerinden açığa çıkabilecek diğer minör kirleticiler radon (Rn) ve bordur (B) [142]. Özellikle bor, bitki örtüsü kontaminasyonu üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir. Bu kirleticiler aynı zamanda yüzeysel suları ve dolayısıyla sucul yaşamı etkileyebilmektedir. Radon, yer kabuğunda doğal olarak yer alan radyoaktif bir gaz izotopudur. Jeotermal kaynaklarda buhar içerisinde bulunabilmekte ve atmosfere salınmaktadır. Rn seviyeleri izlenmesine rağmen, Rn konsantrasyonunun jeotermal emisyonlar ile arka plan seviyesinin üzerine çıktığına dair çok az kanıt bulunmaktadır [143].

### 2.5.5.3. Su Kirliliği Üzerinde Etkisi

Göllerin ve nehirlerin kirlenmesi, kullanılan jeotermal akışkanların yönetiminde ve elektrik enerjisi üretiminde karşılaşılan potansiyel bir tehlikedir. Jeotermal akışkandan ısı alındıktan sonra ya deşarj edilmekte (alıcı su ortamlarına veya evaporasyon havuzlarına) ya da yeraltının derinliklerine geri enjekte edilmektedir. Yüzeysel sulara bertaraf edilmesi durumunda şunlardan dolayı kirlilik problemi yaşanabilmektedir:

- Çok yüksek hacimlerde akışkan içeriği,
- Akışkanın kısmen daha yüksek sıcaklıklarda olması,
- Atık akışkanın toksisitesi.

Buhar baskın rezervuarlarda, kirleticilerin çoğu buhar fazında bulunmakta ve su baskın sistemlere göre su kütlesinin kontrolü daha kolay olmaktadır. Deşarj edilen suyun sıcaklığı, rezervuardan çıkan akışkanın ham sıcaklığına ve kullanılan tesis çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, Yeni Zelanda'daki 156 MWe kapasiteli Wairakei Jeotermal Enerji Santrali'nde (yüksek sıcaklıklı sıvı baskın rezervuar kullanılmakta), her saat 60-80 °C sıcaklığa sahip 650 ton su deşarj edilmektedir. 20.4 MWt kapasiteli Kızıldere Jeotermal Enerji Santrali'nde ise 147 °C sıcaklığa sahip saatte 1000 su deşarj edilmektedir. Atık jeotermal akışkanın deşarjı kimyasal

kirleticiler açısından önemli bir kaynaktır. Atık jeotermal akışkan içerisinde yer alan çözünmüş kimyasallar, rezervuarın yer aldığı jeokimya yapısına ve enerji santralinin işletme koşullarına bağlı olmakta ve bölgeden bölgeye oldukça fazla değişmektedir. Yüksek sıcaklıklı rezervuarlardan temin edilen akışkanlar içeriğinde birçok iyon (örneğin klor, sodyum, potasyum, kalsiyum, flor, magnezyum, silisyum, iyot, antimon, stronsiyum, bikarbonat türevleri) ve toksik kimyasallar (bor, lityum, arsenik, hidrojen sülfür, cıva, rubidyum ve amonyak) bulundurmaktadır. Bunun dışında, genellikle direkt kullanım uygulamalarında değerlendirilen düşük-orta sıcaklı jeotermal akışkanların kimyasal içeriği çok fazla olmamakta ve bu akışkanların deşarjı nadiren bir problem oluşturmaktadır.

Kimyasalların çoğu, atık akışkanda çözünen olarak bulunmakta ve noktasal deşarj ile başka alanlara taşınmaktadır. Deşarj edildikten sonra ise nehir veya göl sedimanları tarafından tutularak yüksek seviyelere doğru birikim yapabilmektedir. Sedimanlarda tutulan konsantrasyonlar, atık akışkanda yer alan türlerin çözünen konsantrasyonlarından daha fazla olabilmekte, böylece sedimanda yer alan türlerin yeniden harekete geçmesi durumunda çevreye oldukça fazla toksik etki gösterebilmektedir. Atık akışkanda yer alan kimyasallar, sucul bitki örtüsü ve balıklar tarafından alınabilmekte ve bazı kimyasallar besin zinciri ile alıcı ortam yanında yer alan kuşlara ve hayvanlara taşınabilmektedir. Örneğin, Yeni Zelanda'da Waikato Nehri'ne yapılan yıllık jeotermal su deşarjı 50 kg civa içermektedir. Bundan dolayı, nehirde yaşayan alabalıklarda yüksek civa konsantrasyonu (genellikle 0.5 mg/kg'dan daha fazla) ve yüksek sediman civa seviyeleri (200 μg/kg'dan daha fazla) tespit edilmiştir.

Kirletici etkilerine ilave olarak, yüksek hacimlerde atık jeotermal su deşarjı su bölgelerinde erozyonu arttırabilmekte ve menfezde silika gibi minerallerin çökmesine neden olabilmektedir.

Atık jeotermal suların göllendirme metodu ile bekletilmesi su sıcaklığını düşürmekte ve minerallerin sedimanlaşmasını engellemektedir. Bu durum, atık akışkanda kirletici seviyelerinin düşmesini sağlar iken gölet tabanındaki kaplamanın geçirimsiz olmaması halinde ise yer altı sularının kirlenmesi gibi çevresel etkilere neden olabilmektedir. Atık jeotermal akışkan berterafının etkileri, atık suyun ve yoğuşma sıvısının toplanıp derin kuyulara yeniden enjeksiyonu ile en aza indirilebilmektedir [143]. Bu durumda, geri enjekte edilen jeotermal akışkanların, yer altı suyu ile karışmasına izin verilmemelidir [126].

Jeotermal sular genellikle deniz sularından daha yüksek bor konsantrasyonu içermekte ve bu da yüksek bor konsantrasyonuna sahip jeotermal suların arıtılmasının çok önemli olduğu anlamına gelmektedir. Bundan dolayı jeotermal suların arıtılması, özellikle sulama amaçlı kullanımlarda tuzlu jeotermal suların alıcı ortamlara ve çevre tarım alanlarına karşı olası negatif etkilerini azaltabilmek çok büyük bir önem arz etmektedir.

Dünya Sağlık Organizasyonu (WHO) ve Avrupa Birliği (EU) hem içme suyunda hem de çevrede etkileri göz önünde bulundurarak bor konsantrasyonu limit değeri belirlemiştir. 2011 Haziran ayına kadar WHO tarafından içme sularında maksimum bor konsantrasyonu değeri 0.5 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu yıldan sonra WHO İçme Suyu Kalite Komitesi, ABD'de rapor edilen son çalışmaları dikkate alarak bu değerin 2.4 mg/L olarak revize edilmesini önermiş ve yönetmelik değiştirilmiştir. Sonuç olarak, içme sularında ve yüzeysel veya yeraltı sularına deşarj edilen sularda maksimum bor konsantrasyonu olarak belirlenen 1 mg/L'nin gelecekte değişme ihtimali bulunmaktadır [147].

## 2.6. Bor Kimyası

Çözünmüş bor, sularda bor konsantrasyonuna bağlı olarak birçok farklı türde bulunabilmektedir. Düşük bor konsantrasyonlarında (≤ 216 mg/L), çözünmüş bor daha çok $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ gibi mononükleer bor türevleri olarak bulunur iken, artan pH ile birlikte daha yüksek bor konsantrasyonlarında ise $B_2O(OH)_6^{2-}$ veya bunların $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ve $B_5O_6(OH)_4$ gibi $B_3O_3$ halkalarını kapsayan türler oluşmaktadır [148]. Su ve Suarez'e göre, 290 mg/L'den daha düşük bor konsantrasyonlarında polinükleer iyonlar ihmal edilebilirdir [149]. Düşük bor konsatrasyonuna sahip sularda ise bor, genellikle su içinde zayıf bir asit olan borik asit şeklinde bulunmakta ve aşağıda yer alan dengeye göre ayrışmaktadır [150]. Borik asit genellikle bir hidroksil iyonu alarak borat anyonu formuna dönüşmektedir [151]:

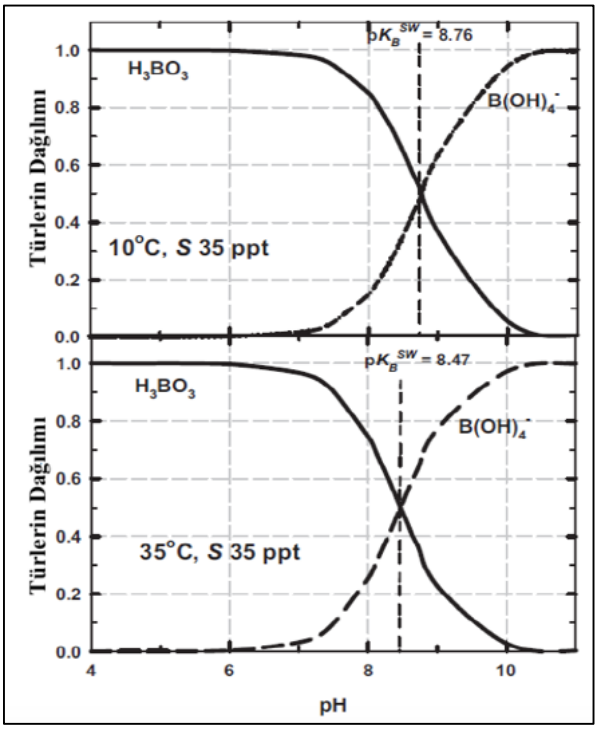
$$B(OH)_3 + H_2O \Leftrightarrow B(OH)_4^- + H^+ \quad (2.1)$$

$$H_3BO_3 \Leftrightarrow H^+ + H_2BO_3 \qquad pK_a = 9.14 \quad (2.2)$$

$$H_2BO_3^- \Leftrightarrow H^+ + HBO3^{2-} \qquad pK_a = 12.74 \quad (2.3)$$

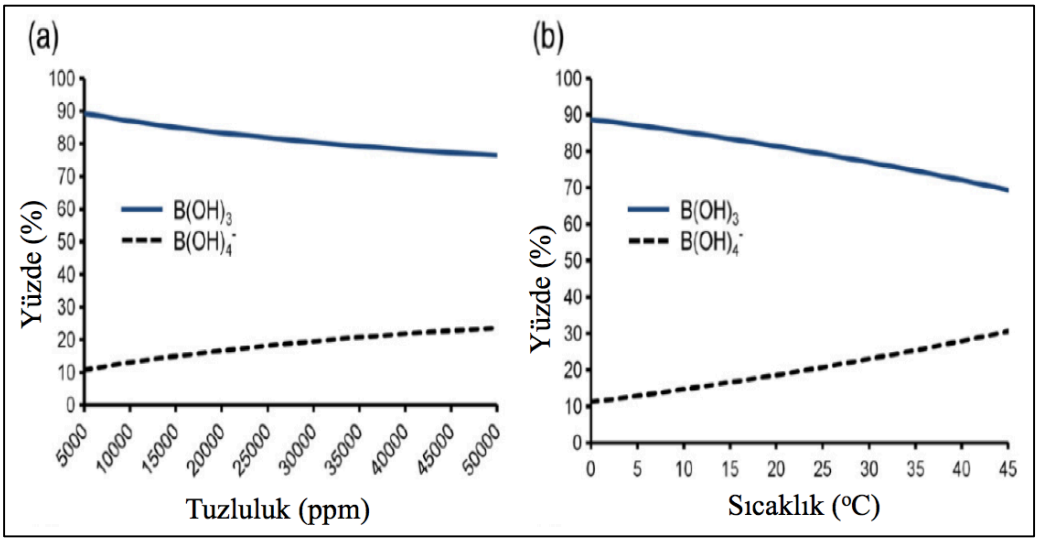
$$HBO_3^{2-} \Leftrightarrow H^+ + BO_3^{3-} \qquad pK_a = 13.8 \qquad (2.4)$$

Yüksek pKa değerinden dolayı borik asit, nötr veya düşük pH değerlerinde sınırlı derecede ayrışabilmektedir. Zayıf asit olmasından dolayı, borik asit ve borat iyonunun ayrışabilirliği pH'a, iyonik kuvvete ve besleme çözeltisinin sıcaklığına bağlıdır. Borik asit moleküllerinin borat iyonlarına oranını belirleyen en önemli parametre ise pH'dır. Şekil 2.12'de görüldüğü üzere pH'nın değişmesiyle birlikte deniz suyu çerisinde bulunan bor türlerinin dağılımı da değişmektedir. Yüksek pH değerlerinde monovalent borat anyonu ($B(OH)_4^-$) baskın iken daha düşük pH değerlerinde iyonize olmamış borik asit $B(OH)_3$ baskındır.




Şekil 2.12: Deniz suyunda, $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$'ın pH ve sıcaklığa göre fraksiyonu.

Borik asit ve boratın farklı tuzluluk ve sıcaklığa sahip deniz suyunda dağılımını gösterek grafik Şekil 2.13'de verilmiştir. Görüldüğü üzere, borat iyonları tuzluluk ve sıcaklığın artmasıyla birlikte artış göstermektedir [151].




Şekil 2.13: Farklı tuzluluk ve sıcaklık değerlerinde borik asit moleküllerinin ve borat iyonlarının dağılımı.

Borik asit pKa değerinin basınca göre değişimi incelendiğinde basıncın 0'dan 6 kbar'a yükseldiğinde pKa değerinin 2 birime kadar arttığı tespit edilmiştir [152].

Sulu çözeltilerde, bor konsantrasyonuna bağlı olarak birçok farklı bor içeren türler yer alabilmektedir. Düşük bor konsantrasyonunda (<0.02 M), $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ içeren mononükleer bor türevleri yer alırken daha yüksek konsantrasyonlarda (0.025-0.6 M) ve pH'ın 6'dan 10'a artmasıyla, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^-$ ve $B_5O_6(OH)_4^-$ gibi suda çözünebilir poliborat iyonları yer almaktadır [153].

Bu polinükleer iyonların oluşumu borik asit ve borat iyonlarının aşağıda yer alan eşitliklerdeki etkileşimlerine göre meydana gelmektedir [151]:

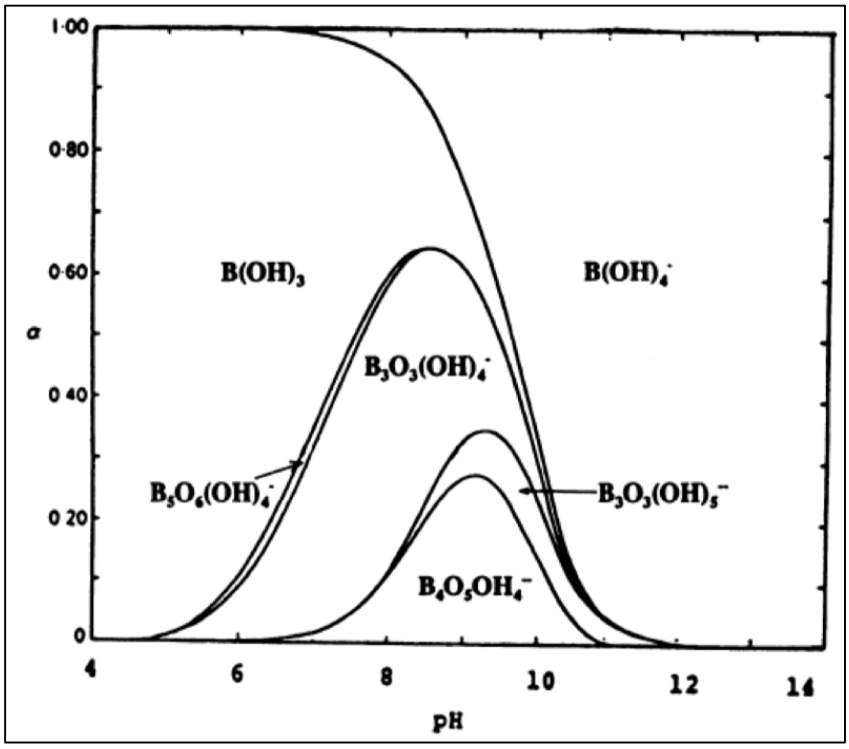
$$2\ B(OH)_3 + B(OH)_4^- \Leftrightarrow B_3O_3(OH)_4^- + 3\ H_2O \quad (2.5)$$

$$2\ B(OH)_3 + B(OH)_4^- \Leftrightarrow B_3(OH)_{10}^- \quad (2.6)$$

$$2\ B(OH)_3 + 2\ B(OH)_4^- \Leftrightarrow B_4O_5(OH)_4^{-2} + 5\ H_2O \quad (2.7)$$

$$4\ B(OH)_3 + B(OH)_4^- \Leftrightarrow B_5O_6(OH)_4^- + 6\ H_2O \quad (2.8)$$

Polimerik borat iyonlarının pH'a bağlı olarak dağılımı Şekil 2.14'de verilmiştir. pH'nın artmasıyla daha büyük nüklerit borat oluşumu meydana gelmekte, pH>10'da temel olarak $B(OH)_4^-$ oluşmaktadır [151]:




Şekil 2.14: Poliborat türlerinin 0.4 M borik asit çözeltisinde pH'a göre dağılımı.

## 2.7. Literatür Çalışmaları

Gerçekleştirilen bir çalışmada, düşük basınçlı ters osmoz membranı (BWRO) kullanılarak toplam çözünmüş katının (TÇK) düşürülmesi, bor ve diğer mikroelementlerin (demir, florür ve arsenik gibi) giderimi araştırılmış ve jeotermal suların yüzeysel sulara deşarj için uygun hale getirilmesi ve içme amaçlı geri kazanımı hedeflenmiştir. İlk olarak demir giderim sistemi ve UF modülleri kullanılarak ön arıtım gerçekleştirilmiştir. Sonrasında, bor giderimini optimize etmek için spiral sargılı BW 30 membranı kullanılmış, bu amaçla kısa ve uzun süreli testler gerçekleştirilmiştir. Asidik besleme suyunda bor giderim hızının, bor konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. 2.5 mg B/L içerekli suda en yüksek 56% giderim hızına ulaşılmışken, bu oran 8.98 mg B/L ve 96.73 mg B/L içeren sular için sırasıyla %48 ve %12'dir. 10 mg B/L içeren sularda, pH 10 ve pH 11'de %96 ve %97 bor giderim verimlerine ulaşılmıştır. 100 mg B/L ve pH 10 içerikli suda, %66 oranıyla düşük bir bor giderim oranına ulaşılmıştır. 7 g/L TÇK ve 10 mg B/L'ye kadar bor içeren jeotermal sularda etkili ve stabil bir BWRO performansına ulaşılmıştır [147].

Bir diğer çalışmada, laboratuvarda üretilen üç çeşit PVDF membran ve ticari PVDF membran kullanılarak çapraz akışlı VMD sisteminde saf su ve jeotermal su

deneyleri gerçekleştirilmiş, enerji değerlendirmesi yapılmıştır. Sonuçlar, membran porozitesinin süzüntü akısını kontrol ettiğini göstermiştir. Test edilen membranlar arasında en yüksek gözenekliliğe sahip (yaklaşık %76.5) ticari membranın, optimum işletme koşulları altında (33.2 L/sa. besleme akış hızı ve 30 kPa vakum basıncı) 9.28 kg/$m^2$.sa ile en yüksek süzüntü akısına sahip olduğu görülmüştür. Saf su ile gerçekleştirilen deneylerde buna karşılık gelen enerji tüketimi 66.03 kW/kg.sa'dir. Jeotermal su kullanıldığı zaman, toplam enerji tüketimin yaklaşık %95'ini oluşturan 87-89 kW/kg.sa'lik ısıtma enerjisinin korunduğu tespit edilmiştir. Süzüntü suyunun içme suyu kalitesinde olduğu ve TDS aralığının 102-119 ppm arasında olduğu bildirilmiştir. 20000 $m^3$/gün kapasiteli VMD sistemi için ekonomik analiz gerçekleştirildiğinde, su üretim maliyetinin distile ve jeotermal su için sırasıyla 1.22 \$/ $m^3$ ve 0.50 \$/ $m^3$ olduğu bildirilmiştir [154].

Santander ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, poli(N-(4-vinilbenzil)-N-metil-D-glusamin) şelatlayıcı reçine (P(VbNMDG)) sentezlenmiş ve jeotermal sulardan bor giderimi için sorpsiyon performansı, N-metil-D-glusamin grupları içeren bor seçici ticari reçine (Diaion CRB02) ile karşılaştırılmıştır. P(VbNMDG) reçinesinin, jeotermal sulardan bor giderimi için daha yüksek sorpsiyon kapasitesine ve daha hızlı kinetiklere sahip olduğu bildirilmiştir [155].

Yavuz ve ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, mini-pilot ölçekli ters osmoz membran filtrasyon sistemi ile bor içerikli jeotermal sulardan bor gideriminde pH'nın etkisi araştırılmıştır. Jeotermal suyun pH'sı 10.5'e yükseltildiğinde, 12 bar'da işletilen hem tek hem de çift membran konfigürasyonlu RO sisteminde %94.5-95 bor giderim verimine ulaşılmıştır. pH 10.5'de süzüntü suyu bor konsantrasyonu 0.5 mg/L'dir ve bu değerin sulama standartlarına uygun olduğu bildirilmiştir. Diğer yandan, ortalama süzüntü akısı ve su geri kazanım değerlerinin, besleme suyu pH değerinin 8'den 10.5'e artmasıyla azaldığı bildirilmiştir [156].

Kabay ve ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, RO ve iyon değiştirici-UF hibrit sistemi içeren entegre bir proses ile jeotermal sulardan bor giderimi incelenmiştir. Mini-pilot ölçekli RO sistemi kullanılarak Yenikale Jeotermal Isıtma Merkezi'nde desalinasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bor seçici şelatlayıcı iyon değiştirici reçine kullanılarak RO süzüntü suyundan bor giderimi incelenmiştir. Filtrasyon için batık içi boş UF membran modülü kullanılmıştır. Proses parametrelerinin optimize edilmesiyle, jeotermal sularda bor konsantrasyonunun 1 mg B/L'den daha aşağı seviyelere çekilebileceği bildirilmiştir [157].

Ipek ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, iyon değiştirici reçine partikülleri içeren MF sisteminin bor giderim performansı araştırılmıştır. Çalışmalarda, N-metil-gulusamin gruplarını içeren yüksek gözenekli çapraz bağlı bor seçici şelatlayıcı reçineler kullanılmıştır [158].

Cengeloğlu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, SWHR, BW-30 ve AG'den oluşan RO membranları kullanılarak bor giderimi incelenmiştir. pH'ın, besleme suyu konsantrasyonunun ve işletme basıncının bor giderimi üzerinde etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, bor gideriminin en çok membran tipine, pH değerine ve işletme basıncına bağlı olduğunu göstermiştir. Yalnızca pH 11'de etkili bir şekilde bor giderimine ulaşılabildiği raporlanmıştır. SWHR membranında en düşük süzüntü suyu bor konsantrasyonuna (%99 giderim verimine yakın) ulaşılmıştır. Bütün membranlarda, işletme basıncının artmasıyla bor giderimin arttığı bildirilmiştir. Son olarak 24.8 ve 9.4 mg B/L içeren doğal yeraltı suları SWHR membranı ile arıtılmış ve %95'den daha yüksek bor giderim verimlerine ulaşılmıştır [159].

Bir diğer çalışmada, elektrokoagülasyon prosesi kullanılarak Ilıca-Erzurum'dan temin edilen termal sulardan bor giderimi incelenmiştir. İşletme parametreleri olarak akım yoğunluğu, besleme suyu pH değeri ve sıcaklık seçilmiştir. Sonuçlar, besleme suyu pH değeri 4'de 8'e yükseldiğinde bor giderim veriminin arttığını ve pH 10'da düştüğünü göstermiştir. Bor giderim verimi en yüksek pH 8'de olmasına rağmen, enerji tüketimi değerinin de bu pH değerinde, diğer pH aralıklarına göre daha yüksek olduğu raporlanmıştır. Akım yoğunluğunun 1.5'den 6 $mA/cm^2$'ye arttırılmasıyla bor giderim veriminin %95 değerlerine kadar ulaştığı, aynı zamanda enerji tüketiminin de arttığı görülmüştür. 313 ve 333 K gibi daha yüksek çözelti sıcaklıklarında, bor giderim veriminin arttığı bildirilmiştir. Optimum koşullarda, 95%'e kadar bor giderim verimine ulaşılmıştır [160].

Gallup (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, jeotermal suyun endüstriyel, tarımsal ve içme suyu kaynaklarına dönüştürülebilmesi adına konsept bir araştırma yürütülmüştür. Konsept tasarım ve ön tahmini maliyetler için laboratuvar ve pilot test çalışmaları kullanılmıştır. Deneyler, belli işletme koşulları altında endüstriyel, tarımsal ve içme suyu standartlarına ulaşılabileceğini göstermiştir. Çalışmalar boyunca, altı farklı arıtım tekniği kullanılmıştır. Jeotermal suyun/kondensatın arıtımı için temel prosesler, satılabilir minerallerin üretimi için sudan silika giderimini, RO veya evaporasyon ile çözünmüş katı giderimini, oksidasyon/çöktürme ile arsenik giderimini ve iyon değiştirici de dahil bir çok çeşitli

yöntemle bor giderimini içermektedir. Yaklaşık olarak %25 doğruluğa sahip işletme ve bakım (veya ürün) maliyeti tahminlerinin arıtılmış su başına 0.15-2.73 $/m$^3$ aralığında olduğu bildirilmiştir [161].

Amali ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, DTMD ve HBMD konfigürasyonları kullanılarak besleme suyu konsantrasyonu, besleme suyu akış hızı, besleme suyu sıcaklığı ve hava boşluğu gibi işletme parametrelerinin sistem performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda 3-5 kg/m$^2$.sa süzüntü suyu akısına ve yaklaşık %97 tuz giderim verimine ulaşılmıştır. HBMD'nin jeotermal kaynakların arıtımı için daha uygun bir konfigürasyon olduğu bildirilmiştir [162].

Jaafar ve Sarbatly (2012) tarafından yürütülen çalışmada, nanofiber membranı ile jeotermal suların arıtılması incelenmiştir. Malezya'da yer alan ve 60 $^o$C sıcaklığı sahip jeotermal su kullanılarak evaporasyon için gereken yüksek miktardaki enerji sıcak jeotermal su kaynağından karşılanmıştır. Söz konusu çalışmada, birbirine bağlı açık gözenek yapısına sahip nanofiber membranların VMD konfigürasyonunda kullanılması durumunda membran ıslanmasının gerçekleşebileceği ve süzüntü suyu kalitesinde kötüleşme meydana geleceği, DTMD veya HBMD konfigürasyonları kullanılarak bu durumlardan kaçınabileceği bildirilmiştir [163].

Boubakri ve arkadaşları, MD prosesi kullanılarak işletme parametrelerinin deniz suyundan bor giderimi üzerinde etkisini incelemiştir. Deneyler, DTMD konfigürasyonunda gerçekleştirilmiş ve deneyler sırasında ticari hidrofobik PVDF membranı kullanılmıştır. DGM modeli kullanılarak kütle transfer mekanizması ve teorik akı değeri tespit edilmiştir. Knudsen-moleküler difüzyon mekanizması, baskın kütle transfer mekanizması olarak tespit edilmiştir. Sonrasında, besleme suyu sıcaklığı, bor konsantrasyonu, tuz konsantrasyonu ve besleme suyu pH değeri gibi çeşitli işletme parametrelerinin DTMD performansı üzerinde etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, sıcaklık arttıkça süzüntü akı değerinin doğrusal bir şekilde arttığını, besleme suyu bor ve tuz konsantrasyonu arttığında ise süzüntü suyu akı değerinin çok az miktarda düştüğünü göstermiştir. Besleme suyu pH değerinin, DTMD performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı raporlanmıştır. Yüksek bor konsantrasyonlarında (200 mg B/L) dahi %90'a kadar bor giderim verimine ulaşıldığı bildirilmiştir. 5.37 mg B/L konsantrasyona sahip deniz suyu 18 sa. boyunca arıtıldığında süzüntü suyu bor konsantrasyonunun 0.47 mg B/L olduğu tespit edilmiş ve yalnızca %15.75 değerinde akı düşüşü gözlenmiştir [164].

Hou ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, laboratuvarda üretilen içi boş elyaf PVDF membran kullanılarak DTMD konfigürasyonu ile sulu çözeltilerden bor giderimi incelenmiştir. pH'nın, bor konsantrasyonunun, sıcaklığın ve tuz konsantrasyonunun bor giderimi üzerinde etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, bor gideriminin en az besleme suyu pH değerine ve tuz konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. %99.8'den daha yüksek bor giderim verimine ulaşılmıştır. Süzüntü suyu bor konsantrasyonu, yüksek besleme suyu konsantrasyonlarında (750 mg/L) dahi maksimum izin verilebilir seviyenin altında tutulmuştur. Besleme suyu sıcaklığının bor konsantrasyonu üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Bütün sonuçlar, DTMD konfigürasyonun sulu çözeltilerden bor gideriminde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir [165].

Dong ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada elektrospinning yöntemi ile PTFE destek tabakası üzerinde PVDF-PTFE süper hidrofobik nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. PTFE mikro tozu içeriği ağırlıkça %0-12 aralığında değiştirilmiş ve 130.3 $^{o}$-152.2$^{o}$ arasında değişen teması açı değerleri elde edilmiştir. Daha sonrasında, süper hidrofobik nanofiber membran VMD sisteminde desalinasyon için test edilmiş, 18.5 kg/m$^2$.sa akı değerine ve %99.9 tuz giderim verimine ulaşılmıştır [6].

Kim ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, PVDF-tetra metil ortosilikat (TMOS) çözeltisi ile elektrospinning yöntemi kullanılarak kompozit nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiş ve üretimden sonra ısıl arıtım uygulamasının etkisi incelenmiştir. TMOS konsantrasyonu arttığında, çözelti viskozitesi azaldığından dolayı ortalama nanofiber çapının düştüğü tespit edilmiştir. EDX analizi ile kompozit nanofiber membranın dış yüzeyinde TMOS'un varlığı tespit edilmiştir. Elektrospinning yöntemi kullanıldığında membran gözenekliliğinin geliştiği gözlenmiştir. Isıl arıtımın uygulanmasıyla, membran mekanik özelliklerinin ve hidrofobisitesinin geliştiği rapor edilmiştir [166].

Essalhi ve Khayet, farklı PVDF konsantrasyonlarının membran özellikleri üzerinde etkisini incelemiş ve üretilen nanofiber membranı DTMD prosesinde test edilmiştir. Bu kapsamda, dimetilasetamid (DMAC) ve aseton çözücülerinde polimer konsantrasyonu ağırlıkça %15-30 konsantrasyonu aralığında değişen polimer çözeltileri hazırlanmıştır. PVDF konsantrasyonunun, membran kalınlığı, fiber çapı, su temas açısı, boşluk hacim fraksiyonu, SGB değeri, mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. %22.5'den daha yüksek PVDF konsantrasyonlarında,

boncuk oluşumu olmadan nanofiber membran üretimi gerçekleştirilebilmiş ve boncuklu nanofiberlere sahip membranlara kıyasla daha iyi DTMD performansı sergilemiştir. Üretilen membranlar arasında, 25% PVDF konsantrasyonu ile optimize edilen membran en yüksek DTMD performansı sergilemiştir [167].

Feng ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, PVDF nanofiber membranının HBMD prosesinde, ağırlıkça %6 NaCl konsantrasyonuna sahip tuzlu sudan içme suyu üretimi için (NaCl konsantrasyonu<280 ppm) kullanılabilceği bildirilmiştir. Bu yeni yaklaşım, MD prosesinin, distilasyonu ve ters osmoz gibi geleneksel deniz suyu desalinasyon prosesleri ile yarışabilceğini göstermiştir [168].

Lalia ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmda, poliviniliden florür-ko-hekzafloropropilen (PVDF-HFP) polimeri kullanılarak nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Polimer konsantrasyonu 10-15% arasında değiştirilerek farklı fiber çaplarına ve fiziksel özelliklere sahip nanofiber membranlar üretilmiştir. Fiberlerin birbirine kaynaşması için ısıl arıtım uygulanmıştır. Isıl arıtımın ve fiber çapı değişiminin gözenek boyut dağılımı, gözeneklilik, temas açısı ve SGB üzerindeki etkisi incelenmiştir. Optimize edilen membranlarda ortalama gözenek boyutu, gözeneklilik, temas açısı ve SGB değeri sırasıyla 0.26 μm, %58±5, $125^{o}$±2.41 ve 19.1 psi'dir. Üretilen membranlar, DTMD prosesinde desalinasyon için test edilmiş ve %98 tuz giderimi ile 20-22 $L/m^2$.sa süzüntü akı değeri elde edilmiştir [169].

Liao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, PVDF polimeri kullanılarak nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Polimer çözeltisi içeriği ve spreyleme hızı, nem gibi elektrospinning işletme parametreleri optimize edilmiştir. Ayrıca, elektrospinning işlemini iyileştirmek ve membran gözenek boyutunu daha da düşürmek için polimer çözeltisine inorganik maddeler ilave edilmiştir. Membran mekanik özelliğini iyileştirmek, süzüntü akısını geliştirmek ve membran ıslanması önlemek için ısıl arıtımın gerekli olduğu raporlanmıştır. Deneyler, bütün nanofiber membranların yüksek hidrofositeli pürüzlü yüzeye sahip olduğunu göstermiştir (>$135^{o}$). Isıl işlem uygulanmış PVDF nanofiber membranlar DTMD prosesinde test edilmiş ve 21 $kg/m^2$.sa süzüntü akısına sahip olduğu rapor edilmiştir [170].

Khayet ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, hidrofobik polimer olarak PVDF ve hidrofilik polimer olarak PSF kullanılarak çift tabakalı nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Herbir tabakanın kalınlığı elektrospinning işleminin süresine göre değişmiştir ve toplam elektrospinning işlemi 3 sa. olacak şekilde ayarlanmıştır. Çift tabakalı membranın ve herbir tabakanın özellikleri farklı

teknikler kullanılarak araştırılmış ve tek tabakalı PVDF ve PSF nanofiber membranlar ile karşılaştırılmıştır. Üretilen çift tabakalı membranlar, DTMD sisteminde farklı besleme suyu konsantrasyonları için test edilmiştir. Çift tabakalı nanofiber membranların süzüntü suyu akısı, tek tabakalı PVDF membrana göre daha yüksek bulunmuş ve PVDF tabakasının düşmesiyle arttığı tespit edilmiştir. Bunun, sadece toplam kalınlığının azalmasından ve hem fiber içi boşlukların hem de boşluk hacim fraksiyonunun artmasından dolayı değil, aynı zamanda çift tabakalı membranların her iki tarafında oluşan sıvı/buhar arayüzeyleri arasındaki yolun azalmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir. Tek tabakalı nanofiber membranlara kıyasla, çift tabakalı nanofiber membranların DTMD sisteminde daha iyi sonuçlar verdiği bildirilmiştir [171].

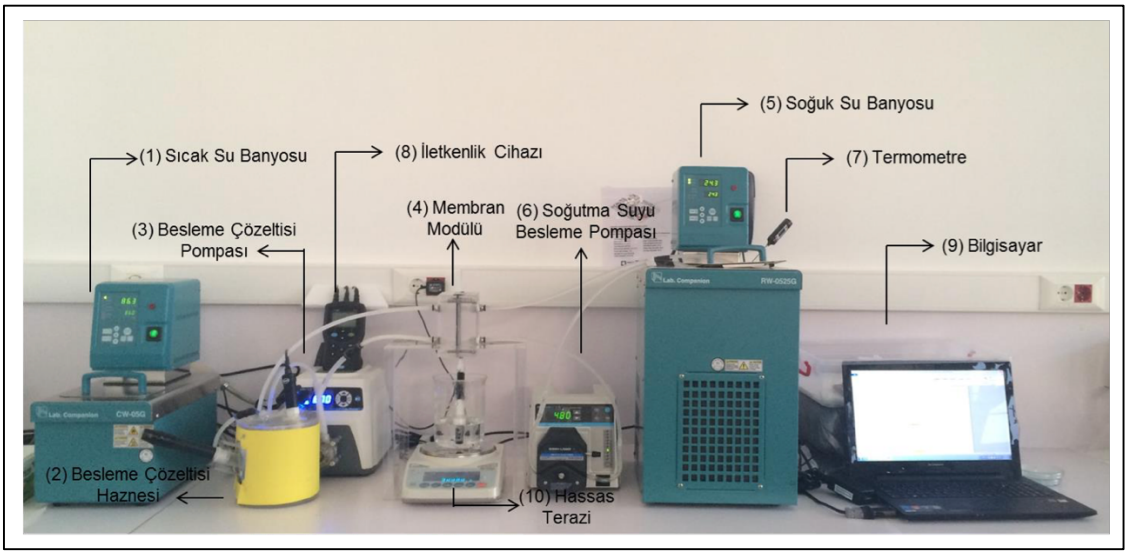
Woo ve arkadaşları, elektrospinning yöntemiyle çift tabakalı nanofiber membran üretimi gerçekleştirmiş ve HBMD sisteminde test etmiştir. Çift tabakalı membranlar, üst tabakada hidrofobik PH ve alt tabakada Hidrofilik PVA, naylon-6 veya PAN'dan oluşacak şekilde üretilmiştir. Üretim sonrasında ısıl arıtımın etkisi incelenmiştir. Yüzey karakterizasyonu, bütün nanofiber membranlarda aktif tabakanın (PH) pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu, yüksek gözenekliliğe sahip olduğunu (>%80 gözeneklilik), hidrofobik yüzeyli olduğunu (>$140^{o}$), diğer tarafın ise farklı porozitelere sahip olup hidrofilik olduğunu (<$90^{o}$) göstermiştir. Isıl arıtımın uygulanmasıyla membran kalınlığının düştüğü (129 µm'den 100 µm'ye) ve daha küçük gözenek boyutlarına ulaşıldığı bildirilmiştir (0.27 µm). HBMD sisteminde, besleme suyu sıcaklığı 60±1.5 °C ve hava boşluğu mesafesi 3 mm olarak ayarlanmıştır. %3.5 besleme suyu tuzluluğu için yaklaşık olarak 10.9–15.5 L/$m^2$.sa süzüntü suyu elde edilmiş ve bu değerin ticari membranlardan daha yüksek olduğu (~5 L/$m^2$.sa) rapor edilmiştir [8].

# 3. MATERYAL VE METOT

## 3.1. Hava Boşluklu Membran Distilasyonu Sistemi

Tez kapsamında laboratuvar ölçekli düzeneği kurulan HBMD sistemi Şekil 3.1'de, KU Leuven'da yürütülen deneylerde kullanılan HBMD sistemi Şekil 3.2'de, düzeneğe ait akım şeması ise Şekil 3.3'de verilmiştir. Sistemde yer alan ve düzeneğe ait şekil üzerinde de numaralar ile gösterilen malzemeler sırasıyla şu şekildedir:

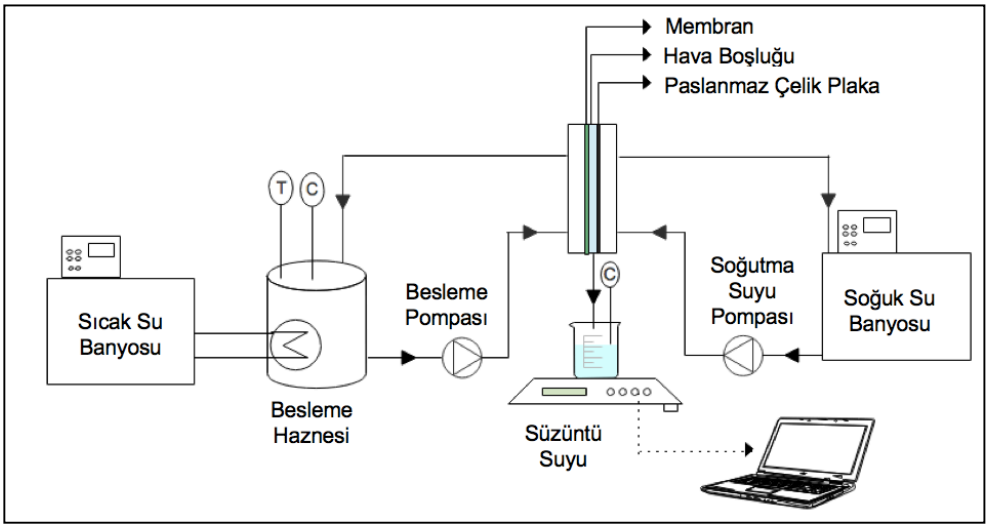
1. Sıcak su banyosu (Lab Companion CW-056)
2. Besleme çözeltisi haznesi (Hacim: 2 L)
3. Besleme çözeltisi besleme pompası (Masterflex L/S)
4. Membran modülü
5. Soğuk su banyosu (Lab Companion RW-05256)
6. Soğutma suyu besleme pompası (Masterflex L/S)
7. Termometre
8. İletkenlik cihazı (Hach Lange HQ40D)
9. Bilgisayar
10. Hassas Terazi




Şekil 3.1: Hava boşluklu membran distilasyonu düzeneği.



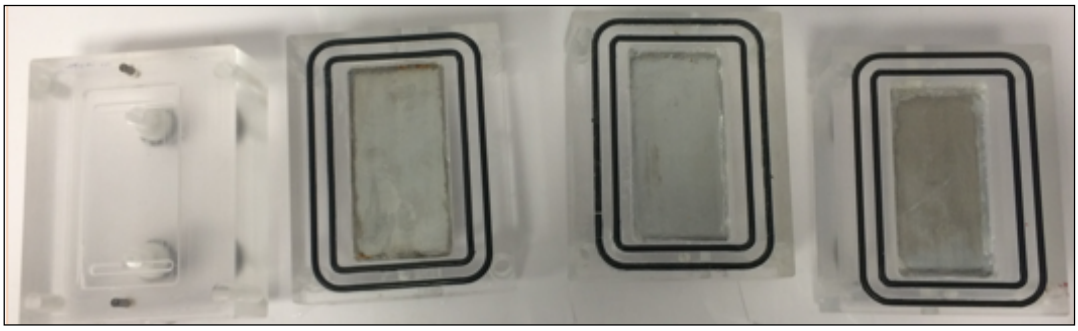
Şekil 3.2: Hava boşluklu membran distilasyonu düzeneği (KU Leuven).




Şekil 3.3: Hava boşluklu membran distilasyonu düzeneğine ait ait akım şeması.

Şekil 3.3'de görüldüğü üzere hava boşluklu membran distilasyonu düzeneğinde kullanılan membran modülü üç kısımdan oluşmaktadır. Membran modülünün sol tarafında yer alan kısımdan besleme suyu sirküle edilirken, sağ tarafından yer alan kısımdan soğutma suyu sirküle edilmektedir. Orta kısım ise süzüntü suyu toplama bölümüdür. Hidrofobik membran, besleme suyu bölümü ve süzüntü toplama bölümünün arasına yerleştirilmektedir. Membran, modüle yerleştirilirken aktif yüzeyi

besleme suyu ile temas edecek şekilde yerleştirilmektedir. HBMD sisteminde membran modülü, 3, 7 ve 11 mm aralıklı 3 farklı hava boşluğu mesafesine sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. Hava boşluğu ile soğutma suyu kanalı 1 mm kalınlığında paslanmaz çelik malzeme kullanılarak birbirinden ayrılmıştır. Süzüntü suyu, membran modülü dikey bir şekilde tutularak yer çekimi etkisi ile toplanmaktadır. KU Leuven'de kullanılan düzenekte ise hava boşluğu 3 mm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Membran modülüne ait fotoğraflar Şekil 3.4'de verilmiştir. Su buharı, membran gözeneklerinden süzüntü toplama bölümüne doğru difüze olmakta ve süzüntü toplama bölümü ile soğutma suyu arasında yer alan soğutucu plaka üzerinde yoğuşmaktadır. Besleme ve soğutma suyunun sıcaklığı, sıcak ve soğuk su banyoları ile sağlanmaktadır. Çalışmalar süresince, hassas terazi vasıtasıyla zamana bağlı olarak akı takip edilmekte ve bilgisayarda akı verileri toplanmakta, besleme suyu ve soğutma suyu sıcaklıkları iletkenlik-sıcaklık probu ve termometre ile takip edilmekte, besleme çözeltisi ve soğutma suyu besleme pompalarının akış hızları değiştirilebilmekte ve akış hızları kontrol altında tutulmakta, besleme suyu ve süzüntü suyu iletkenliği iletkenlik-sıcaklık probları ile izlenebilmektedir.



Şekil 3.4: Membran modülü (soldan sağa sırasıyla; besleme suyu bölümü, 3 mm hava boşluklu soğutma suyu bölümü, 7 mm hava boşluklu soğutma suyu bölümü, 11 mm hava boşluklu soğutma suyu bölümü).

## 3.2. HBMD Düzeneğinde Kullanılan Ticari Membranlar

Tez kapsamında laboratuvar ölçekli HBMD düzeneğinde sistem optimizasyonunun belirlenmesi adına polimerik yapıları ve gözenek boyutları birbirinden farklı 6 adet hidrofobik ticari membran test edilmiştir. Ticari membranlardan elde edilen sonuçlar, üretilen hidrofobik membranların sistem performansları ve membran karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılılmıştır. Deney

düzeneğinde kullanılan ticari membranların adı sırasıyla PVDF 0.22, PVDF 0.45, PTFE 0.22, PTFE 0.45, PP 0.20 ve PP 0.45 olup, PP ve PTFE ticari membranların markası Sterlitech, PVDF ticari membranların markası GE Water'dır. Ticari membranlara ait özellikler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Ticari membranlara ait teknik özellikler.

| Membran Adı | Gözenek boyutu (µm) | Kalınlık (µm) | Hava Geçirimliliği* | Su Giriş Basıncı (kPa) | IPA Kabarcık Noktası (psi) |
|---|---|---|---|---|---|
| PTFE | 0.22 | 102-152 | 0.2-0.4 | >99.97 | >20 |
| PTFE | 0.45 | 76-127 | 0.4-0.8 | >75.84 | >10 |
| PVDF | 0.22 | 140-250 | - | - | 40-60 |
| PVDF | 0.45 | 140-250 | - | - | 25-40 |
| PP | 0.20 | 110 | - | - | 15.0 |
| PP | 0.45 | 110 | - | - | 11.0 |

** 125 Pa'da $ft^3/ft^2/dk$*

## 3.3. Kullanılan Kimyasallar ve Sentetik Atıksular

Tez kapsamında ticari ve üretilen membranlar ile HBMD düzeneğinde gerçekleştirilen deneyler esnasında saf su, tuzlu su ve sentetik jeotermal su kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan saf su Millipore-Mq Direct 16 cihazından sağlanmıştır. Tuzlu atıksuların hazırlanması için kullanılan sodyum klorür (NaCl), sentetik jeotmermal atıksularında hazırlanması için kullanılan sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), borik asit ($HBO_3$) ve pH ayarlaması için kullanılan NaOH Merck'den temin edilmiştir.

Elektrospinning yöntemi ile membran üretimi için kullanılan 300-330 kDa'luk moleküler ağırlıklı Solef polivinilidin florür (PVDF) 6010 ve 670-700 kDa'luk ultra yüksek molekül ağırlıklı Solef PVDF 6020 Solvay'den temin edilmiştir. Faz inversiyon metodu ile membran üretimi çalışmalarında ticari PVDF (Kynar, 300-400 KDa) kullanılmıştır. Faz inversiyon metodu ile üretim çalışmalarında gözenek oluşturucu katkı maddeleri olarak lityum klorür (LiCl, 95.9%), polietilen glikol (PEG, MW 600) sırasıyla Sigma ve Fluka'dan temin edilmiştir. PVDF 0.2 ve PVDF 0.45 ticari hidrofobik düz tabaka levha membranlar Millipore'dan temin edilmiştir. Polimer çözeltileri hazırlanırken çözücü olarak Merck'ten temin edilen %99 saflıkta aseton ve dimetilasetamid (DMAC) kullanılmıştır. Hidrofobik membran üretiminde

en çok kullanılan polimerik malzemeler PVDF, PP ve PTFE'dir. Nanofiber membran üretim çalışmaları esnasında PP ve PTFE membranlarına göre daha kolay işlenebilirliği ve çözücülerde daha kolay çözünmesinden dolayı, PTFE'ye göre daha düşük termal iletkenliğe sahip olmasından dolayı membran üretim çalışmalarında PVDF polimeri tercih edilmiştir [10].

Sigma-Aldrich'den temin edilen toz formundaki politetrafloroetilenin (PTFE) mikro tozunun ortalama partikül boyutu 1 μm, yoğunluğu 2.15 g/mL (25 $^{O}$C), gaz fazına geçiş sıcaklığı 321 $^{o}$C'dir. Grafen oksit ile gerçekleştirilen deneyler esnasında kullanılan suda çözünmüş yüksek konsantreli (5 g/L) grafen oksit çözeltisi Graphene-Supermarket'den alınmıştır. Bunun dışında yine aynı deney setinde kullanılmak üzere hidrofobik yapısından dolayı Graphene-Supermarket'den indirgenmiş köpük grafen oksit temin edilmiştir.

"Hidrofob polimer ile nanofiber membran üretimi" çalışmalarında kullanılan polimerler Sabancı Üniversitesi Malzem Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde yer alan Prof. Dr. Yusuf Menceloğlu ve ekibinden temin edilmiştir. Nanofiber membran üretimi çalışmalarında kullanılmak üzere 6 adet polimer test edilmiştir. Bu polimerlerin içeriği şu şekildedir;

- %20 TMI&PFA-%80 SYTRENE (S1): 4 gr TMI-PFA kopolimeri (α, α-dimetil meta-izopropenilbenzil izosiyanat- perfloro alkoksi alkan) + 16 gr (Stiren) – Katı formda.
- %10 TMI&PFA-%90 SYTRENE (S2): 2 gr TMI-PFA kopolimeri (α, α-dimetil meta-izopropenilbenzil izosiyanat- perfloro alkoksi alkan) + 18 gr (Stiren) – Katı formda.
- %15 TMI&PFA-%85 SYTRENE (S3): 3 gr TMI-PFA kopolimeri (α, α-dimetil meta-izopropenilbenzil izosiyanat- perfloro alkoksi alkan) + 17 gr (Stiren) (Polistiren oluşumu çok yüksek miktarda olduğu için polimerizasyon esnasında viskozite çok yükseldi) – Katı formda.
- %20 TMI&PFA %80 SYTRENE (S4): 4 gr TMI-PFA kopolimeri (α, α-dimetil meta-izopropenilbenzil izosiyanat- perfloro alkoksi alkan) + 16 gr (Stiren) – Sıvı formda.
- %5 TMI&PFA %95 SYTRENE (S5): 1 gr TMI-PFA kopolimeri (α, α-dimetil meta-izopropenilbenzil izosiyanat- perfloro alkoksi alkan) + 19 gr (Stiren) – Sıvı formda.

- %10 TMI&PFA %90 PAN (S6): 2 gr TMI-PFA kopolimeri (α, α-dimetil meta-izopropenilbenzil izosiyanat- perfloro alkoksi alkan) + 18 gr Poli Akrilonitril (PAN) – Katı formda.

Tuzlu su çalışmalarında ticari membranlarda %0.1, %1.5 ve %3 ağırlık/hacim (w/v) konsantrasyonuna sahip sentetik tuzlu su çözetileri kullanılmıştır. Üretilen membranlarda ise %0.1 (w/v) konsantrasyonuna sahip sentetik tuzlu su çözetisi kullanılmıştır. Tuzlu su çözeltileri NaCl tuzu ile hazırlanmıştır. Ticari membranlar ile gerçekleştirilen sentetik jeotermal atıksular ise sırasıyla 10, 20, 30 ve 40 mg B/L konsantrasyonuna sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Üretilen membranlar ile gerçekleştirilen filtrasyon deneylerinde ise sentetik jeotermal atıksuyu ise 10 mg B/L konsantrasyonuna sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. İyon dengesi için hazırlanan sentetik sulara 0.05 M $NaHCO_3$ eklemesi yapılmış ve pH NaOH kullanılarak 8.5'e ayarlanmıştır. Sentetik jeotermal su ile HBMD düzeneğinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda süzüntü suyunda bor miktarı ICP ile analiz edilmiştir.

## 3.4. Gerçek Jeotermal Su

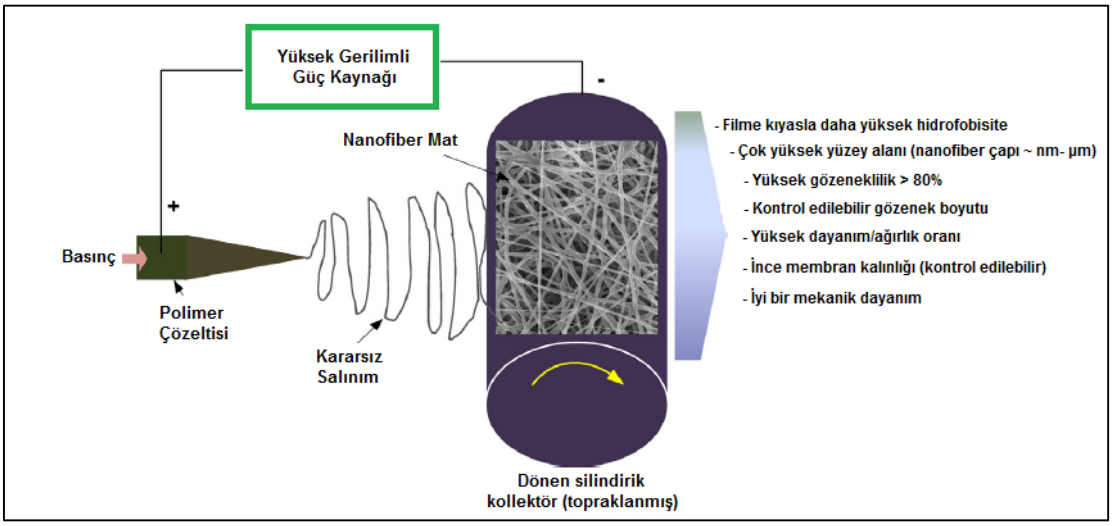
Ticari ve üretilen membranlar ile HBMD düzeneğinde filtrasyon deneylerinin gerçekleştirilmesi adına Aydın'da yer alan Maren Jeotermal Enerji Santrali'nden gerçek jeotermal su numunesi temin edilmiştir. Gerçek jeotermal su numunesinin karakterizasyonu ait Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Gerçek jeotermal su karakterizasyonu.

| Parametre | Birim | Değer |
|---|---|---|
| pH | | 7.67 |
| İletkenlik | mS/cm | 5.6 |
| $Na^{+}$ | mg/L | 3622.2 |
| $K^{+}$ | mg/L | 335.9 |
| $Ca^{2+}$ | mg/L | 41.2 |
| $Mg^{2+}$ | mg/L | 8.3 |
| $Li^{+}$ | mg/L | 6.5 |
| $NH_4^{+}$ | mg/L | 117.8 |
| $Cl^{-}$ | mg/L | 3297.2 |
| $PO_4^{-3}$ | mg/L | 41.6 |
| $SO_4^{-2}$ | mg/L | 514.1 |
| $F^{-}$ | mg/L | 9.2 |
| $NO_3^{-}$ | mg/L | 108.5 |
| B | mg/L | 60.8 |
| Si | mg/L | 113.7 |
| Fe | mg/L | 0.096 |
| Mn | mg/L | - |
| As | mg/L | 0.24 |

## 3.5. Elektrospinning Sistem Düzeneği

Tez kapsamında kullanılan elektrospinning sistem düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.5'de yer almaktadır. Elektrospinning çalışmasının yapıldığı cihaz Şekil 3.6'da gösterilmiştir.




Şekil 3.5*:* Tipik bir elektrospinning düzeneği.




Şekil 3.6: Elektrospinning cihazı.

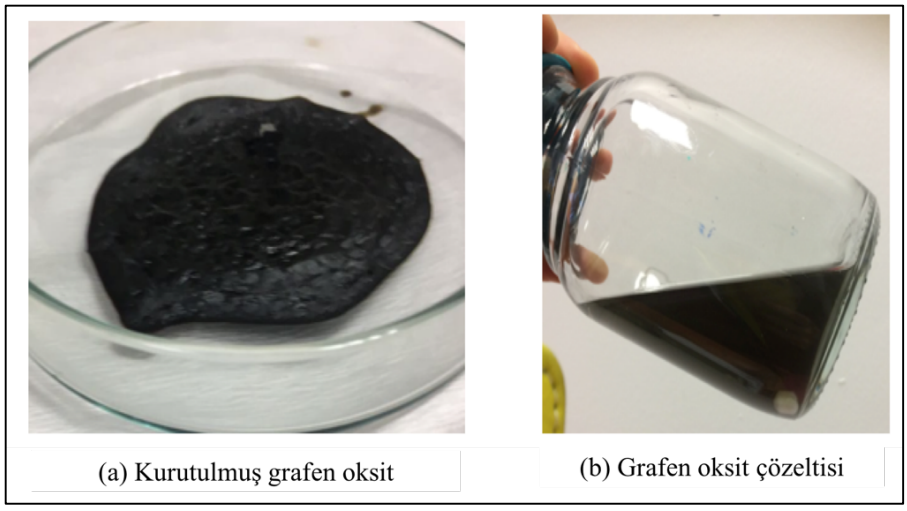
Elektrospinning düzeneği ile hidrofobik membran üretimi üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda polimer besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 15 cm, voltaj 24 kV olacak şekilde sabit tutulmuştur. Prof. Dr. Yusuf Menceloğlu ve ekibinden temin edilen polimerler ile gerçekleştirilen nanofiber membran üretimi çalışmalarında ise ilk olarak yukarıdaki çalışma şartlarına göre PVDF nanofiber membranı üretilmiş, daha sonrasında ise besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 9 cm, voltaj 29 kV olacak şekilde ayarlanalarak çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Elektrospinning düzeneği ile gerçekleştirilen membran üretimi

çalışmalarında polyester destek tabakası kullanılmıştır. Membran üretimi çalışmaları şu şekilde ilerlemiştir:

- Adım 1: İlk olarak farklı moleküler ağırlığına sahip iki adet PVDF polimeri (SOLEF 6010 ve SOLEF 6020) kullanılarak %10-%12.5-%15-%17.5 (w/w) konsatrasyonlarında polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Polimer çözeltileri hazırlanırken aseton ve DMAC çözücüleri bire bir oranında ilave edilmiştir. Hazırlanan polimer çözeltileri 24 saat boyunca 500 rpm'de 60 $^{o}$C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elektrospinning düzeneğinde üretilen membranlar ilk olarak HBMD düzeneğinde daha önceden belirlenen optimum işletme şartları altında %0.1 NaCl çözeltisi ile test edilmiştir. Membran karakterizasyon analizlerine ve tuzlu su çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre optimum konsantrasyondaki polimer çeşidi tayin edilmiştir. Optimum konsantrasyonda üretilen membran ile daha sonrasında saf su, 10 mg B/L sentetik jeotermal su ve gerçek jeotermal su ile deneyler gerçekleştirilmiş, akı değerleri ve bor giderim performansı incelenmiştir.
- Adım 2: Üretilen membranlarda ısıl işlem uygulamasının etkisini görmek adına optimum PVDF tipi ve konsatrasyonu (%15 (w/w) PVDF 6010) ile membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Membranlar üretildikten sonra 100 $^{o}$C sıcaklıktaki etüvde 1 sa. bekletilmiştir. Isıl işlem (post-treatment) uygulanan ve uygulanmayan membranlar HBMD düzeneğinde tuzlu su çözeltisi ile test edilmiş ve membranlarda karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Seçilen membran ile sonrasında saf su, 10 mg B/L sentetik jeotermal su ve gerçek jeotermal su deneyleri yapılmış, akı değerleri ve bor giderim performansı incelenmiştir.
- Adım 3: Optimum PVDF cinsi, konsantrasyonu ve ısıl işlemin etkisi belirlendikten sonra polimer çözeltisine %0-%2.5-%5-%7.5 ve %10 (w/w) konsantrasyonunda PTFE mikro tozu ilave edilerek yeni polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Bu aşamada, aseton ve DMAC çözücüleri bire bir oranında ilave edilmiştir. PTFE ile üretilen membranlar HBMD düzeneğinde %0.1 NaCl çözeltisi ile test edilmiştir. Membran karakterizasyon analizlerine ve tuzlu su ile gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre optimum PTFE mikro tozu konsantrasyonu tayin edilmiştir. Optimum PTFE mikro tozu konsantrasyonunda üretilen membran ile daha sonrasında saf su, 10 mg B/L sentetik jeotermal su ve

gerçek jeotermal su deneyleri gerçekleştirilmiş, akı değerleri ve bor giderim performansı incelenmiştir.

- Adım 4: 1/1 oranında DMAC/Aseton çözeltisine %15 oranında PVDF 6010 polimeri ilave edilmiş ve 24 sa. boyunca 500 rpm'de 60 $^{o}$C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elektrospinning düzeneğinde polimer besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 15 cm, voltaj 24 kV'e ayarlanarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında 1/1 oranında DMAC/Aseton çözeltisi içerisine %7.5 oranında PTFE mikro tozu ilave edilerek ultrasonik proba tabii tutulmuş, PTFE mikro tozunun çözeltide homojen bir şekilde çözünmesi ve dağılması sağlanmıştır. Elektrospinning düzeneği besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 9 cm, çalışma süresi 1.5 saat, voltaj 29 kV'a ayarlanarak çözünen PTFE mikro tozu ile daha önceden üretilen %15 PVDF 6010 membranı üzerinde kaplama yapılmıştır. Daha sonrasında HBMD düzeneğinde %0.1 NaCl çözeltisi ile membran filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup membran karakterizasyonu yapılmıştır.
- Adım 5: Bu deney seti kapsamında polimer çözeltisine %0.013 (gr GO/gr polimer) oranında grafen oksit ilave edilmiştir. Bunun için, sulu grafen oksit çözeltisi ilk önce 72 sa. süresince etüvde bekletilerek su içeriği uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.7-a)). Daha sonrasında, hacimce 1/1 oranında DMAC/Aseton çözeltisine ilave edilmiş ve 6 sa. boyunca ultrasonik proba tabii tutularak grafen oksitin çözeltide homojen bir şekilde çözünmesi ve dağılması sağlanmıştır (Şekil 3.7-b)). Bu işlemden sonra çözeltiye optimum konsantrasyonda PVDF polimeri ilave edilmiş ve 24 sa. boyunca 500 rpm'de 60 $^{o}$C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti ile elektrospinning yöntemi kullanılarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen membran kullanılarak HBMD düzeneğinde saf su, %0.1 NaCl çözeltisi, 10 mg B/L sentetik jeotermal su ve gerçek jeotermal su ile test edilmiş, membran karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Akı değerleri ve bor giderim performansı incelenmiştir.




Şekil 3.7: Grafen oksit çözeltileri a) Kurutulmuş Grafen oksit, b) Probe mixing işlemi ile çözülen Grafen oksit çözeltisi).

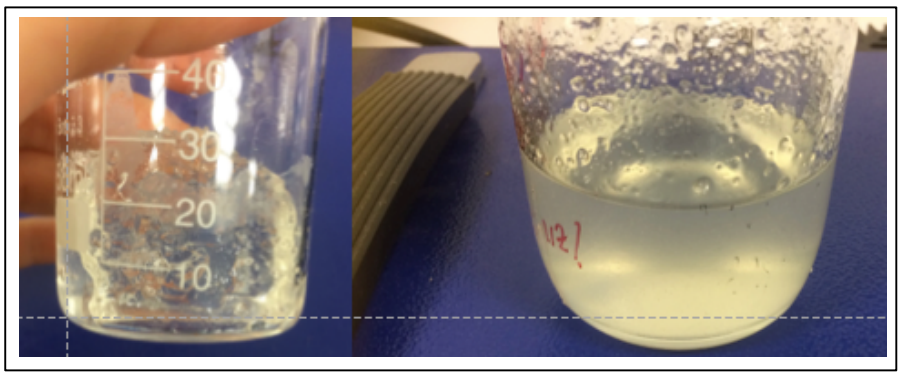
- Adım 6: Bu çalışma setinde ilk olarak optimum PVDF cinsi ve konsantrasyonu ile hazırlanan polimer çözeltisi kullanılarak nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen membranlar daha sonrasında probe mixing yöntemi için %0.009 (gr GO/gr su) oranında GO çözeltili behere daldırılıp 5 dk., 15 dk. ve 30 dk. olacak şekilde ultrasonik proba tabii tutulmuştur (Şekil 3.8). Daha sonrasında 30 dk. süresince 70 $^{o}$C'lik etüvde kurutulmuştur. Üretilen membranlar, HBMD düzeneğinde %0.1 NaCl çözeltisi ile test edilmiş, membran karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: Probe mixing deneyine ait görüntüler.

- Adım 7: Bu deney seti kapsamında optimum PVDF cinsi ve konsantrasyonuna %0.013 (gr rGO/gr polimer), %0.026 (gr rGO/gr polimer), %0.039 (gr rGO/gr polimer) oranında indirgenmiş köpük grafen oksit ilave edilmiştir. İndirgenmiş grafen oksitler ilk olarak hacimce 1/1 oranında DMAC/Aseton çözeltisine ilave edilmiş ve 2 sa. boyunca ultrasonik proba tabii tutularak indirgenmiş grafen oksitin çözeltide homojen bir şekilde çözünmesi ve dağılması sağlanmıştır. Bu işlemden sonra çözeltiye optimum konsantrasyonda PVDF polimeri ilave edilmiş ve 24 saat boyunca 500 rpm'de 60 $^{o}$C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti ile elektrospinning yöntemi kullanılarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen membran kullanılarak HBMD düzeneğinde %0.1 NaCl çözeltisi ile test edilmiş, membran karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir.
- Adım 8: Bu deney setinde, 1/1 oranında DMAC/Aseton çözeltisine %15 oranında PVDF 6010 polimeri ilave edilmiş ve 24 sa. süresince 500 rpm'de 60 $^{o}$C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elektrospinning düzeneğinde polimer besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 15 cm, voltaj 24 kV'e ayarlanarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında 1/1 oranında DMAC/Aseton çözeltisi içerisine %0.039 oranında indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek ultrasonik proba tabii tutulmuş, grafen oksitin çözeltide homojen bir şekilde çözünmesi ve dağılması sağlanmıştır. Elektrospinning düzeneği besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 9 cm, çalışma süresi 1.5 saat, voltaj 29 kV'a ayarlanarak çözünen indirgenmiş grafen oksit çözeltisi ile daha önceden üretilen %15 PVDF 6010 membranı üzerinde kaplama yapılmıştır.
- Adım 9: "Hidrofob polimer ile nanofiber membran üretimi" çalışmaları kapsamında temin edilen polimerlerden farklı varyasyonlarda polimer çözeltileri hazırlanmış ve elektrospinning yöntemi ile membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu iş paketi süresince hazırlanan polimer çözeltilerinin içerikleri şu şekildedir;
  - Adım 9.1: 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %2 S1 ve %13 PVDF 6010 polimeri ilave edilmiştir. Polimer çözeltisi, çözünene kadar 500 rpm'de 60 $^{o}$C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elektrospinning düzeneğinde polimer besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 15 cm, çalışma süresi 2 saat, voltaj 24 kV'e ayarlanarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir.
  - Adım 9.2: 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %7.5 oranında S3 ilave edilmiştir. Polimer çözeltsi, 24 saat boyunca 500 rpm'de 60 $^{o}$C sıcaklıkta

manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. S3 polimeri yüksek miktarda stiren oranına sahip olduğundan dolayı polimer çözeltisi içerisinde şeffaf partiküller oluşmuştur. Polimer çözeltisi önce kaba bir filtreden süzülüp içeriğindeki partiküllerin bir miktarı uzaklaştırılmasına rağmen içinde hala safsızlıklar bulundurduğundan dolayı elektrospinning düzeneğine ait besleme nozulları tıkanmış ve polimer çözeltisi ile membran üretim çalışmaları gerçekleştirilememiştir. S3 polimeri ile hazırlanan polimer çözeltisine ait görüntüler Şekil 3.9'da verilmiştir.




Şekil 3.9: %7.5 S3 ile hazırlanan polimer çözeltisi içerisindeki safsızlıklar.

- Adım 9.3: 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %4.67 S1, %6.57 S2 ve %4.76 SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiştir. Polimer çözeltisi, çözünene kadar 500 rpm'de 60 oC sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elektrospinning düzeneğinde polimer besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 15 cm, çalışma süresi 2 saat, voltaj 24 kV'e ayarlanarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir.

- Adım 9.4: 1/1 oranında DMAC/Aseton çözeltisine %15 oranında SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiş ve çözünene kadar 500 rpm'de 60 oC sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elektrospinning düzeneğinde polimer besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 15 cm, voltaj 24 kV'e ayarlanarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %15 oranında S4 ilave edilmiş ve üretilen membran üstüne elektrospinning düzeneği besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 9 cm, çalışma süresi 1.5 saat, voltaj 29 kV'a ayarlanarak çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir.

- Adım 9.5: 1/1 oranında DMAC/Aseton çözeltisine %15 oranında SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiş ve çözünene kadar 500 rpm'de 60 $^{o}$C sıcaklıkta

manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elektrospinning düzeneğinde polimer besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 15 cm, voltaj 24 kV'e ayarlanarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %15 oranında S5 ilave edilmiş ve üretilen membran üstüne elektrospinning düzeneği besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 9 cm, voltaj 29 kV'a ayarlanarak çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir. S5 polimeri ile gerçekleştirilen çift tabaka membran çalışmalarında sırasıyla 1 saat, 1.5 saat ve 2 saat kaplama yapılmıştır.

- Adım 9.6: 1/1 oranında DMAC/Aseton çözeltisine %15 oranında SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiş ve çözünene kadar 500 rpm'de 60 $^{o}$C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elektrospinning düzeneğinde polimer besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 15 cm, voltaj 24 kV'e ayarlanarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %15 oranında S6 ilave edilmiş ve üretilen membran üstüne elektrospinning düzeneği besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 9 cm, çalışma süresi 2 saat, voltaj 29 kV'a ayarlanarak çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir.

- Adım 10: Faz inversiyon metodu ile membran üretim çalışmaları öncesinde PVDF (Kynar) polimeri nem içeriğini uzaklaştırmak için 100 $^{o}$C'de 24 saat kurutulmuştur. İlk olarak PVDF polimerinin optimizasyonu için 5-20% oranları arasında polimer çözeltileri hazılanmıştır. Çözücü olarak bire bir oranında DMAC ve aseton kullanılmıştır. Homojenize bir polimer çözeltisi elde edebilmek için hazırlanan çözelti 600 rpm'de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. PVDF çözeltisi daha sonrasında cam levha yüzeyinede kalınlık 250 μm' ayarlanarak sıyırmak bıçağı ile dökülmüştür. Dökülen membran, 30 s boyunca 25 $^{o}$C sıcaklıkta ve 50-55% bağıl nemde bekletilmiştir. Sonrasında hızlıca, saf sudan oluşan koagülasyon banyosuna daldırılmıştır. Faz inversiyon işlemi tamamlandıktan sonra, cam yüzeyden ayrılan katı polimer tabakası 24 sa boyunca saf suda bekletilmiş ve sonrasında oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. PVDF konsantrasyonu optimize edildikten sonra, optimum PVDF konsantrasyonuna farklı miktarlarda uçucu olmayan katkı maddeleri ilave edilmiştir. Ayrıca polivinilpirolidon (PVP) katkısı ile hazırlanan polimer çözeltilerinde, dökülen membran 20 dk boyunca 40 $^{o}$C'lik ve pH 8'de olan 2000 ppm NaOCl çözeltisinde bekletilmiştir. Buna ilave olarak seçilen membranlarda

(L3, L5, L10) farklı kompozisyona sahip koagülasyon banyosu çözeltisinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalar boyunca, dökülen membranlar ağırlıkça 30% metanol çözeltisinde sırasıyla 30 dk., 60 dk., ve 24 sa bekletilmiştir. Sonrasında ise saf suda 24 sa boyunca bekletilmiştir. Faz inversiyon metodu ile membran üretimi çalışmaları için hazırlanan polimer çözeltilerinin özellikleri aşağıda yer alan Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3: Faz inversiyon metodu ile membran üretimi için hazırlanan polimer çözeltileri

| **Membran** | | **PVDF (wt%)** | **Katkı maddesi (wt%)** | **DMAC (wt%)** | **Aseton (wt%)** | **Dökme kalınlığı (µm)** | **Evaporasyon süresi (s)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polimer konsantrasyonunun optimizasyonu | L1 | 5 | - | 47.5 | 47.5 | 250 | 30 |
| | L2 | 10 | - | 45 | 45 | 250 | 30 |
| | L3 | 15 | - | 42.5 | 42.5 | 250 | 30 |
| | L4 | 20 | - | 40 | 40 | 250 | 30 |
| Katkı maddelerinin etkisi | L5 | 15 | %2 LiCl | 41.5 | 41.5 | 250 | 30 |
| | L6 | 15 | %4 LiCl | 40.5 | 40.5 | 250 | 30 |
| | L7 | 15 | %2 PEG | 41.5 | 41.5 | 250 | 30 |
| | L8 | 15 | %4 PEG | 40.5 | 40.5 | 250 | 30 |
| | L9 | 15 | %2 PVP | 41.5 | 41.5 | 250 | 30 |
| | L10 | 15 | %4 PVP | 40.5 | 40.5 | 250 | 30 |
| | L11 | 15 | %1 $H_2O$ | 42 | 42 | 250 | 30 |
| | L12 | 15 | %2 $H_2O$ | 41.5 | 41.5 | 250 | 30 |

## 3.6. Ticari Membranlar ile Gerçekleştirilen Filtrasyon Deneyleri

HBMD sistem optimizasyonu deneylerinde iki farklı gözenek boyutuna (0.2 ve 0.45 µm) sahip düz tabaka hidrofobik PVDF, PTFE ve PP ticari membranları kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli HBMD çalışmaları süresince 3 farklı besleme suyu sıcaklığı (50-60-70 $^{o}$C), 4 farklı soğutma suyu sıcaklığı (10-15-20-25 $^{o}$C), 3 farklı besleme suyu akış hızı (0.6-1.2-1.4 L/dk veya 0.0023-0.0045-0.0053 m/s), üç farklı membran modülü hava boşluğu mesafesi (3-7-11 mm), iki farklı soğutma suyu akış hızı (240-480 mL/dk), 3 farklı sentetik tuzlu su konsantrasyonu (%0.1-1.5-3 NaCl

çözeltisi) ve 4 farklı bor konsantrasyonuna sahip sentetik jeotermal su (10-20-30-40 mg B/L) test edilmiştir. Besleme ve soğutma suyu sıcaklığı, besleme ve süzüntü suyu iletkenliği ve akı zamana bağlı olarak takip edilmiş, akı ve iletkenlik verileri online olarak bilgisayar ortamına aktarılmıştır. Çalışmalar, ilk olarak farklı polimer ve gözenek boyutuna sahip toplamda 6 adet ticari membranlar kullanılarak saf su ile gerçekleştirilmiş ve sistem çalışma şartları optimize edilmiştir. Saf su çalışmaları 1 sa., sentetik tuzlu su, sentetik jeotermal su ve gerçek jeotermal su çalışmaları 2 sa. olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Son 30 dk.'ya ait akı verilerinin ortalaması, denge akı olarak ele alınmıştır. İşletme şartları optimize edilirken sırasıyla en iyi besleme suyu sıcaklığı, soğutma suyu sıcaklığı, besleme suyu akış hızı, hava boşluğu mesafesi ve soğutma suyu akış hızı belirlenmiştir. Sistem işletme şartları optimize edildikten sonra, yine aynı ticari membranlar kullanılarak farklı sentetik tuzlu su ve sentetik jeotermal atıksularda akı değerleri, tuz ve bor tutunum performansları incelenmiştir. Laboratuvar ölçekli HBMD sistemine ait deney planı Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.4: Laboratuvar ölçekli HBMD sisteminde ticari membranlarda saf su ile gerçekleştirien deney şartları.

| Membran tipi | Besleme Suyu Sıcaklığı ($^{o}$C) | Soğutma Suyu Sıcaklığı ($^{o}$C) | Besleme Suyu Akış Hızı (L/dk) | Soğutma Suyu Akış Hızı (mL/dk) | Hava Boşluğu Mesafesi (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| PP 0.20<br>PP 0.45<br>PVDF 0.22<br>PVDF 0.45<br>PTFE 0.22<br>PTFE 0.45 | 50-60-70 | 20 | 1.2 | 480 | 3 |
| | SFT* | 10-15-20-25 | 1.2 | 480 | 3 |
| | SFT | SCT* | 0.6-1.2-1.4 | 480 | 3 |
| | SFT | SCT | SFF* | 240-480 | 3 |
| | SFT | SCT | SFF | SCF | 3-7-11 |

**SFT: Seçilen besleme suyu sıcaklığı, SCT: Seçilen soğutma suyu sıcaklığı, SFF: Seçilen besleme suyu akış hızı, SCF: Seçilen soğutma*

Tablo 3.5: Laboratuvar ölçekli HBMD sisteminde sentetik tuzlu su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deney şartları.

| Membran Tipi | Sistem Çalışma Şartları | Sentetik Tuzlu Su Konsantrasyonu (w/v, %) | Sentetik Jeotermal Su Konsantrasyonu (mg B/L) |
|---|---|---|---|
| PP 0.20, PP 0.45, PVDF 0.22, PVDF 0.45, PTFE 0.22, PTFE 0.45 | SFT, SCT, SFF, SAG, SCF* | 0.1 – 1.5 – 3 | 10-20-30-40 |

**SFT: Seçilen besleme suyu sıcaklığı, SCT: Seçilen soğutma suyu sıcaklığı, SFF: Seçilen besleme suyu akış hızı, SCF: Seçilen soğutma suyu akış hızı, SAG: Seçilen hava boşluğu*

Sentetik jeotermal atıksular hazırlanırken çözeltilere 10-20-30-40 mg B/L içerecek şekilde borik asit ilave edilmiştir. Sentetik jeotermal suların herbiri 0.05 M $NaHCO_3$ içerecek şekilde ayarlanmıştır. Sentetik jeotermal suların içeriği Türkiye genelinde yer alan jeotermal suların özellikleri göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Sentetik tuzlu suların konsantrasyonu belirlenirken ise, jeotermal suların, kuyu sularının ve deniz sularının ortalama tuzluluk konsantrasyonları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. HBMD prosesinde sentetik tuzlu su ve jeotermal su ile gerçekleştirilen deneyler süresince izlenen parametreler Tablo 3.6'da yer almaktadır.

Tablo 3.6: HBMD prosesinde gerçekleştirilen deneylerde izlenen parametreler.

| **Parametre** | **HBMD Prosesi** | |
|---|---|---|
| | **Besleme Suyu** | **Süzüntü Suyu** |
| Sıcaklık | √ | √ |
| İletkenlik | √ | √ |
| Akı | - | √ |
| Bor | √ | √ |

KU Leuven'de gerçekleştirilen ve faz inversiyon metodu ile üretilen membranlar HBMD düzeneğinde test edilirken hava boşluğu mesafesi 3 mm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Besleme suyu ve soğutucu suyu akış hızları ise sırasıyla 0.97 L/dk and 0.45 L/dk'ya ayarlanmıştır. Besleme suyu sıcaklığı ve soğutma suyu sıcaklığı ise 70±1 ℃ and 25±1 ℃'dir. Sıvı boşluklu membran distilasyonu (SBMD) deneyleri, yine aynı çalışma şartları altında gerçekleştirilmiş olup bu aşamada süzüntü suyu çıkışı kapatılmış ve süzüntü suyu membran modülün üst tarafından alınmıştır.

Çalışmalar esnasında tuz tutunumu (R) ve su akısı (J) aşağıda yer alan eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$R = \left(1 - \frac{Cp}{Cf}\right) \times 100 \tag{3.1}$$

$$J = \left(\frac{mp}{At}\right) \tag{3.2}$$

Bu eşitliklerde, Cp ve Cf süzüntü suyunun ve besleme çözeltisinin tuz konsantrasyonu, $m_p$ ise toplanan süzüntü suyunun kütlesidir. A, etkin membrane alanı iken t, çalışma süresini ifade etmektedir.

## 3.7. Gerçek Jeotermal Su Filtrasyon Deneyleri

Ticari membranlar ve üretilen membranlar ile HBMD düzeneğinde gerçek jeotermal su deneylerinin gerçekleştirilmesi adına Aydın-Maren jeotermal enerji santralinden gerçek jeotermal su temin edilmiş ve membran distilasyonu filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ölçekli HBMD düzeneği filtrasyon deneyleri daha önceden belirlenen optimum işletme koşulları altında yürütülmüştür. Üretilen membranlar ile gerçekleştirilen deneylerde ise her bir üretim seti için tayin edilen optimum membran tipi kullanılarak gerçek jeotermal su filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

## 3.8. MD Sistem Performansının İncelenmesi

HBMD prosesinde süzüntü suyu akısı, hidrofobik membranın besleme ve hava boşluğu tarafındaki su buhar basıncı farkı (ΔP) ve toplam kütle transfer katsayısı ($C_t$) ile doğrudan orantılı olup aşağıda yer alan eşitlik ile ifade edilmektedir [172];

$$J = C\mathrm{t}.\,\Delta P = C\mathrm{t}.\,(P\mathrm{f} - P\mathrm{a}) \tag{3.3}$$

Su buharı basıncı ($P^o$), farklı sıcaklıklar (T) için Antoine eşitliği kullanılarak hesaplanabilmektedir [173];

$$P^o = exp\left(23.1964 - \frac{3816.44}{T-46.13}\right) \quad (3.4)$$

Tuzlu su çözeltilerinde, tuzların varlığında suyun aktivitesini düşürmekte ve dolayısıyla suyun buhar basıncı azalmaktadır. Bundan dolayı, MD sisteminde membran yüzeyindeki suyun kısmi buhar basıncı şu şekilde hesaplanmaktadır [174];

$$P = x_{su}(1-0.5x_{tuz}-10x^2_{tuz})P^o \quad (3.5)$$

Burada $x_{su}$ ve $x_{tuz}$ sırasıyla suyun ve tuzun molar fraksiyonudur.

Kütle transfer katsayısı, kütle transfer mekanizmasının tipi ile ilişkili olup, ortalama gözenek çapı (d) ve membran gözenekliliği (ε) doğru orantılı, membran kıvrımlılığı (τ) ve membran kalınlığı (δ) ile ters orantılıdır [30]. Ayrıca besleme ve süzüntü suyu sıcaklığı, su sirkülasyon hızları gibi işletme parametrelerinin bir fonksiyonudur [174];

$$Ct \sim \frac{d^a.\varepsilon}{\tau.\delta} \quad (3.6)$$

Burada a katsayısı, kütle transfer mekanizmasının tipine göre değişen üstel bir katsayıdır.

Membran distilasyonu prosesinde kontrol edici kütle transfer mekanizması Knudsen sayısına (*Kn*) bağlı olarak değişmektedir [13], [47];

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \quad (3.7)$$

Burada $\lambda$ katsayısı buhar moleküllerinin ortalama serbest yolunu, *d* katsayısı ise ortalama gözenek çapını ifade etmektedir.

Knudsen bölgesinde ($Kn>1$), su buhar molekülleri ve membran gözenek duvarları arasındaki çarpışmalar yaygındır, ortalama serbest yol membran gözenek boyutundan çok daha büyüktür ve "*a*" üstel katsayısı 1'dir [34], [175]. Ortalama serbest yolun membran gözenek boyutundan çok daha az olduğu moleküler difüzyon mekanizmasında ($Kn<0.01$), "*a*" üstel katsayısı 0'dır ve membran gözenekleri

içerisindeki durgun havadan dolayı moleküller arasındaki etkileşim baskındır [34], [72]. Geçiş bölgesinde ($0.01<Kn<1$), kütle transferi, su buhar molekülleri arasında çarpışmanın ve hidrofobik membrandan difüzyonun birlikte yer aldığı Knudsen ve moleküler difüzyon mekanizmaları tarafından gerçekleşmektedir. Geçiş bölgesinde "$a$" üstel katsayısı 2'dir [13], [34], [47].

HBMD prosesi için, su buhar molekülünün kütle transferi iki tip mekanizma ile gerçekleşmektedir. Knudsen difüzyon mekanizması ile su buhar molekülleri hidrofobik bir membrandan difüze olmakta ve moleküler difüzyon mekanizmasında su buhar molekülleri hava boşluğundan taşınmaktadır [176], [177]. Membran kalınlığı modüldeki hava boşluğu mesafesinden çok daha az olacağından dolayı, moleküler difüzyon mekanizması genellikle daha baskın hale gelmekte ve Knudsen difüzyon mekanizması çoğunlukla ihmal edilmektedir [13], [31], [176]. Özellikle, büyük gözenek boyutuna sahip membranlar için, su buhar akısı yalnızca moleküler difüzyon ile tanımlanabilmektedir [178]. Literatürde, moleküler difüzyon mekanizmasının kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır [20], [72], [172], [179]. Moleküler ($J_m$) ve Knudsen ($J_k$) difüzyon akıları aşağıda yer alan eşitlikler ile hesaplanabilmektedir [176], [180];

$$J\mathrm{m} = \frac{MW}{1 - x\mathrm{w}} \frac{\varepsilon . C\mathrm{aw}}{\tau . \delta . R . T} (P\mathrm{f} - P\mathrm{a}) \tag{3.8}$$

$$J\mathrm{k} = \frac{4 . d . \varepsilon}{3 . \tau . \delta} \sqrt{\frac{MW}{2 . \pi . R . T}} (P\mathrm{f} - P\mathrm{a}) \tag{3.9}$$

Burada $MW$ su molekül ağırlığını, $x_w$ membran gözeneklerindeki su buharı mol fraksiyonunu, $C_{aw}$ kütle difüzyon katsayısını, T ortalama sıcaklığı ve R ise evrensel gaz sabitini ifade etmektedir.

## 3.9. Membran Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilen membranlara ilişkin analizlerde; SGB, taramalı elektron mikroskobu (SEM), mekanik dayanım, fourier transform infrared (Kızılötesi) spektroskopisi (FTIR), gözenek boyut dağılımı, temas açısı ve membran kalınlığı ölçümleri

gerçekleştirilmiştir. Kirli membranlara ilişkin analizlerde; kirlenmiş membran yüzeyi ve gözeneklerini görüntüleyerek analiz etmek ve kirlenmeye sebebiyet veren iyonların çeşit ve miktarlarını tespit etmek amacıyla üretilen optimum membranlarda SEM-EDS (scanning electron microscope-energy dispersion spectroscopy (taramalı elektron mikroskobu-enerji dispersiyon spektroskopisi)) cihazı ile analiz yapılmıştır. Bu ölçümler, kirlenmiş membranların temiz olanlarında da yapılarak membran kirlenmesi ve performans ilişkileri değerlendirimiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında analizleri yapılan parametreler için kullanılan ölçüm metotları/yöntemleri Tablo 3.7'de sunulmuştur.

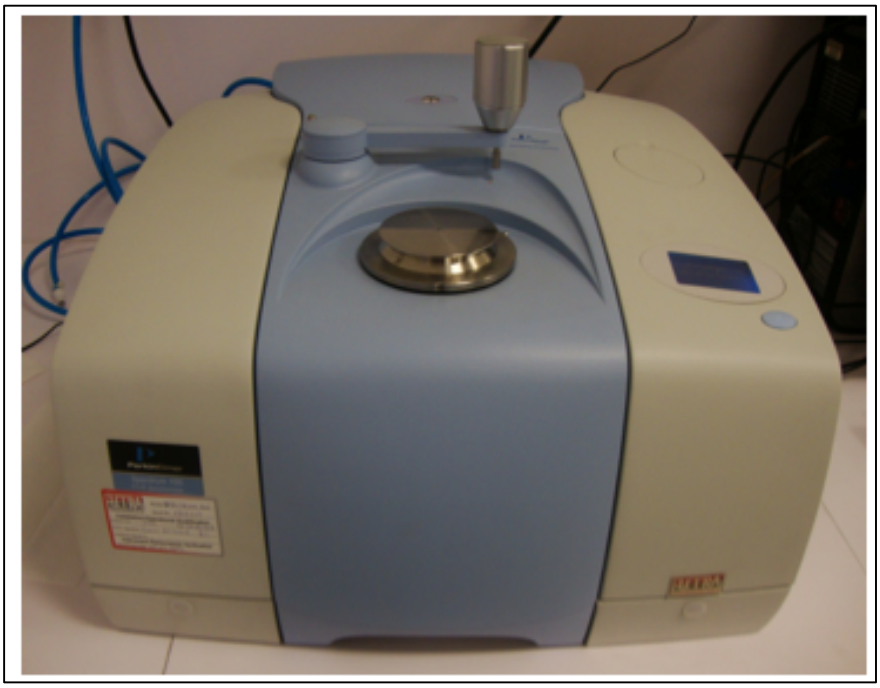
Tablo 3.7: Analiz parametreleri için kullanılacak ölçüm metotları/yöntemleri.

| **Parametre** | **Ölçüm Yöntemi** |
|---|---|
| Sıcaklık | Masa üstü multiparametre ölçüm cihazı |
| İletkenlik | Masa üstü multiparametre ölçüm cihazı |
| Sıvı giriş basıncı (SGB) | Quantachrome Porometer 3G |
| SEM | FEI Quanta FEG 250 SEM |
| Mekanik Dayanım | SII DMS 6100 Exstar |
| Temas Açısı | KSV Attension Theta |
| Gözenek Boyut Dağılımı (Porometre) | Quantachrome Porometer 3G |
| Membran Kalınlığı | Kumpas |
| FTIR | Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer |

### 3.9.1. FTIR Analizi (Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) spektroskopisi)

Kızılötesi (IR) absorbsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. FTIR, her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı spektrum elde edilir. Ayrıca alınan spektrumda S/N (Signal/Noise – Sinyal/Gürültü) oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre çok yüksek olduğundan bantlar net ve şiddetli bir şekilde gözlenebilir. Işık kaynağından ayrıldıktan sonra bir Işın Ayırıcı'ya (beamsplitter) gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli ayna gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansıyarak Işın Ayırıcıya

geri gelir. Buradan da örneğin bulunduğu yere gider. Örnek ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür. FTIR analizinin yapıldığı cihaz Şekil 3.10'da gösterilmektedir.

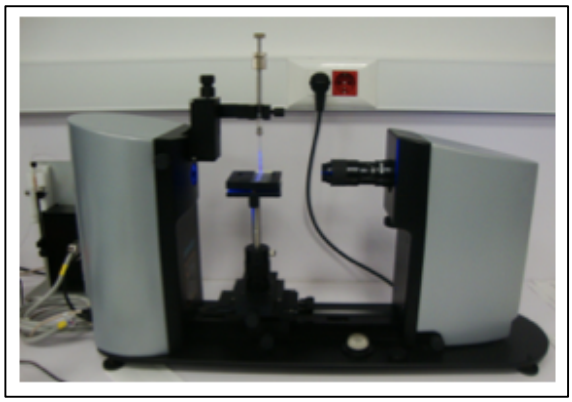


Şekil 3.10: FTIR analizi cihazı.

### 3.9.2. Temas Açısı Ölçümleri

Polar gruba sahip olan moleküller su ile hidrojen bağı oluşturarak suyun içerisinde çözünürler. Bu tür moleküllere hidrofilik (suyu seven) denir. Apolar moleküller su içerisinde çözünmezler ve hidrofobik (sudan kaçan) olarak isimlendirilirler. Bu tür moleküller su ile hidrojen bağı oluşturamayacakları için diğer hidrofobik moleküllerle interaksiyon (etkileşime) girerler. Dökümü yapılan membranların hidrofilik (su sever) ve hidrofobik (sudan kaçan) özelliklerinin belirlenmesi amacıyla KSV Attension marka Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda kullanılan yöntem membran yüzeyine ultra saf su damlatılması yöntemidir. Temas açısı ölçümleri ıslak membran yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Cihaz her bir membran numune için en az 10 ölçüm yapmaktadır. Ölçüm sonucunda cihazdan ortalama standart sapma ve damlatılan numune değerleri

alınabilmektedir. Temas açısı ölçümleri kuru ve ıslak membranlarda gerçekleştirilmiştir. Islak temas açısı ölçümünden hidrofobik membranlar önce 1 sa. saf suda bekletilmiş ve sonrasında temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Membran ıslanabilirliği MD prosesinde önemli bir faktördür, ıslanabilirlik gözeneklilik ve pürüzlülük gibi yüzey özelliklerinden de etkilenmektedir kuru yüzeylerde ise bu özellikler daha dominant olmaktadır bu nedenle proje önerisinde temas açısı ölçümlerine yüzey özelliklerin faktör olarak etkilemesini incelemek adına hem ıslak hem de kuru temas açısı ölçümü planlanmıştır. Tez süresince de ıslak ve kuru öçümlerde çok fazla farklılık görülmemiştir. Bu nedenle ıslak temas açısı ölçümleri daha çok membran sistemde test edilmeden önce membranın ıslanabilirliğini gözlemlemek amacıyla ön değerlendirmede kullanılmıştır. Performans değerlendirmelerinde ise temel olarak kuru temas açısı ölçümü göz önünde bulundurulmuştur. Literatürde de membran karakterizasyonlarında daha çok kuru temas açı değerlerinin kullanıldığı görülmektedir [5], [8], [166]. Temas açısı ölçümlerinde her bir membranın en az beş farklı noktasından ölçüm yapılmış ve ortalama sonuçları verilmiştir. Ölçümlerde kullanılan cihaz ve ölçüme numune hazırlama aşamaları Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11: Temas açısı ölçüm cihazı.

### 3.9.3. Membran Mekanik Özellik Karakterizasyonu

Bu yöntemde membranların mekanik özellikleri SII Nanotechnology DMS6100 (200Hz) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazda numune ölçümü yaparken numune iki çene ya da sınırlayıcı eleman arasındaki bölüme yerleştirilir. Bu uygulama; dönerek (tipik olarak ileri ve geri) ve lineer olarak (tipik olarak aşağı ve yukarı) hareket eden,

frekansa (titreşim hızı) ve kuvvete (numuneye enerji girişi) sahip olan elektrik motorunun kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Cihazda ölçüm yapabilmek için kullanılan numune ebatları 1 cm en ve 2 cm boy olarak belirlenmiştir. Numunenin boyutları ve kalınlık değeri programa girilerek ölçüm yapılır. Ölçümün tamamlandığı nokta numunenin kopma noktasıdır. Test sonucunda numunenin Young modülü değerleri rapor edilmektedir. Ölçümde kullanılan cihaz Şekil 3.12'de gösterilmektedir.



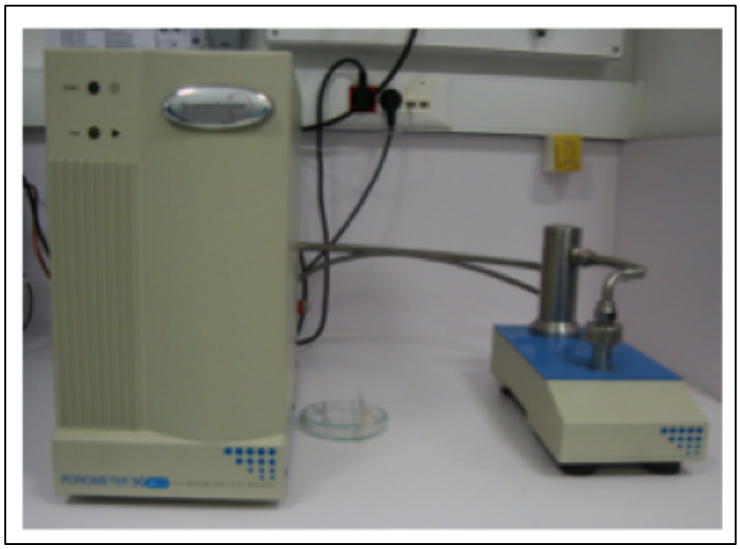
Şekil 3.12: DMA ölçümü cihazı.

### 3.9.4. Gözenek Boyutu ve Sıvı Giriş Basıncı Analizleri

Üretimi yapılan membranların gözenek çaplarının ölçülmesi ve sıvı giriş basıncının tayini için gözenek boyutu ölçümü Quantachrome 3G Porometer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Quantachrome 3G Porometer kılcal akış porometresi aynı zamanda sıvı itme tekniği olarak da bilinen gaz basıncının nemlendirici sıvıyı numunenin gözeneklerinden uzaklaştırma tekniği ile çalışmaktadır. Membrandaki gözenekler sayesinde kolayca numunenin bir tarafından diğer tarafına doğru ulaşmaktadır. Gözenek boşluklarındaki basınç gözenek çapıyla ters orantılıdır. Yani, daha büyük gözenekler nispeten küçük gözeneklere göre daha düşük basınca ihtiyaç duyarlar. Boşluk oluşturan gazların hacimsel akışı sonucunda ölçüm tamamlanır. Gözenek çapı Washburn eşitliği kullanılarak, bilgisayar programında otomatik olarak hesaplanmaktadır.

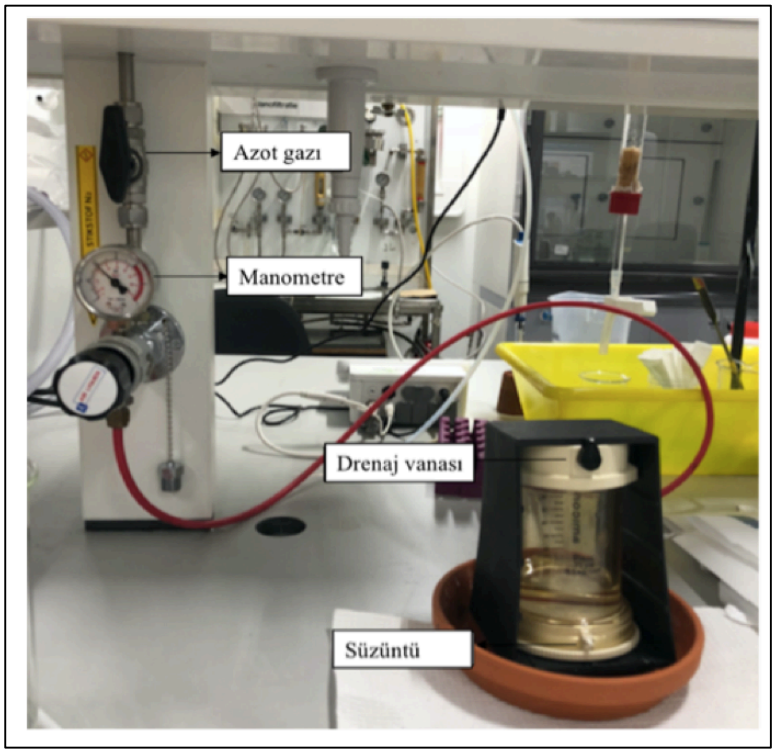
En büyük gözeneğin boşluk olması (en düşük basıncın akım oluşturması) "kabarcık noktası" olarak tanımlanmaktadır. Tüm gözeneklerin aynı numune üzerinde öncelikle ıslak ve sonrasında kuru olarak ölçümü sonucunda (ulaşılabilen en yüksek basınca kadar) tüm gözeneklerde boşluk oluşturulur. Tamamlanmış veri setlerinden çeşitli akışla ilgili gözenek çapı parametreleri, gözenek çapı dağılımları ve gaz permeabilitesi hesaplanabilmektedir. Sıvı giriş basıncı ölçümü yapılırken yine bu ölçüm mantığından hareketle ve literatürde de yer alan çalışmalarda belirtildiği üzere Porometer cihazı kullanılmıştır [169]. Bu cihazın kullanılmasındaki mantık uygulanan basınç değerinin kademeli olarak ve kontrollü bir şekilde arttırılmasına izin vermesi ve suyun geldiği basıncın direkt kaydedilmesidir. Ölçümler sırasında saf su kullanılmıştır. Bu deneyde, membran örneği porometrenin sızdırmaz haznesine yerleştirilmiş ve membranın aktif yüzeyine tamamen temas edecek şekilde hazneye 2-3 mL saf su ilave edilmiştir. Daha sonrasında hazne kapatılarak, hava membrandan geçinceye kadar hava basıncı dereceli bir şekilde arttırılmıştır. Bu giriş basıncında, gazın akış hızı sensörler aracılığıyla kaydedilmekte ve buna denk düşen basınç sıvı giriş basıncı olarak kaydedilmektedir. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Porometre ve sıvı giriş basıncı analizlerinde kullanılan cihaz Şekil 3.13'de gösterilmektedir. SGB sonuçları teorik olarak Laplace eşitliği ile ifade edilmektedir. Ölçülen temas açısı ve gözenek boyutu ile SGB arasındaki ilişki bu eşitliğe göre ifade edilir.

$$SGB = \frac{-2\beta L cos\theta}{rmax} < Pproses - Pgözenek \tag{3.10}$$



Şekil 3.13: Gözenek boyutu analiz cihazı.

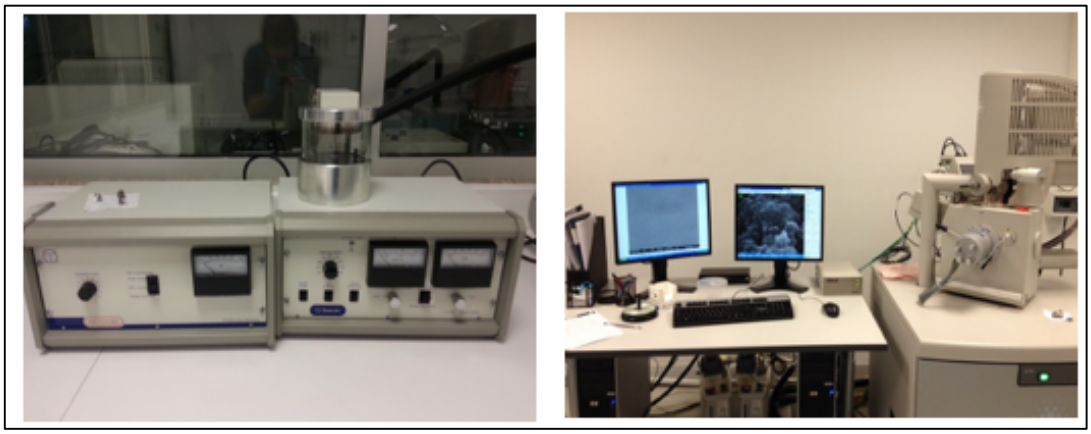
Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda SGB analizi gerçekleştirilirken 13.4 $cm^2$ membran alanına sahip Amicon hücre (50 ml, Millipore) filtrasyon sisteminden faydalanılmıştır. Analiz için kuru membran Amicon hücreye yerleştirilmiş, 50 mL saf su ile doldurulmuş ve besleme tarafına azot gazı beslenerek sistem yavaş yavaş basınçlandırılmıştır. Öncelikle, yaklaşık 0.2 bar olacak şekilde sisteme basınç uygulanmış ve en az 10 dk beklenmiştir. Sonrasında, her 30 s'de bir basınç 0.1 bar arttırılmış ve bu işlem süzüntü tarafından ilk akış gözlenene kadar devam edilmiştir. Süzüntü kısmından gelen ilk su damlasındaki basınç değeri SGB olarak kaydedilmiştir. Her bir membran için bu test üç kez tekrarlanmıştır [181]. SGB düzeneğine ait fotoğraf Şekil 3.14'de verilmiştir.




Şekil 3.14: SGB düzeneği.

### 3.9.5. SEM analizleri

Membranların yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Ölçümde kullanılan cihaz FEI marka Quanta Feg 250 modelidir ve MEM-TEK (Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi)'te bulunmaktadır. Membran numuneleri ölçüm öncesinde saf su içerisinde muhafaza edilmektedir. Ancak, SEM cihazındaki numunelerin ölçümleri kuru ve ortam neminin çok az olduğu şartlarda gerçekleştirilmektedir. Numuneler cihaza özel numune hücrelerine yerleştirilerek yüzeyler Au-Pt ile belirli voltaj ve sürede kaplanmıştır. Şekil 3.15'de Au-Pt kaplama cihazı ve SEM cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.15: Ölçümlerde kullanılan Au-Pt kaplama ve SEM cihazı görüntüleri.

### 3.9.6. Gözeneklilik analizi

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranların gözeneklilik analizleri gerçekleştirilirken 3 cm*3 cm boyutlarında membran örneği kesilmiş ve membranın yoğunluğu ($\rho_m$) hesaplanmıştır. Hem membran üretimi çalışmalarında kullanılan polimer çözeltisinin yoğunluğu ($\rho P$) hem de membran yoğunluğundan yola çıkarak membran gözenekliliği şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho m}{\rho P} \tag{3.11}$$

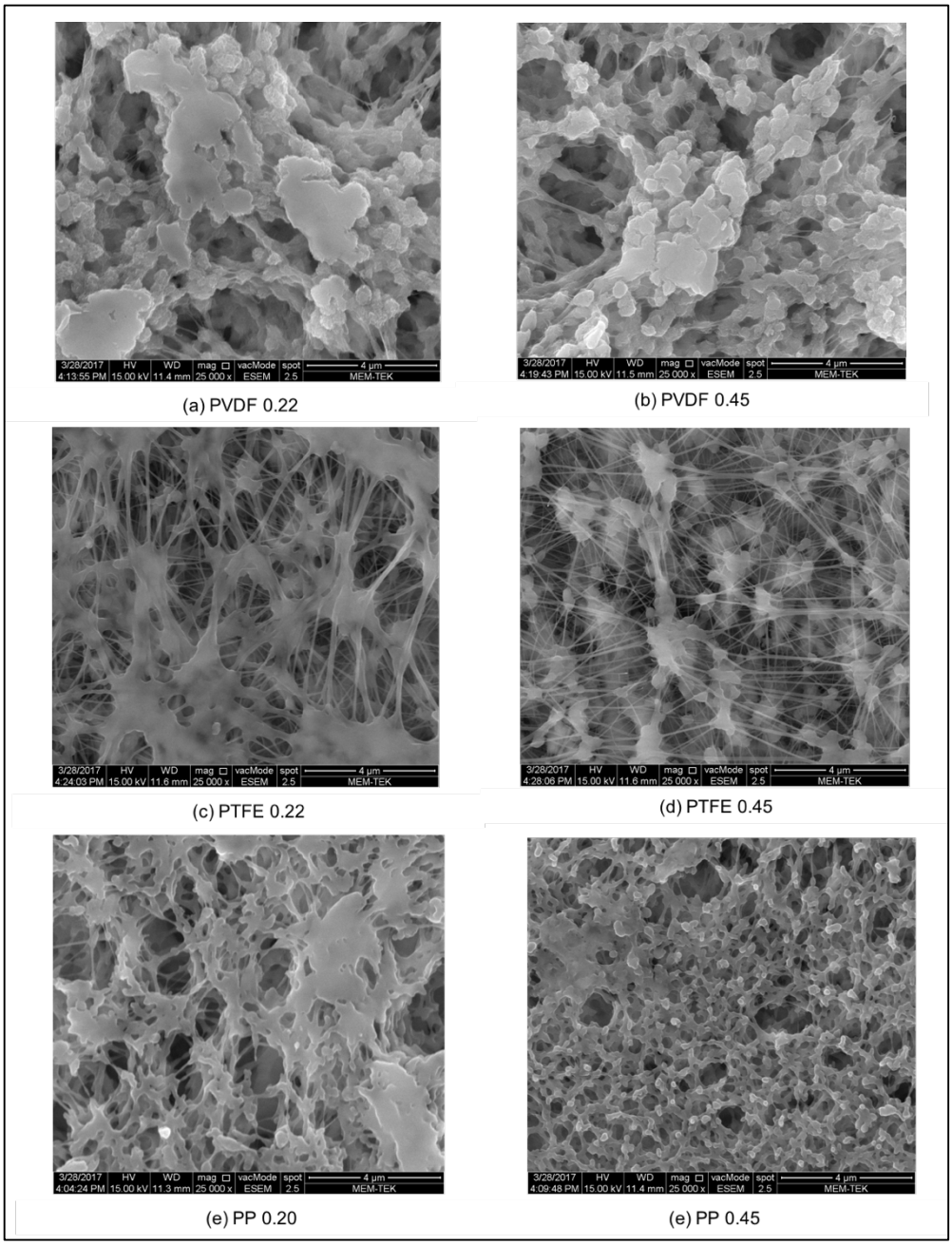
# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. Ticari Membranlarla Yapılan Çalışmalar

### 4.1.1. Ticari Membranların Yapısal Karakterizasyonu

#### 4.1.1.1. Ticari Membranların SEM Analizi

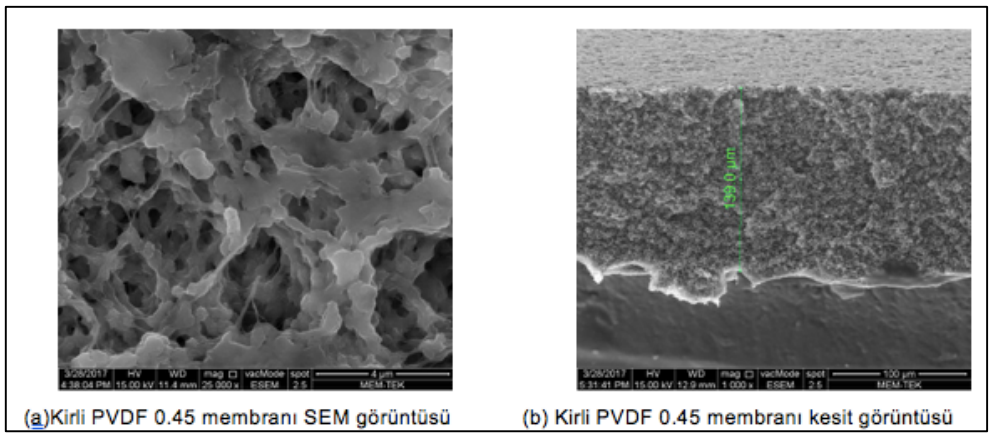
HBMD düzeneğinde kullanılan ticari membranların kullanılmadan önce SEM analizi görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir. SEM analizleri incelendiğinde PTFE membranların gerdirme yöntemiyle üretildiği görülmektedir. PP membranlarda yüzey gözenekleri net bir şekilde görülmektedir. PVDF membranların morfolojisinin ise PTFE ve PP'e göre daha farklı olduğu, yüzeydeki polimer yoğunluğunun fazla, dolayısıyla gözenekliliğin de daha az olduğu tespit edilmiştir. Alt başlıklarda da ifade edilebileceği gibi bu morfoloji farklılık, filtrasyon performansını doğrudan etkilemiştir.




Şekil 4.1: Ticari membranlara ait SEM analizi.

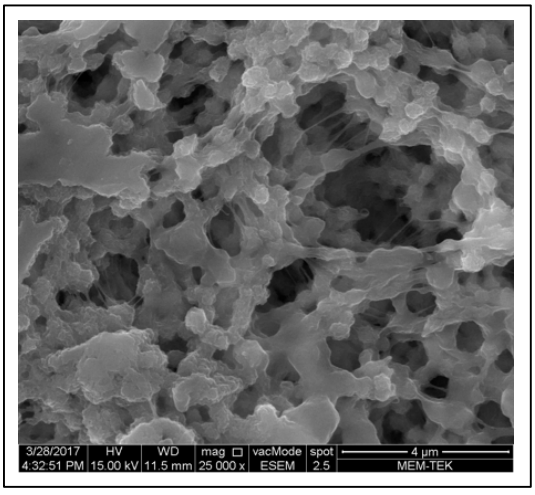
Yukarıda SEM resimleri verilmiş tüm ticari membranların filtrasyon performansı, HBMD düzeneğinde 10 mg B/L içerikli jeotermal atıksu çözeltisi kullanılarak incelenmiştir. Filtrasyon sonrası membran yüzeyi ve kesitindeki olası değişiklikleri görmek adına özellikle PVDF 0.45 membranı için tekrar SEM analizi yapılmıştır. SEM görüntüsü Şekil 4.2'de verilmiştir. Yüzeyde SEM analizine ek olarak EDS analizi de yapılmış olup bor elementinin EDS'deki hassasiyetinin düşük olmasından dolayı doğru bir ölçüm yapılamamıştır. SEM görüntüsüne de bakıldığında herhangi bir kirlilik tabakası görülememektedir. Kesit görüntüsüne bakıldığında da

membran kalınlığının bu bölge için yaklaşık olarak 139 µm olduğu tespit edilmiştir. Kesit yapısının da süngerimsi yapıda olduğu söylenebilir.




Şekil 4.2: PVDF 0.45 membranında sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

Tüm ticari membranlarda gerçek jeotermal su kullanılarak filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hava boşluklu membran distilasyonu sisteminde gerçekleştirilen filtrasyon deneyleri sonrası sonrası membran yüzeyinde olası değişiklikleri görmek adına özellikle PVDF 0.45 membranı için tekrar SEM analizi yapılmıştır. SEM görüntüsü Şekil 4.3'de verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde herhangi bir kirlenme eğilimi tespit edilmemiştir.




Şekil 4.3: PVDF 0.45 membranında gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

### 4.1.1.2. Ticari Membranların Temas Açısı Ölçümleri

Laboratuvar ölçekli HBMD düzeneğinde kullanılan ticari membranların temas açısı ölçümleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Temas açısı ölçümleri ıslak ve kuru hazırlanmış membran örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni hidrofobik membranların temas açısının ıslanmadan etkilenip etkilenmediğini görebilmektir. Kuru temas açıları incelendiğinde PVDF membranların PP ve PTFE membranlara göre daha düşük temas açısına sahip olduğu görülmüştür. Temas açısı, membranın fonksiyonel gruplarını, zeta potansiyelini vs. içeren yüzey özelliklerine oldukça bağlı bir parametredir. Tablo 4.1'de de görüldüğü gibi PVDF'in temas açısının daha düşük olmasının sebeplerinden biri diğer polimer cinslerine göre (PP ve PTFE) daha yüksek yüzey serbest enerjisine sahip olmasıdır. Ayrıca, aynı tip polimerler için daha düşük gözenek çapına sahip membranların daha yüksek temas açısına sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, yüksek gözeneklilikte suyun kapiler kuvvetler ile malzemenin içerisine çekilme etkisiyle açıklanabilmektedir.

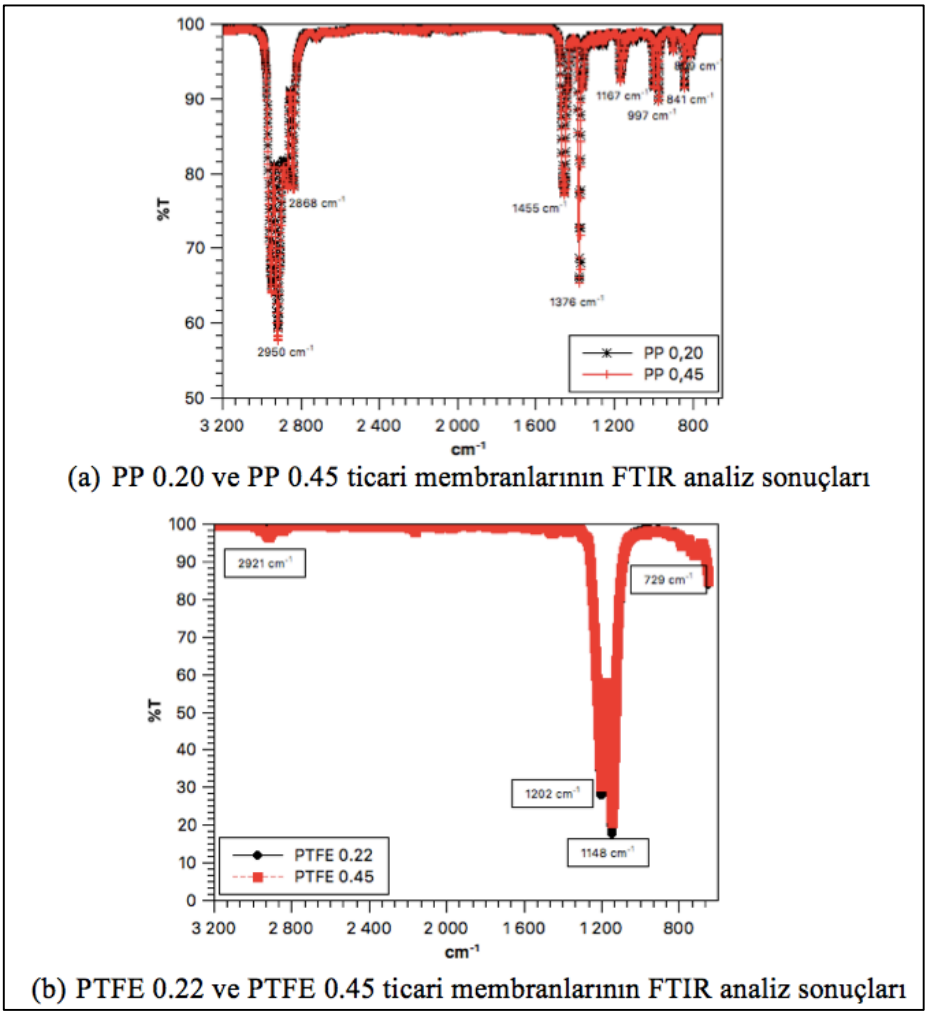
Tablo 4.1: Ticari membranların kuru ve ıslak temas açısı ölçümleri.

| Membran Adı | Kuru Temas Açısı ($^{O}$) | Islak Temas Açısı ($^{O}$) |
|---|---|---|
| PTFE 0.22 | 130.87 ± 0.38 | 113.69 ± 0.17 |
| PTFE 0.45 | 121.39 ± 0.41 | 112.29 ± 0.30 |
| PVDF 0.22 | 115.19 ± 0.18 | 107.52 ± 0.47 |
| PVDF 0.45 | 110.29 ± 0.11 | 107.21 ± 0.31 |
| PP 0.20 | 127.38 ± 0.31 | 107.12 ± 0.26 |
| PP 0.45 | 122.13 ± 0.31 | 107.45 ± 0.52 |

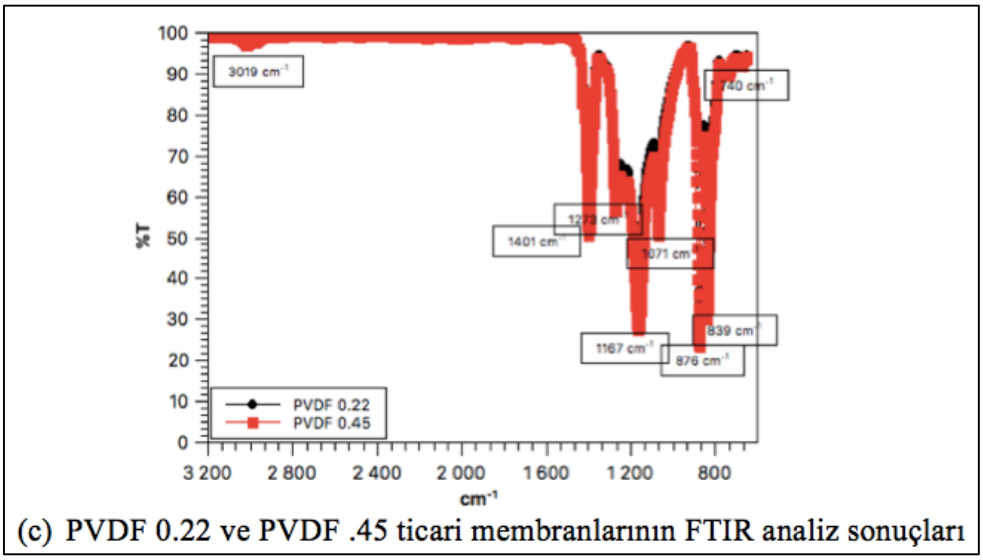
### 4.1.1.3. Ticari Membranların FTIR Analizi

Ticari membranların FTIR analizleri Şekil 4.4'de verilmiştir. PP membranların FTIR grafiğine bakıldığında ve sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında 2970-2800 $cm^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bantlarının $–CH_3$ (metil) gruplarındaki asimetrik C-H bağlarının olduğu gözlenmiştir. 1480-1380 $cm^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bantlarının ise $CH_2$ bağındaki C-H gruplarına ait olduğu görülmüştür. 1300-700 $cm^{-1}$ arasındaki absorpsiyon bantları PP membranları için parmak izi niteliğindeki grupları göstermektedir. Genelde yapısal değişim yapıldığı durumlarda bu bantlar değişim göstermektedir. 1167, 997, 841 ve 809 $cm^{-1}$ sinyallerinin izotaktik (polimer zincirlerinden çıkan yan grupların esas zincir üzerindeki gruplarla aynı yönde

yerleşimi) PP'nin kristal yapısındaki konfigürasyonuna ait bantlar olduğu bulunmuştur [182]. PTFE membranların FTIR analiz sonuçları incelendiğinde 1146 ve 1202 $cm^{-1}$'de alınan absorpsiyon piklerinin $CF_2$ simetrik ve asimetrik bağlarına ait olduğu görülmüştür [183]. PVDF membranlarının FTIR analiz sonuçları incelendiğinde ise 3500-3000 $cm^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bantlarının –OH gruplarına ait olduğu, 1629-1381 $cm^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bantlarının H-O-H bağlarına ait olduğu ve C-H bağlarının bozulduğu görülmüştür. 1231 $cm^{-1}$ 'de görülen absorpsiyon bağının C-F gruplarından kaynaklandığı bulunmuştur [184].




Şekil 4.4: Ticari membranların FTIR analizi sonuçları a) PP 0.20 ve PP 0.45, b) PTFE 0.22 ve PTFE 0.45, c) PVDF 0.22 ve PVDF 0.45.



(c) PVDF 0.22 ve PVDF .45 ticari membranlarının FTIR analiz sonuçları

Şekil 4.4: Ticari membranların FTIR analizi sonuçları a) PP 0.20 ve PP 0.45, b) PTFE 0.22 ve PTFE 0.45, c) PVDF 0.22 ve PVDF 0.45 (Devam).

### 4.1.1.4. Ticari Membranların Sıvı Giriş Basıncı Analizi

Ticari membranlara SGB analiz sonuçları Tablo 4.2'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde aynı membran cinsinde gözenek boyutu 0.2 µm'den 0.45 µm'ye çıktığında temas açısı değerlerinin bir miktar düştüğü ve hem temas açısı değerleri hem de gözenek boyutu arttığından dolayı SGB değerlerinin bir miktar düştüğü gözlenmiştir. İyi performansa sahip bir MD membranı için SGB değerinin mümkün olduğu kadar yüksek olması beklenmektedir. Çünkü bu değer arttıkça membran gözeneklerinden su yerine buhar geçmekte, bu değer azaldıkça düşük basınç değerlerinde su buharlaşmadan membran gözeneklerinden kaçabilmektedir. Genel olarak, daha küçük gözenek boyutu, daha büyük temas açısı ve yüzey geriliminin SGB değerini artırdığı bilinmektedir. PP ve PTFE membranlar daha yüksek temas açı değerine sahip olduğundan dolayı daha yüksek SGB değerine sahiptir.

Tablo 4.2: Ticari membranların SGB analiz sonuçları.

| Membran Adı | Sıvı Giriş Basıncı (kPa) |
|---|---|
| PP 0.20 | 69.5 |
| PP 0.45 | 67.2 |
| PVDF 0.22 | 64.2 |
| PVDF 0.45 | 62.6 |
| PTFE 0.22 | 69.6 |
| PTFE 0.45 | 64.7 |

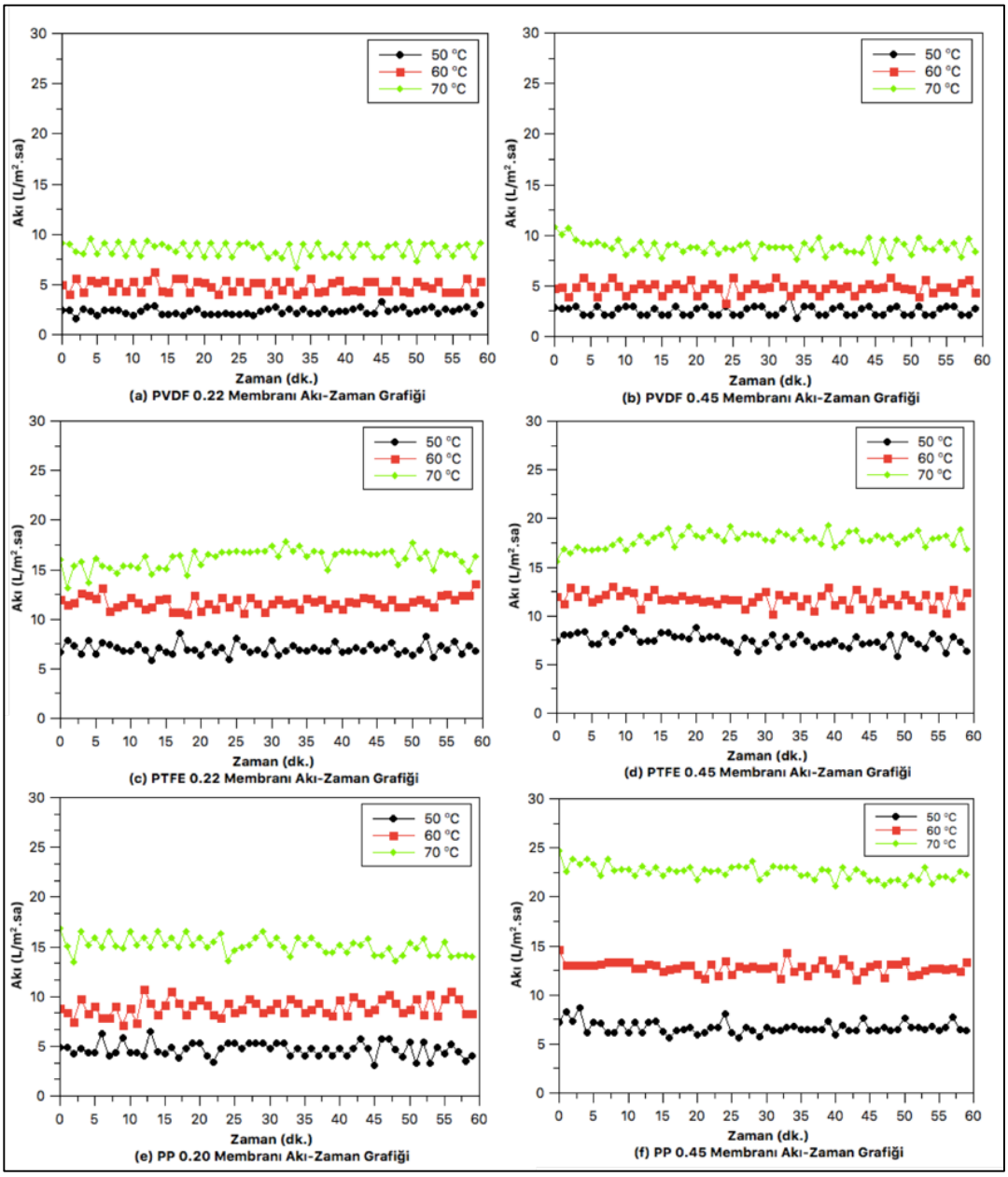
### 4.1.2. Ticari Membranların HBMD Sistemi Performansı

#### 4.1.2.1. Ticari Membranlar ile Sistem Optimizasyonu

Laboratuvar ölçekli HBMD sistemi optimazasyonu çalışmalarında PTFE 0.22, PTFE 0.45, PVDF 0.22, PVDF 0.45, PP 0.20 ve PP 0.45 olmak üzere 6 farklı ticari membran kullanılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında her bir membran ile test edilen parametreler Tablo 3.4'de verilmiştir. Her bir deney süresi 60 dk. olarak belirlenmiş ve deneyler esnasında zamana bağlı olarak akı ve süzüntü iletkenlik değeri takip edilmiştir.

- Besleme Suyu Sıcaklığının Etkisi

Bu deney setinde 3 farklı besleme suyu sıcaklığı (50-60-70 $^{o}$C) test edimiştir. Deneyler esnasında besleme suyu akış hızı 1.2 L/dk, soğutma suyu sıcaklığı 20 $^{o}$C, soğutma suyu akış hızı 480 mL/dk ve hava boşluğu mesafesi 3 mm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Besleme suyu sıcaklığının akı üzerinde etkisini gösteren akı-zaman grafikleri Şekil 4.5'de yer almaktadır.

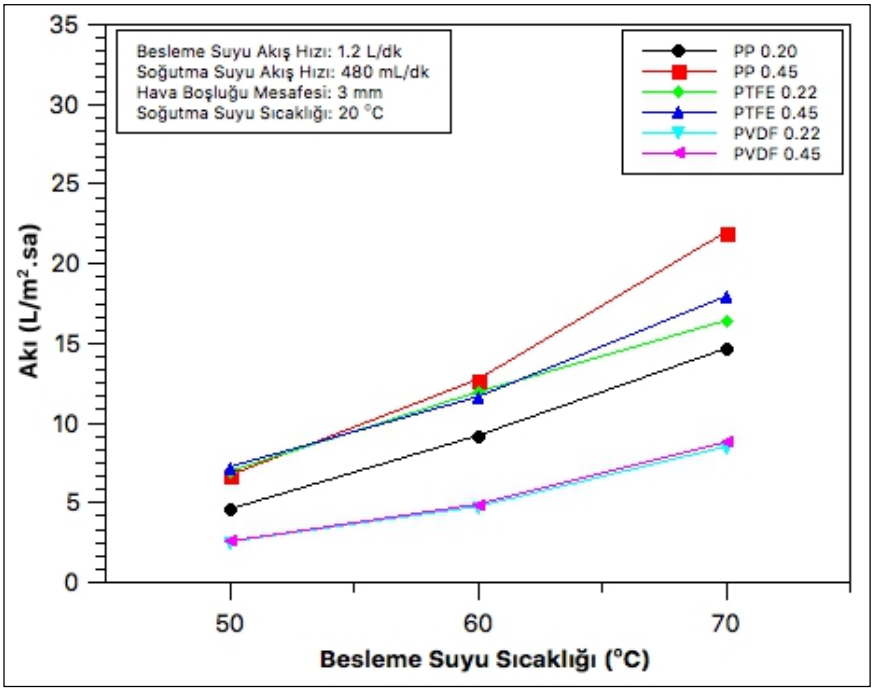



Şekil 4.5: Ticari membranlarda besleme suyu sıcaklığının akı üzerinde etkisi.

Daha sonrasında 50 °C, 60 °C ve 70 °C için besleme suyu sıcaklığının akı üzerinde etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, süzüntü akısı besleme suyu sıcaklığından oldukça fazla etkilenmektedir. Besleme suyu sıcaklığı arttıkça buhar basıncı da arttığından dolayı itici gücü oluşturan buhar basıncı farkında bir artış gözlenmekte ve süzüntü akısının arttığı görülmektedir. Süzüntü suyu akısında, eksponansiyel bir artıştan daha çok lineer bir artış gözlenmiştir. Aryapratama ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, özellikle yüksek su sıcaklıkları ile çalışıldığında çevreye karşı olası ısı kayıplarından dolayı besleme tarafında olması gerekenden daha düşük buhar basıncı değerlerine ulaşıldığı belirtilmiştir [185].

Literatürde bu durum ile ilgili benzer sonuçların yer aldığı diğer çalışmalar da bulunmaktadır [173], [186]. PP ve PVDF membranlar için, besleme suyu sıcaklığı 50 °C'den 70 °C'ye çıktığından süzüntü suyu akısı 3.2-3.4 kat daha artmış iken, PTFE membranlarda süzüntü suyu akısı yaklaşık 2.4 kat daha gelişmiştir. Zhang (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da belirtildiği üzere, PTFE membranlar 0.25 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ değer ile genellikle PP ve PVDF membranlara göre daha yüksek termal iletkenlik değerlerlerine sahiptir [24]. Dolayısıyla, PTFE membranlar, PP ve PVDF membranlara göre süzüntü akısında gözlemlenen artış açısından yükselen besleme suyu sıcaklıklarından daha az etkilenmektedir. PTFE membranlarda daha yüksek ısı kaybı olduğundan dolayı, buhar basıncı farkı azalmakta ve dolayısıyla besleme suyu sıcaklığının süzüntü suyu akısı üzerindeki etkisinde bir azalma gözlenmektedir. Eşitlik 3.4'de yer alan Antoine eşitliğine göre, besleme suyu sıcaklığının artmasıyla buhar basıncı yükselmekte ve bu da itici kuvvetin artmasına neden olmaktadır [13], [187]. Sıcaklık farkının membran boyunca artışı kütle difüzyon katsayısının pozitif olarak artmasına neden olmakta ve bu da membranda su buharı geçisini arttırmaktadır [175], [188], [189]. Buna ilave olarak besleme suyu sıcaklığı arttıkça suyun viskozitesi düşmekte ve bu da sınır katmanı kalınlılığının daha ince olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı Liu vd. tarafından da rapor edildiği gibi sıcaklık polarizasyon katsayısı düşerek süzüntü suyu akısında bir artış meydana gelmektedir [187]. Ayrıca PVDF ve PTFE membranlarda gözenek boyutunun artması ile süzüntu suyu akısı çok fazla değişmemiştir. PP, PVDF ve PTFE membranlar için gözenek boyutu 0.2 μm'den 0.45 μm'ye arttığından süzüntü suyu akılarında sırasıyla %45, %2 ve %3'lük bir artış meydana gelmiştir. Literatürde gerçekleştirilen bir çok çalışmada, gözenek boyutu arttıkça süzüntü akısında da bir artış gözlenmiştir [37], [54], [55]. Fakat, membran gözenekliliği ve/veya kalınlığı membran gözenek boyutunun değişmesi ile farklılık gösterebilmekte ve bu da Eykens tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da raporlandığı gibi membran gözenek boyutunun etkisi dikkate alınır iken yanlış yorumlamalara neden olabilmektedir [34]. PVDF ve PTFE membranlar için toplam kütle transferinde, gözenek boyutunun difüzyon katsayısını çok fazla etkilemediği moleküler difüzyon mekanizmasının baskın olduğu düşünülmektedir [40], [190]. PP membranlarda ise süzüntü suyu akısındaki artış toplam kütle transferini sınırlandıran Knudsen difüzyon mekanizması ile açıklanabilmektedir [31]. PP membran kalınlığı, PVDF ve PTFE membran kalınlıklarından daha az olduğundan dolayı, PP membran gözeneklerinde daha az durgun hava bulunmakta ve bu da moleküler difüzyon

mekanizmasının membran üzerindeki etkisinin azalmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, PP membranlarda gözenek boyutunun süzüntü akısı üzerindeki etkisi PVDF ve PTFE membranlara göre daha fazladır. 50 $^{o}$C, 60 $^{o}$C ve 70 $^{o}$C besleme suyu sıcaklığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek akı değeri 70 $^{o}$C'de elde edildiği için besleme suyu sıcaklığı 70 $^{o}$C olarak seçilmiştir. Tüm ticari membranlar için akının besleme suyu sıcaklığı ile değişimini gösteren grafik Şekil 4.6'da, her bir sıcaklık için akı değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.



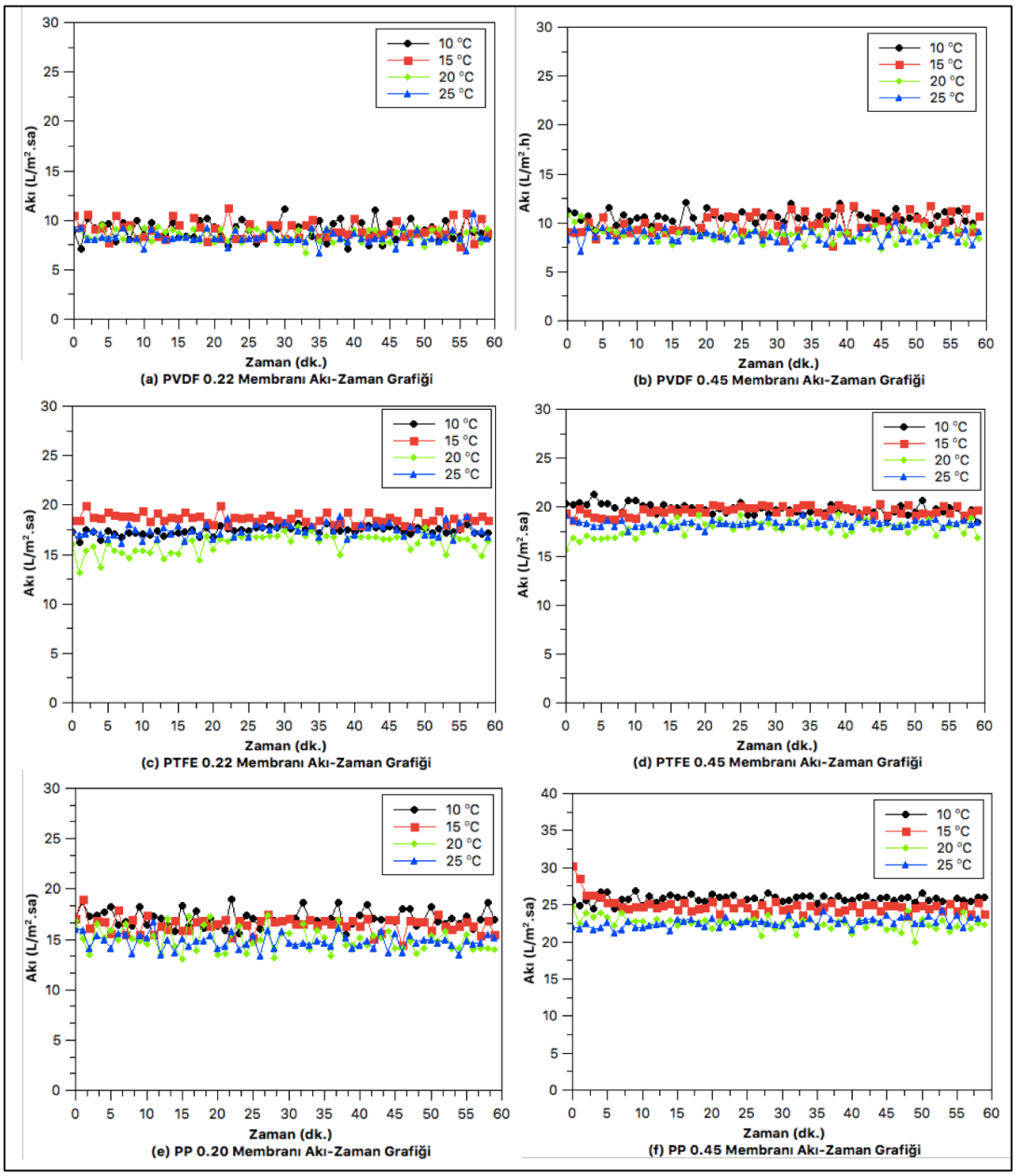

Şekil 4.6: Ticari membranlarda akının besleme suyu sıcaklığına göre değişimi.

Tablo 4.3: Ticari membranlarda farklı besleme sıcaklıkları için akı değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı Değerleri (L/m$^2$.sa)** | | |
|---|---|---|---|
| | **Besleme Suyu T= 50 $^{o}$C** | **Besleme Suyu T= 60 $^{o}$C** | **Besleme Suyu T= 70 $^{o}$C** |
| PVDF 0.22 | 2.51 | 4.71 | 8.48 |
| PVDF 0.45 | 2.53 | 4.85 | 8.76 |
| PTFE 0.22 | 6.93 | 11.60 | 16.38 |
| PTFE 0.45 | 7.20 | 11.90 | 17.91 |
| PP 0.20 | 4.54 | 9.16 | 14.63 |
| PP 0.45 | 6.67 | 12.68 | 21.94 |

- Soğutma Suyu Sıcaklığının Etkisi

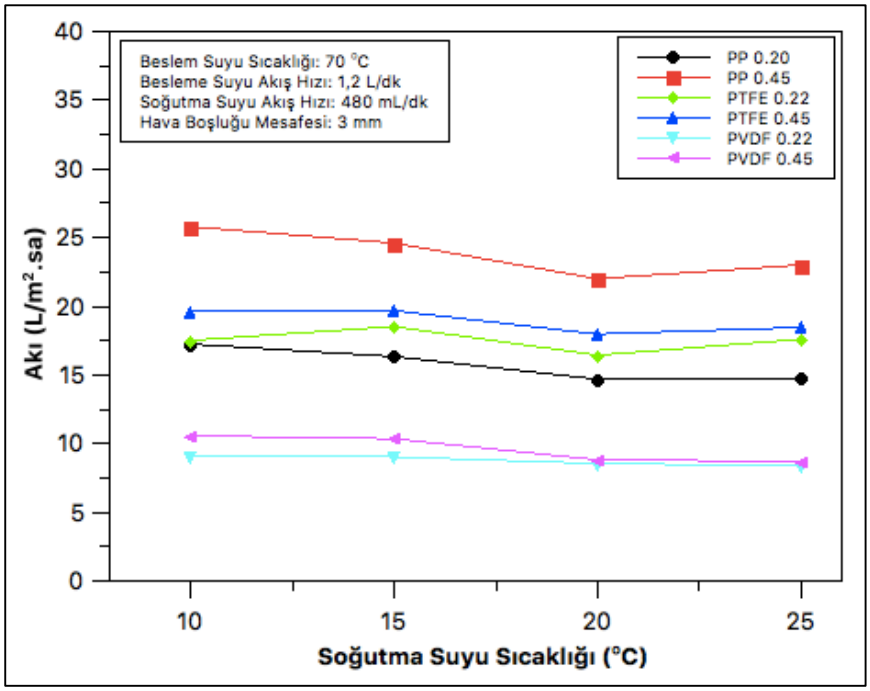
Bu deney setinde 4 farklı soğutma suyu sıcaklığı (10-15-20-25 $^{o}$C) test edimiştir. Deneyler esnasında besleme suyu sıcaklığı 70 $^{o}$C, besleme suyu akış hızı 1.2 L/dk, soğutma suyu akış hızı 480 mL/dk ve hava boşluğu mesafesi 3 mm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Soğutma suyu sıcaklığının akı üzerinde etkisini gösteren akı-zaman grafikleri Şekil 4.7'de verilmiştir.




Şekil 4.7: Ticari membranlarda soğutma suyu sıcaklığının akı üzerinde etkisi.

Tüm ticari membranlar için akının soğutma suyu sıcaklığı ile değişimini gösteren grafik Şekil 4.8'de, akı değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Sabit besleme suyu sıcaklığı, akış hızı ve hava boşluğu mesafesinde, 10-25 $^{o}$C arasında değişen soğutma

suyu sıcaklıklarının akı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Genel olarak soğutma suyu sıcaklığı arttığında akıda az da olsa bir düşüş gözlenmiştir [173], [188]. HBMD prosesi için, soğutma suyu sıcaklığı 10 $^{o}$C'den 25 $^{o}$C'ye artsa dahi diğer işletme parametrelerine kıyasla süzüntü akısı üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır [27], [72], [173], [191], [192]. Bunun nedeni, toplam ısı transfer katsayısının hava boşluğundaki ısı transfer katsayısı tarafından tayin edilmesidir ve bu da soğutma suyu sıcaklığının süzüntü suyu akısı üzerindeki etkisini ihmal edilebilir hale getirmektedir [27], [72], [191], [192]. Süzüntü suyu akısının az miktarda düşmesinin bir diğer nedeni ise düşük sıcaklıklarda karşılaşılaşılan düşük su buhar basıncı hassasiyetidir. Bundan dolayı süzüntü suyu akısı bu parametreye karşı çok hassas değildir [192]. Soğutma suyu sıcaklığı 25 $^{o}$C'den 10 $^{o}$C'ye düştüğünde süzüntü akılarında yalnızca %0-12 arasında bir artış söz konusu iken bu durumdan en fazla PP membranların etkilendiği gözlenmiştir. PP membranlar, 0.17 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ile en düşük termal iletkelik değerine sahip olup diğer membranlara kıyasla sıcaklık farklılıklarına karşı daha fazla hassasiyet gösterirler. 10 $^{o}$C, 15 $^{o}$C, 20 $^{o}$C ve 25 $^{o}$C soğutma suyu sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda optimum soğutma suyu sıcaklığı, 20 $^{o}$C ve 25 $^{o}$C'de elde edilen süzüntü akı değerleri çok da farklı olmadığından dolayı enerji sarfiyatı göz önünde bulundurularak 25 $^{o}$C olarak seçilmiştir.



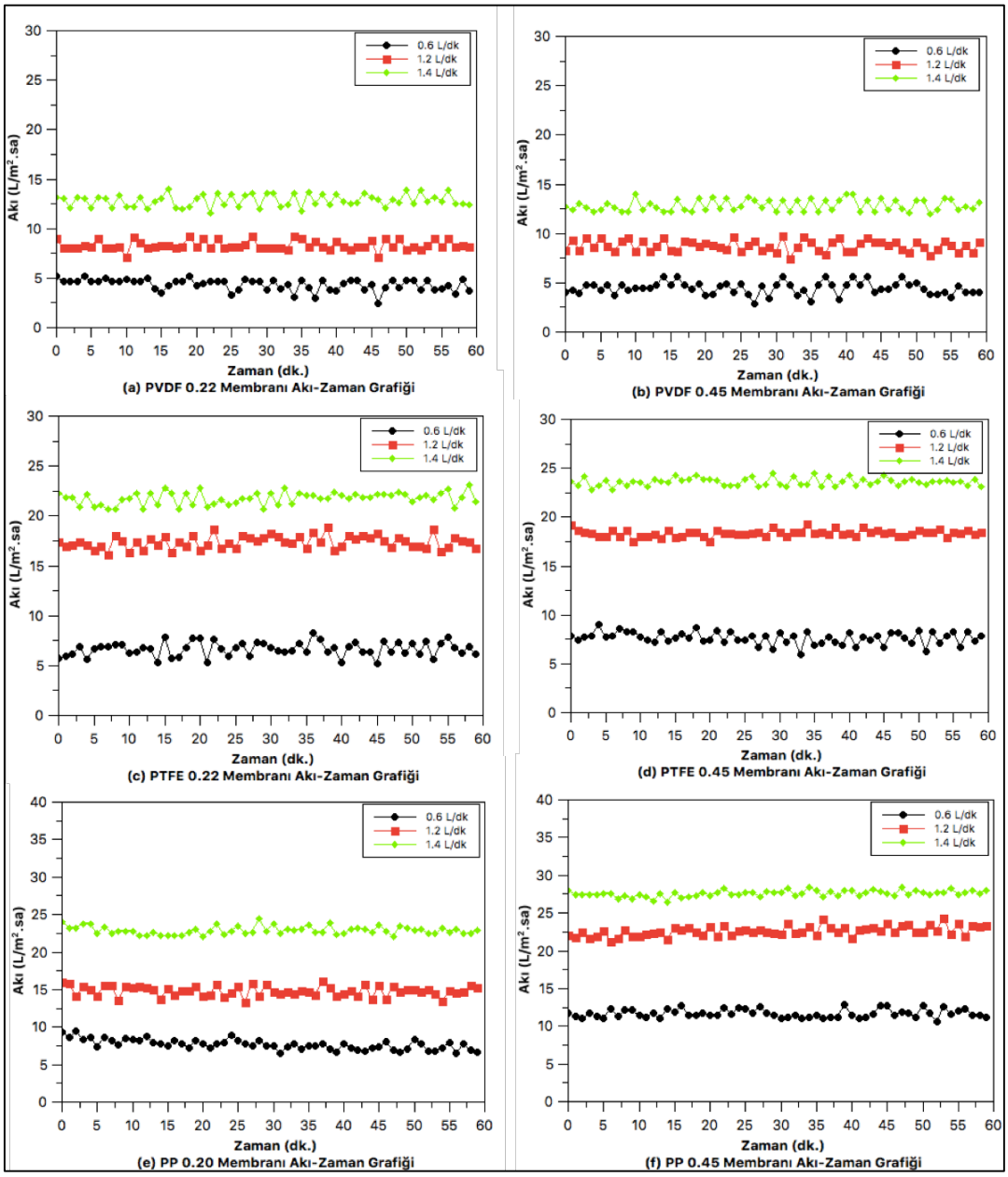

Şekil 4.8: Ticari membranlarda akının soğutma suyu sıcaklığına göre değişimi.

Tablo 4.4: Ticari membranlarda farklı soğutma suyu sıcaklıklarında denge akı değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı Değerleri (L/m$^2$.sa)** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **Soğutma Suyu T= 10 $^o$C** | **Soğutma Suyu T= 15 $^o$C** | **Soğutma Suyu T= 20 $^o$C** | **Soğutma Suyu T= 25 $^o$C** |
| PVDF 0.22 | 8.99 | 8.96 | 8.48 | 8.32 |
| PVDF 0.45 | 10.50 | 10.28 | 8.76 | 8.63 |
| PTFE 0.22 | 17.45 | 18.46 | 16.38 | 17.53 |
| PTFE 0.45 | 19.55 | 19.62 | 17.91 | 18.39 |
| PP 0.20 | 17.18 | 16.27 | 14.63 | 14.71 |
| PP 0.45 | 25.73 | 24.54 | 21.94 | 22.94 |

- Besleme Suyu Akış Hızının Etkisi

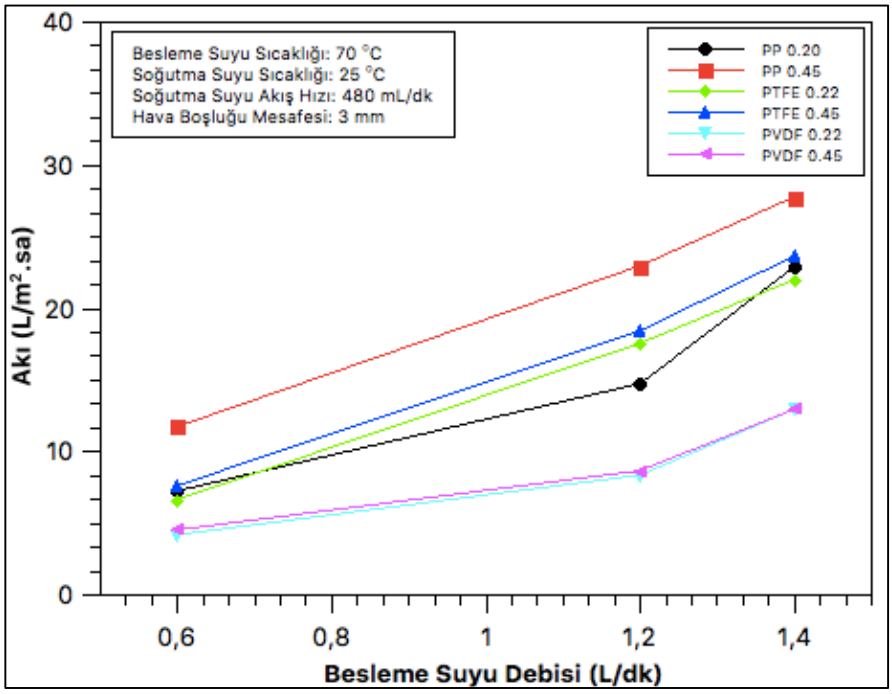
Bu deney setinde 3 farklı besleme suyu debisi (0.6-1.2-1.4 L/dk.) test edimiştir. Deneyler esnasında besleme suyu sıcaklığı 70 $^o$C, soğutma suyu sıcaklığı 25 $^o$C, soğutma suyu akış hızı 480 mL/dk ve hava boşluğu mesafesi 3 mm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Besleme suyu debisinin akı üzerinde etkisini gösteren akı-zaman grafiği Şekil 4.9'da yer almaktadır.




Şekil 4.9: Ticari membranalarda besleme suyu akış hızının akı üzerinde etkisi.

Sabit besleme/soğutma suyu sıcaklığı ve hava boşluğu mesafesi için besleme suyu akış hızının süzüntü akısı üzerindeki etkisi incelendiğinde, besleme suyu debisi arttıkça süzüntü akısının da arttığı gözlenmiştir. Bu durum sıcaklık polarizasyonu fenomenası ile açıklanabilmektedir. Süzüntü suyu akış hızı 0.6 L/dk'dan 1.4 L/dk'ya arttırıldığında süzüntü akısı bütün membranlarda 2-3 kat daha artmıştır. Besleme suyu akış hızının artmasıyla Reynolds sayısı artmakta ve bu da membran yüzeyi üzerinde türbülans seviyesini geliştirip termal ve hidrodinamik sınır tabakalarında daha iyi bir karışıma neden olmaktadır. Bundan dolayı membran aktif yüzeyinde sınır tabakası kalınlığı düşerek sıcaklık polarizasyonun etkisi azalmaktadır. Sonuç olarak, bu durum

membran boyunca sıcaklık farkını geliştirerek ısı ve kütle transfer katsayılarının artmasına neden olmakta ve süzüntü akı değerlerinde artış gözlenmektedir [27], [173], [187], [193]. Bunun dışında, besleme suyu akış hızının artmasıyla besleme suyunun modül besleme kanalında alıkonma süresi düşmekte ve bu da bulk sıcaklığını geliştirerek bulk ve membran yüzeyi arasındaki sıcaklık farkının düşmesini sağlamaktadır. Bundan dolayı, sürücü kuvvet gelişerek kütle transfer katsayıları pozitif yönde etkilenmektedir [187], [194]. Buna göre, 0.6 L/dk,1.2 L/dk ve 1.4 L/dk besleme suyu akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda besleme suyu akış hızı 1.4 L/dk olarak seçilmiştir. Tüm ticari membranlar için akının besleme suyu akış hızı ile değişimini gösteren grafik Şekil 4.10'da, akı değerleri Tablo 4.5'de verilmiştir.



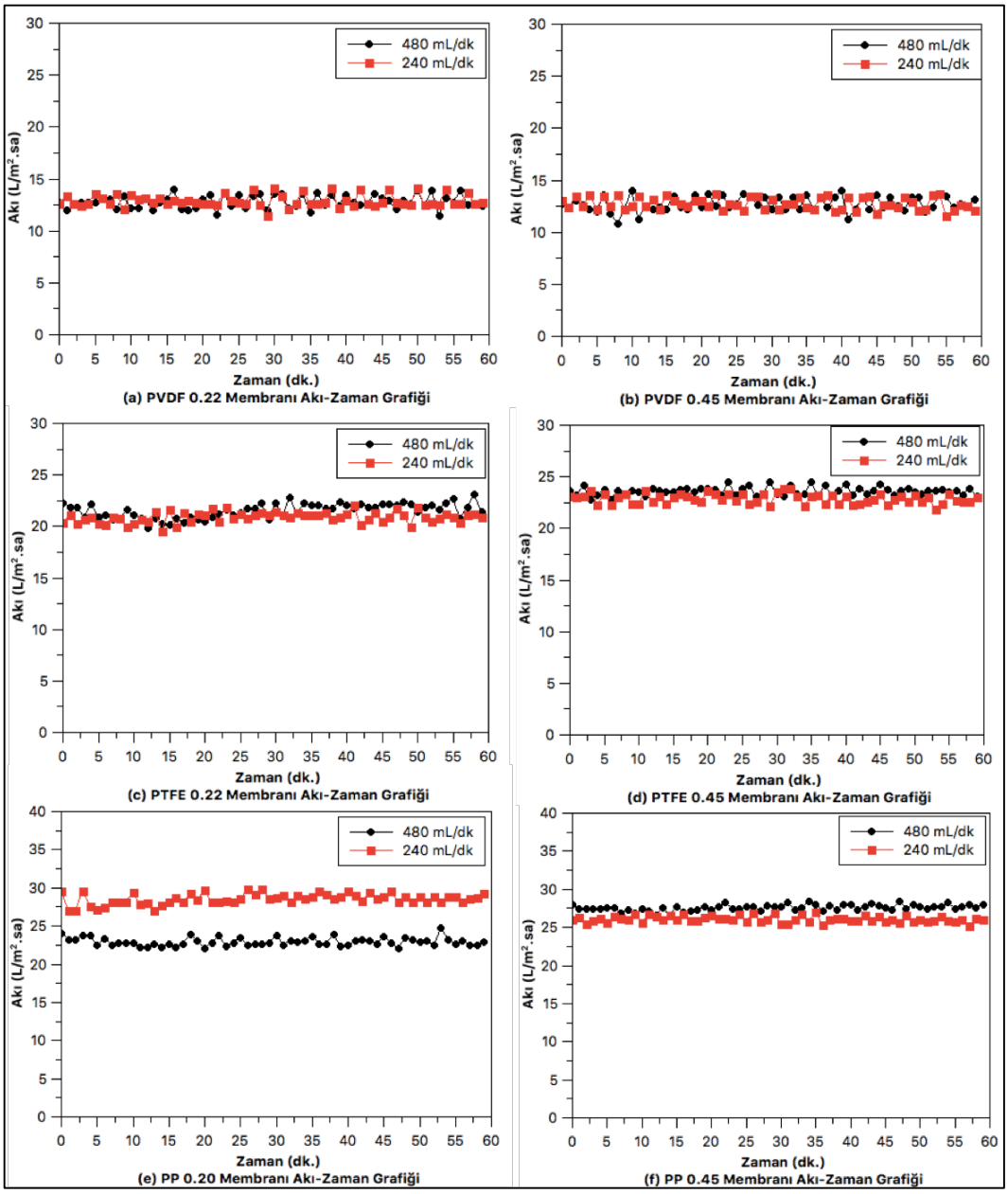

Şekil 4.10: Ticari membranlarda akının besleme suyu akış hızına bağlı değişimi.

Tablo 4.5: Ticari membranlarda farklı besleme suyu akış hızlarında denge akı değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı Değerleri (L/m$^2$.sa)** | | |
|---|---|---|---|
| | **Besleme Suyu Akış Hızı = 0.6 L/dk** | **Besleme Suyu Akış Hızı = 1.2 L/dk** | **Besleme Suyu Akış Hızı = 1.4 L/dk** |
| PVDF 0.22 | 4.16 | 8.32 | 12.94 |
| PVDF 0.45 | 4.49 | 8.63 | 12.92 |
| PTFE 0.22 | 6.62 | 17.53 | 21.97 |
| PTFE 0.45 | 7.59 | 18.39 | 23.62 |
| PP 0.20 | 7.22 | 14.71 | 22.87 |
| PP 0.45 | 11.71 | 22.94 | 27.75 |

- Soğutma Suyu Akış Hızının Etkisi

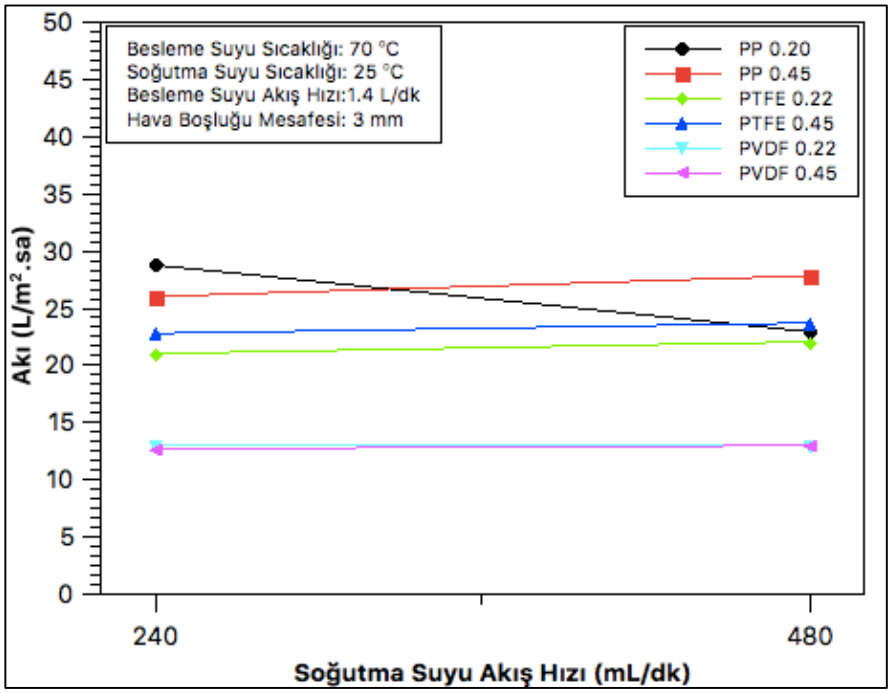
Bu deney setinde 2 farklı soğutma suyu akış hızı (240-480 mL/dk) test edimiştir. Deneyler esnasında besleme suyu sıcaklığı 70 $^{o}$C, soğutma suyu sıcaklığı 25 $^{o}$C, besleme suyu akış hızı 1.4 L/dk. ve hava boşluğu mesafesi 3 mm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Soğutma suyu debisinin akı üzerinde etkisini gösteren akı-zaman grafiği Şekil 4.11'de yer almaktadır.




Şekil 4.11: Ticari membranlarda soğutma suyu akış hızının akı üzerinde etkisi.

Soğutma suyu akış hızı 240 mL/dk'dan 480 mL/dk'ya arttığında, herbir membran için akı değerlerinde önemsiz bir artış gözlenmiştir. PTFE membranlar için süzüntü akısında %4-5 oranında bir artış gözlenmiş iken bu değer PP ve PVDF membranlar için sırasıyla %6-7 ve %0-2 oranlarındadır. PVDF membranlar, PP ve PTFE membranlara nazaran daha fazla membran kalınlığına sahip olduğundan dolayı soğutma suyu sıcaklığından daha az etkilendiği gözlenmiştir. Fakat bu etkinin hala ihmal edilebilir olduğu düşünülmektedir. Khalifa ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada da belirtildiği üzere buharın yoğuştuğu yoğuşma yüzeyi sıcaklığının kabul edilebilir seviyelerde tutulması için soğutma suyu akış hızının

yeterli değerlerde olması gerekmektedir [195]. Süzüntü akısında gözlemlenen bu artışın az olmasının bir diğer nedeni ise hava boşluğu ısı transfer katsayısının soğuk taraftaki ısı transfer katsayısına nazaran toplam ısı transfer katsayısını belirlemesidir. Bundan dolayı, HBMD modülünde soğuk su akış hızındaki artış süzüntü akısı üzerinde ihmal edilebilir bir değişime neden olmaktadır [196]. Dolayısıyla, farklı soğutma suyu akış hızında gerçekleştirilen deneylerde enerji sarfiyatı açısından da dikkate alındığında optimum akış hızı 240 mL/dk olarak belirlenmiştir. Tüm ticari membranlarda farklı soğutma suyu akış hızlarının süzüntü akısı üzerinde etkisini gösteren grafik Şekil 4.12'de, süzüntü akı değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir.



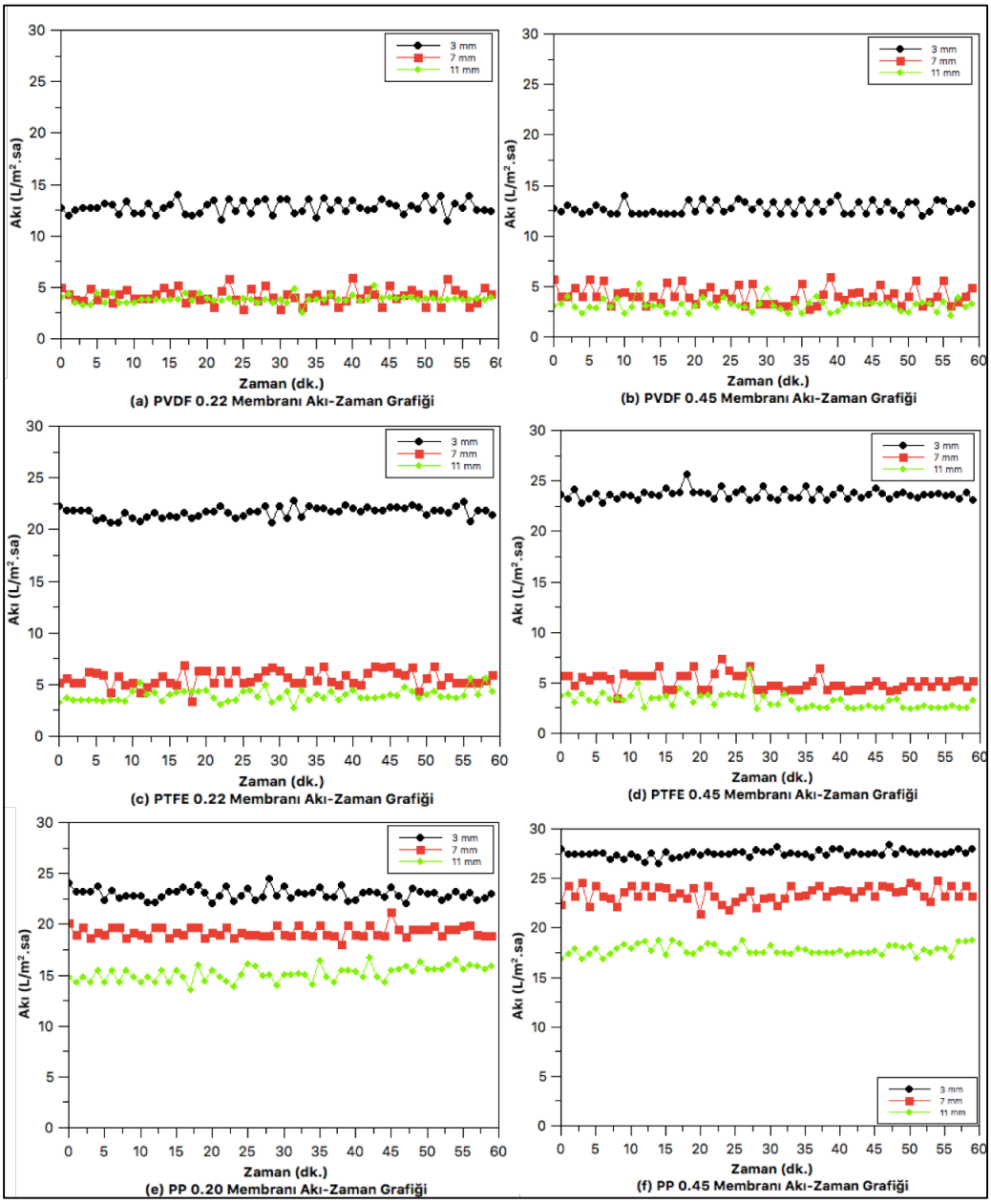

Şekil 4.12*:* Ticari membranlarda akının soğutma suyu akış hızına göre değişimi.

Tablo 4.6: Ticari membranlarda farklı soğutma suyu akış hızlarında akı değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı Değerleri (L/m$^2$.sa)** | |
|---|---|---|
| | **Soğutma Suyu Akış Hızı 240 mL/dk** | **Soğutma Suyu Akış Hızı 480 mL/dk** |
| PVDF 0.22 | 12.95 | 12.94 |
| PVDF 0.45 | 12.62 | 12.92 |
| PTFE 0.22 | 20.96 | 21.97 |
| PTFE 0.45 | 22.71 | 23.62 |
| PP 0.20 | 28.69 | 22.87 |
| PP 0.45 | 25.94 | 27.75 |

- Hava Boşluğu Mesafesinin Etkisi

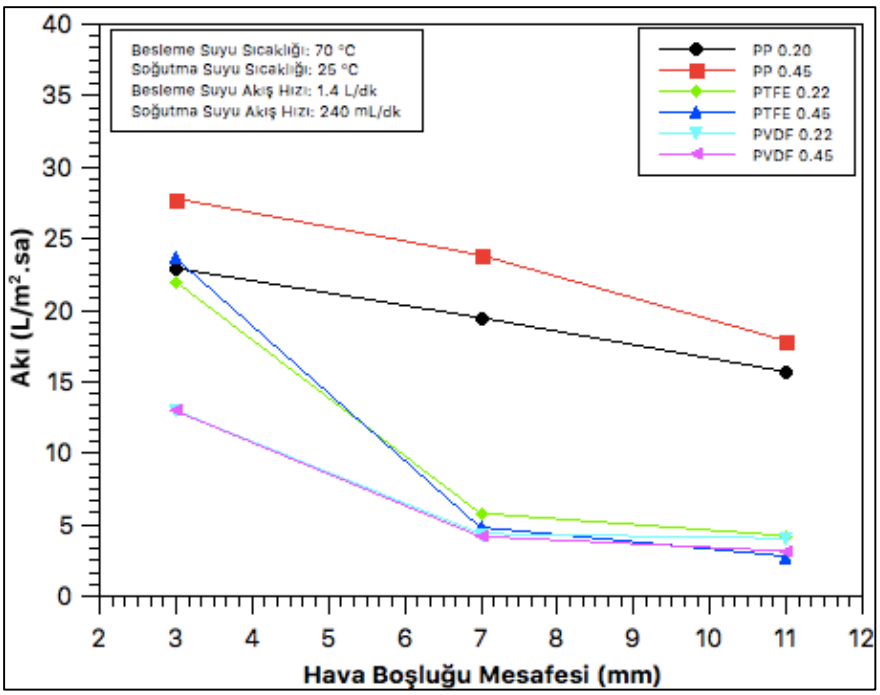
Bu deney setinde 3 farklı hava boşluğu mesafesi (3-7-11 mm) test edilmiştir. Deneyler esnasında besleme suyu sıcaklığı 70 $^{o}$C, soğutma suyu sıcaklığı 25 $^{o}$C, besleme suyu akış hızı 1.4 L/dk ve soğutma suyu akış hızı 240 mL/dk olacak şekilde sabit tutulmuştur. Hava boşluğu mesafesinin akı üzerinde etkisini gösteren akı-zaman grafiği Şekil 4.13'de yer almaktadır.




Şekil 4.13: Ticari membranlarda hava boşluğu mesafesinin akı üzerinde etkisi.

Hava boşluğu mesafesinin akı üzerinde etkisini incelemek adına gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda sabit besleme ve soğutma suyu sıcaklığı ve akış hızlarında 3 mm, 7 mm ve 11 mm olacak şekilde hava boşluğu mesafeleri test edilmiştir. PP membranlar, hava boşluğu mesafesinden en az etkilenen membranlardır. Hava boşluğu mesafesi 3 mm'den 11 mm'ye arttırıldığında süzüntü suyu akıları PP, PVDF ve PTFE membranlar için sırasıyla yaklaşık 1.5, 4 ve 7 kat azalmıştır. Hava boşluğu mesafesi, HBMD prosesinin temel kontrol parametrelerinden biri olup ısı ve kütle transfer dirençleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kütle transfer mekanizmasında genellikle durgun hava boşluğu mesafesine bağlı olarak moleküler difüzyon baskın

olduğundan dolayı hava boşluğu mesafesinde meydana gelen bir artış daha yüksek kütle trasfer direncine sebep olmakta ve süzüntü suyu akısında önemli bir düşüşe neden olmaktadır [173], [186], [188]. Sonuçlar incelendiğinde, bütün membranlar için en düşük süzüntü suyu akısına 11 mm hava boşluğu mesafesinde ulaşılmıştır. Bunun yanında, hava boşluğu mesafesinin azalmasıyla mevcut durgun hava ısı iletkenliği azalmakta ve membran boyunca oluşan sıcaklık gradyanında bir gelişme söz konusu olmaktadır. Bundan dolayı süzüntü suyu akısında bir artış meydana gelmektedir [72], [197]. Bunun yanı sıra, hava boşluğu mesafesinin artması ile mevcut durgun hava miktarı artmakta ve bu da ısı transfer direncini geliştirerek süzüntü suyu akısının düşmesine neden olmaktadır [187]. Winter (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada raporlandığı gibi, hava boşluğu mesafesi, kütle ve ısı transfer direncini minimize etmekte ve bu mesafe, süzüntü suyunun membranın arka yüzeyine direkt temasını önleyecek kadar mümkün olduğunca düşük olmalıdır [20]. Bundan dolayı optimum hava boşluğu mesafesi 3 mm olarak tespit edilmiştir. Tüm ticari membranlarda hava boşluğu mesafesinin akı üzerinde etkisini gösteren grafik Şekil 4.14'de, akı değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir.




Şekil 4.14: Ticari membranlarda akının hava boşluğu mesafesine göre değişimi.

Tablo 4.7: Ticari membranlarda farklı hava boşluğu mesafelerinde denge akı değerleri.

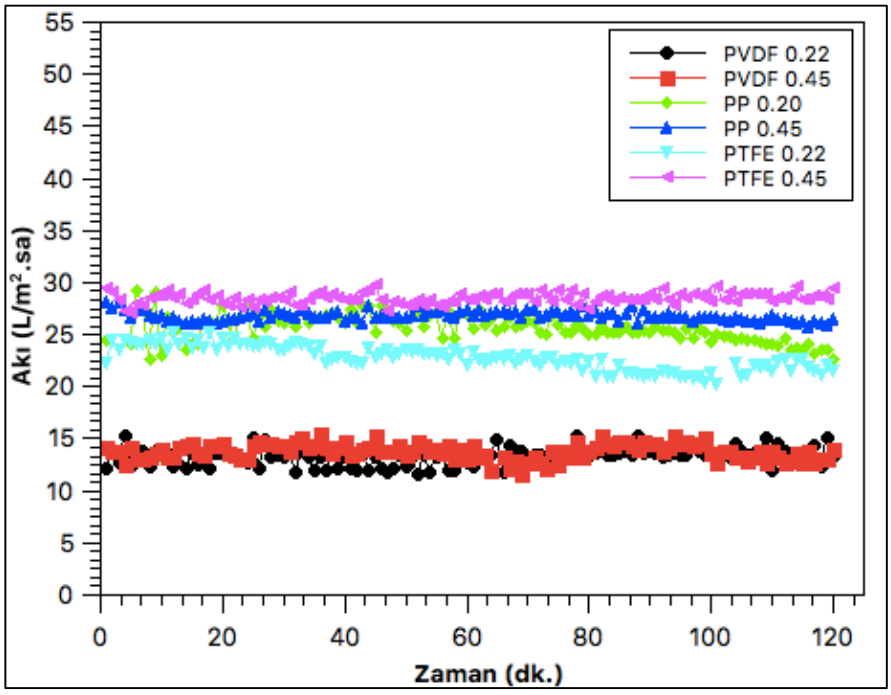
| Membran Adı | Akı Değerleri (L/m$^2$.sa) | | |
|---|---|---|---|
| | Hava Boşluğu Mesafesi=3 mm | Hava Boşluğu Mesafesi=7 mm | Hava Boşluğu Mesafesi=11 mm |
| PVDF 0.22 | 12.92 | 4.24 | 3.99 |
| PVDF 0.45 | 12.78 | 4.12 | 3.09 |
| PTFE 0.22 | 21.97 | 5.75 | 3.84 |
| PTFE 0.45 | 23.62 | 6.84 | 2.20 |
| PP 0.20 | 22.89 | 19.41 | 15.56 |
| PP 0.45 | 27.75 | 23.79 | 17.72 |

### 4.1.2.2. Ticari Membranlar ile Sentetik Tuzlu Su Deneyleri

Ticari membranlar ile 3 farklı sentetik tuzlu su konsantrasyonunda (%0.1-1.5-3 NaCl) HBMD sisteminde gerçekleştirilen deneyler, optimum işletme şartları altında gerçekleştirilmiştir. Buna göre besleme suyu sıcaklığı 70 $^{o}$C, soğutma suyu sıcaklığı 25 $^{o}$C, besleme suyu akış hızı 1.4 L/dk., soğutma suyu akış hızı 240 mL/dk, hava boşluğu mesafesi 3 mm olarak ayarlanmıştır. Sentetik tuzlu su deneyleri sırasında 120 dk. boyunca akı takibi gerçekleştirilmiş ve süzüntü suyunda iletkenlik takibi yapılmıştır.

- %0.1 NaCl Çözeltilesi ile Gerçekleştirilen HBMD Filtrasyon Deneyleri

0.2 ve 0.45 μm gözenek boyutlarına ve farklı polimer yapılarına sahip 6 adet ticari membran kullanılarak %0.1 NaCl konsantrasyonuna sahip sentetik tuzlu su çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği Şekil 4.15'de, akı ve tuz tutunum değerleri ise Tablo 4.8'de verilmiştir. Grafikten ve tablodan görülebileceği gibi en yüksek akı değerine PTFE 0.45 membranında ulaşılmıştır. En düşük akı değerleri ise PVDF 0.22 ve 0.45 membranlarda olmuştur. Tuz tutunumları ise benzer değerlerde elde edilmiştir.



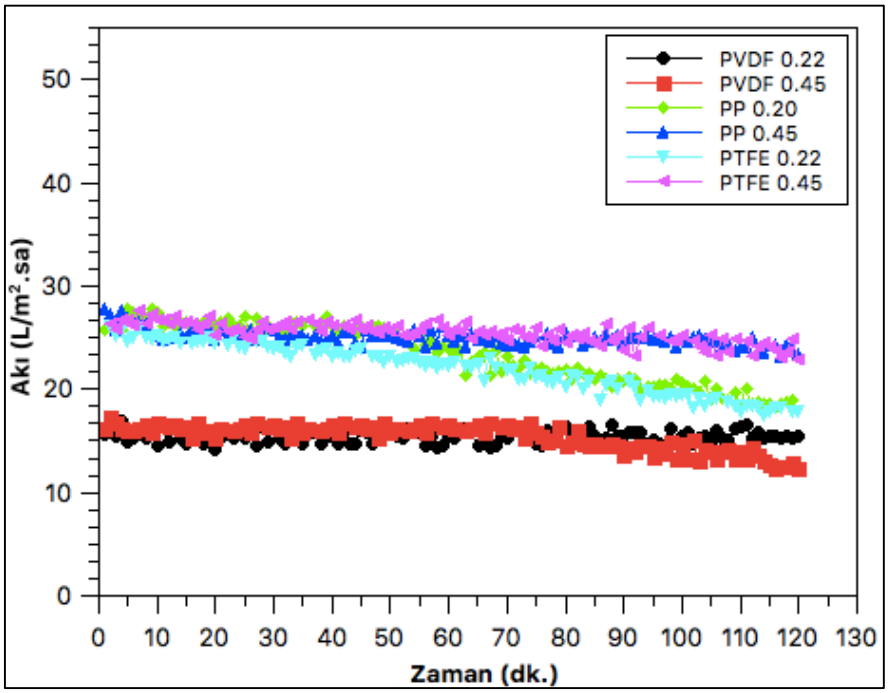

Şekil 4.15: Ticari membranlarda %0.1 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.8: Ticari membranlarda %0.1 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı ve tuz tutunumu değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı (L/m$^2$.sa)** | **Tuz Tutunumu (%)** |
|---|---|---|
| PVDF 0.22 | 13.67 | 99.58 |
| PVDF 0.45 | 13.25 | 98.97 |
| PTFE 0.22 | 21.77 | 99.61 |
| PTFE 0.45 | 25.04 | 98.88 |
| PP 0.20 | 24.09 | 99.81 |
| PP 0.45 | 26.38 | 99.82 |

- %1.5 NaCl Çözeltilesi ile Gerçekleştirilen HBMD Filtrasyon Deneyleri

Farklı gözenek boyutu ve polimerik yapıya sahip 6 adet ticari membran ile %1.5 NaCl içeriğine sahip sentetik tuzlu su çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği Şekil 4.16'da, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.9'da verilmektedir. En yüksek akı değerlerine, PP 0.45 ve PTFE 0.45 membranlarda ulaşılmıştır. En düşük akı değerleri ise PVDF membranlarda elde edilmiştir.



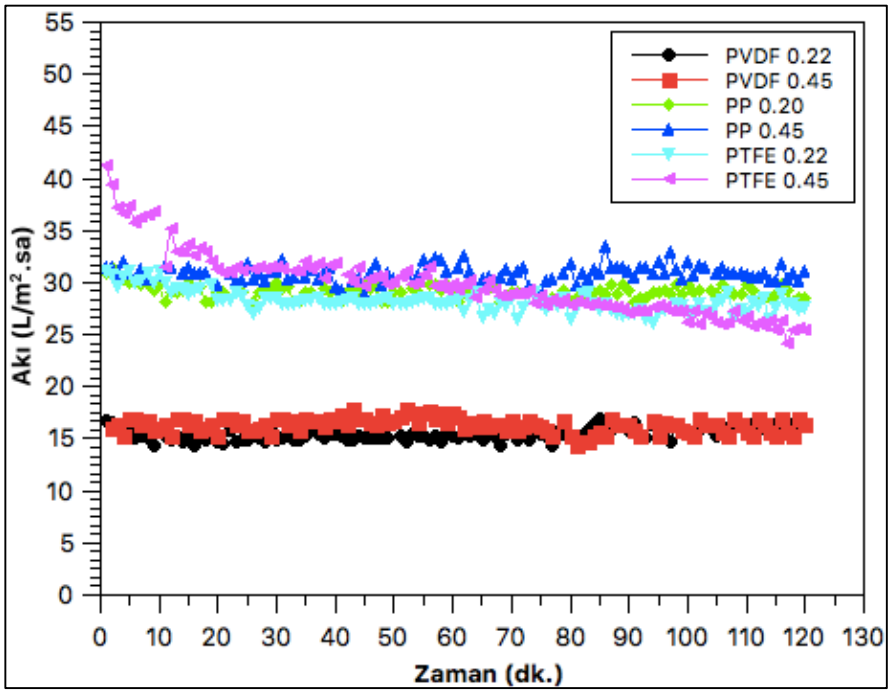

Şekil 4.16: Ticari membranlarda %1.5 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.9: Ticari membranlarda %1.5 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı ve tuz tutunumu değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı (L/m$^2$.sa)** | **Tuz Tutunumu (%)** |
|---|---|---|
| PVDF 0.22 | 15.49 | 99.96 |
| PVDF 0.45 | 13.39 | 99.88 |
| PTFE 0.22 | 18.39 | 99.97 |
| PTFE 0.45 | 24.00 | 99.94 |
| PP 0.20 | 19.20 | 99.94 |
| PP 0.45 | 24.22 | 99.93 |

- %3 NaCl Çözeltilesi ile Gerçekleştirilen HBMD Filtrasyon Deneyleri

Ticari membranlar ile ağırlıkça %3 NaCl konsantrasyonuna sahip sentetik tuzlu su çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği Şekil 4.17'de, akı ve tuz tutunum değerleri ise Tablo 4.10'da verilmektedir. %3 NaCl konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek akı değerine PP 0.45 membranında, en düşük akı değerine ise yine PVDF membranlarda ulaşılmıştır.




Şekil 4.17: Ticari membranlarda %3 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

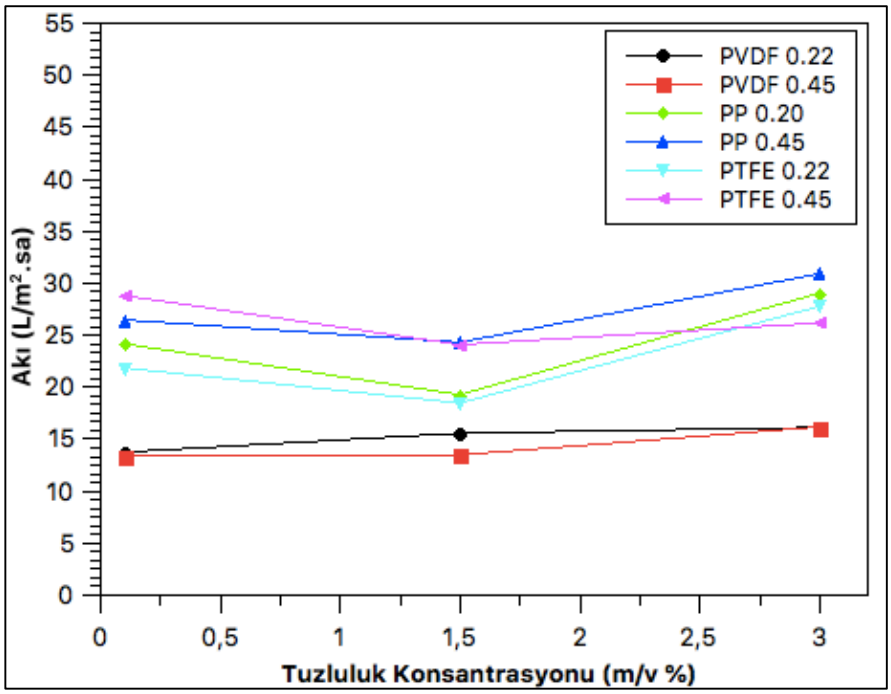
Tablo 4.10: Ticari membranlarda %3 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı ve tuz tutunumu değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı (L/m$^2$.sa)** | **Tuz Tutunumu (%)** |
|---|---|---|
| PVDF 0.22 | 16.04 | 99.97 |
| PVDF 0.45 | 16.09 | 99.94 |
| PTFE 0.22 | 27.69 | 99.94 |
| PTFE 0.45 | 26.09 | 99.84 |
| PP 0.20 | 28.97 | 99.97 |
| PP 0.45 | 30.83 | 99.96 |

Ağırlıkça %0.1, %1.5 ve %3 NaCl konsantrasyonuna sahip sentetik tuzlu su çözeltilerinde gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar incelendiğinde, sentetik tuzlu su çözeltilerinde besleme suyu tuzluluğu arttıkça genellikle süzüntü akısında çok fazla bir değişim gözlenmemektedir. Bunun nedeni, besleme suyu tuzluluk konsantrasyonu artışının suyun buhar basıncına etkisinin çok az olmasıdır. Bundan dolayı, MD prosesi diğer membran desalinasyon proseslerine nazar çok daha yüksek tuzluluğa sahip sularda işletilebilmektedir. Akıda düşüş eğilimi, genellikle 80 g/L'den daha fazla tuz konsantrasyonu ile çalışıldığında ortaya çıkmaktadır. Bu düşüşün nedenleri, yüksek konsantrasyonlarda buhar basıncının düşmesi, membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyonu ve sıcaklık polarizasyonu ile açıklanabilmektedir. Özellikle çok daha

yüksek konsantrasyonlarda akıda ciddi bir düşüş görülebilmekte, hatta negatif akı görülerek MD prosesi ozmotik distilasyon prosesine dönüşebilmektedir [37]. Besleme suyu tuz konsantrasyonu %0.1'den %1.5'a çıkartıldığında, süzüntü akısında PTFE ve PP membranlar için az da olsa bir düşüş meydana gelmiştir. Qtaishat ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada da belirtildiği üzere besleme suyu tuzluluğunun %0.1'den %1.5'a çıkması ile Raoult's yasasına göre buhar basıncının bir miktar azaldığı ve bunun da süzüntü suyu akısının bir miktar da olsa düşmesine neden olduğu düşünülmektedir [189]. PVDF membranlara ait süzüntü akılarında ise herhangi bir değişim meydana gelmemiştir. Alsalhy ve arkadaşları tafarından gerçekleştirilen çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [194]. Buna göre, besleme suyu tuzluluğu 15 g/L'ye çıkartıldığında süzüntü suyu akısı %4-7 oranında azalmıştır. PVDF membranlar, PP ve PTFE membranlara göre daha fazla membran kalınlığına sahiptir. Dolayısıyla, sürücü kuvveti koruyan daha iyi yalıtkan özelliğe sahip olup bu nedenle besleme suyu tuzluluğundan çok fazla etkilenmediği düşünülmektedir [190]. Bunun yanı sıra artan tuzluluk miktarı, sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyon fenomenasını etkileyebilmekte ve bu da ufak bir düşüşe sebep olabilmektedir [198]. Besleme suyu tuz konsantrasyonu %1.5'dan %3'e çıkartıldığında PP ve PTFE membranlar için süzüntü suyu akıları yaklaşık 1.1-1.3 kat artar iken PVDF membranlar için neredeyse aynı kalmıştır. Bilindiği üzere %3 besleme suyu tuzluluğu yaklaşık olarak deniz suyu tuzluluğuna eşittir. Warsinger ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada da belirtildiği üzere membran gözenekleri içerisinde birikten tuz tabakası membran hidrofobisitesini düşürebilmektedir [199]. Bazen bu eğilim yalnızca membran gözeneklerinin daha üst yüzeyinde meydana gelebilmekte ve gözeneklerin alt kısmı hidrofobisitesini korumaktadır. Bush ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tuz çözeltisi ile yaptıkları MD deneyinde besleme çözeltisindeki iletkenliği 2000 µs/cm'den büyük olduğunda membran porlarında ıslanma mekanizmasının başladığı ve bunun da membran akısını bir miktar arttırabileceği söylenmiştir [200]. Bunun yanında, besleme suyu tuzluluğu %1.5'dan %3'e çıktığında PP ve PTFE membranlarda süzüntü suyu akısının PVDF membranlara göre daha fazla artmasının bir diğer sebebi bu membranların PVDF membranlara göre daha gözenekli bir yüzeye sahip olmasıdır. Benzer bir durum ile Criscuoli ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da karşılaşılmıştır. Buna göre boya atıksuyu ile yapılan çalışmalarda elde edilen akı değerleri saf su ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen akı değerlerinden daha yüksek çıkmış ve bu durum membran swelling olayı ile açıklanmıştır [201].

Benzer bir durum ile yine Mokhtar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada karşılaşılmış ve söz konusu çalışmada saf su ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen süzüntü suyu akısı atıksu ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen saf su akısından daha yüksek bulunmuş ve bu durum hem membran swelling olayı hem de polimer ile besleme çözeltileri arasında yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen olası kompleks reaksiyonlara bağlanmıştır [202]. Fakat bu konunun açıklığa kavuşabilmesi için daha fazla çalışmaya ihtiyaç bulunmaktadır. Ayrıca PVDF membranın diğer membranlara göre daha düşük süzüntü akısına sahip olmasının nedenlerinden biri de morfolojisinden kaynaklanmaktadır. PVDF membranlarına ait SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey polimer yoğunluğunun diğer polimerik membranlara göre daha fazla olduğu ve gözenekliliğinin daha az olduğu, bunun da filtrasyon akısına etki ettiği düşünülmektedir. Tuz tutunum değerlerinin ise besleme suyu tuz konsantrasyonundan çok fazla etkilenmediği, hemen hemen bütün membranlara ait tuz tutunum değerlerinin >%99.8'den daha fazla olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %0.1, %1.5 ve %3 NaCl konsantrasyonuna sahip sentetik tuzlu su çözeltilerinde gerçekleştirilen deneylerde herbir membranda süzüntü akısının tuz konsantrasyonu ile değişimini gösteren tuz konsantrasyonu-akı grafiği Şekil 4.18'de yer almaktadır.



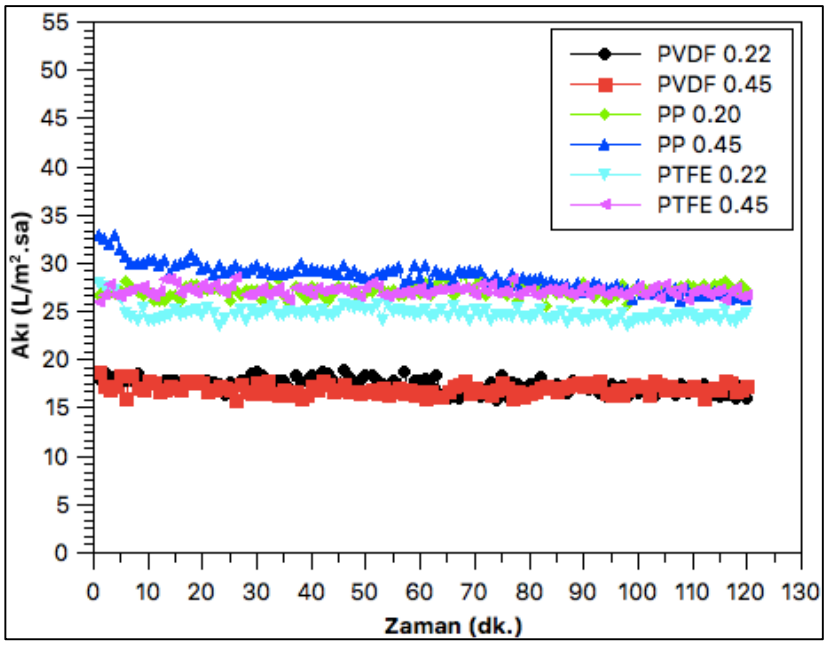

Şekil 4.18: Ticari membranlarda akının besleme çözelitisi tuz konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

### 4.1.2.3. Ticari Membranlar ile Sentetik Jeotermal Su Deneyleri

Ticari membranlar ile dört farklı bor konsantrasyonuna sahip sentetik jeotermal su (10-20-30-40 mg B/L) kullanılarak HBMD sisteminde gerçekleştirilen deneyler esnasında optimum işletme şartları kullanılmıştır. Buna göre besleme suyu sıcaklığı 70 $^{o}$C, soğutma suyu sıcaklığı 25 $^{o}$C, besleme suyu akış hızı 1.4 L/dk., soğutma suyu akış hızı 240 mL/dk ve hava boşluğu mesafesi 3 mm olarak ayarlanmıştır. Sentetik jeotermal su deneyleri sırasında 120 dk. boyunca akı takibi gerçekleştirilmiş ve süzüntü suyunda bor miktarı ve iletkenlik takibi yapılmıştır.

- 10 mg B/L Konsantrasyona Sahip Sentetik Jeotermal Su ile Gerçekleştirilen HBMD Filtrasyon Deneyleri

Ticari membranlarda 10 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği Şekil 4.19'da, akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarını gösteren değerler ise Tablo 4.11'de verilmektedir. Akı-zaman grafiği incelendiğinde PP membranlarının en yüksek PVDF membranların ise en düşük akı değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Süzüntü suyu bor konsantrasyonlarının ise 0.5 mg B/L'den küçük olduğu görülmektedir.



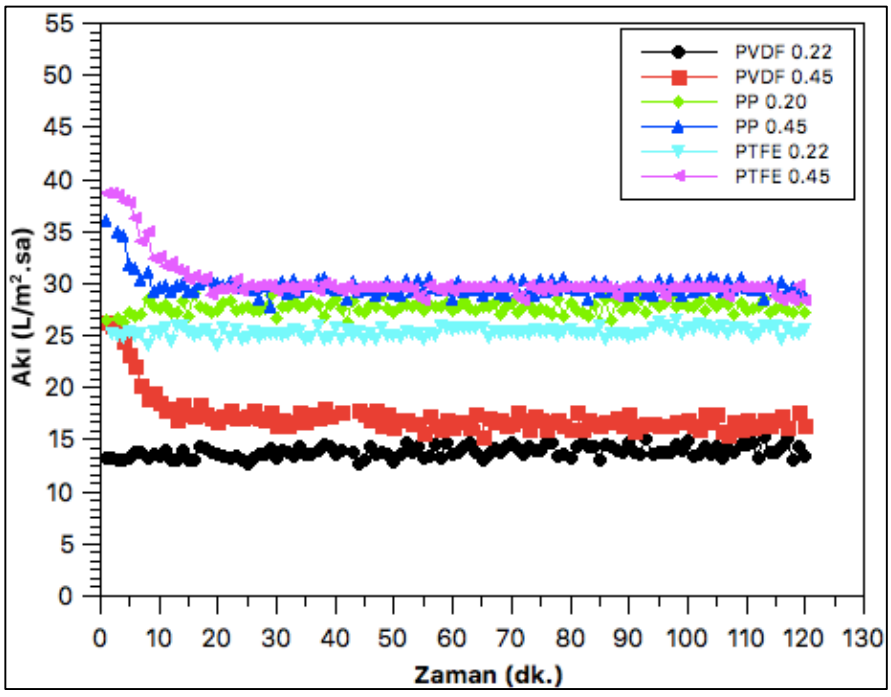

Şekil 4.19: Ticari membranlarda 10 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.11: Ticari membranlarda 10 mg B/L sentetik jeotermal gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri.

| Membran Adı | Akı ($L/m^2.sa$) | Tuz Tutunumu (%) | Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L) |
|---|---|---|---|
| PVDF 0.22 | 16.62 | 99.09 | 0.049 |
| PVDF 0.45 | 17.08 | 99.35 | 0.125 |
| PTFE 0.22 | 24.45 | 99.46 | 0.047 |
| PTFE 0.45 | 26.96 | 99.19 | 0.121 |
| PP 0.20 | 27.49 | 99.79 | 0.086 |
| PP 0.45 | 26.79 | 99.11 | 0.043 |

- 20 mg B/L Konsantrasyona Sahip Sentetik Jeotermal Su ile Gerçekleştirilen HBMD Filtrasyon Deneyleri

Ticari membranlarda 20 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiğI Şekil 4.20'de, akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarını gösteren değerler ise Tablo 4.12'de verilmektedir. En yüksek akı değerlerine PP 0.45 ve PTFE 0.45 membranlarında ulaşılmışken, en düşük akı değerlerine yine PVDF membranlarda ulaşılmıştır. Süzüntü suyu bor konsantrasyonları ise yine 0.5 mg/L'den küçük olduğu görülmüştür. Tuz tutunum değerleri ise genel olarak %99'dan daha büyüktür.



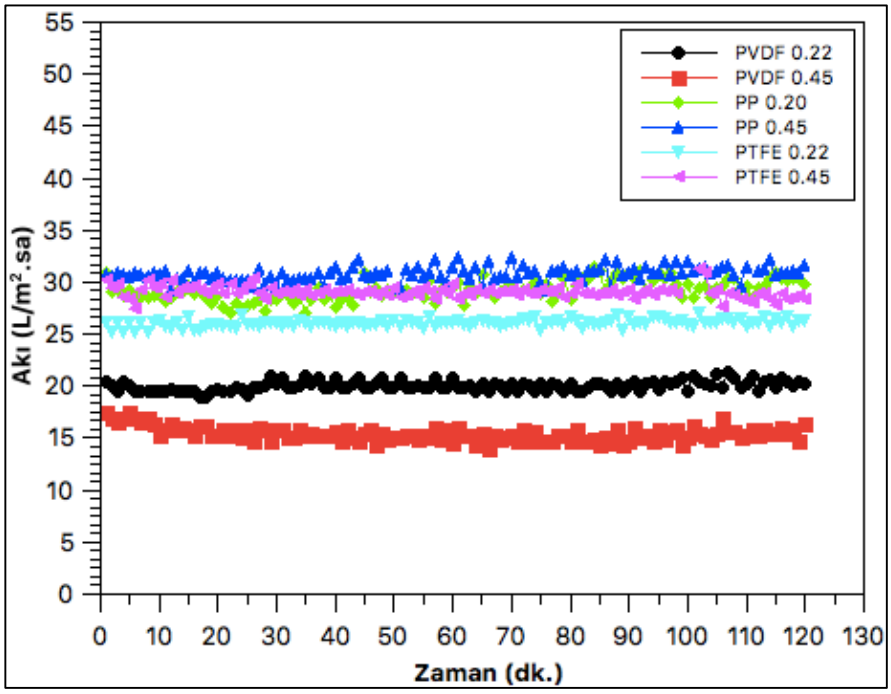

Şekil 4.20: Ticari membranlarda 20 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.12: Ticari membranlarda 20 mg B/L sentetik jeotermal ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri.

| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) | Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L) |
|---|---|---|---|
| PVDF 0.22 | 14.01 | 99.65 | 0.062 |
| PVDF 0.45 | 16.57 | 98.47 | 0.065 |
| PTFE 0.22 | 25.54 | 99.83 | 0.044 |
| PTFE 0.45 | 29.28 | 98.87 | 0.147 |
| PP 0.20 | 27.74 | 99.70 | 0.084 |
| PP 0.45 | 29.66 | 99.40 | 0.077 |

- 30 mg B/L Konsantrasyona Sahip Sentetik Jeotermal Su ile Gerçekleştirilen HBMD Filtrasyon Deneyleri

Ticari membranlarda 30 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği Şekil 4.21'de, akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarını gösteren değerler ise Tablo 4.13'de verilmektedir. PP membranlarda en yüksek akı değerine ulaşılmışken, PVDF membranlarda ise en düşük akı değerlerine ulaşılmıştır. Süzüntü suyu bor konsantrasyonları 0.5 mg/L'den küçük, tuz tutunum değerlerinin hemen hemen hepsi %99'dan daha büyük olduğu tespit edilmiştir.



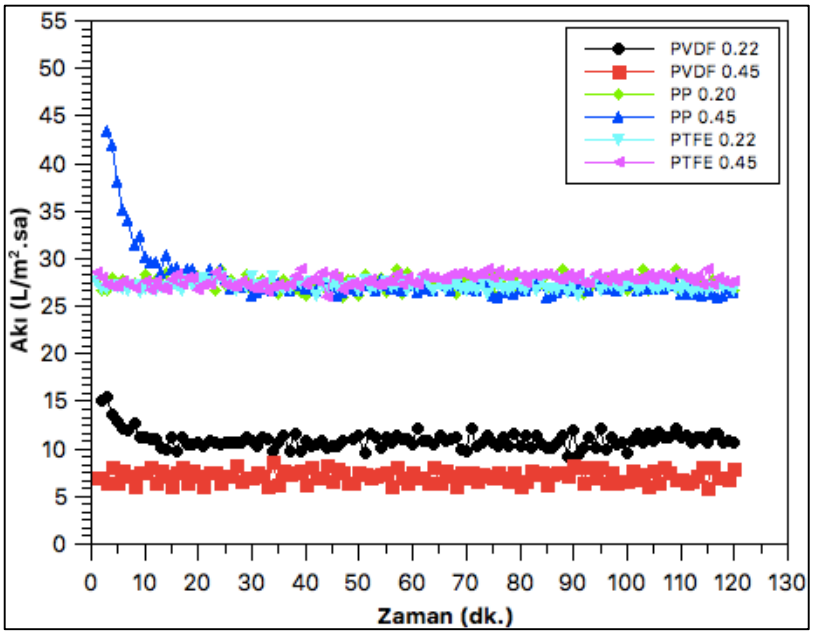

Şekil 4.21: Ticari membranlarda 30 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.13: Ticari membranlarda 30 mg B/L sentetik jeotermal ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri.

| Membran Adı | Akı ($L/m^2.sa$) | Tuz Tutunumu (%) | Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L) |
|---|---|---|---|
| PVDF 0.22 | 20.42 | 98.65 | 0.089 |
| PVDF 0.45 | 15.61 | 99.34 | 0.045 |
| PTFE 0.22 | 26.23 | 99.62 | 0.072 |
| PTFE 0.45 | 28.74 | 99.56 | 0.132 |
| PP 0.20 | 29.72 | 99.32 | 0.097 |
| PP 0.45 | 31.13 | 99.62 | 0.143 |

- 40 mg B/L Konsantrasyona Sahip Sentetik Jeotermal Su ile Gerçekleştirilen HBMD Filtrasyon Deneyleri

Ticari membranlarda 40 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği Şekil 4.22'de, ortalama ve denge akılarını, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarını gösteren değerler ise Tablo 4.14'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde PVDF ve PTFE membranları ile elde edilen akı değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. En düşük akı değerlerine ise yine PVDF membranlarda ulaşılmıştır. Süzüntü suyu bor konsantrasyonları 0.5 mg/L'den daha düşük, tuz tutunum değerleri ise genellikle %99'dan daha fazladır.

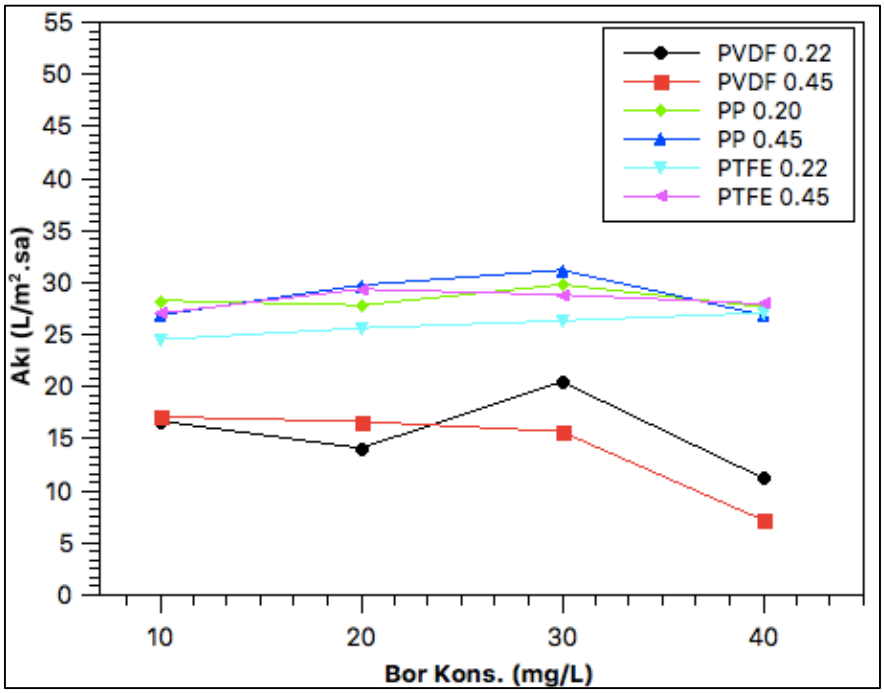



Şekil 4.22: Ticari membranlarda 40 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.14: Ticari membranlarda 40 mg B/L sentetik jeotermal ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri.

| Membran Adı | Akı ($L/m^2.sa$) | Tuz Tutunumu (%) | Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L) |
|---|---|---|---|
| PVDF 0.22 | 11.17 | 98.20 | 0.054 |
| PVDF 0.45 | 7.14 | 98.69 | 0.076 |
| PTFE 0.22 | 26.99 | 99.22 | 0.109 |
| PTFE 0.45 | 27.87 | 99.40 | 0.085 |
| PP 0.20 | 27.58 | 99.88 | 0.124 |
| PP 0.45 | 26.80 | 98.84 | 0.094 |

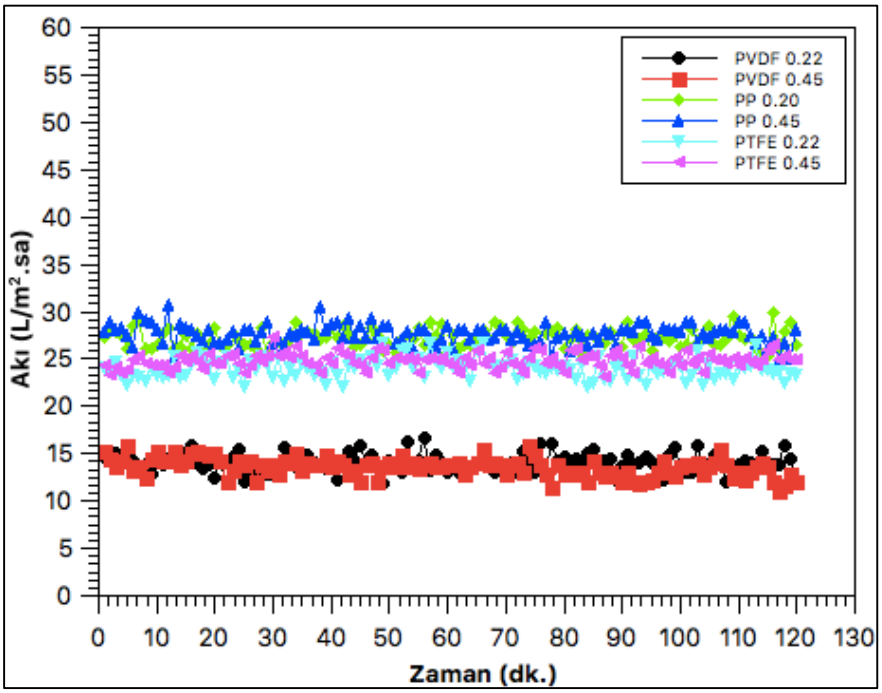
10-20-30-40 mg B/L konsantrasyonlu sentetik jeotermal sularda gerçekleştirilen deneylerde herbir membran için besleme suyu bor konsantrasyonuna karşı akı grafiğI Şekil 4.23'de yer almaktadır. Şekil 4.23 incelendiğinde besleme suyunda bor konsantrasyonu arttıkça su akısının çok fazla değişmediği, yalnızca PVDF membranda akının bir miktar düştüğü görülmektedir. Bunun dışında, besleme suyu bor miktarı 10 mg B/L'den 40 mg B/L'ye çıktığında PP ve PTFE membranlar için süzüntü suyu akısı hemen hemen aynı kalır iken PVDF membranlarda süzüntü suyu akısı 1.5 kat daha düşmüştür. Özelliklie PVDF membranlarda, PVDF 0.45 μm membranının daha büyük gözenek çapına sahip olmasından dolayı membran gözeneklerinin içerisinde herhangi bir tuz birikiminden dolayı süzüntü suyu akısının düştüğü düşünülmektedir. Bunun dışında hemen hemen bütün membranlar için genel olarak saf su akılarının, sentetik tuzlu su ve sentetik jeotermal su ile çalışıldığında elde edilen akılara göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni polimer ile besleme çözeltileri arasında yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen olası kompleks reaksiyonlar olabilmektedir. Boubakri ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, DTMD sisteminde deniz suyundan bor giderimi üzerine deneyler gerçekleştirilmiştir [164]. Bu deneyler sonucunda, süzüntü suyu akısının besleme suyu bor konsantrasyonundan çok fazla etkilenmediği gözlenmiştir. Artan bor konsantrasyonu karşın süzüntü suyu akısında benzer değişimler gözlenmiştir. PVDF membranlar, tez kapsamında kullanılan diğer membranlara göre daha fazla membran kalınlığına ve daha az membran gözenekliliğine sahip olduğundan dolayı en düşük süzüntü akısına sahiptir. Bütün membranlarda, süzüntü suyu bor miktarı değerlerinin Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme suyunda bor miktarı limit değeri olarak belirlenen 0.5 mg/L'yi, Avrupa Birliği tarafından ise yine içme suyunda llimit değeri olarak belirlenen 1 mg/L'yi aşmadığı gözlenmiştir.




Şekil 4.23: Ticari membralarda farlı bor konsantrasyonuna sahip sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait bor konsantrasyonu-akı grafiği.

### 4.1.2.4. Ticari Membranlar ile Gerçek Jeotermal Su Deneyleri

Ticari membranalar ile gerçek jeotermal su kullanılarak HBMD sisteminde gerçekleştirilen deneyler esnasında optimum işletme şartlar kullanılmıştır. Buna göre besleme suyu sıcaklığı 70 $^{o}$C, soğutma suyu sıcaklığı 25 $^{o}$C, besleme suyu akış hızı 1.4 L/dk., soğutma suyu akış hızı 240 mL/dk. Ve hava boşluğu mesafesi 3 mm olarak ayarlanmıştır. Gerçek jeotermal su deneyleri sırasında 120 dk. Boyunca akı takibi gerçekleştirilmiş ve süzüntü suyunda bor miktarı ve iletkenlik takibi yapılmıştır. Ticari membranlarda gerçek jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere air akı-zaman grafiği Şekil 4.24'de, akı ve tuz tutunumu Tablo 4.15'de, süzüntü su karakterizasyonu Tablo 4.16'da verilmektedir.




Şekil 4.24: Ticari membranlarda gerçek jeotermal su ile HBMD sisteminde gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.15: Ticari membranlarda gerçek jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı ve tuz tutunumu değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı (L/m$^2$.sa)** | **Tuz Tutunumu (%)** |
|---|---|---|
| PVDF 0.22 | 13.98 | 96.98 |
| PVDF 0.45 | 13.62 | 96.63 |
| PTFE 0.22 | 23.70 | 98.18 |
| PTFE 0.45 | 24.96 | 97.64 |
| PP 0.20 | 27.25 | 98.29 |
| PP 0.45 | 27.46 | 98.23 |

Tablo 4.16: Ticari membranlarda gerçek jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere süzüntü suyu karakterizasyonu.

| Membran Adı | PVDF 0.22 | PVDF 0.45 | PTFE 0.22 | PTFE 0.45 | PP 0.20 | PP 0.45 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametre** | | | | | | |
| **pH** | 7.63 | 7.62 | 7.71 | 7.45 | 7.86 | 7.64 |
| **İletkenlik (µs/cm)** | 169 | 189 | 102 | 132 | 96 | 99 |
| **$Na^+$ (mg/L)** | 88.5 | 97.1 | 58.3 | 72.2 | 23.3 | 28.3 |
| **$K^+$ (mg/L)** | 32.7 | 37.7 | 17.4 | 19.2 | 14.9 | 17 |
| **$Ca^{2+}$ (mg/L)** | 0.9 | 1.2 | 0.5 | 0.7 | 0.3 | 0.4 |
| **$Mg^{2+}$ (mg/L)** | 0.2 | 0.2 | 0.13 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| **$Cl^-$ (mg/L)** | 78.2 | 84.4 | 48.3 | 64.3 | 21.5 | 27.5 |
| **$SO_4^{2-}$ (mg/L)** | 2.5 | 2.8 | 1.6 | 2.1 | 1.3 | 1.5 |
| **B (mg/L)** | 0.303 | 0.318 | 0.219 | 0.225 | 0.145 | 0.190 |
| **Si (mg/L)** | 0.257 | 0.478 | 0.232 | 0.470 | 0.208 | 0.361 |
| **Fe (mg/L)** | - | - | - | - | - | - |
| **Mn (mg/L)** | - | - | - | - | - | - |
| **As (mg/L)** | - | - | - | - | - | - |

Sonuçlar incelendiğinde, sentetik jeotermal su deneylerinde de olduğu gibi en yüksek akı değerlerine PP membranlarda ulaşılmışken, en düşük akı değerlerine yine yüzeydeki polimer yoğunluğunun fazla ve gözenekliliğinin az olmasından dolayı PVDF membranlarda ulaşılmıştır. Tuz tutunum değerlerinin hemen hemen hepsi %97'den daha büyük iken bütün membranlarda, süzüntü suyu bor miktarı değerlerinin Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme suyunda bor miktarı limit değeri olarak belirlenen 0.5 mg/L'yi, Avrupa Birliği tarafından ise yine içme suyunda limit değeri olarak belirlenen 1 mg/L'yi aşmadığı gözlenmiştir. Süzüntü sularına ait Cl- konsantrasyonları incelendiğinde, maksimum Cl- konsantrasyonuna 84.4 mg/L ile PVDF 0.45 membranda ulaşılmış olsa da bu değer sulama suyu kriterlerinde I. Sınıf Su-$Cl^-$ konsantrasyonu limit değerlerinin altındadır. PVDF membranlarda elde edilen süzüntü suyu iletkenlik değerlerinin aynı çalışma şartları altında PP ve PTFE membranlara göre daha yüksek olmasının nedeni PVDF membranlarının temas açısının ve dolayısıyla SGB değerlerinin daha düşük olmasıdır. Buna bağlı olarak benzer çalışma şartları altında bir miktar da olsa daha fazla tuz geçişi olabilmektedir [193]. Literatürde MD prosesi ile jeotermal sulardan bor giderimi üzerine gerçekleştirilmiş çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Sarbatly ve Chiam (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada VMD prosesi ile jeotermal suların arıtılabilirliği

incelenmiştir. 893 ppm ÇKM içeren jeotermal suyu VMD prosesi ile 2 saat boyunca arıtılmış ve 102-119 ppm ÇKM içeriğine sahip bir süzüntü suyu elde edilmiştir. Süzüntü suyu karakterizasyonu, tarafımızca elde edilen süzüntü suyu verileri ile karşılaştırıldığında farklı MD konfigürasyonu ve işletme şartlarından dolayı bir miktar daha kötü olduğu gözlenmiştir. Fakat yine de, söz konusu çalışmada elde edilen süzüntü suyu karakterizasyonunun US Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından önerilen ÇKM sınır değerleri ile uyumlu olduğu bildirilmiştir [154]. El Amali ve arkadaşları, farklı HBMD ve DTMD konfigürasyonları kullanılarak jeotermal suyun desalinasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir [162]. 3-5 $kg/m^2$.sa süzüntü suyu akı değerine ve %97 tuz giderimine ulaşılmıştır. Bu değerler, elde ettiğimiz değerler ile karşılaştırıldığında daha geniş hava boşluğu mesafesi ve diğer besleme suyu işletme parametrelerinden dolayı daha düşük olduğu görülmüştür. Çalışma sonuçlarına göre, HBMD konfigürasyonu için enerji gereksinimi, DTMD konfigürasyonuna göre daha düşük bulunmuş ve HBMD konfigürasyonunun jeotermal su desalinasyonu için daha uygun olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmalara ilave olarak, MD prosesi ile deniz suyundan bor giderimi üzerine gerçekleştirilen başka çalışmalar da bulunmaktadır. Macedonio ve Drioli (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, TO ve MD prosesi ile deniz suyundan bor giderimi incelenmiştir [150]. TO ve MD prosesinden sonra sırasıyla 0.45 mg/L ve 0.30 mg/L süzüntü suyu bor konsantrastonu elde edilmiştir. Bu değerlerin, elde ettiğimiz süzüntü suyu bor konsantrasyonu değerlerine yakın olduğu görülmektedir. Hou ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, DTMD prosesinde bor konsantrasyonunun süzüntü suyu kalitesi üzerinde etkisi incelenmiştir [165]. Besleme suyu konsantrasyonu 1250 mg B/L ve 1500 mg B/L iken elde edilen süzüntü suyu bor konsantrasyonunun sırasıyla 0.63 mg B/L ve 0.71 mg B/L olduğu bildirilmiştir. Süzüntü suyu bor konsantrasyonundaki artış, yüksek besleme suyu tuzluluğunun neden olduğu kısmı gözenek ıslanmasına bağlanmıştır.

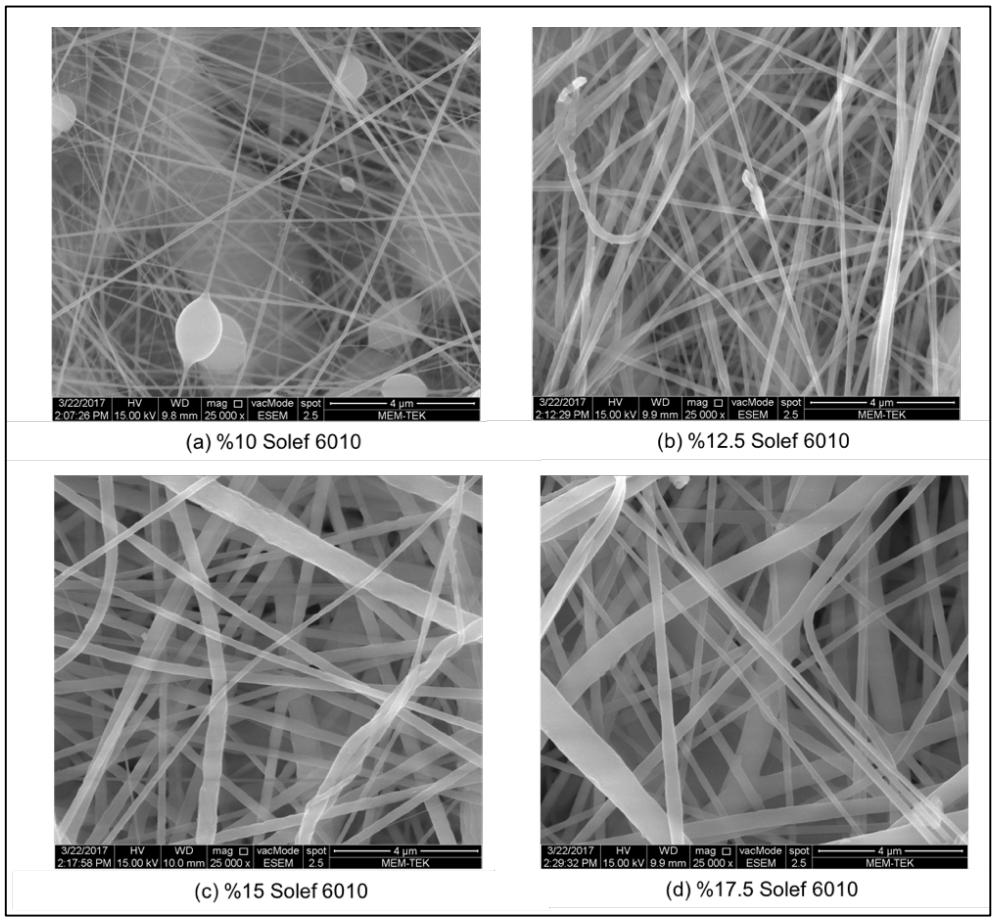
## 4.2. Üretilen Membranlar ile Yapılan Çalışmalar

### 4.2.1. Üretilen Membranların Yapısal Karakterizasyonu

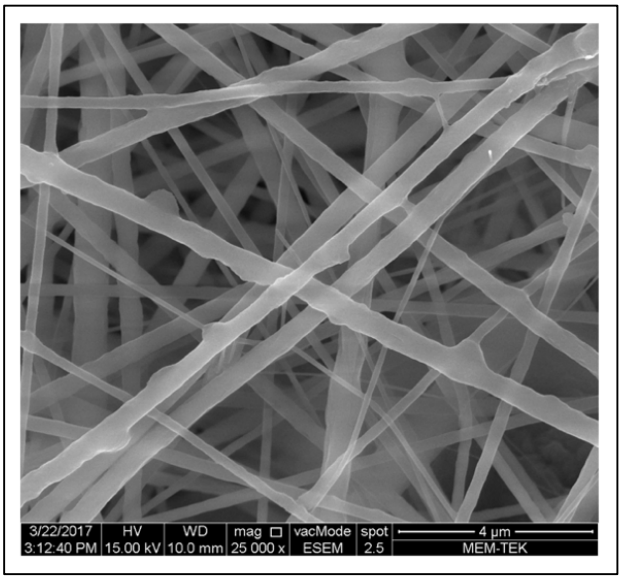
#### 4.2.1.1. Üretilen Membranların SEM Analizi

SOLEF 6010 polimeri ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak

üretilen nanofiber membranların SEM görüntüleri Şekil 4.25'de, %15 Solef 6010 membranı ile sentetik jeotermal su kullanılarak HBMD sisteminde gerçekleştirilen deneyden sonra çekilen SEM görüntüsü Şekil 4.26'da yer almaktadır.




Şekil 4.25: SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait SEM analizi.

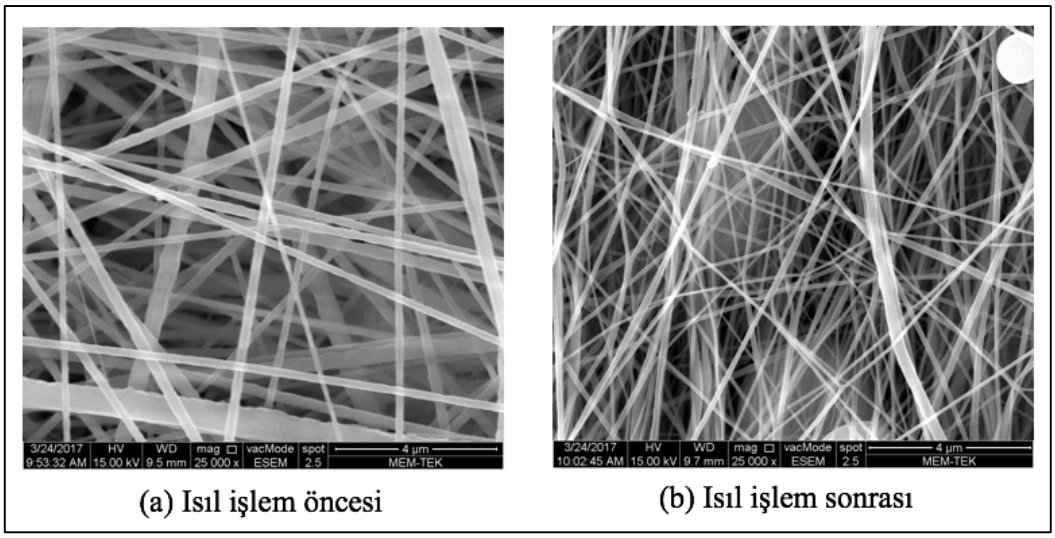



Şekil 4.26: %15 SOLEF 6010 membranı ile gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

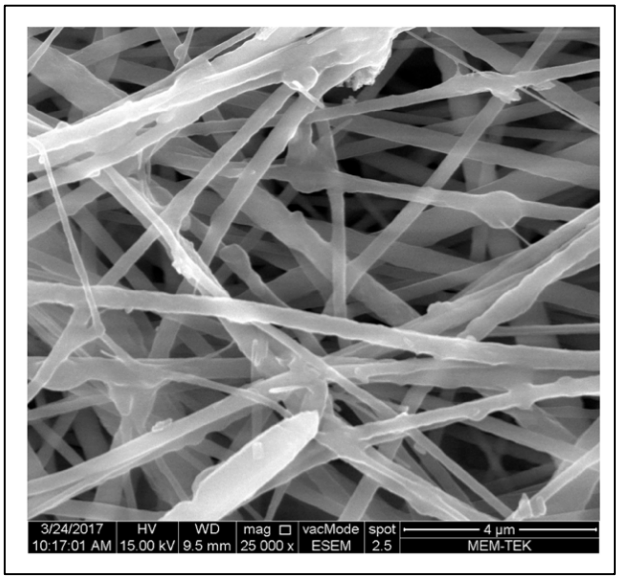
SEM görüntüleri incelendiğinde, düşük PVDF polimer konsantrasyonu (%10 SOLEF 6010) ile membran üretildiğinde membran üzerinde küresel boncuk oluşumuna rastlanmıştır. PVDF polimerin konsantrasyonu arttıkça (%12.5 SOLEF 6010) boncuk formu küresel formdan uzamış forma dönüşmekte, boncuk oluşumu azalmakta ve oluşan fiber miktarı artmaktadır. %15 SOLEF 6010 ve %17.5 SOLEF 6010 polimer konsantrasyonu ile çalışıldığında ise fiber oluşumu ve fiberlerin çapı daha da artmış, boncuk oluşumu tamamen ortadan kalkmıştır. Essalhi ve Khayet (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da benzer sonuçlara rastlanmıştır [203]. Buna göre, düşük PVDF konsantrasyonlarında boncuk oluşumu (örneğin küresel veya mikroküreler) meydana gelmiştir. Polimer çözeltisindeki PVDF konsantrasyonu arttırıldığında oluşan boncuk yapısının küresel formdan uzamış veya eliptik forma değiştiği rapor edilmiştir. Bu esnada boncuk yoğunluğunun azaldığı ve fiber oluşumunun arttığı bildirilmiştir. %22.5 (w/w) PVDF konsantrasyonundan sonra ise boncuk oluşumu tamamen ortadan kalkmıştır. Bu oran, kullanılan polimerin ve çözücülerin yapısına bağlı olarak değişebilmektedir. Boncuk oluşumu; yüzey gerilimi, polimer konsantrasyonu, çözeltinin viskozitesi, net yük yoğunluğu veya polimer çözeltisinin elektiriksel iletkenliği gibi birçok faktörden etkilenebilmektedir [11], [204]. Düşük yüzey gerilimine sahip polimer çözeltilerine elektrospinning işleminin uygulanması sırasında oluşan jet kolayca kırılarak boncuk formuna dönüşebilmektedir. Polimer çözeltisinin yüzey gerilimi özelliği, polimer

konsantrasyonundan daha çok çözücü kompozisyonunun bir fonksiyonudur. Polimer konsantrasyonun artmasıyla birlikte polimer çözeltisine ait yüzey gerilimi ve elektriksel iletkenliği çok fazla değişmediğinden dolayı boncuk oluşumu polimer çözeltisinin visko elastik davranışına bağlı olarak açıklanabilmektedir. Oluşan membranlarda gözlemlenen farklı morfolojik yapıların başlıca sebebi polimer çözeltisinde artan PVDF konsantrasyonu ile birlikte polimer çözeltisi viskozitesinin artmasıdır. Düşük viskoziteye sahip polimer çözeltilerinde daha fazla stabil olmayan elektriklenmiş jet formu oluşmakta ve bu da jet formunun kırılıp boncuk oluşma riskini arttırmaktadır [205]. Bunun yanı sıra Lalia ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada polimer konsantrasyonun %15 (w/v)'den %10 (w/v)'a düşmesiyle boncuk oluşumunun arttığı bildirilmiştir ve bu sonuç, tez kapsamında bulunan sonuçlar ile uyum içerisindedir [169]. Deitzel ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise çözelti viskozitesinin artmasıyla birlikte fiber kalınlığının da arttığı bildirilmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir [206]. %15 SOLEF 6010 membranı ile HBMD sisteminde gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrasına ait SEM görüntüsü incelendiğinde ise membran yüzeyinde herhangi bir tuz birikimine rastlanmamıştır.

Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonu ile üretilen membranlarda ısıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.27'de, ısıl işlem uygulanan membran ile HBMD sisteminde gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası membran SEM görüntüsü Şekil 4.28'de yer almaktadır.




Şekil 4.27: Isıl işlem uygulanan membranlara ait SEM analizi.

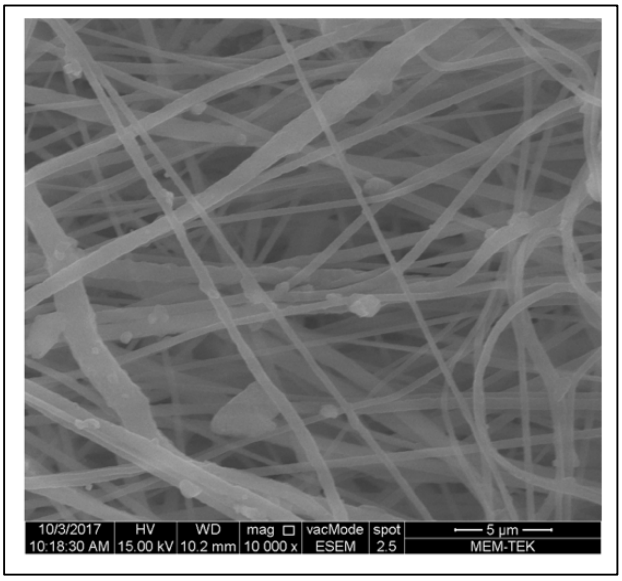



Şekil 4.28: Isıl işlem uygulanan membran ile gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

Sonuçlar incelendiğinde, ısıl işlem uygulandıktan sonra fiberlerin daha sıkı hale geldiği ve birbirine bağlandığı gözlenmiştir. Ahmed ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada da belirtildiği gibi ısıl işlem uygulaması fiberleri bir miktar eriterek kesişim noktalarında birbirlerine yapışmasına neden olmakta ve böylece membranın mekanik dayanımının artmasını sağlamaktadır [207]. Bunun dışında, Woo ve arkadaşları tarafından da benzer sonuçlar elde edilmiştir [8]. Buna göre, poliviniliden florür ko-hekzafloropropilen polimeri kullanılarak üretilen membrana 170 $^{o}$C'de 1.5 sa. boyunca ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sonrasında elde edilen membrana ait SEM görüntüleri incelendiğinde fiberlerin birbirine yaklaştığı ve bunun sonucunda daha küçük gözenek boyutuna ve daha düzenli bir yapıyla birlikte daha pürüzsüz bir yüzeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Liao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise PVDF polimeri kullanılarak üretilen membranlara sonrasında üç farklı sıcaklıkta (160-170-180 $^{o}$C) ısıl işlem uygulanmıştır [170]. Isıl işlem sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde, 160 $^{o}$C ısıl işlem uygulanmış membranın yapısının ham membran yapısına daha benzer olduğu görülmüş ve ısıl işlem sıcaklığı arttırıldığı nanofiberlerin daha fazla erimeye meyilli hale gelerek birbirine yapıştığı tespit edilmiştir. Buna göre, tez kapsamında üretilen ısıl işlem uygulanmış membrana ait SEM görüntüsü incelendiğinde, ısıl işem sıcaklığı çok yüksek olmadığından dolayı membran yüzeyinde nanofiberlere ait çok fazla erime hali tespit edilememiştir. Isıl işlem uygulanan membran ile HBMD sisteminde

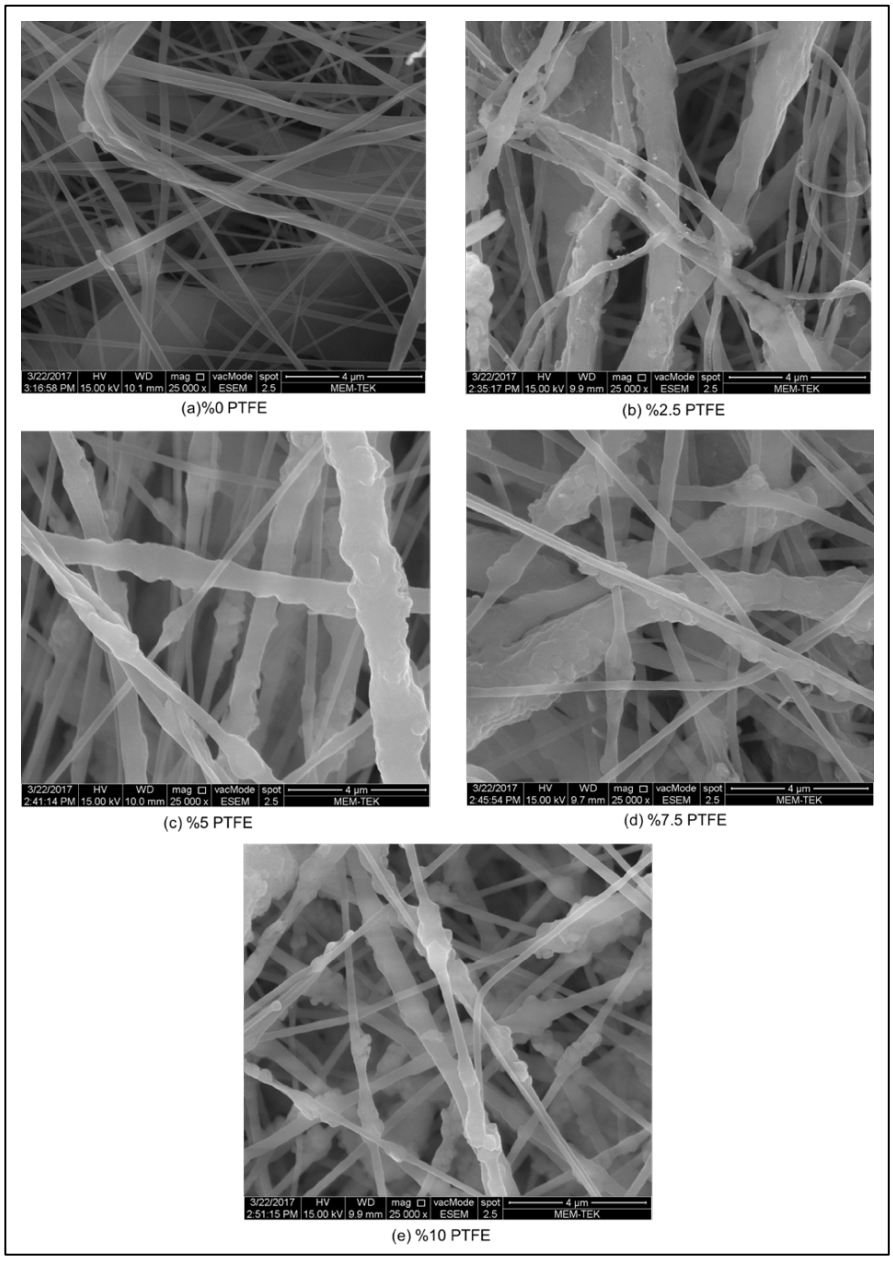
gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM görüntüsü incelendiğinde ise, membranın yüzeyinde herhangi bir tuz birikiminin oluşmadığı görülmektedir. Fakat membranın bu kesitinden alınan görüntüde, ısıl işlem ile nanofiberlerde bir miktar da olsa meydana gelen erime ve nanofiberlerin birbirine yapışma durumu daha iyi görülebilmektedir.

%15 SOLEF 6010 ile üretilen ve sonrasında ısıl işlem uygulananan membran ile HBMD sisteminde gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneyinden sonra çekilen SEM görüntüsü Şekil 4.29'da yer almaktadır. SEM görüntüsü incelendiğinde membran yüzeyinde herhangi ciddi bir kirlenmenin oluşmadığı görülmektedir.



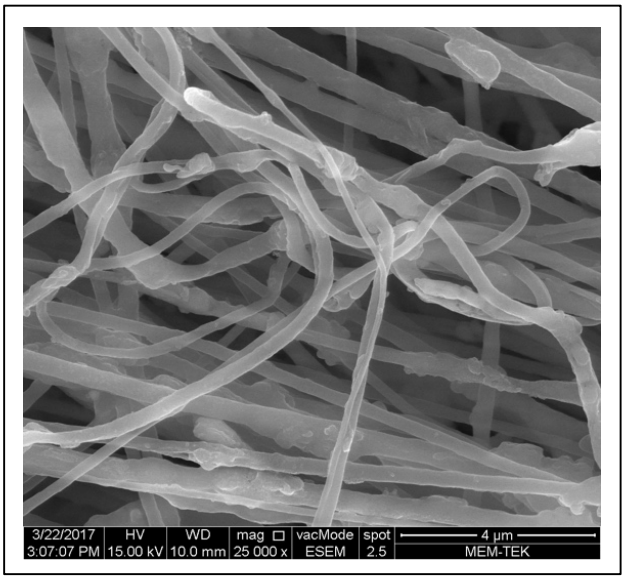

Şekil 4.29: %15 SOLEF 6010 membranı ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

Optimum PVDF konsantrasyonuna ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda PTFE mikro tozunun ilave edilmesi ile üretilen ve sonrasında ısıl işlem uygulanan membranların SEM analiz sonuçları Şekil 4.30'da yer almaktadır.




Şekil 4.30: PTFE mikro tozu ilave edilen membranlara ait SEM analizi.

Optimum PTFE mikro tozu ilave edilerek üretilen membran ile gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası çekilen SEM görüntüsü Şekil 4.31'de yer almaktadır.

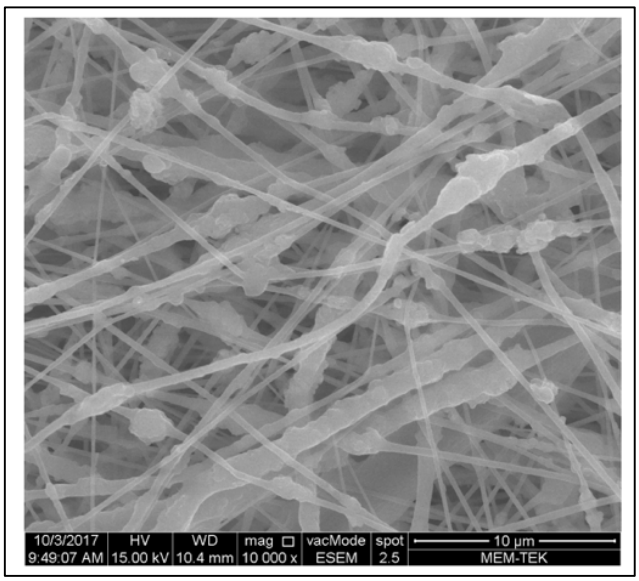



Şekil 4.31: Optimum PTFE mikro tozu ile üretilen membranda gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

PTFE miktro tozu ilaveli deneylere ait SEM görüntüleri incelendiğinde yalnızca PVDF çözeltisi kullanılarak elde edilen nanofiberler, PVDF'in çözünürlüğünün iyi olmasından dolayı daha pürüzsüz ve düzenli iken, PVDF çözeltisine PTFE mikro tozu eklendiğinde fiberlerin yüzeyi daha pürüzlü hale gelmiş ve çözelti içerisinde PTFE konsantrasyonu arttıkça nanofiber üzerinde pürüzlü partiküllerin miktarında da artış gözlenmiştir. Ayrıca optimum PTFE mikro tozu ilavesi kullanılarak sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deney sonrası membranda elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde herhangi bir bor birikiminin oluşmadığı gözlenmiştir. Dong ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlara rastlanmıştır. Buna göre söz konusu çalışmada PVDF ve PTFE polimeri kullanılarak elektrospinning yöntemi ile üretilen nanofiber membranlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde, PVDF polimeri çözücülerde daha iyi çözünürlüğe sahip olduğun dolayı saf PVDF polimer çözeltisi ile üretilen membranın daha pürüzsüz ve tekdüze olduğu görülmüştür. PTFE polimeri eklendiğinde ise polimer çözeltisi içerisinde PTFE konsatrasyonuna ile doğru orantılı bir şekilde nanofiberlerin yüzeylerinin daha pürüzlü hale geldiği tespit edilmiştir [6]. Huang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise elektrospun PTFE/PVA kompozit membranı sinterlenerek ultra ince lifli gözenekli PTFE membranı üretilmiştir. PTFE/PVA kompozit membranına ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise tez kapsamında elde edilen sonuçlar ile benzer şekilde ince PVA nanofiberleri üzerinde PTFE partiküllerinin birikim yaptığı gözlenmiştir

[208].

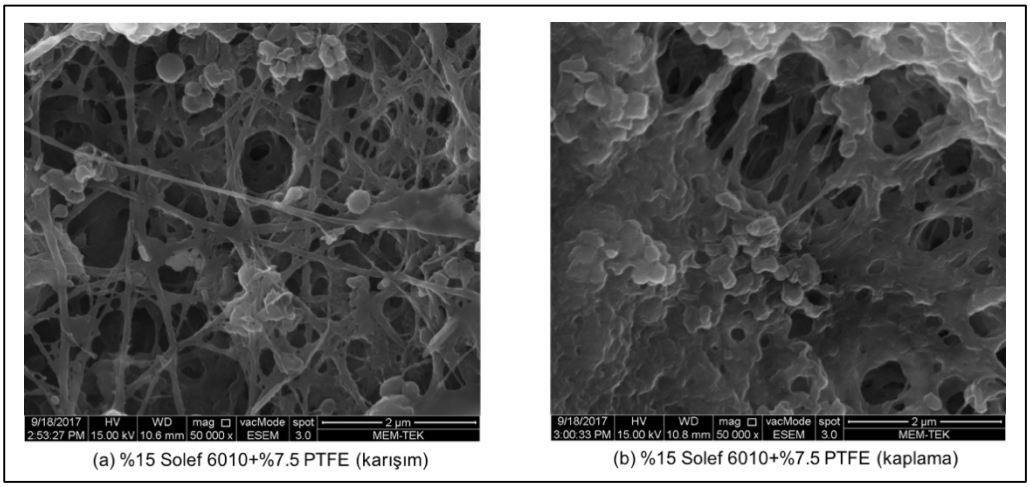
%15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE ile üretilen ve sonrasında ısıl işlem uygulananan membran ile HBMD sisteminde gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM görüntüsü Şekil 4.32'de yer almaktadır. SEM görüntüsü incelendiğinde membran yüzeyinde herhangi ciddi bir tuz birikiminin oluşmadığı görülmektedir. Fiberlere bağlı olarak görülen pürüzlülükler ise PTFE mikro tozlarından kaynaklanmaktadır.




Şekil 4.32: %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE membranı ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 4'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membran üzerine %7.5 oranında PTFE çözeltisi ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.33'de yer almaktadır. SEM analizine ait görüntüler incelendiğinde PTFE çözeltisi ile kaplama yapıldığında membran yüzey gözenekliliğinin azaldığı, PTFE mikro tozlarının membranın bazı yerlerinde aglomera halinde toplandığı görülmektedir. PTFE polimerinin yüksek hidrofobik karakterinden dolayı kaplama yapılarak üretilen membranda temas açısında bir miktar artış gözlenmiştir. Literatürde her nekadar benzer bir çalışma bulunamasa da Burkarter ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada elektrospinning yöntemi kullanılarak suda ve noniyonik yüzey aktif maddede çözünmüş %60 PTFE içerikli süspansiyon ile flor takviyeli kalay oksit (FTO) kaplamalı cam üzerine kaplama yapılmıştır. Daha sonrasında su ve yüzey aktif

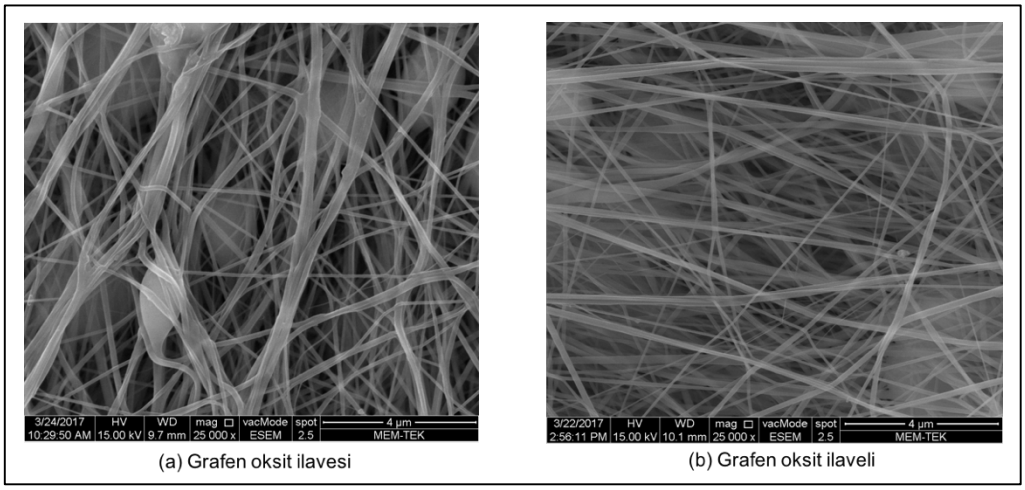
maddeyi uzaklaştırmak için ısıl işlem uygulanmıştır. Kaplamaya ait SEM görüntüleri incelendiğinde tez kapsamında elde edilen SEM görüntüsüne benzer şekilde PTFE partiküllerinin farklı çaplarda rastlantısal küresel katmanlar olarak kaplandığı görülmüştür [209].



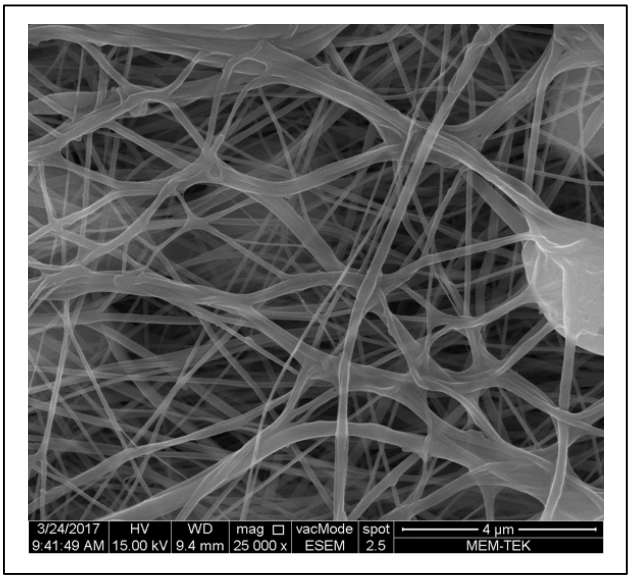

Şekil 4.33: %7.5 PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait SEM analizi.

Optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013 (gr GO/gr polimer) oranında grafen oksit ilave edilerek üretilen membranın SEM analiz görüntüsü Şekil 4.34'de, grafen oksit ilaveli membran ile HBMD sisteminde gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM görüntüsü Şekil 4.35'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde grafen oksit ilave edildiğinde daha stabil nanofiber oluşumunun gerçekleştiği ve birbirine bağlantılı (interconnect) fiber oluşumunun arttığı gözlenmiştir. Bu da membran filtrasyon verimini etkilemiştir. Rose ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada süper kondansatör uygulamarında kullanılmak üzere GO/polianilin(PANI)/PVA kullanılarak elektrospinning yöntemi ile kompozit nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. PANI/PVA çözeltisine GO ilave edilerek gerçekleştirilen kompozit nanofibere ait SEM görüntüsü incelendiğinde her ne kadar farklı polimerler kullanılsa da tez kapsamında elde edilen SEM görüntüsüne benzer şekilde nanofiber üzerinde herhangi bir aglomerasyona ulaşılmamıştır [210]. Her iki nanofiber üretimininde de birbirine benzer şekilde pürüzsüz nanofiberler üretilmiştir. İlave edilen GO miktarının az olmasından dolayı nanofiber yüzey morfolojisi üzerinde etkisi olmadığı bildirilmiştir. Ahmadi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise sülfonlanmış PVDF (S-PVDF) ve GO kullanılarak negatif yüklü elektrospun nanofiber

MF membranı üretilmiştir. %0-1 arası olmak üzere farklı oranlarda GO ilave edilmiştir. Elde edilen membranlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde tez kapsamında elde edilen membrana ait SEM görüntüsüne benzer şekilde pürüzsüz nanofiber üretimi gözlenmiştir [211]. Bunun dışında, tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer şekilde GO ilave edildiği zaman fiber yoğunluğu bir miktar daha artmıştır. GO ilavesi ile üretilen membran kullanılarak sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deney sonrası membranda elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde membran yüzeyinde herhangi bir bor ve tuz birikiminin oluşmadığı gözlenmiştir.

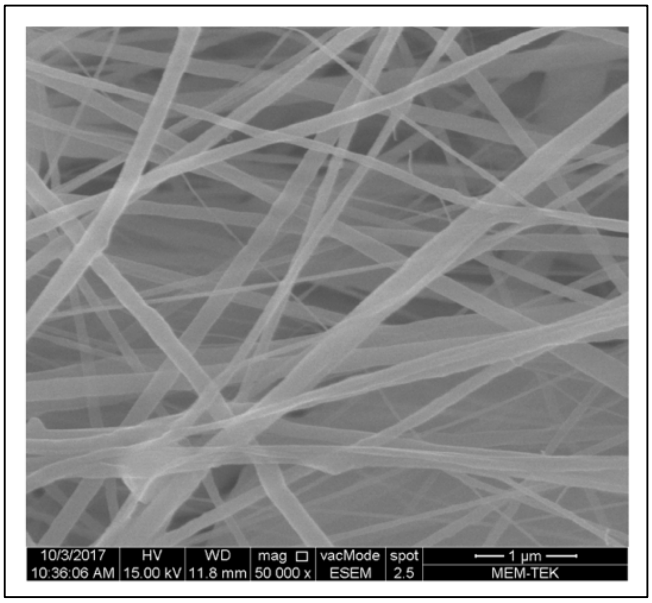



Şekil 4.34: Grafen oksit ilavesi ile üretilen membranlara ait SEM analizi.



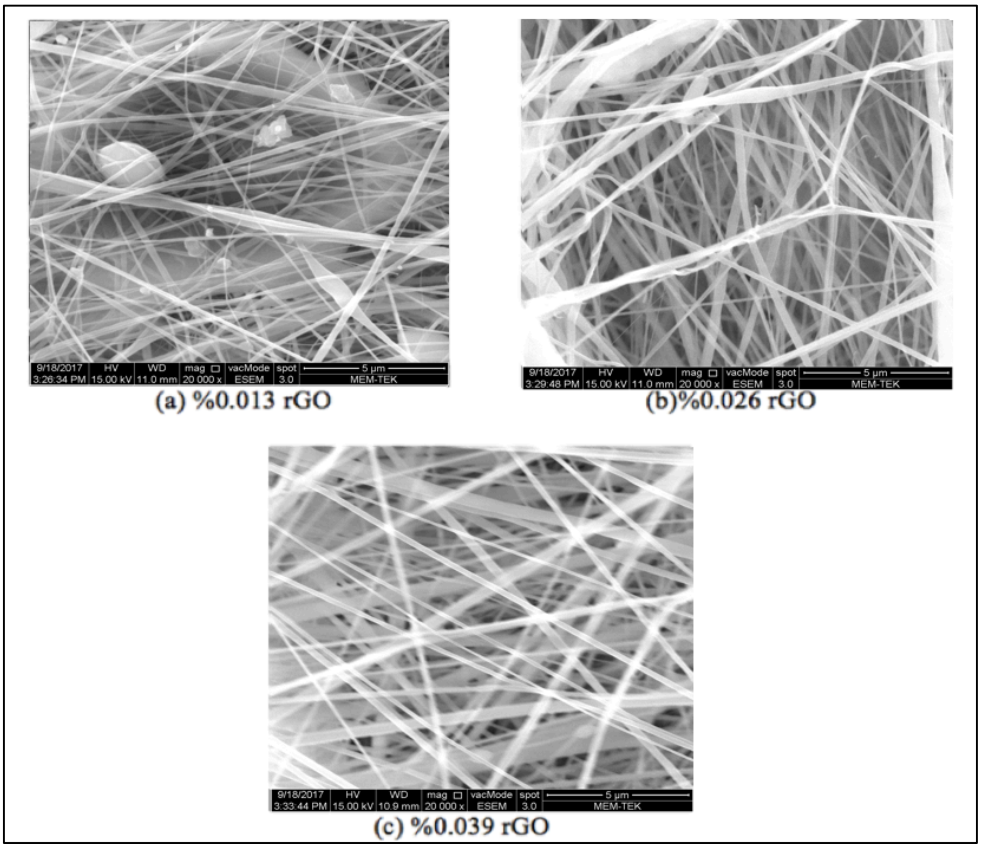

Şekil 4.35: Grafen oksit ile üretilen membranda gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

%15 SOLEF 6010+%0.013 grafen oksit ile üretilen ve sonrasında ısıl işlem uygulananan membran ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneyinden sonra çekilen SEM görüntüsü Şekil 4.36'da yer almaktadır. SEM görüntüsü incelendiğinde membran yüzeyinde herhangi bir kirlenmenin oluşmadığı görülmektedir.

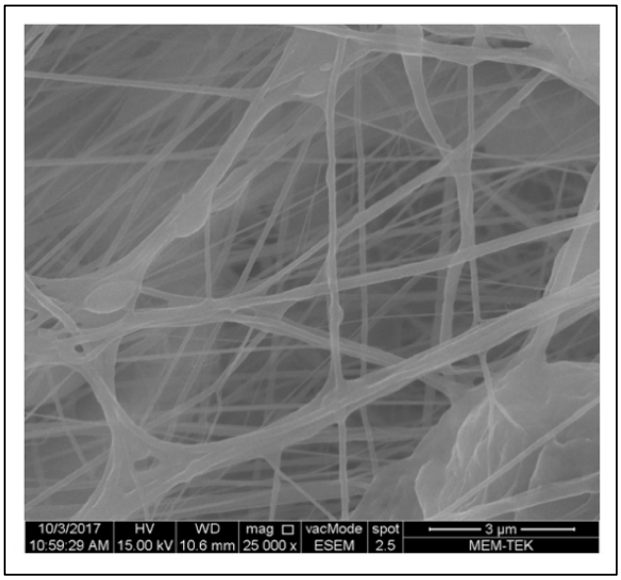



Şekil 4.36: Grafen oksit ile üretilen membranda gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 7'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013-%0.026 ve %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek üretilen membrane ait SEM görüntüleri Şekil 4.37'de, %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO ile üretilen membranda sentetik jeotermal su deneyi gerçekleştirildikten sonra SEM görüntüsü Şekil 4.38'de, verilmiştir. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır.

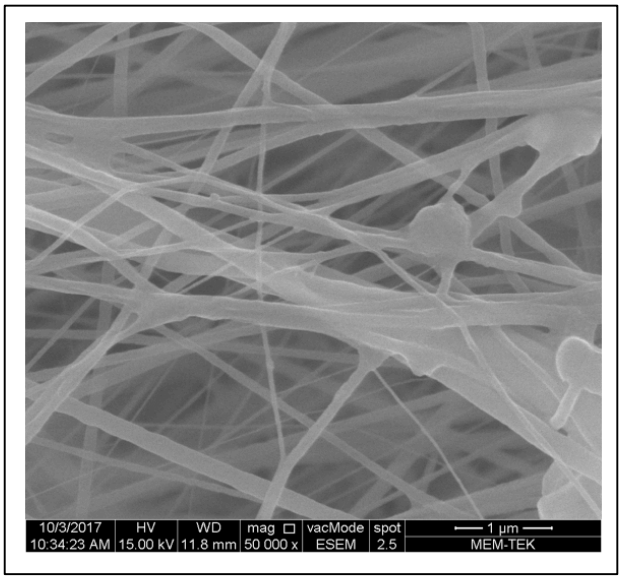



Şekil 4.37: İndirgenmiş grafenoksit ilavesi ile üretilen membranlara ait SEM analizi.




Şekil 4.38: İndirgenmiş grafenoksit ilavesi ile üretilen membranlarda sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

%15 SOLEF 6010+%0.039 rGO ile üretilen membranda HBMD sisteminde gerçek jeotermal su deneyi gerçekleştirildikten sonra SEM görüntüsü Şekil 4.39'da yer almaktadır.

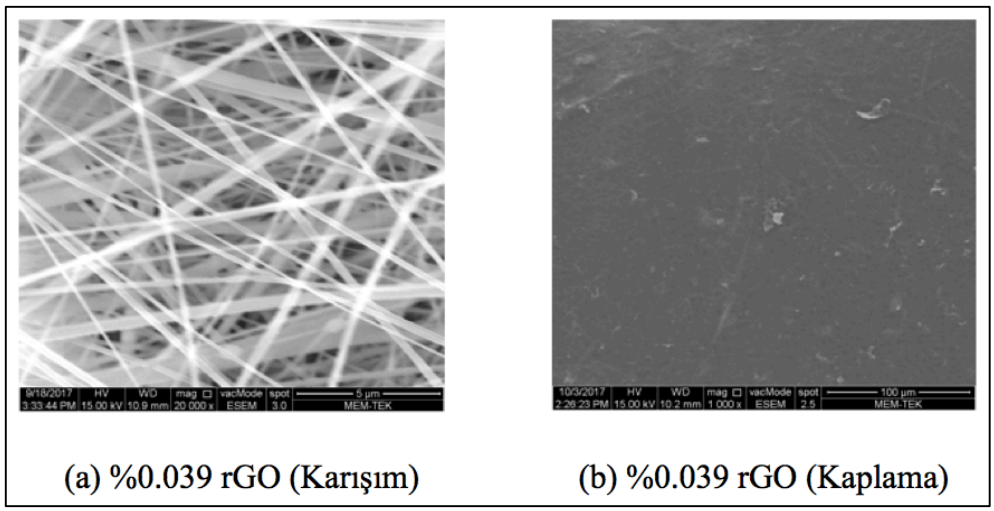



Şekil 4.39: İndirgenmiş grafenoksit ilavesi ile üretilen membranlarda gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analiz.

SEM görüntüleri incelendiğinde indirgenmiş grafen oksit konsantrasyonu arttıkça membran yüzeyinde birbirine bağlı nanofiber yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Nalvuran ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ipek fibroine farklı oranlarda indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek elektrospinning yöntemi ile kompozit nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanofiber materyalin yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, rGO ilavesi ile fiber yüzeyinin değişmediği, boncuksuz, homojen pürüzsüz fiber oluşumunun devam ettiği gözlenmiştir [212]. SOLEF 6010 polimerine indirgenmiş grafen oksit ilavesinin nanofiberlerin kalınlığı üzerinde çok fazla etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Literatürde direkt PVDF polimerine rGO ilavesi ile nanofiber membran üretimine dair çok fazla çalışma bulunmadığından, tez kapsamında elde edilen SEM görüntüleri bu çalışma ile karşılaştırılmış ve benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Sentetik jeotermal ve gerçek jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylerden sonra membranlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyinde herhangi ciddi bir kirlenmenin oluşmadığı görülmektedir.

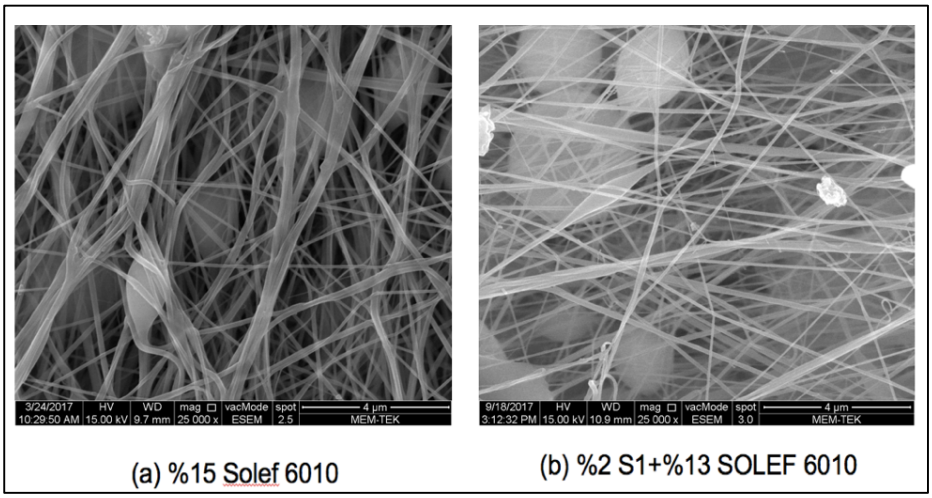
Başlık “0 Elektrospinning Sistem Düzeneği”-Adım 8’de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana daha sonrasında %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş köpük grafen oksit çözeltisi ile kaplama yapılarak hazırlanan membrana ait SEM görüntüsü Şekil 4.40’da verilmiştir İndirgenmiş grafen oksit ile kaplama yapılan membranda membran yüzeyinin indirgenmemiş grafen oksit

ile yapılan çalışmaya benzer bir şekilde indirgenmiş grafen oksti ile bir tabaka halinde kaplandığı ve yüzey gözenekliliğinin oldukça fazla miktarda azaldığı görülmektedir.



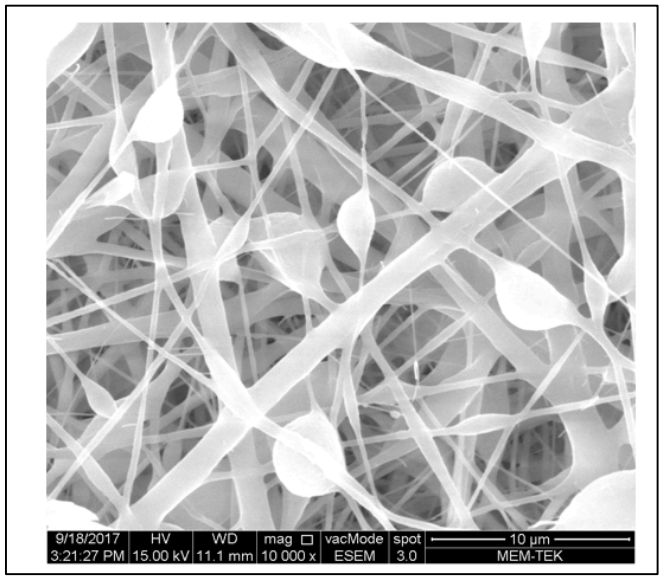

Şekil 4.40: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait SEM analizi.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.1'de yer alan %2 S1 + %13 SOLEF 6010+THF/DMF(1/1) polimer çözeltisi ile üretilen membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.41'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. %15 SOLEF 6010 ve %2 S1+%13 SOLEF 6010 polimer çözeltilerine ait viskozite değerleri sırasıyla 183 mPa.s (22.5 $^{o}$C) ve 150 mPa.s (20.5 $^{o}$C)'dir. Tijing ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada da belirtildiği üzere polimer çözeltisinin viskozitesi polimer konsantrasyonuna ve moleküler ağırlığına bağlı olarak değişebilmektedir [5]. Fiber morfolojisinin yapısının belirlenmesinde önemli bir role sahiptir. Daha düşük viskoziteye sahip veya bir başka ifadeyle daha seyreltik polimer çözeltilerinde, boncuk oluşum ihtimali yüksek kesintili fiber oluşumu meydana gelebilmektedir. Daha yüksek viskoziteye sahip çözeltilerde ise daha kalın ve pürüzsüz fiberler oluşabilmektedir. Tez kapsamında, katı %2 S1 ilavesi ile üretilen membrana ait SEM görüntüsü incelendiğinde S1 polimeri, polimer çözeltisinde homojen bir şekilde çözüldüğünden dolayı ve %2 oranında S1 ilavesinin polimer çözeltisinin viskozitesini çok değiştirmediğinden dolayı oluşan S1 ilavesinin nanofiberler üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bunun yanında, S1 ilavesi ile oluşan fiberlerin az da olsa daha ince gözükmesinin sebebi viskozite değerinin az bir miktar da olsa düşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



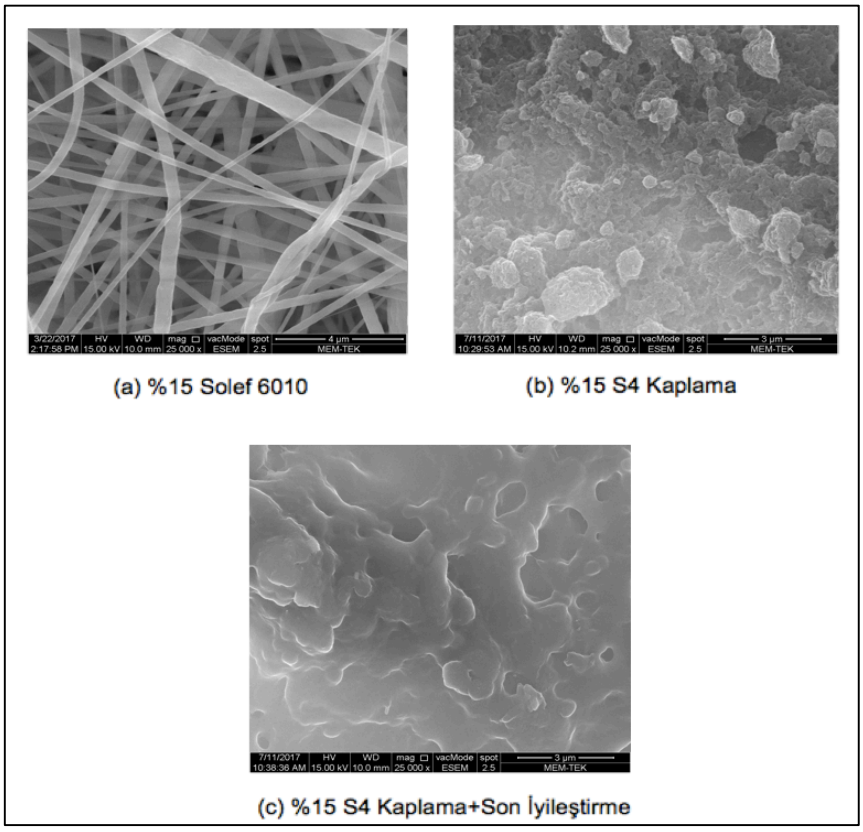

Şekil 4.41: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait SEM analizi.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.3'de yer alan %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 + THF/DMF (1/1) polimeri ile üretilen nanofiber membran membrana SEM görüntüleri Şekil 4.42'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. %4.67 S1 ve %4.76 oranında S2 polimerinin ilavesi ile üretilen membrana ait SEM görüntüsü incelendiğinde oluşan bazı nanofiberlerin çapının arttığı görülmüştür. Zheng ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada elektrospinning veya elektrospreyleme yöntemiyle polistiren (PS) yüzeyler üretilmiştir. Çözelti özelliklerinin ve elektrospining koşullarının PS yüzey morfolojisini etkilediği tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada farklı oranlarda DMF/THF çözücü karışımı kullanılmıştır. Bu karışım içerisinde DMF içeriği %100'den %50'ye düşürüldüğünde, fiber içeriğinin, fiber çapının ve boncuk en/boy oranının arttığı tespit edilmiştir [213]. Tez kapsamında elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde de benzer şekilde boncuk oluşumun bir miktar arttığı gözlenmiştir. Bu durumun, aynı zamanda çözücü içeriğiyle de ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Örneğin söz konusu çalışmada THF oranı arttığında, yalnız PS/DMF çözeltisine kıyasla THF'in zayıf iletken özelliğinden dolayı boncuk ve fiber oluşumunun daha kalın olabileceği bildirilmiştir. Elektrospining prosesi süresince sürücü kuvvet olarak elektrik kuvveti kullanılmakta ve yük yoğunluğunun artması, nozullardan çıkan jetin incelmesine neden olmaktadır. THF çözücüsünün kullanılmasıyla, zayıf iletkenlik özelliğinden dolayı bu işlemin etkisinin azalabildiği ve dolayısıyla boncuk ve fiber kalınlığının artabileceği rapor edilmiştir.



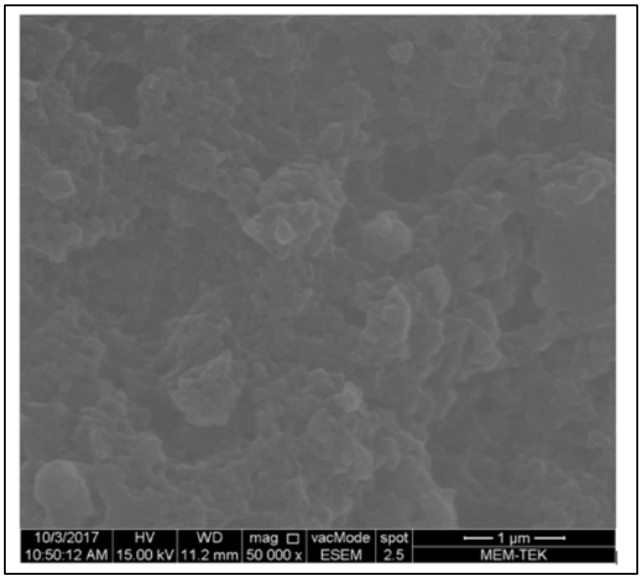

Şekil 4.42: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait SEM analizi.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.4 kapsamında bire bir oranında DMAC/Aseton çözeltisine SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiş ve nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %15 oranında S4 polimeri ilave edilerek bir polimer çözeltisi hazırlanmış ve çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nihai membranın bir kısmında sonrasında 100 $^{o}$C'de 1 saat olacak şekilde son iyileştirme işlemi uygulanmıştır. SOLEF 6010 ile üretilen membrana, çift tabaka üretilen membrana ve sonrasında son iyileştirme uygulanan membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.43'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde %15 S4 polimer çözeltisi ile kaplamaya yapıldığında membran yüzeyinin S4 polimer çözeltisi içerisinde bulundan florlu bileşiklerce kaplandığı görülmektedir. S4 polimer çözeltisi düşük viskoziteye sahip olduğundan dolayı elektrospinning sırasında fiber oluşumu gözlenememiş ve nanofiber PVDF membran üzerinde rastlantısal kümeler halinde kaplanmıştır. Son iyileştirme uygulandığında ise membran yüzeyindeki PFA&TMI kopolimerinin bir miktar eriyik hale geldiği görülmektedir. Aynı zamanda kaplama yapıldığında membran yüzeyinde gözeneksi yapının azaldığı görülmektedir.

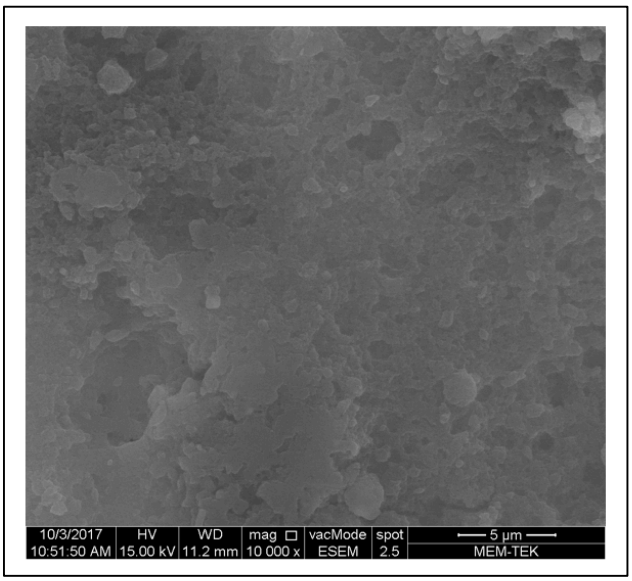



Şekil 4.43: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SEM görüntüsü.

Sentetik jeotermal ve gerçek jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylerden sonra membranlara ait SEM görüntülerin incelendiğinde (Şekil 4.44 ve Şekil 4.45) membran yüzeyinde herhangi ciddi bir kirlenmenin oluşmadığı görülmektedir.

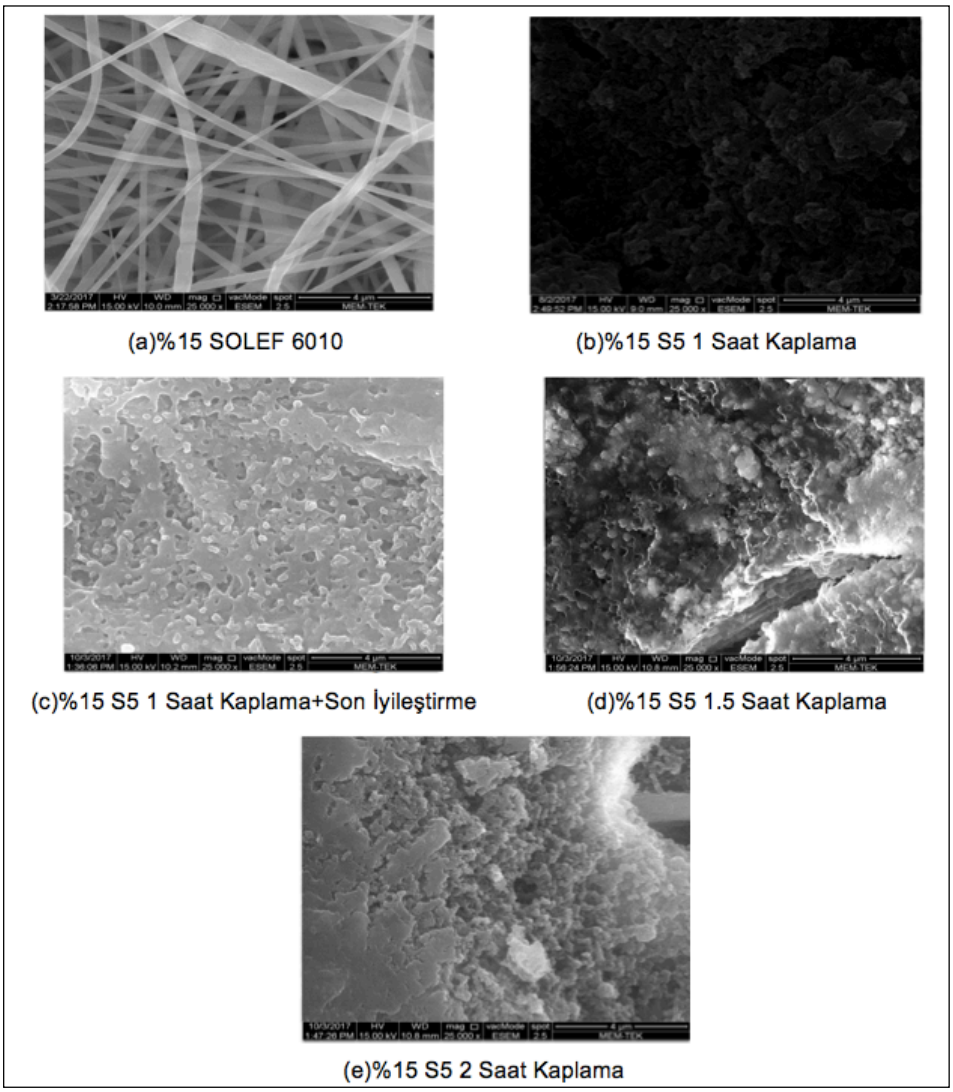



Şekil 4.44: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranında sentetik jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.



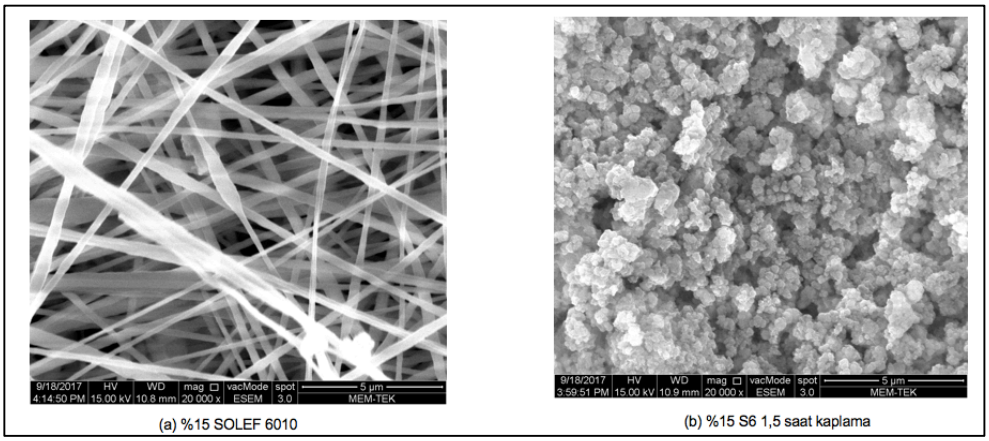

Şekil 4.45: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranda gerçek jeotermal su deneyi sonrası SEM analizi.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.5 kapsamında bire bir oranında DMAC/Aseton çözeltisine SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiş ve nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %15 oranında S5 ilave edilerek polimer çözeltisi hazırlanmış ve sırasıyla 1 saat, 1.5 saat ve 2 saat kaplama olacak şekilde çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir. 1 saat kaplama ile üretilen membranın bir kısmında sonrasında 100 $^{o}$C'de 1 saat olacak şekilde son iyileştirme işlemi uygulanmıştır. SOLEF 6010 ile üretilen membrana, çift tabaka üretilen membrana ve sonrasında son iyileştirme uygulanan membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.46'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde S5 polimeri ile kaplanan çift tabaka membranlarda nanofiber görünümünün ve membran yüzeyindeki gözeneksi yapının azaldığı görülmektedir.



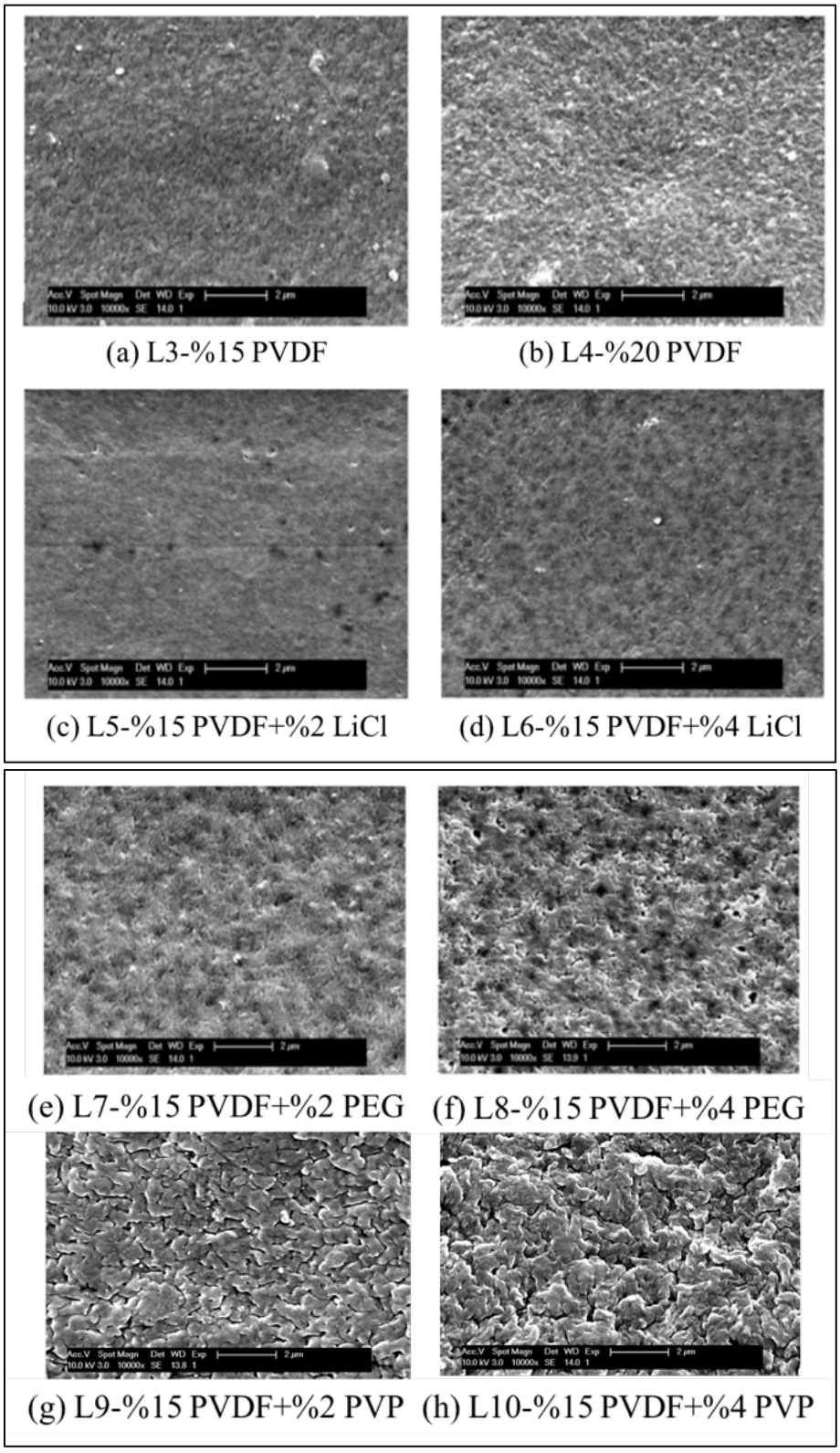

Şekil 4.46: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SEM görüntüsü.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.6'da yer alan %15 S6 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.47'de yer almaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyinin S6 polimeri ile yoğun bir şekilde rastlantısal küreler şekilde kaplandığı, diğer kaplamalara benzer şekilde yüzeyde nanofiber görünümünün ve membran gözenekliliğinin azaldığı görülmektedir.




Şekil 4.47: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SEM görüntüsü.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 10'da yer alan faz inversiyon metodu ile üretilmiş membranlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.48'de yer almaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde katkı maddeleri ilave edildikçe, saf PVDF membrana kıyasla daha gözenekli bir yapının oluştuğu görülmektedir. Faz dönüşümü süresince, çözücü ve çözücü olmayan bileşen yer değiştirmekte ve konsantre fazda polimer konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır. LiCl ve PVP gibi hidrofilik katkı maddeleri suda çözünürdür ve dökme esnasında polimer çözeltisinden uzaklaşarak koagülasyon banyosuna geçmektedir. PEG, PVP ve LiCl ilavesi ile çözelti viskozitesi artmakta ve koagülasyon banyosu ile çözücü arasında değişim geciktirilerek yavaş bir faz inversiyon hızına ulaşılmakta, bu da membran yapısında gözenek oluşumuna neden olmaktadır [214], [215].




Şekil 4.48: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlara ait SEM görüntüsü.

### 4.2.1.2. Üretilen Membranların Temas Açısı Ölçümleri

Başlık "3.7 3.5. Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 1'de yer alan farklı tip

polimerler ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak üretilen nanofiber membranlara ait temas açısı ölçümleri Tablo 4.17'de verilmektedir. Essalhi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada da belirtildiği üzere genel olarak PVDF polimerinin konsantrasyonu arttıkça, toplam boncuk (bead) yoğunluğu düştüğünden ve boncuk formu küreselden uzatılmış forma dönüştüğünden dolayı temas açısında az bir miktar düşüş olduğu gözlenmiştir [78]. Polimer molekül ağırlığı, çözeltinin reolojik ve viskozite, iletkenlik, yüzeysel gerilim ve dielektrik dayanımı gibi elektriksel özelliklerini etkilemektedir. Polimerin molekül ağırlığı arttıkça daha büyük ve pürüssüz fiberler açığa çıkmaktadır. Dolayısıyla daha büyük molekül ağırlığına sahip SOLEF 6020 ile üretilen membranlarda, yüzey pürüzlülüğü azaldığından dolayı daha düşük temas açısına ulaşılmıştır [14]. Essalhi ve Khayet (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada DMAC/Aseton (5:1) çözücüleri ile farklı konsantrasyonlarda PVDF içeren polimer çözeltileri hazırlanmış ve nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. PVDF konsantrasyonu %15'den %20 ve %25' çıkartıldığında, temas açı değeri, tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer bir şekilde 148.4±2.4 $^{o}$'den sırasıyla 146.3±2.6 $^{o}$ ve 145.3±0.6 $^{o}$'ye olmak üzere az miktarda bir düşüş göstermiştir [203].

Tablo 4.17: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranlara ait temas açısı ölçümleri.

| **Polimer Adı** | SOLEF 6010 | | | | SOLEF 6020 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Polimer Konsantrasyonu (w/w %)** | 10 | 12.5 | 15 | 17.5 | 10 | 12.5 | 15 |
| **Kuru Temas Açısı ($^{O}$)** | 106.1 ±0.1 | 120.8 ±0.4 | 120.4 ±0.1 | 118.3 ±0.3 | 111.7 ±0.1 | 113.6 ±0.1 | 86.9 ±0.2 |
| **Islak Temas Açısı ($^{O}$)** | 104.5 ±0.4 | 114.3 ±0.4 | 116.6 ±0.6 | 113.4 ±0.2 | 100.1 ±0.3 | 100.8 ±0.1 | 80.9 ±0.1 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 2'de yer alan optimum PVDF tipi ve konsantrasyonu ile üretilen membranlarda ısıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen temas açısı ölçümleri Tablo 4.18'de yer almaktadır. Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonunda üretilen nanofiber membrana ısıl işlem uygulandıktan sonra temas açısının çok az bir miktarda olacak şekilde 130.7$^{o}$'den 128.9$^{o}$'ye düştüğü görülmüştür. Woo ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada poliviniliden florür-ko-hekzefloropropilen (PH) polimeri kullanılarak DMF/Aseton (4:1 m%)

oranında çözücü içerisinde %20 PH ve az miktarda LiCl olacak şekilde polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Isıl işlem uygulamasından sonra temas açı değerinde düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşün, ısıl işlem sonrası membran sıkıştığından dolayı membran yüzey morfolojisinin değişmesinden kaynaklı olabileceği raporlanmıştır [8]. Benzer bir sonuç Lalia ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. Buna göre farklı konsantrasyonlarda PH polimeri kullanılarak üretilen nanofiber membranlarda sonrasında ısıl işlem uygulanmış ve temas açı değeri yaklaşık olarak 135 $^{o}$'lerden 125 $^{o}$'lere düşmüştür. Bu düşüş miktarının tez kapsamında elde edilen sonuçlara göre daha fazla olmasının nedeninin uygulanan ısıl işlem prosedürün faklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir [169]. Liao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise PVDF nanofiber membrana ısıl işlem uygulaması sonrası temas açısı değerinin 138 $^{o}$'den 136 $^{o}$'ye düştüğü bildirilmiştir. Bu sonuçların, tez kapsamında elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir [170].

Tablo 4.18*:* Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonunda ısıl işlemin temas açısına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010-Isıl işlem uygulanmadan önce | %15 SOLEF 6010-Isıl işlem uygulandıktan sonra |
|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı ($^{o}$)** | 130.7±0.1 | 128.9±0.1 |
| **Islak Temas Açısı ($^{o}$)** | 116.1±0.1 | 114.1±0.2 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 3'de yer alan optimum PVDF konsantrasyonuna ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda PTFE mikro tozunun ilave edilmesi ile üretilen membranlara ait temas açısı ölçümleri Tablo 4.19'da yer almaktadır. Bu deney setinde üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Sonuçlara göre saf PVDF çözeltisinin temas açısının, w/w %10 PTFE mikro tozunun ilavesiyle 113.6$^{o}$'dan 123.5 $^{o}$'ye arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, PTFE'nin yüzey enerjisinin (19 dyn/cm) PVDF yüzey enerjisine (25 dyn/cm) göre daha düşük olması ve membran çözeltisinin toplam yüzey enerjisini düşürmesidir. Dong ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, %15 PVDF polimerine %6 PTFE ilavesi ile polimer çözeltisi hazırlanmış ve elektrospinning yöntemi ile PTFE mat üzerinde nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. %6 PTFE ilavesi ile üretilen nanofiber membrana ait temas açısı değeri tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer bir şekilde 130.4±1.5 $^{o}$'den 142.3±1 $^{o}$'ye artmıştır [6]. Söz konusu çalışmada temas açı değerinin az miktar da olsa daha fazla artmasının sebebi, membran

üretimi sırasında PTFE mat kullanılması, üretim şartlarının ve kullanılan kimyasallların farklılığı olabilir.

Tablo 4.19: PTFE mikro tozu ilavesinin temas açısına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010+%0 PTFE | %15 SOLEF 6010+%2.5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%10 PTFE |
|---|---|---|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı ($^o$)** | 113.6±0.1 | 113.2±0.3 | 121.9±0.4 | 122.4±0.3 | 123.5±0.4 |
| **Islak Temas Açısı ($^o$)** | 108.8±0.2 | 109.0±0.3 | 113.8±0.1 | 120.7±0.7 | 122.9±0.4 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 4'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana %7.5 oranında PTFE çözeltisi ile kaplama yapılması sonucu elde edilen membrana ait temas açısı ölçümleri Tablo 4.20'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Hidrofobik floropolimerler, genellikle düşük dielektrik sabitine sahip olduklarından dolayı ve bu da çözeltinin elektrospun olabilmesi için yeterli yüklenmesini önlediği için elektrospin edilemezler [118]. Bundan dolayı, bu deney basamağında elektrospinning yönteminden ziyada elektro spreyleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama yapılarak üretilen membranda, membran yüzeyinde kısmen daha düşük yüzey enerjisine ve daha hidrofobik bir yapıya sahip PTFE mikro tozlarının, karışım çözeltisi hazırlanarak üretilen membrana göre membran yüzeyinde daha fazla tutulmasından dolayı membranın hidrofobik özelliğinde bir artış gözlenmiştir. Wang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, alüminyum levha üzerine saf polifenilin sulfur (PPS) ile kaplama yapılmış ve temas açı değeri $96^o$ olarak bulunmuştur. PTFE içeriği %8'e arttırılarak kaplama yapıldığında temas açı değeri $115^o$'ye, %30'a çıkartıldığında ise $152^o$'ye arttığı gözlenmiştir. Söz konusu bu artışın flor gruplarının ($-CF_2-$) varlığından kaydaklandığı ve bunların süperhidrofobik etkiye neden olduğu bildirilmiştir [216].

Tablo 4.20: PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait temas açısı değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE (Karışım çözelti) | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE (kaplama) |
|---|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı ($^o$)** | 114.1±0.4 | 117.1±0.2 | 125.4±0.3 |
| **Islak Temas Açısı ($^o$)** | 116.2±0.5 | 113±0.1 | 118.1±0.6 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 5'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013 (gr GO/gr polimer) grafen oksit ilave edilerek üretilen membrana ait temas açısı ölçümleri Tablo 4.21'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Temas açısı sonuçları incelendiğinde polimer çözeltisine grafen oksit ilavesinin temas açısını çok fazla etkilemediği görülmüştür. Ahmadi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada PVDF polimerine %0.1, %0.5 ve %1 oranlarında GO ilave edilmiştir. Üretilen düz levha membranlara ait temas açı değerleri incelendiğinde, temas açı değerleri saf PVDF için 81.7 $^o$ iken, %0.1, %0.5 ve %1 GO ilavesi için sırasıyla 79.3$^o$, 77.1$^o$, 80.7$^o$ olarak bulunmuş ve tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer şekilde temas açı değerleri çok fazla değişmemiştir. %1 GO ilavesiyle GO'nun yüzeyde birikim yapması ve yüzey pürüzlülüğünü etkileyerek temas açı değerini arttırmasından dolayı temas açı değerinde bir artış gözlendiği bildirilmiştir [211].

Tablo 4.21: Polimer çözeltisine grafenoksit ilavesinin temas açısına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.013 gr GO |
|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı ($^o$)** | 123.3±0.2 | 125.6±0.2 |
| **Islak Temas Açısı ($^o$)** | 123.2±0.1 | 123.9±0.4 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 6'da yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile elektrospinningde üretilen membranlara probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen temas açısı ölçümleri Tablo 4.22'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. 15 dk. probe mixing yöntemi uygulanan membrana ait görüntü Şekil 4.49'da verilmektedir. Probe mixing işlemi uygulanan membranlarda, membran yüzeyinin zarar gördüğü, dolayısıyla membranın hidrofobik yüzeyininin bozulduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı, probe mixing işlemi uygulanan membranlarda temas açısı düşmüştür.

Tablo 4.22: Üretilen membranlarda probe mixing işleminin temas açısına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+5 dk. Probe mixing | %15 SOLEF 6010+15 dk. Probe mixing | %15 SOLEF 6010+30 dk. Probe mixing |
|---|---|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı (°)** | 118.4±0.4 | 102.4±0.5 | 70.6±0.4 | 67.3±0.5 |
| **Islak Temas Açısı (°)** | 115.4±0.3 | 100.1±0.3 | 68.1±0.3 | 63.2±0.3 |



Şekil 4.49: Probe mixing yöntemi (15 dk.) ile üretilen membrana ait görüntü.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 7'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013-%0.026 ve %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek üretilen membrane ait temas açısı ölçümleri Tablo 4.23'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. İndirgenmiş grafen oksit her nekadar grafen oksite göre daha hidrofobik yapıda olsa da üretilen membranlarda temas açısını çok fazla etkilememiş ve GO ilavesine benzer şekilde temas açı değerinde çok az miktarda bir artış gözlenmiştir. Karışım çözelti ile üretilen membrana ait SEM görüntüleri incelendiğinde muhtemelen çözelti viskozitesi değiştiğinden dolayı nanofiber oluşumunda bir miktar artış olmuş bu da temas açısının artmasına sebep olmuştur.

Tablo 4.23: İndirgenmiş grafenoksit ilavesinin temas açısına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.013 rGO | %15 SOLEF 6010+%0.026 rGO | %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO |
|---|---|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı (°)** | 118.2±0.4 | 121.0±0.3 | 122.4±0.2 | 124.5±0.2 |
| **Islak Temas Açısı (°)** | 116.2±0.5 | 117.2±0.3 | 115.3±0.4 | 119.2±0.3 |

Başlık “0 Elektrospinning Sistem Düzeneği”-Adım 8’de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana daha sonrasında %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş köpük grafen oksit çözeltisi ile kaplama yapılarak hazırlanan membrana ait temas açısı ölçümleri Tablo 4.24’de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. %0.039 oranında rGO ile kaplama yapılarak üretilen membranda, membran yüzeyi PVDF’e göre hidrofobisitesi daha düşük olan bir malzemeyle kaplanmış olup temas açısında bir azalma meydana gelmiştir. Ayrıca, Ahmadi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada da bildirildiği üzere grafen oksit, aşağı ve yukarı yüzeylerinde hidrofilik fonksiyonel gruplar (karboksil, epoksi ve hidroksil) bulundurmaktadır [211]. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmada rGO ile kaplama yapıldığında bu fonksiyonel grubların membran yüzeyinde etkisi karışım çözelti ile üretilen membrana göre daha fazla olacağından dolayı temas açı değerinde bir azalma gözlenmiştir.

Tablo 4.24: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait temas açısı değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO (karışım çözelti) | %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO (kaplama) |
|---|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı ($^o$)** | 118.2±0.4 | 124.5±0.2 | 105.3±0.4 |
| **Islak Temas Açısı ($^o$)** | 116.2±0.5 | 119.2±0.3 | 96±0.2 |

Başlık “0 Elektrospinning Sistem Düzeneği”-Adım 9’da yer alan %2 S1 + %13 SOLEF 6010+THF/DMF (1/1) polimer çözeltisi ile üretilen membrana ait temas açısı sonuçları Tablo 4.25’de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. SEM görüntüleri de incelendiğinde, %2 konsantrasyonunda S1 polimerinin ilavesi ile membran yapısında herhangi bir değişiklik olmamış ve dolayısıyla temas açısı üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Tablo 4.25: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait temas açısı değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %2 S1+%13 SOLEF 6010 |
|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı ($^o$)** | 125.1±0.2 | 125.9±0.3 |
| **Islak Temas Açısı ($^o$)** | 120.3±0.4 | 119.4±0.5 |

Başlık “0 Elektrospinning Sistem Düzeneği”- Adım 9.3’de yer alan %4.67

S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 + THF/DMF (1/1) polimeri ile üretilen nanofiber membran membrana ait temas açısı sonuçları Tablo 4.26'da yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, %4.67 S1 ve %6.57 oranında S2 polimerinin ilavesi ile fiberler üzerinde florlu bileşenlerce bir miktar zenginleşmesinden dolayı temas açısı az bir miktarda 125.3$^{o}$'den 129.6$^{o}$'ye yükselmiştir.

Tablo 4.26: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait temas açısı değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 |
|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı ($^{o}$)** | 125.3±0.3 | 129.6±0.1 |
| **Islak Temas Açısı ($^{o}$)** | 109.5±0.3 | 114.4±0.7 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"- Adım 9.4'de yer alan %15 S4 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membran membrana ait temas açısı sonuçları Tablo 4.27'de yer almaktadır. %15 S4 polimeri ile çift tabaka membran üretimi gerçekleştirildiğinde membran yüzeyi, hidrofobisitesi yüksek ve düşük yüzey enerjisine sahip florlu bileşenlerce kaplanmış ve buna bağlı olarak temas açısı değerinde artış görülmüştür. Fakat bu membrana son iyileştirme işlemi uygulandığında membran yüzeyini kaplayan polimer eriyik hale gelmiş ve temas açısı 119.0 $^{o}$'ye düşmüştür.

Tablo 4.27: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait temas açısı değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S4 Kaplama | %15 S4 Kaplama+Son İyileştirme |
|---|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı ($^{o}$)** | 127.4±0.1 | 154.8±0.3 | 119.0±0.2 |
| **Islak Temas Açısı ($^{o}$)** | 110.5±0.7 | 135.2±0.4 | 107.6±0.1 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"- Adım 9.5'de yer alan %15 S5 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membran membrana ait temas açısı sonuçları Tablo 4.28'de yer almaktadır. S5 polimeri ile oluşturulan polimer çözeltisi S4 polimeri ile oluşturulan polimer çözeltisine nazaran daha düşük florlu kopolimer bileşiğine sahiptir. Bundan dolayı 1.5 saat kaplama yapıldığında temas açısı değeri 154.8$^{o'}$den (%15 S4 kaplama membranı) 131.5$^{o'}$e düşmüştür. 1 saat kaplama yapıldığında ise membran yüzeyinde florlu bileşik miktarı arttığından dolayı temas açı değeri PVDF

membrana göre 114.48 $^{o'}$den 125.75 $^{o'}$ye yükselmiştir. 1 saat kaplama ile üretilen çift tabaka membrana sonrasında 100 $^{o'}$C'de 1 saat son iyileştirme işlemi uygulandığında stiren ve kopolimerin bir miktar eriyik hale gelmesinden dolayı temas açısı değeri 125.8$^{o'}$den 94.9$^{o'}$a azalmıştır.

Tablo 4.28: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait temas açısı değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S5 1 saat kaplama | %15 S5 1 saat kaplama+Son iyileştirme | %15 S5 1.5 saat kaplama | %15 S5 2 saat kaplama |
|---|---|---|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı ($^o$)** | 114.5±0.1 | 125.8±0.2 | 94.9±0.1 | 131.5±0.2 | 140.8±0.1 |
| **Islak Temas Açısı ($^o$)** | 110.1±0.3 | 103.3±0.5 | 90.5±0.6 | 123.4±0.3 | 128.4±0.7 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"- Adım 9.6'da yer alan %15 S6 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membran membrana ait temas açısı sonuçları Tablo 4.29'da yer almaktadır. S6 polimeri içeriğinde PAN bulundurduğundan ve PVDF'e göre daha yüksek yüzey enerjisine sahip olmasından dolayı (PAN yüzey enerjisi: 49.9 dynes/cm [217]) yüzey hidrofobisitesi azalmış ve temas açı değeri 114.3$^o$'den 106.6$^o$'ye azalmıştır. S6 polimer çözeltisi yüksek molekül ağırlıklı PAN içeriğinden dolayı membran yüzeyinin yüzey enerjisi PVDF polimerine göre bir miktar arttırmış ve dolayısıyla temas açısında bir miktar azalma görülmüştür

Tablo 4.29: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait temas açısı değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S6 1.5 saat kaplama |
|---|---|---|
| **Kuru Temas Açısı ($^o$)** | 114.3±0.2 | 106.6±0.3 |
| **Islak Temas Açısı ($^o$)** | 112.3±0.4 | 85.4±0.5 |

KU Leuven'da HBMD sisteminde kullanılan ticari ve faz inversiyon metodu ile farklı PVDF konsantrasyonlarında üretilen membranlara ait temas açısı ölçümleri Tablo 4.30'da verilmiştir. Polimer konsantrasyonu membran özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir role sahiptir. Genel olarak, daha yüksek polimer konsantrasyonlarında temas açı değeri artmaktadır [218]. Polimer konsantrasyonu %5 iken 102.2$^o$ ile en yüksek temas açı değerine ulaşılmıştır. Fakat, bu oranlarda üretilen membranda, polimer çözeltisinin düşük viskozitesinden dolayı membran yüzeyinde daha geniş gözenek boşluklarının oluştuğu gözlenmiştir. Bu makro boşluklar,

membran yüzeyinde pürüzlülük oluşturduğunzdan dolayı temas açısı değerini pozitif yönde etkilemiştir [219]. Yapılan benzer bir çalışmada, üretilen PVDF düz levha membranları DTMD sisteminde test edilmiş ve polimer konsantrasyonu %15'den %20'ye arttırıldığında temas açı değerinin benzer bir şekilde 71.3$^{o}$'den 76.1$^{o}$'ye arttığı gözlenmiştir [218].

Tablo 4.30: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda polimer konsantrasyonunun temas açısı üzerinde etkisi.

| **Membran Adı** | **Kuru Temas Açısı ($^{o}$)** |
|---|---|
| PVDF 0.22 | 89.4±2.2 |
| PVDF 0.45 | 123.6±1.4 |
| L1-5% PVDF | 102.2±0.6 |
| L2-10% PVDF | 72.9±1.7 |
| L3-15% PVDF | 75.7±2.1 |
| L4-20% PVDF | 77.1±1.8 |

Faz inversiyon metodu ile %15 PVDF çözeltisine farklı katkı maddeleri ilave ederek üretilen membranlara ait temas açısı değerleri Tablo 4.31'de verilmiştir. Bu kapsamda, ortam koşullarının değişebileceği göz önünde bulundurularak %15 PVDF çözeltisi ile yeniden membran üretilmiş ve L3(1) olarak kodlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, LiCl ilaveli membranlarda, membran hidrofobisitesinin çok az etkilendiği görülmüştür. Meydana gelen az miktardaki bu artışın bir nedeninin membran yüzeyinde kalabilen olası kristallerden kaynaklanabileceği düşünülmüştür [215]. PEG ilavesinde temas açı değerlerinin 73.8°'den 64.2° ve 62.8°'e düştüğü tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada, PVDF-HFP ile hazırlanan polimer çözeltisine PEzG ilave edilmiştir. Çalışmalar sonucunda, PEG'in hidrofilik yapısı ve PEG kalıntılarının membran içerisinde tutunma olasılığından dolayı temas açı değerinin azaldığı gözlenmiştir [220]. %2 ve %4 PVP ilavesi için temas açısı değerleri sırasıyla 73.8°'den 67.5° ve 69.2°'e düşer iken $H_2O$ ilavesinde temas açısı değerleri neredeyse aynı kalmıştır. Bu düşüşün iki nedeni olabilmektedir. Bunlardan biri, katkı maddelerinin membran matrisinde kalıntı halde kalma olasılığı ve ikincisi ise katkı maddelerinin membran morfolojisi üzerindeki etkisidir. Özellikle faz inversiyon boyunca termodinamik ve kinetik etkilerden dolayı temas açısı etkilenmektedir [221], [222]. Yapılan bir diğer çalışmada, PVDF-CTFE hidrofobik membranlar üzerinde uçucu olmayan katkı maddelerinin etkisi incelenmiş ve %12 PVDF-CTFE' polimer

çözeltisine PEG ve PVP ilavesi ile benzer şekilde temas açısının çok az düştüğü ve LiCl ilavesi ile temas açı değerinin çok az arttığı göslenmiştir [223].

Tablo 4.31: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda katkı maddelerinin temas açısı üzerinde etkisi.

| **Membran Adı** | **Kuru Temas Açısı ($^o$)** |
|---|---|
| L3 (1)-15% PVDF | 73.5±1.3 |
| L5-15% PVDF+2% LiCl | 79.6±0.9 |
| L6-15% PVDF+4% LiCl | 79.2±1.6 |
| L7-15% PVDF+2% PEG | 64.2±0.8 |
| L8-15% PVDF+4% PEG | 62.8±1.1 |
| L9-15% PVDF+2% PVP | 67.5±1.4 |
| L10-15% PVDF+4% PVP | 69.2±1.1 |
| L11-15% PVDF+1% $H_2O$ | 72.8±0.7 |
| L12-15% PVDF+2% $H_2O$ | 72.1±1.5 |

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonu ve koagülasyon banyosu bekletme süresinin temas açısı üzerindeki etkisi Tablo 4.32'de verilmiştir. Bu sette %15 PVDF membranı tekrardan üretilmiş ve L3 (3) olarak kodlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, koagülasyon banyosunda saf su yerine %30 metanol çözeltisi kullanıldığında membran hidrofobisitesinin arttığı gözlenmiştir. Fakat koagülasyon banyosunda bekletme süresi 24 sa.'e çıkartıldığında, bütün membranlar için temas açısı değerleri düşmüştür. Literatürde yapılan bir çalışmada, koagülasyon banyosu kompozisyonunun membran morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiş ve tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer bir şekilde temas açısı değerinin 90±2$^o$'den 136±2$^o$'e arttığı bildirilmiştir [224].

Tablo 4.32: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun temas açısı üzerinde etkisi.

| Membran Adı | Kuru Temas Açısı ($^o$) |
|---|---|
| L3 (3)- %15 PVDF-Su | 72.6±0.9 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-30 dk. | 82.4±1.3 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-60 dk. | 84.9±1.2 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-24 sa. | 69.4±0.8 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-Su | 77.7±1.5 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-30 dk. | 80.1±0.7 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-60 dk. | 81.8±1.2 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-24 sa. | 73.9±0.5 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-Su | 73.4±1.4 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-30 dk. | 75.5±1.1 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-60 dk. | 76.5±0.9 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-24 sa. | 69.9±0.7 |

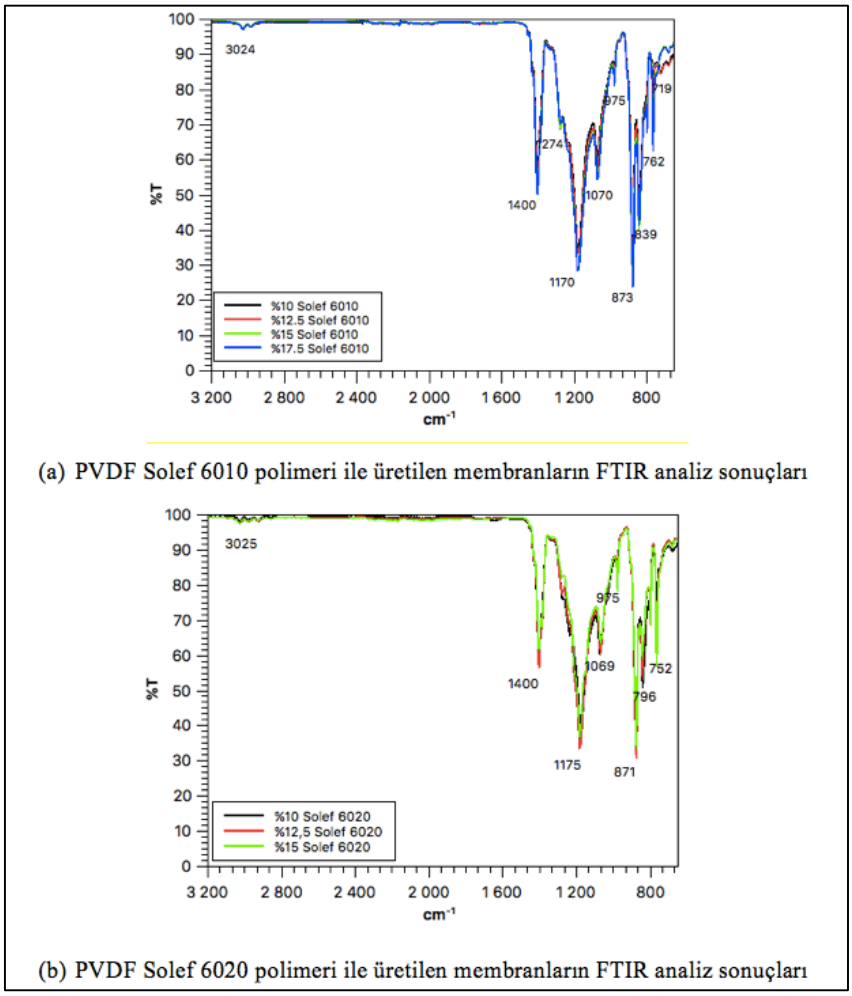
Faz inversiyon metodu ile membran üretiminde, farklı evaporasyon sürelerinin temas açısı üzerindeki etkisi Tablo 4.33'de verilmiştir. Bu deney setinde, koagülasyon banyosu olarak saf su kullanılmıştır. Koagülasyon banyosundan önce evaporasyon süresinin uzaltılması membran morfolojisini, membran gözenek boyutunu, gözenekliliği ve geçirimliliği az miktarda etkileyebilmektedir. Evaporasyon süresi arttıkça, deney esnasında laboratuvar ortamından su buharı absorblanabilmekte ve bu da polimer/hava arayüzeyindeki kompozisyonu etkileyebilmektedir. Dolayısıyla, faz ayrımı süresince sıvı-sıvı ayrım prosesi hızlanabilmektedir. Bu da membran morfolojisini etkileyebilmekte ve daha az yoğunluğa sahip membran oluşumuna neden olarak geçirimliliği bir miktar arttırabilmektedir. Yapılan bir çalışmada, faz inversiyon parametrelerinin PVDF membranlar üzerindeki etkisi incelenmiş ve evaporasyon süresi 30 s'den 90 s'ye çıkartıldığında temas açı değerlerinin 83.2±0.5$^o$'den 89.0±5.1$^o$'ye arttığı bildirilmiştir [225]. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde ise yine benzer şekilde evaporasyon süresi arttıkça temas açısı değerlerinin arttığı görülmüştür.

Tablo 4.33: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda evaporasyon süresinin temas açısı üzerinde etkisi.

| Membran Adı | Kuru Temas Açısı (°) |
|---|---|
| L5(3)- %15 PVDF+%2 LiCl-Su | 74.5±0.7 |
| L5(2)- %15 PVDF+% 2LiCl-30 s. | 77.4±1.6 |
| L5(2)- %15 PVDF+% 2LiCl-90 s. | 81.3±0.8 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-Su | 69.2±0.8 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-30 s. | 72.4±1.7 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-90 s. | 73.5±0.9 |

### 4.2.1.3. Üretilen Membranların FTIR Analizi

Farklı tipte PVDF polimeri ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak üretilen membranların FTIR analizleri Şekil 4.50'de verilmektedir. FTIR analizlerine bakıldığında, ticari PVDF membranlarının FTIR analizine benzer sonuçlar elde edilmiştir. 1400, 1274, 1170, 1070, 873, 839 ve 762 $cm^{-1}$ bantlarının ticari PVDF membranlar ile birebir uyuştuğu görülmüştür. Prince ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise kütlece %12 oranında PVDF polimeri kullanılarak nanofiber membranı üretilmiş ve FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmanın FTIR analizi incelendiğinde tez kapsamında üretilen PVDF membranlara benzer bir şekilde 840 $cm^{-1}$ absorpsiyon bandında $CF_2$ asimetrik streçlenme, 1404 $cm^{-1}$ absorpsiyon bandında $CH_2$ düzlem-içi bağı ve 3016 $cm^{-1}$ absorpsiyon bandında $CH_2$ simetrik streçlenme gözlenmiştir [226]. Kim ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise, ağırlıkça 20% oranında PVDF polimer kullanılarak nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiş ve yine tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer bir şekilde, 880 $cm^{-1}$ absorpsiyon bandında C-F streçlenme titreşiminden kaynaklı pik ve 1182 $cm^{-1}$ absorpsiyon bandında C-C bağından kaynaklı bir pik elde edilmiştir [166].



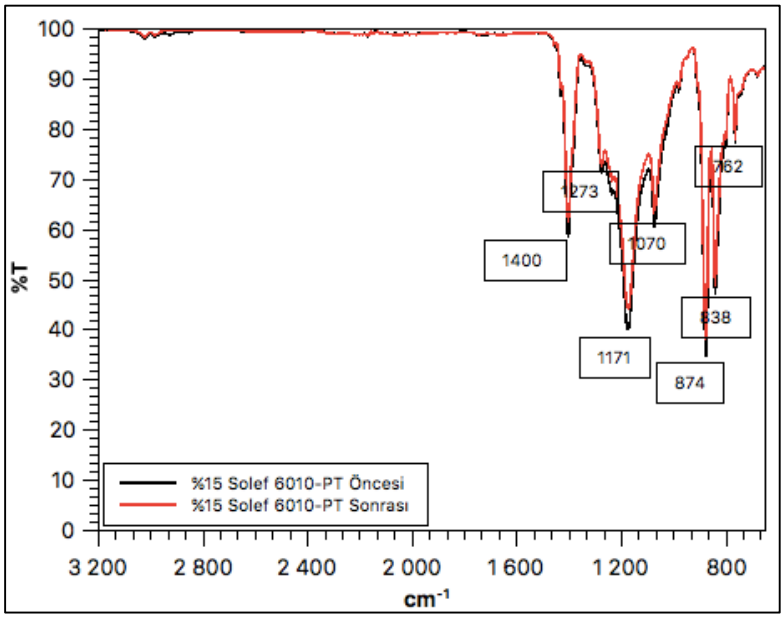

(a) PVDF Solef 6010 polimeri ile üretilen membranların FTIR analiz sonuçları




(b) PVDF Solef 6020 polimeri ile üretilen membranların FTIR analiz sonuçları

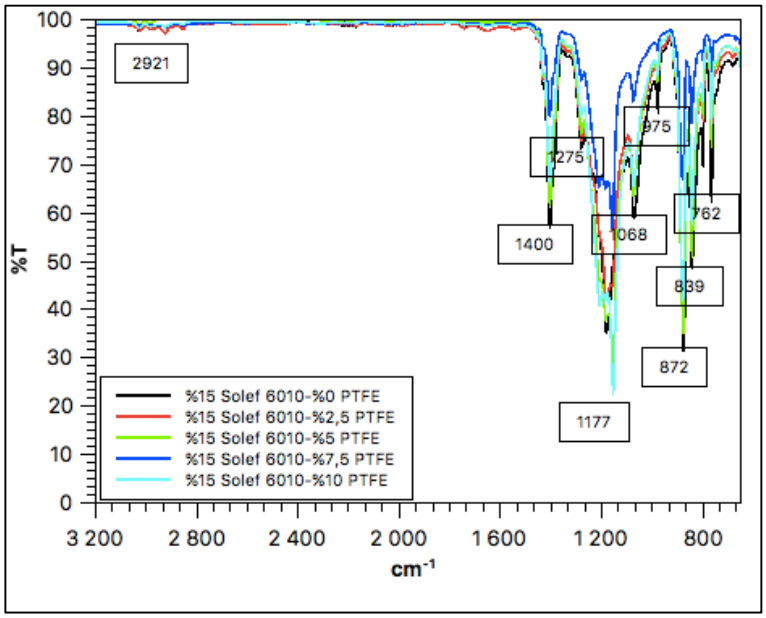
Şekil 4.50: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranların FTIR analiz sonuçları.

Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonu ile üretilen membranlarda ısıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen FTIR analiz sonuçları Şekil 4.51'de yer almaktadır. Isıl işlem uygulandıktan sonra, kullanılan polimerin kimyasal yapısında bir bozulma gerçekleşmediğinden dolayı membranların FTIR analizlerinde bir değişiklik gerçekleşmemiştir.



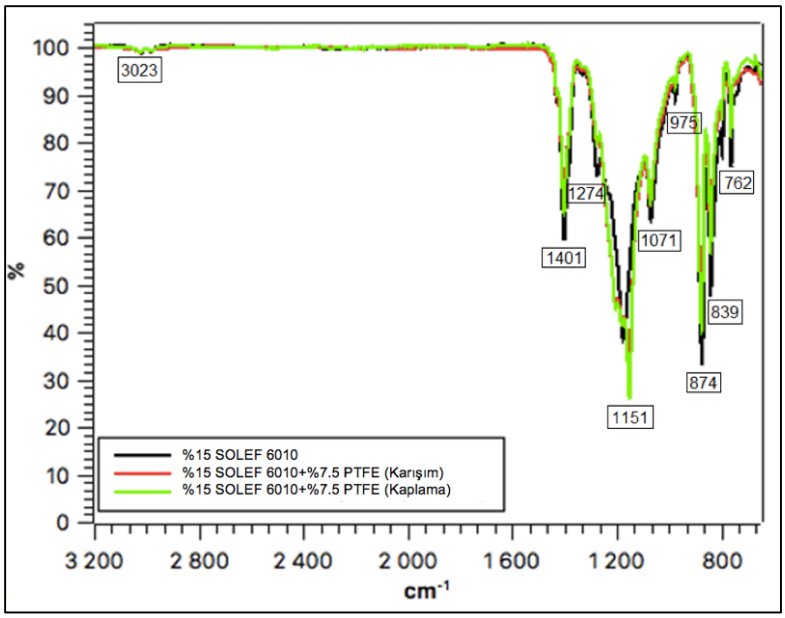

Şekil 4.51: Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonda üretilen membranlarda ısıl işleminin FTIR analiz sonuçlarına etkisi.

Optimum PVDF konsantrasyonuna ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda PTFE mikro tozunun ilave edilmesi ile üretilen ve sonrasında ısıl işlem uygulanan membranların FTIR analiz sonuçları Şekil 4.52'de yer almaktadır. PTFE eklenmesi ile yeni absorbsiyon bantı oluşmamıştır. Ticari PTFE membranların FTIR analizlerinde 1202 ve 1148 $cm^{-1}$ absorbsiyon bantları spesifik olarak görülmektedir fakat PVDF bantlarıyla çakışma sözkonusu olduğu için PTFE miktarı arttıkça bant genişliği arttığı için tam bir çıkarım yapılamamıştır.




Şekil 4.52: PTFE mikro tozu ilavesi ile üretilen membranların FTIR analiz sonuçları.

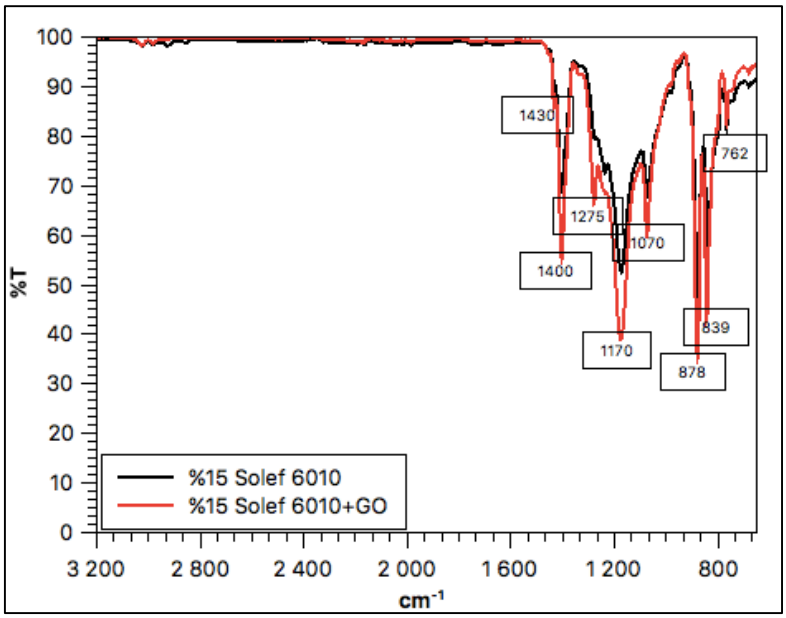
Optimum PVDF konsantrasyonuna %7.5 oranında PTFE ilave edilerek üretilen membrana ve %7.5 oranında PTFE çözeltisi ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.53'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır.




Şekil 4.53: PTFE mikro tozu ile kaplama yapılarak üretilen membranın FTIR analiz sonuçları.

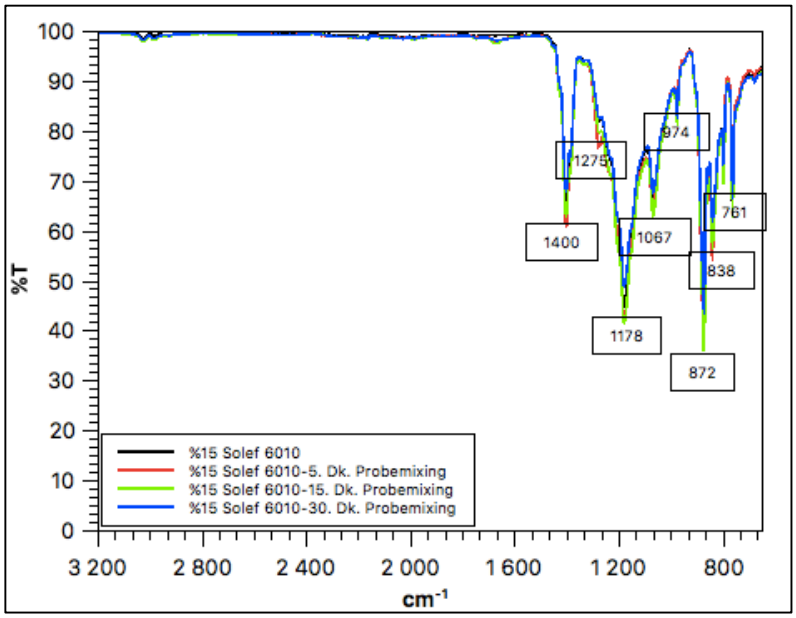
Optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013 oranında grafen oksit ilave edilerek

üretilen membranın FTIR analiz sonuçları Şekil 4.54'de verilmektedir. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Grafen oksit eklenmesi ile yeni bir bant oluşumu görülmemiştir. Woo ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ağırlıkça %18 PH oranında polimer çözeltisine, ağırlıkça %5 oranında grafen ilave edilmiş ve FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, grafen ilavesi ile üretilen nanofiber membranın, yalnızca PH ile üretilen nanofiber membrana benzer absorpsiyon bağlarına sahip olduğu görülmüştür [227]. Buna göre 839 $cm^{-1}$, 870 $cm^{-1}$, 1072 $cm^{-1}$, 1178 $cm^{-1}$, 1269 $cm^{-1}$ ve 1400 $cm^{-1}$ absorpsiyon bağlarında sırasıyla, $CH_2$ salıntısı ve $CF_2$ asitmetrik streçlenmesi (β fazı), $CH_2$ kırılması veya salıntısı (α fazı), C-C asimetrik streçlenmesi, C-C asimetrik streçlenmesi ve $CF_2$ simetrik streçlenmesi, CF düzlem dışı bozunumu (β fazı) ve CF streçlenme titreşimi veya $CH_2$ salınımı gözlenmiştir.



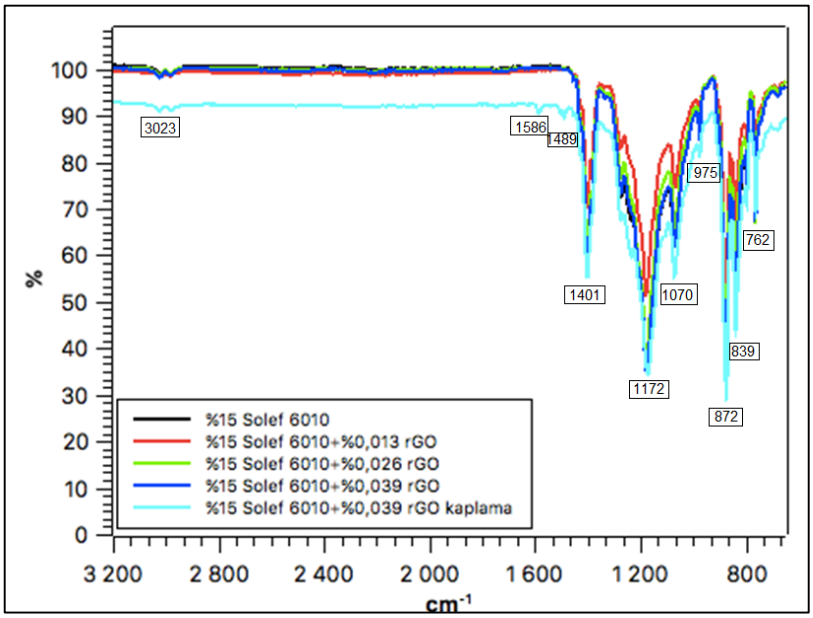

Şekil 4.54: Grafenoksit ilave edilerek üretilen membranın FTIR analiz sonuçları.

Optimum PVDF konsantrasyonu ile elektrospiningde üretilen membranlara probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen FTIR analiz sonuçları Şekil 4.55'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır.



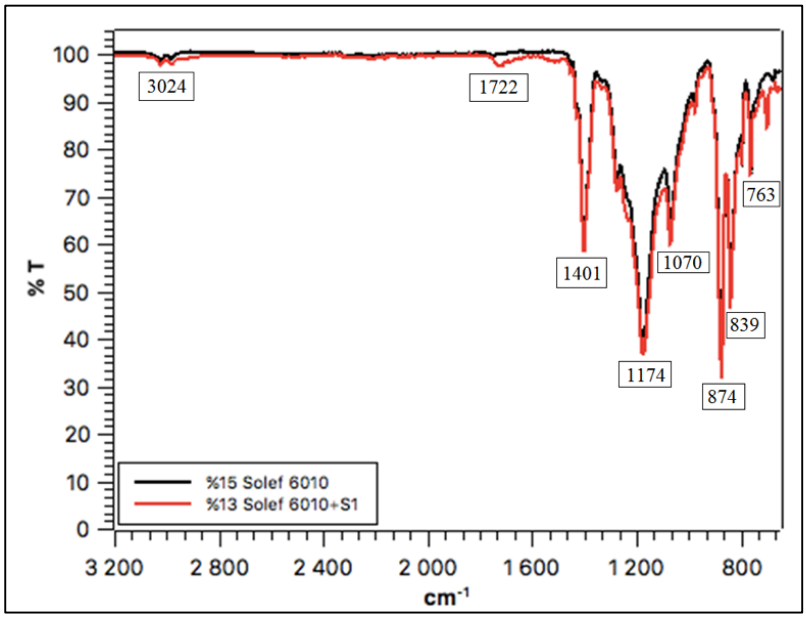

Şekil 4.55: Optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membranlara probe mixing işlemi uyguladıktan sonra elde edilen FTIR analiz sonuçları.

Optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013-%0.026 ve %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek üretilen membranlara ve %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş köpük grafen oksit çözeltisi ile kaplama yapılarak hazırlanan membrana ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.56'da yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Dastbaz ve arkadaşları ve Woo ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalara benzer şekilde, PVDF ve grafen oksitin benzer organik doğasından dolayı PVDF polimerine indirgenmiş grafen oksit ilavesi ile yeni bir bağ oluşumu tespit edilmemiş ve ilgili pikler, spektrumlarında birbirleri ile örtüşmüştür [227], [228].



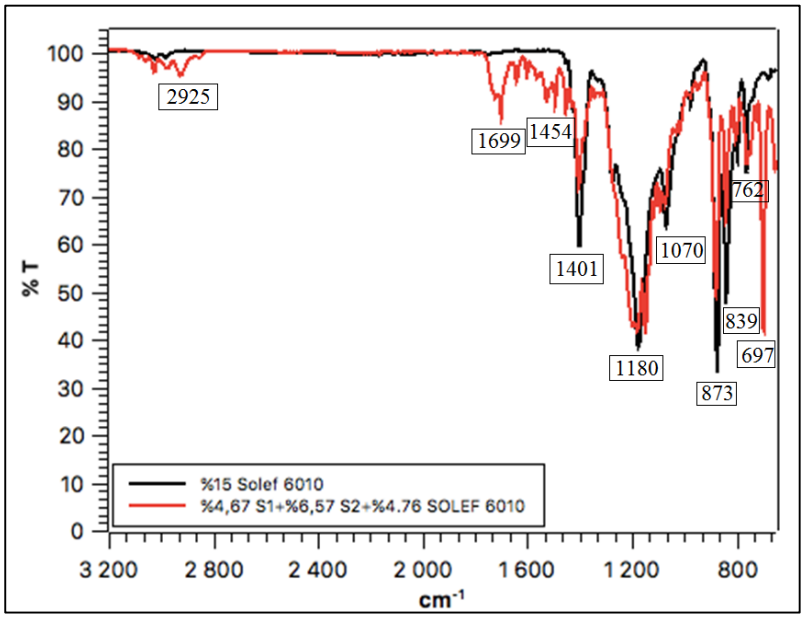

Şekil 4.56: İndirgenmiş köpük grafen oksit ilave edilerek üretilen membranlara ait FTIR analiz sonuçları.

Bire bir oranında THF/DMF çözeltisine %2 S1 ve %13 SOLEF 6010 polimeri ilave edilerek üretilen nanofiber membrana ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.57'de yer almaktadır. SOLEF 6010 polimer çözeltisine az bir oranda (%2) S1 polimeri ilave edildiğinden dolayı yeni bir absorpsiyon bandı oluşmamıştır. Fakat yine de 1722 $cm^{-1}$ absorpsiyon bandından PFA'da yer alan bazı açık furan halkalarından dolayı oluşan karbonilik yapıya bağlı bir pik oluşumu gözlenmiştir [229].



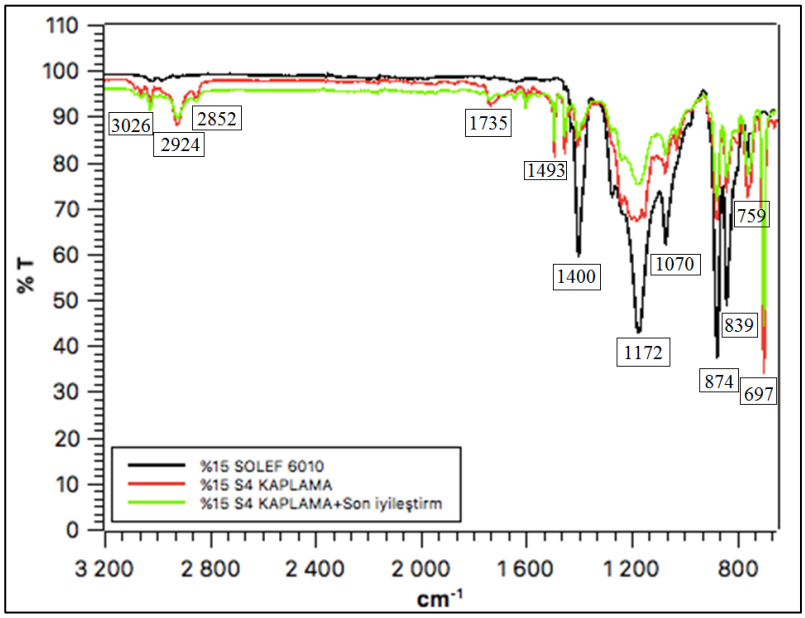

Şekil 4.57: %2 S1+%13 SOLEF 6010 membranına ait FTIR analiz sonuçları.

Bire bir oranında THF/DMF çözeltisine %4.67 S1, %6.57 S2 ve %4.76 SOLEF 6010 polimeri ilave edilerek üretilen nanofiber membrana ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.58'de yer almaktadır. Bu deney setinde, karışım halinde hazırlanan polimer çözeltisinde PVDF polimer içeriği azalmış ve PFA miktarı artmıştır. Bundan dolayı 1722 $cm^{-1}$ absorpsiyon bandı ve civarında PFA'da yer alan bazı açık furan halkalarından dolayı oluşan karbonilik yapıya bağlı pik oluşumunda bir artış gözlenmiştir. Bunun dışında, 1420 $cm^{-1}$'de alifatik segmentlere bağlı bir pik oluşumu meydana gelmiştir [229].



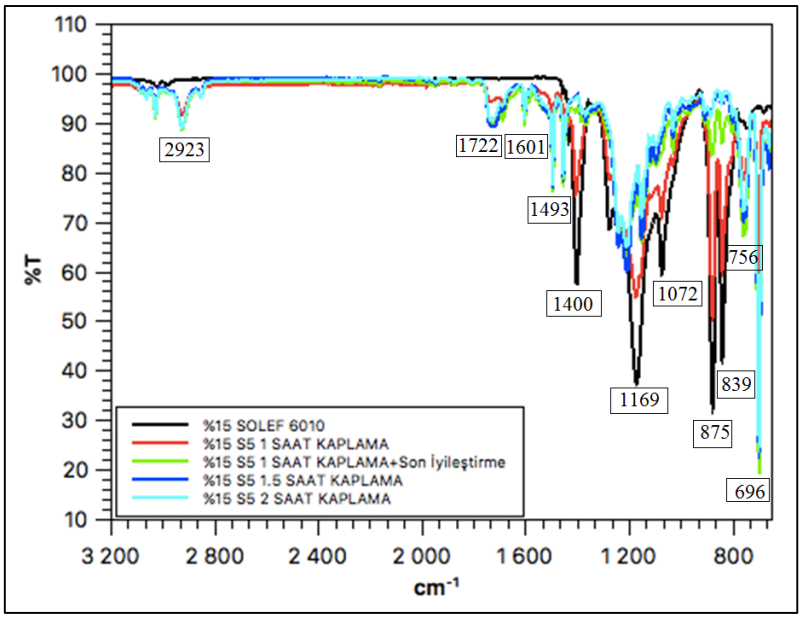

Şekil 4.58: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 membranına ait FTIR analiz sonuçları.

%15 S4 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.59'da yer almaktadır. Bu deney aşamasında, S4 polimeri PVDF polimeri ile karışım halinde hazırlanmadığından ve PVDF polimeri ile üretilen membran üzerine kaplama yapıldığından dolayı pik oluşumlarında daha fazla farklılık saptanmıştır.




Şekil 4.59: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait FTIR analiz sonuçları.

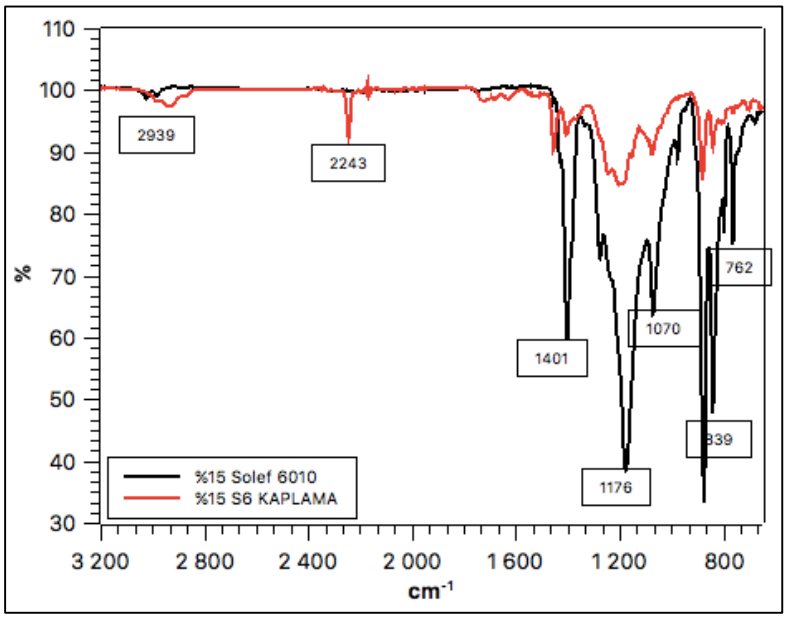
%15 S5 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.60'da yer almaktadır.




Şekil 4.60: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait FITR analiz sonuçları.

%15 S6 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.61'de yer almaktadır. S6 polimeri PAN içerdiğinden dolayı, PAN fiberleri CH2, C≡N, C=O, C−O ve C−H'ın varlığına bağlı olarak bazı pikler

vermektedir. 2939 $cm^{-1}$ bantı CH, CH2 ve CH3'deki C−H bantlarından kaynaklanmaktadır. 2243 cm-$^{1}$'de görülen diğer bir pik ise poliakrilo nitril zincirindeki nitril gruplarının varlığını gösteren C≡N bağlarını içermektedir [230].




Şekil 4.61: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait FTIR analiz sonuçları.

### 4.2.1.4. Üretilen Membranların Kalınlık Analizi

Farklı tip polimerler ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak üretilen membranların kalınlıkları Tablo 4.34'de verilmektedir. Membran kalınlığının özellikle süzüntü akısı üzerinde oldukça fazla bir etkisi bulunmakta ve kütle transfer direncinin tanımlanması açısından önemli bir rolü bulunmaktadır. Genellikle, daha kalın membranlarda kütle transfer direnci arttığından dolayı süzüntü akısı daha düşüktür. İnce membranlarda ise düşük kütle transfer direncinden ve buhar transfer yolunun daha kısa olmasından dolayı daha yüksek süzüntü akılarına ulaşılabilmekte ama bu sefer de termal direnç düşmekte ve arayüzey sıcaklık farkı daha az olmaktadır. Bundan dolayı, süzüntü akısı ve termal direnç parametreleri göz önünde bulundurularak uygun bir kalınlık seçimi yapılmalıdır [5]. Essalhi ve Khayet (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, %15-30 aralığında olmak üzere farklı konsantrasyonlarda PVDF kullanılarak nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. PVDF konsantrasyonu %15'den %30'a çıkartıldığında membran kalınlığının 69.3±5.8 µm'den 439.7±32.0 µm'ye arttığı gözlenmiştir [203]. Tez kapsamında, farklı PVDF

konsantrasyonlarında üretilen membranlara ait kalınlık analizi sonuçları incelendiğinde ise yine benzer şekilde çözelti içerisinde PVDF konsantrasyonu arttıkça fiber çapı arttığından dolayı membran kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Fiber çapı küçük olduğu zaman, elektrik yükleri metal kollektöre doğru yayılmaya daha yatkındır ve fiberler arasında itme azalarak daha az kalınlığa sahip daha sıkı bir nanofiber membran meydana gelmektedir. Daha kalın fiber çaplarında ise, elektrostatik yüklerinin varlığı fiberlerin birbirini itmesine neden olmakta ve bundan dolayı daha gevşek, kalın yapılı bir nanofiber membran oluşmaktadır .

Tablo 4.34: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranların kalınlıkları.

| **Polimer Adı** | SOLEF 6010 | | | | SOLEF 6020 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Konsantrasyon (w/w, %)** | 10 | 12.5 | 15 | 17.5 | 10 | 12.5 | 15 |
| **Kalınlık (µm)** | 125.8 ±2.5 | 129.1 ±7.5 | 167.8 ±6.6 | 220.8 ±10.5 | 125.2 ±5.6 | 147.4 ±9.1 | 164.2 ±8.6 |

Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonu ile üretilen membranlarda ısıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen membran kalınlıkları Tablo 4.35'de yer almaktadır. Isıl işlem uygulanan membranların kalınlıklarının bir miktar düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni, SEM görüntüsünden de görülebileceği üzere (Şekil 4.27-(b)) ısıl işlem uygulanan membranlarda nanofiberlerin sıkışması ile membran kalınlığının azalmasıdır. Woo ve arkadaşları %20 PH (w/v) polimeri kullanarak nanofiber membran üretimi gerçekleştirmiş ve sonrasında üretilen membranı 6.8 kg ağırlığında iki plaka levha arasına alarak 170 $^{o}$C'de 1.5 sa. Boyunca ısıl işlem uygulamıştır. Isıl işlem sonrasında membran kalınlığı 128.9±3.0 µm'den 96.9±3.1 µm'e azalmıştır [8]. Tez kapsamında ise ısıl işlem sonrasında membran kalınlığı 196.2±9.8 µm'den 188.4±6.2 µm'e düşerek söz konusu çalışmaya göre daha az bir azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni ise uygulanan ısıl işlem protokollerinin birbirinden farklı olmasıdır [8]. Bahsedilen çalışmada membran, ısıl işlem uygulaması süresince iki levha arasında daha yüksek sıcaklıkta sıkıştırılır iken, tez kapsamında daha düşük sıcaklıkta herhangi bir fiziksel prese maruz kalmadan ısıl işlem uygulanmıştır.

Tablo 4.35: Üretilen membranlarda ısıl işlemin membran kalınlığı üzerindeki etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010-Isıl İşlemsiz | %15 SOLEF 6010-Isıl İşlemli |
|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 196.2±9.8 | 188.4±6.2 |

Optimum PVDF konsantrasyonuna ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda PTFE mikro tozunun ilave edilmesi ile üretilen ve sonrasında ısıl işlem uygulanan membranların kalınlıkları Tablo 4.36'da yer almaktadır. Polimer çözeltisine PTFE mikro tozunun ilavesi ile membran kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, SEM görüntüsünden de görülebileceği üzere (Şekil 4.30) polimer çözeltisine PTFE mikro tozu eklendiğinde, PTFE'nin düşük çözünürlüğünden dolayı daha pürüzlü ve kalın fiberler elde edilmiştir. Ayrıca membran çözeltisinin viskozitesi artmış, bu nedenle daha kalın fiberler oluşarak membran kalınlığı artmıştır. Dong ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, PVDF polimerine farklı konsantrasyonlarda PTFE mikro tozları ilave edilmiş ve nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir [6]. %3, %6 ve %12 PTFE mikro tozu ilavesi ile üretilen nanofiber membranların kalığı sırasıyla 97, 92 ve 98 µm olarak ölçülmüş ve tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer şekilde konsantrasyonun artmasıyla membran kalınlığında lineer olmayan, dalgalı bir artış olduğu gözlenmiştir. Söz konusu çalışmada, yaklaşık belirli bi membran kalınlığı elde edildikten sonra elektrospinning işlemi durdurulmuştur. Tez kapsamında ise elektrospinning işlemine 2 saat boyunca devam edilmiş, bundan dolayı daha yüksek membran kalınlıkları elde edilmiştir.

Tablo 4.36: PTFE mikro tozu ilavesinin membran kalınlığı üzerinde etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010+%0 PTFE | %15 SOLEF 6010+%2.5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%10 PTFE |
|---|---|---|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 180.2±12.6 | 282.1±19.3 | 260.2±16.1 | 271.4±28.3 | 266.4±33.4 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 4'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana %7.5 oranında PTFE çözeltisi ile kaplama yapıldığında elde edilen kalınlık ölçümleri Tablo 4.37'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. %7.5 oranında PTFE mikro tozundan oluşan polimer çözeltisi ile membran yüzeyi kaplama yapıldığında membran kalınlığı 177.8 µm'den 201.3 µm'e artmıştır. %7.5 PTFE mikro tozu içerikli karışım

çözeltisi ile üretilen nanofiber membran kalınlığının, kaplama yapılarak üretilen membran kalınlığına göre daha fazla olmasının sebebi ise karışım çözeltisine PTFE mikro tozu ilavesi ile çözelti viskozitesinin 183 mPa.s'den (22.5 $^{o}$C) 283 mPa.s'e (23.6 $^{o}$C) artmasıdır. Bundan dolayı, fiber çapı daha da artmış ve kaplama yapılarak üretilen membrana göre daha kalın bir nanofiber membran elde edilmiştir.

Tablo 4.37: %7.5 PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait kalınlık ölçümleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE (Karışım çözelti) | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE (kaplama) |
|---|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 177.8±23.7 | 227.3±14.9 | 201.3±10.2 |

Optimum PVDF konsantrasyonuna sahip polimere göre ağırlıkça (w/w) %0.013 grafen oksit ilave edilerek üretilen membranın kalınlıkları Tablo 4.38'de verilmektedir. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. GO ilave edildiğinde daha ince ve uzamış fiberler elde edilmektedir (Şekil 4.34). Bundan dolayı membran kalınlığında bir miktar düşüş gözlenmiştir. Dastbaz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada da benzer bir sonuç elde edilmiştir. Buna göre, %12 PVDF-HFP polimer çözeltisine farklı konsantrasyonlarda GO ilave edildiğinde, çözeltis viskozitesinde bir düşüş meydana gelmiş ve buna bağlı olarak membran kalınlığı 153 µm'den 125 µm'ye düşmüştür [228].

Tablo 4.38: Grafenoksit ilavesinin kalınlığa etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.013 gr GO |
|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 189.2±23.1 | 175.3±23.9 |

Optimum PVDF konsantrasyonu ile elektrospinningde üretilen nanofiber membranlara probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen kalınlık ölçümleri Tablo 4.39'da yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Probe mixing yöntemi sırasında özellikle 15. ve 30 dk. gerçekleştirilen deneylerde, membran yüzeyi zarar gördüğünden dolayı membran kalınlığında bir düşüş meydana gelmiştir.

Tablo 4.39: Probe mixing işleminin kalınlığa etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+5 dk. Probe mixing | %15 SOLEF 6010+15 dk. Probe mixing | %15 SOLEF 6010+30 dk. Probe mixing |
|---|---|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 173.0±26.2 | 172.1±16.9 | 161.5±2.6 | 151.0±5.2 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 7'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013-%0.026 ve %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek üretilen membranlara ait kalınlık ölçümleri Tablo 4.40'da yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere, indirgenmiş grafen oksit ilavesi ile membrana ait nanofiber yoğunluğu artmış ama nanofiber kalınlığında herhangi bir artış gözlenmemiştir. Bundan dolayı membran kalınlığında çok önemsiz bir artış meydana gelmiştir.

Tablo 4.40: İndirgenmiş grafenoksit ilavesinin membran kalınlığına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.013 gr rGO | %15 SOLEF 6010+%0.026 gr rGO | %15 SOLEF 6010+%0.039 gr rGO |
|---|---|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 174.4±17.2 | 175.2±21.8 | 175.1±11.3 | 175.7±18.5 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 8'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana daha sonrasında %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş köpük grafen oksit çözeltisi ile kaplama yapılarak hazırlanan membrana ait kalınlık ölçümleri Tablo 4.41'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. rGO ile membrane yüzeyi kaplama yapıldığında membran kalınlığı 174.4 µm'den 178.9 µm'ye artmıştır. Kaplama yapılarak üretilen nanofiber membrana ait kalınlık, karışım çözeltisi kullanılarak üretilen nanofiber membran kalınlığından az bir miktar daha fazladır. Yukarıda da yer aldığı gibi, polimer çözeltisine rGO ilave edildiğinde, çözelti viskozitesi çok fazla değişmediğinden dolayı fiber yapısı ve dolayısıyla membran kalınlığı çok fazla değişmemiştir. Fakat ham PVDF ile üretilen membran üzerinde rGO çözeltisi ile kaplama yapıldığında ise mevcut membran yüzeyinde ayrı bir rGO tabakası oluşturulmuş ve bundan dolayı membran kalınlığı az da olsa bir miktar daha artış meydana gelmiştir.

Tablo 4.41: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait kalınlık ölçümleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.039 gr rGO (Karışım çözelti) | %15 SOLEF 6010+%0.039 gr rGO (kaplama) |
|---|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 174.4±17.2 | 175.7±18.5 | 178.9±25.1 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.1'de yer alan %2 S1 + %13 SOLEF 6010+THF/DMF(1/1) polimer çözeltisi ile üretilen membrana ait kalınlık ölçümleri Tablo 4.42'de yer almaktadır. %2 S1+%13 SOLEF 6010 polimer çözeltisi ile üretilen membrana ait SEM görüntüleri de incelendiğinde oluşan nanofiber kalınlığında ve membran morfolojisinde fark edilir bir değişlik gözlenmemiştir. Bundan dolayı membran kalınlığında herhangi bir artış meydana gelmemiştir.

Tablo 4.42: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait kalınlık ölçümleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %2 S1+%13 SOLEF 6010 |
|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 173.2±23.1 | 174.8±20.9 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.3'de yer alan %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 + THF/DMF (1/1) polimeri ile üretilen nanofiber membrana ait kalınlık ölçümleri Tablo 4.43'de yer almaktadır. S1, S2 ve SOLEF 6010 polimeri kullanılarak üretilen nanofiber membrana ait SEM görüntüsü incelendiğinde daha kalın fiber oluşumu meydana geldiği ve bundan dolayı membran kalınlığının 164.6 µm'den 186.7 µm'e arttığı görülmüştür.

Tablo 4.43: %4.67 S1+%6,57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait kalınlık ölçümleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 |
|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 164.6±17.2 | 186.7±27.9 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"- Adım 9.4'de yer alan %15 S4 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait kalınlık ölçümleri Tablo 4.44'de yer almaktadır. %15 S4 polimeri ile SOLEF 6010 nanofiber membranının üzerine kaplama yapıldığında membran kalınlığının 183.8 µm'den 212.7 µm'ye arttığı görülmektedir. Çift tabaka membrana daha sonrasında son iyileştirme uygulandığında

ise membran yüzeyinde kaplanann PFA&TMI kopolimeri ve stiren sıcaklıktan dolayı bir miktar eriyik hale geldiğinden dolayı membran kalınlığının 212.7 µm'den 190.4 µm'ye düştüğü görülmüştür.

Tablo 4.44: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait kalınlık ölçümleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S4 Kaplama | %15 S4 Kaplama+Son İyileştirme |
|---|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 183.8±3.2 | 212.7±14.8 | 190.4±10.2 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.5'de yer alan %15 S5 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait kalınlık ölçümleri Tablo 4.45'de yer almaktadır. %15 SOLEF 6010 ile üretilen membran üzerine S5 polimer çözeltisi ile 1 saat kaplama yapıldığında membran kalınlığı 182.6 µm'den 209.6 µm'e arttığı görülmüştür. Aynı membrana son iyileştirme işlemi uygulandığında ise membran yüzeyindeki florlu kopolimer bileşiğinin ve stirenin kısmen eriyik hale gelmesinden dolayı membran kalınlığı 184.4 µm'e düşmüştür. 1.5 saat ve 2 saat kaplama yapıldığında ise membran kalınlıkları sırasıyla 226.8 µm ve 237.3 µm'e artmıştır. Essalhi ve Khayet (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ağırlıkça %25 PVDF konsantrasyonuna sahip polimer çözeltisi kullanılarak 1 sa., 1.5 sa. ve 2. sa. olmak üzere farklı elektrospinning sürelerinde nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanofiberlere ait membran kalınlığı test edildiğinde, tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer şekilde membran kalınlıkları sırasıyla 144±7.3 µm, 219±20 µm ve 464±27. µm olarak tespit edilmiştir [78]. Söz konusu çalışmada, membran kalınlıklarının elektrospining sürelerine göre artış miktarının daha fazla olmasının en büyük sebebi kullanılan polimer çözeltisinin, tez kapsamında kullanılan S5 polimer çözeltisine göre daha viskoz olmasıdır.

Tablo 4.45: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait kalınlık ölçümleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S5 1 saat Kaplama | %15 S5 1 saat Kaplama+Son iyileştirme | %15 S5 1.5 saat Kaplama | %15 S5 2 saat Kaplama |
|---|---|---|---|---|---|
| **Kalınlık (µm)** | 182.6±4.4 | 209.6±3.1 | 184.4±6.8 | 226.8±2.3 | 237.3±4.5 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.6'da yer alan %15 S6 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait kalınlık ölçümleri Tablo

4.46'da yer almaktadır. S6 polimeri ile kaplama yapılan membrana ait SEM görüntüleri incelendiğinde membrane yüzeyinde bir tabakalaşma meydana gelmiş ve membran kalınlığı 178.3 μm'den 201.5 μm'e artmıştır.

Tablo 4.46: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait kalınlık ölçümleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S6 1.5 saat Kaplama |
|---|---|---|
| **Kalınlık (μm)** | 178.3±27.1 | 201.5±13.7 |

Ticari membranların ve farklı konsantrasyonlarda polimer çözeltileri kullanılarak faz inversiyon metodu ile üretilen membranların kalınlıkları Tablo 4.47'de verilmiştir. Yüksek PVDF konsantrasyonlarında membran kalınlığı artmaktadır [231]. %5 PVDF konsatrasyonu ile üretilen membranın kalınlığı %20 PVDF konsantrasyonu ile üretilen membran kalınlığı ile hemen hemen aynıdır. Bunun nedeni %5 polimer konsantrasyonu ile üretilen membranda oluşan makro boşluklar ve membran yüzeyinin üst kısmında oluşan membran büzüşmesidir.

Tablo 4.47: Faz inversiyon metodu üretilen membranlarda farklı polimer konsantrasyonlarının membran kalınlığı üzerinde etkisi.

| **Membran** | | **Kalınlık (μm)** |
|---|---|---|
| Ticari membranlar | PVDF 0.22 | 153.2 ± 2.9 |
| | PVDF 0.45 | 137.4 ± 2.5 |
| Polimer konsantrasyonun optimizasyonu | L1-%5 PVDF | 35.2 ± 3.8 |
| | L2-%10 PVDF | 22.0 ± 3.4 |
| | L3-%15 PVDF | 27.2 ± 1.1 |
| | L4-%20 PVDF | 35.4 ± 1.5 |

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda %15 PVDF içeren polimer çözeltisine farklı katkı maddeleri ilavesinin membran kalınlığı üzerindeki etkisi Tablo 4.48'de verilmiştir. Polimer çözeltisi viskozitesi arttığından dolayı, LiCl ilavesinde membran kalınlığı 51-60 μm, PEG ilavesinde 31-32 μm, PVP ilavesinde 49-55 μm ve $H_2O$ ilavesinde 31-32 μm aralığında artmıştır.

Tablo 4.48: Faz inversiyon metodu üretilen membranlarda katkı maddelerinin membran kalınlığı üzerinde etkisi.

| Membran | Kalınlık (μm) |
|---|---|
| L3 (1)-%15 PVDF | 25.0 ± 1.5 |
| L5-%15 PVDF+%2 LiCl | 51.4 ± 3.2 |
| L6-%15 PVDF+%4 LiCl | 60.2 ± 4.6 |
| L7-%15 PVDF+%2 PEG | 31.2 ± 5.9 |
| L8-%15 PVDF+%4 PEG | 32.4 ± 1.5 |
| L9-%15 PVDF+%2 PVP | 49.5 ± 3.6 |
| L10-%15 PVDF+%4 PVP | 55.2 ± 2.5 |
| L11-%15 PVDF+%1 $H_2O$ | 31.0 ± 3.1 |
| L12-%15 PVDF+%2 $H_2O$ | 32.0 ± 2.7 |

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun membran kalınlığı üzerindeki etkisi Tablo 4.49'da verilmiştir. Koagülasyon banyosu olarak saf su yerine %30 metanol çözeltisi kullanıldığında, daha düşük difüzyon hızı ve polimer ve çözücü olmayan bileşen arasında daha kuvvetli etkileşimden dolayı (mesela termodinamik faktörler) membran kalınlığı bir miktar artmıştır [220].

Tablo 4.49: Faz inversiyon metodu üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun membran kalınlığı üzerinde etkisi.

| Membran | Kalınlık (μm) |
|---|---|
| L3 (3)- %15 PVDF-Su | 26.7 ± 2.3 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-30 dk. | 31.5 ± 2.8 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-60 dk. | 29.7 ± 3.1 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-24 sa. | 27.8 ± 2.2 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-Su | 52.1 ± 1.9 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-30 dk. | 56.5 ± 2.4 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-60 dk. | 56.3 ± 3.2 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-24 sa. | 54.7 ± 2.9 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-Su | 56.4 ± 3.2 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-30 dk. | 60.1 ± 3.9 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-60 dk. | 60.6 ± 2.9 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-24 sa. | 58.2 ± 3.4 |

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosundan önce evaporasyon süresinin membran kalınlığı üzerindeki etkisi Tablo 4.50'de verilmiştir. Evaporasyon süresi arttığında, membran kalınlığının az bir miktar arttığı gözlenmiştir. Koagülasyon banyosu basamağından önce çözücünün evaporasyonu

membran yüzeyinde ince tabakanın kalınlığını etkileyebilmektedir. Evaporasyonun ilk aşamasında uçucu çözücünün dökme çözeltisinden ayrıldığı kuru faz ayrımı gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, uçucu çözücünün seçici kaybından dolayı membranda stabil olmayan bir üst ince tabaka bölgesi oluşmaktadır [232].

Tablo 4.50: Faz inversiyon metodu üretilen membranlarda evaporasyon süresinin membran kalınlığı üzerinde etkisi.

| **Membran** | **Kalınlık (μm)** |
|---|---|
| L5(3)-%15 PVDF+%2 LiCl-Su | 51.9 ± 2.2 |
| L5(3)-%15 PVDF+%2 LiCl-30 s. | 52.3 ± 1.7 |
| L5(3)-%15 PVDF+%2 LiCl-90 s. | 52.7 ± 3.1 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-Su | 56.7 ± 2.8 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-30 s. | 57.1 ± 2.1 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-90 s. | 57.3 ± 3.2 |

### 4.2.1.5. Üretilen Membranların Sıvı Giriş Basıncı Analizi

Farklı tip polimerler ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak üretilen membranların sıvı giriş basınçları Tablo 4.51'de verilmektedir. SGB değeri, malzemenin hidrofobik yapısından, gözenek boyutu ve şeklinden etkilenmektedir. Tablo 4.51 incelendiğinde polimer konsantrasyonu arttıkça membran kalınlığı arttığı ve temas açısı çok fazla değişmediğinden dolayı membran SGB değerlerinde genel olarak bir iyileşme gözlenmiştir. Gerçekleştirilen bir çalışmada, PVDF polimer konsantrasyonu %15'den %22.5'e çıkartıldığında SGB değeri 53.5 kPa'dan 67 kPa'a yükselmiş ve tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer bir şekilde SGB değerinde iyileşme görülmüştür [203]. Söz konusu çalışmada bunun nedeni olarak, fiberler arası boşluk boyutlarının düşmesi ve PVDF konsantrasyonun artmasıyla temas açı değerinin çok fazla değişmemesidir.

Tablo 4.51: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranların SGB değerleri.

| **Polimer Adı** | SOLEF 6010 | | | | SOLEF 6020 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Konsantrasyon (w/w %)** | 10 | 12.5 | 15 | 17.5 | 10 | 12.5 | 15 |
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 53 ±3.2 | 63 ±2.4 | 61.5 ±4.1 | 62.5 ±3.8 | 58.5 ±3.2 | 59.2 ±1.7 | 48 ±5.2 |

Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonu ile üretilen membranlarda ısıl işlem uygulandıktan sonra sıvı giriş basınç değerleri Tablo 4.52'de yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, ısıl işlem uygulanan membranlarda SGB değerinin 59 kPa'dan 63.5 kPa'a yükseldiği görülmüştür. SGB değerinin bir miktar artmasının sebebi membranın ısıl işlem sonucunda sıkışarak kalınlığının 196 µm'den 188 µm'ye düşmesi ve membran sıkıştığından dolayı daha sıkı ve daha uniform bir gözenek dağılımının oluşmasıdır. Bunun dışında, membran formunun ince fiberler ile daha gözenekli ve daha sıkı bir hale gelmesi su geçişine ilave bir direnç göstermekte ve bu da sıvı giriş basıncını geliştirmektedir. Bilindiği gibi SGB değeri, membran gözenek boyutundan, hidrofobisitesinden ve kalınlığından etkilenmektedir [8]. Liao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise elektrospinning yöntemi ile üretilen %5 (w/v) PVDF membrana ısıl işlem uygulandıktan sonra sıvı giriş basıncı 24 kPa'dan 35 kPa'a yükselmiştir. Bunun nedeni olarak membran gözenek boyutunun bir miktar düşmesi olarak gösterilmiştir [170].

Tablo 4.52: Optimum PVDF konsantrasyonunda ısıl işlemin SGB değerine etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 Isıl İşlemsiz | %15 SOLEF 6010 Isıl İşlemli |
|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 59±2.8 | 63.5±3.7 |

Optimum PVDF konsantrasyonuna ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda PTFE mikro tozunun ilave edilmesi ile üretilen ve sonrasında ısıl işlem uygulanan membranların SGB değerleri Tablo 4.53'de yer almaktadır. SGB değerleri incelendiğinde, PTFE mikro tozu ilave edildikçe kalınlık artar iken temas açısı da arttığından ve SGB değerinin bu parametrelerin birer fonksiyonu olmasından dolayı SGB değerinde yalnızca bir miktar artış gözlenmiştir.

Tablo 4.53: PTFE mikro tozu ilavesinin membran SGB değerine etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010+%0 PTFE | %15 SOLEF 6010+%2.5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%10 PTFE |
|---|---|---|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 67±1.1 | 65±4.2 | 72±2.9 | 80±5.7 | 86±3.2 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 4'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana %7.5 oranında PTFE çözeltisi ile kaplama yapıldığında elde edilen SGB değerleri Tablo 4.54'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. %7.5 PTFE mikro tozundan oluşan polimer çözeltisi ile membran yüzeyine kaplama yapıldığında temas açı değeri 114.1$^{o}$'den 125.4$^{o}$'ye arttığından dolayı sıvı giriş basıncında 68.4 kPa'dan 69.9 kPa'a artış gözlenmiştir.

Tablo 4.54: %7.5 PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait SGB değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE (Karışım çözelti) | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE (kaplama) |
|---|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 68.4 | 68.7±2.1 | 69.9±2.6 |

Optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013 (gr GO/gr polimer) grafen oksit ilave edilerek üretilen membranın SGB değerleri Tablo 4.55'de verilmektedir. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. SGB sonuçları incelendiğinde temas açısının 123$^{o}$'den 125$^{o}$'ye yükselmesinden ve membran kalınlığının 189 µm'den 175 µm'ye düşmesinden dolayı SGB değerinde çok az bir artış gözlenmiştir.

Tablo 4.55: Grafenoksit ilavesinin SGB değerine etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.013 gr GO |
|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 62.5±3.2 | 64±2.3 |

Optimum PVDF konsantrasyonu ile elektrospinningde üretilen membranlara probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen SGB değerleri Tablo 4.56'da almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Probe mixing işeminden sonra membran yüzeyleri bölgesel olarak zarar gördüğünden dolayı SGB değerlerinde azalma gözlenmiştir. Temas açısı sonuçları da incelendiğinde, memrban yüzeylerinin hidrofobik yapısının bozulduğu görülmekte, bu da SGB değerlerinin düşmesine neden olmaktadır.

Tablo 4.56: Probe mixing işleminin SGB değerine etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+5 dk. Probe mixing | %15 SOLEF 6010+15 dk. Probe mixing | %15 SOLEF 6010+30 dk. Probe mixing |
|---|---|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 58±3.5 | 48±1.9 | 44±4.2 | 41±2.8 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 7'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013-%0.026 ve %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek üretilen membranlara ait SGB değerleri Tablo 4.57'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. %0.039 oranında indirgenmiş grafen oksit ilavesi ile temas açısı değeri 118.2$^{o}$'den 124.5$^{o}$'ye arttığında sıvı giriş basıncı 68.6 kPa'dan 69.7 kPa'a artmıştır.

Tablo 4.57: Polimer çözeltisine indirgenmiş grafenoksit ilavesinin SGB değerine etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.013 rGO | %15 SOLEF 6010+%0.026 rGO | %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO |
|---|---|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 68.6±1.8 | 68.8±3.2 | 69.4±3.5 | 69.7±2.9 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 8'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana daha sonrasında %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş köpük grafen oksit çözeltisi ile kaplama yapılarak hazırlanan membrana ait SGB değerleri Tablo 4.58'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. %15 SOLEF 6010 ile üretilen membran üzerine %0.039 rGO ile kaplama yapıldığında temas açı değeri düştüğünden dolayı sıvı giriş basıncı da buna paralel olarak 69.7 kPa'dan 68.1 kPa'a düşmüştür.

Tablo 4.58: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait SGB değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO (Karışım çözelti) | %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO (kaplama) |
|---|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 68.6±2.7 | 69.7±3.6 | 68.1±3.2 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.1'de yer alan %2 S1 + %13

SOLEF 6010+THF/DMF(1/1) polimer çözeltisi ile üretilen membrana ait SGB değerleri Tablo 4.59'da yer almaktadır. %2 S1 polimeri ilavesi ile temas açı değerinde bir değişiklik gözlenmediğinden dolayı sıvı giriş basıncında da fark edilir bir değişiklik gözlenmemiştir.

Tablo 4.59: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait SGB değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %2 S1+%13 SOLEF 6010 |
|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 69.8±1.8 | 69.9±3.1 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.3'de yer alan %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 + THF/DMF (1/1) polimeri ile üretilen nanofiber membrana ait SGB değerleri Tablo 4.60'da yer almaktadır. S1 ve S2 polimerinin ilavesiyle temas açı değeri bir miktar arttığından dolayı sıvı giriş basıncı 69.8 kPa'dan 70.4 kPa'a yükselmiştir.

Tablo 4.60: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait SGB değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 |
|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 69.8±0.9 | 70.4±1.2 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.4'de yer alan %15 S4 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait SGB değerleri Tablo 4.61'de yer almaktadır. S4 polimer çözeltsi ile kaplama yapıldığında temas açı değeri 127.4$^{o}$'de 154.8$^{o}$'ye arttığından dolayı sıvı giriş basıncı 69.9 kPa'dan 77.6 kPa'a yükselmiş ve membranın ıslanabilirliği azalmıştır. Aynı membrana son iyileştirme işlemi uygulandığında ise temas açı değeri 119$^{o}$'ye düştüğünden dolayı sıvı giriş basıncı 68.8 kPa'a düşmüştür. Woo ve arkadaşları tarafından bildirildiği gibi, membran yüzey morfolojisinin daha yoğun olması, yani daha düşük gözenekliliğe sahip olması, suyun geçebilmesi için daha düşük yüzey alanına neden olmakta ve bu da SGB değerinin artmasına neden olmaktadır [8]. Tez kapsamında, kaplama yapılarak üretilen membranlara ait SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere membran yüzey gözenekliliği azalmakta ve daha yoğun bir yüzey morfolojisi oluşmaktadır. Bundan dolayı, kaplama yapıldığında SGB değerinin arttığı düşünülmektedir.

Tablo 4.61: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SGB değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S4 Kaplama | %15 S4 Kaplama+Son İyileştirme |
|---|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 69.9±3.3 | 77.6±4.2 | 68.8±3.1 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.5'de yer alan %15 S5 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait SGB değerleri Tablo 4.62'de yer almaktadır. S5 polimeri ile kaplama yapıldığında, temas açısı değerlerinde artış gözlendiğinden dolayı sıvı giriş basınç değerlerinde de bir artma söz konusu olmuştur. Fakat 1 saat kaplama yapılan membrana son iyileştirme işlemi uygulandığında temas açı değeri azaldığından dolayı sıvı giriş basınç değeri de 69.7 kPa'dan 67.6 kPa'a düşmüştür.

Tablo 4.62: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SGB değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S5 1 saat Kaplama | %15 S5 1 saat Kaplama+Son iyileştirme | %15 S5 1.5 saat Kaplama | %15 S5 2 saat Kaplama |
|---|---|---|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 68.5 ±2.6 | 69.7 ±2.2 | 67.6 ±2.5 | 71.5 ±1.7 | 74.7 ±3.1 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.6'da yer alan %15 S6 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait SGB değerleri Tablo 4.63'de yer almaktadır. S6 polimeri daha yüksek yüzey enerjisine sahip olduğundan dolayı membran yüzeyine kaplamaya yapıldığında temas açı değeri düşmüş ve bundan dolayı sıvı giriş basıncı 68.5 kPa'dan 67.9 kPa'a azalmıştır.

Tablo 4.63: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait SGB değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S6 1.5 saat Kaplama |
|---|---|---|
| **Sıvı Giriş Basıncı (kPa)** | 68.5 ±3.5 | 67.9 ±5.3 |

Ticari membranların ve farklı konsantrasyonlarda polimer çözeltileri kullanılarak faz inversiyon metodu ile üretilen membranların sıvı giriş basınç değerleri Tablo 4.64'de verilmiştir. Laplace eşitliğine göre SGB değeri teması açısı değeri ile doğru orantılıdır. Buna göre en yüksek SGB değerine, 370 ± 0.26 kPa ile en yüksek temas açısı değerine sahip L4-%20 PVDF membranında ulaşılmıştır. L1-%15 PVDF

membranı da yüksek temas açısı değerine sahip olmasına rağmen, yüksek makro boşluklarından dolayı SGB değeri ölçülememiştir.

Tablo 4.64: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda farklı polimer konsantrasyonlarının SGB değeri üzerinde etkisi.

| **Membran** | | **SGB (kPa)** |
|---|---|---|
| Ticari membranlar | PVDF 0.22 | 303 ± 0.2 |
| | PVDF 0.45 | 108 ± 0.1 |
| Polimer konsantrasyonun optimizasyonu | L1-%5 PVDF | - |
| | L2-%10 PVDF | 27 ± 0.05 |
| | L3-%15 PVDF | 197 ± 0.1 |
| | L4-%20 PVDF | 370 ± 0.26 |

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda %15 PVDF içeren polimer çözeltisine farklı katkı maddeleri ilavesinin SGB değeri üzerindeki etkisi Tablo 4.65'de verilmiştir. En yüksek SGB değerine, gözeneksiz yüzey yapısından dolayı katkı maddesiz L3(1)-15% PVDF membranında ulaşılmıştır. Katkı maddeleri polimer çözeltilerine karıştırıldığı zaman, gözenek boyutları arttığından dolayı SGB değerleri az bir miktar düşmüştür. PEG ilaveli membranlar daha düşük temas açısı değerlerine sahip olduğundan dolayı SGB değerlerinde daha fazla düşüş gözlenmiştir.

Tablo 4.65: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda katkı maddelerinin SGB değeri üzerinde etkisi.

| **Membran** | **SGB (kPa)** |
|---|---|
| L3 (1)-%15 PVDF | 200 ± 0.1 |
| L5-%15 PVDF+%2 LiCl | 190 ± 0.1 |
| L6-%15 PVDF+%4 LiCl | 183 ± 0.05 |
| L7-%15 PVDF+%2 PEG | 167 ± 0.05 |
| L8-%15 PVDF+%4 PEG | 153 ± 0.2 |
| L9-%15 PVDF+%2 PVP | 178 ± 0.1 |
| L10-%15 PVDF+%4 PVP | 172± 0.05 |
| L11-%15 PVDF+%1 $H_2O$ | 195 ± 0.1 |
| L12-%15 PVDF+%2 $H_2O$ | 192 ± 0.1 |

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun SGB değeri üzerindeki etkisi Tablo 4.66'da verilmiştir. Koagülasyon banyosu olarak saf su yerine %30 metanol çözeltisi kullanıldığında, SGB değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Koagülasyon banyosu değiştirildiğinde,

membranın bazı kısımlarının renginin beyazdan koyu sarı rengine döndüğü gözlenmiş ve SGB değeri düşmesinin, membran yüzeyinde oluşan deformasyondan kaynaklandığı düşünülmüştür.

Tablo 4.66: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun membran kalınlığı üzerinde etkisi.

| Membran | SGB (bar) |
|---|---|
| L3 (3)- %15 PVDF-Su | 195 ± 0.2 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-30 dk. | 138 ± 0.15 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-60 dk. | 125 ± 0.25 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-24 sa. | 103 ± 0.10 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-Su | 190 ± 0.20 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-30 dk. | 144 ± 0.25 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-60 dk. | 135 ± 0.15 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-24 sa. | 122 ± 0.10 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-Su | 170 ± 0.15 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-30 dk. | 132 ± 0.10 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-60 dk. | 123 ± 0.20 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-24 sa. | 114 ± 0.25 |

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosundan önce evaporasyon süresinin SGB değeri üzerindeki etkisi Tablo 4.67'de verilmiştir. Görüldüğü üzere, evaporasyon süresi arttıkça bütün membranlarda temas açısı değeri de az bir miktar arttığından dolayı SGB değerinin iyileştiği gözlenmiştir.

Tablo 4.67: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda evaporasyon süresinin SGB değeri üzerinde etkisi.

| Membran | SGB (bar) |
|---|---|
| L5(3)-%15 PVDF+%2 LiCl-Su | 191 ± 0.10 |
| L5(3)-%15 PVDF+%2 LiCl-30 s. | 193 ± 0.10 |
| L5(3)-%15 PVDF+%2 LiCl-90 s. | 194 ± 0.15 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-Su | 171 ± 0.25 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-30 s. | 172 ± 0.15 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-90 s. | 175 ± 0.20 |

### 4.2.1.6. Üretilen Membranların DMA Analizi

Farklı tip polimerler ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak üretilen membranların DMA analiz sonuçları Tablo 4.68'de verilmektedir. Young modülü

değerleri Solef 6010 polimeri için polimer konsantrasyonu artttıkça artmıştır SOLEF 6020 polimeri için ise konsantrasyon arttıkça azalmıştır. Elektrospun membranları için polimerin yarattığı mekanik dayanım polimerin molekül ağırlığına göre değişim gösterebilmektedir. Beklenen durum polimer konsantrasyonu arttıkça mekanik dayanımın artmasıdır. Bu orantılı artış polimerin iyi spin edildiğinin de bir göstergesidir. Bu nedenle deneylere SOLEF 6010 polmeri ile devam edilmiştir. Essalhi ve Khayet (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada farklı PVDF konsantrasyonlarında DMAC/Aseton (5:1) çözücüleri kullanılarak polimer çözeltileri hazırlanmış ve nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada, PVDF polimer konsantrasyonu %17.5'dan %25'e yükseldiğinde nanofiber membranlara ait Young modülünün, 9.8±0.7 MPa'dan 17.9±0.4 MPa'a yükseldiği bildirilmiş ve tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer şekilde membranların mekanik dayanımlarında bir iyileşme meydana gelmiştir [203].

Tablo 4.68: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranların DMA analiz sonuçları.

| **Polimer Adı** | SOLEF 6010 | | | | SOLEF 6020 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Konsantrasyon (w/w %)** | 10 | 12.5 | 15 | 17.5 | 10 | 12.5 | 15 |
| **Young Modülü, MPa** | 6.20± 2.3 | 15.11 ± 9.2 | 44.59 ± 2.2 | 55.75 ± 8.7 | 341.69 ± 64.3 | 180.47 ± 45.7 | 189.0 ± 75.9 |
| **Elongation, %** | 21.70 ± 1.1 | 49.68 ± 1.5 | 27.67 ± 4.3 | 54.89 ± 3.7 | 17.98 ± 8.4 | 144.92 ± 61.9 | 7.54 ± 3.2 |
| **Tensile Strength, $N/mm^2$** | 0.039 ± 0.002 | 0.037 ± 0.004 | 0.050 ± 0.002 | 0.037 ± 0.009 | 0.023 ± 0.006 | 0.039 ± 0.003 | 0.030 ± 0.004 |

Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonu ile üretilen membranlarda ısıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen DMA analiz sonuçları Tablo 4.69'da yer almaktadır. Tablo 4.69 incelendiğinde ısıl işlem uygulaması ile Young modülünün 20.9 MPa'dan 36.5 MPa'a çıktığı ve membranın daha sıkı hale gelmesine neden olan ısıl arıtma ile membranın mekanik dayanımının arttığı görülmektedir. Aynı zamanda, ısıl arıtma ile fiberler birbirine daha bağlı hale geldiğinden dolayı nanofiber membranların mekanik dayanımı artmakta ve MD uygulamaları için daha uygun hale gelmektedir [8]. Kim ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, w/v %20 PVDF polimer çözeltisi ile nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiş ve sonrasında 100 $^{o}$C ve 150 $^{o}$C'de ısıl işlem uygulanmıştır [166]. Isıl işlem uygulaması sonucunda, tez kapsamında elde

edilen değerlere benzer şekilde membranlara ait Young modülü 10.9±0.3 MPa'dan sırasıyla 13.8±2.3 MPa ve 14.1±2.8 MPa'a yükselmiştir.

Tablo 4.69: Optimum PVDF konsantrasyonunda ısıl işlemin DMA sonuçlarına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010-Isıl İşlemsiz | %15 SOLEF 6010-Isıl İşlemli |
|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 20.9± 3.5 | 36.5± 5.1 |
| **Elongation, %** | 28.33± 4.8 | 25.17± 5.2 |
| **Tensile Strength, N/mm$^2$** | 0.025± 0.006 | 0.029± 0.007 |

Optimum PVDF konsantrasyonuna ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda PTFE mikro tozunun ilave edilmesi ile üretilen ve sonrasında da ısıl işlem uygulanan membranların DMA analiz sonuçları Tablo 4.70'de yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde PTFE mikro toz konsantrasyonu arttıkça membran elastikiyetinin arttığı gözlenmiştir. Teoh ve Chung (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada PVDF-PTFE içerikli içi boşluklu elyaf membran üretilmiştir. Buna göre, tanecik yapılı makro boşluklu fiberlerden dolayı membran üzerinde düzensiz makro boşluklar oluşmuş ve bundan dolayı Young modülünün düştüğü belirtilmiştir [233].

Tablo 4.70: PTFE mikro tozu ilavesinin DMA analiz sonuçlarına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010+%0 PTFE | %15 SOLEF 6010+%2.5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%10 PTFE |
|---|---|---|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 52.8± 4.2 | 13.87± 2.7 | 19.21±5.3 | 8.88± 4.5 | 7.47± 3.8 |
| **Elongation, %** | 15.58± 3.1 | 31.46± 3.7 | 53.77±2.5 | 125.65±5.1 | 137.01±2.7 |
| **Tensile Strength, N/mm$^2$** | 0.024± 0.002 | 0.093± 0.008 | 0.026± 0.005 | 0.043± 0.003 | 0.015± 0.007 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 4'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana %7.5 oranında PTFE çözeltisi ile kaplama yapıldığında elde edilen DMA analiz sonuçları Tablo 4.71'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır.

Tablo 4.71: PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait DMA analiz sonuçları.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE (Karışım çözelti) | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE (kaplama) |
|---|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 52.91± 3.1 | 9.27± 2.7 | 13.67± 5.6 |

Optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013 grafen oksit (gr GO/gr polimer) ilave edilerek üretilen membranın DMA analiz sonuçları Tablo 4.72'de verilmektedir. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır.

Tablo 4.72: Grafenoksit ilavesinin DMA analiz sonuçlarına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.013 gr GO |
|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 214.3± 5.3 | 42.55± 2.7 |
| **Elongation, %** | 2.59± 2.6 | 29.36± 3.1 |
| **Tensile Strength, N/mm$^2$** | 0.027± 0.003 | 0.298± 0.015 |

Optimum PVDF konsantrasyonu ile elektrospinningde üretilen membranlara probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen DMA analiz sonuçları Tablo 4.73'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır.

Tablo 4.73: Probe mixing işleminin DMA analiz sonuçlarına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+5 dk. Probe mixing | %15 SOLEF 6010+15 dk. Probe mixing | %15 SOLEF 6010+30 dk. Probe mixing |
|---|---|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 40.45± 5.3 | 23.13± 5.1 | 57.11± 3.7 | 106.38± 4.8 |
| **Elongation, %** | 33.95± 1.6 | 18.54± 3.7 | 3.77± 2.9 | 1.59± 5.2 |
| **Tensile Strength, N/mm$^2$** | 0.109± 0.025 | 0.064± 0.009 | 0.022± 0.005 | 0.016± 0.002 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 7'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013-%0.026 ve %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek üretilen membranlara ait DMA analiz sonuçları Tablo 4.74'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. rGO ilavesi arttıkça membranın fiber yoğunluğu arttığından dolayı mekanik dayanımında bir artış meydana gelmiştir. Lu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da her nekadar membran üretim tekniği tekniği ve membran tipi farklı olsa

da PVDF polimer çözeltisi içerisine farklı oranlarda grafen oksit ilave edilmiş ve membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen membranlara ait mekanik dayanım analizleri incelendiğinde Young modülünün farklı oranlarda grafen oksit ilavesiyle 20.01 Mpa'dan 83.3 Mpa'a arttığı görülmüştür. Bu değerdeki artış grafen oksit bazlı materyallerin üstün mekanik dayanımına bağlanmıştır [234].

Tablo 4.74: İndirgenmiş grafenoksit ilavesinin DMA analiz sonuçlarına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.013 rGO | %15 SOLEF 6010+%0.026 rGO | %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO |
|---|---|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 59.22± 4.5 | 73.8± 4.2 | 92.7± 2.6 | 143.18± 5.2 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 7'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana daha sonrasında %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş köpük grafen oksit çözeltisi ile kaplama yapılarak hazırlanan membrana ait DMA analiz sonuçları Tablo 4.75'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Kaplama yapılan membranda Young modülünün azaldığı görülmüştür.

Tablo 4.75: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait DMA analiz sonuçları.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.039 gr rGO (Karışım çözelti) | %15 SOLEF 6010+%0.039 gr rGO (kaplama) |
|---|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 59.22± 2.1 | 143.18± 3.7 | 57.43± 2.9 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.1'de yer alan %2 S1 + %13 SOLEF 6010+THF/DMF(1/1) polimer çözeltisi ile üretilen membrana ait DMA analiz sonuçları Tablo 4.76'da yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde membran yapısı çok değişmediğinden dolayı, young modülünde çok fazla bir değişim gözlenmemiştir.

Tablo 4.76: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait DMA analiz sonuçları.

| Membran Adı | %15 SOLEF 6010 | %2 S1+%13 SOLEF 6010 |
|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 42.67± 3.1 | 43.73± 2.7 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.3'de yer alan %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 + THF/DMF (1/1) polimeri ile üretilen nanofiber membrana ait DMA analiz sonuçları Tablo 4.77'de yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde membran yapısında çok az boncuksu yapılar oluştuğundan dolayı young modülü az bir miktar düşmüştür.

Tablo 4.77: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membrana ait DMA analiz sonuçları.

| Membran Adı | %15 SOLEF 6010 | %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 |
|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 37.84± 4.5 | 35.69± 3.5 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.4'de yer alan %15 S4 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait DMA analiz sonuçları Tablo 4.78'de yer almaktadır. S4 polimeri ile kaplama yapılan membranlarda, mekanik dayanımında bir miktar düşüş görülmüş ve ısıl işlem uygulandığında, kaplanan polimer bir miktar eriyik hale geldiği için membranın mekanik dayanımında artış görülmüştür.

Tablo 4.78: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait DMA analiz sonuçları.

| Membran Adı | %15 SOLEF 6010 | %15 S4 Kaplama | %15 S4 Kaplama+Son İyileştirme |
|---|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 43.76± 4.2 | 32.39± 5.4 | 38.76± 2.9 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.5'de yer alan %15 S5 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait DMA analiz sonuçları Tablo 4.79'da yer almaktadır. S5 polimeri ile kaplama yapılan membranlarda, kaplama süresi arttıkça membranların Young modülü sırasıyla 26.60 MPa, 18.92 MPa ve 16.78 MPa'a düşmüştür. 1 saatlik kaplamada 100 $^{o}$C fırında 1 saat son iyileştirme yapıldığında ise Young modülü 27.69 MPa'dan 31.17 MPa'a yükselmiştir.

Tablo 4.79: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait DMA analiz sonuçları.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S5 1 saat Kaplama | %15 S5 1 saat Kaplama+Son iyileştirme | %15 S5 1.5 saat Kaplama | %15 S5 2 saat Kaplama |
|---|---|---|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 49.77± 2.8 | 27.69± 3.2 | 31.17± 1.9 | 18.92± 4.3 | 16.78± 2.7 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.6'da yer alan %15 S6 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait DMA analiz sonuçları Tablo 4.80'de yer almaktadır.

Tablo 4.80: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait DMA analiz sonuçları.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S6 1.5 saat Kaplama |
|---|---|---|
| **Young Modülü, MPa** | 35.11± 2.9 | 31.78± 4.8 |

Mekanik dayanım analizlerinden elde edilen young modülü değerleri membranların mekanik dayanımlarının yorumlanması açısından önemlidir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde Kim ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada PVDF polimeri kullanılarak üretilen membranda 13.8 MPa değerinde Young modülü, Essalhi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada PVDF polimeri kullanılarak üretilen membranlarda 23.9-74.7 MPa arası Young modülü değerlerine ve yine aynı kişiler tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada 9.8-26.7 MPa arası Young modülü değerlerine ulaşılmıştır [78], [166], [203]. Tez kapsamında üretilen %15 SOLEF 6010 PVDF membranların ise ortalama Young modülü değerleri 45.3 MPa civarındadır. Söz konusu farklılıklar, kullanılan PVDF'in molekül ağırlığı gibi kimyasal farklılıklardan, çözelti konsantrasyonundan ve içeriğinden, elektrospinning deneyleri esnasında ortam ve çalışma şartlarından ve son iyileştirme yöntemlerinden kaynaklanabilmektedir. Üretilen membranlar literatür ile karşılaştırıldığında membranlara ait mekanik dayanım değerlerinin yeterli olduğu görülmektedir.

## 4.2.1.7. Üretilen Membranların Gözenek Boyutu Analizi

Üretilen membranlar ile gözenek boyutu analizi gerçekleştirildiğinde hemen hemen bütün üretilen membranların ortalama gözenek boyutlarının 0.4 μm aralığında olduğu görülmüştür. Gözenek boyutu analizine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir. Farklı tip polimerler ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak üretilen membranların gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.81'de verilmektedir. Essalhi ve Khayet (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, tez kapsamında yürütüen çalışmalara benzer şekilde PVDF elektrospun membran üretimi gerçekleştirilmiş ve 2 saatlik elektrospinning işlemi sonrasında elde edilen membranda ortalama gözenek boyutu 0.464 μm olarak bulunmuştur [78].

Tablo 4.81: Farklı polimerler ile farklı konsantrasyonlarda üretilen membranların gözenek boyutu analiz sonuçları.

| **Polimer Adı** | SOLEF 6010 | | | | SOLEF 6020 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Konsantrasyon (%)** | 10 | 12.5 | 15 | 17.5 | 10 | 12.5 | 15 |
| **Ortalama Gözenek Boyutu (μm)** | 0.417 | 0.418 | 0.414 | 0.417 | 0.423 | 0.403 | 0.406 |

Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonu ile üretilen membranlarda ısıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.82'de yer almaktadır. Tablo 4.82'den de görüldüğü üzere, ısıl işlem uygulaması ile fiber çapları inceldiğinden dolayı ortalama gözenek çapının bir miktar düştüğü görülmüştür [8].

Tablo 4.82: Optimum PVDF tipi ve konsantrasyonunda ısıl işlemin gözenek boyutu analiz sonuçlarına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010-Isıl İşlemsiz | %15 SOLEF 6010-Isıl İşlemli |
|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (μm)** | 0.404 | 0.395 |

Optimum PVDF konsantrasyonuna ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda PTFE mikro tozunun ilave edilmesi ile üretilen ve sonrasında da ısıl işlem uygulanan membranların gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.83'de yer almaktadır. PTFE mikro tozu ilavesi ile polimer çözeltisinin viskozitesi artmış ve bu da daha kalın fiber oluşumuna sebep olmuş ve dolayısıyla gözenek çapında bir miktar artış gözlenmiştir [6].

Tablo 4.83: PTFE mikro tozu ilavesinin gözenek boyutu analiz sonuçlarına etkisi.

| Membran Adı | %15 SOLEF 6010+%0 PTFE | %15 SOLEF 6010+%2.5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE | %15 SOLEF 6010+%10 PTFE |
|---|---|---|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.398 | 0.400 | 0.401 | 0.400 | 0.408 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 4'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana %7.5 oranında PTFE çözeltisi ile kaplama yapıldığında elde edilen gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.84'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır.

Tablo 4.84: %7.5 PTFE ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait ortalama gözenek boyutu değerleri.

| Membran Adı | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE (Karışım çözelti) | %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE (Kaplama) |
|---|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.403 | 0.400 | 0.397 |

Optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013 grafen oksit (gr GO/gr polimer) ilave edilerek üretilen membranın gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.85'de verilmektedir. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Ahmadi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada da PVDF polimer çözeltisine farklı oranlarda GO ilavesi gerçekleştirilmiş ve GO ilavesinin gözenek boyutu üzerinde çok fazla etkisi olmadığı gözlenmiştir [211].

Tablo 4.85: Grafenoksit ilavesinin gözenek boyutu analiz sonuçlarına etkisi.

| Membran Adı | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.013 gr GO |
|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.403 | 0.400 |

Optimum PVDF konsantrasyonu ile elektrospinningde üretilen membranlara probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.86'da yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır.

Tablo 4.86: Probe mixing işleminin gözenek boyutu analiz sonuçlarına etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+5 dk. Probe mixing | %15 SOLEF 6010+15 dk. Probe mixing | %15 SOLEF 6010+30 dk. Probe mixing |
|---|---|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.411 | 0.413 | 0.422 | 0.433 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 7'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013-%0.026 ve %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek üretilen membranlara ait gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.87'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Üretilen membranların ortalama gözenek boyutları 0.4 µm civarındadır. Ahmadi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada da PVDF polimer çözeltisine %0.1, %0.5 ve %1 olmak üzere farklı konsantrasyonlarda GO ilavesi gerçekleştirilmiştir. Üretilen membranlara ait gözenek boyutu incelendiğinde GO ilavesinin gözenek boyutu üzerinde çok fazla etkisinin olmadığı gözlenmiştir [211].

Tablo 4.87: Polimer çözeltisine indirgenmiş grafenoksit ilavesinin ortalama gözenek boyutuna etkisi.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.013 rGO | %15 SOLEF 6010+%0.026 rGO | %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO |
|---|---|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.414 | 0.411 | 0.410 | 0.407 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 8'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana daha sonrasında %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş köpük grafen oksit çözeltisi ile kaplama yapılarak hazırlanan membrana ait gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.88'de yer almaktadır. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır.

Tablo 4.88: İndirgenmiş grafenoksit ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait ortalama gözenek boyutu değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 SOLEF 6010+%0.039 gr rGO (Karışım çözelti) | %15 SOLEF 6010+%0.039 gr rGO (Kaplama) |
|---|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.412 | 0.407 | 0.391 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.1'de yer alan %2 S1 + %13 SOLEF 6010+THF/DMF(1/1) polimer çözeltisi ile üretilen membrana ait gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.89'da yer almaktadır.

Tablo 4.89: %2 S1+%13 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait ortalama gözenek boyutu değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %2 S1+%13 SOLEF 6010 |
|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.406 | 0.405 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.3'de yer alan %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 + THF/DMF (1/1) polimeri ile üretilen nanofiber membrana ait gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.90'da yer almaktadır.

Tablo 4.90: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait ortalama gözenek boyutu değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 |
|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.406 | 0.403 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.4'de yer alan %15 S4 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.91'de yer almaktadır.

Tablo 4.91: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait ortalama gözenek boyutu değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S4 Kaplama | %15 S4 Kaplama+Son İyileştirme |
|---|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.408 | 0.407 | 0.405 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.5'de yer alan %15 S5 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.92'de yer almaktadır.

Tablo 4.92: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait ortalama gözenek boyutu değerleri.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S5 1 saat Kaplama | %15 S5 1 saat Kaplama+Son iyileştirme | %15 S5 1.5 saat Kaplama | %15 S5 2 saat Kaplama |
|---|---|---|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.413 | 0.413 | 0.411 | 0.409 | 0.410 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.6'da yer alan %15 S6 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait gözenek boyutu analiz sonuçları Tablo 4.93'de yer almaktadır.

Tablo 4.93: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait ortalama gözenek boyutu.

| **Membran Adı** | %15 SOLEF 6010 | %15 S6 1.5 saat Kaplama |
|---|---|---|
| **Ortalama Gözenek Boyutu (µm)** | 0.408 | 0.403 |

#### 4.2.1.8 Faz İnversiyon Metodu ile Üretilen Membranlarda Gözeneklilik

Ticari membranların ve farklı konsantrasyonlarda polimer çözeltileri kullanılarak faz inversiyon metodu ile üretilen membranların gözenekliliği Tablo 4.94'de verilmiştir. PVDF konsantrasyonu arttıkça membran gözenekliliğinin azaldığı görülmüştür. Yapılan bir çalışmada, artan polimer konsantrasyonunun çekirdekleşme yoğunluğunu etkilediği ve bunun da daha az membran gözenekliliğine yol açtığı bildirilmiştir [235]. Dolayısıyla, en düşük membran gözenekliliğine, %28.2 gözeneklilik ile %20 PVDF konsantrasyonunda ulaşılmıştır.

Tablo 4.94: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda polimer konsantrasyonlarının membran gözenekliliği üzerinde etkisi.

| **Membran** | | **Gözeneklilik (%)** |
|---|---|---|
| Ticari membranlar | PVDF 0.22 | 62.9±5.4 |
| | PVDF 0.45 | 67.8±4.6 |
| Polimer konsantrasyonunun optimizasyonu | L1-%5 PVDF | 87.9±3.2 |
| | L2-%10 PVDF | 46.1±1.3 |
| | L3-%15 PVDF | 29.9±1.5 |
| | L4-%20 PVDF | 28.2±0.8 |

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda %15 PVDF içeren polimer çözeltisine farklı katkı maddeleri ilavesinin membran gözenekliliği üzerindeki etkisi Tablo 4.95'de verilmiştir. LiCl ilavesi ile membran gözenekliliği %60'ın üstüne çıkmış iken, PEG ilavesi ile yaklaşık %47 civarındadır. En yüksek membran gözenekliliğine PVP için ulaşılmıştır. $H_2O$ ilavesi için, koagülasyon banyosundan önce kısmi faz inversiyonu gerçekleşmiştir. Bu da yeterli katı-sıvı kristalizasyonunu sağladığı için, porozitenin artması sağlanmıştır.

Tablo 4.95: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda katkı maddelerinin membran gözenekliliği üzerinde etkisi.

| **Membran** | **Gözeneklilik (%)** |
|---|---|
| L3 (1)-%15 PVDF | 28.1±6.2 |
| L5-%15 PVDF+%2 LiCl | 66.5±3.5 |
| L6-%15 PVDF+%4 LiCl | 69.6±2.7 |
| L7-%15 PVDF+%2 PEG | 46.4±3.1 |
| L8-%15 PVDF+%4 PEG | 47.8±2.2 |
| L9-%15 PVDF+%2 PVP | 71.8±4.8 |
| L10-%15 PVDF+%4 PVP | 75.7±3.7 |
| L11-%15 PVDF+%1 $H_2O$ | 39.5±1.7 |
| L12-%15 PVDF+%2 $H_2O$ | 49.5±2.3 |

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun membran gözenekliliği üzerindeki etkisi Tablo 4.96'da verilmiştir. 24 sa. %30 metanol içerikli koagülasyon banyosunda bekletilen %15 PVDF konsantrasyonlu membrana ait membran gözenekliliğinin azaldığı gözlenmiştir. Katkı maddeli membranlarda, koagülasyon banyosu içeriği değiştikçe membran gözenekliliğinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Tablo 4.96: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonunun membran gözenekliliği üzerinde etkisi.

| Membran | Gözeneklilik (%) |
|---|---|
| L3 (3)- %15 PVDF-Su | 31.01±1.7 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-30 dk. | 33.10±3.5 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-60 dk. | 27.52±2.9 |
| L3 (3)-%15 PVDF-%30 metanol banyosu-24 sa. | 20.08±4.1 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-Su | 64.80±2.1 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-30 dk. | 70.61±2.8 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-60 dk. | 68.84±3.5 |
| L5(2)-%15 PVDF+%2 LiCl-%30 metanol banyosu-24 sa. | 69.82±2.7 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-Su | 74.24±1.9 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-30 dk. | 74.53±4.1 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-60 dk. | 74.01±3.2 |
| L10(2)- %15 PVDF+%4 PVP-%30 metanol banyosu-24 sa. | 73.30±2.8 |

Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda koagülasyon banyosundan önce evaporasyon süresinin membran gözenekliliği üzerindeki etkisi Tablo 4.97'de verilmiştir. Evaporasyon süresi arttığında, membran gözenekliliğinin az bir miktar arttığı gözlenmiştir. Yapılan bir çalışmada, tez kapsamında elde edilen sonuçlara benzer şekilde evaporasyon süresi 30 s'ye çıkartıldığında membran gözenekliliğinin %2.8'den %11.8'e arttığı raporlanmıştır [225].

Tablo 4.97: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda evaporasyon süresinin membran gözenekliliği üzerinde etkisi.

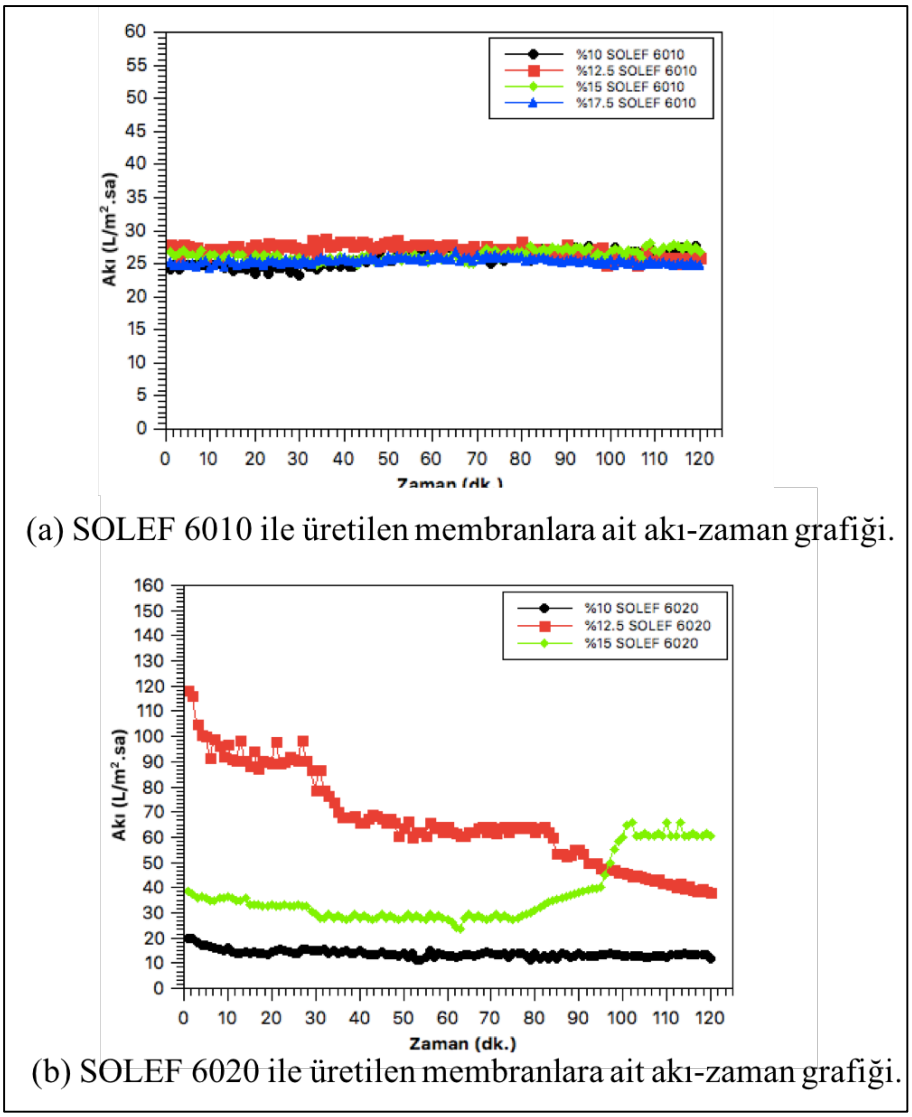
| Membran | Gözeneklilik (%) |
|---|---|
| L5(3)-%15 PVDF+%2 LiCl-Su | 64.3±3.4 |
| L5(3)-%15 PVDF+%2 LiCl-30 s. | 65.1±3.1 |
| L5(3)-%15 PVDF+%2 LiCl-90 s. | 65.9±4.2 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-Su | 74.1±2.9 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-30 s. | 74.7±4.2 |
| L10(2)-%15 PVDF+%4 PVP-90 s. | 75.1±3.7 |

## 4.2.2. Üretilen Membranların HBMD Sistemi Performansı

### 4.2.2.1. Üretilen Membranlar ile Gerçekleştirilen Tuzlu Su Deneyleri

Üretilen membranlar ile HBMD sisteminde %0.1 (w/v) sentetik NaCl çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde besleme suyu sıcaklığı 70 $^{o}$C, soğutma suyu sıcaklığı 25 $^{o}$C, besleme suyu akış hızı 1.4 L/dk, soğutma suyu akış hızı 240 mL/dk,

hava boşluğu mesafesi 3 mm olarak ayarlanmıştır. Sentetik tuzlu su deneyleri sırasında 120 dk. boyunca akı takibi gerçekleştirilmiş ve süzüntü suyunda iletkenlik takibi yapılmıştır. Buna göre; farklı tip polimerler ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak üretilen membranlarda gerçekleştirilen sentetik tuzlu su filtrasyon deneylerine ait akı-zaman grafiği Şekil 4.62'de verilmiştir.




(a) SOLEF 6010 ile üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği.

(b) SOLEF 6020 ile üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği.

Şekil 4.62: Farklı PVDF polimeri ile üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği. (a) SOLEF 6010, (b) SOLEF 6020.

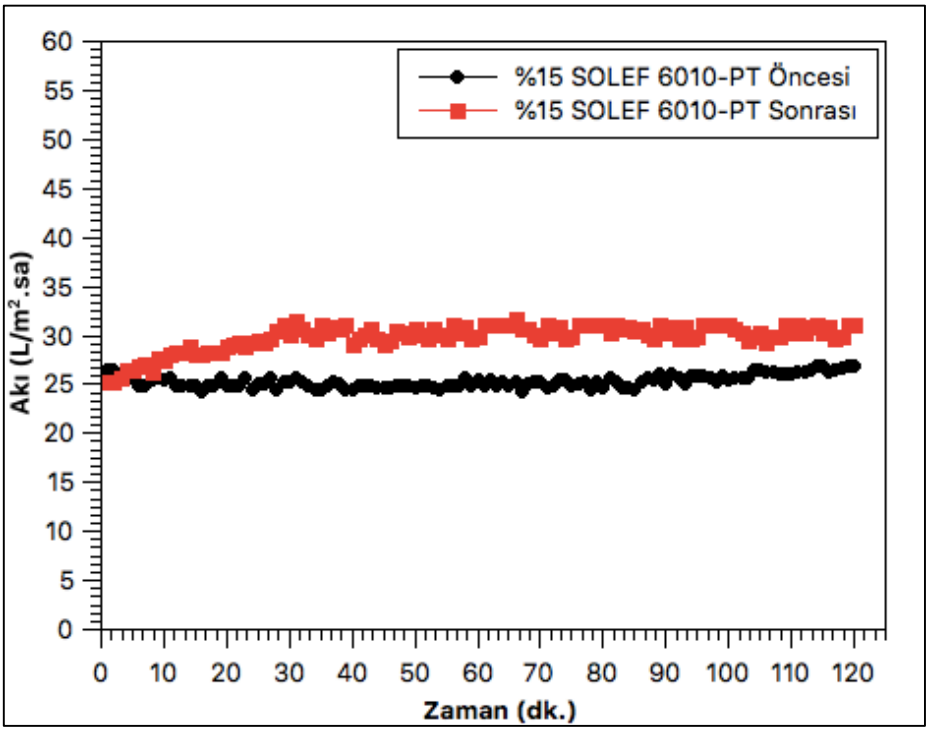
Farklı tip polimerler ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak üretilen membranlarda gerçekleştirilen sentetik tuzlu su filtrasyon deneylerine ait akı ve tuz tutunumunu gösteren değerler ise Tablo 4.98'de verilmiştir.

Tablo 4.98: SOLEF 6010 ve SOLEF 6020 ile üretilen membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| Polimer Adı | Konsantrasyon | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu ( %) |
|---|---|---|---|
| **SOLEF 6010** | %10 | 26.68 | 98.44 |
| | %12.5 | 25.76 | 95.48 |
| | %15 | 27.18 | 98.49 |
| | %17.5 | 25.06 | 97.96 |
| **SOLEF 6020** | %10 | 12.96 | 22.44 |
| | %12.5 | 41.62 | 30.42 |
| | %15 | 61.83 | 17.79 |

SOLEF 6020 ile gerçekleştirilen sentetik tuzlu su deneylerinde membranlarda ıslanma gerçekleştiğinden dolayı akı değeri çok yüksek, tuz tutunum değeri ise çok düşük çıkmıştır. Bundan dolayı optimum PVDF tipi SOLEF 6010 olarak belirlenmiştir. Yukarıda mekanik dayanım analizinde de belirtildiği gibi SOLEF 6010 polimer elektro spin için uygun bir polimer tipi olmuştur. Optimum polimer konsantrasyonun belirlenmesi aşamasında optimum kalınlık, diğer kosantrasyonlara nazaran daha yüksek SGB değeri ve daha yüksek mekanik dayanım ve temas açısına sahip olduğundan dolayı optimum SOLEF 6010 konsantrasyonu %15 olarak seçilmiştir.

%15 SOLEF 6010 ile üretilen membranlarda ısıl işlem (PT) uygulandıktan sonra elde edilen akı-zaman grafiği Şekil 4.63'de akı ve tuz tutunum değerleri ise Tablo 4.99'da verilmiştir.




Şekil 4.63: Isıl işlem uygulanmış %15 SOLEF 6010 membranına ait akı-zaman grafiği.

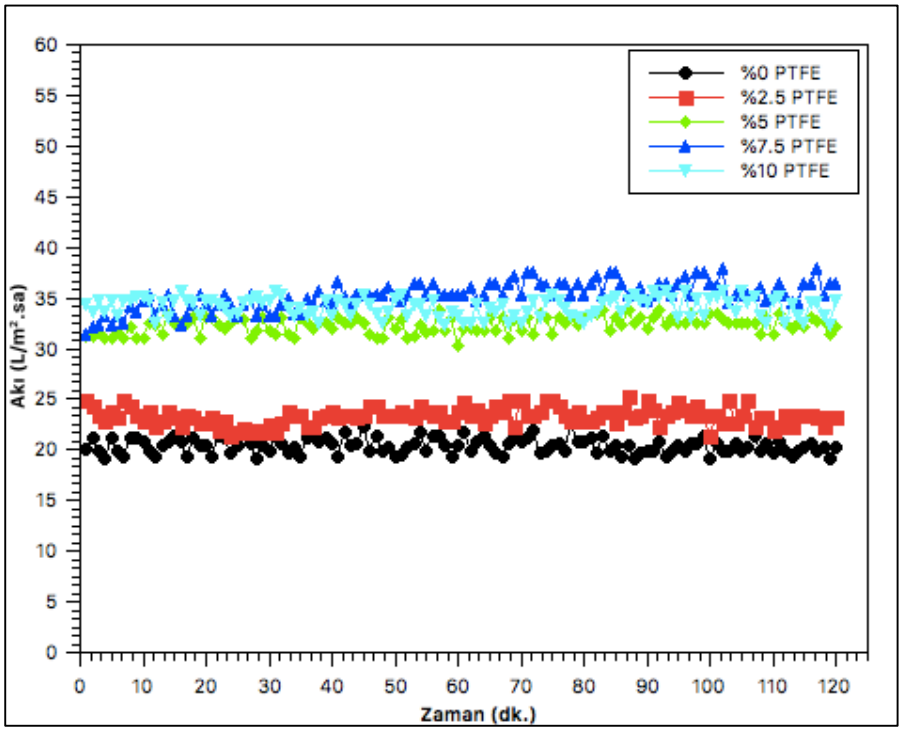
Tablo 4.99: Isıl işlem uygulanmış %15 SOLEF 6010 membranına ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010-Isıl İşlemsiz | 26.35 | 94.87 |
| %15 SOLEF 6010-Isıl İşlemli | 30.39 | 95.54 |

Isıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen akı ve tuz tutunum sonuçları incelendiğinde, ısıl işleminin akı ve tuz değerlerini yükselttiği gözlenmiştir. Bunun sebeblerinden biri ısıl işlem uygulandıktan sonra membran kalınlığının düşmesi ile kütle transfer direncinin azalması ve toplam buhar transfer mesafesinin kısalmasıdır. Ayrıca ısıl işlemin en büyük avantajlarından biri membran mekanik özelliklerini iyileştirmesidir. Bu da özellikle uzun süreli işletmeler için avantajlı hale getirmiştir. An ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada üretilen PVDF-HFP nanofiber membrana farklı sıcaklıklar altında ısıl işlem uygulanmıştır. Daha sonrasında ısıl işlem uygulanmış membranlar ile çapraz akışlı DTMD modülünde %3.5 tuz içerikli sentetik deniz suyu kullanılarak filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon deneyi sonucunda akının, tez kapsamında elde edilen sonuçlar ile benzer bir şekilde arttığı gözlenmiş ve bu artışın nedeni olarak membran kalınlığının azalmasından dolayı kütle

transfer direncinin düşmesi gösterilmiştir [236]. Bundan dolayı bir sonraki çalışmalarda membran üretildikten sonra ısıl işlem yapılması uygun bulunmuştur. Bunun dışında, Liao ve arkadaşları tarafından, PVDF nanofiber membran ile gerçekleştirilen filtrasyon testinde ısıl işlem uygulanmayan membranda süzüntü suyunda yavaş ve dereceli bir iletkenlik artışı tespit edilmiş ve ısıl işlem uygulanan membranda daha iyi bir tuz rejeksiyonu gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, ısıl işlem uygulanmayan membranda kısmen daha açık bir yapıya sahip olması, küçük su moleküllerinin zamanla membranın içerisine nüfuz ettiği ve bu daha zamanla membran ıslanmasına neden olduğu bildirilmiştir. Bundan dolayı, ısıl işlem uygulamasının sadece akıyı arttırmadığı aynı zamanda membran ıslanmasını da önlendiği belirtilmiştir [170].

%15 SOLEF 6010 konsantrasyonuna ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda PTFE mikro tozunun ilave edilmesi ile üretilen ve sonrasında ısıl işlem uygulanan membranlara ait akı-zaman grafiği Şekil 4.64'de, akı ve tuz tutunum değerleri ise Tablo 4.100'de verilmiştir.



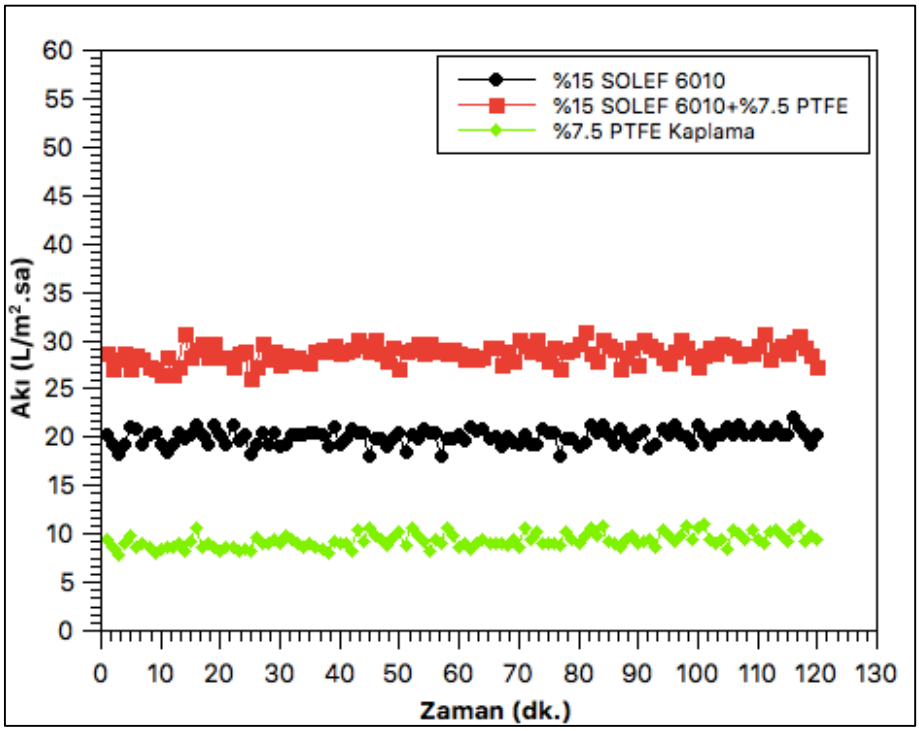

Şekil 4.64: PTFE mikro tozu ilavesi ile üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.100: PTFE mikro tozu ilavesi ile üretilen membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| Polimer Adı | PTFE Konsantrasyonu (w/w, %) | Akı ($L/m^2.sa$) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|---|
| %15 Solef 6010 | %0 | 20.16 | 98.64 |
| | %2.5 | 23.11 | 99.46 |
| | %5 | 32.44 | 99.03 |
| | %7.5 | 35.77 | 99.50 |
| | %10 | 34.10 | 99.38 |

%15 SOLEF 6010 ile hazırlanan polimer çözeltisine PTFE mikro tozu ilave ettikçe akıda artma meydana geldiği gözlenmiştir. Temas açısı $113.6^o$ 'dan $122.4^o$'e çıkmıştır, gözenek çapında ise çok az bi artış meydana gelmiştir. Akıdaki artışın temas açısındaki artışla ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. PTFE mikro tozu ilavesi, yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olabilmekte ve bu da sınır tabakasının azalmasını sağlamaktadır. Bu nedenle itici güç artmakta ve dolayısıyla akıda da bir artış söz konusu olmaktadır. Benzer bir durum ile Roy ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada karşılaşılmış olup nanomateryal ilavesi ile üretilen membranlarda akı artışı elde edilmiştir [237]. PTFE mikro tozu ilavesi ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda optimum PTFE mikro tozu konsantrasyonu %7.5 olarak seçilmiştir.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 4'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana %7.5 oranında PTFE çözeltisi ile kaplama yapıldığında ve %15 PVDF+%7.5 PTFE mikro tozu ile hazırlanan karışım polimer çözeltisin kullanarak üretilen membrana ait akı-zaman grafiği Şekil 4.65'de, akı ve tuz tutunum değerleri ise Tablo 4.101'de verilmiştir.



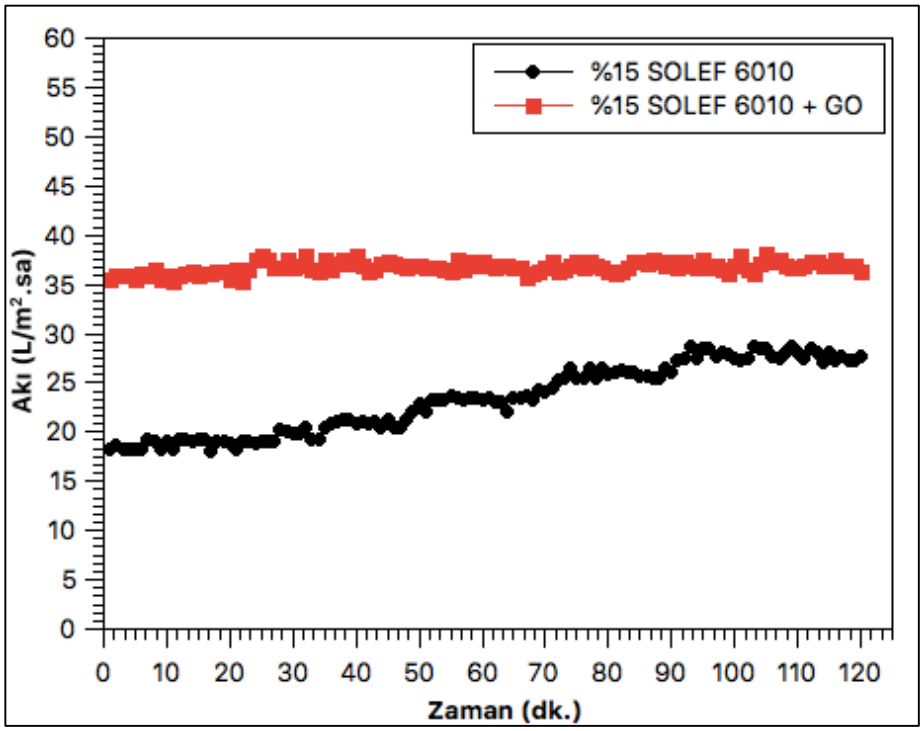

Şekil 4.65: PTFE mikro tozu ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.101: PTFE mikro tozu ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 20.47 | 97.44 |
| %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE | 29.10 | 98.22 |
| %7.5 PTFE Kaplama | 9.73 | 98.36 |

%7.5 PTFE mikro tozu ile kaplama yapılarak üretilen membrana ait akı-zaman grafiği ve tuz tutunumu incelendiğinde, SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere membran üzerine kaplama yapıldığında PTFE mikro tozları membran üzerinde kısım kısım aglomera olarak membran gözenekliğini azaltmış ve dolayısıyla membran süzüntü akısı 9.73 L/m$^2$.sa'e düşmüştür. Bununla birlikte temas açısı 125.4$^o$'ye arttığından dolayı tuz tutunumu %98.36'a yükselmiştir.

%15 SOLEF 6010 konsantrasyonunda hazırlanan çözeltiye, polimere göre w/w %0.013 grafen oksit ilave edilerek elektrospiningde üretilen nanofiber membrana ait akı-zaman grafiği Şekil 4.66'da, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.102'de verilmektedir.




Şekil 4.66: GO ilave edilerek üretilen membrana ait akı-zaman grafiği.

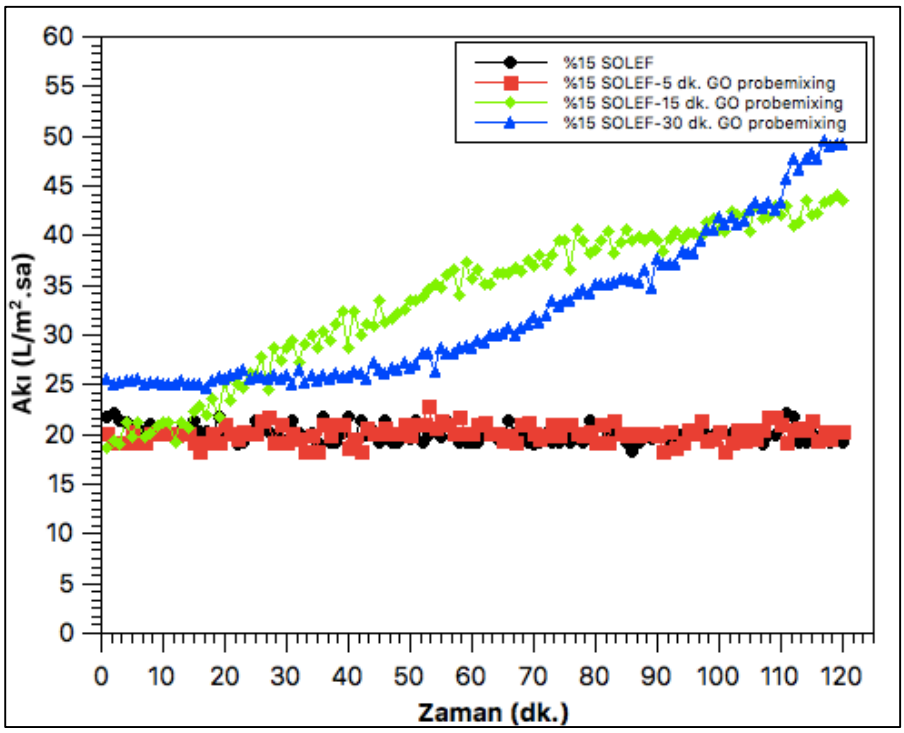
Tablo 4.102: GO ilave edilerek üretilen membrana ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 27.86 | 94.04 |
| %15 SOLEF 6010+GO | 37.04 | 99.25 |

Polimer çözeltisine GO ilavesi ile üretilen membrana ait sentetik tuzlu su sonuçları incelendiğinde akı ve tuz tutunum değerlerinin yükseldiği görülmüştür. Bhadra ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada PTFE membran üzerine GO bağlanmış ve süzüntü suyu akısında projemize benzer bir şekilde bir artış sağlanmıştır. Bunun nedeni olarak, GO varlığında seçici sorpsiyon mekanizmasının, nanokapiler etkinin ve daha düşük sıcaklık polarizasyonunun söz konusu olduğu bildirilmiştir. GO ilavesi ile su buharları için etkili sorpsiyon bölgelerinin oluştuğu ve bu bölgelerde su moleküllerinin itildiği belirtilmiştir. Aynı zamanda tuz-su kümeleri de itilerek daha iyi bir tuz tutunumu elde edilmiştir [238]. Bunun yanı sıra, GO'da karboksil, hidroksil gibi polar fonksiyonlarının bulunması membran-su buharı etkileşimini geliştirmekte ve bu da toplam buhar geçiş hızını arttırmaktadır.

Optimum PVDF konsantrasyonu ile elektrospiningde üretilen membranlara probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen akı-zaman grafiği Şekil

4.67'de, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.103'de verilmiştir. Üretilen membranlara sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır.




Şekil 4.67: Probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen membranlara ait akı-zaman grafiği.

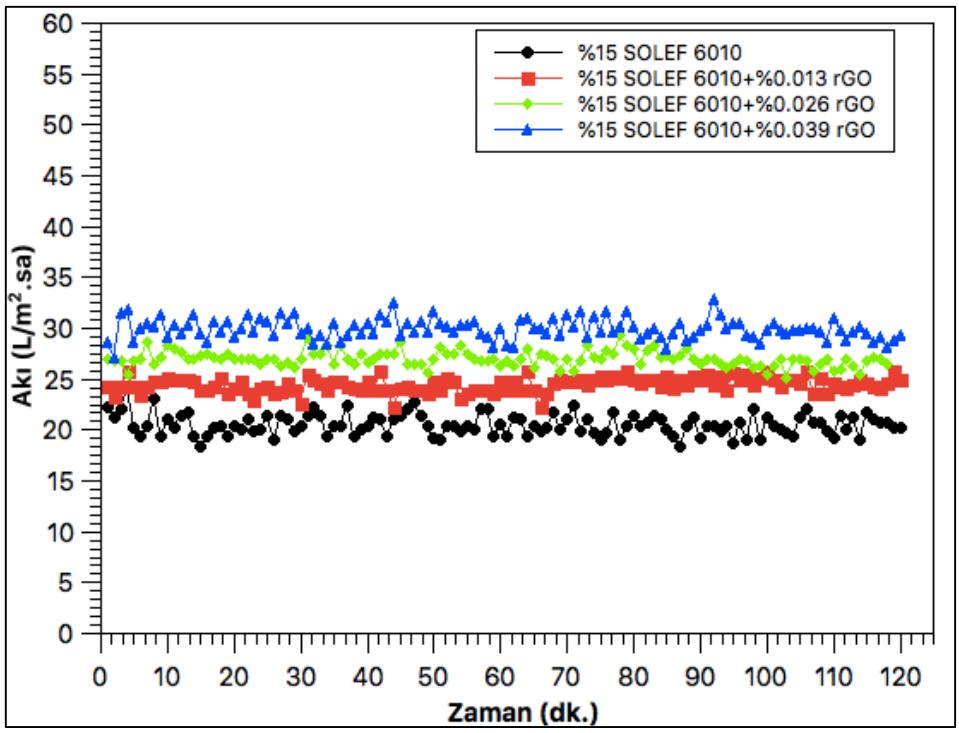
Tablo 4.103: Probe mixing yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı ($L/m^2.sa$)** | **Tuz Tutunumu (%)** |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 20.01 | 99.37 |
| %15 SOLEF 6010+5 dk. probe mixing | 20.19 | 98.4 |
| %15 SOLEF 6010+15 dk. probe mixing | 42.33 | 43.72 |
| %15 SOLEF 6010+30 dk. probe mixing | 60.15 | 45.24 |

Yapılan ön denemelerde probe mixing yönteminin nanofiber membranlar için uygun olmadığı görülmüştür. Nanofiber membranların yüzeylerindeki hassas yapının probe mixing'e uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Özellikle üretim öncesinde polimere GO ilavesinin daha uygun olduğu düşünülmüştür.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 7'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonuna %0.013-%0.026 ve %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer)

indirgenmiş grafen okit ilave edilerek üretilen membranlara ait akı zaman grafiği Şekil 4.68'de, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.104'de verilmiştir.




Şekil 4.68: İndirgenmiş grafen oksit ilavesi edilerek üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği.

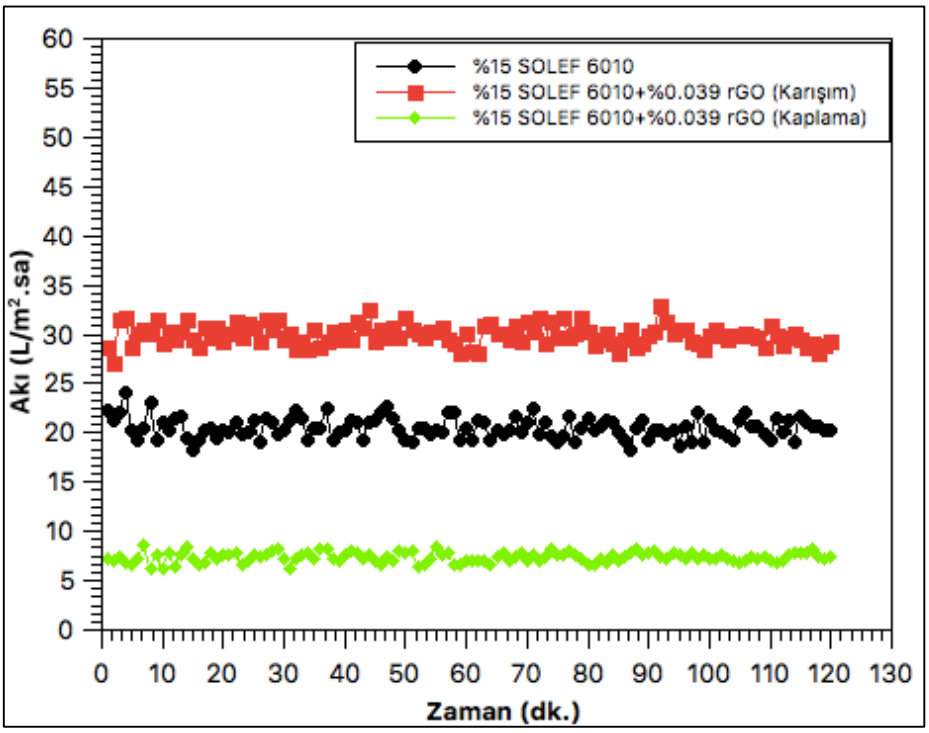
Tablo 4.104 İndirgenmiş grafen oksit ilavesi edilerek üretilen membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 20.49 | 94.18 |
| %15 SOLEF 6010+%0.013 rGO | 24.62 | 98.34 |
| %15 SOLEF 6010+%0.026 rGO | 27.01 | 99.48 |
| %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO | 29.94 | 99.72 |

İndirgenmiş grafen oksit ilave edilerek üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği ve tuz tutunum değerleri incelendiğinde %0.039 rGO ilavesi ile temas açı değeri 118.2$^o$'den 124.5$^o$'ye arttığından dolayı tuz tutunumu %94.18'den %99.72'e artmıştır. Aynı zamanda SEM görüntüleri incelendiğinde nanofiber oluşumunun arttığı bundan dolayı da birbirine bağlı gözenek oluşumunun arttığı ve süzüntü akı değerinin 20.49 L/m$^2$.sa'den 29.94 L/m$^2$.sa'e yükseldiği görülmüştür.

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"- Adım 7'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonu ile üretilen membrana daha sonrasında %0.039 oranında (gr

rGO/gr polimer) indirgenmiş köpük grafen oksit çözeltisi ile kaplama yapılarak hazırlanan membrana ait ait akı zaman grafiği Şekil 4.69'da, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.105'de verilmiştir




Şekil 4.69: İndirgenmiş grafen oksit kullanılarak kaplama yapılan membranlara ait akı-zaman grafiği.

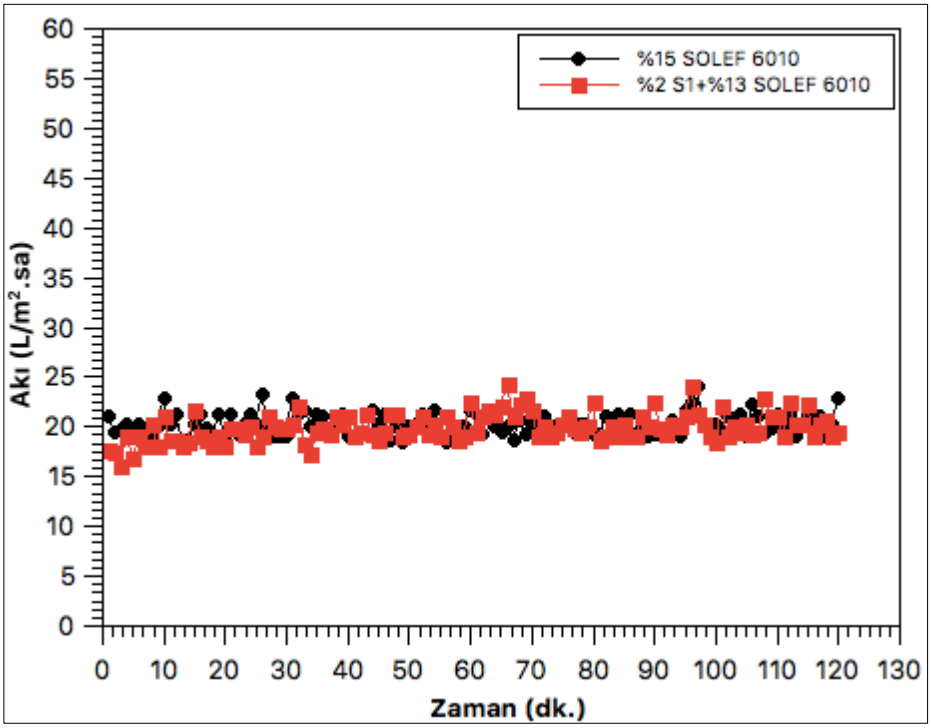
Tablo 4.105 İndirgenmiş grafen oksit kullanılarak kaplama yapılan membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı (L/m$^2$.sa)** | **Tuz Tutunumu (%)** |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 20.49 | 94.18 |
| %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO (Karışım) | 29.94 | 99.72 |
| %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO (Kaplama) | 7.36 | 92.41 |

%0.039 rGO ile kaplama yapılarak üretilen hidrofobik membrana ait akı ve tuz tutunum değerleri incelendiğinde süzüntü akı değerinin 7.36 L/m$^2$.sa'e düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere kaplama yapıldığında membran yüzey gözenekliliğinin oldukça fazla azalmasıdır. Aynı zamanda rGO ile kaplama yapılan membranda temas açı değeri 124.5$^o$'den 105.3$^o$'ye

düşmesiyle sıvı giriş basıncı 69.7 kPa'dan 68.1 kPa'a düşmüş ve tuz tutunum değeri de %92.41'e azalmıştır.

Bire bir oranında THF/DMF çözeltisine %2 S1 ve %13 SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiş ve nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen membranlara ait akı zaman grafiği Şekil 4.70'de, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.106'da verilmiştir.



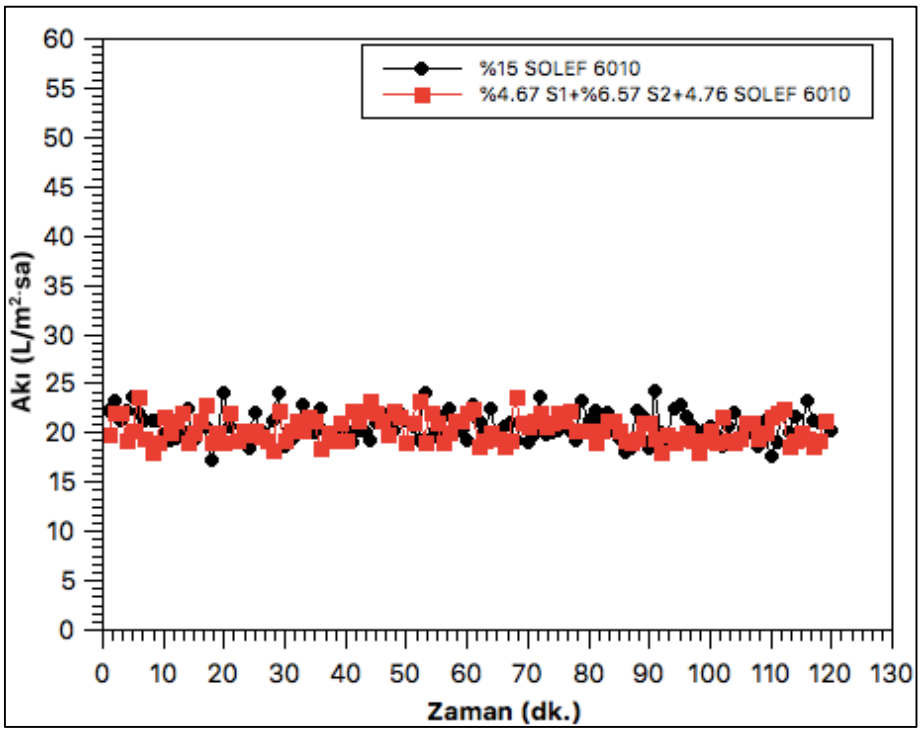

Şekil 4.70: %2 S1+%13 SOLEF 6010 membranına ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.106: %2 S1+%13 SOLEF 6010 membranına ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 20.44 | 99.37 |
| %2 S1+%13 SOLEF 6010 | 19.49 | 99.39 |

%2 S1 polimeri ilavesi ile üretilen membrana ait denge akı ve tuz tutunum değerinin %15 SOLEF 6010 polimeri ile üretilen membrana ait denge akı ve tuz tutunum değeri ile hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.

Bire bir oranında THF/DMF çözeltisine %4.67 S1, %6.57 S2 ve %4.76 SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiş ve nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen membranlara ait akı zaman grafiği Şekil 4.71'de, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.107'de verilmiştir.




Şekil 4.71: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 PVDF membranına ait akı-zaman grafiği.

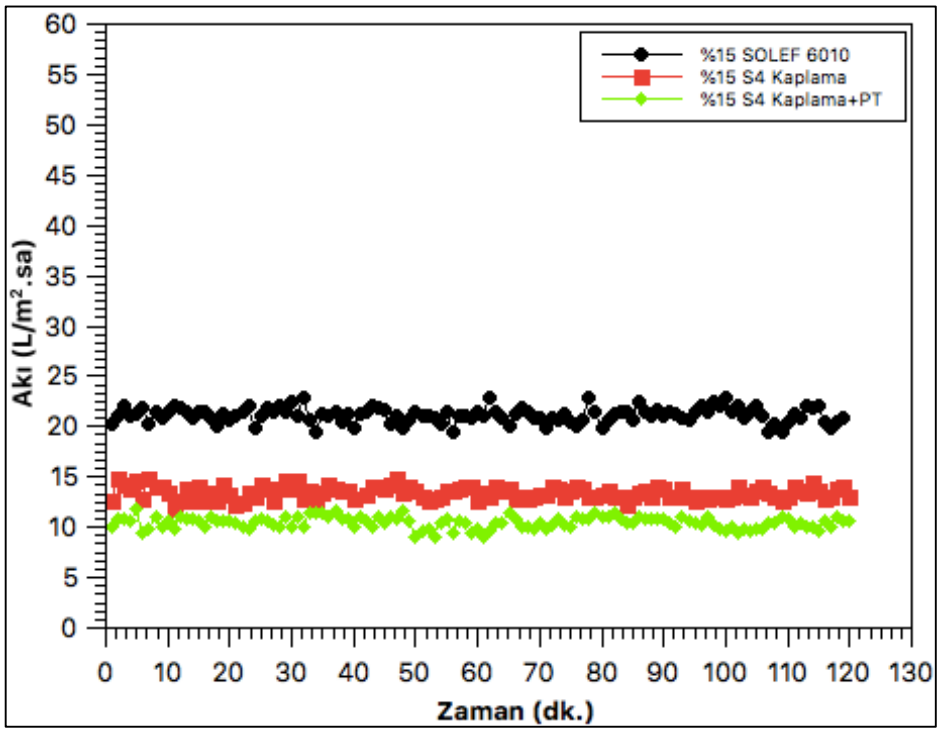
Tablo 4.107: %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 PVDF membranına ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 20.64 | 98.08 |
| %4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 | 20.18 | 99.26 |

%4.67 S1+%6.57 S2+%4.76 SOLEF 6010 polimer çözeltisi ile üretilen membrana ait denge akı ve tuz tutunum değerleri incelendiğinde S1 ve S2 polimerlerinin ilavesi ile temas açısı değerinin 125.3$^o$'den 129.6$^o$'e yükselmesiyle tuz tutunum değerinin bir miktar iyileştiği ve süzüntü akı değerinde farkedilir bir değişim meydana gelmediği görülmüştür.

Bire bir oranında DMAC/Aseton çözeltisine %15 oranında SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiş ve nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %15 oranında S4 ilave edilerek bir polimer çözeltisi hazırlanmış ve üretilen membran üzerine elektrospinning düzeneği besleme hızı 1.2 mL/sa, uç-kollektör mesafesi 9 cm, çalışma süresi 1.5 saat, voltaj 29 kV'a ayarlanarak çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nihai

membranın bir kısmında sonrasında 100 $^{o}$C'de 1 saat olacak şekilde son iyileştirme işlemi uygulanmıştır. Üretilen membranlara ait akı zaman grafiği Şekil 4.72'de, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.108'de verilmiştir.




Şekil 4.72: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait akı-zaman grafiği.

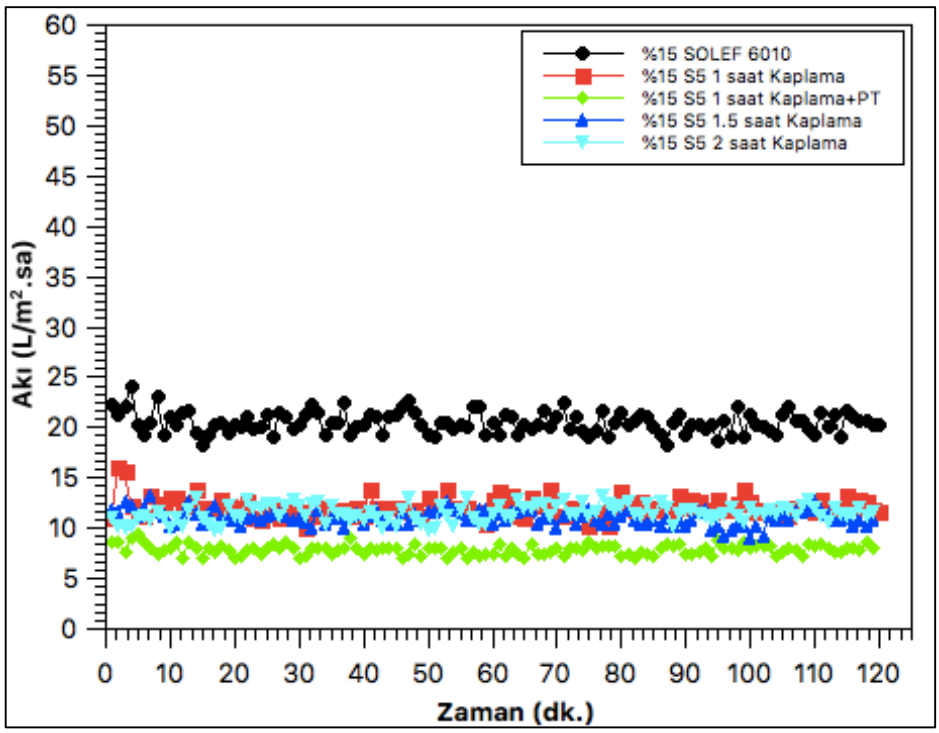
Tablo 4.108: S4 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı (L/m$^2$.sa)** | **Tuz Tutunumu (%)** |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 20.60 | 98.7 |
| %15 S4 Kaplama | 13.47 | 99.7 |
| %15 S4 Kaplama+Son İyileştirme | 10.24 | 96.7 |

S4 polimer ile üretilen çift tabaka membranlara ait denge akı ve tuz tutunum değerleri incelendiğinde tuz tutunumu %99.7'ye yükselirken süzüntü akı değerinin 13.47 L/m$^2$.sa'e düştüğü görülmüştür. Çift tabaka membrana ait SEM görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyi, PVDF'e nazaran daha düşük yüzey enerjisine sahip florlu bileşenlerce kaplanmış ve buna bağlı olarak temas açısı değerinin arttığı görülmüştür. Fakat aynı zamanda yüzeyde oluşan polimer yoğunluğu artarak membran gözenekliliği azalmaktadır. Membran gözenekliliğinin azalmasından dolayı çift tabaka membranlarda süzüntü akı değerlerinde düşüş görülmüştür. Temas açısı değerleri ise

127.4°'den 154.8°'e yükseldiğinden dolayı tuz tutunumunda bir iyileşme söz konusu olmuştur. Fakat üretilen çift tabaka membrana son iyileştirme işlemi uygulandığında süzüntü akı değerinin 13.47 L/m$^2$.sa'den 10.24 L/m$^2$.sa'e azaldığı görülmektedir. Son iyileştirme işlemi uygulanan membrana ait SEM görüntüsü incelendiğinde ise membran yüzeyinde tabaka halinde olan PFI&TMI kopolimerinin eriyik hale geldiği görülmektedir. Bu durumda membran gözenekliliğinde daha da azalma söz konusu olduğundan süzüntü akı değeri 10.24 L/m$^2$.sa'e düşmüştür. Temas açısı değeri ise 154.84°'den 119.04°'ye azaldığından dolayı tuz tutunum değeri %96.7'ye düşmüştür.

Bire bir oranında DMAC/Aseton çözeltisine %15 oranında SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiş ve nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %15 oranında S5 ilave edilmiş ve üretilen membran üzerine sırasıyla 1 saat, 1.5 saat ve 2 saat kaplama olmak üzere çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir. 1 saatlik kaplama yapılan membranın bir kısmında 100 °C'de 1 saat olacak şekilde son iyileştirme işlemi uygulanmıştır. Üretilen membranlara ait akı zaman grafiği Şekil 4.73'de, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.109'da verilmiştir.




Şekil 4.73: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait akı-zaman grafiği.

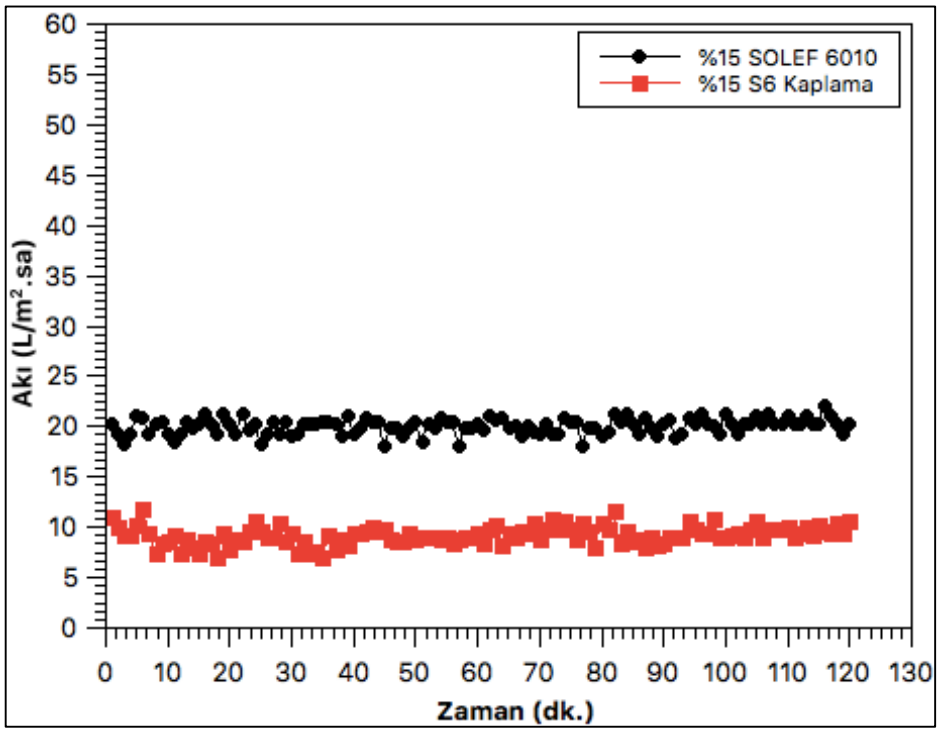
Tablo 4.109: S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 20.49 | 94.17 |
| %15 S5 1 saat Kaplama | 12.10 | 95.36 |
| %15 S5 1 saat Kaplama +Son İyileştirme | 7.96 | 93.25 |
| %15 S5 1.5 saat Kaplama | 11.03 | 97.17 |
| %15 S5 2 saat Kaplama | 11.66 | 99.15 |

S5 polimeri, S4 polimerine oranla daha düşük TMI&PFA ve daha yüksek stiren oranına sahiptir. Bu deney setinde, çift tabaka membran ile filtrasyon deneylerinde karşılaşılan düşük akı sorununu ortadan kaldırmak amacıyla daha düşük TMI&PFA konsantrasyonun sahip polimer çözeltisi kullanılmıştır. Kaplama sonucunda membran gözenekliliği düştüğünden dolayı farklı kaplama sürelerinin akı ve temas açısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde S5 polimeri daha az florlu bileşik içeriğine sahip olmasına rağmen içerdiği yüksek stiren oranından dolayı membranın yüzey morfolojisinin değiştiği ve membran yüzeyinin kaplanan polimer ile daha yoğun hale gelerek membran gözenekliliğinin azaldığı görülmüştür. S5 polimeri ile üretilen çift tabaka membranlara ait akı ve tuz tutunum değerleri incelendiğinde membran gözenekliliği azaldığından dolayı süzüntü akısında bir miktar azalma gözlenmiştir. S5 polimeri ile 1.5 saatlik kaplama yapılarak üretilen membran ile S4 polimeri ile 1.5 saat kaplama yapılarak üretilen membran birbiriyle kıyaslandığında süzüntü akı değerlerinin birbirine yakın olduğu, S5 polimer çözeltisi daha az florlu bileşen içeriğine sahip olmasından dolayı daha düşük temas açısına sahip olduğu ve bu da tuz tutunumununun bir miktar düşmesine sebep olduğu gözlenmiştir. S5 polimer çözeltisi ile 2 saat kaplama yapılarak üretilen membranda ise temas açısı değerinin 140.8$^o$'ye yükselmesinden dolayı tuz tutunum değeri %99.15'e yükselmiştir. 1 saat üretilen membrana sonrasında son iyileştirme uygulandığında ise polimer içeriğindeki stiren ve PFA&TMI kopolimeri eriyik hale geldiğinden dolayı temas açısı ve membran gözenekliliği azalmış ve dolayısıyla hem tuz tutunum değerinde hem de süzüntü akı değerinde bir düşüş söz konusu olmuştur.

Bire bir oranında DMAC/Aseton çözeltisine %15 oranında SOLEF 6010 polimeri ilave edilmiş ve nanofiber membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında 1/1 oranında THF/DMF çözeltisine %15 oranında S6 polimeri ilave edilmiş

ve üretilen membran üstüne 1.5 saat kaplama yapılarak çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen membranlara ait akı zaman grafiği Şekil 4.74'de, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.110'da verilmiştir.




Şekil 4.74: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.110: S6 polimeri ile üretilen çift tabaka membrana ait akı ve tuz tutunumu değerleri.

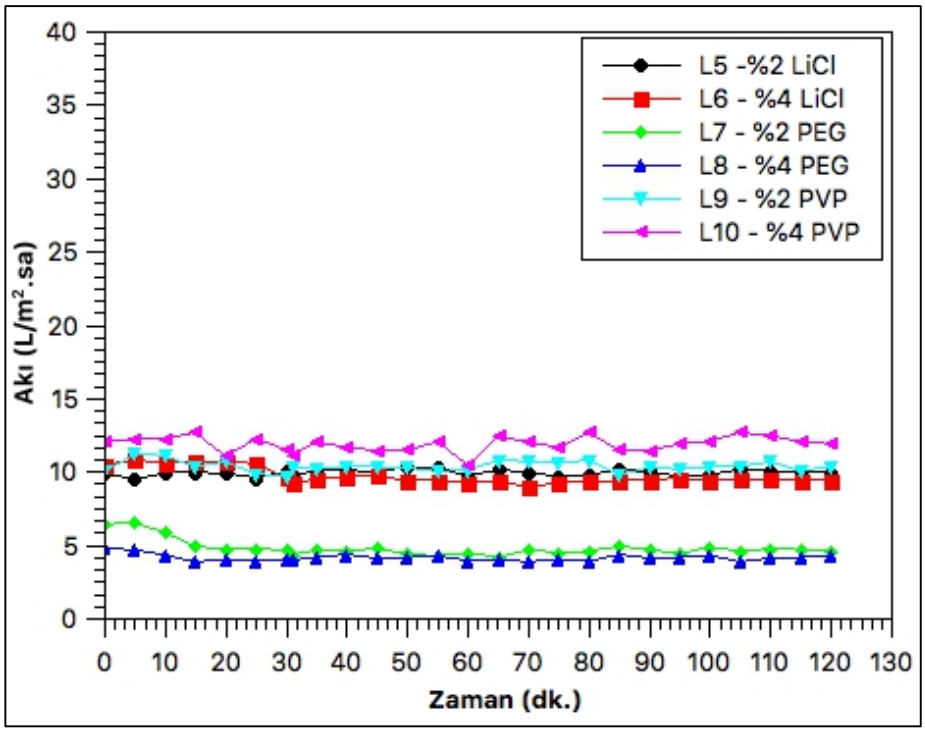
| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 20.47 | 97.44 |
| %15 S6 1.5 saat Kaplama | 9.70 | 96.43 |

S6 polimeri ile üretilen membrana ait akı-zaman grafiği ve tuz tutunum değerleri incelendiğinde diğer kaplamalarda olduğu gibi SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere membran gözeneklilliği azalmış, yüzey polimer yoğunluğu artmış ve bundan dolayı akı değeri 20.47 L/m$^2$.sa'den 9.70 L/m$^2$.sa'e düşmüştür. S6 polimer içeriğinde PAN bulundurduğundan membran yüzeyi, yüzey enerjisi daha yüksek olan bir polimer ile kaplanmış olup temas açısı değeri azalmış ve dolayısıyla tuz tutunumunda bir miktar düşme görülmüştür.

Faz inversiyon metodu ile farklı polimer konsantrasyonlarında üretilen membranlar laboratuvar ölçekli HBMD düzeneğinde sentetik tuzlu su ile test

edilmiştir. Buna göre, L3 ve L4 membranları düşük gözenekliliğe sahip olduğundan dolayı 0.5 L/m$^2$.sa'den daha düşük süzüntü akılarına sahiptir. L1 ve L2 membranlarında ise, düşük SGB değerlerinden ve membran yüzeyinde rastlanan makro boşluklardan dolayı membran ıslanma problemi yaşanmıştır.

Faz inversiyon metodu ile farklı katkı maddeleri ilave edilerek üretilen membranlarda sentetik tuzlu su ile gerçekleştirilen HBMD deneylerine ait akı-zaman grafiği Şekil 4.75'de, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.111'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, katkı maddeleri ilavesi ile membran gözenekliliği arttığından dolayı LiCl ilavesi ile süzüntü suyu akısı 9.5-10 L/m$^2$.sa'e, PEG ilavesi ile süzüntü suyu akısı 4.5-5 L/m$^2$.sa'e arttırılmıştır. En yüksek tuz tutunumu değerine %99.7 ile L5-%2 LiCl katkılı membranda ve %99.1 ile L10-%4 PVP katkılı membranda ulaşılırken, PEG ilaveli membranlarda tuz tutunum değeri yaklaşık %98 civarındadır. %2 ve %4 PVP ilaveli membranlarda süzüntü akısı sırasıyla 10.3 L/m$^2$.sa ve 11.8 L/m$^2$.sa iken %1 ve %2 $H_2O$ ilavesinde membran gözenekliliği çok artmadığından dolayı süzüntü suyu akıları sırasıyla 1.2 L/m$^2$.sa ve 4.3 L/m$^2$.sa'dir.



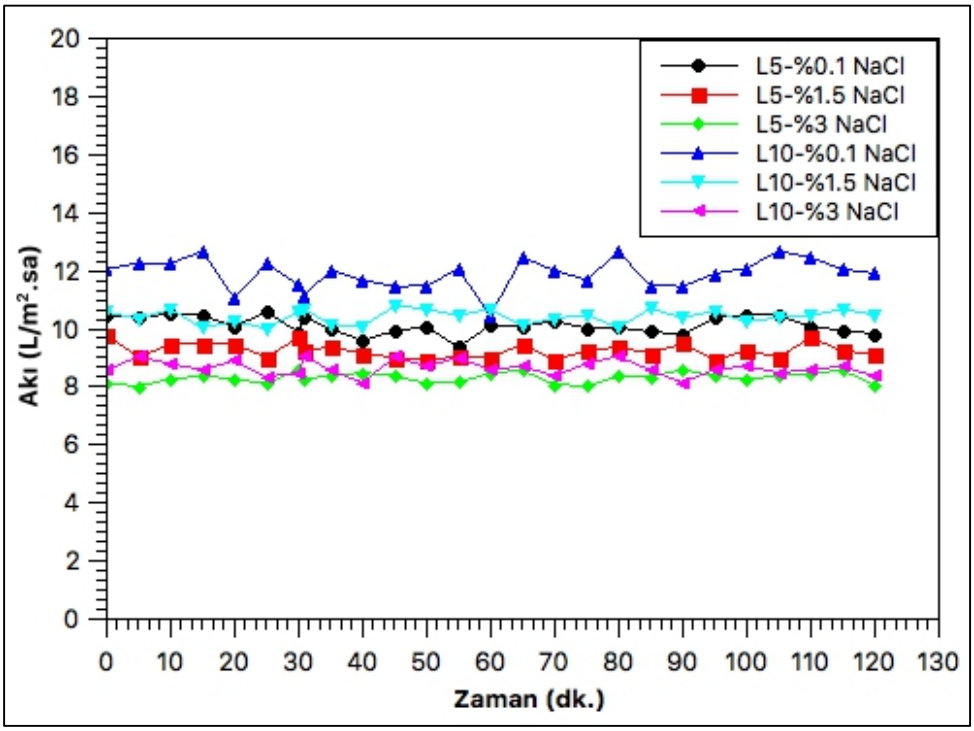

Şekil 4.75: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlara ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.111: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlara akı ve tuz tutunumu değerleri.

| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|
| L5-%15 PVDF+%2 LiCl | 9.8 | 99.7 |
| L6-%15 PVDF+%4 LiCl | 9.6 | 99.4 |
| L7-%15 PVDF+%2 PEG | 4.8 | 98.3 |
| L8-%15 PVDF+%4 PEG | 4.6 | 98.6 |
| L9-%15 PVDF+%2 PVP | 10.3 | 98.5 |
| L10-%15 PVDF+%4 PVP | 11.8 | 99.1 |
| L11-%15 PVDF+%1 $H_2O$ | 1.2 | 98.4 |
| L12-%15 PVDF+%2 $H_2O$ | 4.3 | 98.1 |

Faz inversiyon metodu ile membran üretilir iken, koagülasyon banyosunun kompozisyonu %30 metanol çözeltisi ile değiştirildiğinde membranların birçoğunun sentetik tuzlu su çözeltileri ile gerçekleştirilen testlerde ıslandığı gözlenmiştir. Dolayısıyla, faz inversiyon metodu ile membran üretimi çalışmalarında, koagülasyon banyosu çözeltisi olarak saf su kullanılmıştır.

Faz inversiyon metodu ile farklı katkı maddeleri ilave edilerek üretilen membranlardan seçilen optimum membranlarda farklı tuz konsantrasyonları ile gerçekleştirilen HBMD deneylerine ait akı-zaman grafiği Şekil 4.76'da, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.112'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde besleme suyu tuz konsatrasyonu arttığında, süzüntü suyu akısının bir miktar azaldığı gözlenmiş, fakat süzüntü suyu akısını çok fazla değiştirmediği tespit edilmiştir.




Şekil 4.76: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda farklı tuz konsantrasyonları ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.112: Faz inversiyon metodu ile üretilen membranlarda farklı tuz konsantrasyonları ile gerçekleştirilen deneylere ait akı ve tuz tutunumu değerleri.

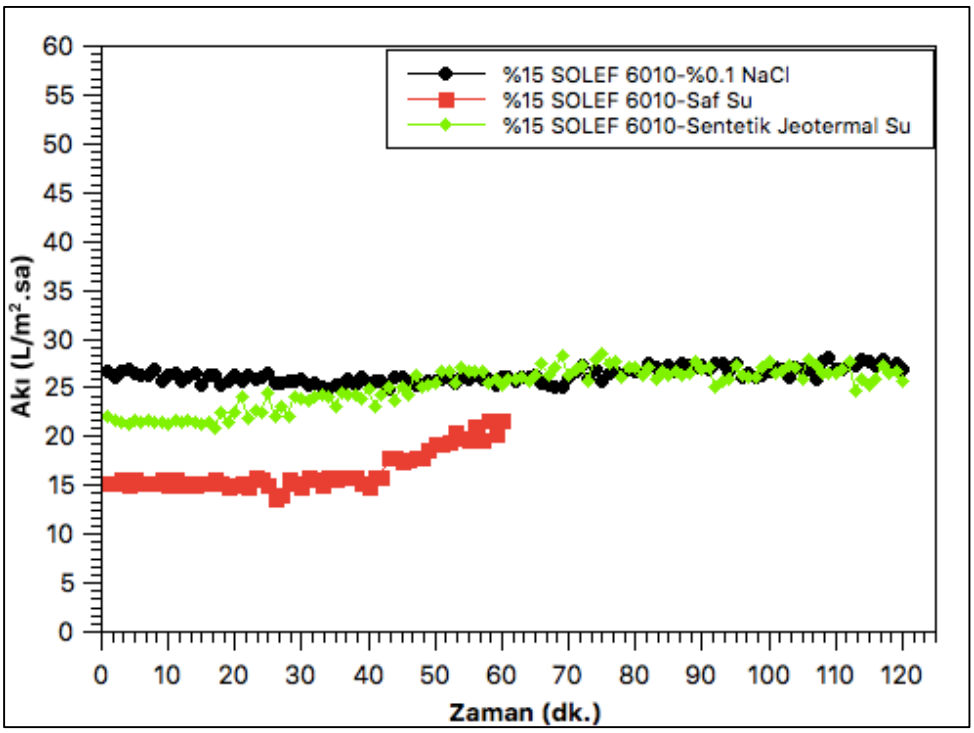
| Membran Adı | Akı (L/m$^2$.sa) | Tuz Tutunumu (%) |
|---|---|---|
| L5-%0.1 NaCl | 10.1 | 99.5 |
| L5-%1.5 NaCl | 9.2 | 99.2 |
| L5-%3 NaCl | 8.3 | 98.8 |
| L10-%0.1 NaCl | 11.8 | 99.3 |
| L10-%1.5 NaCl | 10.4 | 98.7 |
| L10-%3 NaCl | 8.6 | 98.5 |

### 4.2.2.2. Üretilen Membranlarda Saf ve Sentetik Jeotermal Su Deneyleri

Üretilen membranlar ile HBMD sisteminde w/v %0.1 sentetik NaCl çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonrasında her bir deney seti için optimum membran tipi tayin edilmiştir. Belirlenen optimum membranlar ile saf su ve sonrasında 10 mg B/L konsantrasyona sahip sentetik jeotermal su deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler esnasında besleme suyu sıcaklığı 70 $^{o}$C, soğutma suyu sıcaklığı 25 $^{o}$C, besleme suyu akış hızı 1.4L/dk, soğutma suyu akış hızı 240 mL/dk, hava boşluğu mesafesi 3 mm olarak ayarlanmıştır. Saf su deneyleri sırasında 60 dk., sentetik

jeotermal su deneyleri sırasında 120 dk. boyunca akı takibi gerçekleştirilmiş, sentetik jeotermal suyu ile gerçekleştirilen deneylerde iletkenlik takibi yapılmış, süzüntü suyunda bor miktarı tayin edilmiştir. Gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Farklı tip polimerler ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak üretilen membranlardan optimum membran olarak belirlenen 15% SOLEF 6010 membranı ile HBMD sisteminde gerçekleştirilen saf su ve sentetik jeotermal su filtrasyon deneylerine ait akı-zaman grafiği Şekil 4.77'de, akı, tuz tutunumunu ve süzüntü bor miktarını gösteren değerler ise Tablo 4.113'de verilmiştir.

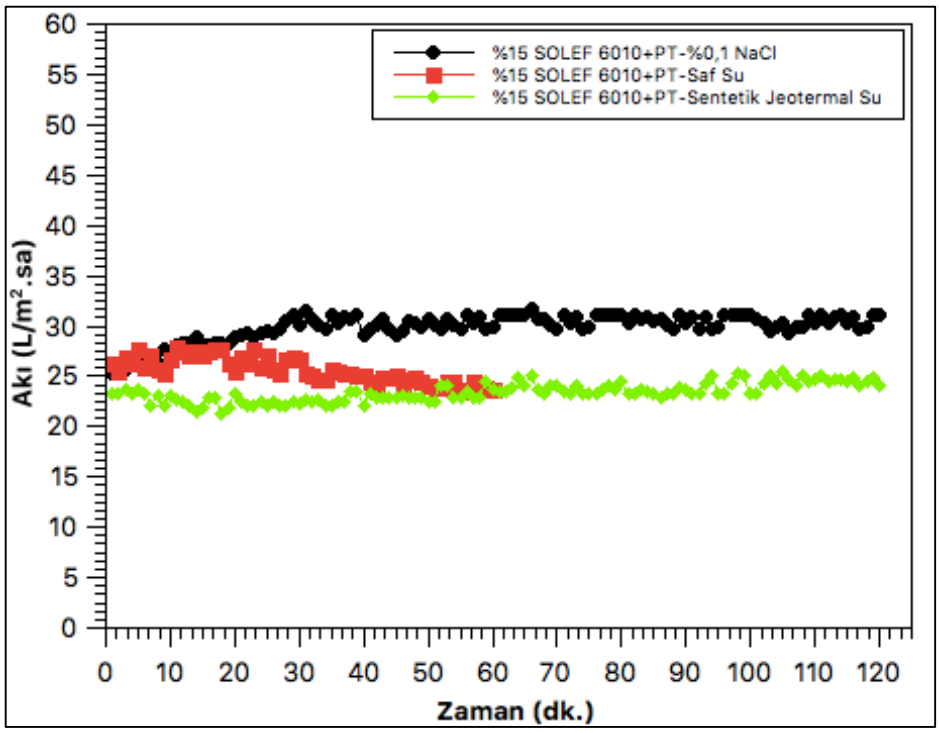



Şekil 4.77: %15 SOLEF 6010 membranı kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.113: %15 SOLEF 6010 membranı kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri.

| Membran Adı | Akı ($L/m^2.sa$) | Tuz Tutunumu (%) | Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L) |
|---|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010-Saf Su | 18.97 | - | - |
| %15 SOLEF 6010 w/v %0.1 NaCl Çözeltisi | 27.18 | 98.49 | - |
| %15 SOLEF 6010 Sentetik Jeotermal Su | 26.54 | 93.92 | 0.228 |

%15 SOLEF 6010 membranına ısıl işlem uygulandıktan sonra gerçekleştirilen saf su ve sentetik jeotermal su filtrasyon deneylerine ait akı-zaman grafiği Şekil 4.78'de, akı, tuz tutunumunu ve süzüntü bor miktarını gösteren değerler ise Tablo 4.114'de verilmiştir.

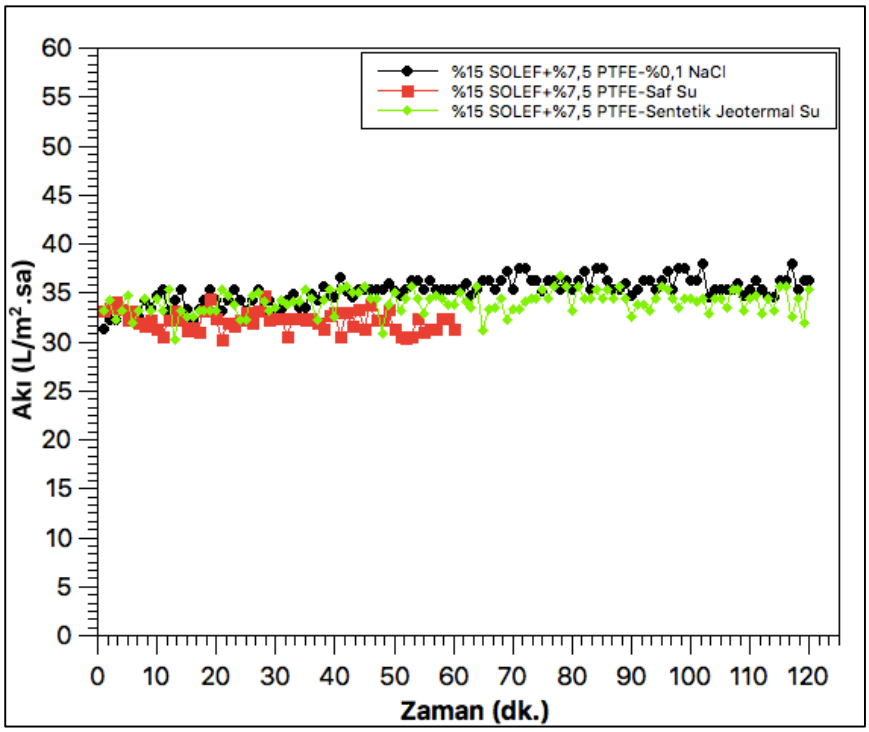



Şekil 4.78: %15 SOLEF 6010 membranına ısıl işlem uygulandıktan saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.114: %15 SOLEF 6010 membranına ısıl işlem uygulandıktan saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri.

| Membran Adı | Akı ($L/m^2.sa$) | Tuz Tutunumu (%) | Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L) |
|---|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010-PT-Saf Su | 24.26 | - | - |
| %15 SOLEF 6010-PT-%0.1 NaCl | 30.39 | 95.54 | - |
| %15 SOLEF 6010-PT-Sentetik Jeotermal Su | 24.59 | 93.57 | 0.117 |

Ağırlıkça %15 SOLEF 6010 içerikli çözeltiye ağırlıkça %7.5 PTFE mikro tozunun ilave edilmesiyle üretilen ve sonrasında da ısıl işlem uygulanan membranda gerçekleştirilen saf su ve sentetik jeotermal su filtrasyon deneylerine ait akı-zaman grafiği Şekil 4.79'da, akı, tuz tutunumunu ve süzüntü bor miktarını gösteren değerler ise Tablo 4.115'de verilmiştir.

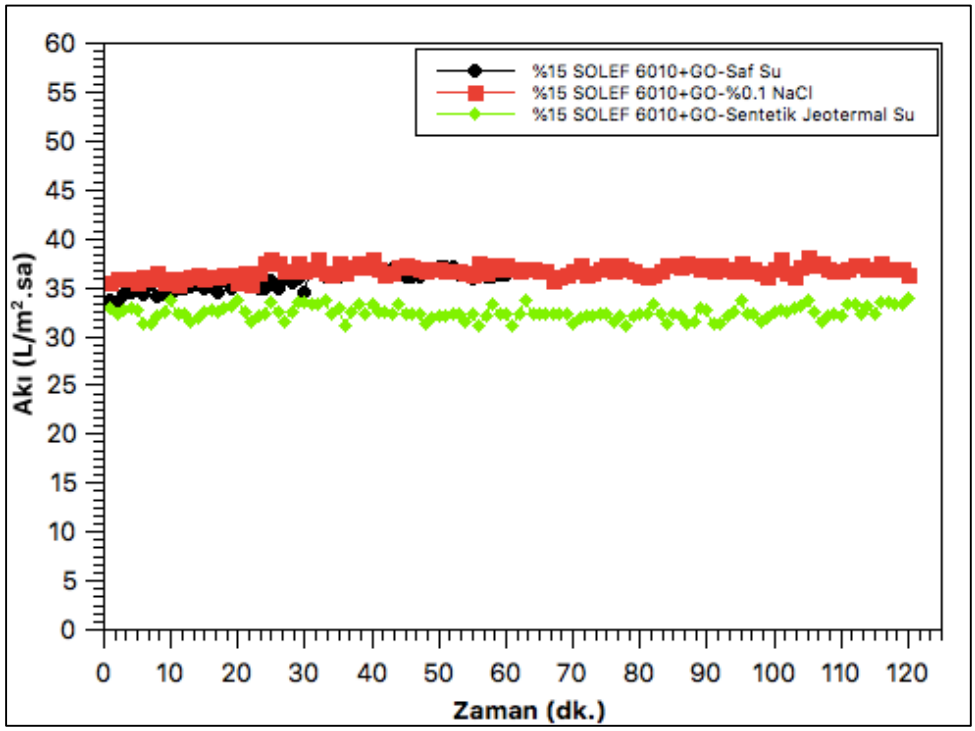



Şekil 4.79: %15 SOLEF 6010 + %7.5 PTFE membranı saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.115: %15 SOLEF 6010 + %7.5 PTFE membranı kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri.

| Membran Adı | Akı ($L/m^2.sa$) | Tuz Tutunumu (%) | Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L) |
|---|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010-%7.5 PTFE-Saf Su | 31.82 | - | - |
| %15 SOLEF 6010-%7.5 PTFE %0.1 NaCl Çözeltisi | 35.77 | 99.50 | - |
| %15 SOLEF 6010-%7.5 PTFE Sentetik Jeotermal Su | 34.12 | 97.88 | 0.087 |

%15 SOLEF 6010 konsantrasyonuna sahip çözeltiye polimere göre ağırlıkça %0.013 oranında grafen oksit ilave edilerek üretilen membrana ait saf su, tuzlu su ve sentetik jeotermal su akı-zaman grafiği Şekil 4.80'de, akı, tuz tutunum ve süzüntü bor miktarını gösteren değerler Tablo 4.116'da verilmektedir. Bor giderimi için istenilen değerlere ulaşılmıştır. Standartlarda bor için limit değer 0.5 mg/L olarak belirtilmektedir. Tüm deneylerde istenilen bu değerin altına düşülmüştür.

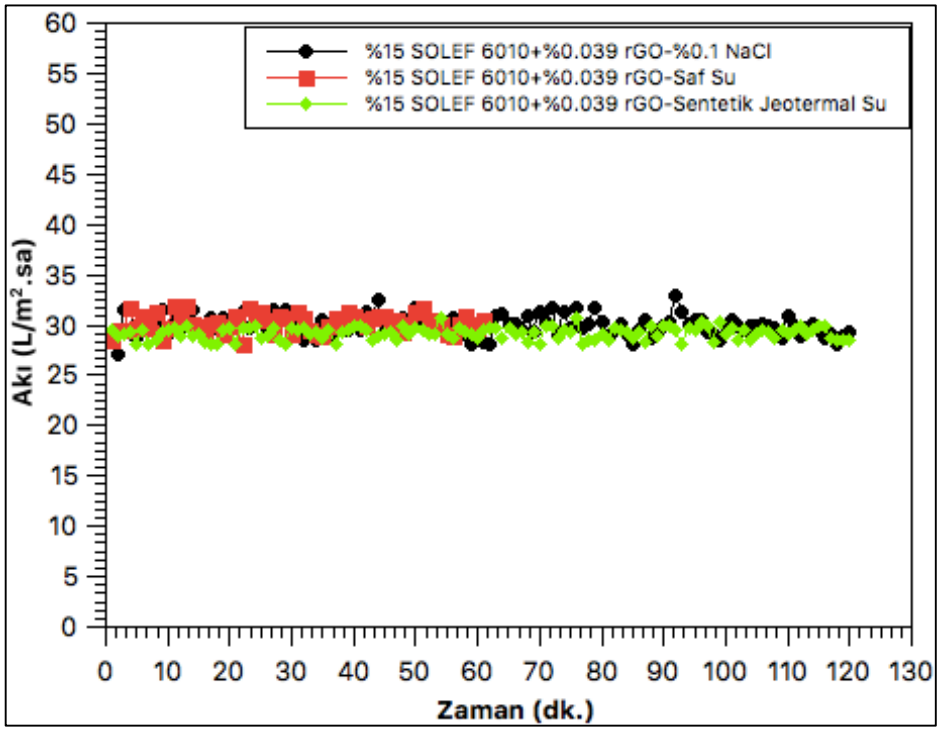



Şekil 4.80: %15 SOLEF 6010+GO membranı kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.116: %15 SOLEF 6010+GO membranı kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri.

| Membran Adı | Akı ($L/m^2.sa$) | Tuz Tutunumu (%) | Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L) |
|---|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010-GO-Saf Su | 36.57 | - | - |
| %15 SOLEF 6010-GO %0.1 NaCl Çözeltisi | 37.04 | 99.25 | - |
| %15 SOLEF 6010-GO Sentetik Jeotermal Su | 32.84 | 99.04 | 0.091 |

Başlık "0 3.5. Elektrospinning Sistem Düzeneği"- Adım 7'de yer alan ve optimum PVDF konsantrasyonuna %0.039 oranında (gr rGO/gr polimer) indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek üretilen membrana ait saf su, tuzlu su ve sentetik jeotermal su deneylerine ait akı-zaman grafiği Şekil 4.81'de, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.117'de verilmiştir. Sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylerde süzüntü suyu bor konsantrasyonu limit değerlerinin altında kalmıştır.

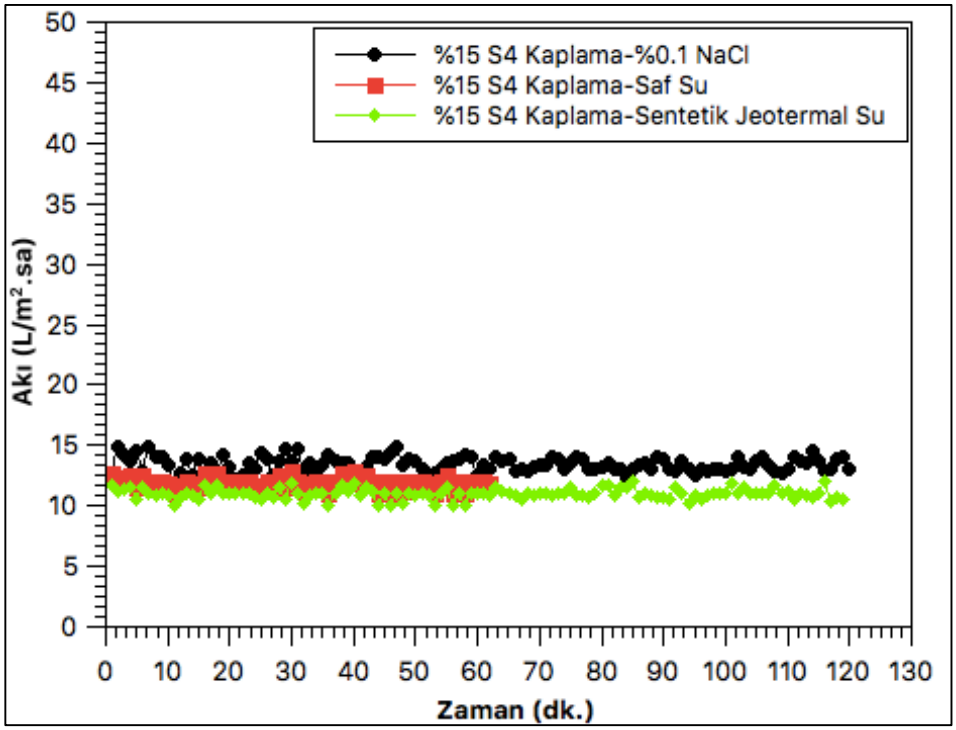



Şekil 4.81: İndirgenmiş grafen oksitli membran kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.117: İndirgenmiş grafen oksitli membran kullanılarak saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri.

| Membran Adı | Akı ($L/m^2.sa$) | Tuz Tutunumu (%) | Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L) |
|---|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO-Saf Su | 30.22 | - | - |
| %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO 0.1 NaCl Çözeltisi | 29.94 | 99.72 | - |
| %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO Sentetik Jeotermal Su | 29.19 | 99.63 | 0.133 |

Başlık "0 Elektrospinning Sistem Düzeneği"-Adım 9.4'de yer alan %15 S4 polimeri ile üretilen çift tabaka nanofiber membrana ait saf su, tuzlu su ve sentetik jeotermal su akı-zaman grafiği Şekil 4.82'de, akı, tuz tutunum ve süzüntü bor miktarını gösteren değerler Tablo 4.118'de verilmektedir. Sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylerde süzüntü suyu bor konsantrasyonu limit değerlerinin altında kalmıştır.




Şekil 4.82: S4 polimeri kullanılarak üretilen çift tabaka membran ile saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği.

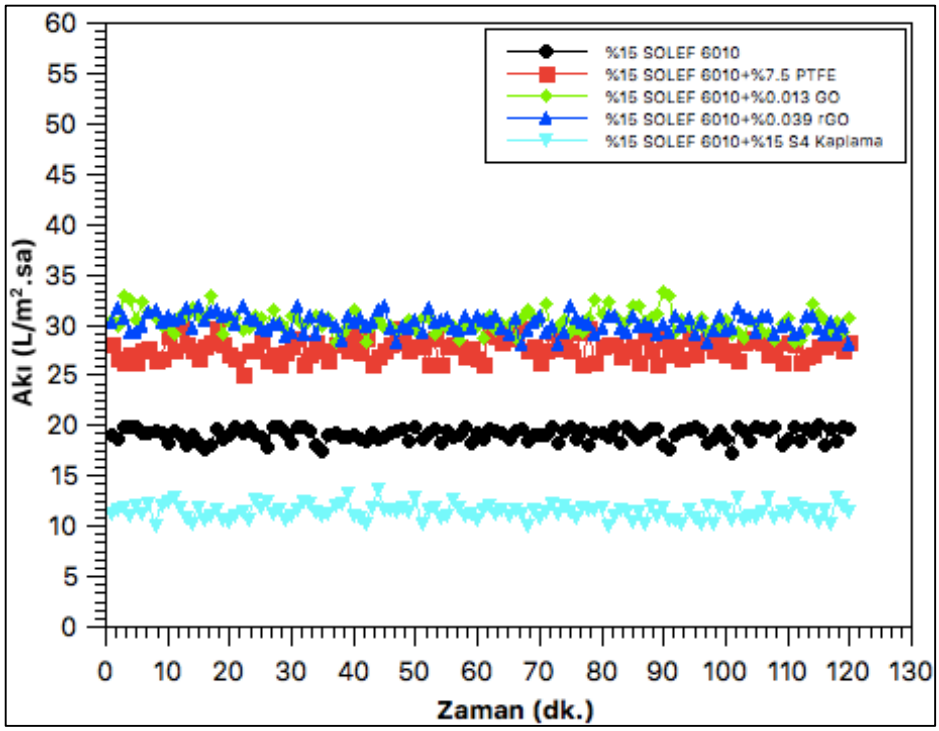
Tablo 4.118: S4 polimeri kullanılarak üretilen çift tabaka membran ile saf su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı, tuz tutunum ve süzüntü suyu bor miktarı değerleri.

| Membran Adı | Akı ($L/m^2.sa$) | Tuz Tutunumu (%) | Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L) |
|---|---|---|---|
| %15 S4 Kaplama-Saf Su | 11.86 | - | - |
| %15 S4 Kaplama 0.1 NaCl Çözeltisi | 13.47 | 99.70 | - |
| %15 S4 Kaplama Sentetik Jeotermal Su | 10.95 | 99.45 | 0.043 |

### 4.2.2.3. Üretilen Membranlarda Gerçek Jeotermal Su Deneyleri

Üretilen membranlar ile HBMD sisteminde gerçek jeotermal su kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde besleme suyu sıcaklığı 70 $^oC$, soğutma suyu sıcaklığı 25 $^oC$, besleme suyu akış hızı 1.4 L/dk, soğutma suyu akış hızı 240 mL/dk, hava boşluğu mesafesi 3 mm olarak ayarlanmıştır. Sentetik tuzlu su deneyleri sırasında 120 dk. boyunca akı takibi gerçekleştirilmiş ve süzüntü suyunda iletkenlik takibi yapılmıştır. Buna göre;

%15 SOLEF 6010 polimeri ile üretilen ve son iyileştirme uygulanan membrana, %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE mikro tozu ile üretilen ve son iyileştirme uygulanan membrana, %15 SOLEF 6010+% 0.013 GO ile üretilen ve son iyileştirme uygulanan membrana, %15 SOLEF 6010+% 0.039 rGO ile üretilen ve son iyileştirme uygulanan membrana, %15 SOLEF 6010 ile üretilen ve %15 S4 polimeri ile üzerine kaplama yapılan çift tabaka membrana ait akı-zaman grafiği Şekil 4.83'de, akı ve tuz tutunum değerleri Tablo 4.119'da verilmiştir.Üretilen membranlar ile HBMD düzeneğinde gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneylerine ait akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu karakterizasyon değerleri incelendiğinde elde edilen sonuçlar tuzlu su ve sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen filtrasyon deneyleriyle paralel sonuçlar göstermiştir. Sonuçlar incelendiğinde, en yüksek akı değerlerine grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ilaveli hidrofobik nanofiber membranlarda ulaşılırken, en düşük akı değerine temas açısı en yüksek değere sahip S4 kaplamalı hidrofobik membranda ulaşılmıştır. En yüksek tuz tutunum değeri ise yüksek temas açısına sahip olduğundan dolayı S4 kaplamalı çift tabaka hidrofobik membranda elde edilmiştir.




Şekil 4.83: Seçilen membranlar ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneylerine ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.119: Seçilen membranlar ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneylerine ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı ($L/m^2.sa$)** | **Tuz Tutunumu (%)** | **Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L)** |
|---|---|---|---|
| %15 SOLEF 6010 | 19.20 | 96.89 | 0.305 |
| %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE | 27.66 | 97.43 | 0.253 |
| %15 SOLEF 6010+%0.013 GO | 29.75 | 98.64 | 0.130 |
| %15 SOLEF 6010+%0.039 rGO | 29.99 | 98.16 | 0.226 |
| %15 SOLEF 6010+%15 S4 Kaplama | 11.45 | 98.98 | 0.108 |

%15 SOLEF 6010 polimeri ile üretilen ve son iyileştirme uygulanan membrana, %15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE mikro tozu ile üretilen ve son iyileştirme uygulanan membrana, %15 SOLEF 6010+% 0.013 GO ile üretilen ve son iyileştirme uygulanan membrana, %15 SOLEF 6010+% 0.039 rGO ile üretilen ve son iyileştirme uygulanan membrana, %15 SOLEF 6010 ile üretilen ve %15 S4 polimeri ile üzerine kaplama yapılan çift tabaka membrana ait süzüntü suyu karakterizasyonu ise Tablo 4.120'de verilmiştir. Üretilen bütün membranlarda, süzüntü suyu bor miktarı değerlerinin

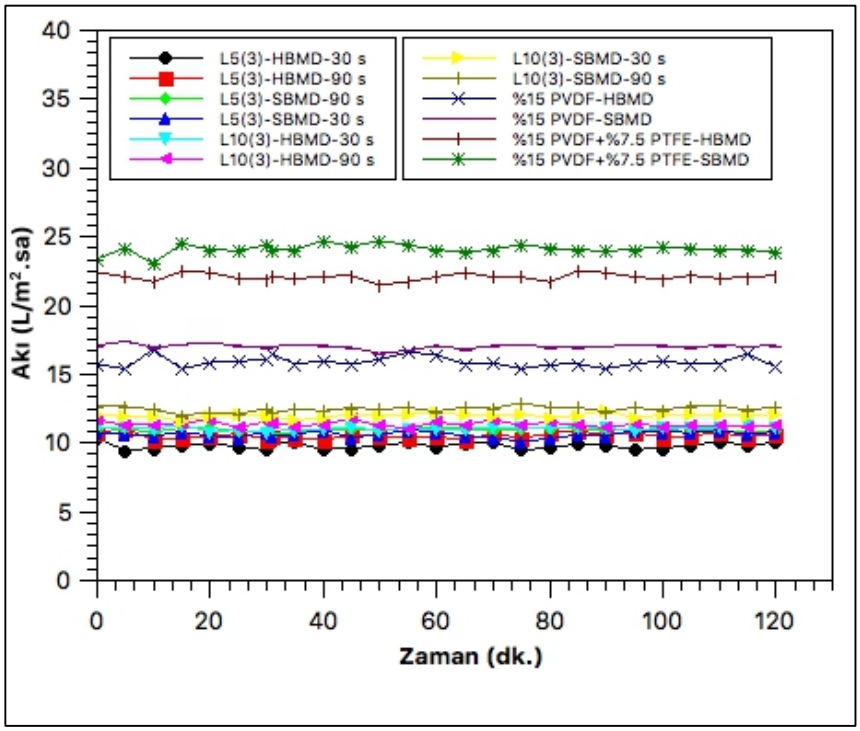
Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme suyunda bor miktarı limit değeri olarak belirlenen 0.5 mg/L'yi, Avrupa Birliği tarafından ise yine içme suyunda llimit değeri olarak belirlenen 1 mg/L'yi aşmadığı gözlenmiştir.

Tablo 4.120: Seçilen membranlar ile gerçekleştirilen gerçek jeotermal su deneylerine ait süzüntü suyu karakterizasyonu.

| **Membran Adı** | **Giriş Suyu** | **%15 SOLEF 6010** | **%15 SOLEF 6010+%7.5 PTFE** | **%15 SOLEF 6010+% 0.013 GO** | **%15 SOLEF 6010+% 0.039 rGO** | **%15 SOLEF 6010+%15 S4 Kaplama** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametre** | | | | | | |
| pH | 7.67 | 7,53 | 7,61 | 7,57 | 7,78 | 7,67 |
| İletkenlik (µs/cm) | 5600 | 174 | 144 | 75.8 | 103 | 57 |
| $Na^{+}$ (mg/L) | 3622.20 | 92.3 | 77.6 | 18.4 | 62.1 | 16.2 |
| $K^{+}$ (mg/L) | 335.9 | 34.3 | 19.3 | 12.8 | 17.5 | 10.7 |
| $Ca^{2+}$ (mg/L) | 41.22 | 1.1 | 0.8 | 0.2 | 0.4 | 0.15 |
| $Mg^{2+}$ (mg/L) | 8.32 | 0.22 | 0.15 | 0.1 | 0.17 | 0.1 |
| $Cl^{-}$ (mg/L) | 3297 | 81.3 | 65.2 | 18.5 | 50.8 | 15.7 |
| $SO_4^{2-}$ (mg/L) | 514.1 | 2.6 | 2.2 | 1.2 | 1.8 | 1.1 |
| B (mg/L) | 60.84 | 0.305 | 0.253 | 0.130 | 0.226 | 0.108 |
| Si (mg/L) | 113.7 | 0.382 | 0.356 | 0.186 | 0.311 | 0.167 |
| Fe (mg/L) | 0.096 | - | - | - | - | - |
| Mn (mg/L) | - | - | - | - | - | - |

### 4.2.2.4. Faz İnversiyon Metoduyla Üretilen Membranlar ile HBMD ve SBMD Sisteminde Gerçekleştirilen Jeotermal Su Deneyleri

Faz inversiyon metodu kullanılarak üretilen membranlar arasından seçilen ve farklı evaporasyon sürelerinde üretilen membranlar ile elektrospining yöntemiyle üretilen nanofiber membranlar kullanılarak HBMD ve SBMD sisteminde sentetik jeotermal su ile gerçekleştirilen deneylere ait akı-zaman grafiği Şekil 4.84'de, ortalama akı, tuz tutunumu ve süzüntü suyu bor konsantrasyonu değerleri Tablo 4.121'de verilmiştir.




Şekil 4.84: Seçilen membranlar ile HBMD ve SBMD sisteminde gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneylerine ait akı-zaman grafiği.

Tablo 4.121: Seçilen membranlar ile HBMD ve SBMD sisteminde gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneylerine ait akı ve tuz tutunum değerleri.

| **Membran Adı** | **Akı ($L/m^2.sa$)** | **Tuz Tutunumu (%)** | **Süzüntü Suyu Bor Miktarı (mg/L)** |
|---|---|---|---|
| L5(3)-HBMD-30 s evaporasyon süresi | 9.75 | 97.45 | 0.245 |
| L5(3)-SBMD-30 s evaporasyon süresi | 10.57 | 99.62 | 0.140 |
| L5(3)-HBMD-90 s evaporasyon süresi | 10.46 | 99.60 | 0.120 |
| L5(3)-SBMD-90 s evaporasyon süresi | 10.89 | 99.91 | 0.124 |
| L10(3)-HBMD-30 s evaporasyon süresi | 11.00 | 93.68 | 0.365 |
| L10(3)-SBMD-30 s evaporasyon süresi | 11.93 | 99.62 | 0.135 |
| L10(3)-HBMD-90 s evaporasyon süresi | 11.31 | 99.95 | 0.110 |
| L10(3)-SBMD-90 s evaporasyon süresi | 12.41 | 99.32 | 0.154 |
| %15 PVDF-HBMD | 15.83 | 99.56 | 0.185 |
| %15 PVDF-SBMD | 16.97 | 99.73 | 0.150 |
| %15 PVDF+%7.5 PTFE-HBMD | 22.01 | 99.65 | 0.170 |
| %15 PVDF+%7.5 PTFE-SBMD | 24.05 | 99.83 | 0.140 |

Sonuçlar incelendiğinde, evaporasyon süresi arttığında membran gözenekliliği de arttığından dolayı, süzüntü suyu akı değerlerinin bir miktar geliştiği gözlenmiştir. Ayrıca, HBMD düzeneği SBMD düzeneği ile yer değiştirdiğinde, hava boşluğunun sıvı ile yer değiştirmesinden ve sıvının termal iletkenliğinin çok daha yüksek

olmasından dolayı süzüntü suyu akısının bir miktar arttığı gözlenmiştir (suyun termal iletkenliğinin fazla olması süzüntü tarafında daha düşük süzüntü suyu sıcaklığına neden olmakta ve bu da sürücü kuvveti arttırmaktadır) [167]. Fakat, tez kapsamında kullanılan hava boşluğu mesafesi çok dar olduğundan, bu fark çok fazla olmamıştır. Hava boşluğu mesafesinin daha fazla olduğu durumlarda, süzüntü suyu akısında meydana gelen artış daha iyi gözlenebilmektedir. Ayrıca, nanofiber membranların süzüntü suyu akı değerlerinin, faz inversiyon metodu ile üretilen membranlara ait akı değerlerine göre çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, nanofiber membranların boşluklar arası yüksek bağlantıya sahip olmasıdır.

## 4.3. MD Proseslerinde Spesifik Termal Enerji Tüketiminin Hesaplanması

MD sistemlerinde sabit geri kazanım modunda, sistemden uzaklaştırılması gereken konsantre atıksu akış hızı şu şekilde hesaplanmaktadır.

$$Fatık = Fd\ (\frac{1}{Rec} - 1) \tag{4.1}$$

Burada, Fatık ve Fd sırasıyla sistemden uzaklaştırılan konsantre suyun ve sistemde üretilen süzüntü suyunun hacimsel akış hızıdır ($m^3$/gün).

Bir MD sisteminin su geri kazanım oranı (Rec), toplanan süzüntü suyu hacminin ve giriş besleme hacminin oranıdır. Sabit bir geri kazanım işletiminde ise Rec şu şekilde hesaplanmaktadır;

$$Rec = \frac{Fd}{Fsis} \tag{4.2}$$

Burada Fsis, MD tankına beslenenen besleme suyunun hacimsel akış hızıdır ($m^3$/gün).

Bir MD sisteminin verimliliği, birim hacimde üretilen süzüntü suyu için termal enerji ihtiyacının ifade edildiği spesifik termal enerji tüketimi (STEC) ile hesaplanmaktadır. Bir MD prosesinde STEC hesaplanırken besleme suyunun tekrar ısıtılması için gereken termal enerji ($Q_{ısı}$) ve süzüntü suyunun yoğuşturulması ($Q_{soğ1}$) ve soğutma suyunun tekrar soğutulması ($Q_{soğ2}$) için gereken enerji göz önünde bulundurulmalıdır. Tez kapsamında, spesifik termal enerji tüketimi ile ilgili yapılan

hesaplamalarda, ilk olarak distilatın yoğuşturulmasının ve sistemden çıkan soğutma suyunun tekrar soğutulmasının bir soğutma (chiller) sistemi vasıtasıyla yapılma durumu düşünülmüş ve termal enerji bu duruma göre hesaplanmıştır. Fakat gerçek uygulamalarda, tesisin konumuna bağlı soğutma suyu olarak deniz suyu veya nehir suyu kullanılabilmekte ve dolasıyla soğutmadan dolayı ihtiyaç duyulan enerji gereksinimi göz ardı edilebilmektedir. Bir diğer seçenekte ise soğutma kulesi yardımıyla, MD sistemine ait soğutma suyu soğutulabilmekte ve bu durumda STEC hesaplamasına MD sisteminde yer alan soğutma suyunun tekrar soğutulmasında kullanılan enerji miktarı katılmamaktadır.

Bir MD prosesi için (Şekil 4.85), geri döngünün olmadığı durumda STEC şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$\mathrm{STEC} = \frac{\mathrm{Qısı} + \mathrm{Qsoğ}}{\mathrm{Fd}} \tag{4.3}$$

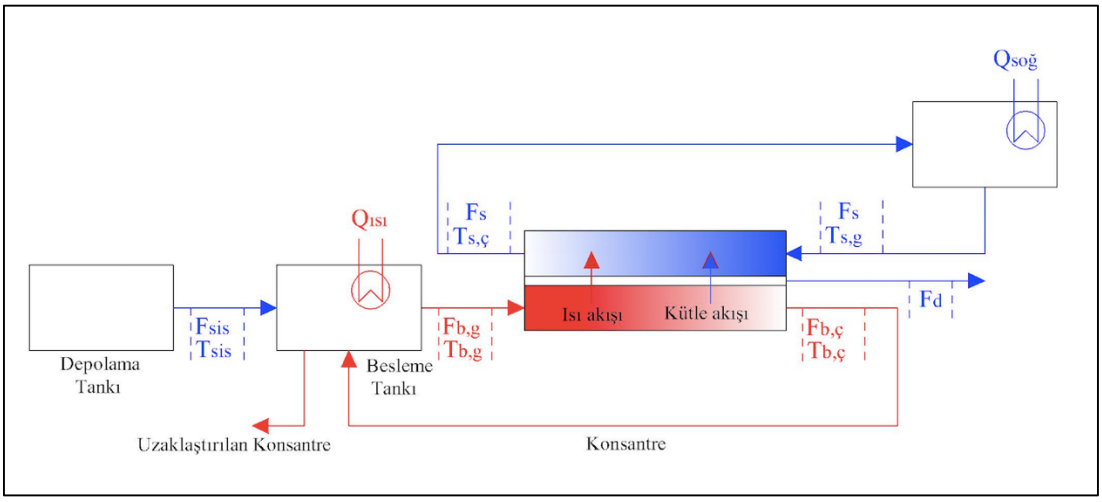
$$\mathrm{Qısı} = \mathrm{Fb,g} * \mathrm{\rho b,g} * \mathrm{Cp} * (\mathrm{Tb,g} - \mathrm{Tsis}) \tag{4.4}$$

$$\mathrm{Qsoğ}=\mathrm{Qsoğ1}+\mathrm{Qsoğ2} \tag{4.5}$$

$$\mathrm{Qsoğ1}=\mathrm{Fd}*\mathrm{\rho d} * \Delta\mathrm{H} \tag{4.6}$$

$$\mathrm{Qsoğ2}=\mathrm{Fs} * \mathrm{\rho s} * \mathrm{Cp} * (\mathrm{Ts,ç} - \mathrm{Ts,g}) \tag{4.7}$$

Burada, $F_{b,g}$, $T_{b,g}$ ve $\rho_{b,g}$ sırasıyla giriş hacimsel akış hızı ($m^3$/gün), giriş sıcaklığı ($^oC$) ve giriş besleme suyu yoğunluğudur (kg/$m^3$). $F_d$, $\rho_d$, $T_{s,g}$, $T_{s,ç}$ ve $\rho_{s,\,in}$ ise sırasıyla süzüntü suyu hacimsel akış hızı ($m^3$/gün), süzüntü suyu yoğunluğu (kg/$m^3$), soğutma suyu giriş sıcaklığı ($^oC$), soğutma suyu çıkış sıcaklığı ($^oC$) ve soğutma suyu yoğunluğudur ($m^3$/gün). $T_{sis}$ ise depolama tankında yer alan besleme suyu sıcaklığı, $C_p$ ise özgül ısıdır (kj/kg.$^oC$).




Şekil 4.85: Geri döngülü MD prosesinde ısı ve kütle akım diyagramı.

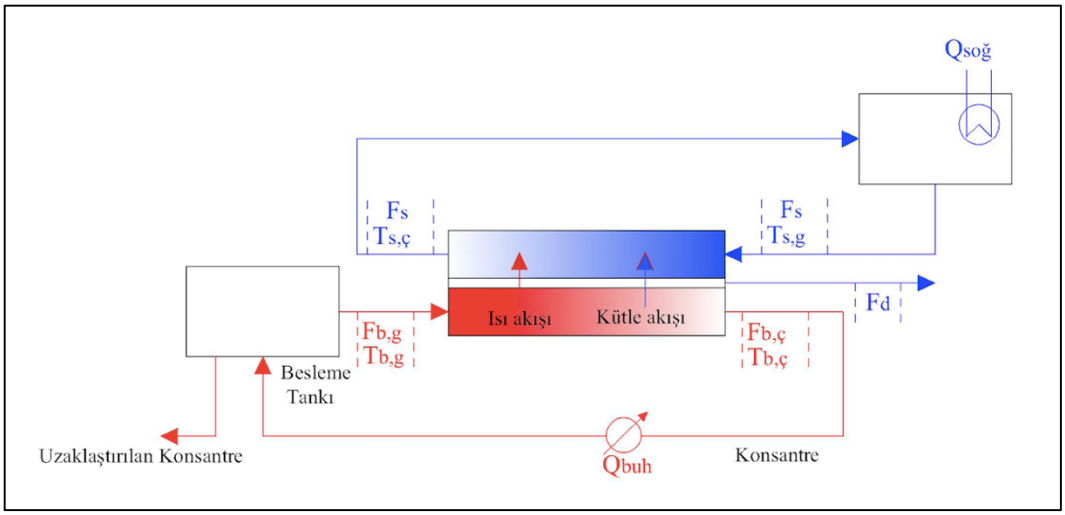
Konsantre su, besleme tankına geri gönderildiğinde ve sistemde su geri kazanımı sabit bir Rec değerinde kaldığında, sistemde besleme suyunun tekrar ısıtılması için gereken ısı miktarı şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$Q_{ısı} = \frac{Fd * \rho\text{sis} * \text{Cp} * (\text{Tb,g} - \text{Tsis})}{Rec} + Cp * (Fb,g * \rho\text{b,g} - \text{Fd} * \rho\text{d}) \qquad (4.8)$$
$$* (Tb,g - Tb,ç)$$

Tez kapsamında önerilen MD sisteminde geri döngünün olmadığı durumlarda, besleme suyunun zaten sıcak olduğu düşünülerek (70 $^{o}$C-90 $^{o}$C arası), besleme suyunun tekrar ısıtılması için $Q_{ısı}$'ya ihtiyaç duyulmamakta ve STEC hesaplanırken yalnızca süzüntü suyunun yoğuşturulması ve soğutma suyunun tekrar soğutulması için gereken ısı miktarı dikkate alınmaktadır.

Tez kapsamında düşünülen geri döngülü MD sisteminde (Şekil 4.86) ise soğuk akımlı besleme suyunun beklediği bir ön depolama tankının olmayacağı düşünülerek konsantre atık geri gönderildiği durumda geri gönderilen suyun tekrar ısıtılması için gereken ısı miktarı şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$Q_{ısı} = Cp * (Fb,g * \rho\text{b,g} - \text{Fd} * \rho\text{d}) * ((Tb,g - Tb,ç) \qquad (4.9)$$




Şekil 4.86: Jeotermal suyun arıtılmasında kullanılan MD prosesine ait ısı ve kütle akım diyagramı.

Jeotermal enerji santrallerinde, söz konusu enerji terminalinin çeşidine bağlı olarak belirli miktarlarda atık buhar çıkabilmektedir. Bu atık buharın, MD sistemi çıkışında tekrar geri gönderilen jeotermal suyun ısıtılmasında kullanılabileceği düşünülmüştür. Jeotermal enerji santralinden açığa çıkan atık buharın toplam ısı kapasitesi şu şekilde hesaplanmaktadır.

$$Qbuh=Qbuh1+Qbuh2+Qbuh3 \tag{4.10}$$

$$Qbuh1 = Fbh * \rho bh * Cp * (Tbh\text{-}100\ ^{o}C) \tag{4.11}$$

$$Qbuh2 = Fbh * \rho bh * \Delta H \tag{4.12}$$

$$Qbuh3 = Fbh * \rho bh * (100\ ^{o}C\text{-}T_{s,ç}) \tag{4.13}$$

Burada $Q_{buh1}$, $Q_{buh2}$ ve $Q_{buh3}$ sırasıyla atık buharın 100 $^{o}$C'ye geldiği sırada dışarıya verdiği termal enerji, atık buharın yoğuşup sıvı forma gelmesi sırasında dışarıya verdiği termal enerji ve atık buharın ısıtılması istenen jeotermal suyun sıcaklığına düşmesi sırasında dışarıya verdiği termal enerjidir. $F_{bh}$, $T_{bh}$ ve $\rho$bh ise atık buharın hacimsel akış hızı ($m^3$/gün), atık buharın sıcaklığı ($^{o}$C) ve atık buharın yoğunluğudur (kg/$m^3$).

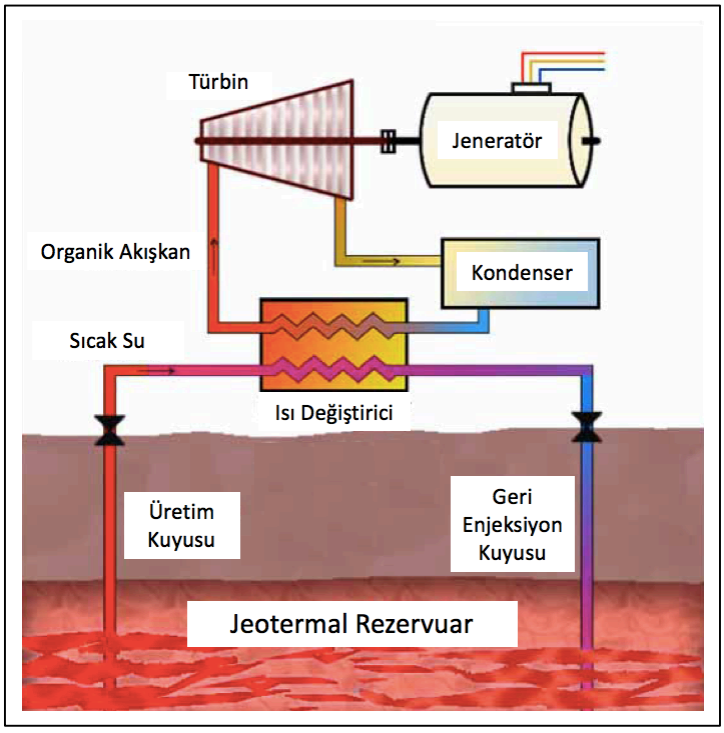
Tez kapsamında düşünülen MD sisteminde, jeotermal enerji santralinin tipine bağlı olarak atılan atık buharın miktarı, jeotermal suyun tekrar ısıtılmasında ihtiyaç duyulan termal enerji miktarını karşılaması durumunda STEC hesaplanırken yalnızca

distilatın yoğuşmasında ve soğutma suyunun tekrar soğutulmasında ihtiyaç duyulan termal enerji gereksinimi hesaba katılmalıdır.

Jeotermal enerji santrallerinden açığa çıkan sıcak akımlı jeotermal suların MD sistemi ile arıtılması için ihtiyaç duyulan spesifik termal enerji tüketiminin hesaplanmasına ait çalışmalar iki farklı jeotermal enerji santrali tipi göz önünde bulundurularak yürütülmüştür:

**Durum 1: Organik Rankin Çevrimli Jeotermal Enerji Santralleri**

Jeotermal akışkan sıcaklığı 100 $^{o}$C-180 $^{o}$C aralığındaki düşük ve orta entalpili jeotermal kaynaklar için uygun olan bu tip jeotermal enerji santrallerinde, jeotermal akışkanın ısısı, ısı değiştiriciler aracılığıyla pentan, izobütan gibi sıvılaşma ısısı düşük ikinci bir akışkana aktarılmaktadır. Basınç altında türbinde genişleyen ikinci akışkanın enerjisi türbin kanatlarını ittirmekte, türbin çıkışından sonra kondenser aracılığıyla yoğuşturulmakta ve tekrar sıvı hale gelerek rankin çevrimi kapalı devre halinde tekrarlanmaktadır (Şekil 4.87).




Şekil 4.87: Organik rankin çevrimli jeotermal enerji santraline ait akım şeması.

Bu tip jeotermal enerji santrallerinde, kullanılan jeotermal kaynağın karakterizasyonuna bağlı olarak su içerisinde çözünmüş gazları uzaklaştmak amacıyla

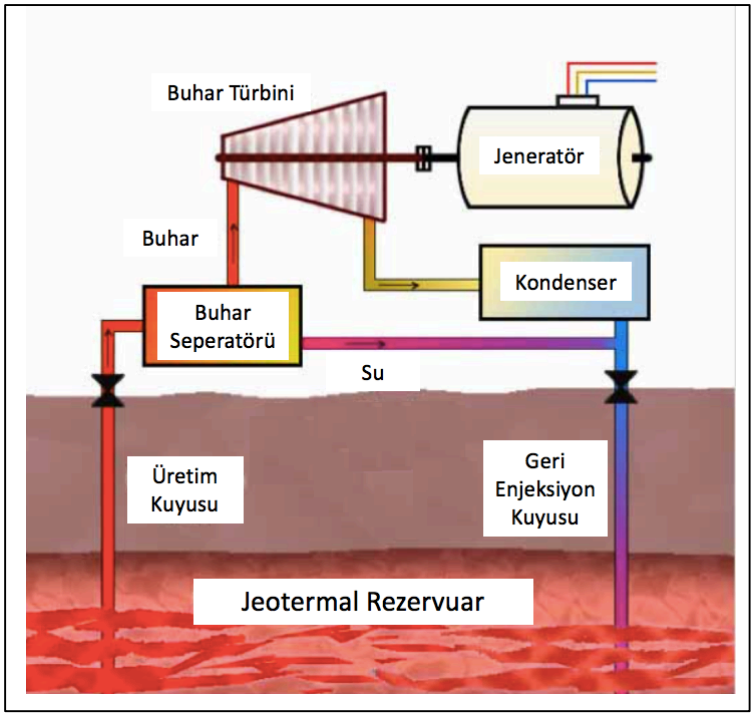
yüksek sıcaklığa sahip besleme suyunun basıncı düşürülmekte ve bir miktar atık buhar açığa çıkabilmektedir. Tez kapsamında önerilen MD sistemi için gerçekleştirilen STEC hesaplamalarında bu tip enerji santrallerinden açığa çıkan atık buhar %2.5 olarak kabul edilmiştir. 1000 $m^3$/gün besleme debili bir MD sistemi için %50 ve %60 geri kazanım oranları kabul alınarak gerçekleştirilen hesaplamalarda, enerji santralinde %2.5 atık buhar oluştuğunda MD çıkışı besleme suyunun tekrar sisteme geri gönderilmesi durumunda besleme suyunun ısıtılması için gereken termal enerjinin atık buhardan karşılanabildiği görülmektedir. Spesifik termal enerji tüketimi incelendiğinde geri kazanım oranı arttığında besleme suyunun tekrar ısıtılması için gereken termel enerjinin az bir miktar azaldığı görülmektedir. Sistemden çıkan konsantre atığın ise belirli oranlarda kuyulara geri enjeksiyon yapılması önerilmektedir. Eğer sistemde atık buhar yok ise, sistemde geri gönderilen konsantre atığın tekrar ısıtılması için Qısı'ya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum için yapılan hesaplamalarda STEC'in 600372 kcal/$m^3$ olduğu hesaplanmıştır. Eğer MD sistemi soğutma suyunun soğutulması için bir soğutma kulesi ya da yakın çevrede bulunan deniz suyu ya da nehir gibi yüzeysel sulardan faydalanılması durumunda STEC hesaplamasına $Q_{soğ}$ dahil edilmeyecek ve bu durumda enerji maliyetini bir tek sistemde yer alan düşük basınçlı pompalar oluşturacaktır. $T_{f,in}$ ve $T_{f,out}$ sırasıyla 70 $^oC$ ve 40 $^oC$ olan %50 geri kazanımlı bir MD sisteminde, besleme suyunun tekrar ısıtılması için harici enerjiye ihtiyaç duyulduğu ve Qsoğ için soğutma kulesi veya deniz suyundan faydalanıldığı ve harici bir enerjiye ihtiyaç duyulmadığı durumlarda STEC 29808 kcal/$m^3$ olarak hesaplanmıştır. Organik rankin çevrimli jeotermal enerji santraline ait MD prosesi için farklı geri kazanım oranlarında hesaplanan spesifik termal enerji tüketimi Tablo 4.122'de verilmiştir.

Tablo 4.122: Organik rankin çevrimli jeotermal enerji santraline ait MD prosesi için spesifik termal enerji tüketimi.

| **Geri Kazanım Oranı (%)** | 50 | 50 | 60 |
|---|---|---|---|
| **Besleme Debisi ($m^3$/gün)** | 1000 | 1000 | 1000 |
| **Ürün SuyuDebisi ($m^3$/gün)** | 500 | 500 | 600 |
| **$T_{b,g}$ ($^oC$)** | 70 | 70 | 70 |
| **$T_{b,ç}$ ($^oC$)** | 40 | 40 | 40 |
| **$T_{s,g}$ ($^oC$)** | 25 | 25 | 25 |
| **$T_{s,ç}$ ($^oC$)** | 40 | 40 | 40 |
| **$Q_{ısı}$ (kcal) ($*10^6$)** | 14.9 | 14.9 | 11.9 |
| **$Q_{buh1}$ (kcal) ($*10^5$)** | 5.1 | - | 5.1 |
| **$Q_{buh2}$ (kcal) ($*10^6$)** | 13.7 | - | 13.7 |
| **$Q_{buh3}$ (kcal) ($*10^5$)** | 6.7 | - | 6.7 |
| **$Q_{buhtop}$ (kcal) ($*10^6$)** | 15.01 | - | 15.01 |
| **$Q_{soğ1}$ (kcal) ($*10^7$)** | 28.5 | 28.5 | 34.2 |
| **$Q_{soğ2}$ (kcal)** | 749 | 749 | 749 |
| **STEC (kcal/$m^3$)** | 570563 | 600372 | 570563 |

**Durum 2: Flaş Tipi Jeotermal Enerji Santralleri**

Flaş tipi jeotermal enerji santrallerinde, jeotermal kuyudan alınan 180 $^oC$ ve üstü sıcaklıklarda yüksek basınçlı akışkanın basıncı düşürülerek separatörler aracılığıyla buhar ve su akımına ayrılır, buhar doğrudan buhar türbinine verilerek elektrik üretilir (Şekil 4.88).




Şekil 4.88: Flaş tipi jeotermal enerji santraline ait akım şeması.

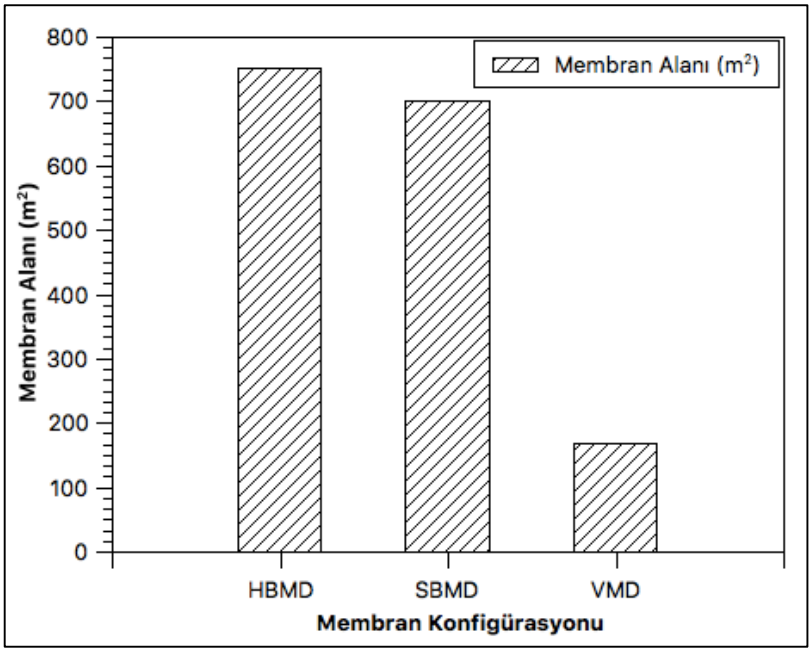
Flaş tipi jeotermal enerji santrallerinde, besleme suyunun basıncı düşürülmekte ve buhar açığa çıkmaktadır. Tez kapsamında önerilen MD sistemi için gerçekleştirilen STEC hesaplamalarında bu tip enerji santrallerinden açığa çıkan atık buhar %12.5 oranında kabul edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, bu tip enerji santrallerinden açığa çıkan atık suyun sıcaklığı ve atık buharın miktarı organik rankin çevrimli jeotermal enerji santrallerine göre çok daha yüksek olduğundan dolayı STEC hesaplamalarına sadece $Q_{soğ}$'dan kaynaklı termal enerji gerekesinimi dahil edilmiştir. Gerçek bir MD sisteminde, karşılaşılabilecek ısı kayıplarının daha fazla olması halinde, bu tip santrallerde atık buhar miktarı çok daha yüksek olduğundan dolayı ısı kayıplarını karşılamak amacıyla ihtiyaç duyulan termal enerjinin organik rankin çevrimli jeotermal enerji santrallerine göre daha verimli karşılanabileceği düşünülmüştür. Bunun dışında, Durum 1'de de bahsedildiği gibi, eğer MD sistemi soğutma suyunun soğutulması için bir soğutma kulesi ya da yakın çevrede bulunan deniz suyu, nehir suyu vs.'den faydalanılması durumunda STEC hesaplamasına $Q_{soğ}$ dahil edilmeyecek ve bu durumda enerji maliyetini bir tek sistemde yer alan düşük basınçlı pompalar oluşturacaktır. Flaş tipi jeotermal enerji santraline ait MD prosesi için farklı geri kazanım oranlarında hesaplanan spesifik termal enerji tüketimi Tablo 4.123'de verilmiştir.

Tablo 4.123: Flaş tipi jeotermal enerji santraline ait MD prosesi için spesifik termal enerji tüketimi.

| **Geri Kazanım Oranı (%)** | 50 | 60 |
|---|---|---|
| **Besleme Debisi ($m^3$/gün)** | 1000 | 1000 |
| **Ürün SuyuDebisi ($m^3$/gün)** | 500 | 600 |
| **$T_{b,g}$ ($^oC$)** | 70 | 70 |
| **$T_{b,ç}$ ($^oC$)** | 40 | 40 |
| **$T_{s,g}$ ($^oC$)** | 25 | 25 |
| **$T_{s,ç}$ ($^oC$)** | 40 | 40 |
| **$Q_{ısı}$ (kcal) ($*10^6$)** | 14.9 | 11.9 |
| **$Q_{buh1}$ (kcal) ($*10^6$)** | 2.9 | 2.9 |
| **$Q_{buh2}$ (kcal) ($*10^6$)** | 76.4 | 76.4 |
| **$Q_{buh3}$ (kcal) ($*10^6$)** | 3.7 | 3.7 |
| **$Q_{buhtop}$ (kcal) ($*10^6$)** | 83.6 | 83.6 |
| **$Q_{soğ1}$ (kcal) ($*10^7$)** | 28.5 | 34.2 |
| **$Q_{soğ2}$ (kcal)** | 749 | 749 |
| **STEC (kcal/$m^3$)** | 570563 | 570563 |

**500 $m^3$/gün süzüntü suyu kapasiteli MD sistemi için gerekli membran alanı:**

Farklı konfigürasyonlarda MD sistemleri için gereken membran alanı Şekil 4.89'da verilmiştir. 500 $m^3$/gün süzüntü suyu kapasiteli MD sistemleri için gerçekleştirilen hesaplamalarda süzüntü suyu akıları HBMD, SBMD ve VMD için sırasıyla 28 L/$m^2$.sa, 30 L/$m^2$.sa ve 125 L/$m^2$.sa olarak kabul edilmiştir. Deneysel verilere göre kabul edilen süzüntü suyu akıları dikkate alındığında HBMD, SBMD ve VMD için gerekli membran alanları sırasıyla 750, 700 ve 168 $m^2$ olarak bulunmuştur. MD konfigürasyonun VMD olması durumunda diğer konfigürasyonlardan farklı olarak membrandan geçen su buharını toplayabilmek için bir vakum pompasına ihtiyaç duyulmakta ve bu da MD işletmesinde spesifik elektrik enerjisi tüketiminin artmasına neden olmaktadır.




Şekil 4.89: 500 $m^3$/gün süzüntü suyu kapasiteli MD sistemi için gerekli membran alanı

# 5. SONUÇLAR

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar genel olarak şu şekildedir;

- HBMD sistemi işletme şartları optimize edilmiştir. Buna göre optimum besleme suyu sıcaklığı 70 $^{o}$C soğutma suyu sıcaklığı 25 $^{o}$C, besleme suyu akış hızı 1.4 L/dk, soğutma suyu akış hızı 240 mL/dk ve hava boşluğu mesafesi 3 mm olarak belirlenmiştir.
- Ticari membranlarda sentetik %0.1-1.5-3 NaCl çözeltileri ile gerçekleştirilen deneylerde tuz tutunum yüzdeleri >%99 iken PVDF membranların PP ve PTFE membranlara nazaran daha düşük akı performansına sahip olduğu görülmüştür. Membranlara ait akı performansları besleme suyu tuzluluk konsantrasyonundan çok fazla etkilenmemiştir.
- Ticari membranlarda 10-20-30-40 mg B/L konsantrasyonlarına sahip sentetik jeotermal su çözeltileri ile gerçekleştirilen deneylerde tuz tutunum yüzdeleri genelde >%99 iken, elde edilen süzüntü suyu bor konsantrasyonları limit değerlerinin altında kalmıştır. Hidrofobik membran üretiminde en çok kullanılan polimerik malzemeler PVDF, PP ve PTFE'dir. Nanofiber membran üretim çalışmaları esnasında PP ve PTFE membranlarına göre daha kolay işlenebilirliği, çözücülerde daha kolay çözünmesi ve PTFE'ye göre daha düşük termal iletkenliğe sahip olmasından dolayı membran üretim çalışmalarında PVDF polimeri tercih edilmiştir [10].
- PVDF membranlar, tez kapsamında kullanılan diğer membranlara göre daha fazla membran kalınlığına ve daha az membran gözenekliliğine sahip olduğundan dolayı en düşük süzüntü akısına sahiptir.
- Elektrospinning ile üretilen nanofiber membranlarda optimum PVDF polimeri tipi SOLEF 6010, polimer konsantrasyonu ise %15 (w/w) olarak tespit edilmiştir. SOLEF 6020 ile gerçekleştirilen deneylerde tuz tutunumu <%40 olduğundan sonraki deneylerde bu PVDF tipi ile çalışılmamıştır. SOLEF 6010 ile gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneylerinde süzüntü suyu bor konsantrasyonu limit değerlerinin altında kalmıştır.
- %15 SOLEF 6010 polimeri kullanarak elektrospinningde üretilen membranlarda ısıl işlem uygulandıktan sonra mekanik dayanımın iyileştiği ve süzüntü suyu

akısının iyileştiği görülmüştür. Bundan dolayı, bir sonraki membran üretimi çalışmalarında ısıl işlemin yapılması uygun görülmüştür. Isıl işlem uygulanan membran ile gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneylerinde süzüntü suyu bor konsantrasyonu limit değerlerinin altında kalmıştır.

- %15 SOLEF 6010 polimer çözeltisine farklı konsantrasyonlarda PTFE mikro tozu ilave edilmiş ve optimum PTFE kosantrasyonu %7.5 (w/v) olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde PTFE mikro tozu ilavesi ile akının arttığı görülmüştür. %7.5 PTFE mikro tozu ile gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneylerinde süzüntü suyu bor konsantrasyonu limit değerlerinin altında kalmıştır.
- %15 SOLEF 6010 ile üretilen membran üzerine optimum %7.5 PTFE mikro tozu konsantrasyonuna sahip çözelti ile elektrospinning yöntemi kullanılarak kaplama yapılmıştır. Kaplama yapılan membranda 114.1$^{o}$'den 125.1$^{o}$'ye çıkmış ve membranın gözeneksi yapısı PTFE mikro tozları tarafından yapılan kaplamayla azaldığından dolayı süzüntü akı değeri 9.73 L/m$^2$.h'e düşmüştür.
- %15 SOLEF 6010 polimer çözeltisine 0.002 gr GO (gr GO/gr polimer) ilave edilmiştir. Elektrospinning yöntemi ile üretilen nanofiber membranlara ait akı performanslarında iyileşme görülmüştür. GO ilaveli membran ile gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneylerinde süzüntü suyu bor konsantrasyonu limit değerlerinin altında kalmıştır.
- %15 SOLEF 6010 ile hazırlanan polimer çözeltisine farklı konsantrasyonlarda indirgenmiş grafen oksit ilave edilmiş ve bunun sonucunda %0.039 rGO ilavesi ile temas açı değeri 118.2$^{o}$'den 124.5$^{o}$'ye çıkmış, tuzlu suda süzüntü akı değeri ise 20.49 L/m$^2$.h'den 29.94 L/m$^2$.h'e artmış, aynı zamanda tuz tutunum değeri de %99.72'e yükselmiştir.
- Elektrospinning yöntemiyle PVDF polimeri ve PTFE ve/veya GO katkı maddesi kullanılarak üretilen membranlarda en yüksek temas açısı değeri 129 $^{o}$'lerde ölçülmüştür.
- %15 SOLEF 6010 polimer çözeltisi ile üretilen nanofiber membrana sonrasında probe mixing yöntemi uygulanmış, probe mixing yönteminin membran yüzeyine zarar verdiği, dolayısıyla membranın hidrofobik yapısının bozulduğu gözlenmiştir.

- Birbirinden farklı altı adet hidrofobik polimer kullanılarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:
  - S1 polimeri ile üretilen membrana ait karakterizasyon sonuçları incelendiğinde membran yapısında herhangi bir değişiklik gözlenmediği ve dolayısıyla membran karakterizasyon ve MD filtrasyon performans değerlerinin yalnızca %15 SOLEF 6010 polimeri ile üretilen membranla benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.
  - S3 polimeri ile membran üretim çalışmaları esnasında, S3 polimeri yüksek stiren içerdiğinden dolayı elektrospinning nozulları tıkanmış ve membran üretimi gerçekleştirilememiştir.
  - S1 ve S2 polimeri ile üretilen membranda temas açı değerinde az da olsa bir artış olduğu ve tuz tutunum değerinin %99.26'a yükseldiği tespit edilmiştir.
  - S4 polimeri ile çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda üretilen çift tabaka membranında $154.8^{o}$ temas açısına ulaşılmış ve hedeflenen yüksek temas açısına ($150^{o}$) ulaşılmıştır. Temas açı değerinin yükselmesiyle %99.7 tuz tutunum oranına ulaşılmıştır. Üretilen bu membranda mekanik dayanımı arttırmak adına son iyileştirme işlemi uygulandığında temas açısı değerinde bir azalma gözlenmiştir.
  - S5 polimeri ile farklı kaplama sürelerinde çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Kaplama süresi arttıkça temas açı değerinin arttığı görülmüştür.
  - S6 polimeri ile çift tabaka membran üretimi gerçekleştirilmiştir. S6 polimer PAN içerdiğinden dolayı membrana ait temas açı değerinde düşüş gözlenmiştir.
- Üretilen membranlar ile gerçekeştirilen sentetik jeotermal su deneylerinde süzüntü suyu bor konsantrasyonu limit değerlerinin altında kalmıştır.
- HBMD düzeneğinde ticari membranlar ile optimum işletme şartları altında gerçek jeotermal su deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda ticari membranlarda en yüksek tuz ve bor tutunum değerlerine PP membranlarda ve PTFE 0.22 membranında ulaşılmışken en yüksek süzüntü akısı değerlerine PP membranlarda, en düşük süzüntü akı değerlerine PVDF membranlarda ulaşılmıştır. Bütün membranlarda süzüntü suyu bor konsantrasyonu değerleri limit değerlerin altında kalmıştır.

- HBMD düzeneğinde optimum üretilen membranlar kullanılarak gerçek jeotermal su deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda üretilen membranlarda en yüksek tuz ve bor tutunum değerlerine %15 S4 Kaplama ve %15 SOLEF 6010+% 0.013 GO membranlarında ulaşılırken en düşük akı değerine temas açısı en yüksek olan (>150$^{o}$) %15 S4 Kaplama membranında, en yüksek akı değerlerine ise grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit kullanılarak üretilen membranlarda ulaşılmıştır. Test edilen bütün üretilmiş membranlar için süzüntü suyu bor konsantrasyonu değerleri limit değerlerin altında kalmıştır.
- Faz inversiyon yöntemi ile membran üretimi çalışmalarında katkı maddeleri ilave edildikçe membran gözenekliliğinin arttığı gözlenmiştir. PEG ilavesinin membran temas açısını olumsuz yönde etkilediği, koagülasyon banyosu öncesi evaporasyon süresinin uzatılması ise temas açısını bir miktar iyileştirdiği tespit edilmiştir.
- Faz inversiyon yöntemiyle üretilen membranlar kullanılarak sentetik tuzlu su ile HBMD düzeneğinde deneyler gerçekleştirildiğinde, en yüksek süzüntü akı değerlerine %2 LiCl ve %4 PVP ilaveli membranlarda ulaşılır iken tuz tutunumunun %99'un üzerinde olduğu tespit edilmiştir.
- Faz inversiyon metodu kullanılarak üretilen membranlar arasından seçilen ve farklı evaporasyon sürelerinde üretilen membranlar ile HBMD ve SBMD sisteminde gerçekleştirilen sentetik jeotermal su deneylerinde evaporasyon süresi arttığında membran gözenekliliği de arttığından dolayı, süzüntü suyu akı değerlerinin iyileştiği gözlenmiştir. Ayrıca, HBMD düzeneği SBMD düzeneği ile yer değiştirdiğinde, hava boşluğunun sıvı ile yer değiştirmesinden ve sıvının termal iletkenliğinin çok daha yüksek olmasından dolayı süzüntü suyu akısının bir miktar arttığı gözlenmiştir.
- Gerçek ölçekte uygulama düşünüldüğünde ve re enjeksiyon maliyeti dikkate alındığında, santralden çıkan jeotermal suyun sıcaklığının 70$^{o}$C'lerde olduğu kabulüyle özellikle inorganik madde açısından kirli sayılabilecek bu suların yüzeysel sulara deşarj edilmeden önce MD sistemi ile arıtılabileceği ve sulama suyu kalitesinde geri kazanabileceği düşünülmüştür.
- Gerçek bir MD sisteminde, karşılaşılabilecek ısı kayıplarının daha fazla olması halinde, flaş tip jeotermal enerji santrallerinde atık buhar miktarı çok daha yüksek olduğundan dolayı ısı kayıplarını karşılamak amacıyla ihtiyaç duyulan

termal enerjinin organik rankin çevrimli jeotermal enerji santrallerine göre daha verimli karşılanabileceği düşünülmüştür.

- Eğer MD sistemi soğutma suyunun soğutulması için bir soğutma kulesi ya da yakın çevrede bulunan deniz suyu ya da nehir gibi yüzeysel sulardan faydalanılması durumunda STEC hesaplamasına $Q_{soğ}$ dahil edilmeyecek ve bu durumda enerji maliyetini bir tek sistemde yer alan düşük basınçlı pompalar oluşturacaktır.
- Önerilen MD prosesi ile, hem jeotermal enerji santrallerinde çok yüksek işletme maliyetlerine sebep olan re-enjeksiyon işlemine giden su miktarı azaltılmış olacak hem de işletme maliyeti çok düşük bir proses ile reenjekte edilemeyen kısmının çevre kirliliğine neden olmayacak şekilde başka alıcı ortamlara deşarj edilebilecek nitelikte olacaktır.

# KAYNAKLAR


[1] GEKA, (2011), "TR32 Düzey 2 bölgesi (Aydın, Denizli, Muğla), Jeotermal kaynakları ve jeotermal enerji santralleri araştırma raporu", T.C. Güney Ege Kalkınma Ajansı, Hazırlayan: Kemik, E., 2011;0-27.

[2] Warsinger, D. E., Swaminathan, J., Maswadeh, L. A., (2015), "Superhydrophobic condenser surfaces for air gap membrane distillation", Journal of Membrane Science, 492, 578-587.

[3] Kaygusuz, K., Kaygusuz, A., (2004), "Geothermal energy in Turkey: the sustainable future", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 8(6), 545-563.

[4] Güneş, T. S., Güneş, C., (2013), "Jeotermal sular ve çevre", TMMOB 2. İzmir Kent Sempozyumu, 271.

[5] Tijing, L. D., Woo, Y. C., Johir, M. A. H., Choi, J. S., & Shon, H. K., (2014), "A novel dual-layer bicomponent electrospun nanofibrous membrane for desalination by direct contact membrane distillation", Chemical Engineering Journal, 256, 155-159.

[6] Dong, Z. Q., Ma, X. H., Xu, Z. L., You, W. T., Li, F. B., (2014), "Superhydrophobic PVDF–PTFE electrospun nanofibrous membranes for desalination by vacuum membrane distillation", Desalination, 347, 175-183.

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

[8] Woo, Y. C., Tijing, L. D., Park, M. J., Yao, M., Choi, J. S., Lee, S., Kim, S. H., An, K. J., Shon, H. K., (2017), "Electrospun dual-layer nonwoven membrane for desalination by air gap membrane distillation", Desalination, 403, 187-198.

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

[10] Dumée, L. F., Smart, S., Duke, M. C., Gray, S. R., (2015), "Next generation membranes for membrane distillation and future prospects. In Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation", (pp. 415-447), 978-1-78242-246-4, Woodhead Publishing.

[11] Khayet, M., Matsuura, T., (2011), "MEMBRANE DISTILLATION: PRINCIPLES AND APPLICATIONS", 978-0-444-53126-1, Elsevier.

[12] 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.

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

[14] 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.

[15] Amy, G., Ghaffour, N., Li, Z., Francis, L., Linares, R. V., Missimer, T., Lattemann, S., (2017), "Membrane-based seawater desalination: Present and future prospects", Desalination, 401, 16-21.

[16] Woldemariam, D. M., (2017), "District Heating-Driven Membrane Distillation for Water Purification in Industrial Applications", Doktor Tezi, KTH Royal Institute of Technology.

[17] Kumar, D., Li, L., Chen, Z., (2016), "Mechanically robust polyvinylidene fluoride (PVDF) based superhydrophobic coatings for self-cleaning applications", Progress in Organic Coatings, 101, 385-390.

[18] Kullab, A., Martin, A., (2011), "Membrane distillation and applications for water purification in thermal cogeneration plants", Separation and Purification Technology, 76(3), 231-237.

[19] Yarlagadda, S., Gude, V. G., Camacho, L. M., Pinappu, S., Deng, S., (2011), "Potable water recovery from As, U, and F contaminated ground waters by direct contact membrane distillation process", Journal of Hazardous Materials, 192(3), 1388-1394.

[20] Winter, D. (2014). Membrane distillation: A thermodynamic, technological and economic analysis", Doktora Tezi, University of Kaiserslautern, Germany.

[21] Duong, H. C., Chivas, A. R., Nelemans, B., Duke, M., Gray, S., Cath, T. Y., Nghiem, L. D., (2015), "Treatment of RO brine from CSG produced water by spiral-wound air gap membrane distillation—a pilot study", Desalination, 366, 121-129.

[22] Liu, G. L., Zhu, C., Cheung, C. S., & Leung, C. W., (1998), "Theoretical and experimental studies on air gap membrane distillation", Heat and Mass Transfer, 34(4), 329-335.

[23] 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.

[24] Zhang, J., (2011), "Theoretical and experimental investigation of membrane distillation", Doktora Tezi, Victoria University).

[25] Tarleton, E. S., (2014), "PROGRESS IN FILTRATION AND SEPARATION", 978-0-12-384746-1, Elseiver.

[26] Drioli, E., Ali, A., Simone, S., Macedonio, F., Al-Jlil, S. A., Al Shabonah, F. S., Al Romaih, H. S., Al Harbi, O., Figoli, A., Criscuoli, A., (2013), "Novel PVDF hollow fiber membranes for vacuum and direct contact membrane distillation applications", Separation and Purification Technology, 115, 27-38.

[27] El-Bourawi, M. S., Ding, Z., Ma, R., Khayet, M., (2006), "A framework for better understanding membrane distillation separation process", Journal of mMembrane Science, 285(1-2), 4-29.

[28] Francis, L., Ghaffour, N., Alsaadi, A. A., Amy, G. L., (2013), "Material gap membrane distillation: A new design for water vapor flux enhancement", Journal of Membrane Science, 448, 240-247.

[29] He, F., Gilron, J., Sirkar, K. K., (2013), "High water recovery in direct contact membrane distillation using a series of cascades", Desalination, 323, 48-54.

[30] Camacho, L., Dumée, L., Zhang, J., Li, J. D., Duke, M., Gomez, J., Gray, S., (2013), "Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications", Water, 5(1), 94-196.

[31] Lawson, K. W., Lloyd, D. R., (1997), "Membrane distillation", Journal of Membrane Science, 124(1), 1-25.

[32] Kullab, A., (2011), "Desalination using membrane distillation: Experimental and numerical study", Doktora Tezi, KTH Royal Institute of Technology.

[33] Curcio, E., Drioli, E., (2005), "Membrane distillation and related operations—a review", Separation and Purification Reviews, 34(1), 35-86.

[34] Eykens, L., (2017), "A Comprehensive Study of Membrane Distillation: Membrane Development, Configuration Assessment and Applications", Doktora Tezi, KU Leuven.

[35] Schneider, K., Hölz, W., Wollbeck, R., Ripperger, S., (1988), "Membranes and modules for transmembrane distillation", Journal of Membrane Science, 39(1), 25-42.

[36] García-Payo, M. D. C., Izquierdo-Gil, M. A., Fernández-Pineda, C., (2000), "Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions", Journal of Colloid and Interface Science, 230(2), 420-431.

[37] Xu, J., Singh, Y. B., Amy, G. L., Ghaffour, N., (2016), "Effect of operating parameters and membrane characteristics on air gap membrane distillation performance for the treatment of highly saline water", Journal of Membrane Science, 512, 73-82.

[38] Winter, D., Koschikowski, J., Düver, D., Hertel, P., Beuscher, U., (2013), "Evaluation of MD process performance: effect of backing structures and

membrane properties under different operating conditions", Desalination, 323, 120-133.

[39] Guo, H., Ali, H. M., Hassanzadeh, A., (2016), "Simulation study of flat-sheet air gap membrane distillation modules coupled with an evaporative crystallizer for zero liquid discharge water desalination", Applied Thermal Engineering, 108, 486-501.

[40] Ali, M. I., Summers, E. K., Arafat, H. A., (2012), "Effects of membrane properties on water production cost in small scale membrane distillation systems", Desalination, 306, 60-71.

[41] Ugrozov, V. V., Elkina, I. B., (2002), "Mathematical modeling of influence of porous structure a membrane on its vapour-conductivity in the process of membrane distillation", Desalination, 147(1-3), 167-171.

[42] Khayet, M., Velázquez, A., Mengual, J. I., (2004), "Modelling mass transport through a porous partition: effect of pore size distribution", Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 29(3), 279-299.

[43] Woods, J., Pellegrino, J., Burch, J., (2011), "Generalized guidance for considering pore-size distribution in membrane distillation", Journal of Membrane Science, 368(1-2), 124-133.

[44] Phattaranawik, J., Jiraratananon, R., Fane, A. G., (2003), "Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation", Journal of Membrane Science, 215(1-2), 75-85.

[45] Ding, Z., Liu, L., Li, Z., Ma, R., Yang, Z., (2006), "Experimental study of ammonia removal from water by membrane distillation (MD): The comparison of three configurations", Journal of Membrane Science, 286(1-2), 93-103.

[46] Li, Z., Peng, Y., Dong, Y., Fan, H., Chen, P., Qiu, L., Jiang, Q., (2014), "Effects of thermal efficiency in DCMD and the preparation of membranes with low thermal conductivity", Applied Surface Science, 317, 338-349.

[47] Khayet, M., (2011), "Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review", Advances in Colloid and Interface Science, 164(1-2), 56-88.

[48] Cath, T. Y., Adams, V. D., Childress, A. E., (2004), "Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation: a new approach to flux enhancement", Journal of Membrane Science, 228(1), 5-16.

[49] Zhang, J., Dow, N., Duke, M., Ostarcevic, E., Gray, S., (2010), "Identification of material and physical features of membrane distillation membranes for high performance desalination", Journal of Membrane Science, 349(1-2), 295-303.

[50] Li, L., Sirkar, K. K., (2016), "Influence of microporous membrane properties on the desalination performance in direct contact membrane distillation", Journal of Membrane Science, 513, 280-293.

[51] Dow, N., Zhang, J., Duke, M., Li, J. D., Gray, S. R., Ostarcevic, E., (2008), "Membrane distillation of brine wastes", Technical Report, Water Quality Research Australia, Adelaide.

[52] Hou, D., Wang, J., Qu, D., Luan, Z., Ren, X., (2009), "Fabrication and characterization of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for desalination through direct contact membrane distillation", Separation and Purification Technology, 69(1), 78-86.

[53] Alkhudhiri, A., Hilal, N., (2017), "Air gap membrane distillation: A detailed study of high saline solution", Desalination, 403, 179-186.

[54] Garcıa-Payo, M. C., Izquierdo-Gil, M. A., Fernández-Pineda, C., (2000), "Air gap membrane distillation of aqueous alcohol solutions", Journal of Membrane Science, 169(1), 61-80.

[55] Izquierdo-Gil, M. A., Garcıa-Payo, M. C., Fernández-Pineda, C., (1999), "Air gap membrane distillation of sucrose aqueous solutions", Journal of Membrane Science, 155(2), 291-307.

[56] Kimura, S., Nakao, S. I., Shimatani, S. I., (1987), "Transport phenomena in membrane distillation", Journal of Membrane Science, 33(3), 285-298.

[57] Gazagnes, L., Cerneaux, S., Persin, M., Prouzet, E., Larbot, A., (2007), "Desalination of sodium chloride solutions and seawater with hydrophobic ceramic membranes", Desalination, 217(1-3), 260-266.

[58] Khayet, M., Matsuura, T., (2001), "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride membranes for membrane distillation", Industrial & Engineering Chemistry Research, 40(24), 5710-5718.

[59] Zhu, H., Wang, H., Wang, F., Guo, Y., Zhang, H., Chen, J., (2013), "Preparation and properties of PTFE hollow fiber membranes for desalination through vacuum membrane distillation", Journal of Membrane Science, 446, 145-153.

[60] Khayet, M., Khulbe, K. C., Matsuura, T., (2004), "Characterization of membranes for membrane distillation by atomic force microscopy and estimation of their water vapor transfer coefficients in vacuum membrane distillation process", Journal of Membrane Science, 238(1-2), 199-211.

[61] Khayet, M., Godino, M. P., Mengual, J. I., (2002), "Thermal boundary layers in sweeping gas membrane distillation processes", AIChE Journal, 48(7), 1488-1497.

[62] Khayet, M., Godino, P., & Mengual, J. I., (2000), "Theory and experiments on sweeping gas membrane distillation", Journal of Membrane Science, 165(2), 261-272.

[63] García-Payo, M., Essalhi, M., Khayet, M., (2010), "Effects of PVDF-HFP concentration on membrane distillation performance and structural morphology of hollow fiber membranes", Journal of Membrane Science, 347(1-2), 209-219.

[64] Laganà, F., Barbieri, G., Drioli, E., (2000), "Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments", Journal of Membrane Science, 166(1), 1-11.

[65] Imdakm, A. O., Matsuura, T., (2005), "Simulation of heat and mass transfer in direct contact membrane distillation (MD): The effect of membrane physical properties", Journal of Membrane Science, 262(1-2), 117-128.

[66] Close, E., Sørensen, E., (2010), "Modelling of direct contact membrane distillation for desalination", In Computer Aided Chemical Engineering (Vol. 28, pp. 649-654). Elsevier.

[67] 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.

[68] Bahmanyar, A., Asghari, M., Khoobi, N., (2012), "Numerical simulation and theoretical study on simultaneously effects of operating parameters in direct contact membrane distillation", Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 61, 42-50.

[69] Abu Al-Rub, F. A., Banat, F., Beni-Melhim, K., (2002), "Parametric sensitivity analysis of direct contact membrane distillation", Separation Science and Technology, 37(14), 3245-3271.

[70] Gryta, M., (2012), "Effectiveness of water desalination by membrane distillation process", Membranes, 2(3), 415-429.

[71] Jönsson, A. S., Wimmerstedt, R., Harrysson, A. C., (1985), "Membrane distillation-a theoretical study of evaporation through microporous membranes", Desalination, 56, 237-249.

[72] Alklaibi, A. M., Lior, N., (2005), "Transport analysis of air-gap membrane distillation", Journal of Membrane Science, 255(1-2), 239-253.

[73] Cipollina, A., Di Sparti, M. G., Tamburini, A., Micale, G., (2012), "Development of a membrane distillation module for solar energy seawater desalination", Chemical Engineering Research and Design, 90(12), 2101-2121.

[74] Lawson, K. W., Lloyd, D. R., (1996), "Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation", Journal of Membrane Science, 120(1), 111-121.

[75] Martínez-Díez, L., Vazquez-Gonzalez, M. I., (1999), "Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions", Journal of Membrane Science, 156(2), 265-273.

[76] Eykens, L., De Sitter, K., Dotremont, C., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., (2016), "Characterization and performance evaluation of commercially available hydrophobic membranes for direct contact membrane distillation", Desalination, 392, 63-73.

[77] Pangarkar, B. L., Sane, M. G., Parjane, S. B., Guddad, M., (2014), "Status of membrane distillation for water and wastewater treatment—a review", Desalination and Water Treatment, 52(28-30), 5199-5218.

[78] 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.

[79] Khayet, M., Velázquez, A., Mengual, J. I., (2004), "Direct contact membrane distillation of humic acid solutions", Journal of Membrane Science, 240(1-2), 123-128.

[80] Gryta, M., (2007), "Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process", Journal of Membrane Science, 287(1), 67-78.

[81] Wu, H. Y., Wang, R., Field, R. W., (2014), "Direct contact membrane distillation: An experimental and analytical investigation of the effect of membrane thickness upon transmembrane flux", Journal of Membrane Science, 470, 257-265.

[82] Wang, P., Teoh, M. M., Chung, T. S., (2011), "Morphological architecture of dual-layer hollow fiber for membrane distillation with higher desalination performance", Water Research, 45(17), 5489-5500.

[83] Tang, Y., Li, N., Liu, A., Ding, S., Yi, C., Liu, H., (2012), "Effect of spinning conditions on the structure and performance of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation", Desalination, 287, 326-339.

[84] Dumée, L. F., Gray, S., Duke, M., Sears, K., Schütz, J., Finn, N., (2013), "The role of membrane surface energy on direct contact membrane distillation performance", Desalination, 323, 22-30.

[85] Alklaibi, A. M., Lior, N., (2006), "Heat and mass transfer resistance analysis of membrane distillation", Journal of Membrane Science, 282(1-2), 362-369.

[86] Su, C. I., Shih, J. H., Huang, M. S., Wang, C. M., Shih, W. C., Liu, Y. S., (2012), "A study of hydrophobic electrospun membrane applied in seawater desalination by membrane distillation", Fibers and Polymers, 13(6), 698-702.

[87] Schofield, R. W., Fane, A. G., Fell, C. J. D., (1990), "Gas and vapour transport through microporous membranes. I. Knudsen-Poiseuille transition", Journal of Membrane Science, 53(1-2), 159-171.

[88] Kurdian, A. R., Bahreini, M., Montazeri, G. H., Sadeghi, S., (2013), "Modeling of direct contact membrane distillation process: Flux prediction of sodium sulfate and sodium chloride solutions", Desalination, 323, 75-82.

[89] Khayet, M., Godino, P., Mengual, J. I., (2000), "Nature of flow on sweeping gas membrane distillation", Journal of Membrane Science, 170(2), 243-255.

[90] Schofield, R. W., Fane, A. G., Fell, C. J. D., (1987), "Heat and mass transfer in membrane distillation", Journal of Membrane Science, 33(3), 299-313.

[91] Garcia-Payo, M. C., Izquierdo-Gil, M. A., (2004), "Thermal resistance technique for measuring the thermal conductivity of thin microporous membranes", Journal of Physics D: Applied Physics, 37(21), 3008.

[92] Hitsov, I., Eykens, L., De Sitter, K., Dotremont, C., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Nopens, I., (2016), "Calibration and analysis of a direct contact membrane distillation model using Monte Carlo filtering", Journal of Membrane Science, 515, 63-78.

[93] Phattaranawik, J., Jiraratananon, R., Fane, A. G., (2003), "Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation", Journal of Membrane Science, 212(1-2), 177-193.

[94] Friend, R. H., Greenham, N. C., (1996), "PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERS HANDBOOK", ed. JE Mark (AIP, Woodbury, 1996), 479-487.

[95] Barkoula, N. M., Alcock, B., Cabrera, N. O., Peijs, T., (2008), "Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites", Polymers and polymer composites, 16(2), 101-113.

[96] Feng, C., Shi, B., Li, G., Wu, Y., (2004), "Preliminary research on microporous membrane from F2. 4 for membrane distillation", Separation and Purification Technology, 39(3), 221-228.

[97] Liu, F., Tao, M. M., Xue, L. X., (2012), "PVDF membranes with inter-connected pores prepared via a Nat-ips process", Desalination, 298, 99-105.

[98] Fernández-Pineda, C., Izquierdo-Gil, M. A., Garcıa-Payo, M. C., (2002), "Gas permeation and direct contact membrane distillation experiments and their analysis using different models", Journal of Membrane Science,198(1), 33-49.

[99] Zhang, J., Gray, S., (2012), "Modelling heat and mass transfers in DCMD using compressible membranes", Journal of Membrane Science, 387, 7-16.

[100] Lawson, K. W., Hall, M. S., Lloyd, D. R., (1995), "Compaction of microporous membranes used in membrane distillation. I. Effect on gas permeability", Journal of Membrane Science, 101(1-2), 99-108.

[101] Adnan, S., Hoang, M., Wang, H., Xie, Z., (2012), "Commercial PTFE membranes for membrane distillation application: effect of microstructure and support material", Desalination, 284, 297-308.

[102] Bonyadi, S., Chung, T. S., (2007), "Flux enhancement in membrane distillation by fabrication of dual layer hydrophilic–hydrophobic hollow fiber membranes", Journal of Membrane Science, 306(1-2), 134-146.

[103] Khayet, M., Matsuura, T., Mengual, J. I., (2005), "Porous hydrophobic/hydrophilic composite membranes: Estimation of the hydrophobic-layer thickness", Journal of Membrane Science, 266(1-2), 68-79.

[104] Basile, A., Figoli, A., Khayet, M., (2015), "PERVAPORATION, VAPOUR PERMEATION AND MEMBRANE DISTILLATION: PRINCIPLES AND APPLICATIONS", Elsevier.

[105] Meng, S., Ye, Y., Mansouri, J., Chen, V., (2014), "Fouling and crystallisation behaviour of superhydrophobic nano-composite PVDF membranes in direct contact membrane distillation", Journal of Membrane Science, 463, 102-112.

[106] 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.

[107] Su, M., Teoh, M. M., Wang, K. Y., Su, J., Chung, T. S., (2010), "Effect of inner-layer thermal conductivity on flux enhancement of dual-layer hollow fiber membranes in direct contact membrane distillation", Journal of Membrane Science, 364(1-2), 278-289.

[108] Woo, Y., (2017), "Design and fabrication of novel nanofiber membranes via electrospinning technique for membrane distillation", Doktora tezi, University of Technology Sydney, Australia.

[109] Zhao, K., Heinzl, W., Wenzel, M., Büttner, S., Bollen, F., Lange, G., Heinzl, S., Sarda, N., (2013), "Experimental study of the memsys vacuum-multi-effect-membrane-distillation (V-MEMD) module", Desalination, 323, 150-160

[110] Tijing, L. D., Ruelo, M. T. G., Amarjargal, A., Pant, H. R., Park, C. H., Kim, D. W., Kim, C. S., (2012), Antibacterial and superhydrophilic electrospun polyurethane nanocomposite fibers containing tourmaline nanoparticles", Chemical engineering journal, 197, 41-48.

[111] Li, D., Xia, Y., (2004) "Electrospinning of nanofibers: reinventing the Wheel", Advanced Materials, 16(14), 1151-1170.

[112] Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., (2003), "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", Composites Science and Technology, 63(15), 2223-2253.

[113] Agarwal, S., Greiner, A., Wendorff, J. H., (2013), "Functional materials by electrospinning of polymers", Progress in Polymer Science, 38(6), 963-991.

[114] Hutmacher, D. W., Dalton, P. D., (2011), "Melt electrospinning", Chemistry–An Asian Journal, 6(1), 44-56.

[115] Burger, C., Hsiao, B. S., Chu, B., (2006), "Nanofibrous materials and their applications", Annu. Rev. Mater. Res., 36, 333-368.

[116] Hoover, L. A., Schiffman, J. D., Elimelech, M., (2013), "Nanofibers in thin-film composite membrane support layers: Enabling expanded application of forward and pressure retarded osmosis", Desalination, 308, 73-81.

[117] Tijing, L. D., Ruelo, M. T. G., Amarjargal, A., Pant, H. R., Park, C. H., Kim, C. S., (2012), "One-step fabrication of antibacterial (silver nanoparticles/poly (ethylene oxide))–polyurethane bicomponent hybrid nanofibrous mat by dual-spinneret electrospinning", Materials Chemistry and Physics, 134(2-3), 557-561.

[118] Han, D., Steckl, A. J., (2009), "Superhydrophobic and oleophobic fibers by coaxial electrospinning", Langmuir, 25(16), 9454-9462.

[119] Khajavi, R., Abbasipour, M., (2012), "Electrospinning as a versatile method for fabricating coreshell, hollow and porous nanofibers", Scientia Iranica, 19(6), 2029-2034.

[120] Ki, C. S., Baek, D. H., Gang, K. D., Lee, K. H., Um, I. C., Park, Y. H., (2005), Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution, Polymer, 46(14), 5094-5102.

[121] Pillay, V., Dott, C., Choonara, Y. E., Tyagi, C., Tomar, L., Kumar, P., Du Toit, L. C., Ndesendo, V. M., (2013), "A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications", Journal of Nanomaterials, 2013.

[122] Reneker, D. H., Chun, I., (1996), "Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning", Nanotechnology, 7(3), 216.

[123] Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., Sheng, J., (2005), "Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats", European Polymer Journal, 41(3), 423-432.

[124] Geng, X., Kwon, O. H., Jang, J., (2005), "Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution", Biomaterials, 26(27), 5427-5432.

[125] Clerici, A., Alimonti, G., (2015), "World energy resources", In EPJ Web of Conferences (Vol. 98, p. 01001). EDP Sciences.

[126] Dickson, M. H., Fanelli, M., (2013), "Geothermal energy: utilization and technology", Routledge.

[127] Barbier, E., (2002), "Geothermal energy technology and current status: an overview", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6(1-2), 3-65.

[128] White, D. E., Williams, D. L., (1975), "Assessment of Geothermal Resources of the United States", 1975 (No. 726-730). US Department of the Interior, Geological Survey.

[129] Lund, J. W., (2006), "Chena hot springs", Geo-heat Center Quarterly Bulletin, 27(3), 2-4.

[130] Fridleifsson, I. B., (2003), "Status of geothermal energy amongst the world's energy sources", Geothermics, 32(4-6), 379-388.

[131] Melikoglu, M., (2017), "Geothermal energy in Turkey and around the World: a review of the literature and an analysis based on Turkey's Vision 2023 energy targets", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 76, 485-492.

[132] Korkmaz, E. D., Serpen, U., Satman, A., (2014), "Geothermal boom in Turkey: Growth in identified capacities and potentials", Renewable Energy, 68, 314-325.

[133] Kılıç, F. C., (2016), "Geothermal energy in Turkey", Energy Environ., 27(3–4), 360–76.

[134] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2019), "Jeotermal Enerji", https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Jeotermal

[135] Gudmundsson, J. S., (1988), "The elements of direct uses", Geothermics, 17(1), 119-136.

[136] Kanoğlu, M., Çengel, Y. A., (1999), "Economic evaluation of geothermal power generation, heating, and cooling", Energy, 24(6), 501-509.

[137] Hepbasli, A., (2003), "Current status of geothermal energy applications in Turkey", Energy Sources, 25(7), 667-677.

[138] Dağdaş, A., (2018), "Dünyada ve Türkiye'de Jeotermal Enerji", Hense dergisi, http://www.hendesedergisi.com/yazardetay/37-85-dunyada-ve-turkiyede-jeotermal-enerji.aspx

[139] Lund, J. W., Boyd, T. L., (2016), "Direct utilization of geothermal energy 2015 worldwide review", Geothermics, 60, 66-93.

[140] Clark, C. E., Harto, C. B., Sullivan, J. L., Wang, M. Q., (2010), "Water use in the development and operation of geothermal power plants", Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States).

[141] Nicholson, K., (2012), "Geothermal fluids: chemistry and exploration techniques", Springer Science & Business Media.

[142] Gude, V. G., (2016), "Geothermal source potential for water desalination–Current status and future perspective", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57, 1038-1065.

[143] Çakın, A., (2003), "Environmental effects of geothermal applications case study: Balçova geothermal field", Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

[144] Rybach, L., (2003), "Geothermal energy: sustainability and the environment", Geothermics, 32(4-6), 463-470.

[145] Kristmannsdóttir, H., Ármannsson, H., (2003), "Environmental aspects of geothermal energy utilization", Geothermics, 32(4-6), 451-461.

[146] Envall, T., (2008), "Permeability and its effect on the utilization of geothermal energy", Yüksek Lisans Tezi, University of Jyvaskyla

[147] Tomaszewska, B., Bodzek, M., (2013), "Desalination of geothermal waters using a hybrid UF-RO process. Part II: Membrane scaling after pilot-scale tests", Desalination, 319, 107-114.

[148] Hilal, N., Kim, G. J., Somerfield, C., (2011), "Boron removal from saline water: a comprehensive review", Desalination, 273(1), 23-35.

[149] Su, C., Suarez, D. L., (1995), "Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study", Environmental Science & Technology, 29(2), 302-311.

[150] Macedonio, F., Drioli, E., (2008), "Pressure-driven membrane operations and membrane distillation technology integration for water purification", Desalination, 223(1-3), 396-409.

[151] Kochkodan, V., Darwish, N. B., Hilal, N., (2015), "The chemistry of boron in water", Boron Separation Processes, 35-63.

[152] Tsuda, M., Shirotani, I., Minomura, S., Terayama, Y., (1976), "The effect of pressure on the dissociation of weak acids in aqueous buffers", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 49(11), 2952-2955.

[153] Power, P. P., Woods, W. G., (1997), "The chemistry of boron and its speciation in plants", Plant and Soil, 193(1-2), 1-13.

[154] Sarbatly, R., Chiam, C. K., (2013), "Evaluation of geothermal energy in desalination by vacuum membrane distillation", Applied Energy, 112, 737-746.

[155] Santander, P., Rivas, B. L., Urbano, B. F., İpek, İ. Y., Özkula, G., Arda, M., Yuksel, M., Bryjak, M., Kozlecki, T., Kabay, N., (2013), "Removal of boron from geothermal water by a novel boron selective resin", Desalination, 310, 102-108.

[156] Yavuz, E., Arar, Ö., Yüksel, M., Yüksel, Ü., Kabay, N., (2013), "Removal of boron from geothermal water by RO system-II-effect of pH", Desalination, 310, 135-139.

[157] Kabay, N., Köseoğlu, P., Yavuz, E., Yüksel, Ü., Yüksel, M., (2013), "An innovative integrated system for boron removal from geothermal water using RO process and ion exchange-ultrafiltration hybrid method", Desalination, 316, 1-7.

[158] Yilmaz-Ipek, I., Kabay, N., Özdural, A. R., (2011), "Non-equilibrium sorption modeling for boron removal from geothermal water using sorption–microfiltration hybrid method", Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 50(7), 599-607.

[159] Cengeloglu, Y., Arslan, G., Tor, A., Kocak, I., Dursun, N., (2008), "Removal of boron from water by using reverse osmosis", Separation and Purification Technology, 64(2), 141-146.

[160] Yilmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M., Yilmaz, M. T., Paluluoğlu, C., (2008), "Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation", Journal of Hazardous Materials, 153(1-2), 146-151.

[161] Gallup, D. L., (2007), "Treatment of geothermal waters for production of industrial, agricultural or drinking water", Geothermics, 36(5), 473-483.

[162] El Amali, A., Bouguecha, S., Maalej, M., (2004), "Experimental study of air gap and direct contact membrane distillation configurations: application to geothermal and seawater desalination", Desalination, 168, 357.

[163] Jaafar, S., Sarbatly, R., (2012), "Geothermal water desalination by using nanofiber membrane", In Proceedings of International Conference on Chemical, Environmental and Biological Sciences.

[164] Boubakri, A., Bouguecha, S. A. T., Dhaouadi, I., Hafiane, A., (2015), "Effect of operating parameters on boron removal from seawater using membrane distillation process", Desalination, 373, 86-93.

[165] Hou, D., Wang, J., Sun, X., Luan, Z., Zhao, C., Ren, X., (2010), "Boron removal from aqueous solution by direct contact membrane distillation", Journal of Hazardous Materials, 177(1-3), 613-619.

[166] 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.

[167] Essalhi, M., Khayet, M., (2014), "Application of a porous composite hydrophobic/hydrophilic membrane in desalination by air gap and liquid gap

membrane distillation: a comparative study", Separation and Purification Technology, 133, 176-186.

[168] Feng, C., Khulbe, K. C., Matsuura, T., Gopal, R., Kaur, S., Ramakrishna, S., Khayet, M., (2008), "Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane", Journal of Membrane Science, 311(1-2), 1-6.

[169] Lalia, B. S., Guillen-Burrieza, E., Arafat, H. A., Hashaikeh, R., (2013), "Fabrication and characterization of polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation", Journal of Membrane Science, 428, 104-115.

[170] Liao, Y., Wang, R., Tian, M., Qiu, C., Fane, A. G., (2013), "Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation", Journal of Membrane Science, 425, 30-39.

[171] Khayet, M., García-Payo, M. C., García-Fernández, L., Contreras-Martínez, J., (2018), "Dual-layered electrospun nanofibrous membranes for membrane distillation", Desalination, 426, 174-184.

[172] Attia, H., Osman, M. S., Johnson, D. J., Wright, C., Hilal, N., (2017), "Modelling of air gap membrane distillation and its application in heavy metals removal", Desalination, 424, 27-36.

[173] Pangarkar, B. L., Sane, M. G., Parjane, S. B., (2011), "Flux enhancement of air gap membrane distillation for desalination of groundwater by surface modification of membrane", International Journal of Chem. Tech. Research, 1816-1820.

[174] Duong, H. C., Cooper, P., Nelemans, B., Cath, T. Y., Nghiem, L. D., (2015), "Optimising thermal efficiency of direct contact membrane distillation by brine recycling for small-scale seawater desalination", Desalination, 374, 1-9.

[175] Alkhudhiri, A., Darwish, N., Hilal, N., (2013), "Produced water treatment: application of air gap membrane distillation", Desalination, 309, 46-51.

[176] Alsaadi, A. S., Francis, L., Maab, H., Amy, G. L., Ghaffour, N., (2015), "Evaluation of air gap membrane distillation process running under sub-atmospheric conditions: Experimental and simulation studies", Journal of Membrane Science, 489, 73-80.

[177] Cheng, L., Zhao, Y., Li, P., Li, W., Wang, F., (2018), "Comparative study of air gap and permeate gap membrane distillation using internal heat recovery hollow fiber membrane module", Desalination, 426, 42-49.

[178] Guijt, C. M., Racz, I. G., van Heuven, J. W., Reith, T., De Haan, A., (1999), "Modelling of a transmembrane evaporation module for desalination of seawater", Desalination, 126(1-3), 119-125.

[179] Guijt, C. M., Meindersma, G. W., Reith, T., De Haan, A. B., (2005), "Air gap membrane distillation: 1. Modelling and mass transport properties for hollow fibre membranes", Separation and Purification Technology, 43(3), 233-244.

[180] Alsaadi, A. S., Ghaffour, N., Li, J. D., Gray, S., Francis, L., Maab, H., Amy, G. L., (2013), "Modeling of air-gap membrane distillation process: A theoretical and experimental study", Journal of Membrane Science, 445, 53-65.

[181] Eykens, L., Hitsov, I., De Sitter, K., Dotremont, C., Pinoy, L., Nopens, I., Van der Bruggen, B., (2016), "Influence of membrane thickness and process conditions on direct contact membrane distillation at different salinities", Journal of Membrane Science, 498, 353-364.

[182] Tapiero, Y., Sánchez, J., Rivas, B. L., (2017), "Interpenetrating polymers supported on microporous polypropylene membranes for the transport of chromium ions", Chinese Journal of Chemical Engineering, 25(7), 938-946.

[183] Li, L., Sirkar, K. K., (2017), "Studies in vacuum membrane distillation with flat membranes", Journal of Membrane Science, 523, 225-234.

[184] Ghasemian, S., Sahari, M. A., Barzegar, M., Gavlighi, H. A., (2017), "Omega-3 PUFA concentration by a novel PVDF nano-composite membrane filled with nano-porous silica particles", Food Chemistry, 230, 454-462.

[185] Aryapratama, R., Koo, H., Jeong, S., Lee, S., (2016), "Performance evaluation of hollow fiber air gap membrane distillation module with multiple cooling channels", Desalination, 385, 58-68.

[186] Matheswaran, M., Kwon, T. O., Kim, J. W., Moon, I. S., (2007), "Factors affecting flux and water separation performance in air gap membrane distillation", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 13(6), 965-970.

[187] Liu, Z., Gao, Q., Lu, X., Zhao, L., Wu, S., Ma, Z., Zhang, H., (2016), "Study on the performance of double-pipe air gap membrane distillation module", Desalination, 396, 48-56.

[188] Pangarkar, B. L., Sane, M. G., (2011), "Performance of air gap membrane distillation for desalination of ground water and seawater", World Academy of Science, Engineering, and Technology, 75, 177-181.

[189] Qtaishat, M., Matsuura, T., Kruczek, B., Khayet, M., (2008), "Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation", Desalination, 219(1-3), 272-292.

[190] 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.

[191] Guillén-Burrieza, E., Blanco, J., Zaragoza, G., Alarcón, D. C., Palenzuela, P., Ibarra, M., Gernjak, W., (2011), "Experimental analysis of an air gap membrane distillation solar desalination pilot system", Journal of Membrane Science, 379(1-2), 386-396.

[192] Banat, F. A., Simandl, J., (1998), "Desalination by membrane distillation: a parametric study", Seperation Science and Technology, 33, 201-216.

[193] He, K., Hwang, H. J., Moon, I. S., (2011), "Air gap membrane distillation on the different types of membrane", Korean Journal of Chemical Engineering, 28(3), 770-777.

[194] Alsalhy, Q. F., Ibrahim, S. S., Hashim, F. A., (2018), "Experimental and theoretical investigation of air gap membrane distillation process for water desalination", Chemical Engineering Research and Design, 130, 95-108.

[195] Khalifa, A., Lawal, D., Antar, M., Khayet, M., (2015), "Experimental and theoretical investigation on water desalination using air gap membrane distillation", Desalination, 376, 94-108.

[196] Banat, F. A., Simandl, J., (1994), "Theoretical and experimental study in membrane distillation", Desalination, 95(1), 39-52.

[197] Khalifa, A. E., Lawal, D. U., Antar, M. A., (2014), "Performance of air gap membrane distillation unit for water desalination", In ASME 2014 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, American Society of Mechanical Engineers.

[198] Duong, H. C., Duke, M., Gray, S., Cooper, P., Nghiem, L. D., (2016), "Membrane scaling and prevention techniques during seawater desalination by air gap membrane distillation", Desalination, 397, 92-100.

[199] 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.

[200] Bush, J. A., Vanneste, J., Cath, T. Y., (2016), "Membrane distillation for concentration of hypersaline brines from the Great Salt Lake: Effects of scaling and fouling on performance, efficiency, and salt rejection", Separation and Purification Technology, 170, 78-91.

[201] Criscuoli, A., Zhong, J., Figoli, A., Carnevale, M. C., Huang, R., Drioli, E., (2008), "Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation", Water Research, 42(20), 5031-5037.

[202] Mokhtar, N. M., Lau, W. J., Ismail, A. F., (2014), "The potential of membrane distillation in recovering water from hot dyeing solution", Journal of Water Process Engineering, 2, 71-78.

[203] 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.

[204] Fong, H., Chun, I., Reneker, D. H., (1999), "Beaded nanofibers formed during electrospinning", Polymer, 40(16), 4585-4592.

[205] Shenoy, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L., Wnek, G. E., (2005), "Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit", Polymer, 46(10), 3372-3384.

[206] Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A., Tan, N. B., (2001), "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles", Polymer, 42(1), 261-272.

[207] Ahmed, F. E., Lalia, B. S., Hashaikeh, R., (2015), "A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications", Desalination, 356, 15-30.

[208] Huang, Y., Huang, Q. L., Liu, H., Zhang, C. X., You, Y. W., Li, N. N., Xiao, C. F., (2017), "Preparation, characterization, and applications of electrospun ultrafine fibrous PTFE porous membranes", Journal of Membrane Science, 523, 317-326.

[209] Burkarter, E., Saul, C. K., Thomazi, F., Cruz, N. C., Roman, L. S., Schreiner, W. H., (2007), "Superhydrophobic electrosprayed PTFE", Surface and Coatings Technology, 202(1), 194-198.

[210] Rose, A., Prasad, K. G., Sakthivel, T., Gunasekaran, V., Maiyalagan, T., Vijayakumar, T., (2018), "Electrochemical analysis of graphene oxide/polyaniline/polyvinyl alcohol composite nanofibers for supercapacitor applications", Applied Surface Science, 449, 551-557.

[211] Ahmadi, A., Qanati, O., Dorraji, M. S., Rasoulifard, M. H., Vatanpour, V., (2017), "Investigation of antifouling performance a novel nanofibrous S-PVDF/PVDF and S-PVDF/PVDF/GO membranes against negatively charged oily foulants", Journal of Membrane Science, 536, 86-97.

[212] Nalvuran, H., Elçin, A. E., Elçin, Y. M., (2018), "Nanofibrous silk fibroin/reduced graphene oxide scaffolds for tissue engineering and cell culture applications", International Journal of Biological Macromolecules, 114, 77-84.

[213] Zheng, J., He, A., Li, J., Xu, J., Han, C. C., (2006), "Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electrospraying", Polymer, 47(20), 7095-7102.

[214] Fontananova, E., Jansen, J. C., Cristiano, A., Curcio, E., Drioli, E., (2006), "Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes", Desalination, 192(1-3), 190-197.

[215] Zheng, L., Wu, Z., Wei, Y., Zhang, Y., Yuan, Y., Wang, J., (2016), "Preparation of PVDF-CTFE hydrophobic membranes for MD application: Effect of LiCl-based mixed additives", Journal of Membrane Science, 506, 71-85.

[216] Wang, F. J., Li, C. Q., Tan, Z. S., Li, W., Ou, J. F., Xue, M. S., (2013), "PVDF surfaces with stable superhydrophobicity", Surface and Coatings Technology, 222, 55-61.

[217] Pritykin, L. M., (1986), "Calculation of the surface energy of homo-and copolymers from the cohesion parameters and refractometric characterisics of the respective monomers", Journal of Colloid and Interface Science, 112(2), 539-543.

[218] 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.

[219] Nejati, S., Boo, C., Osuji, C. O., Elimelech, M., (2015), "Engineering flat sheet microporous PVDF films for membrane distillation", Journal of Membrane Science, 492, 355-363.

[220] Wongchitphimon, S., Wang, R., Jiraratananon, R., Shi, L., Loh, C. H., (2011), "Effect of polyethylene glycol (PEG) as an additive on the fabrication of polyvinylidene fluoride-co-hexafluropropylene (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes", Journal of Membrane Science, 369(1-2), 329-338.

[221] Rafat, M., De, D., Khulbe, K. C., Nguyen, T., Matsuura, T., (2006), "Surface characterization of hollow fiber membranes used in artificial kidney", Journal of Applied Polymer Science, 101(6), 4386-4400.

[222] Feng, C., Wang, R., Shi, B., Li, G., Wu, Y., (2006), "Factors affecting pore structure and performance of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) asymmetric porous membrane", Journal of Membrane Science, 277(1-2), 55-64.

[223] Zheng, L., Wu, Z., Zhang, Y., Wei, Y., Wang, J., (2016), "Effect of non-solvent additives on the morphology, pore structure, and direct contact membrane distillation performance of PVDF-CTFE hydrophobic membranes", Journal of Membrane Science, 45, 28-39.

[224] Thürmer, M. B., Poletto, P., Marcolin, M., Duarte, J., Zeni, M., (2012), "Effect of non-solvents used in the coagulation bath on morphology of PVDF membranes", Materials Research, 15(6), 884-890.

[225] Marbelia, L., Bilad, M. R., Piassecka, A., Jishna, P. S., Naik, P. V., Vankelecom, I. F., (2016), "Study of PVDF asymmetric membranes in a high-throughput membrane bioreactor (HT-MBR): Influence of phase inversion

parameters and filtration performance", Separation and Purification Technology, 162, 6-13.

[226] 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.

[227] Woo, Y. C., Tijing, L. D., Shim, W. G., Choi, J. S., Kim, S. H., He, T., Drioli, E., Shon, H. K., (2016), "Water desalination using graphene-enhanced electrospun nanofiber membrane via air gap membrane distillation", Journal of Membrane Science, 520, 99-110.

[228] Dastbaz, A., Karimi-Sabet, J., Ahadi, H., Amini, Y., (2017), "Preparation and characterization of novel modified PVDF-HFP/GO/ODS composite hollow fiber membrane for Caspian Sea water desalination", Desalination, 424, 62-73.

[229] He, L., Li, D., Dong, D., Yao, J., Huang, Y., Wang, H., (2012), "Effects of polymerization conditions on the properties of poly (furfuryl alcohol) composite membranes", Journal of Applied Polymer Science, 124(4), 3383-3391.

[230] Farsani, R. E., Raissi, S., Shokuhfar, A., Sedghi, A., (2009), "FT-IR study of stabilized PAN fibers for fabrication of carbon fibers", World Academy of Science, Engineering and Technology, 50, 430-433.

[231] Bilad, M. R., Guillen-Burrieza, E., Mavukkandy, M. O., Al Marzooqi, F. A., Arafat, H. A., (2015), "Shrinkage, defect and membrane distillation performance of composite PVDF membranes", Desalination, 376, 62-72.

[232] Jami'an, W. N. R., Hasbullah, H., Mohamed, F., Yusof, N., Ibrahim, N., Ali, R. R., (2016), "Effect of evaporation time on cellulose acetate membrane for gas separation", In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.

[233] Teoh, M. M., Chung, T. S., (2009), "Micelle-like macrovoids in mixed matrix PVDF-PTFE hollow fiber membranes", Journal of Membrane Science, 338(1-2), 5-10.

[234] Lu, K. J., Zuo, J., Chung, T. S., (2017), "Novel PVDF membranes comprising n-butylamine functionalized graphene oxide for direct contact membrane distillation", Journal of Membrane Science, 539, 34-42.

[235] Lloyd, D. R., Kinzer, K. E., Tseng, H. S., (1990), "Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation", Journal of Membrane Science, 52(3), 239-261.

[236] An, X., Liu, Z., Hu, Y., (2018), "Amphiphobic surface modification of electrospun nanofibrous membranes for anti-wetting performance in membrane distillation", Desalination, 432, 23-31.

[237] Roy, S., Bhadra, M., Mitra, S., (2014), "Enhanced desalination via functionalized carbon nanotube immobilized membrane in direct contact membrane distillation", Separation and Purification Technology, 136, 58-65.

[238] Bhadra, M., Roy, S., Mitra, S., (2016), "Desalination across a graphene oxide membrane via direct contact membrane distillation", Desalination, 378, 37-43.

# ÖZGEÇMİŞ

Bahar Özbey Ünal 15 Ekim 1987 yılında İstanbul'da doğdu. 2005 yılında başladığı Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü 2010 yılında tamamladı. 2010-2013 yılları arasında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini tamamladı ve bu süre zarfında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'nde proje asistanı olarak görev yaptı. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. 2017-2018 yılları arasında TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ile KU Leuven'de doktora tez çalışmalarının bir kısmını gerçekleştirdi. 2014-2019 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalıştı.

# EKLER

## Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Ozbey-Unal, B., Imer, D. Y., Keskinler, B., Koyuncu, I. (2018). “Boron removal from geothermal water by air gap membrane distillation”, Desalination, 433, 141-150.