



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Polilaktik Asit Temelli Membranlar Kullanılarak İleri Teknolojiler ile
Desalinasyon ve Bor Giderimi**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BETÜL KARAKOCA

Tez Danışmanı

Doç. Dr. FİLİZ UĞUR NİGİZ

ÇANAKKALE – 2022



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Polilaktik Asit Temelli Membranlar Kullanılarak İleri Teknolojiler ile
Desalinasyon ve Bor Giderimi**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BETÜL KARAKOCA

Tez Danışmanı

Doç. Dr. FİLİZ UĞUR NİGİZ

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 121Y080, FYL-2021-3723

ÇANAKKALE – 2022

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Betül KARAKOCA

16/08/2022

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Canlı yaşamı için su büyük bir öneme sahiptir. Fakat gün geçtikçe insan kaynaklı bir çok su kaynakları kirlenmiştir ve bunun dışında küresel ısınma nedeni ile su kaynakları azalmıştır. Buna bağlı olarak bu tez çalışmasında deniz suyu arıtımı ve sulardan bor giderimi için yeni teknolojilerden olan membran distilasyon ve pervaporasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemlerin seçilme nedeni ise çevre dostu yöntemler olmalarıdır. Böylece çevre dostu yöntemler ile %100 yenilebilir kaynaklardan elde edilen membranlar kullanılarak su arıtımı yapılmıştır. Bu tezin konusu ve gerçekleştirilmesinde, benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen, çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Filiz UĞUR NİĞİZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmama katkılarından dolayı hocam Prof. Dr. Tijen Ennil BEKTAŞ ve Burcu Tan arkadaşşıma çok teşekkür ederim. Hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK'a) (Proje No: 121Y080) ve Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi kurumuna (Proje No: FYL-2021-3723) çok teşekkür ederim.

Betül KARAKOCA
Çanakkale, Ağustos 2022

ÖZET

Polilaktik Asit Temelli Membranlar Kullanılarak İleri Teknolojiler ile Desalinasyon ve Bor Giderimi

Betül Karakoca

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Filiz Uğur Nigiz

16/08/2022, 140

Bu tez çalışmasında çevre dostu membran teknolojilerinden olan pervaporasyon ve vakum membran distilasyon prosesleri kullanılmıştır. Aynı zamanda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polilaktik asit (PLA) temelli membranlar üretilmiştir. Metal organik kafeslerden (MOF) olan MIL-140A ve MIL-140B sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Membranların yapısına MIL-140A ve halloysit nanotüp (HNT) malzemeleri dahil edilmiştir. Bu membranlar pervaporasyon için gözeneksiz yapıda ve vakum membran distilasyon için ise gözenekli yapıda hazırlanmıştır. Üretilen bu membranlara karakterizasyon testleri yapılmıştır. Pervaporasyon ile desalinasyon çalışması yapılmıştır. En yüksek akı %2 NaCl çözeltisinde, 50°C sıcaklıkta ve 30 mbar basınçta %5 HNT katkılı PLA membranda akı 3,1 kg/m²sa ve %3 MIL-140A katkılı PLA membranda akı 3,8 kg/m²sa olarak hesaplanmıştır. Bu membranların tuz reddi sonuçları %99,85 üzerinde sonuçlar vermiştir. Bu membranlar ile optimizasyon çalışması yapılmıştır ve model oluşturulmuştur. Pervaporasyon ve vakum membran distilasyonu karşılaştırmak için benzer koşullarda (aynı sıcaklıkta ve aynı bor konsantrasyonunda) bor giderimi yapılmıştır. Sonuç olarak yapılan deneyler sonucunda iki yöntemde de en yüksek akı sonuçları yüksek sıcaklıkta (70°C) ve düşük bor konsantrasyonunda (6 ppm) hesaplanmıştır. Pervaporasyonda en yüksek akı 8 kg/m²sa ve bor reddi %99,99 olarak hesaplanmıştır. Vakum membran distilasyonda ise en yüksek akı 11,33 kg/m²sa ve bor reddi %99,99 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Membran teknolojileri, Pervaporasyon, Vakum membran distilasyon, Polilaktik asit, Membran

ABSTRACT

Desalination and Boron Removal with Advanced Technologies Using Polylactic Acid Based Membranes

Betül Karakoca

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Chemical Engineering Department Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Filiz Ugur Nigiz

16/08/2022, 140

In this thesis, pervaporation and vacuum membrane distillation processes, which are environmentally friendly membrane technologies, were used. At the same time, polylactic acid (PLA) based membranes obtained from renewable resources have been produced. Synthesis and characterization of MIL-140A and MIL-140B from metal organic frameworks (MOFs). MIL-140A and halloysite nanotubes (HNT) materials are included in the structure of the membranes. These membranes are prepared in non-porous structure for pervaporation and porous structure for vacuum membrane distillation. Characterization tests were performed on these produced membranes. Desalination study was performed by pervaporation. The highest flux was calculated as 3.1 kg/m²h in 5% HNT added PLA membrane and 3.8 kg/m²h in 3% MIL-140A added PLA membrane at 2% NaCl solution, 50°C temperature and 30 mbar pressure. The salt rejection results of these membranes gave results above 99.85%. Optimization studies were carried out with these membranes and a model was created. Boron removal was performed under similar conditions (at the same temperature and boron concentration) to compare pervaporation and vacuum membrane distillation. As a result, as a result of the experiments, the highest flux results in both methods were calculated at high temperature (70°C) and low boron concentration (6 ppm). In pervaporation, the highest flux was calculated as 8 kg/m²h and boron rejection 99.99%. In vacuum membrane distillation, the highest flux was calculated as 11.33 kg/m²h and boron rejection 99.99%.

Keywords: Membrane technologies, Pervaporation, Vacuum membrane distillation, Polylactic acid, Membrane



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

| | |
|--|-----|
| ETİK BEYAN..... | i |
| ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR..... | ii |
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT | iv |
| İÇİNDEKİLER | vi |
| SİMGELER ve KISALTMALAR..... | ix |
| TABLolar DİZİNİ..... | xii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xiv |
| BİRİNCİ BÖLÜM | |
| GİRİŞ | |
| İKİNCİ BÖLÜM | |
| KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR | |
| 2.1. Desalinasyon ve bor giderimi | 4 |
| 2.2. Desalinasyon ve bor giderimde kullanılan ileri membran yöntemleri | 6 |
| 2.2.1. Membran Distilasyon (MD) | 8 |
| Vakum membran distilasyon (VMD) | 12 |
| Vakum membran distilasyonda kullanılan membranlar | 14 |
| Vakum membran distilasyon performansını etkileyen faktörler | 15 |
| 2.2.2. Pervaporasyon (PV) | 16 |
| Pervaporasyonda kullanılan membranlar | 19 |
| Pervaporasyon performansını etkileyen faktörler | 21 |
| 2.2.3. Membran distilasyon ile pervaporasyonun farkları | 23 |
| 2.3. İleri membran tekniklerinde (MD ve PV’de) kullanılan membranlar | 25 |
| 2.3.1. Karma matrisli membran | 25 |
| 2.4. Bu tez çalışmasında kullanılan membran malzemeleri | 27 |
| 2.4.1. Polilaktik asit (PLA) | 27 |
| 2.4.2. Metal organik kafesler (MOF)- MIL 140A..... | 29 |
| 2.4.3. Halloysit nanotüp (HNT) | 31 |

| | |
|---|----|
| 2.5. Literatür çalışmaları | 34 |
| 2.5.1. PLA temelli membran çalışmaları | 34 |
| 2.5.2. Pervaporasyon ile desalinasyon ve bor giderimi çalışmaları | 36 |
| 2.5.3. Membran distilasyon ile desalinasyon ve bor giderimi çalışmaları | 38 |

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

41

| | |
|---|----|
| 3.1. Materyal | 41 |
| 3.1.1. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar | 41 |
| 3.1.2. Deneylerde kullanılan malzemeler | 49 |
| 3.2. Yöntem | 50 |
| 3.2.1. MOF sentezi ve karakterizasyonu | 50 |
| MIL-140 sentezi | 50 |
| MIL-140 malzemesinin karakterizasyonu | 51 |
| 3.2.2. PLA membranların hazırlanması ve karakterizasyonu | 51 |
| Asimetrik membran hazırlama | 52 |
| HNT ve MIL-140A katkılı karma matrisli membranların hazırlama | 53 |
| Gözenekli karma matrisli membran hazırlama | 54 |
| Membran karakterizasyonu | 55 |
| 3.2.3. Pervaporasyon ile desalinasyon ve bor giderimi deneyleri | 57 |
| Pervaporasyon ile desalinasyon deneyleri | 57 |
| Deneysel optimizasyon ile pervaporatif desalinasyon | 57 |
| Pervaporasyon ile bor giderimi deneyleri | 58 |
| 3.2.4. Vakum membran distilasyon ile bor giderimi deneyleri | 59 |

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

62

| | |
|---|----|
| 4.1. Malzeme karakterizasyonu sonuçları | 62 |
| 4.2. Membranların karakterizasyon sonuçları | 67 |
| 4.2.1. Membranların SEM sonuçları | 67 |
| 4.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi sonuçları | 70 |
| 4.2.3. Membranların şişme testi sonuçları | 72 |
| 4.2.4. Membranların mekanik testleri sonuçları | 75 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi sonuçları | 77 |
| 4.2.6. Membranların temas açıları | 79 |
| 4.2.7. Membranların antimikrobiyal test sonuçları | 81 |
| 4.3. Polilaktik asit temelli membranların kullanılarak ileri teknolojiler ile desalinasyon ve bor giderimi sonuçları | 82 |
| 4.3.1. Polilaktik asit temelli membranlar kullanılarak pervaporasyon ile desalinasyon sonuçları | 82 |
| MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak pervaporasyon ile desalinasyon sonuçları | 83 |
| HNT katkılı PLA membran kullanılarak pervaporasyon ile desalinasyon sonuçları | 85 |
| 4.3.2. Deneysel optimizasyon ile pervaporatif desalinasyon sonuçlar | 87 |
| %3 MIL-140A katkılı PLA membran ile pervaporatif desalinasyon optimizasyon sonuçları | 88 |
| %5 HNT katkılı PLA membran ile pervaporatif desalinasyon optimizasyon sonuçları | 94 |
| 4.3.3. Pervaporasyon ile deniz suyunu saflaştırma | 100 |
| 4.3.4. Polilaktik asit temelli membranların kullanılarak ileri teknolojiler ile bor giderimi sonuçları | 101 |
| 4.3.5. Deneysel tekrar ve dayanıklılık | 108 |
| BEŞİNCİ BÖLÜM | |
| SONUÇ ve ÖNERİLER | |
| | 109 |
| KAYNAKÇA | 115 |
| EKLER | i |
| EK 1. Şişme testleri için örnek hesaplama | i |
| EK 2. Akı için örnek hesaplama | ii |
| EK 3. Tuz reddi ve bor reddi örnek hesaplama | iii |
| ÖZGEÇMİŞ | v |

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

| | |
|----------------|--|
| A | Membran alanı (m ²) |
| C _f | Besleme konsantrasyonu |
| C _p | Permeat konsantrasyonu |
| J | Ak _ı (kg/m ² sa) |
| M | Membrandan geçen madde miktarı (g) |
| M _d | Kuru kütle (g) |
| M _s | Şişmiş kütle (g) |
| R | Tuz veya bor reddi (%) |
| ŞD | Şişme derecesi (%) |
| t | Zaman (sa) |

KISALTMALAR

| | |
|----------|---|
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| CA | Temas açısı testi |
| CCD | Merkez kompozit tasarım |
| CTA/CNCs | Selüloz triasetat/selüloz nanokristaller |
| CMC | Karboksimetil selüloz |
| DCMD | Doğrudan temaslı membran distilasyon |
| DSC | Diferansiyel taramalı kalorimetre |
| DMF | N, N-dimetilformamid asit |
| ED | Elektrodiyaliz |
| ENM | Elektrospun nanofibrous membran |
| ETBE | Etil tert-butil eter |
| FTIR | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| GNP | Grafen nanoplate |
| GO | Grafen oksit |
| HBMD | Hava boşluklu membran distilasyon |
| HNT | Halloysit nanotüp |

| | |
|-------|--|
| ICP | Atomik emisyon spektrometresi |
| MA | Maleik anhidrit |
| MD | Membran distilasyon |
| MED | Çoklu etkili evaporasyon |
| MIL | Materials Institute Lavoisier |
| MMM | Karma matrisli membran |
| MOF | Metal organik kafesler |
| MSF | Çok kademeli flaş evaporasyon |
| MF | Mikrofiltrasyon |
| MTA | Maden Tetkik Arama Enstitüsü |
| MXene | İki boyutlu, çok iletken geçiş metali karbür/ nitür/ karbonitrürleri |
| NF | Nanofiltrasyon |
| PE | Polietilen |
| PEG | Polietilen glikol |
| PES | Polieter sülfon |
| PA | Poliamid |
| PAN | Poliakrilo nitril |
| PLA | Polilaktik asit |
| PP | Polipropilen |
| PTFE | Politetrafloro etilen |
| PV | Pervaporasyon |
| PVA | Polivinil alkol |
| PVDF | Polivinylidene florür |
| PVP | Polivinilprolidon |
| RO | Ters osmaz |
| RSM | Yanıt yüzey yöntemi |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| SPEEK | Sülfonatlı poli (eter eter keton) |
| SGMD | Süpürücü gaz membran distilasyon |
| TCA | 1,1,1-Trikloroetan |
| TEOS | Tetraetil ortosilikat |
| TFC | İnce film kompozit |
| UF | Ultrafiltrasyon |

| | |
|--------|--|
| UİO-66 | University of Oslo-66 |
| VAGMD | Vakum destekli hava boşluklu membran distilasyon |
| VC | Buhar sıkıştırmalı evaporasyon |
| VOC | Uçucu organik bileşik |
| VMD | Vakum membran distilasyon |
| VMDC | Vakum membran distilasyon kristilizasyonu |
| WHO | Dünya sağlık örgütü |
| XRD | X-ışını fotoelektron spektrometresi |



TABLolar DİZİNİ

| Tablo No | Tablo Adı | Sayfa No |
|-----------------|--|-----------------|
| Tablo 1 | Dünyanın çeşitli bölgelerine ait içme suyunda izin verilen maksimum bor konsantrasyonları | 5 |
| Tablo 2 | Membran distilasyon çeşitlerinin avantajları ve dezavantajları | 12 |
| Tablo 3 | VMD uygulamaları | 14 |
| Tablo 4 | Pervaporatif desalinasyon uygulamalarında kullanılan membranlar ve performansları | 19 |
| Tablo 5 | PV membranlarının hazırlanmasında kullanılan hidrofilik malzemeler ve uygulamalar | 21 |
| Tablo 6 | HNT'nin özellikleri | 33 |
| Tablo 7 | Literatürdeki pervaporasyon çalışmaları | 37 |
| Tablo 8 | Literatürdeki membran distilasyon çalışmaları | 38 |
| Tablo 9 | Karakterizasyon testleri | 55 |
| Tablo 10 | MIL-140A'nın BET analizi sonuçları | 65 |
| Tablo 11 | MIL-140B'nin BET analizi sonuçları | 66 |
| Tablo 12 | HNT'nin BET analizi sonuçları | 66 |
| Tablo 13 | %3 MIL-140A katkılı PLA membran ile deneysel koşullar ve akı sonuçları | 88 |
| Tablo 14 | %3 MIL-140A katkılı PLA membran ile desalinasyon modeli uyum özeti | 89 |
| Tablo 15 | %3 MIL-140A katkılı PLA membranın modelleme sonucu uyum istatistikleri | 90 |
| Tablo 16 | %3 MIL-140A katkılı PLA membran için yapılan modellemenin ANOVA analiz sonuçları | 90 |
| Tablo 17 | %3 MIL-140A katkılı PLA membran ile yapılan deneysel çalışma sonucu akı verilerinin ve model denkleminde elde edilen verilerinin karşılaştırılması | 93 |
| Tablo 18 | %5 HNT katkılı PLA membran ile deneysel koşullar ve akı sonuçları | 95 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| Tablo 19 | %5 HNT katkılı PLA membran ile desalinasyon modeli uyum özeti | 96 |
| Tablo 20 | %5 HNT katkılı PLA membran için yapılan modellemenin ANOVA analiz sonuçları | 96 |
| Tablo 21 | %5 HNT katkılı PLA membran ile yapılan deneysel çalışma sonucu akı verilerinin ve model denkleminde elde edilen verilerinin karşılaştırılması | 99 |
| Tablo 22 | %3 MIL-140A ve %5 HNT katkılı PLA membranlar kullanılarak saflaştırılan suların ICP analizi sonuçları | 101 |
| Tablo 23 | Literatürdeki pervaporasyon ile desalinasyon çalışmalarının bu çalışma ile karşılaştırılması | 110 |
| Tablo 24 | Literatürdeki membran teknolojileri ile bor giderimi çalışmalarının bu çalışma ile karşılaştırılması | 113 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| Şekil No | Şekil Adı | Sayfa No |
|----------|--|----------|
| Şekil 1 | Desalinasyon teknolojileri | 6 |
| Şekil 2 | Membran distilasyonun çalışma prensibi | 9 |
| Şekil 3 | Membran distilasyon çeşitleri | 11 |
| Şekil 4 | Vakum membran distilasyonun su geçişi | 13 |
| Şekil 5 | Pervaporasyon ile desalinasyon su geçişi | 17 |
| Şekil 6 | Pervaporasyon prosesinin şeması | 18 |
| Şekil 7 | MMM'lerde kullanılan MOF'ların yapıları | 27 |
| Şekil 8 | PLA malzemesinin sentez yöntemleri | 28 |
| Şekil 9 | MIL-140'ın kristal yapılarının çizimleri | 30 |
| Şekil 10 | MIL-140A ve MIL-140A-R sentezi ve MIL140A-R'nin kristal yapısının şeması | 31 |
| Şekil 11 | Halloysit parçacığının yapısı | 32 |
| Şekil 12 | Ultrasonik karıştırıcı | 41 |
| Şekil 13 | Manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı | 42 |
| Şekil 14 | Hidrotermal reaktör | 43 |
| Şekil 15 | Vakum pompası (10 mbar) | 43 |
| Şekil 16 | Vakum pompası (30 mbar) | 44 |
| Şekil 17 | Membran hücresi | 44 |
| Şekil 18 | Etüv | 45 |
| Şekil 19 | Pervaporasyon deneysel test sistemi | 45 |
| Şekil 20 | Vakum membran distilasyon deneysel test sistemi | 46 |
| Şekil 21 | Ph/mV/Cond./TDS/Temp. Metre | 47 |
| Şekil 22 | HACH spektrofotometre | 47 |
| Şekil 23 | Katkısız PLA membran | 52 |

| | | |
|-----------------|--|----|
| Şekil 24 | Asimetrik PEG katkılı PLA membran | 52 |
| Şekil 25 | MIL-140A katkılı PLA membran | 53 |
| Şekil 26 | HNT katkılı PLA membran | 54 |
| Şekil 27 | Şişme testleri | 56 |
| Şekil 28 | Pervaporasyon ve membran distilasyon deneysel sistemleri | 60 |
| Şekil 29 | Besleme ve çıkış numunelerinin bor içerikleri | 61 |
| Şekil 30 | MIL-140 malzemesinin SEM analizi: MIL-140A malzemesinin (a) ve (b) SEM analizi, MIL-140B malzemesinin (c) ve (d) SEM analizi | 62 |
| Şekil 31 | MIL-140A'nın XRD analizi | 63 |
| Şekil 32 | 6 saatte sentezlenen MIL-140B'nin XRD analizi | 64 |
| Şekil 33 | 12 saatte sentezlenen MIL-140B'nin XRD analizi | 65 |
| Şekil 34 | Gözeneksiz yoğun (a) ve asimetrik (b) membranın SEM analizi | 67 |
| Şekil 35 | Saf (a, b) ve %3 MIL-140A (c, d) katkılı membranların SEM analizi | 68 |
| Şekil 36 | Saf (a, b) ve %5 HNT (c, d) katkılı membranların SEM analizi | 69 |
| Şekil 37 | Gözenekli PLA membranın SEM analizi | 70 |
| Şekil 38 | Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların FTIR analizi | 71 |
| Şekil 39 | Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların FTIR analizi | 72 |
| Şekil 40 | Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların şişme dereceleri | 73 |
| Şekil 41 | Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların şişme dereceleri | 74 |
| Şekil 42 | Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların çekme-germe testi | 75 |
| Şekil 43 | Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların çekme-germe testi | 76 |
| Şekil 44 | Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların DSC eğrileri | 77 |
| Şekil 45 | Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların DSC eğrileri | 78 |
| Şekil 46 | Katkısız ve PEG katkılı PLA membranların temas açıları | 79 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| Şekil 47 | Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların temas açıları | 80 |
| Şekil 48 | Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların temas açıları | 81 |
| Şekil 49 | Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların NaCl konsantrasyonuna bağlı akı değişimi | 83 |
| Şekil 50 | Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların NaCl konsantrasyonlarına bağlı tuz reddi değişimi | 84 |
| Şekil 51 | Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların NaCl konsantrasyonlarına bağlı akı değişimi | 85 |
| Şekil 52 | Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların NaCl konsantrasyonlarına bağlı tuz reddi değişimi | 86 |
| Şekil 53 | %3 MIL-140A katkılı PLA membran için yapılan modelleme verilerine göre 3d grafikleri | 92 |
| Şekil 54 | %3 MIL-140A katkılı PLA membran ile pervaporasyon deneysel çalışma ve modellemenin uyumu | 93 |
| Şekil 55 | %5 HNT katkılı PLA membran için yapılan modelleme verilerine göre 3d grafikleri | 98 |
| Şekil 56 | %5 HNT katkılı PLA membran ile pervaporasyon deneysel çalışma ve modellemenin uyumu | 100 |
| Şekil 57 | Pervaporasyon ve membran distilasyonda kullanılan PLA membrandaki MIL-140A oranına bağlı akı değişimi | 102 |
| Şekil 58 | Pervaporasyon ve membran distilasyonda kullanılan PLA membrandaki MIL-140A oranına bağlı bor reddi değişimi | 103 |
| Şekil 59 | %3 MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak yapılan pervaporasyon ve membran distilasyonun sıcaklığa bağlı akı değişimi | 104 |
| Şekil 60 | %3 MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak yapılan pervaporasyon ve membran distilasyonun sıcaklığa bağlı bor giderimi değişimi | 105 |
| Şekil 61 | %3 MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak yapılan pervaporasyon ve membran distilasyonun bor konsantrasyonlarına bağlı akı değişimi | 106 |
| Şekil 62 | %3 MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak yapılan pervaporasyon ve membran distilasyonun bor konsantrasyonlarına bağlı bor giderimi değişimi | 107 |



BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Su, canlıların yaşamı için vazgeçilmez bir öneme sahip olan kaynaklardandır. Dünyanın büyük bir kısmı sularla kaplı olmasına rağmen bu suyun çoğunu insanlar kullanamamaktadır. Bunun ile birlikte insan nüfusunun artması ve insan kaynaklı kirlilikler nedeni ile temiz suyun azalması ve kirlenmesi gün geçtikçe küresel bir sorun haline gelmektedir. Yüzey ve yeraltı su kaynaklarında toksit metal kirliliği ise küresel düzeyde çevresel bir tehlike haline gelmiştir (Karimi-Maleh vd., 2021a; Rajendran vd., 2022). Toksik kirleticilerden biri bor elementidir. Suda bor varlığı nedeniyle halk sağlığı konusunda ciddi sorunlara yol açmaktadır (Şimşek vd., 2014). Uzun yıllar boyunca sudaki bor miktarı dengeli durumdaydı. Fakat insan kaynaklı kirliliklerden dolayı sularda bor miktarı artmıştır. Bu kirleticileri sulardan uzaklaştırmak için desalinasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

Desalinasyon yöntemi termal yöntemler ve membran yöntemleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Membran yöntemler, termal yöntemlere kıyasla yüksek verimlilik ve potansiyel enerji tasarrufu göstermektedir (Drioli vd., 2011). Bunun nedeni ise termal yöntemlerin enerji gereksinimi fazla olduğundan maliyet yüksektir. Membran yöntemleri ise, sürücü kuvvet (basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farkı) kullanılarak gazı veya sıvı karışımlarını bir membran ile ayırmaktadır. Membran yöntemleri arasında en çok kullanılan proses ters osmoz yöntemidir. Ters osmoz (RO), dünyadaki desalinasyon kapasitesinin yaklaşık %69'unu ve dünya çapında ise toplam desalinasyon tesislerinin yaklaşık %85'ini oluşturmaktadır. Bu yöntemde ayırma, membran kullanılarak besleme kısmından basınç ile gerçekleştirilmektedir. Fakat besleme kısmından verilen basınç ile birlikte bazı kirleticilerde suyla geçebilmektedir. Bu yüzden birkaç aşamadan oluşan sistemler kurulmuştur. En yeni desalinasyon yöntemleri ise pervaporasyon ve membran distilasyon prosesleridir.

Pervaporasyon, çok yeni ve gelişmekte olan bir membran teknolojisidir. Pervaporatif desalinasyonda sıvı fazdaki karışımlar membrandan geçerek gaz olarak ayrılmaktadır. Bu teknolojiye vakum basıncı kullanılmaktadır (İmamoğlu ve Sukan, 2015). Vakum basıncı besleme kısmına yerleştirilmektedir. Bu teknolojiye kullanılan membranlar ise hidrofilik, yoğun ve gözeneksiz yapıdadır. Buna bağlı olarak membranın bu özellikleri

sayesinde son derece seçici bir ayırım gerçekleşmektedir (Baker vd, 2010; Castro-Munoz vd., 2018). Pervaporasyon üzerine birçok literatür çalışması mevcuttur. Bu çalışmaların çoğu tuz giderimi hakkındadır. Naim vd. (2015) selüloz asetat membran hazırlamışlardır. %4 NaCl konsantrasyonunda tuz giderimi yapılarak 5.97kg/m²sa akı ve %99,7 tuz reddi sonuçları elde edilmiştir. Zhou ve ark. (2016) zeolit FAU (faujasite) membran ile pervaporatif desalinasyon yapmışlardır. 90°C’de %3,5’lik deniz suyu ile 5,64 kg/m²sa ve %99,8’in üzerinde tuz reddi elde etmişlerdir. Selim vd. (2019) laponit XLG-poli (vinil alkol) (PVA-Lap) karışık matris membran kullanılarak pervaporasyon ile desalinasyon yapmışlardır. Bu çalışma 40°C ile 70°C arasında sıcaklıklarda ve %10 NaCl konsantrasyonu kullanılmıştır. Sonuç olarak 58,6 kg/m²sa akı ve %99,9 üzeri tuz reddi sonuçları elde edilmiştir.

Membran distilasyon, pervaporasyon gibi yeni ve gelişmekte olan bir membran teknolojisidir. Bu proseslerde gözenekli hidrofobik membran kullanılmaktadır. Bu membrandaki gözeneklerden sadece buhar şeklinde moleküller geçebilmektedir (Alkudhiri vd., 2012). Ayrıca membran distilasyonda kullanılan membranların gözeneklerin boyutu, RO ile benzer olup, diğer membran teknolojilerine göre ise daha büyüktür. Membran distilasyonu termal yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu teknolojide güneş enerjisi (Gálvez vd., 2009) gibi alternatif enerji kaynakları kullanılabilir. Organik ve ağır metalleri sulu çözeltilerden veya atık sulardan ayırmak için etkili bir yöntemdir (Garcia-Payo vd., 2000). Bu proses kullanılarak yapılan birçok çalışma mevcuttur. Essalhi vd. (2021) doğrudan temaslı membran distilasyon (DCMD) ile elektrospun nanofibrous membran (ENM) kullanılarak desalinasyon yapılmıştır. 30 g/L NaCl çözeltisinde 28 saat desalinasyon sonucu 57,5 kg/m²sa akı ve %99,9 tuz reddi elde edilmiştir. Wen vd. (2016) DCMD ile ticari polipropilen (PP) membran kullanılarak kobalt, stronsiyum, sezyum ve bor içeren yüksek tuzlu radyoaktif atık suyu arıtımı yapılmıştır. 5000ppm’lik yüksek bor içeren ve 300 g/L’lik tuz içeren suyu bile %99,5 bor ve %99,5 tuz reddi elde edilmiştir. Eryıldız vd. (2021) atık sudan bor giderimi için politetrafloroetilen (PTFE) ve polipropilen (PP) membranlar ile hava boşluklu membran distilasyon (AGMD) yapılmıştır. Bor giderimi %99 üzeri çıkmıştır.

Bu tez çalışmasında ileri membran teknolojileri kullanılarak polimerik bazlı membran ile desalinasyon ve bor giderimi yapılmıştır. Pervaporasyon yöntemi ile desalinasyon yapılmıştır. Pervaporasyon ve membran distilasyon yöntemleri ile bor giderimi

yapılmıştır ve bu iki yöntem karşılaştırılmıştır. Pervaporasyon (PV) yöntemine benzer bir yöntem olan, membran distilasyon yöntemlerinden vakum membran distilasyon seçilmiştir. Membran yapımında çevre dostu malzemeler kullanılmıştır. Membranın ana malzemesi polilaktik asit (PLA) seçilmiştir ve ek olarak MIL-140 ve HNT katkıları kullanılmıştır. İki yöntem içinde aynı malzemeler kullanılarak gözenekli, gözeneksiz ve asimetrik membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar ile aynı koşullarda (sıcaklık, konsantrasyon) pervaporasyon ve vakum membran distilasyon yapılmıştır. Sonuç olarak elde edilen veriler karşılaştırılmış ve bu yöntemlerin avantajları ve dezavantajları belirlenmiştir.



İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Desalinasyon ve bor giderimi

Su, dünyada en değerli doğal kaynaktır ve tüm canlılar için büyük bir öneme sahiptir. Dünyanın %71'i su ile kaplıdır. Fakat bu suların %2'si tatlı su kaynaklarıdır ve bu suların ise büyük bir kısmı donmuş bir şekildedir (Elsaid vd., 2020). Bunlar dışında iklim değişikliği, kirlilik, artan insan talebi ve suyun aşırı kullanımı su kıtlığının en büyük nedenlerindedir. Dünyanın büyük bir kısmını kaplayan deniz suyunu kullanabilmek için tuz ve minerallerinin uzaklaştırılması için desalinasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Desalinasyon ise suda mevcut tuzu, mineralleri ve diğer safsızlıkları gidererek; içme, sulama, kullanma amaçlı su elde edilmesine denilmektedir. Deniz suyunun arıtılması ile içme suyu elde edilmesine (desalinasyon) 1930'lardan itibaren başlamıştır. Bu yöntem temiz suya erişim zorluğu yaşayan ve deniz suyuna erişimi olan Suudi Arabistan gibi körfez ülkeleri ile beraber Ortadoğu, Afrika, Avustralya gibi ülkelerin önemli bir çözüm metodu olarak ortaya çıkmıştır (Jones vd., 2019).

Bor, yeryüzünde yüzden fazla minerali bulunan, farklı amaçlar için kullanılan bir elementtir. Bor bileşikleri toprak, kaya, yeraltı suyu, deniz suyu, yüzeysel su, bitki ve hayvanlarda doğal olarak bulunmaktadır. Ancak genellikle deniz suyunda ve kaplıca sularında bulunan bir elementtir. Doğada yaygın olarak bulunan bu element genellikle düşük konsantrasyondadır. Yerkabuğundaki ortalama bor konsantrasyonu 10 mg/kg'dır. Bor elementinin yerkabuğundaki genel dağılımı oldukça düşük konsantrasyonlarda olmasına rağmen, bazı bölgelerdeki yüksek bor konsantrasyonları bor yataklarının oluşumuna neden olmaktadır. Bor, sulara borik asit olarak bulunmaktadır. Deniz suyundaki bor konsantrasyonu ortalama 4,5 ppm, tatlı sulara ise 0,01-1,5 ppm aralığında bulunmaktadır. Yeraltı sularında bor konsantrasyonu bütün dünyada 0,3-100 ppm arasında değişmektedir. Ayrıca kanalizasyon atık sularında da bor rastlanmakta olup, bor konsantrasyonu 5-100 ppm arasındadır.

Bor, canlıların gelişimi için önemli rol oynasa da aşırı bor ciddi sağlık ve ekolojik zararlara neden olabilmektedir (Tu vd., 2010). Yüksek bor konsantrasyon sorunu, 1997'de

İsrail'in Eilat kentinde, geri kazanılmış atık suyun sulama suyu olarak kullanılması ile geliştirilmiştir. Çiftçiler bazı ürünlerin zehirlendiğini ve ürünlerin yapraklarının renksiz olduğunu keşfetmişlerdir ve bor bu etkilerden sorumlu iz element olarak tanımlanmıştır (Fritzmann vd., 2007). Bor, temel olarak iki nedenden dolayı su kaynaklarından giderilmesi gerekmektedir. İlk neden, bor üretiminin ve tüketiminin, tarım, seramik ve cam pazarlarındaki güçlü talebin doğrultusunda son yıllarda büyüme görmektedir. Bu nedenle bor bileşiklerinin çeşitli su kaynaklarına sızması ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. İkinci olarak, bitkiler, hayvanlar ve insanlar üzerindeki bor toksisitesi birçok araştırmacı tarafından ortaya çıkarılmıştır. Bu nedenle, içme suyundaki bor konsantrasyonu oranı ülkeler tarafından belirlenmiştir. Yarı iletken imalat sektörü gibi belirli endüstrilerde, ultra saf suda bor kontrolü çok önemlidir. Bu nedenle farklı kullanımlar için arıtılan sularda bor konsantrasyon oranları büyük öneme sahiptir.

Tablo 1'de dünyanın çeşitli bölgelerinde içme suyu için izin verilen maksimum bor konsantrasyonları verilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 2011 yılından beri içme suyunda bor içeriği sınırını $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Kullanım amacına göre belirli bir değerin üzerinde bor içeren su/atık su ciddi çevre ve sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bu nedenle bor içeriği yüksek su/atık su arıtılmalıdır. Bor giderimi için çöktürme, adsorpsiyon, elektrokoagülasyon, oksidasyon işlemi, ters osmoz, membran filtrasyonu ile kimyasal çöktürme, membran distilasyon, pervaporasyon gibi birçok teknoloji kullanılmaktadır.

Tablo 1

Dünyanın çeşitli bölgelerine ait içme suyunda izin verilen maksimum bor konsantrasyonları (Hilal vd., 2011)

| Bölgeler | İzin verilen maksimum bor konsantrasyonu (mg/L) |
|-----------------|---|
| Avrupa Birliği | 1 |
| Kanada | 5 |
| Güney Kore | 1 |
| Suudi Arabistan | 0.5 |
| Yeni Zelanda | 1.4 |
| Türkiye | 1 |
| Avustralya | 4 |
| Florida | 0.63 |
| Japonya | 0.2 |

Desalinasyon ve bor giderimi için membran teknolojilerine son yıllarda ilgi duyulmaktadır. Günümüzde membran bazlı ayırma prosesleri, çevre dostu olmaları ve enerji/maliyet tüketimindeki verimlilikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Böylece membran teknolojileri geleneksel tekniklere alternatif olmuşlardır. Bu membran ayırma prosesleri, membran özelliklerine ve kütle taşıma mekanizmalarına göre mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmoz, elektrodiyaliz, gaz ayırma, pervaporasyon, membran distilasyonu olarak kategorize edilmektedir.

2.2. Desalinasyon ve bor giderimde kullanılan ileri membran yöntemleri

Distilasyon, en eski desalinasyon yöntemidir. Distilasyon (damıtma), iki veya daha fazla bileşen içeren bir karışımın ısıtılıp, buhar ve sıvı faz oluşturularak daha uçucu bileşence zengin karışımların elde edilmesini sağlayan ayırma işlemidir. Desalinasyon, termal ve membran desalinasyon yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Termal tabanlı yöntemlerde, membran bazlı olanlara göre çok daha yüksek enerji kullanımı söz konusudur. Şekil 1’de ise desalinasyon teknolojiler verilmiştir.



Şekil 1. Desalinasyon teknolojileri (Yılmaz, 2019)

Termal tabanlı teknolojiler, tuzlu suyu saflaştırmak için ilk başta suyu buharlaştırıp, ardından buharı yoğunlaştırarak saf su elde edilmesi temeline dayanmaktadır. Bu

proseslerde su buharının maksimum miktarda elde edilmesi için suyun kaynama noktasına kadar kaynatmak gerekmektedir. Termal teknolojiler, Karayipler ve Orta Doğu gibi tuzlu su seviyesinin yüksek olduğu bölgelerde kullanılmaktadır (Xu vd., 2013). Termal yöntemler evaporatör ve kondansör sistemi içermektedir. Termal desalinasyon teknolojileri çok kademeli flaş evaporasyon (MSF), çoklu etkili evaporasyon (MED) ve buhar sıkıştırımlı evaporasyon (VC) olarak üçe ayrılmaktadır (Darre vd., 2018). Bu proseslerde fazla enerji ve yakıt tüketimi söz konusudur. Bu da fosil yakıt kullanımını arttırırken diğer yandan karbondioksit salınımı nedeniyle sera gazı oluşumunu da arttırmaktadır. Termal teknoloji süreçleri, membran teknolojilerindeki son gelişmelere kadar dünyada uzun süre boyunca kullanılmıştır (Miller vd., 2003).

1950 ve 1970 arasında termal yöntemlerle birlikte artan enerji maliyetleri ve fosil yakıtların çevreye olumsuz etkileri nedeniyle membran bilimindeki gelişmeler ile termal yöntemler yerine membran teknolojilerine karşı ilgi artmıştır (Elsaid vd., 2020). Membran; seçici geçirgen yapıda olup farklı sürücü kuvvetler uygulandığında ayırma işlemi gerçekleştiren zar benzeri yapılardır (Taşdemir ve Koyuncu, 2021). Membran prosesleri, mekanik veya kimyasal/elektriksel yöntemler aracılığıyla çözünmüş tuzların deniz suyundan ayrılması ve içme su elde edilmektedir. Membran teknolojileri, geleneksel tekniklere kıyasla yüksek verimlilik, potansiyel enerji tasarrufu ve çeşitli konsantrasyon aralıklarındaki besleme suyunda uygunluğu nedeniyle desalinasyon için cazip bir çözüm olarak kabul edilmektedir (Eveloy vd., 2015; Qasim vd., 2019). Membran teknolojileri türleri aşağıda verilmektedir.

Elektrodiyaliz (ED): Elektrolit çözeltilerindeki elektrotlar ile akım kullanılarak iyon seçici membranlar ile yapılan bir ayırma prosesidir. Bu prosesler yüksek tuzluluktaki sular (acı sular) için uygundur.

Nanofiltrasyon (NF): İtici gücün basınç farkı olduğu membran prosesidir. Ters osmoz ile ultrafiltrasyonun ayırdığı partiküllerin ara değerindeki partikülleri ayırmada kullanılır. Daha çok bakteri, virüs arıtılmasında ve suyun yumuşatılmasında kullanılmaktadır.

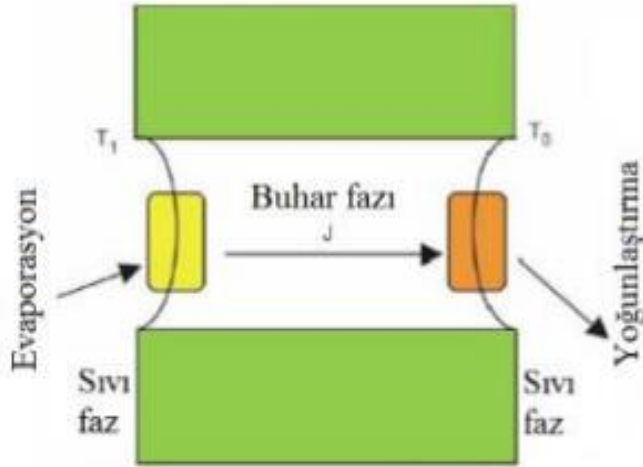
Ters Osmoz (RO): Ters osmoz (RO) membran teknolojileri arasında en çok kullanılan proseslerdir. Ters osmoz, dünya desalinasyon kapasitesinin 3/4'ünü oluşturmaktadır (Elsaid vd., 2020). Basınç uygulanarak tuz içeren suyun osmotik basıncını aşarak suyun membranın diğer tarafına geçmesi ile, tuzların membran yüzeyinde kalması prensibine dayanmaktadır.

2.2.1. Membran Distilasyon (MD)

Tatlı suya olan talep gün geçtikçe artmaktadır ve buna bağlı olarak yüksek tuzlu suların tuzu ayırmak için membran distilasyon (MD) umut verici bir yöntem olmuştur (Alkudhiri vd., 2012). Membran distilasyon, yüksek tuzlulukta bulunan suların desalinasyonunda veya diğer safsızlıkların arıtılması için termal kaynaklı besleme kullanılarak gerçekleşen bir membran prosesidir (Kharraz vd., 2022). MD prosesleri sadece buhar moleküllerinin geçebileceği boyutta gözeneklere sahip hidrofobik membranlar kullanılmaktadır. Membran distilasyonun çalışma prensibi, besleme sıvısından saf halde istenen maddeyi elde etmek için (yani besleme suyundaki uçucu olmayan bileşiklerden ve makromoleküllerden uzaklaştırmak için) besleme sıvısı kaynama noktasından düşük sıcaklıklarda ısıtılmaktadır ve farklı yöntemler (vakum, süprücü gaz vb.) kullanılarak saf olarak elde edilmek istenen sıvı buhar halinde hidrofob ve gözenekli olan membrandan geçişi sağlanmaktadır. Sonrasında elde edilen buhar, membranın çıkışında bulunan soğuk kısma gelerek yoğunlaştırılmaktadır ve saf sıvı halde toplanmaktadır (Kharraz vd., 2022). Bu ayırma işleminde su geçişi gözenekli hidrofobik membran yüzeyinden buhar basıncı farkı ile gerçekleşmektedir.

MD teknolojisi, ilk olarak Weyl tarafından 1967 yılında tuz giderimi amacıyla kullanılmıştır. Ancak elde edilen süzöntü akıları $1.0 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat}$ civarında hesaplanmıştır. RO proseslerine göre bu değer düşük olduğu görülmüştür. Yaklaşık 20 yıl sonra ise Drioli, direkt temaslı membran distilasyon (DCMD) ile tuzlu suyu ve farklı konsantrasyonlarda sulu şeker çözeltilerini arıtmışlardır. Bu çalışmada kapiler polipropilen ve PVDF membranların düz ve çerçeve modül şekillerini kullanmıştır. Membran gözenek boyutlarının küçültülmesiyle birlikte desalinasyon verimi artmıştır. Sonuç olarak $2.5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat}$ 'ten daha düşük akı değerleri ile %99'a yakın tuz reddi sağlanmıştır.

MD'nin kütle aktarımı için itici güç membran yüzeyleri arası sıcaklık farkı, vakum veya kuru gaz ile nüfuz eden taraftaki buhar basıncının azalmasıyla membranın iki tarafında buhar basıncı farkı oluşması sağlanmıştır (Carrero-Parreño vd., 2017; Lee vd., 2015). Besleme çözeltisinde bulunan uçucu bileşenler buharlaşarak gözeneklerden geçiş yapmaktadır ve bu nedenle membrandan kütle aktarımı yalnızca buhar fazında gerçekleşmektedir (Nayar vd., 2015a, b; Politano vd., 2016; Swaminathan vd., 2016). Şekil 2'de membran distilasyonun çalışma prensibi verilmiştir. MD sisteminde membranların yapısı hidrofobik olmalıdır. Bunun nedeni ise besleme çözeltisi membran gözeneklerinin içine işlemesini engellemektir. Dolayısıyla her bir gözenek için buhar-sıvı ara yüzeyi oluşmaktadır.



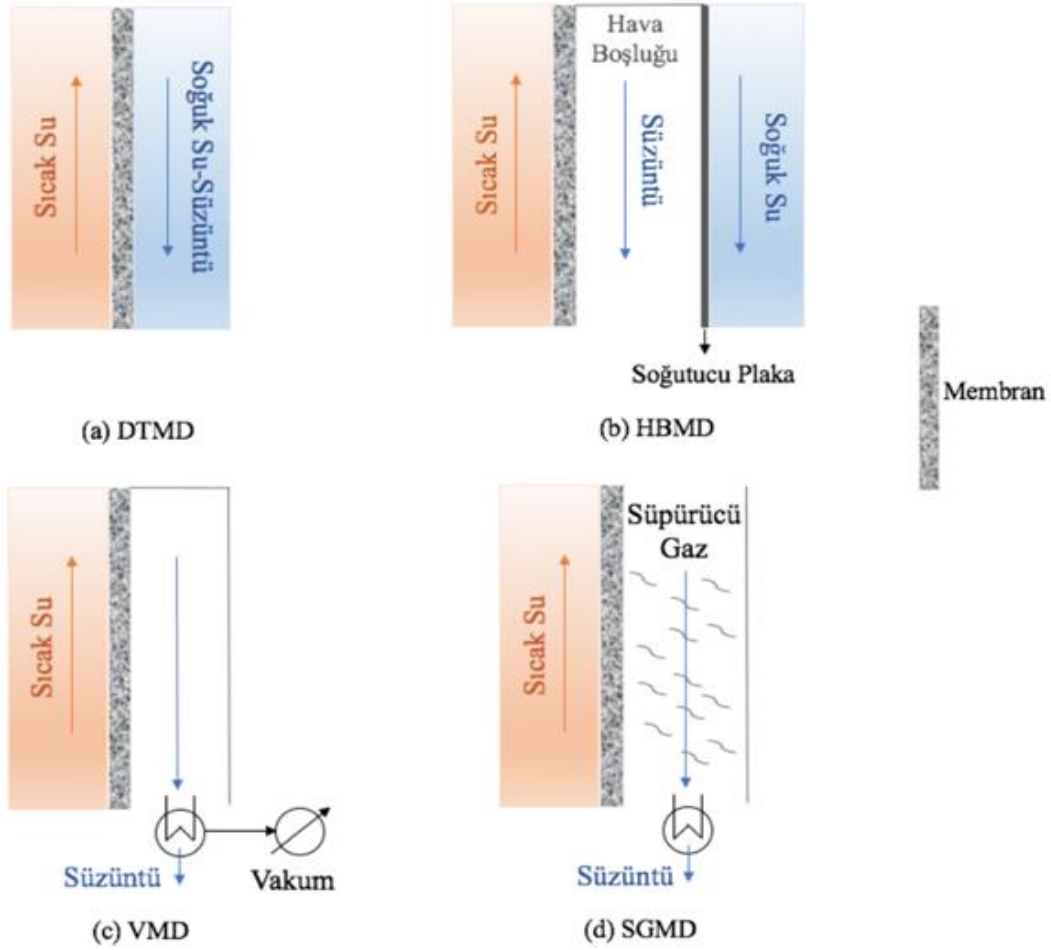
Şekil 2. Membran distilasyonunun çalışma prensibi (T_1 , sıcak taraftaki sıcaklık; T_0 , soğuk taraftaki sıcaklık; J , buhar fazının akışı) (Aslan, 2016)

MD proseslerinde, genellikle politetrafloroetilen (PTFE), polipropilen (PP) ve polividiliden florür (PVDF) gibi 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 (Shen vd., 2013). Bu proseslerde genellikle gözenek çapları 0.2-1.0 μm arasında ve kalınlıkları 80-250 μm arasında değişen membranlar tercih edilmektedir (Aslan, 2016).

En yaygın kullanım alanları; deniz suyunu desalinasyonu işlemi, su ve atık su arıtımı ve geri kazanılması, metal tuzlarının geri kazanılması, uçucu olmayan bileşenlerin arıtılması, gıda ve ilaç sektörleri olarak sıralanmaktadır.

Diğer geleneksel desalinasyon teknolojilerine göre membran distilasyon prosesleri kısmen daha düşük enerji maliyetinde işletilmektedir ve daha az tesis alanına ihtiyaç duymaktadırlar. Bu proseslerde çözülmüş ve/veya uçucu olmayan bileşenlerin tamamen giderilmesiyle birlikte ultra saf su kalitesinde süzüntü ($5\mu\text{S}/\text{m}$ elektriksel iletkenlik değeri) elde edilmektedir. Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF) ve ters osmoz (TO) prosesleri ile karşılaştırıldığında daha az membran kirliliği oluşumu söz konusudur. MD, basınç sürücü kuvvetli membran proseslerine kıyasla daha düşük işletme basıncında çalışmaktadır (Chinyerenwa vd., 2018; Tanaka ve Lloyd, 2004). Geleneksel evaporasyon sistemlerine göre membran distilasyon prosesleri daha düşük işletme sıcaklıklarında (60°C – 90°C) işletilmektedirler (Tanaka vd., 2011; Galiano vd., 2018). Isının yan ürün olduğu büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda bu tip ısı kaynakları MD proseslerinde kullanılabilir. Buna bağlı olarak son zamanlarda atık ısı veya güneş enerjisi MD proseslerinde kullanımı üzerine çalışmalarında arttığı görülmüştür (Chitrattha ve Phaechamud, 2013).

Temelde 4 çeşit MD konfigürasyonu bulunmaktadır. Bunlar Direkt Temaslı Membran Distilasyonu (DCMD), Hava Boşluklu Membran Distilasyonu (HBMD), Vakum Membran Distilasyonu (VMD), Süpürücü Gaz Membran Distilasyonu (SGMD) dur. Şekil 3'te membran distilasyonun bütün çeşitlerinde de sıcak besleme suyu membranın bir yüzeyi ile daima direkt temas halinde olduğu görülmektedir. Tablo 2'de membran distilasyon çeşitlerinin avantaj ve dezavantajları yer almaktadır.



Şekil 3. Membran distilasyon çeşitleri (Ünal, 2019)

Direkt temaslı membran distilasyon (DCMD): Bu konfigürasyonda, sıcak besleme çözeltisi membran yan yüzeyi ile doğrudan temas halindedir. Böylece buharlaşma membranın yüzeyinde gerçekleşmektedir. Buhar ise membrandan basınç farkı ile geçmektedir.

Hava boşluklu membran distilasyon (HBMD): Besleme çözeltisi ile membran doğrudan temas halindedir. Bu proseslerde membran ile süzüntü arasında durgun hava verilmektedir. Buhar, membrandan geçtikten sonra hava boşluğundan geçerek buharın yoğunlaşması sağlanmaktadır.

Süpürücü gaz membran distilasyon (SGMD): Bu proseslerde membranın çıkış kısmındaki buharı süpürmek için inert gaz kullanılmaktadır. Isı kaybını azaltmak için gaz bariyerler vardır.

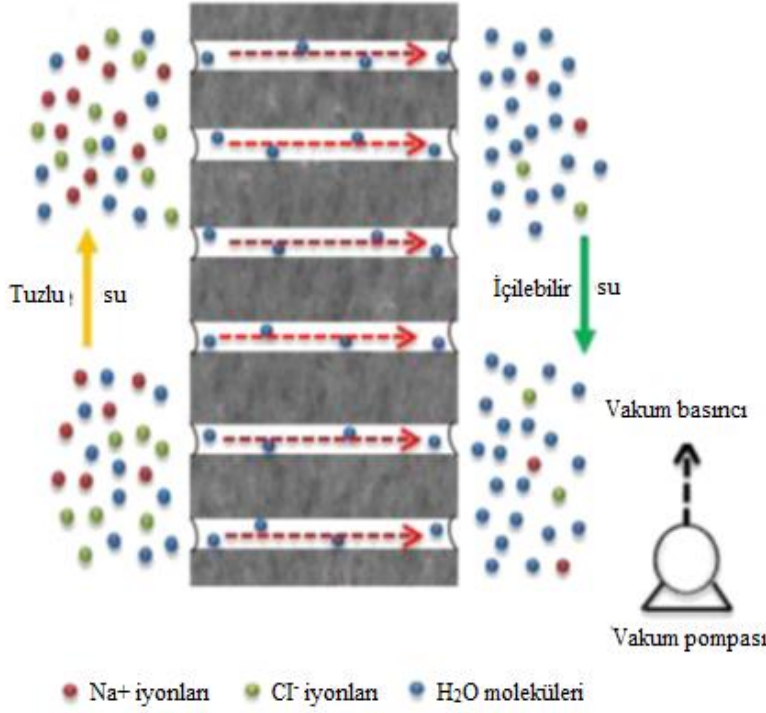
Tablo 2

Membran distilasyon çeşitlerinin avantajları ve dezavantajları (Abu-Zeid vd., 2015)

| MD çeşitleri | Avantajları | Dezavantajları |
|--------------|--|--|
| DCMD | <ol style="list-style-type: none"> 1. Yüksek geçirgenlik akısı sağlanmaktadır. 2. Tasarım ve kullanımda sadelik söz konusudur. 3. İç ısı geri kazanımı mümkündür. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Düşük ısı verimlilik söz konusudur. 2. Yüksek sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyon etkisine neden olmaktadır. 3. Süzütünün kirlenme olasılığı güçlüdür. |
| HBMD | <ol style="list-style-type: none"> 1. Deniz suyu, süzüntü tarafında bir soğutma akımı olarak kullanılabilir. 2. Yüksek termal verimlilik söz konusudur. 3. İç ısı geri kazanımı mümkündür. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Su buharına karşı daha fazla direnç, daha düşük geçirgenlik akışı ile sonuçlanmaktadır. 2. Büyük ekolojik ayak izine neden olmaktadır. |
| VMD | <ol style="list-style-type: none"> 1. Yüksek geçirgenlik akısı sağlanmaktadır. 2. Daha az iletken ısı kaybı söz konusudur. 3. Membranın nüfuz eden tarafında düşük termal ve konsantrasyon sınır tabakaları oluşmaktadır. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Membran gözenek ısılatma güçlüdür. 2. Isı geri kazanımı zordur. |
| SGMD | <ol style="list-style-type: none"> 1. Yüksek kütle aktarım hızına sahiptir. 2. İletim yoluyla düşük ısı kaybı sağlanmaktadır. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Isı geri kazanımı zordur. 2. Süpürme gazıyla uğraşmak karmaşıktır. 3. Daha büyük kondansatöre ihtiyaç duyulmaktadır. |

Vakum membran distilasyon (VMD)

Vakum membran distilasyonunun (VMD) cazip ve uygun maliyetli membran teknolojisidir. Şekil 4'te vakum membran distilasyonun şematik olarak gösterilmiştir. Bu şekilde vakum basıncı membranın çıkış kısmında yer almaktadır. Böylece sıcak besleme çözeltilerinden elde edilen saf su buhar halinde membranın gözeneklerinden vakum yardımıyla geçerek membran hücresi dışında toplanması sağlanmaktadır.



Şekil 4. Vakum membran distilasyonun su geçişi (Abu-Zeid vd., 2015)

Vakum membran distilasyon, daha düşük sıcaklıkta (El-Bourawi vd., 2006), daha düşük hidrostatik basınçta (Zuo vd., 2011; Chen vd., 2013) ve uçucu olmayan çözünen maddelerde bile daha yüksek tuz reddi sonuçları vermektedir (Abu-Zeid vd., 2015).

Diğer MD çeşitleriyle karşılaştırıldığında, VMD daha yüksek kısmi basınç gradyanlarına izin vermektedir ve dolayısıyla daha yüksek geçirgenlik akısı elde edilebilmektedir (Banat vd., 1999; Mericq vd., 2009). Ek olarak, DCMD göre enerji tüketimi/geçirgen akı oranları ve termal buharlaşma verimliliği açısından VMD daha iyidir (Cerneaux vd., 2009; Khayet vd., 2011). Ters osmoza göre daha az enerji tüketimi söz konusudur (Busch vd., 2009). Ayrıca TO ile tamamlayıcı bir işlem olarak vakum membran distilasyon kullanılarak daha yüksek geçirgenlik akısı ve daha az olumsuz çevresel etkiler söz konusu olabileceği ön görülmüştür (Banat vd., 1999; Banat vd., 2003). Vakum membran distilasyon çok sayıda uygulamalarda kullanılmaktadır ve Tablo 3'te bu uygulamalar listelenmiştir.

Tablo 3

VMD uygulamaları (Abu-Zeid vd., 2015)

| Proses | Amaç |
|---------------------|---|
| Giderme | Alkoller, uçucu organik bileşikler (VOC'ler) ve sulu besleme solüsyonlarından (su) eser gazların giderimi Seyreltik sulu akımlardan kloroform giderimi Halojenli uçucu organik bileşiklerin giderimi Sulu besleme solüsyonundan organik ve ağır metallerin giderimi Amonyak giderimi Farklı TCA konsantrasyonlarının sulu çözeltilerinden 1,1,1-Trikloroetan (TCA), sudan toluen ve benzen giderimi Lignoselülozik hidrolizatlardan gelen inhibitörlerin giderimi Fermantasyon et suyundan etanol giderimi |
| Yoğunlaşma | İçecek üretimi sırasında sulu sakaroz (şeker) çözeltilisinin ayrılması Çözelti konsantrasyonu ve kristalizasyonu Daha iyi tat ve renge sahip meyve suları ve ayrıca uçucu siyah frenk üzümü suyu aroma bileşiğinin ayrılması Ginseng ham özleri sulu çözeltiden ayrılması Soğutucu sıvıların kullanılmasından etilen glikol ayırma |
| Geri kazanma | Yüksek tuz konsantrasyonlu çözeltilerin arıtılması Atık suların arıtılması Maden sularının arıtılması Radioaktif atık suların arıtılması Boyalı sular arıtılması |
| Arıtma | Sulu seyreltik çözeltilerin arıtılması Arsenik içeren suların arıtılması |
| Desalinasyon | Acı ve deniz suyunun desalinasyonu |
| Diğer | Etanol-su ayrımı %50 konsantrasyonlu sulu lityum bromür çözeltilisinin desorpsiyonu Şarap üretimi |

Vakum membran distilasyonda kullanılan membranlar

Vakum membran distilasyonda membranın gözenek boyutu, kalınlığı ve membran içinde gözenek dağılımı membran performansı üzerine büyük etkisi olan temel parametrelerdir. Bu proseslerde membran kalınlığının artması akının azalmasına neden olabilmektedir. Daha yüksek akı sonuçları elde etmek için membran kalınlığının membran dayanıklılığını koruyacak şekilde ince olması gerekmektedir (Abu-Zeid vd., 2015). Bu

nedenle de optimum membran kalınlığı 30-60 µm aralığında olması beklenmektedir (Laganà vd., 2000).

Membran gözenekliliği, membran boyunca kütle transfer hızı üzerine önemli etkileri vardır. Membran distilasyonda kullanılan membranın gözenek boyutu 100 nm ile 1 µm arasındadır (El-Bourawi vd., 2006). Vakum membran distilasyonda akı membran ve gözenek boyutu ile orantılıdır. VMD'deki membran gözeneklerinden sıvı nüfusu, diğer MD konfigürasyonlarından daha yüksektir. Bu proseslerde kullanılan membranların gözenekleri daha küçük boyuta sahiptir.

Vakum membran distilasyon performansını etkileyen faktörler

VMD çalışma performansı etkileyen farklı parametreler vardır. Bunlar sıcaklık, vakum basıncı ve besleme çözeltisi konsantrasyonu olarak sıralanmaktadır.

Besleme sıcaklığının vakum membran distilasyon üzerine önemli etkileri vardır. Antoine'nın denklemine göre besleme sıcaklığı arttıkça akınında arttığını göstermiştir (Li vd., 2005; Cath vd., 2004; Gunko vd., 2006). Alklaibi ve Lior (2005) tarafından yapılan bir çalışmada besleme sıcaklığı 40°C'den 80°C'e yükseldikçe termal verimlilikte %12'lik bir artış görülmüştür. Zhang vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada besleme sıcaklığının 50°C'den 70°C'ye yükseldikçe akınında 4,6 kg/m²sa'den 9,5 kg/m²sa'e yükseldiği belirlenmiştir. Diğer bir çalışma ise Naidu vd. (2014) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada besleme sıcaklığı 37,2°C'den 46,2°C'ye çıkarıldığında akının da 8,4 kg/m²sa'den 13,5 kg/m²sa'e yükseldiği belirlenmiştir. Jia vd. (2018) yaptıkları çalışmada ise besleme sıcaklığı 30°C'den 70°C'ye çıkarıldığında doğru orantılı olarak akınında 0,84 kg/m²sa'den 6,5 kg/m²sa'e kadar yükseldiği görülmüştür. Böylelikle yapılan birçok çalışmada besleme sıcaklığının akıyı olumlu yönde etkilediği ve sıcaklık arttıkça akınında arttığı görülmüştür.

Vakum basıncı su akışını ve VMD'nin çalışmasını önemli ölçüde etkilemektedir (Safavi vd., 2009; Banat vd., 2003). Wang vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada 88°C sıcaklıkta, vakum basıncı 0,017'den 0,005 MPa'ya düşürüldüğünde akının 1,2 kg/m²sa'den 2 kg/m²sa'e yükseldiği belirlenmiştir. El-Bourawi vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada vakum basıncının, akının ve amonyak giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu

çalışmada vakum basıncı düştükçe akının yükseldiği gözlemlenmiştir. Böylelikle vakum basıncının akı ile ters orantılı olduğu görülmüştür.

Besleme çözeltisi konsantrasyonu ise akı ve VMD çalışmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Donato vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada 60°C sıcaklıkta farklı NaCl konsantrasyonlarda (0,2 M, 0,6 M, 0,9 M, 1,2 M) VMD yapılmıştır. Bu çalışmada en yüksek akı 0,2 M NaCl konsantrasyonunda 17 kg/m²sa olarak, en düşük akı ise 8,4 kg/m²sa olarak hesaplanmıştır. Devi vd. (2014) yaptıkları bir çalışmada VMD desalinasyon için farklı konsantrasyonda NaCl çözeltisi kullanmışlardır. Bu çalışmada %3 NaCl konsantrasyonda 12 kg/m²sa akı, %10 NaCl konsantrasyonda 9 kg/m²sa akı elde edilmiştir. Böylece besleme çözeltisi konsantrasyonu arttıkça, akı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

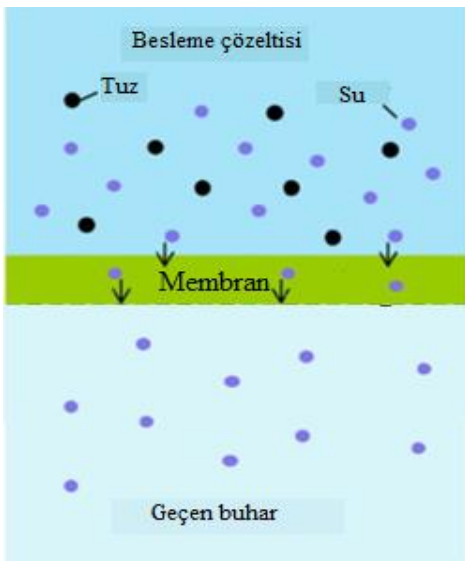
2.2.2. Pervaporasyon (PV)

Pervaporasyon, membran teknolojileri arasında yeni ve gelişmekte olan bir yöntemdir. Pervaporasyonun sürücü kuvveti konsantrasyon farkı olduğu bir membran ayırma prosesidir. Aynı zamanda bu proses organik çözücülerden suyu veya metanol ayırmada kullanılan termal bir membran ayırma işlemidir. Bu membran teknolojisinde çözelti ve ürün birbirinden seçici membran sayesinde ayrılmaktadır. Ayrılan sıvı ise buhar olarak elde edilmektedir. Bu proseslerde ürün vakum ile membrandan geçişi, oluşan buhar basıncı farkı sayesinde her sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Bu nedenle, yaygın olarak kullanılan en eski yöntemlerden damıtma işlemi ile karşılaştırıldığında, pervaporasyon daha fazla enerji tasarrufu sağlayan bir süreç olarak kabul edilmektedir. Ayrıca pervaporasyon, azeotropik damıtma ve ekstraksiyonlu damıtma işlemlerinden daha çevre dostu bir sistemdir. Bunun nedeni ise ayırma işlemi için klasik ayırma işlemlerinde olduğu gibi hiçbir katkı maddesine (sürükleyici veya ekstraktantlar gibi üçüncü bileşenlere) gerek duyulmamaktadır (Cheng vd., 2017).

Pervaporasyonun kökenleri 19.yy'lara kadar uzanmaktadır ve pervaporasyon ismi ilk kez 1917'de Kober tarafından verilmiştir. Bu proses 1950'lerde Binning ve Amerikan Petrol'de çalışan işçiler tarafından sistematik olarak incelenmiştir. Binning, prosesi organik karışımların ayrılmasında kullanmışlardır. Bu çalışma birkaç yıl laboratuvar ölçeklerinde sürdürülmüştür ve çeşitli patentlerin alınmasına rağmen, işlem ticarileşmemiştir. Membran

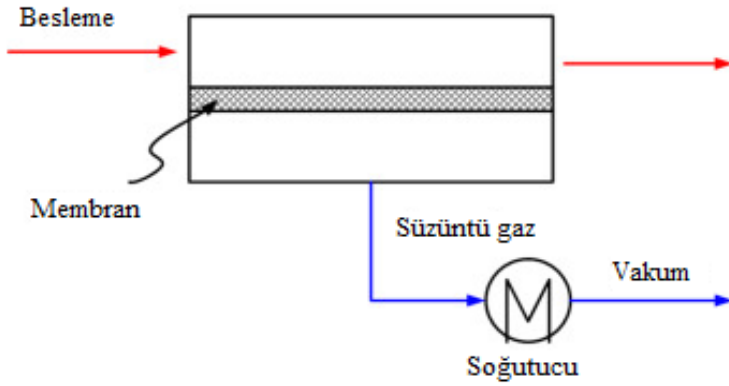
teknolojileri o zamanki şartlarda, ticari olarak rekabetçi bir süreç olmadığı için gerekli olan yüksek performanslı membranlar ve modülleri üretememiştir. Bu süreç ise 1970'lerde Eli Perry vd. tarafından Monsanto'da alınmıştır ve 1973'ten 1980'e kadar Monsanto'ya verilen bir düzineden fazla patent, çok çeşitli pervaporasyon uygulamalarını kapsamaktadır. Fakat bu çalışmaların hiçbiri ticari bir süreç değildir. Pervaporasyon üzerine akademik araştırmalar da Aptel, Neel ve diğerleri tarafından Toulouse Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. 1980'lerde, bir Alman şirketi olan GFT alkol dehidrasyonu için bir pervaporasyon tesisini ticarileştirerek, pervaporasyon sistemlerinin hazırlanmasını mümkün kılmıştır (Baker vd., 2004; Aslan vd., 2016).

Pervaporasyon son derece seçici bir membran tekniği olup birleşence farklı azeotropik karışımları birbirinden kısmi buhar ile ayırmaktadır (Baker vd., 2010; Castro-Munoz vd., 2018). Bu proseslerde hidrofilik membran kullanılmaktadır. Bunun nedeni ise membrandan buhar halindeki su moleküllerinin geçebilmesi (difüzyon) için hidrofilik olması gerekmektedir (Castro-Munoz, 2020). Aynı zamanda buhar olarak su moleküllerinin uzaklaştırılması, membranın her iki tarafında konsantrasyon gradyanı oluşmasına neden olmaktadır. Pervaporasyon proseslerinde vakum basıncı süzüntü tarafında yer almaktadır ve membranın besleme kısmında ise atmosferik basınç mevcuttur. Böylece PV prosesindeki itici gücü korumak için membran üzerinde bir basınç farkı oluşturulmaktadır (Wang vd., 2020). Şekil 5'te pervaporasyon prosesinde membrandan su moleküllerinin geçişi verilmiştir.



Şekil 5. Pervaporasyon ile desalinasyon su geçişi (Wang vd., 2016)

Pervaporasyon üniteleri süpürücü gaz PV, hava boşluklu PV ve vakum PV olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Wang vd., 2016). Bu üç konfigürasyon literatürde yaygın olarak kullanılan VMD, SGMD ve AGMD konfigürasyonlarına benzetilmektedir (Lawson ve Lloyd, 1997; Alklaibi ve Lior, 2005; El-Bourwi vd., 2006; Camacho vd., 2013; Alkudhiri vd., 2012; Drioli vd., 2015). Bu prosesler arasında literatürde en çok vakum PV kullanılmaktadır (Wang vd., 2016). Bu proseslerde geçirgen tarafa bir vakum pompası ve sıvı azot dolu soğuk kapana yerleştirilmektedir (Wijaya vd., 2009). Böylece buhar halinde toplanan su molekülleri soğuk kapanda yoğunlaşarak toplanmaktadır. Şekil 6'da vakum pervaporasyon prosesinin şematik şekilde verilmiştir. Bu şekilde gibi besleme çözeltisi yarı geçirgen bir membranın bir tarafıyla sürekli temas halinde olması gerekmektedir. PV'de ayırmanın gerçekleşmesi için proseste kimyasal potansiyel farkı oluşturmalıdır. Bunun içinde membranın nüfus eden tarafına vakum veya süpürme gazı uygulanması gerekmektedir (Ong vd., 2016).



Şekil 6. Pervaporasyon prosesinin şeması (Ong vd., 2016)

Pervaporasyon, geleneksel ayırma teknolojileriyle karşılaştırıldığında, PV prosesinde düşük maliyet, düşük enerji tüketimi ve yüksek verimlilik söz konusudur. Bu prosesler geleneksel yöntemlerle elde edilmesi zor olan karışık kimyasalları ayırmada etkili ve enerji tasarrufu sağlayan bir teknolojidir. Pervaporasyon prosesi temelde üç önemli uygulama alanında kullanılmaktadır. Bunlar; biyoetanolün, dehidrasyonu, çözücülerin geri kazanımı ve gazların ayrılmasıdır.

Pervaporasyonda kullanılan membranlar

Pervaporasyonda kullanılan membranlar, membran distilasyondaki destek olarak işlev gören membranların aksine, besleme çözeltisi ile süzüntü arasında moleküler ölçekte seçici bir bariyer görevi görmektedir (Wang vd., 2016). Literatürde pervaporatif desalinasyon uygulamalarında kullanılan membranlar ve performansları Tablo 4'te verilmiştir. Bu uygulamalarda en eski kullanılan malzemeleri polietilen (PE) ve selüloz gibi organik polimerlerdir. Son yıllarda literatürde mikro gözenekli inorganik membranlar özellikle zeolitler ve amorf silika bazlı membranlar kullanılmıştır. Aynı zamanda pervaporasyonda kullanılan hem organik hem de inorganik temelli membranlar üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Bu çalışmalarda hibrit organik-inorganik membranlar ve ince film kompozit (TFC) membranlar kullanılmaya başlanmıştır (Lau vd., 2012).

Tablo 4

Pervaporatif desalinasyon uygulamalarında kullanılan membranlar ve performansları (Wang vd., 2016)

| Membran | NaCl (g/L) | Besleme kısmında çalışma koşulları | Süzüntü kısmında çalışma koşulları | Membran kalınlığı (µm) | Akı (kg/m ² sa) | Tuz reddi (%) |
|--|------------|------------------------------------|---|------------------------|----------------------------|---------------|
| Sülfonath polietilen | 0-176 | 25-65 °C | Süpürücü gaz 6 m/s | 100 | 0,8-3,3 | - |
| | 35 | 45-65 °C | Süpürücü gaz 1,5 m/s | 50-180 | 1,5-3,0 | - |
| Polieter amid | 32 | 68-70 °C (güneş enerjisi) | Soğutucu tünel | 40 | 0,56 | 99,99 |
| Selüloz | 40 | 40°C | Vakum 20 Pa | 30 | 6,7 | 99,99 |
| Politetrafloroetile/ selüloz diasetat | 40 | 40°C | Vakum 20 Pa | 3,5 | 5,1 | 99,99 |
| Selüloz triasetat | 100 | 50 °C 21 L/h | Süpürücü gaz 4,68*10 ⁻³ m/s | 10 | 2,3 | 99 |
| Selüloz asetat | 40-140 | 70°C | Vakum | 20-25 | 5,97-3,45 | 99,7 |
| Polieter ester | 3,2-5,2 | 22-28,7°C 15-100 kPa 18 L/h | Süpürücü gaz | 160 | 0,13-0,16 | - |
| Poliester | 35 | 20 °C | Membran, kum içine yerleştirilmiştir. | 750 | 7,1*10 ⁻³ | 99,84 |
| | 100 | 50 °C 21 L/h | Süpürücü gaz 4,68*10 ⁻³ m/s | 20 | 0,54 | 99 |
| Poli(vinil alkol)/ poliakrilonitril | 5 | 20 °C | Vakum 100Pa | 0,62 | 9,04 | 99,5 |
| Poli(vinil alkol) | 30 | 70°C | Vakum | 0,1 | 7,4 | 99,9 |

Tablo 4'ün devamı

| Membran | NaCl (g/L) | Besleme kısmında çalışma koşulları | Süzüntü kısmında çalışma koşulları | Membran kalınlığı (µm) | Akı (kg/m ² sa) | Tuz reddi (%) | |
|--|------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------|------|
| NaA | Deniz suyu | 69 °C | Vakum | - | 1,9 | 99,9 | |
| | | 30 L/h | 133 Pa | | | | |
| | 29 | 77 °C | Vakum | - | 4,4 | 99,9 | |
| | | 30 L/h | 133 PA | | | | |
| | | 0,13 | 25 °C | Vakum | 15 | 0,2 | 99,4 |
| Silikalit-1 | 3 | 20 °C | Vakum | 10 | 1,43 | 99,83 | |
| | | 75 °C | Vakum | 6 | 11,5 | 99 | |
| ZSM-5 | 3 | 2,4 L/h | | | | | |
| | | 75 °C | Vakum | 3,3 | 12,5 | 99 | |
| | | 2,4 L/h | | | | | |
| Klinoptilolit | 0,13 | 25 °C | Vakum | 10 | 0,05 | 99,6 | |
| | | 38 | 90 °C | Vakum | - | 0,85 | 99 |
| | | 0,1 | 93 °C | Vakum | - | 2,5 | 95,8 |
| Klinoptilolit-fosfat | 1,4 | 60 L/h | 5453 Pa | | | | |
| | | 95 °C | Vakum | - | 15 | 95 | |
| Hidroksil sodalit | 350 | 60 L/h | | | | | |
| | | 200 °C | Vakum | 1 | 3,9 | 99,99 | |
| Silika (tetrafil orto silikat ve metil tri-etoksi silan) | 3 | 2200 kPa | 300 Pa | | | | |
| | | 25 °C | Vakum | - | 4,7 | 93 | |
| Karbon şablonu silika | 3 | ~700 kPa | | | | | |
| | | 0,12 L/h | | | | | |
| | | 25 °C | Vakum | - | 2,2 | 99,9 | |
| | | ~700 kPa | | | | | |
| | | 0,12 L/h | | | | | |
| Kobalt oksit silka | 10-150 | 20 °C | Vakum | - | 3,2 | 97 | |
| | | 25 °C | Vakum | 0,21 | 2,6 | 99,9 | |
| | | 20 °C | Vakum | 0,5 | 3,7 | 98,5 | |
| | | 75 °C | Vakum | 0,2-0,35 | 1,8-0,6 | 99 | |
| Floroalkilsilane-seramik | 30 | 0,48 L/h | | | | | |
| | | 40 °C | Vakum | 23 | 5 | - | |
| Grafen oksit/ poliakrilonitril | 35 | | 400 Pa | | | | |
| | | 90 °C | Vakum | 0,1 | 65,1 | 99,8 | |
| Poli (vinil alkol)/ maleik anhidrit/ silika | 2 | | 100 Pa | | | | |
| | | 22 °C | Vakum | 10 | 6,9 | 99,5 | |
| silika | 2 | 1,8 L/h | 800 Pa | | | | |
| | | 65 °C | Vakum | 10 | 11,7 | 99,9 | |
| | | 1,8 L/h | 800 Pa | | | | |

Başka bir literatür çalışmasında ise farklı pervaporasyon uygulamalar ve bu uygulamalarda kullanılan membranlar Tablo 5'te verilmiştir (Castro-Muñoz vd., 2020).

Tablo 5

PV membranların hazırlanmasında kullanılan hidrofilik malzemeler ve uygulamaları (Castro-Muñoz vd., 2020)

| Membran malzemesi | Temas açısı (θ) | Pervaporasyon uygulaması |
|---|--------------------------|--|
| Kitosan | 88 | Etanol dehidrasyonu |
| Çapraz bağlı polivinil alkol (PVA) | 69 | Etanol dehidrasyonu |
| Matrimid 5218 | 74 | Metil tertbütül eterin saflaştırılması |
| Poli(laktik asit) | 74 | Etanol/sikloheksan |
| Sodyum aljinat | 72 | Etanol dehidrasyonu |
| Selüloz asetat | 67 | Etanol dehidrasyonu |
| | | Metil tertbütül eterin saflaştırılması |
| Polivinil alkol (PVA) | 44 | Suyun desalinasyonu |

Pervaporasyon performansını etkileyen faktörler

Diğer membran prosesleri gibi pervaporasyon proseslerini besleme çözeltisi konsantrasyonu, besleme sıcaklığı ve vakum basıncı gibi parametrelere bağlıdır.

Pervaporasyon, ters osmoz ve membran distilasyonda olduğu gibi besleme çözeltisinin konsantrasyonundan etkilenmektedir. Kujawski vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada titanyum membran kullanılarak farklı konsantrasyonlarda tuz çözeltilerinde pervaporasyon yapılmıştır. Bu çalışmada su akışı tuz çözeltisi konsantrasyonu ile ters orantılı olduğunu bulmuşlardır. Liang vd. (2015) çalışmasında pervaporasyonda grafen oksit (GO)/poliakrilonitril (PAN) membran kullanılmıştır. Bu çalışmada 30°C sıcaklıkta besleme çözeltisinin konsantrasyonunun desalinasyon performansına etkisi incelenmiştir. Besleme (NaCl) çözeltisi 2000, 35000, 50000 ve 100000 ppm kullanılmıştır ve bu çözeltilerde akı değerleri sırasıyla 16,84, 14,31, 13,56 ve 11,23 kg/m²sa olarak hesaplanmıştır. Zhang vd. (2019) çalışmasında sülfonatlı PVA (S-PVA) membran kullanılarak 30°C sıcaklıkta pervaporasyon yapılmıştır. Bu çalışmada 35000 ppm'den 100000 ppm'e yükseldikçe, akı 7,9 kg/m²sa'den 4,5 kg/m²sa'ye düştüğü görülmüştür. Böylece literatürdeki çalışmalardan yola çıkarak besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça akı değerlerinde düşme görülmektedir.

Pervaporasyonda besleme sıcaklığı değişikçe desalinasyon performansını nasıl etkilediği incelenmiştir. Duke vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada ZSM-5 membran

ile pervaporasyon yapılmıştır. Sonuç olarak sıcaklık ile akının neredeyse lineer bir artma göstermiştir. Besleme sıcaklığı ile su akışının artmasının birçok nedeni vardır. İlk nedeni, besleme sıcaklığı arttıkça, besleme tarafındaki buhar basıncında katlanarak artmaktadır. Fakat çıkış kısmında buhar basıncı değişmemektedir. Böylece besleme kısmındaki buhar basıncındaki artış itici gücün artmasında ve su akışının da artmasına neden olmaktadır (Xie vd., 2011b; Liang vd., 2015). İkinci neden, sıcaklık arttıkça moleküler difüzyon artmaktadır ve suyun membrandan geçişi kolaylaşmıştır. Xie vd. (2011b) çalışmalarında besleme sıcaklığı 20°C'den 65°C'ye yükseldikçe suyun difüzyon katsayısının dört katı artığı sonucuna varmışlardır. Üçüncü neden ise sıcaklık arttıkça polimerik membranlarda serbest hacmi genişletebilen polimer zincirleri termal hareketinin frekansını ve genişlemesini attırmasında rol oynamaktadır. Buna bağlı olarak serbest hacim teorisine göre, serbest hacim arttıkça su taşınması da kolaylaşmaktadır.

Pervaporasyonun deneysel çalışmalarında (Elma vd., 2012; Huth vd., 2014; Zwijnenberg vd., 2005; Sule vd., 2013; Kujawskia vd., 2007; Hamouda vd., 2011; Liang vd., 2015) vakum basıncının desalinasyon performansına etkileri gözlemlenmiştir. Xie vd. (2011a) çıkış kısmındaki vakum basıncı 266 Pa'dan 5320 Pa'ya yükseldikçe akının yaklaşık %90 oranında düştüğü (3 kg/m²sa'ten 0,3 kg/m²sa'e) görülmüştür. Ayrıca basınç arttıkça difüzyon katsayısının (1,68.10⁻¹¹ m²/sa'den 0.16.10⁻¹¹ m²/sa'ya) düştüğü belirlenmiştir. Huth vd. (2014) çalışmalarında selüloz triasetat membranı kullanılarak yapılan pervaporasyonda, buhar basıncı gradyanının 2 kPa'dan yaklaşık 12 kPa'ya yükseldiğinde, akının 0,19 kg/m²sa'den 0,5 kg/m²sa'ye yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Böylelikle buhar basıncı gradyanı arttıkça ile polimerik membranın geçirgenliğinin arttığı görülmüştür. Xie vd. (2018) çalışmalarında vakum basıncının hibrit PVA/MA/TEOS membran kullanarak pervaporasyon performansına etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada vakum basıncı azaldıkça su akışının arttığı gözlemlenmiştir (Xie vd., 2018). Bunun nedeni ise membranın besleme ve çıkış kısımları arasında buhar basıncı farkı sağlanarak akının artması sağlanmıştır. Azalan basınç (yani artan vakum) ile besleme tarafında buhar basıncı değişmeden kaldığından, membran hücrelerinde basınç farkı artmıştır ve böylece su geçişi artmıştır.

2.2.3. Membran distilasyon ile Pervaporasyonun farkları

Membran distilasyonda ve pervaporasyonda membranın giriş kısmından sıcak besleme yapılmaktadır ve membran ile besleme sıvısı temas halindedir. Bu iki proses, membranın giriş kısmı ile çıkış kısmı arasından buhar basıncı farkı nedeniyle belirli bileşenlerin membrandan geçtiği membran ayırma prosesleridir. Bu iki proseste de membran boyunca buhar farkı korunmaktadır. Bu teknikler benzer yöntemlerdir ve farkları aşağıda sıralanmıştır.

1. Membran distilasyon ve pervaporasyon arasında temel fark, membranın ayırmadaki rolüdür (Urtiaga vd., 2001; Khayet ve Matsuura, 2004). Membran distilasyon, buhar-sıvı arayüzü için destek tabakası görevi görmektedir. Bu proseslerde kullanılan membranlar, gözenekli ve hidrofobik membranlardır. Pervaporasyonda kullanılan membranlar ise besleme kısmı ile çıkış kısmı ayırımı için seçici bir bariyer görevi görmektedir. Bu membranlar çoğunlukla hidrofilik ve gözeneksiz yapıdadır. Bu membranlar suyun membrandan geçmesine izin vermektedir, aynı zamanda dipol-dipol etkileşimleri, hidrojen bağı ve iyon-dipol etkileşimleri gibi su ile membran malzemesi arasındaki çekici etkileşimleri içerecek şekilde tasarlanmıştır (Chapman vd., 2008; Semenova vd., 1997).
2. Membran distilasyonda kullanılan hidrofobik membranın yüzeyi ile besleme arasındaki yüksek yüzey gerilimi oluşmaktadır. Bu nedenle membrandaki hidrostatik basınç suyun sıvı giriş basıncını (LEP) aşmadıkça besleme, membran gözeneklerinin girişinde bir sıvı-buhar ara yüzün oluşumuna neden olmaktadır. Böylece besleme suyunun membrandaki her bir gözenekten geçişinde sıvı-buhar ara yüzünün oluşumuna neden olmaktadır. Ara yüzden su buharlaşarak difüzyon ile membranın çıkış tarafına yani soğuk tarafa yoğunlaşarak geçmesi sağlanmaktadır. Membran distilasyonda seçicilik, membran-besleme arasında buhar-sıvı denge koşulları tarafından belirlenmektedir. MD'de kütle transferi; Knudsen difüzyonu, Poiseuille akışı (viskoz akış) ve moleküler difüzyon olarak üç temel mekanizma tarafından yönetilmektedir (Drioli vd., 2011; Alkudhiri vd., 2012). MD'de membran gözenek boyutu ve gözenekliliğinin artmasıyla MD performansı önemli

ölçüde azalmaktadır (Khayet ve Matsuura, 2004). Pervaporasyonda ise saf suyun membrandan kütle aktarımı genellikle çözelti-difüzyon mekanizması ile tanımlanmaktadır. Membranın giriş kısmındaki sıvı beslemeden buhar şeklinde su moleküllerinin membrandan adsorpsiyonundan, membrandan difüzyondan ve membranın aşağı tarafında buhar fazına desorpsiyondan oluşmaktadır. Buna bağlı olarak PV seçiciliği ve geçirgenliği, membranın giriş kısmındaki besleme karışımının her bir bileşeninin çözünürlüğü ve yayılımı tarafından yönetilmektedir (Shao ve Huang, 2007; Khayet ve Matsuura, 2004; Semenova vd., 1997). PV’de ayırma, membranda çözünen bileşenlerin miktarına ve bileşenlerin membranda yayılma hızındaki farklılıklara dayalı olarak elde edilmektedir (Wang vd., 2016).

3. Membran distilasyonda membran geçirgenliği, membranın gözenekli yapısı ile ilişkilidir. Bu yüzden MD’de membran geçirgenliği, membranın gözenek boyutu ve gözenekliliği (El-Bourawi vd., 2006; Khayet ve Matsuura, 2004; Tang vd., 2012) ile belirlenmektedir. Pervaporasyonda membran geçirgenliği, membran afinitesine, kalınlığına, nanoyapısına ve yük yoğunluğuna (yükli membran için) bağlıdır (Khayet ve Matsuura, 2004; Elma vd., 2012; Huth vd., 2014; Korin vd., 1996; Korngold vd., 1996). Aynı malzemeler kullanılarak ve aynı kalınlıkta MD ve PV için membranlar üretilip, benzer çalışma koşullarda gerçekleştirildiğinde, membran distilasyonda, pervaporasyona göre önemli ölçüde daha yüksek akılar elde edilmektedir (Khayet ve Matsuura, 2004). Fakat pervaporasyondaki seçicilik membran distilasyondakinden oldukça yüksektir. Pervaporasyonda membran distilasyona göre daha düşük akı sonuçları vermiş olsa da difüzyon adımı nedeniyle mekanik olarak çok daha yüksek kütle transfer direnci söz konusudur. Buna bağlı olarak PV’de daha yüksek seçiciliğe sahip olması, PV’de membranın aşağı akış yüzeyine taşınacak hedef bileşiğe olan afinitesi ile ilgilidir. Sonuç olarak, PV’de kullanılan membranın suyun taşınması için önemli ölçüde yüksek afiniteye ve ideal fraksiyonel serbest hacim alanına sahiptir (Wang vd., 2016).

2.3. İleri membran tekniklerinde (MD ve PV'de) kullanılan membranlar

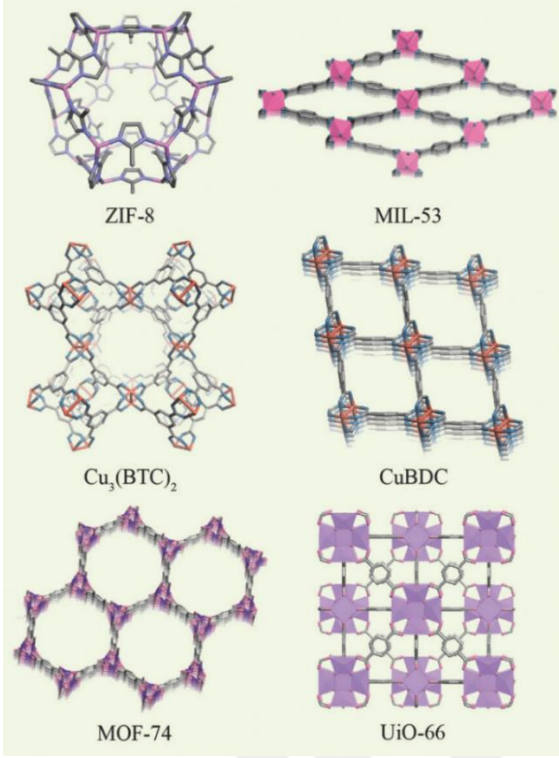
Membran distilasyon ve pervaporasyon için polimerik ve inorganik membranlar en çok tercih edilen membranlardır. İnorganik malzemelerden olan seramik membranlar zorlu koşullara karşı yüksek dayanıklılık göstermektedir. Fakat seramik membranlar yüksek maliyetli olup ticari kullanım için uygun değildir (Ravi vd., 2020). Polimerik membranlar ise daha ucuz bir alternatif olarak görülmektedir. Ayrıca polimerik membranlar kolayca değiştirilebilmektedir veya tekrar üretilmektedir ve düşük termal iletkenliğe sahiptir (Hubadillah vd., 2018). PV ve MD için yaygın olarak kullanılan polimerler; polivinylidene florür (PVDF), polietilen (PE), polipropilen (PP) ve politetrafloroetilendir (PTFE) (Ravi vd., 2020; Singha vd., 2019; Wang 2016).

2.3.1. Karma matrisli membran

Kompozit ve karma matrisli membranların üretimi ucuz ve fonksiyoneldir. Bu membranların pervaporasyon ve vakum membran distilasyon için uygun olduğu öngörülmüştür. Kompozit membranlar, gözenekli bir substrat ile desteklenen homojen membranlardır. Aynı zamanda bu membranlar endüstriyel kullanım için uygundur (Shao vd., 2007). Karma matrisli membranlar (mixed matrix membrane- MMM), polimer temelli membranların yapısını gözenekli veya gözeneksiz olması için inorganik malzemeler eklenmesi ile üretilmektedir. Kullanılan bu inorganik malzemeler ile membran ayırma performansının artması amaçlanmıştır. Karma matrisli membranların kullanımı ile polimerik membranların birçok özelliği eş zamanlı iyileştirilmiştir. İnorganik katkı malzemeleri; killer, zeolitler, grafen, metal organik kafesler (MOF, ZIF) ve diğer fonksiyonel tuzlar kullanılmaktadır. Bu katkı malzemeleri polimer membran içinde homojen olarak dağılmaktadır ve bu yüzden hem polimer hem de katkı malzemesinin özellikleri ayırma performansını etkilemektedir (Dechnik vd., 2017). Bu membranlar aynı zamanda çok ince bir şekilde üretilmektedir ve çeşitli yöntemler ile destek yüzeylere sentezlenebilmektedir (Zirehpour vd., 2016). Xie vd. (2011) tarafından sol-jel yöntemiyle poli (vinil alkol) / maleik asit/ silika hibrid membranlar hazırlanmıştır ve bu membranlara silika nanopartiküllerin polimer matrisine homojen bir şekilde dahil edilmiştir. Hazırlanan bu membranlar pervaporasyonda kullanılmıştır. Pervaporasyonda membranlarda şişme görülmüştür ve su difüzyonunu artırarak yüksek tuz reddi ve akı elde edilmiştir. Chaudhri ve ark. (2018)

tarafından homojen yapıya sahip PVA/ silika hibrid membranlar sentezlenmiştir. Bu membranlara daldırma kaplama yöntemiyle kompozit polisülfon içi boş lifler üretmek için bariyer tabası kullanılmıştır. Bu membranlar pervaporatif desalinasyon işleminde kullanılmıştır. Sonuç olarak akı $20.6 \text{ L/m}^2\text{s}$ ve tuz reddi %99,9 olarak elde etmişlerdir. Feng vd. (2017) üst yüzey tabakası yoğun, gözeneksiz ve alt tabakası ise parmak benzeri gözenekli asimetrik membran üretmişlerdir. Bu çalışmada grafen oksit (GO)/ poliamid (PA) MMM'leri üretmek için ıslak faz ters çevirme yöntemi kullanılmışlardır. Bu membranlar kullanılarak deniz suyunu pervaporasyon yöntemi ile desalinasyonu yapılmış ve yüksek akı sonuçları ve tuz reddi sonuçları elde edilmiştir.

Polimer temelli karma matrisli membranlara katkı olarak kullanılan MOF'lar, kullanım amacına göre modifiye edilebilen, boyut ve dağılımı ayarlanabilen gözenekli inorganik malzemelerdir. Şekil 7'de MOF'ların en tipik örnekleri ZIF'ler, bakır bazlı MOF'lar (Cu-MOF'lar), Materials Institute Lavoisier (MIL) serisi, MOF-74 serisi ve University of Oslo-66 (UiO-66) serisidir. Zhu vd. (2016), ZIF-8 katkılı inorganik membran ile pervaporasyon çalışması yapılmıştır. Sonuç olarak 100°C sıcaklıkta $13,5 \text{ kg/m}^2\text{sa}$ akı ve %99,8 tuz reddi elde edilmiştir. Zirehpour vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada selüloz triasetat membrana %0,3-6 oranlarında MOF (Cu-BTC) eklenmiştir. Bu çalışmada membranda MOF oranı arttıkça su akısı %72 arttırdığı görülmüştür ve antimikrobiyel özelliğininde iyileştirdiği görülmüştür. Wan vd. (2017), UiO-66 membran sentezlenmiş ve pervaporasyonda kullanılmıştır. Sonuç olarak 45°C sıcaklıkta $1,5 \text{ kg/m}^2\text{sa}$ akı elde edilirken 90°C sıcaklıkta ise $12,1 \text{ kg/m}^2\text{sa}$ akı ve %99,7 tuz reddi elde edilmiştir.



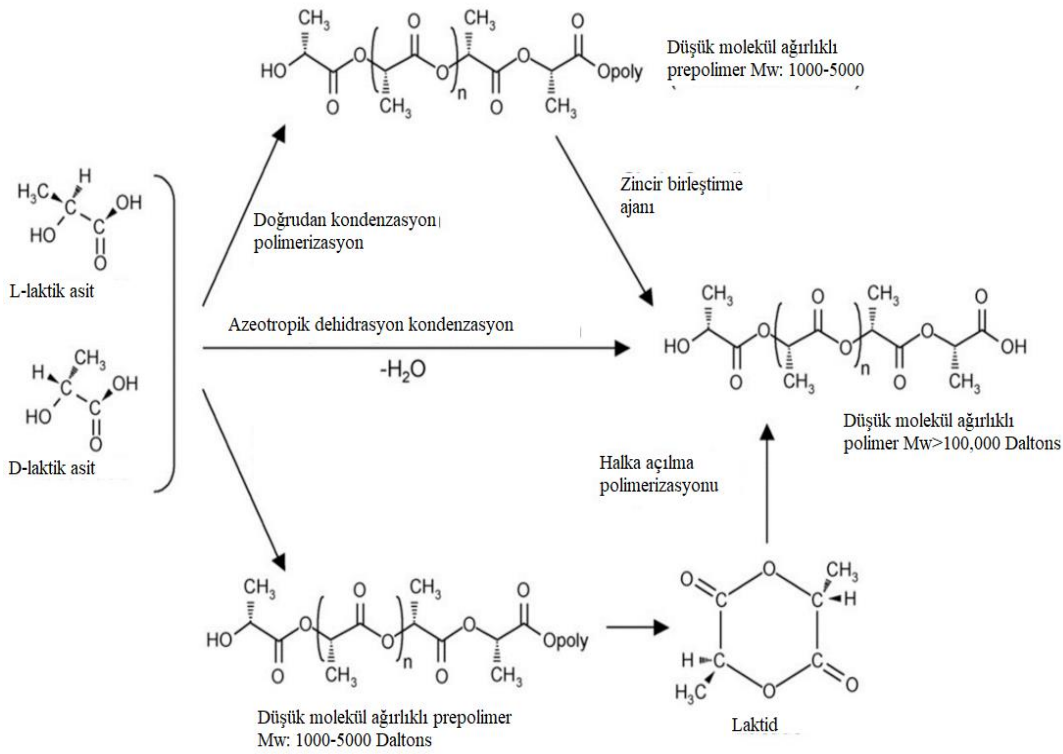
Şekil 7. MMM'lerde kullanılan MOF'ların yapıları (Cheng vd., 2018)

Bu tez çalışmasında polimer temelli karma matrisli membranlar hazırlanmıştır. Polimer olarak %100 yenilebilir kaynaklardan üretilen polilaktik asit (PLA) kullanılmıştır. Membranlara katkı olarak MOF (MIL-140) ve doğal oluşan killerden olan halloysit nanotüpler (HNT'ler) eklenmiştir.

2.4. Bu tez çalışmasında kullanılan membran malzemeleri

2.4.1. Polilaktik asit (PLA)

Polilaktik asit (PLA) mısır, buğday ve şeker pancarı gibi %100 yenilenebilir kaynaklardan elde edilen çok yönlü, biyobozunur, alifatik bir polyesterdir. PLA, laktik asitten elde edilmektedir ve PLA hidrolitik olarak bozulduğunda tekrar laktik asite dönüştürülebilmektedir. Laktik asit ise yenilebilir kaynaklardan elde edilen şekerlerin fermantasyonu sonucu sentezlenmektedir. Bu nedenle PLA çevre dostu bir malzeme olarak üretilmektedir ve kullanılmaktadır. PLA sentezlemenin birden fazla yolu vardır. Şekil 8'de PLA üretimi, doğrudan polikondenzasyonu, azeotropik kondenzasyon polimerizasyonu ve laktik asitin siklik dimeri olan laktid monomerinin katalitik halka açılma polimerizasyonu yöntemleri verilmiştir (Li vd., 2020).



Şekil 8. PLA malzemesinin sentez yöntemleri (Li vd., 2020)

PLA polimeri kompostlama yöntemleriyle de geri dönüştürülebilir bir yapıya sahiptir (Gross ve Kalra, 2002; Lunt, 1998; Torres vd., 1996). PLA, tıp ve sağlık bilimleri, doku mühendisliği gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Lou vd., 2010; Peelman vd., 2013). Son yıllarda PLA, biyobozunur ve karma matrisli membranların yapısında kullanılmaya başlanmıştır (Minbu vd., 2015). PLA, diklorometan gibi polar olmayan organik çözücülerin çoğunda çözünürdür ve bu da onları, çözücü buharlaştırma veya fazı ters çevirme yöntemi kullanılarak membranların imalatı için uygun hale getirilebilmektedir. Dahası, PLA'nın işleme olasılıkları çok geniştir. PLA'yı yapısal elemanların imalatı için uygun kılan enjeksiyonlu kalıplama, dökme film ekstrüzyonu üzerinden ekstrüzyondan üflemlerli kalıplamaya ve ısıyla şekillendirmeye kadar uzanmaktadır. PLA, enjeksiyon kalıplama için gereken düşük erime viskozitesine sahiptir; ancak, uzun kalıplama döngüsü özellikleri ile yavaş bir kristalleşme hızına sahiptir. Termal direnç ve mekanik özellikler, PLA ürünlerinin üretimi için bir sorun olabilmektedir. Ancak PLA'nın diğer polimerlerle harmanlanması uygulamalar ve PLA'nın çeşitli dolgu maddeleri veya kompozitlerle birleştirilmesi gibi stratejiler, PLA ürünlerinin birçok pratik için pazara girmesi sonucu uygulanmıştır.

PLA, normal sıcaklıklarda mikroorganizmadan nadiren etkilenmektedir, ancak belediye kompost tesislerinde kompostta yüksek sıcaklık ve nemde dönüştürülebilmektedir. Üretim maliyeti düşmeden ve polimerizasyonlarındaki gelişmeler büyük ölçekli üretime izin vermeden önce uygulamaları tıbbi kullanım ile sınırlıdır. Aynı zamanda PLA son yıllarda membran yöntemlerinde de kullanılmaya başlanmıştır (Moriya vd., 2009).

2.4.2. Metal organik kafesler (MOF)- MIL 140A

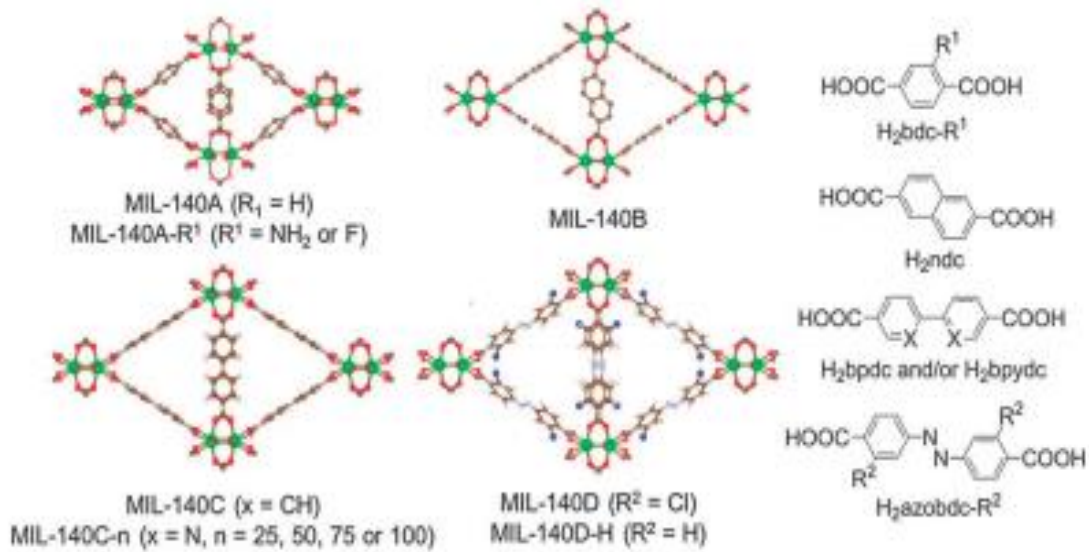
Metal organik kafesler üç boyutlu kristal kafesler içine bağlanmış organik ve inorganik parçalar içeren mikro gözenekli malzemelerdir (Van de Voorde vd., 2015a). Metal organik kafesler (MOF); katalizör olarak, gaz depolamada, moleküler ayırıcı olarak, membranlara katkı malzemesi olarak ve daha birçok alanda kullanılmaktadır (Yahaya vd., 2020). MOF'lar yüksek kristal yapıları, güçlü bağ kurma ve yüksek ayırma özellikleri vardır (Rowell ve Yaghi, 2004; Trapani vd., 2016; Qiu vd., 2014). MOF'lar ayarlanabilir ve tasarlanabilir gözenek boyutlarına sahiptirler ve bu yüzden ayırma uygulamalarında kullanılmaktadır (Sui vd., 2019).

MOF'lardan biri olan MIL serisi Materials Institute Lavoisier tarafından geliştirilmiştir (Loiseau vd., 2004). MIL'lerin bazıları esneklik ve yüksek stabilite sergilemektedir. Bu özelliklerinden dolayı MMM'lerde katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır ve diğer MOF'lara göre de desalinasyonda daha iyi performans göstermektedir (Cheng vd., 2018). MOF sentezlerinde genel olarak kütle difüzyonu, geleneksel elektrikli ısıtma (CE) ve mikrodalga ısıtması (MW) yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler haricinde nadir olarak elektrokimyasal, mekanik kimyasal ve sonokimyasal yöntemlerde kullanılmaktadır (Liang ve D'Alessandro, 2013).

Guillerm ve arkadaşları (2012), MIL-140 adı verilen ve farklı gözenek boyutlarına sahip bir dizi Zr temelli MOF'un sentez adımıyla sadece farklı bağlayıcılar değiştirerek başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamışlardır. MIL-140'ın (gözenekli bir zirkonyum dikarboksilat MOF) korozyona karşı yüksek dirençli, üstün kimyasal stabiliteye ve su ortamında çok kararlıdır (Lee vd., 2013; Van De Voorde vd., 2015a). Gutov ve diğerleri (2014), Zr temelli MOF'deki yüksek kimyasal ve mekanik stabilitenin aslında Zr^{+4} ve

karboksilat oksijen atomları arasındaki güçlü iyonik bağlardan kaynaklı olduğunu açıklamışlardır.

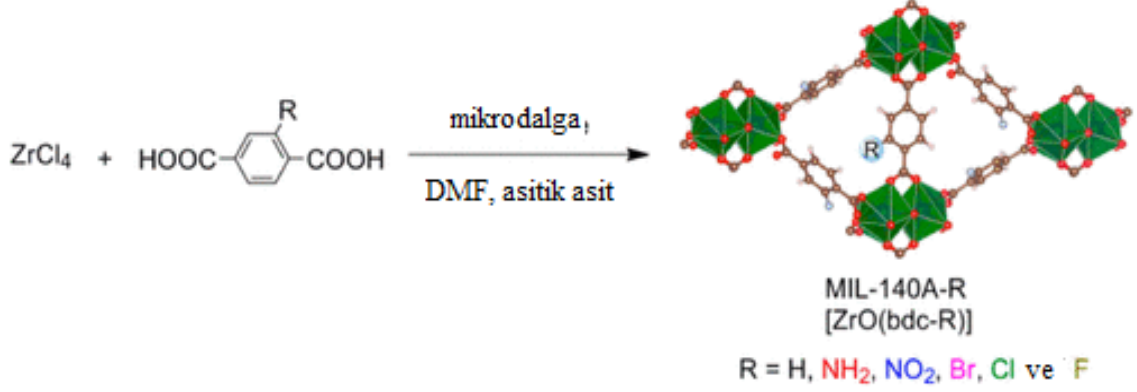
Son zamanlarda Zr temelli diğer MOF'lar özellikle de UiO-66 malzemesine göre MIL-140 tek boyutlu üçgen kanallara sahiptir ve daha kısa bağlayıcıları nedeniyle daha iyi stabiliteye sahiptir (Van De Voorde vd., 2015a; Liang vd., 2013). Buna bağlı olarak bağlayıcıların uzunluğu gözenek boyutunu belirlemektedir ve MIL-140'ın gözenek boyutları UiO-66 türevlerine göre çok daha küçüktür (Ma vd., 2007). Bu nedenle de desalinasyon gibi proseslerde kullanılan membran yapısına dahil edilebilmektedir (Yahaya vd., 2020). Şekil 9'da MIL-140 çeşitleri ve kristal yapıları yer almaktadır. MIL-140 serisinin MIL-140A, MIL-140B, MIL-140C ve MIL-140D şeklinde çeşitleri vardır. MIL-140 serisi kristalit boyutları 2-10 μm arasında değişmektedir (Van de Voorde vd., 2015).



Şekil 9. MIL-140'ın kristal yapılarının çizimleri (Renk şeması: Zr, yeşil; C, gri; O, kırmızı; N, gümüş; Cl, mavi, H, beyaz) (Liang vd., 2015)

Liang ve D'Alessandro (2013) yaptıkları bir çalışmada MIL-140'ı mikrodalga destekli solvotermal sentez yöntemi ile sentezlemişlerdir. Bu çalışmalarındaki hedefleri ise 1,4-benzendikarboksilik asidin (H_2bdc) işlevselleştirilmesinin MIL-140A'nın $\text{ZrO}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$ kimyasal ve fiziksel özelliklerine nasıl katkıda bulunduğunu ve bunları nasıl değiştirdiğini değerlendirmektir (Liang ve D'Alessandro, 2013). Buna bağlı olarak yeni MIL-140A üretmek için farklı fonksiyonel gruplar ($\text{H}_2\text{bdc}-\text{R}$; $\text{R} = \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{Br}, \text{Cl}$ ve F)

kullanmışlardır. Şekil 10’da bu sentezin şema şeklinde gösterimi mevcuttur (Liang vd., 2013).



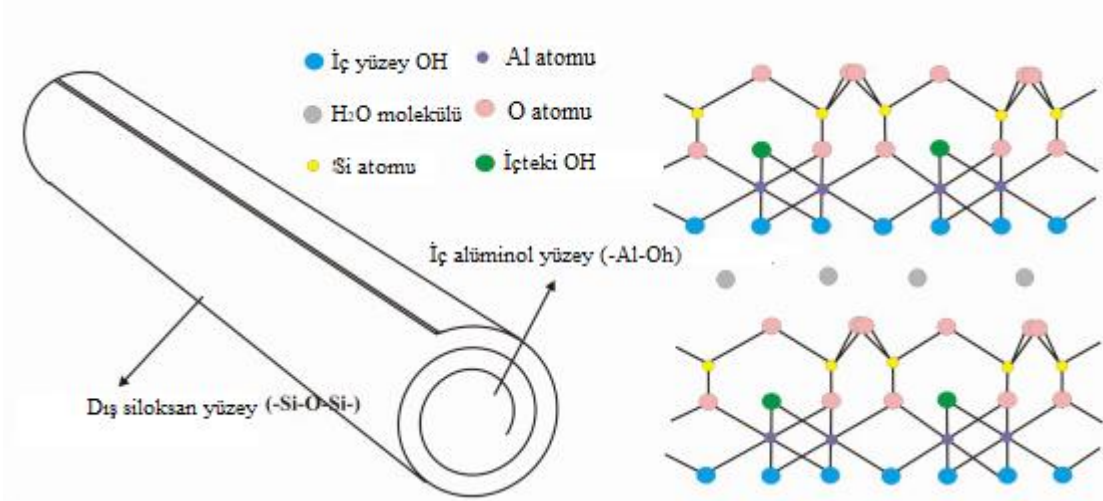
Şekil 10. MIL-140A ve MIL-140A-R sentezi ve MIL-140A-R’nin kristal yapısı şeması (R = NH₂, NO₂, Br, Cl ve F) (Liang vd., 2013)

MIL-140, diğer MOF’lardan farklı olarak üçgen kafeslerden ve kısa bağlardan oluşmaktadır (Van De Voorde vd., 2015b). Bu bağlar ne kadar uzun olursa kafes boyutları o kadar büyük olmaktadır (Voorde vd. 2015b, Liang vd. 2013). Buna bağlı olarak desalinasyon gibi uygulamalarda yüksek performanslı membran üretmek için bu özellikler önemlidir. Literatürde daha önce MIL-140B katkılı seramik membran üretilmiştir ve karakterizasyon testleri yapılmıştır (Yahaya vd., 2020). Fakat MIL-140 katkılı polimer membran üretilmemiştir. Bu tez çalışmasında MIL-140 sentezi yapılmıştır ve PLA membranın yapısına dahil edilmiştir. Bu membranlar pervaporasyon ve membran distilasyon sistemlerinde kullanılmıştır.

2.4.3. Halloysit nanotüp (HNT)

Doğal killer sanayinin birçok alanında özellikle yapı ve seramik malzemeleri üretiminde kullanılmaktadır. Bu killer son derece küçük parçacık boyutlarına ve yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler. Bu nedenle killer, toprak ve tortuların kimyasal olarak en aktif bileşenlerindedir. Kil mineralleri katmanlı silikatlar grubundandır. Silikatlar ve alüminasilikatlar, tetrahedronlarla karmaşık ağlar halinde polimerize olmalarıyla karakterize edilebilmektedirler. Bunun nedeni ise alüminyum ve silikon atomlarının oksijenle birleşmesidir (Grylewicz ve Mozia, 2021). İlk olarak Berthier (1826) tarafından kaolin

grubuna dahil edilen halloysit, dioktahedral kil minerali olarak tanımlanmaktadır. Halloysit, bir oktahedral alümina tabakasının bir tetrahedral silika tabakası ile değişmesi sonucu oluşan alüminosilikat (1:1) kil minerali ailesindedir. Şekil 11’de halloysit parçacığının yapısı yer almaktadır.



Şekil 11. Halloysit parçacığının yapısı (Zahidah vd., 2017)

HNT’lerin yapısında bulunan oktahedral alümina tabakasına bağlı tetrahedral silika tabakasının iki katman şeklinde hizalanmasında farklılıklar vardır. Bundan dolayı HNT’ler içi boş tübüler morfolojik yapıya sahiptirler (Bertolino vd., 2020). HNT, ilk olarak 1940’larda araştırılmaya başlanmıştır. HNT ile ilgili ilk yayın ise 1980’lerde ortaya çıkmıştır. Bu malzeme; Amerika, Çin, Yeni Zelanda, Meksika, Avustralya ve Brezilya gibi ülkelerde bulunmaktadır. HNT düşük maliyetli bir malzemedir (Zahidah vd., 2017).

HNT, boyutları nedeniyle nanomalzeme sınıfında yer almaktadır (Zahidah vd., 2017). HNT kullanım amacına göre farklılık gösteren, ayarlanabilir yüzey kimyasına sahiptir. Bu özelliği nedeniyle son dönemde HNT’ye olan ilgi artmıştır. HNT, yüksek mekanik özelliklere ve iyi bir termal stabiliteye sahiptir (Lazzara vd., 2018; Lvov vd., 2016; Yendluri vd., 2017; Yuan vd., 2015). HNT’nin $(Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O)$ yapısındaki hidroksil gruplarından ve tübüler yapısından dolayı polimer temelli membranların matrisinde kolayca dağılım göstermektedir (İsmail vd., 2008). Aynı zamanda HNT’ler membran içinde düzenli açık uçlu gözeneklere ve geniş lümeneye (çap yaklaşık 25 nm) sahiptirler ve bu sayede difüzyon gerçekleşmektedir (Yah vd., 2012). Guimaraes vd. (2010) tarafından yapılan bir

çalışmada, HNT malzemesinin çok esnek olduğunu ve kırılma olmaksızın 90°'ye kadar bükülebildiğini kanıtlamışlardır (Zahidah vd., 2017). Aynı çalışmada HNT'nin dış çapı yaklaşık 50-160 nm, ortalama elastik modülü 140 GPA olarak bulunmuştur. Tablo 6'da genel özellikler yer almaktadır. Genel olarak nanopartiküller, yüksek yüzey aktiviteleri nedeniyle birbirlerine bağlanma veya etkileşime geçme eğilimindedir (Zahidah vd., 2017).

Tablo 6

HNT'nin özellikleri (Zahidah vd., 2017)

| Özellikleri | Detay |
|--|---------------------------|
| Kimyasal Formül | $Al_2(OH)_4Si_2O_5.nH_2O$ |
| Uzunluk | 0.2-2 μm |
| Dış çap | 40-70 nm |
| İç çap | 10-40 nm |
| Aspet oranı (L/D) | 10-50 |
| Elastik modülü (teorik) | 140 GPa (230–340 GPa) |
| Sulu çözeltide ortalama parçacık boyutu | 143 nm |
| Sulu çözeltide parçacık boyutu aralığı | 50-400 nm |
| BET yüzey alanı | 22.1-81.6 m^2/g |
| Gözenek alanı | 14-46.8 % |
| Lümen alanı | 11-39 % |
| Ortalama gözenek boyutu | 79.7-100.2 Å |
| Yapısal su çıkış sıcaklığı | 400-600 °C |

Halloysit nanatüplere çevresel ve biyomedikal uygulamalarda olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bunun nedeni ise bu malzemelerin boru şeklindeki nano yapılardan oluşmalarıdır. HNT'nin özellikleri sayesinde istenilen görevler için nano-biyo arayüzlerde kullanılmaktadır. Literatürde, HNT malzemesine olan ilginin artmasında bir diğer neden ise ulaşması kolay ve düşük maliyette olmasıdır. HNT, diğer killere kıyasla çok duvarlı nanotüpler kildir. Saf HNT, diğer killer gibi, sentetik nanotüplere (CNT gibi) göre nispeten daha ucuzdur.

Bunlar dışında HNT, son yıllarda yüksek geçirgenlik ve antifouling/ antibiyofouling direncine sahip karışık matrisli membranların üretiminde kullanılmaktadır (Grylewicz ve Mozia, 2021). Yu ve ark. (2016) su arıtımı için kullanılan HNT ve türevleri hakkında bir çalışma yayınlamışlardır. Bu çalışmada tehlikeli metallerin ve boyaaların sulu ortamdan

uzaklaştırılmasında kullanılan son teknolojiler ve HNT kullanılarak üretilen polimerik membranlardan bahsedilmiştir (Yu vd., 2016). Literatürde ileri osmozda kullanılan membranlar hakkında birçok çalışma yayınlamışlardır (Sun vd., 2018; Saleem ve Zaidi, 2020). Bu çalışmalarda HNT ve inorganik katkı maddelerinin de etkisi incelenmiştir. Buruga vd. (2019) killerin polimer membranların üzerine etkisi hakkında bir çalışmada yayınlamışlardır. Bu çalışmaların hepsinde, HNT katkılı membranların sadece boyaların giderilmesinde kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında ise HNT malzemesi PLA polimeri temelli membran yapısına ilk defa dahil edilmiştir. Bu membranlar yine ilk defa bir pervaporasyon sisteminde kullanılmıştır.

2.5. Literatür çalışmaları

Literatürde ayrı ayrı MD ve PV deniz suyu saflaştırması ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Ancak PV ile bor giderimi ile ilgili ayrıntılı ve deneysel bir çalışmaya ve PLA temelli membranlar kullanılarak PV ile bor giderimi üzerine çalışmalara rastlanmamıştır. MD çalışmalarında ise tek bir çalışmada PLA membranı kullanılmıştır. Bu durum tezin özgünlüğünü ön plana çıkarmaktadır. Bu nedenle yapılan literatür araştırmalarını pervaporasyon ile desalinasyon ve bor giderimi, membran distilasyon ile desalinasyon ve bor giderimi ve PLA temelli membran çalışmaları olarak 3 ana gruba ayrılmıştır.

2.5.1. PLA temelli membran çalışmaları

Tanaka ve arkadaşları (2004) yaptıkları bir çalışmada, mikrofiltrasyon için poli (l-laktik asit) (PLLA) temelli membranlar hazırlanmıştır. Bu membranlar termal olarak indüklenen faz ayırma işlemi yoluyla PLLA-1,4-dioksan çözeltilerinden hazırlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan membranlar 0,6 ile 4,4 µm arasında gözenek boyutlarında daha yüksek sonuçlar vermiştir. Sonraki bir çalışmada Tanaka ve arkadaşları (2011), PLLA membranın MF performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Spesifik olarak, bakteri hücresi tutulması ve protein moleküllerinin nüfuz etmesi için membrandan ayrılma performansını test etmişlerdir. Döküm solüsyonunda PLA konsantrasyonunun ağırlıkça %10'dan %15'e

çıkartılmasıyla, tutulan bakteri hücrelerinin yüzdesi, ağırlıkça %15'lik bir polimer kullanıldığında %60'lık bir değere ulaşarak güçlü bir şekilde arttığını gözlemlemiştir.

Chitrattha ve Phaechamud (2013) yaptıkları bir çalışmada, gözenek oluşturucu olarak PEG kullanarak gözenekli PLA membranı üretmişlerdir. Aynı yazarlar tarafından yapılan başka bir çalışmada çözücü olmayan maddelerin (etanol, gliserin ve izopropanol) membran oluşumu üzerindeki etkisini araştırarak PLA matrisli membranların gözenek oluşum mekanizmasını incelemiştir (Phaechamud ve Chitrattha, 2016). Polimeri kısmen çözebilen çözücüler kullanıldığında yoğun membranlar üretilmiştir. Döküm solüsyonunda ise PLA ile PEG kullanıldığında gözenekli yapı oluşumu gözlemlenmiştir. Çalışmaları, üretim koşullarını değiştirerek, membran morfolojisini ve performansını nihai membran uygulamasının ihtiyacına göre uyarlamının mümkün olduğunu göstermektedir (Galiano vd., 2018).

Moriya ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, su arıtma uygulamaları için PLA içi boş fiber membranlar hazırlamışlardır. PLA membranları, çözücü olarak dimetil sülfoksit kullanılarak ve dop çözeltisi ile 90°C'de dökülmesiyle elde edilmiştir. Hazırlanan PLA içi boş fiber membranları ultrafiltrasyonda (UF) kullanılmıştır ve yüksek su geçirgenliği ve ayırma performansı göstermiştir. Bu membrandaki PEG konsantrasyonu arttığında akı artmıştır ve %10 PEG katkılı PLA membranda ~880 L/(m².s.atm) akı elde edilmiştir. Hazırlanan bu membranlar, petrol bazlı polimerik membranlara göre daha sürdürülebilir olduğu görülmüştür ve umut verici performanslar sergilemiştir.

Minbu ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, bir yüzey aktif madde olarak Tween 80 ve çözücü olarak ise 1,4-dioksan kullanılarak NIPS tekniği ile PLA membran üretmişlerdir ve MF'de kullanılmıştır. Bu membran %10 PLA ve %10 Tween 80 ile hazırlanmıştır ve asimetric parmak benzeri bir yapı sahiptir. Hazırlanan bu membran bakteri hücresi tutarken protein moleküllerini ise yüksek geçirgenlik göstermiştir. PLA membranlarının stabilitesi ve mekanik özelliklerindeki değişimi görmek için farklı sıcaklıklarda ıslak koşullarda da araştırılmıştır. Sonuç olarak membran 25°C'de stabil durumdadır, ancak 60°C'de bozunduğu görülmüştür.

Zereshki ve arkadaşları (2010; 2011) tarafından yapılan iki çalışmada, etanol/sikloheksan ve etanol/etil tert-butyl eter (ETBE) azeotropik karışımlarını organik/organik ayrımı için PLA/PVP harmanlanmış membranlar kullanılmıştır. Pervaporasyon yöntemi kullanılarak yapılan bu çalışmada üretilen membranların uygun etanol seçici membranlar olduğu görülmüştür. Etanol/sikloheksan ayrımı için PLA membranların matrisindeki PVP içeriğinin artması akının arttığı görülmüştür ve en yüksek akı değeri %15 PVP katkılı PLA membranda 0,04 kg/m²sa olarak hesaplanmıştır.

Literatür yapılan çalışmalara bakıldığında PLA membran kullanılarak desalinasyon ve bor giderimi yapılan hiç çalışma bulunmamaktadır. Böylece bu tez çalışması ile birlikte ilk defa PLA temelli membranlar kullanılarak pervaporasyon ve membran distilasyon ile desalinasyon ve bor reddi yapılmıştır.

2.5.2. Pervaporasyon ile desalinasyon ve bor giderimi çalışmaları

Literatürde PV yöntemi kullanılarak bor giderim yapılan bir tane çalışma mevcuttur. Bunun ile birlikte bazı çalışmalarda deniz suyu içinde verilen bileşenlerden biri olarak gösterilip giderildiği belirtilmiştir. Tablo 7'de pervaporasyon yapılan desalinasyon çalışmaları membranlar ve kullanılan koşullar verilmiştir.

Naim vd. (2015) tarafından selüloz asetat membran hazırlamış ve pervaporasyonda kullanılmıştır. Bu çalışmada %4 NaCl konsantrasyonunda 5,97 kg/m²sa akı, %99,7 tuz reddi sonuçlarını vermiştir. Prihatiningtyas vd. (2019), selüloz triasetat membran ile pervaporasyon yapmışlardır. %3 NaCl konsantrasyonunda 2.16 kg/m².saat akı, %99,7 tuz reddi değerlerini vermiştir.

Sule vd. (2013) tarafından polyester membran ile pervaporasyon yapılmıştır. Bu çalışmada %3,5 NaCl konsantrasyonunda 7,1 kg/m².saat akı, %99,91 tuz reddi değerleri elde edilmiştir. Huth vd. (2014), polyester membran ile çok ince membran hazırlamış ve pervaporasyonda kullanılmıştır. Sonuç olarak %10 NaCl konsantrasyonunda 54 kg/m².saat akı, %99 tuz reddi elde edilmiştir.

Singh vd. (2015) tarafından setiltrimetilamonyum bromür/silika membran ile pervaporatif desalinasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada vakum basıncı 6 mbar, 40.000 ppm NaCl çözeltisi ile 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak 1 ile 2,6 kg/m²sa arasında akı değerleri ve %99,9 tuz reddi değerleri elde edilmiştir.

Tablo 7

Literatürdeki pervaporasyon çalışmaları

| Membran materyali | İşlem | Sıcaklık (°C) | Besleme konsantrasyonu | Membran kalınlığı (µm) | Akı (kg/m ² sa) | Tuz-Bor reddi (%) | Kaynakça |
|--|--------------|---------------|------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------|---------------------|
| Zeolite/PVA | Desalinasyon | 30 | %3,5 | - | 2,36 | 96,1 | Nigiz vd., 2016 |
| Polidopamin/ α -Al ₂ O ₃ -ZIF'ler | Desalinasyon | 50 | %3 | - | 8,1 | 99,8 | Zhu vd., 2016 |
| Polisülfon/PVA | Desalinasyon | 70 | %3 | 70-160 | 7,4 | 99,9 | Chaudhri vd., 2015 |
| PVDF/PVA | Desalinasyon | 80 | 100 g/L | 275 | 9 | 99,9 | Li vd., 2017 |
| GNP/ PEBA | Desalinasyon | 35 | %4 | 120 ± 5 | >2,58 | 99,94 | Nigiz, 2018 |
| CTAB-SiO ₂ | Desalinasyon | 25 | %4 | - | 2,6 | 99,9 | Singh vd., 2015 |
| SPEEK/ PES | Desalinasyon | 70 | %3 | 200-250 | 6,13 | 99,94 | Zeng vd., 2020 |
| mCNT/ PAN/ PA | Desalinasyon | 70 | %3,5 | - | 104 | 99,99 | Liu vd., 2022 |
| GO | Desalinasyon | 70 | 100 g/L | 125 | 42,4 | 99,9 | Li vd., 2019 |
| PVA/GO | Desalinasyon | 85 | %10 | - | 98 | 99,99 | Sun vd., 2020 |
| Maleik asit/MXene | Desalinasyon | 30 | %3,5 | 0,03 | >70 | 99,99 | Ding vd., 2020 |
| MXene | Desalinasyon | 65 | %3,5 | 0,06 | 85,4 | 99,9 | Liu vd., 2018 |
| GO/PVP/PVDF | Bor giderimi | 10-25 | 14,48 ppm | 190-200 | 0,755 | 99,86 | Özekmekçi vd., 2021 |

Zhou ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, zeolit FAU (faujasite) membran ile pervaporatif desalinasyon yapmışlardır. Bu çalışma farklı sıcaklıklarda, %3,5 deniz suyunda gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda 30°C'den 90°C'ye çıkarıldığında akı akımın 0,96 kg/m²sa'den 5,64 kg/m²sa'e çıktığını görülmüştür ve %99,8'in üzerinde tuz reddi elde edilmiştir.

Chaudhri ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan bir çalışmada pervaporasyon ile desalinasyonda polisülfon hollow fiber üzerinde PVA-SiO₂(silika) tabakasıyla oluşan hibrit

membran ile çalışılmıştır. Farklı koşullarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak 333 K sıcaklıkta 2 g/L NaCl çözeltisinde %99,9 tuz reddi ile 20,6 kg/m²sa akı sonuçlarını ve 30 g/L NaCl çözeltisinde ise %99,9 tuz reddi ile 10,4 kg/m²sa akı sonuçları elde edilmiştir.

Prihatiningtyas ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan bir çalışmada selüloz triasetat/selüloz nanokristaller (CTA/CNCs) nanokompozit membran kullanılarak pervaporasyon yöntemi ile tuz giderimi yapılmıştır. Sonuç olarak 30 g/L NaCl çözeltisinde 11,67 kg/m²sa akı ve %99,9 tuz reddi elde edilmiştir.

Özekmekci ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan bir çalışmada endüstriyel atık suların bor giderimi için PVP/PVDF karışım membran ve GO/PVP/PVDF hibrit membran kullanılarak pervaporatif desalinasyon yapılmıştır. Sonuç olarak grafen oksit katkı hibrit membranda 0,755 kg/m²sa akı ve %99,86 bor reddi elde edilmiştir.

2.5.3. Membran distilasyon ile desalinasyon ve bor giderimi çalışmaları

Membran distilasyon ile bor giderimi yapılan çalışmalar Tablo 8’de yer almaktadır. Bu tabloda literatürde kullanılan membranlar, membran distilasyon çeşitleri, çalışma sıcaklıkları, besleme konsantrasyonları ve desalinasyon sonucu elde edilen akı ve bor reddi sonuçları verilmiştir.

Tablo 8

Literatürdeki membran distilasyon çalışmaları

| Membran materyali | MD yöntemi | İşlem | Sıcaklık (°C) | Besleme konsantrasyonu | Akı (kg/m ² sa) | Bor reddi (%) | Kaynakça |
|-----------------------|------------|------------------------------|---------------|------------------------|----------------------------|---------------|---------------------|
| PVDF | DCMD | Desalinasyon ve bor giderimi | 80,5 | 3,5 | 47,6 | 99,9 | Hou vd., 2013 |
| PP | DCMD | Bor giderimi | 70 | 5000 ppm | - | 99,97 | Wen vd., 2016 |
| PP | AGMD | Bor giderimi | 70 | 30 mg/L | 27 | 99,5 | Ünal vd., 2018 |
| PTFE | AGMD | Bor giderimi | 70 | 0,3 mg/L | 27,7 | 97 | Ünal vd., 2020 |
| rGO/PVDF | AGMD | Bor giderimi | 70 | 60 mg/L | 30 | >96,89 | Eryıldız vd., 2021 |
| Seramik | VMD | Bor giderimi | 70 | 1-107 g/L | 20 | 99,9 | Chen vd., 2019 |
| PTFE | VMD | Bor giderimi | 60 | 0,01ppm | 5,86 | >99,2 | Alkudhiri vd., 2020 |
| PP | VAGMD | Bor giderimi | 70 | 60,8 mg/L | 29 | >99,2 | Salmanli vd. 2022 |
| PVDF/SiO ₂ | VMD | Desalinasyon | 27 | 3.5 | 2,9 | 99,98 | Efome vd., 2015 |

Hou ve arkadaşları (2013) tarafından yaptıkları çalışmada, poliviniliden florür (PVDF) içi boş fiber membran kullanılarak DCMD işlemi ile deniz suyundan tuz ve bor giderimi yapmışlardır. Bu membranın ortalama gözenek boyutu 0,22 µm'dir. Bu çalışmada geniş bir bor konsantrasyonu aralığında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak %99,9 yüksek bor reddi sonuçları ve en yüksek 47,6 kg/m²sa akı sonucu vermiştir.

Wen ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, kobalt, stronsiyum, sezyum ve bor içeren yüksek tuzlu radyoaktif atık suyu konsantre etmek için DCMD yöntemi ile ticari bir polipropilen (PP) membran kullanılmıştır. 5000 ppm'lik yüksek bir bor konsantrasyonda bile %99,9'un üzerinde bir bor reddi korunmuştur.

Ünal ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, hava boşluğu membran damıtma (AGMD) sistemi ile PVDF, PTFE ve PP ticari membranları kullanılarak jeotermal sudan bor giderimi yapılmıştır. Çalışma parametreleri optimize edilmiş ve deneyler üç farklı tuzlu su konsantrasyonu (%0,1–1,5-3) ile gerçekleştirilmiştir. AGMD sistem performansının belirlenmesinde gerçek bir jeotermal su kullanılmış ve tüm membranlar için en az %99,5 bor giderim verimliliği sağlanmıştır. Sonuç olarak, besleme suyunun bor konsantrasyonu, su akısını etkilemediği gözlemlenmiştir.

Eryıldız ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, atık sudan bor giderimi için hava boşluklu membran distilasyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada AGMD performansını arttırmak için grafen oksit (rGO) katkılı PVDF nanofiber membran üretilmiştir. Her koşulda %96,89 ve üstü bor giderimi sağlanmıştır. Gerçek jeotermal suda rGO/PVDF membranda 19,20 ile 30 L/m²sa aralığında akı değerleri vermiştir.

Jia ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, vakum membran distilasyon kristilizasyonu (VMDC) kullanılarak polipropilen (PP) membran ile radyoaktif sulardan bor giderimi yapılmıştır. Bu çalışmada bor konsantrasyonu 0,5 ile 100 g/L aralığında, sıcaklık 20°C ile 70°C aralığında ve vakum basıncı 0,40 ile 0,97 atm aralığında tutulmuştur. Sonuç olarak en yüksek akı 6,90 L/m²sa ve en yüksek bor reddi %99,9 olarak elde edilmiştir.

Chen ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, sentetik radyoaktif atık suların bor giderimi için iki aşamalı membran işlemi yapılmıştır. İlk aşamada iyon giderimi için seramik nanofiltrasyon membranı kullanılmıştır. İkinci aşamada ise vakum membran distilasyon (VMD) kullanılarak hidrofobik seramik membran ile bor giderimi yapılmıştır. Bu çalışmada bor konsantrasyonu 1 ile 107 g/L kullanılmıştır. Sonuç olarak 20 L/m²sa üzerinde akı sonuçları ve %99,9 bor reddi elde edilmiştir.

Alkudhiri ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, Vakum Membran Damıtma (VMD), Geçirgen Boşluk Membran Damıtma (PGMD) ve Hava Boşluğu Membran Damıtma (AGMD) yöntemlerinin bor giderimi üzerine etkinlikleri incelenmiştir. Çalışma parametreleri ise bor konsantrasyonu (1,5, 7 ve 30 ppm) ve sıcaklık (40°C ile 70°C arası) olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada VMD kullanılarak politetrafloro etilen (PTFE) ile sentetik deniz suyundan bor giderimi yapılmıştır. Sonuç olarak 5,86 kg/m²sa akı ve >%99,2 bor reddi elde edilmiştir. MD teknolojileri arasında en iyi akı sonuçlarını VMD vermiştir.

Salmanli ve arkadaşları (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, vakum destekli hava boşluklu membran distilasyon (VAGMD) kullanılarak polivinilidene florür (PVDF), PTFE ve PP ticari membranlar ile sentetik bor çözeltisinde bor giderimi yapılmıştır. Sonuç olarak en yüksek sonuçlar PP membranda 29 L/m²sa akı ve >%99,2 bor reddi elde edilmiştir.

Literatürde görüldüğü gibi PLA temelli membranlar ile vakum MD tekniği kullanılarak bor giderim ve desalinasyon çalışması henüz yapılmamıştır. Bu nedenle tez çalışması bu alanda da özgün veriler sunmuştur.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar

a) Ultrasonik karıştırıcı

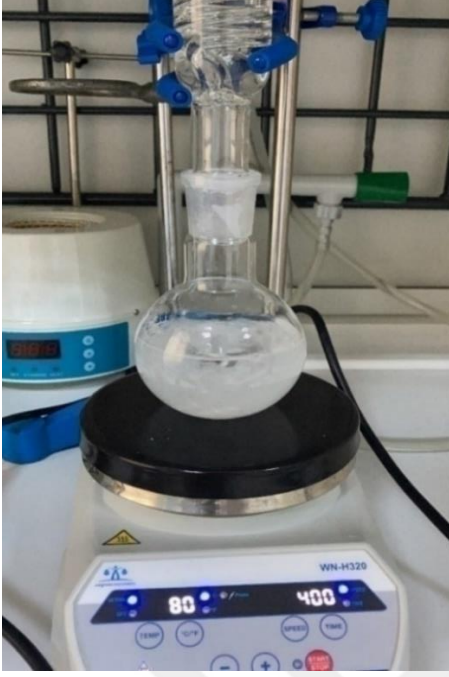
Membran hazırlanması sırasında katkı maddelerinin polimer çözeltisinde homojen dağılımı sağlanması için ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Şekil 12’de kullanılan ultrasonik karıştırıcı görülmektedir.



Şekil 12. Ultrasonik karıştırıcı

b) Manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı

Polimer çözeltisi hazırlarken manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı kullanılmıştır. Şekil 13’te kullanılan manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı gösterilmiştir.



Şekil 13. Manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı

c) Hidrotermal reaktör

Şekil 14'te hidrotermal reaktör görseli verilmiştir. Hidrotermal reaktör, yüksek basınç altında ve sabit sıcaklıkta malzeme sentezi için kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise MIL-140A malzemesi için şekildeki hidrotermal reaktör kullanılarak 220°C sıcaklıktaki etüvde 15 saatte sentezlenmiştir. MIL-140B malzemesi için hidrotermal reaktör kullanılarak 220°C sıcaklıkta etüvde 6 saatte sentezlenmiştir.



Şekil 14. Hidrotermal reaktör

d) Vakum pompaları

Pervaporasyon proseslerinde 10 mbar vakum basıncı kullanılmıştır. Pervaporatif desalinasyon optimizasyon çalışmasında basıncın akı üzerindeki etkisi görmek için 10, 20, 30 mbar basınç kullanılmıştır. Vakum membran distilasyonda ise 30 mbar basınç kullanılmıştır. Buna bağlı olarak deneylerde iki farklı pompa kullanılmıştır. Şekil 15'te 10 mbar vakum basıncı sağlayan pompa yer almaktadır. Şekil 16'da ise 30 mbar vakum basıncı sağlayan pompa yer almaktadır.



Şekil 15. Vakum pompası (10 mbar basınç)



Şekil 16. Vakum pompası (30 mbar basınç)

e) Membran hücresi

Hazırlanan membranlar membran hücresine yerleştirilmiştir. Şekil 17’de kullanılan membran hücresi görülmektedir. Bu membran hücresinde besleme üst kısımdan yapılmaktadır. Vakum ise alt kısımdan verilerek saf suyun buhar şeklinde çıkışı sağlanmıştır.



Şekil 17. Membran hücresi

f) Etüv

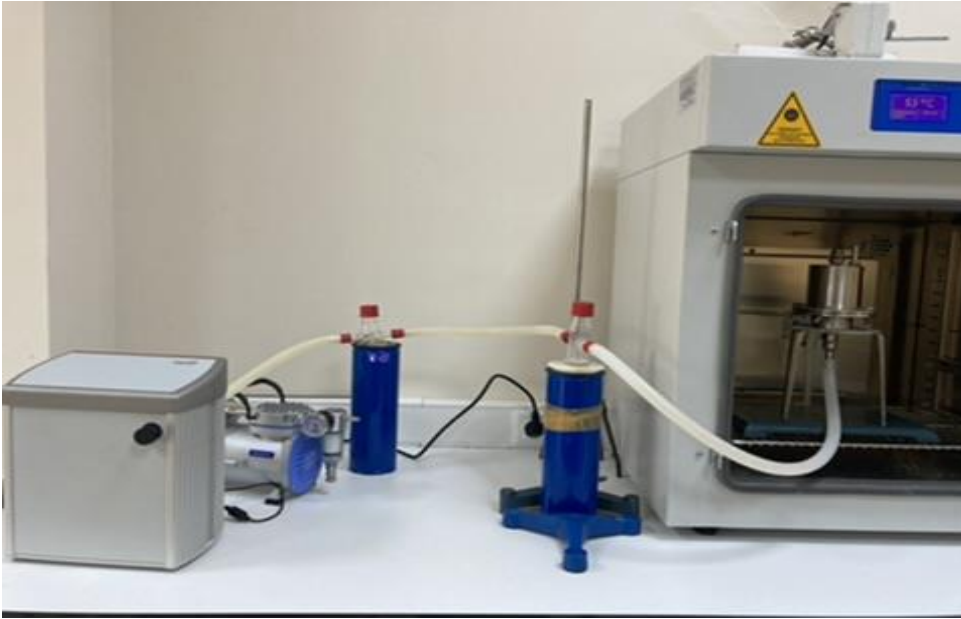
Pervaporasyon ve membran distilasyon proseslerinde sıcaklığın sabit tutulması için membran hücresi etüv içine yerleştirilmiştir. Şekil 18’de kullanılan etüv görülmektedir.



Şekil 18. Etüv

g) Pervaporasyon deneysel test sistemi

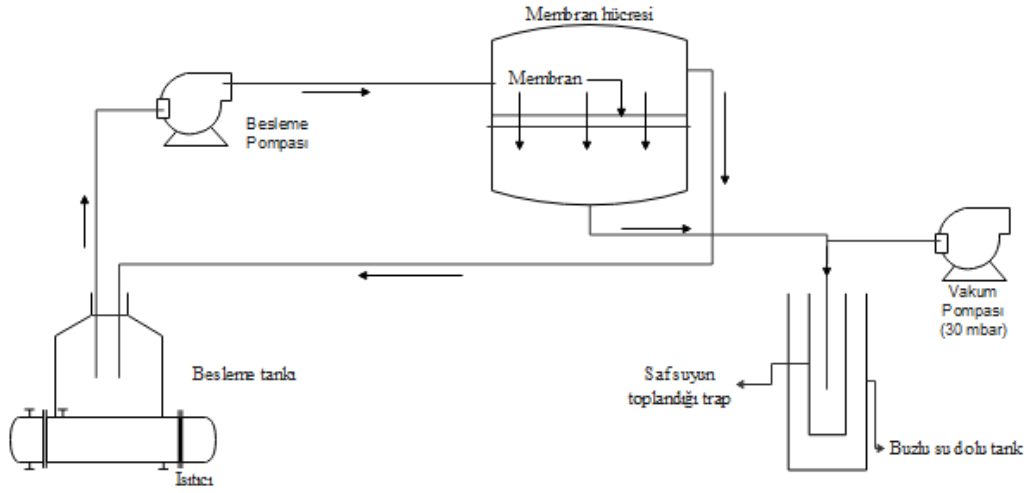
Deneyler için pervaporasyon deneysel test sistemi kurulmuştur. Bu sistem Şekil 19'da verilmiştir.



Şekil 19. Pervaporasyon deneysel test sistemi

h) Vakum membran distilasyon deneysel test sistemi

Şekil 20'de VMD prosesi gerçekleşmesi için kurulan sistemin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 20. Vakum membran distilasyon deneysel test sistemi

i) pH/mV/Cond./TDS/Temp. Metre

pH/mV/Cond./TDS/Temp. Metre desalinasyon ile tuz giderimi yapılırken sudaki iletkenlik ölçümünde kullanılmıştır. Şekil 21'de kullanılan pH/mV/Cond./TDS/Temp. Metre görülmektedir. İletkenlik birimi $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir.



Şekil 21. pH/mV/Cond./TDS/Temp. Metre

j) Spektrofotometre

Pervaporasyon ve vakum membran distilasyon ile bor giderimi yapıldıktan sonra sudaki bor miktarına ölçmek için spektrofotometre kullanılmıştır. Şekil 22’de kullanılan Hach DR1900 marka spektrofotometre cihazı ile 605 nm dalga boyunda ölçülmüştür.



Şekil 22. HACH spektrofotometresi

k) Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu ile sentezlenen malzemelerin ve mebranların yüzey ve kesit görüntüleri incelenmiştir. Bu analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarında QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı (1.2 nm çözünürlük) kullanılarak yapılmıştır.

l) X-ışını fotoelektron spektrometresi (XRD)

X-ışını fotoelektron spektrometresi ile MIL-140 malzemelerinin yüzey analizleri yapılmıştır. Bu analizler ÇOMÜ Merkezi Laboratuvarında PANalytical Empyrean XRD cihazı ile ($2\Theta=2-90^\circ$ aralığında) yapılmıştır.

m) Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi ile sentezlenen MOF malzemesinin yüzey alanı ölçülmüştür. Bu analiz ÇOMÜ Merkez Laboratuvarında BET Quantachrome Quadrasorb SI cihazı ile (0.01 – 0.9 P/P0 aralığında izoterm) yapılmıştır.

n) Temas açısı ve yüzey gerilim ölçüm cihazı

Temas açısı testleri membranların yüzey hidrofilik-hidrofobik özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. Bu analiz ÇOMÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarında Attension ksv cihazıyla yapılmıştır.

o) Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi kullanılarak hazırlanan membranların bağ yapıları gözlemlenmiştir. Bu test ÇOMÜ Merkez Laboratuvarında RAMAN WITEC ALPHA 300RA cihazı (Lazer Dalga Boyu: 532 nm) ile yapılmıştır.

p) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Membranların ısı eğrileri, kristalliğini, erime noktasını ve camsı geçiş sıcaklığı gibi değerleri göstermektedir. Bu analiz ÇOMÜ Merkez Laboratuvarında Perkin ELMER TGA 8000 cihazı ile yapılmıştır. Bu cihazda sıcaklık aralığı oda sıcaklığı ile 1200°C’de numuneye göre belirlenen sıcaklık artış hızında azot gazı ile analiz yapılmaktadır.

r) Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP) analizi

Deniz suyu pervaporatif desalinasyon sonucu elde edilen numune ICP analizi yapılmıştır. Böylelikle suyun içinde bulunan elementler ve miktarları ölçülmüştür. Bu analiz ÇOMÜ Merkez Laboratuvarında ICP-OES PerkinElmer Optima 8000 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu cihazda plazma kaynaklı atomlaştırıcı olarak kullanılan Perkin Elmer axial-radial modeli ve plazma kaynağı olarak Argon gazı kullanılmıştır. Aynı zamanda bu cihaz ile numune içerisindeki element tayini ppb seviyesinden % seviyesine kadar ölçülmektedir.

3.1.2. Deneylede kullanılan malzemeler

- Polilaktik asit (PLA, 2003D kodlu); Nature Works firmasından temin edilmiştir.
- Zirkonyum klorür ($ZrCl_4$, %99 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Asetik asit (CH_3COOH , %99 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Tereftalik asit ($C_8H_6O_4$, %98 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- N, N-dimetilformamid asit (DMF, >%99 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- 2,6-naftalinkarboksilik asit (H_2NDC); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Kloroform ($CHCl_3$, %99,9 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.

- Metanol (CH_3OH , >%99 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Halloysit nanotüp (HNT); Eczacıbaşı firmasından temin edilmiştir.
- Poletilen glikol (PEG400, $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$)
- Tuz (NaCl , %99,5 safsızlıkta)
- Borik asit (H_3BO_3 , %99,5 saflıkta)

3.2. Yöntem

3.2.1. MOF sentezi ve karakterizasyonu

MIL-140 sentezi

İki tür MIL-140 sentezlenmiştir. Literatürde MIL-140A ve MIL-140B sentezleri araştırılmış ve reçete çıkarılmıştır. Sentezlenen MIL-140'ların karakterizasyonları yapılmıştır.

MIL-140A malzemesi sentezi, Henrique vd. (2020) tarafından yapılan çalışmadan yararlanılmıştır. Bu malzeme hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır. MIL-140 sentezi için 2,36 g (10 mmol) ZrCl_4 , 1,68 g (10 mmol) tereftalik asit ve 30 mL DMF bir Teflon Liner içinde karıştırılmıştır. Bu Teflon Liner, hidrotermal reaktör içine yerleştirilir ve reaktör ise 220°C 'ye ayarlanmış etüvde 15 saat tutulmuştur. 15 saatin sonunda etüvden çıkarılan reaktör oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Sonrasında reaktör içindeki karışım vakum filtrasyon kullanılarak birkaç kez metanol ile yıkanmıştır. Yıkanan partiküller 50 ml metanol ile bir gece karıştırılmıştır. Vakum filtrasyon işleminden sonra ise MIL-140A elde edilmiştir.

MIL-140B sentezi için Yahaya vd. (2020) çalışmasındaki reçeteden yararlanılmıştır. Reçeteye göre 0,688 gram ZrCl_4 , 1,297 gram, 2,6-naftalinkarboksilik asit (H_2NDC), 30 ml dimetilformamid (DMF) içinde çözündürülmüştür. Teflon kaba alınan çözelti, hidrotermal reaktöre konulmuştur ve 220°C etüvde altı saat yapılandırılmıştır. Soğutulan MOF tanecikleri asetik asit ve etanol ile yıkanmıştır. Ardından filtre edilmiştir ve 60°C sıcaklıkta iki saat muamele edilmiştir.

MIL-140 malzemesi A kodundan F koduna gittikçe kafes çapları artmaktadır. Projede tasarlanan B tipinin kafes çapı MIL-140A'dan büyüktür (MIL-140B=0,4 nm, MIL-140A=0,32 nm) (Zhang vd. 2019).

Deneysel çalışmadan önce yüzey alanının daha geniş olmasından dolayı MIL-140B maddesi ile membranların yapısına dahil edilmesi planlandığı için bu madde sentezlenip karakterize edilmiştir. Ancak ayırmada MIL-140A'nın daha başarılı olduğu görüldüğü için pervaporatif desalinasyon ve membran distilasyon çalışmalarında bu MOF türüne karar verilmiştir. MIL-140B maddesi membrana eklenmemiştir ve yerine MIL-140A sentezlenip membran yapılarına dahil edilmiştir.

MIL-140 malzemesinin karakterizasyonu

Sentezlenen MIL-140A ve MIL-140B karakterizasyon testleri yapılmıştır. Yapılan testler aşağıda verilmiştir.

- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile sentezlenen malzemenin parçacık boyutuna ve yapısına bakılmıştır.
- X-ışını difraksiyon spektroskopisi (XRD) ile sentezlenen malzemenin kristal yapısına bakılmıştır.
- Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi ile sentezlenen malzemenin yüzey alanı ölçülmüştür.

3.2.2. PLA membranlarının hazırlanması ve karakterizasyonu

Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda yararlanarak PLA çözeltisi hazırlanmıştır. İlk olarak %10 PLA çözeltisi için PLA-kloroform-DMF karışımı hazırlanmıştır. Bu karışım 80°C sıcaklıkta 5 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır (Galiano vd., 2019; Zereski vd., 2010a). Hazırlanan çözelti tartılmıştır ve hazırlanacak membran miktarına bölünmüştür. Şekil 23'te katkısız olarak hazırlanan PLA membran görüntüsü yer almaktadır. Membranın ince yapısı gösterilmek amacıyla bozuk para kullanılmıştır. Bütün membranlar 60 µm kalınlığında hazırlanmıştır.



Şekil 23. Katkısız PLA membran

Asimetrik membran hazırlama

PEG katkılı PLA membran için, hazırlanan PLA çözeltisinin üstüne kütlece %1-5 arası oranlarda PEG eklenmiştir ve karıştırılmıştır. Homojen hale gelene kadar karıştırılan çözeltiler her biri ayrı ayrı cam petrilere dökülerek kurutulmuştur. Tamamen kuruyan membranlar su banyosuna alınarak camdan çıkarılmıştır. Şekil 24'te asimetrik PEG katkılı PLA membran görüntüsü yer almaktadır. Membranların yapısına PEG eklenmiştir ve faz inversiyonu yöntemi kullanılarak gözenek oluşturulmuştur (Zhao vd., 2008). Membranlar su banyosuna koyulduklarında PEG'ler çoğunlukla çözünerek çözündüğü yerlerde gözenek oluşturmaktadırlar. Çözünmeyen PEG'ler ise yapısından dolayı membranın hidrofilitisini arttırmaktadır.

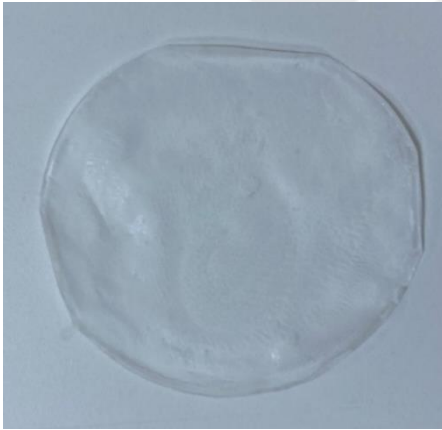


Şekil 24. Asimetrik PEG katkılı PLA membran

HNT ve MIL-140A katkıli karma matrisli membranların hazırlama

Hazırlanan PLA çözeltilisi cam petri kabına dökülmüştür. Cam petri ise sıcak tabla üzerinde 50°C’de kuruyuncaya kadar tutulmuştur. Kuruyan membran su banyosunda cam petriden çıkarılmıştır.

MIL-140A katkıli membran hazırlamak için sentezlenen MIL-140A’dan kütlece %1, %2, %3, %4 oranlarında alınmıştır ve üzerlerine PEG ve kloroform eklenerek 30 dakika sonikasyon yapılmıştır. Bu karışımın üzerine hazırlanan PLA çözeltilisinden eklenmiştir ve homojen olana kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler cam petri kaplarına dökülerek 50°C sıcaklıkta kuruyuncaya kadar tutulmuştur. Membranlar kurumaya yakın cam petriden çıkarılıp su banyosuna daldırılmıştır. Şekil 25’te hazırlanan MIL-140A katkıli PLA membran gösterilmiştir.



Şekil 25. MIL-140A katkıli PLA membran

HNT katkıli membran hazırlamak için HNT malzemesinden kütlece %1, %2, %3, %4 ve %5 oranlarında balon içine alınmıştır ve üzerlerine PEG ve kloroform eklenerek 30 dakika sonikasyon yapılmıştır. Bu karışımın üzerine hazırlanan PLA çözeltilisinden eklenmiştir. MIL-140A katkıli PLA membranların hazırlanmasında kullanılan prosedür kullanılarak membranlar hazırlanmıştır. Membranlar su banyosu ile cam petri kabından çıkarılmıştır. Şekil 26’da HNT katkıli PLA membran örneği gösterilmiştir.



Şekil 26. HNT katkılı PLA membran

Hazırlanan membranlar pervaporasyon sisteminde denenmiştir. Fakat katkısız PLA membran, hidrofobik ve gözeneksiz yapıya sahip olduğu için akı değerleri düşük çıkmıştır. Bu nedenle membranlar asimetrik olarak hazırlanmıştır. Yani alt tabakası gözenekli üst tabakası gözeneksiz olarak hazırlanmıştır. Bu sayede asıl ayırımın yapılacağı üst tabaka yani gözeneksiz tabakanın kalınlığı azaltılmıştır. PLA membranı gözenekli hale getirmek için polietilen glikol (PEG) eklenmiştir. Bu malzemenin oranı da tez kapsamında ayrıca araştırılmıştır.

Gözenekli karma matrisli membran hazırlama

Katkısız PLA gözenekli membran için hazırlanan PLA çözeltisi cam petri kabına dökülmüştür. Cam petri kabına dökülen PLA çözeltisi oda sıcaklığında 2 saat bekletilmiştir. Membranlar kurumaya yakın hale geldiğinde suya daldırılarak cam petri kabından çıkarılmıştır.

Hazırlanan PLA çözeltisi kullanılarak kütlece %1, 2, 3, 4 oranlarında MIL-140A katkısı eklenmiştir ve gözenekli PLA membran hazırlanmasında kullanılan prosedür kullanılarak membranlar hazırlanmıştır. Su banyosuna alınan membran içindeki kloroform ve su yer değiştirerek gözenek oluşumu sağlanmıştır.

Membran karakterizasyonu

Hazırlanan membranlara Tablo 9’da verilen karakterizasyon testleri yapılmıştır. Karakterizasyon testleri sonuçları bulgular kısmında yer almaktadır.

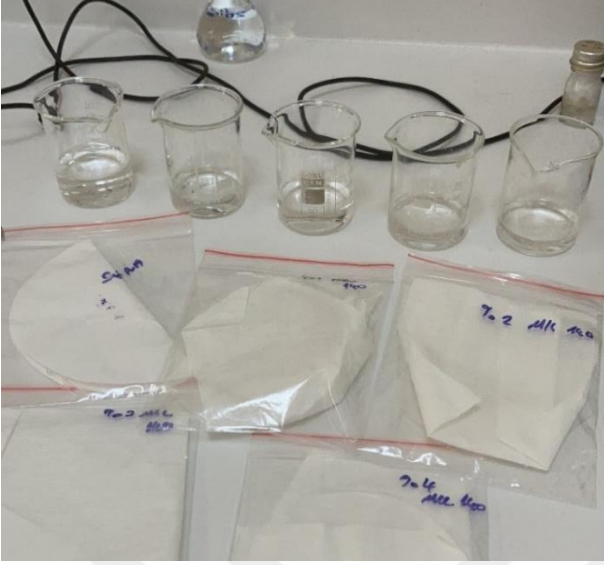
Tablo 9

Karakterizasyon testleri

| Karakterizasyon testleri | Yapılış nedeni |
|---|--|
| Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) | Membran bağ yapılarını ve çapraz bağlanma etkisini gözlemek için kullanılmıştır. |
| Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) | Membranın yüzey ve kesit morfolojisini ve membran-inorganik madde arasındaki uyumu gözlemek için kullanılmıştır. |
| Mekanik testler | Membranların modül ve dayanımlarını belirlenmiştir. |
| Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) | Polimere eklenen katkı maddelerinden önce ve sonra membrandaki fiziksel özelliklerindeki değişiklikleri ölçmek için diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) kullanılmıştır. Membranların DSC ısı eğrileri, ısıtıldıklarında polimerlerin kristallliğini, erime noktasını ve cam geçiş sıcaklığı gibi değerleri göstermektedir. |
| Temas Açısı Testi (CA) | Membran çeşitlerinin yüzey hidrofilik-hidrofobik özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. Sessile drop yöntemi ile Membranların yüzeylerinin belirli noktalarından ölçümler alınarak ortalama temas açısı değerleri alınmıştır ve membran yüzey hidrofiliteleri test edilmiştir. |
| Anti-mikrobiyal Test | Membranların antimikrobiyal özelliklerini belirlemek için yapılmıştır. |
| Şişme Testi | Membranların tuzlu su içindeki davranışını görmek ve ne kadar su tuttuğunu belirlemek için yapılmıştır. |

Şişme Testi: Bu test için membranlar etüvde kurulmuştur. Kuruyan membranlar 1*1 cm boyutunda kesilmiştir ve tartılmıştır. Saf su ve %2, 4, 6 NaCl-su çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Denklem (3.1)’deki denklem kullanılarak şişme derecesi hesaplanmıştır. Ms şişmiş kütle ve Md kuru kütle ifade etmektedir. Şekil 27’de hazırlanan çözeltiler ile içine bekletilen membranlar yani şişme testleri gösterilmiştir.

$$\text{ŞD (\%)} = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100 \quad (3.1)$$



Şekil 27. Şişme testleri

Anti-mikrobiyal analizler: Bu test, membranların yüzeyinde bakteriyel birikim olup olmadığını belirlemek için kullanılmıştır. PLA bazlı membranların mikrobiyal aktivitesi, plaka sayma yöntemi kullanılarak nicel olarak belirlenmiştir. Testlerde model bakteri olarak *Escherichia coli* ATCC 25922 kullanılmıştır. Bakteri süspansiyonları, 600 nm dalga boyuna sahip bir spektrofotometre (Shimadzu, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir. İnokulum, çözeltinin aşamalı olarak seyreltilmesiyle yapılmıştır. Süspansiyonları ve seyreltilmeleri yapmak için Mueller Hinton Broth kullanıldı (Merck, Almanya). Membranlar, antimikrobiyal testten önce %70 etanol içeren su solüsyonuyla dezenfekte edilmiştir. Antimikrobiyal test kontrolü için membranlara ek olarak konvansiyonel bir kontrol filtresi (Negatif test numunesi) (Merck, Almanya) kullanılmıştır.

Mekanik testler: Bu testler, belirli geometride hazırlanan membran şeritlerinin Instron Universal Mekanik test cihazında yaklaşık 400 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Çekme dayanımı, kopmada uzama ve gerilme modülleri ölçülerek membranların kuvvet altında dayanımları belirlenmiştir.

3.2.3. Pervaporasyon ile desalinasyon ve bor giderim deneyleri

Pervaporasyon ile desalinasyon deneyleri

Pervaporasyon desalinasyon testleri için hazırlanan membranlar sırayla membran hücresine yerleştirilmiştir. Membran hücresi etüv içinde tutularak sıcaklığın sabit olması sağlanmıştır. Membran hücresine pompa ile besleme yapılmıştır ve membran hücresinin çıkış kısmına ise vakum basıncı ile sıvı azot dolu kapana bağlanmıştır. Böylece buhar halinde toplanan saf su, sıvı azot ile yoğuşması sağlanmıştır. Bu deneylerin sonucunda akı ve tuz reddi sonuçları hesaplanmıştır ve akıyı ve tuz reddini etkileyen koşullar bulunmuştur. Bu koşullar optimizasyon çalışmasında kullanılmıştır.

Pervaporasyon sonucunda akı ve tuz reddi hesaplanmıştır. Bu tez çalışmasında yapılan deneyler sonucu akı (J) ($\text{kg/m}^2\text{sa}$) hesaplamak için Denklem (3.3)'teki denklem kullanılmıştır. Bu denklemde M geçen madde miktarını, A membran alanını ve t zamanı ifade etmektedir.

$$J = \frac{M}{A.t} \quad (3.3)$$

Tuz reddi (R) (%) ise Denklem (3.4)'teki denkleme göre hesaplanmıştır. Bu denklemde C_f ilk beslenen tuz konsantrasyonunu ve C_p membrandan geçen tuz konsantrasyonunu ifade etmektedir.

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad (3.4)$$

Deneysel optimizasyon ile pervaporatif desalinasyon

Hazırlanan katkılı-katkısız membranların tümü ile deneysel optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada belirli koşullarda (tuz konsantrasyonu, sıcaklık, vakum basıncı) pervaporatif desalinasyon çalışmaları yapılmıştır. Deneysel optimizasyonda kullanılacak değişken faktörlerin limit değerleri, daha önceki deneysel tecrübeler ve literatür çalışmalarına bakılarak belirlenmiştir. Deneyler sonucunda akı ve tuz reddi sonuçları hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar yapılırken aşağıdaki adımlar izlenmiştir.

1. Adım: Bilgisayar destekli yüzey yanıt metodu-merkezi kompozit tasarım sistemi kullanılarak deneysel optimizasyon noktaları belirlenmiştir. Bu sistemde kullanılacak faktörler NaCl konsantrasyonu (%2, %4, %6), desalinasyon sıcaklığı (30, 40, 50 °C) ve alt akımdan uygulanacak vakum basıncı (10, 20, 30 mbar) olarak belirlenmiştir. Bu koşullara göre programda yapılacak deneyler belirlenmiştir. Programda belirlenmesi gereken deneysel cevap da akı ve tuz tutma kapasitesi olarak iki ayrı model oluşturulmuştur. Çünkü bazı durumlarda %99,8 ile %99,9 saflıkta su elde etmek önem taşımaz iken buna karşılık gelen akı değerleri arasındaki fark çok yüksek olabilmektedir.

2. Adım: Program tarafından belirlenen noktalarda, belirlenen tekrarlarda desalinasyon deneyi yapılmıştır ve akı ve tuz tutma değerleri hesaplanarak programa eklenmiştir. Hem MIL-140A hem de HNT katkılı membranlar ile belirlenen koşullarda model denklikleri çıkarılmıştır.

3. Adım: Faktörlerin sınır değerleri içinde kalan ara noktalar için de deneysel çalışmalar yapılmıştır. Örneğin %3 ve %5 NaCl konsantrasyonu, 35 °C ve 45 °C sıcaklık ve 15-25 mbar koşullarında desalinasyon yapılmıştır. Elde edilen deneysel akı ve tuz tutma değerleri, bilgisayar programında belirlenen nokta tahmini (point prediction) verileriyle karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda oluşturulan model denklemde de faktörler yerine konularak akı ve tuz tutma değerleri teorik olarak görülmüştür. Model değeri ve deneyle elde edilen değerler karşılaştırılmıştır. Böylece model hataları hesaplanmıştır ve uygunluğu belirlenmiştir.

Pervaporasyon ile bor giderimi deneyleri

Pervaporasyon testleri için membran hücresine membran yerleştirilmiştir ve membran hücresi ısıtıcı üstüne koyulmuştur. Membran hücresinin ısıtıcı üstüne yerleştirilmesinin nedeni membran hücresini sabit sıcaklıkta tutmuştur. Bu hücrenin besleme kısmı pompa ile besleme tankına bağlanmıştır. Çıkış kısmı ise vakum pompası ile sıvı azot dolu kapan bağlanmıştır. Vakum basıncı 10 mbar olarak ayarlanmıştır.

İlk kısımda en yüksek bor giderimi ve akı sonuçlarını veren membran seçilmesi için sıcaklık ve beslenen H_3BO_3 çözeltisi sabit tutulmuştur. Isıtıcı sıcaklığı $50^\circ C$ olarak belirlenmiştir. Membran hücre sine beslenen H_3BO_3 çözelti konsantrasyonu 10 ppm olarak belirlenmiştir. Membran hücre sine sırasıyla katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranlar yerleştirilerek pervaporatif desalinasyon yapılmıştır. Sonuç olarak her membran için bor giderimi ve akı değerleri hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak en yüksek sonuçları veren membran seçilmiştir.

İkinci kısımda seçilen membran ile en yüksek akı ve bor reddi sonuçları veren sıcaklık seçilmiştir. Membran hücre sine beslenen H_3BO_3 çözeltisi 10 ppm olarak belirlenmiştir. Membran hücre sinin yerleştirildiği ısıtıcıda farklı sıcaklık ($40, 50, 60, 70^\circ C$) değerleri kullanılmıştır. İlk kısımda seçilen membran ile sabit (10 ppm) H_3BO_3 çözeltisinde farklı ($40, 50, 60, 70^\circ C$) sıcaklıklarda akı ve bor reddi sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuçlardan en yüksek akı ve bor reddi değerlerini veren sıcaklık seçilmiştir.

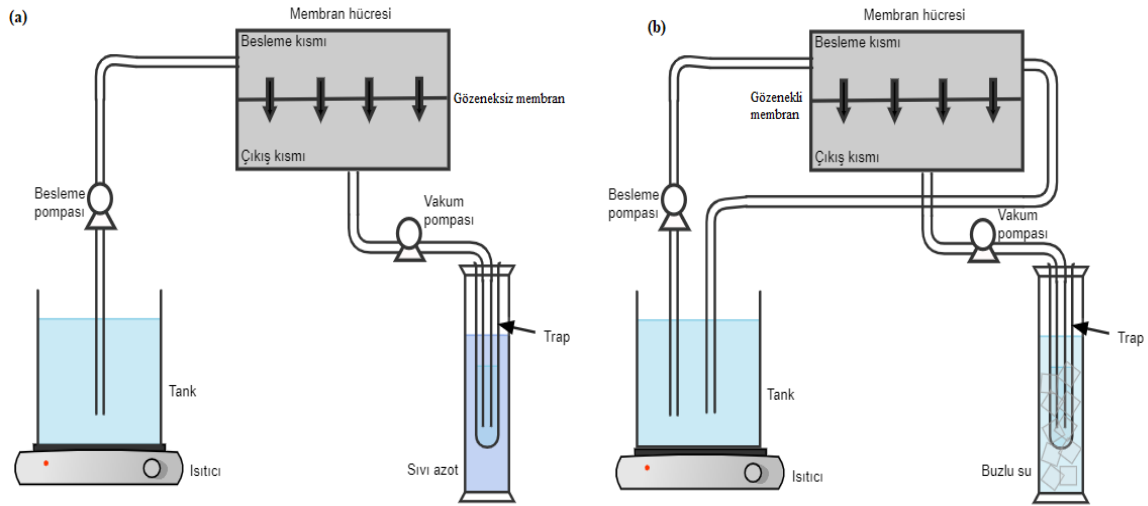
Üçüncü kısımda ise seçilen membran ve seçilen sıcaklık kullanılarak en yüksek akı ve bor reddi veren bor konsantrasyonu seçilmiştir. Isıtıcı sıcaklığı $70^\circ C$ 'ye ayarlanmıştır. Seçilen membran ile farklı konsantrasyonda (6, 8, 10, 100, 200, 400, 500 ppm) H_3BO_3 çözeltisi kullanılarak pervaporasyon yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda hesaplanan akı ve bor reddi değerleri arasından en yüksek değerleri veren bor konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.2.4. Vakum Membran Distilasyon ile bor giderim deneyleri

Bu çalışmada membran distilasyon türlerinden vakum membran distilasyon kullanılmıştır. Membran distilasyon ve pervaporasyon için benzer deneysel sistemler kurulmuştur. Membran distilasyon için membran hücre sine membran yerleştirilmiştir. Membran hücre si sıcaklığı sabit tutulması amaçlı ısıtıcı üstünde tutulmuştur. Bu hücre nin besleme kısmı pompa ile besleme tankına bağlanmıştır ve çıkış kısmı ise vakum pompası ile buzlu su dolu kapana bağlanmıştır. Tüm deneylerde ise vakum basıncı sabit (30mbar) tutulmuştur. Pervaporasyon prosesinde uygulanan üç kısımda membran distilasyon için de uygulanmıştır ve sonuçlar kaydedilmiştir. Pervaporasyon ve membran distilasyon için yapılan deneyler sonucu elde edilen akı ve bor reddi sonuçları karşılaştırılmıştır.

Pervaporasyon ve membran distilasyon sonucundan akı ve bor reddi değerleri hesaplanmıştır. Yapılan deneyler sonucu akı (F) ($\text{kg/m}^2\text{sa}$) hesaplamak için Denklem 3.3'teki denklem kullanılmıştır. Bu denklemde M geçen madde miktarını, A membran alanını ve t zamanı ifade etmektedir. Bor reddi (R) (%) ise Denklem 3.4'teki denkleme göre hesaplanmıştır. Bu denklemde C_f ilk beslenen bor konsantrasyonunu ve C_p membrandan geçen bor konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Şekil 28'de pervaporasyonun (a) ve membran distilasyonun (b) deneysel sistemleri görülmektedir. Bu iki deney sisteminin farkı pervaporasyon sisteminde çıkan buhar, sıvı azot dolu kaparlarda toplanırken, vakum membran distilasyon sisteminde ise çıkan buhar, buzlu su dolu kaparlarda toplanmaktadır.



Şekil 28. Pervaporasyon ve membran distilasyon deneysel sistemleri

Yapılan deneyler sonucunda bor giderimi yapılan sulardaki bor oranını ölçmek için giriş ve çıkış suyundan numuneler alınmıştır. Bu numuneler spektrofotometrede bor miktarları (mg/L) ölçülmüştür.

Carmine Metodu: Hazırlanan besleme çözeltisi ve bor giderimi sonucu bor içeriğini öğrenmek için Carmine metodu ile HACH DR 4000 Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Bu analiz için 75 mL sülfürik asit ve 0,3 g boron reaktif kiti bir balon içinde çözünene kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiden iki ayrı balona 35'er mL konulmuştur. İlk balona kör

numune için 2 mL saf su, diğerk balona da analiz etmek istediğimiz numuneden 2 mL ilave edilerek karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan numuneler tek tek numune hücrelerine alınmıştır. Numune hücreleri ise spektrofotometreye yerleştirilmiştir. Cihazda okunan değerler kaydedilmiştir. Şekil 29’da bor içeriğı belirlemek için hazırlanan numuneler gösterilmiştir. Hazırlanan numunelerde besleme suyundaki bor içeriğı, çözeltilinin koyu renginden net bir şekilde görülmektedir. Açık renkli çözeltiler ise bor miktarının neredeyse yok olduğunu göstermektedir.



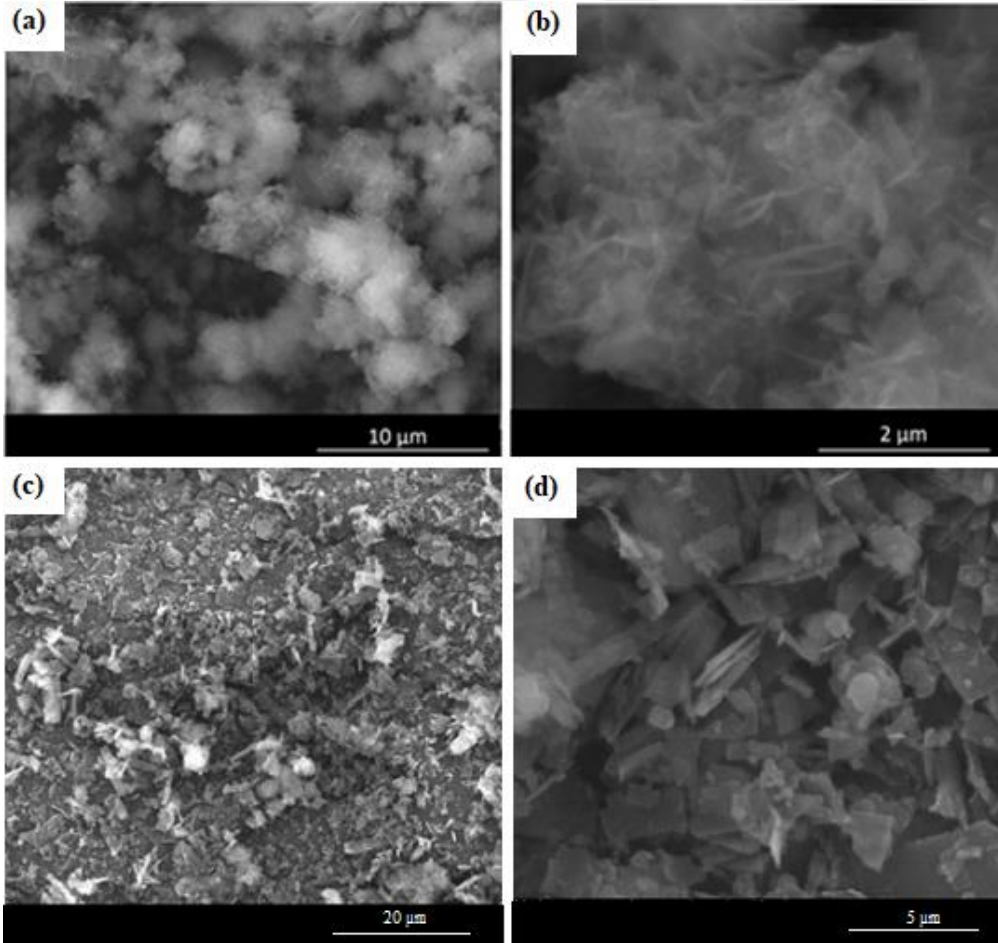
Şekil 29. Besleme ve çıkış numunelerinin bor içerikleri

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Malzeme karakterizasyon sonuçları

Bu tez çalışmasında, MIL-140A ve MIL-140B sentezi yapılmıştır. Bu malzemenin kristal yapısı, homojen dağılımı ve yüksek yüzey alanı desalinasyon performansının artırılması için önemlidir. Bu yüzden sentezlenen MOF malzemelerine karakterizasyon testleri yapılmıştır. Şekil 30'da sentezlenen MIL 140A ve MIL-140B malzemelerinin morfolojik yapısını göstermektedir.



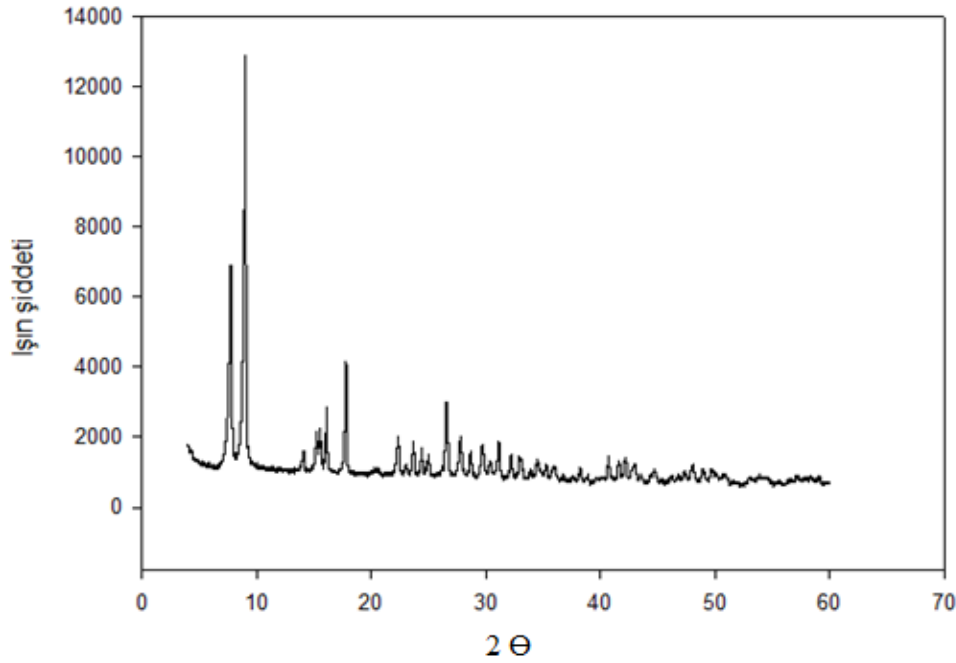
Şekil 30. MIL-140 malzemelerinin SEM analizi: MIL-140A malzemesinin (a) ve (b) SEM analizi, MIL-140B malzemesinin (c) ve (d) SEM analizi

Şekil 30a ve Şekil 30b, sentezlenen malzemenin morfolojisini göstermektedir. MIL partiküllerinin uzunluğu 1-2 µm arasında ve genişliği yaklaşık 20 nm olduğu görülmüştür.

Membran içerisindeki partikülleri homojen olarak dağıtmak için kristalleri birbirinden ayırmak gerekmektedir. Bu nedenle, MIL 140A malzemeleri, polimer çözeltisine eklenmeden önce ultrasonik banyoda tutulmuştur. Böylelikle polimer içinde MIL-140A'nın homojen dağılımı sağlanmıştır.

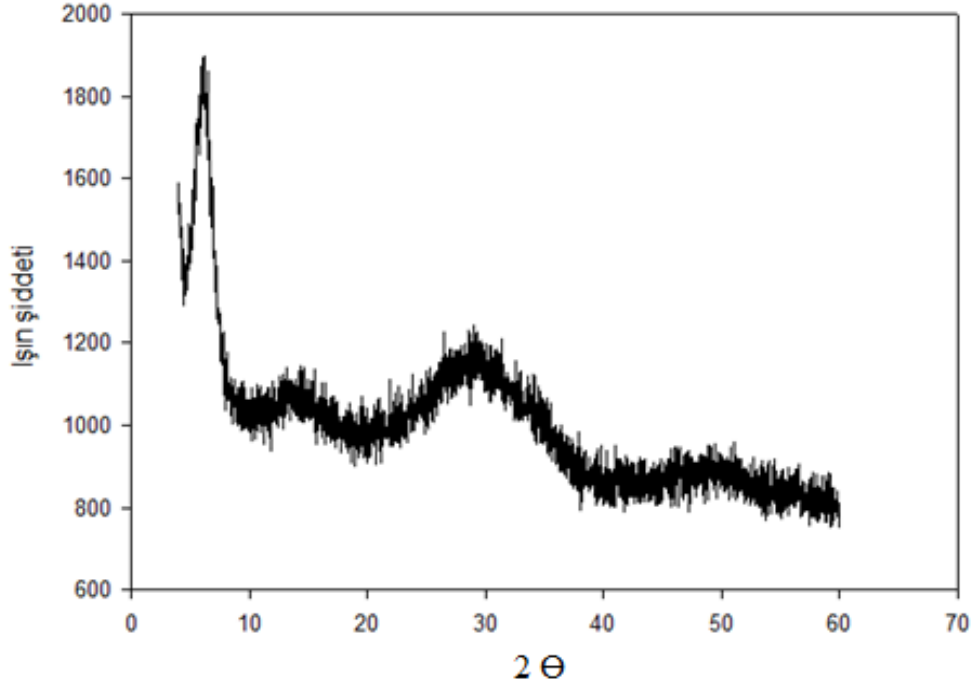
Şekil 30c ve Şekil 30d'deki SEM sonuçları MIL-140B malzemesine aittir. SEM görüntülerinde malzemenin kristal yapısı görülmektedir. Bu malzemenin literatürdeki SEM görüntüleriyle kıyaslandığında benzerlik görülmemektedir (Yahaya vd., 2020; Liang vd., 2013).

Sentezlenen MIL-140 malzemelerine XRD testleri de yapılmıştır. XRD analizi grafikleri Şekil 31, 32 ve 33'te verilmiştir.



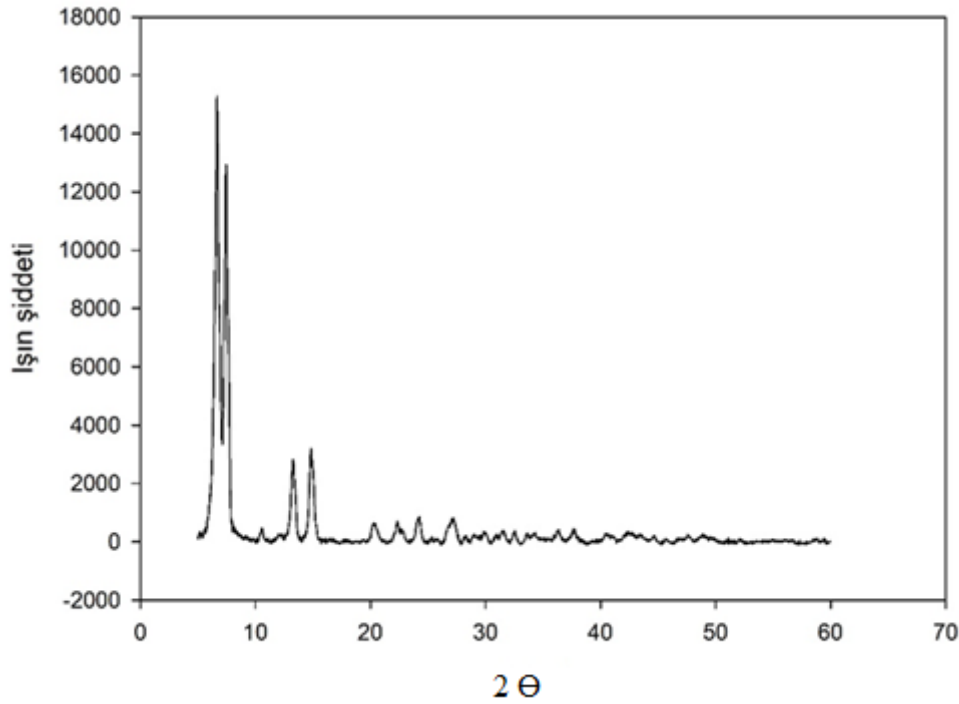
Şekil 31. MIL-140A'nın XRD analizi

Şekil 31'de sentezlenen malzemenin XRD modelini gösterilmiştir. XRD analizinde sentezlenen MIL 140A malzemesinin yüksek kristallığe sahip olduğu açıkça görülmüştür. MIL 140A'nın XRD modeli, malzemenin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve literatürde sentezlenen MIL 140A yapılarıyla mükemmel benzerlik gösterdiğini doğrulanmıştır (Guillerm vd., 2012; Liang vd., 2013).



Şekil 32. 6 saatte sentezlenen MIL-140B malzemesinin XRD analizi

Şekil 32’de MIL-140B malzemesinin XRD sonucu görülmektedir. MIL-140B malzemesi için 6 saate sentezlenmeye çalışılmıştır. XRD sonuçları literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırıldığında uyuşma gözlemlenmemiştir. Bu yüzden literatürdeki reçete tekrardan uygulanmıştır ve sentezleme süresi 6 saat yerine 12 saat olarak yapılmıştır (Liang vd. 2013, Yahaya vd. 2020).



Şekil 33. 12 saatte sentezlenen MIL-140B malzemesinin XRD analizi

Şekil 33'te 12 saatte sentezlenen MIL-140B'nin XRD deseni gösterilmiştir. Grafikte ilk olarak büyük kırılımlar gerçekleşmiştir ve sonrasında kırılımlar da büyük oranda azalma görülmüştür. MIL-140B ile ilgili diğer literatür çalışmalarda karşılaştırıldığında birebir uyum göstermiştir (Liang vd. 2013, Yahaya vd. 2020).

Tablo 10

MIL-140A'nın BET analizi sonuçları

| | BET yüzey alanları (m ² /g) |
|------------------------|--|
| Çok noktalı BET yüzeyi | 375,8 |
| BJH | 12,9 |
| Toplam | 388,7 |
| Teorik | 360,0 (Liang vd., 2013) |

DeneySEL ve teorik toplam BET yüzey alanları Tablo 10'da listelenmiştir. Çok noktalı BET yüzeyini MIL 140A'nın 375.8 m²/g yüzey alanında bir mikro yapıya sahip olduğunu göstermiştir. MIL 140A'nın toplam yüzey alanı 388,7 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç literatürde bildirilen teorik değere göre daha yüksek sonuç vermiştir (Liang vd., 2013). Tablo 11'de ise MIL-140B malzemesinin BET analizi sonuçları verilmiştir.

Tablo 11

MIL-140B'nin BET analiz sonuçları

| | BET yüzey alanları (m ² /g) |
|------------------------|--|
| Çok noktalı BET yüzeyi | 559,85 |
| BJH | 24,49 |
| Toplam | 584,34 |
| Teorik | 429,0 (Liang vd., 2013) |

MIL-140B malzemesinin çok noktalı BET yüzeyi 559,85 m²/g olduğu görülmüştür. Bu malzemenin toplam yüzey alanı 584,34 m²/g olarak verilmiştir. Liang vd. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada teorik BET yüzey alanı 429 m²/g olarak verilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak toplam yüzey alanı teorik yüzey alanından yüksek çıkmıştır. Tablo 12'de HNT malzemesinin BET analizi sonuçları yer almaktadır.

Tablo 12

HNT'nin BET analizi sonuçları

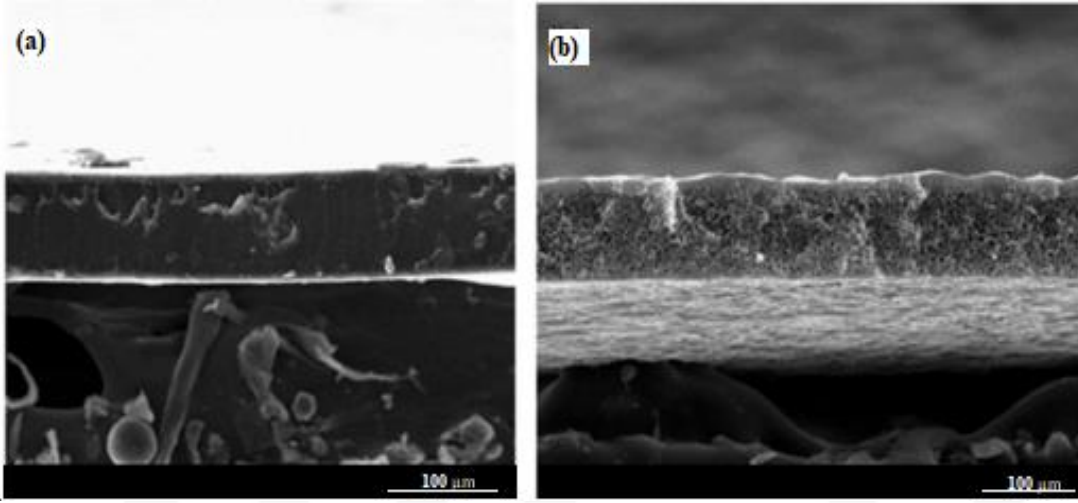
| | Değerler |
|--|----------|
| Özgül yüzey alanı (Toplam) (m ² /g) | 123.3 |
| Özgül yüzey alanı (MP) (m ² /g) | 48.15 |
| Özgül yüzey alanı (MP) (m ² /g) | 74.14 |
| Gözenek hacmi (cm ³ /g) | 0.13 |
| Ortalama gözenek çapı (nm) | 1.7 |

HNT'nin toplam yüzey alanı 123,3 m²/g'dir ve bu sonuç literatürde bildirilen değere göre daha yüksektir (Ouyang ve ark. 2018; Foroughirad ve ark. 2020). Çok noktalı (MP) BET yüzeyinin miktarı, HNT'nin 75.14 m²/g yüzey alanına sahiptir. BET analizi ile HNT'nin ortalama gözenek boyutu 1.7 nm olarak bulunmuştur. Gözenek boyutu, yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları literatürdeki verilerle çok benzer sonuçlar vermiştir (Pereira vd. 2021).

4.2. Membranların karakterizasyon sonuçları

4.2.1. Membranların SEM sonuçları

PLA temelli membranlar hazırlanmıştır ve yapılarına PEG, MIL-140 ve HNT katkıları eklenmiştir. Hazırlanan membran yapıları taramalı elektron mikroskop (SEM) ile görüntülenmiştir. PEG katkısız (yoğun) ve PEG katkılı (asimetrik) membranların kesit alanlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 34’te verilmiştir.

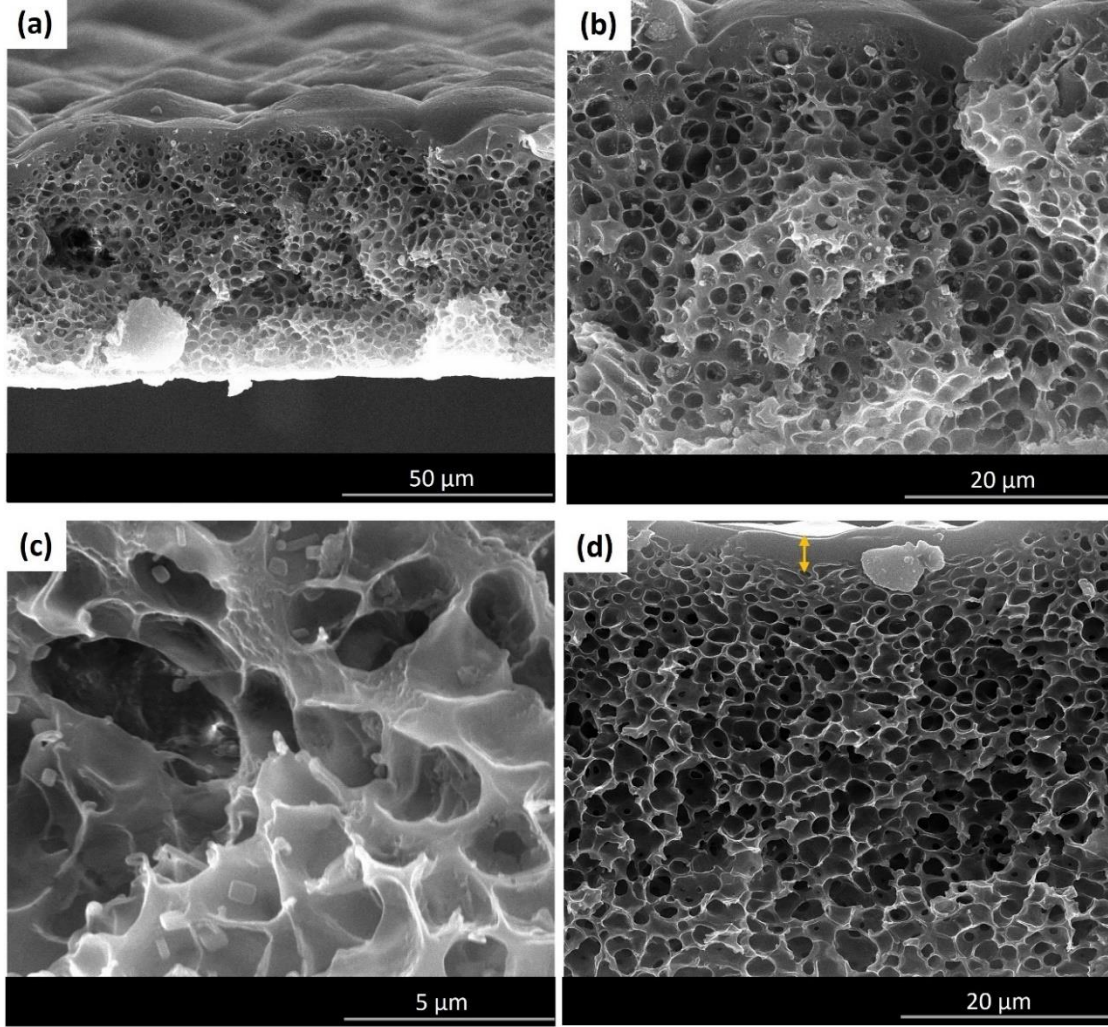


Şekil 34. Gözeneksiz yoğun (a) ve asimetrik (b) PLA membranların SEM analizi

Katkısız PLA membran gözeneksiz olarak ve PEG katkılı PLA membran ise asimetrik olarak üretilmiştir. Gözeneksiz yoğun membran SEM sonuçları Şekil 34a’da yer almaktadır. Bu membranın kalınlığı 55,95-57,13 µm olarak ölçülmüştür. Membran SEM görüntüsünde gözeneksiz olduğu net bir şekilde görülmüştür. Bu membran aynı zamanda ince yapıda olup yüzeyi ise pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir.

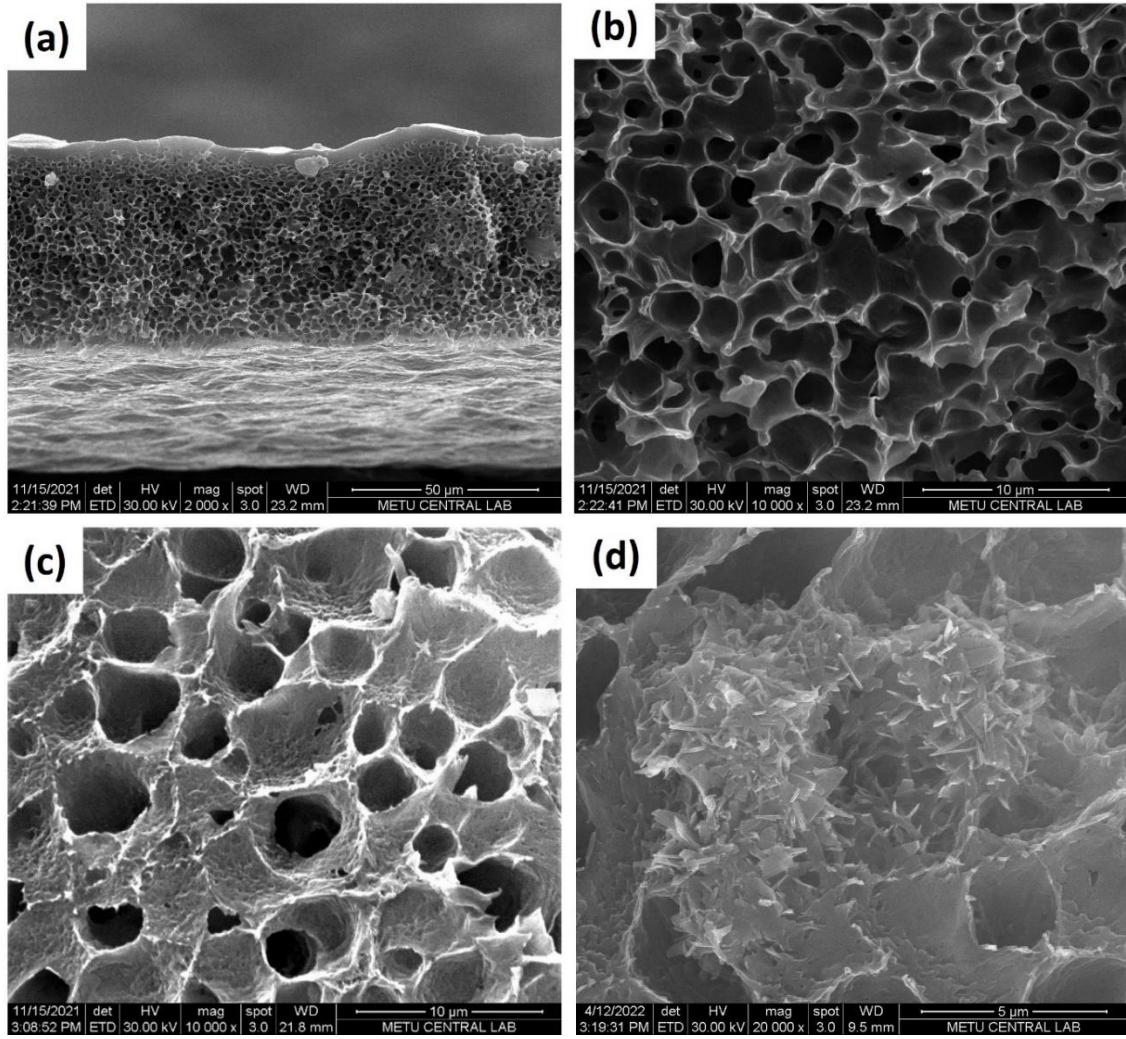
Asimetrik membran Şekil 34b’de SEM görüntüsü yer almaktadır. Bu membran içine eklenen PEG ile birlikte membranda gözenek oluşumu görünmektedir. Membranlar su banyosuna koyulduklarında PEG’lerin çoğu çözülmüştür ve çözüldüğü yerlerde gözenek oluşturmuşlardır. Çözünmeyen PEG’ler ise yapısından dolayı membranın hidrofilitasını arttırmıştır. Membran içinde bu gözenek yapısı tek yüzeyde görülmüştür. Yani membranın üst kısmı gözeneksiz yapıdayken, alt kısmı ise gözenekli yapıdadır. Membranın yapısındaki bu gözenekler ile akı artarken, gözeneksiz yapısı sayesinde de tuz reddi %99 üstünde

sonuçlar elde edilmiştir. PEG katkılı membran içine homojen şekilde dağılımtır. şekil 35'te hazırlanan saf ve %3 MIL-140A katkılı PLA membranların kesit alanları gösterilmiştir.



şekil 35. Saf (a,b) ve %3 MIL 140A (c, d) katkılı membranların SEM analizi

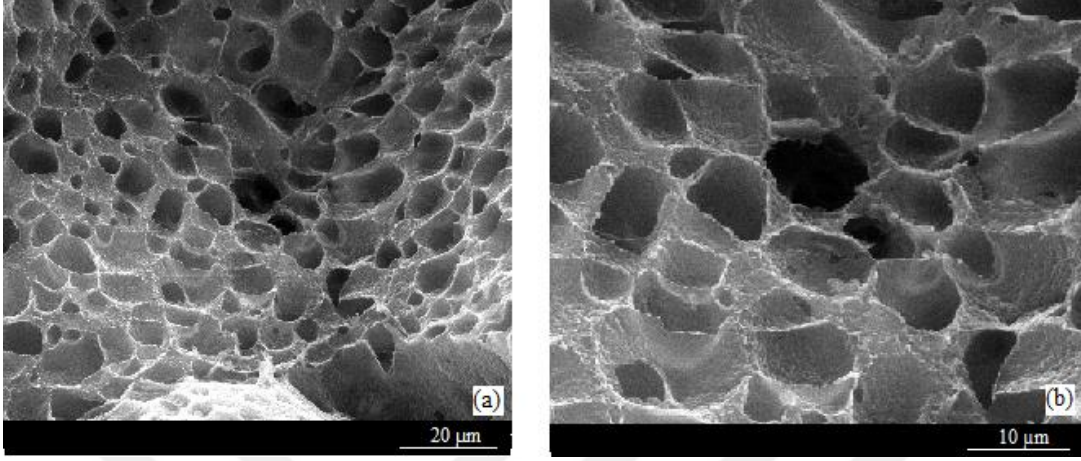
şekilde görüldüğü gibi membran tüm kesit boyunca homojen bir yapı sergilemiştir. Gözenekli tabakanın yapısının ve gözenek dağılımının homojen olduğu görülmüştür. Bu yapı tuzdan arındırma sırasında su buharının difüzyonunu kolaylaştırmıştır. Membranın seçici üst tabakası da şekillerde gösterilmiştir. Bu tabakanın kalınlığı yaklaşık 4 μm'dir. şekil 36'da saf ve HNT katkılı PLA membranların kesit SEM analizlerini göstermektedir.



Şekil 36. Saf (a, b) ve %5 HNT (c, d) katkıli membranların SEM analizi

Şekil 36a ve 36b, saf membran morfolojisini gösterilmiştir ve Şekil 36c ve 36d, ağırlıkça %5 yüklü HNT membranın yapısını gösterilmiştir. Membranların SEM analizlerinde görüldüğü gibi kesit boyunca homojen yapılara sahiptirler. Gözenekli tabakanın yapısı ve gözenek dağılımı homojen olduğu görülmüştür. Özellikle saf membranın ilk mikrografında seçici üst tabaka açıkça görülmüştür. Nanokompozit membrandaki gözeneklerin sayısı, düz membranın aksine gözeneklerin boyutu büyüdükçe azalmıştır. Bunun nedeni ise PLA matrisi ve HNT arasındaki güçlü etkileşimi söz konusudur. Diğer bir neden ise faz inversiyonu aşamasında, bu etkileşim gözenek oluşumunun yoğunluğunda bir azalmaya görülmüştür. Polimer matris içinde HNT partikülleri açıkça görülmüştür. Membranın yapısı HNT eklenmesi ile değişmiştir. HNT-PLA etkileşimi iyi olduğu için dağılım da iyi görülmüştür. Ancak bazı bölgelerde HNT parçacıklarının kümelendiği

gözenlenmiştir (Şekil 36d). Yine de desalinasyon sonuçları negatif etkilenmemiştir. Şekil 37’de Gözenekli olarak hazırlanan PLA membranın SEM analizi sonucu görülmektedir.

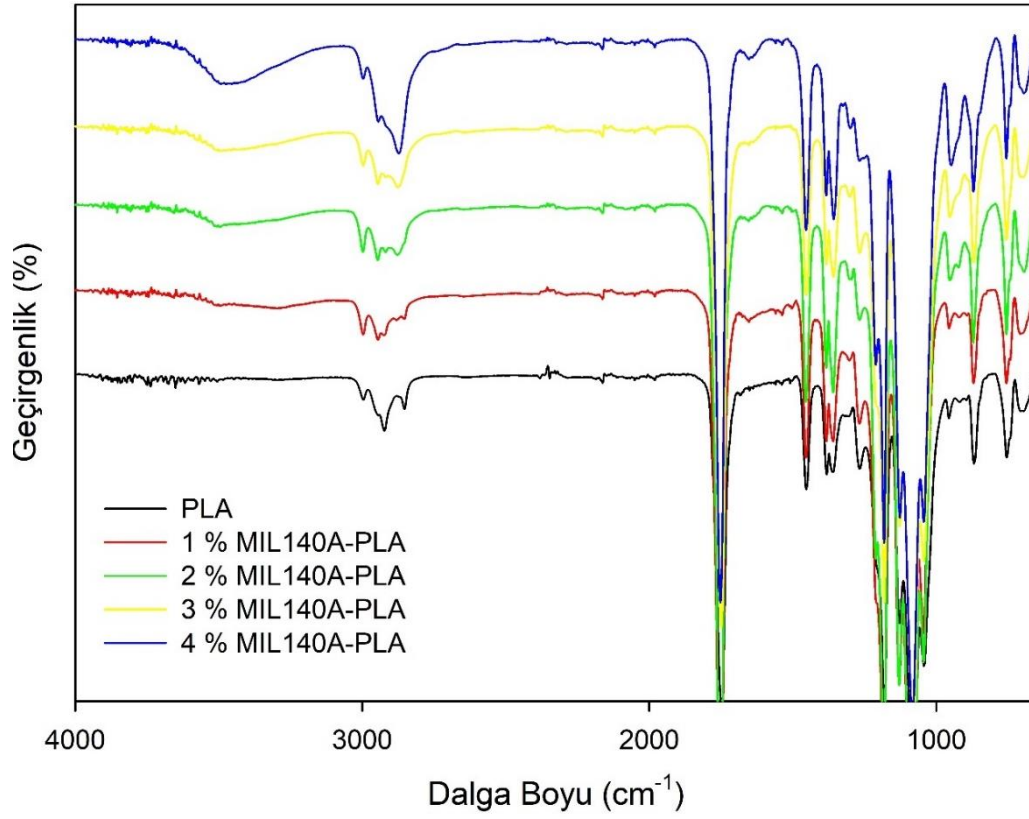


Şekil 37. Gözenekli PLA membran SEM analizi

Şekillerde membranın morfolojik yapısına bakıldığında gözenekli yapı net bir şekilde gözükmektedir. Bu gözenekli yapılar membranların hazırlandığı sırada, membran tam kurumadan su banyosuna daldırıldığı sırada oluşmuştur. Literatürdeki çalışmalarda ise membrandaki gözenekleri sünger benzeri yapılara benzetmişlerdir (Chen vd., 2014; Tooma vd., 2015; Zhou vd., 2019). Bu membranlar hidrofobik ve mikro boşluklu bir yapıya sahiptir.

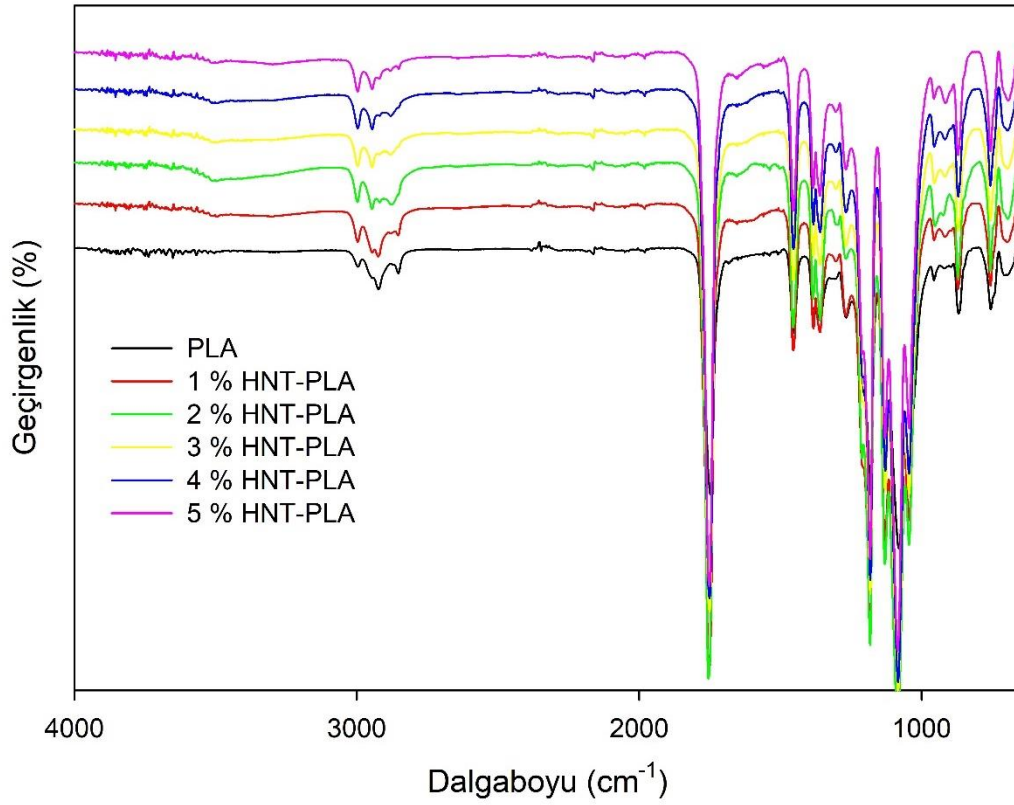
4.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi sonuçları

Pervaporasyon için hazırlanan katkısız, MIL-140A katkılı ve HNT katkılı PLA membranların kimyasal yapıları FTIR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 38’de katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların FTIR analizi gösterilmektedir.



Şekil 38. Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların FTIR analizi

Katkısız PLA membran içinde hidroksil grubu içermemektedir. Fakat membranlar içinde MIL-140A oranı arttıkça O-H bağı artmıştır ve buna bağlı olarak membranlardan su moleküllerinin geçişi kolaylaşmıştır. MIL-140A katkılı PLA membranların O-H bağı tepe noktası yaklaşık 3470 cm^{-1} olarak görülmektedir. Membranlarda $-\text{CH}_3$ bağında gerilme tepe noktaları 2998 cm^{-1} ve 2880 cm^{-1} civarında değişmektedir. PLA membranda C=O bağı tepe noktası 1750 cm^{-1} civarındadır. Membran içinde serbest protonlanmış bağlayıcılar nedeniyle MIL 140A oranı arttıkça, pik yoğunluğu da artmıştır (Jeong vd., 2018; Reinsch vd., 2015). $-\text{CH}_3$ grupları tepe noktaları sırasıyla 1450 cm^{-1} ve 1385 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Şekil 39'da katkısız ve HNT katkılı PLA membranların FTIR analiz sonuçları yer almaktadır.

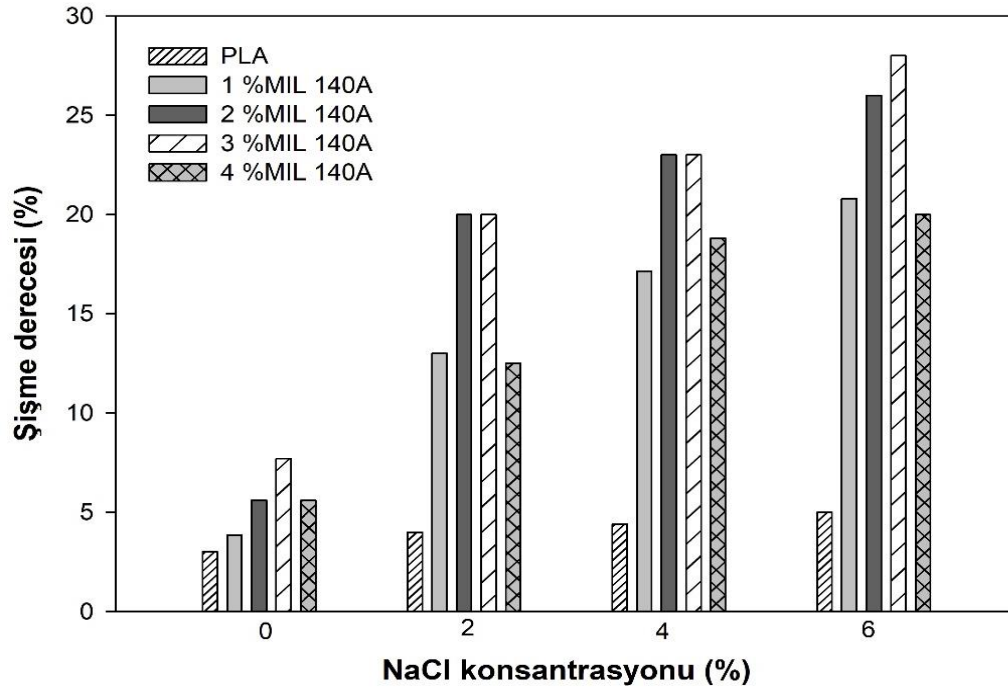


Şekil 39. Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların FTIR analizi

Katkısız PLA membranın spektrumları hidroksil grubu içermediği için membran yapısına HNT eklendiğinde O-H bağı artmıştır. O-H bağı tepe noktaları yaklaşık 3450 cm⁻¹'dir. Katkısız PLA membranda C-H bandı 2990 cm⁻¹ ve 2870 cm⁻¹ civarında tepe noktalarına sahiptir. Bu membranın için 1705 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan pikler, PLA'nın HNT ve C=O grupları arasındaki etkileşime bağlı olarak gelişmiştir (Dong vd., 2015). 910 cm⁻¹ civarındaki önemli pikler, Al-OH gruplarının gerilmesine karşılık gelmektedir (Pereira vd., 2021). Literatürde yapılan çalışmalarda HNT-PLA malzemesinde FTIR analizi sonucu benzer veriler elde edilmiştir (Wu vd., 2019).

4.2.3. Membranların şişme testi sonuçları

Pervaporatif desalinasyon deneyleri için membranların su içinde davranışını öğrenmek amacı ile şişme testleri yapılmıştır. Şekil 40'ta katkısız ve MIL-140 katkılı PLA membranların şişme testleri sonuçları verilmiştir.

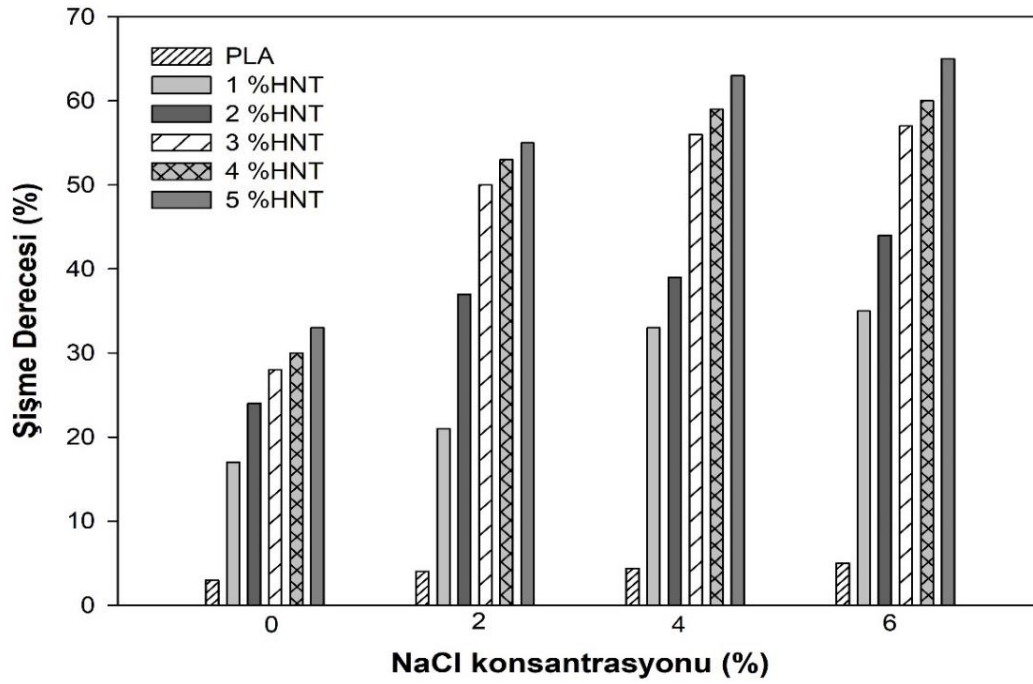


Şekil 40. Katkısız ve MIL-140 katkılı PLA membranların şişme dereceleri

Grafikte tuz konsantrasyonlarına göre şişme dereceleri yer almaktadır. Bu grafikte membran arasında en az şişme katkısız PLA membranda görülmüştür. Bunun nedeni ise PLA malzemesinin hidrofobik ya da az hidrofilik yapısından kaynaklıdır. Diğer membranlarda ise MIL-140 miktarı arttıkça şişme derecelerinde de artış gözlemlenmiştir. En yüksek şişme derecesi ise %3 MIL-140 katkılı PLA membranda görülmüştür. Bu membranın en yüksek şişme derecesi ise %6 NaCl çözeltisinde %28 olarak hesaplanmıştır. %4 MIL-140 katkılı PLA membranda MOF'lar daha yoğun olduğu için homojen bir dağılım görülmemiştir. Bu da MOF'ların üst üste gelerek boşlukların kapanmasına neden olmuştur. Bunun ile birlikte %4 MIL-140 katkılı PLA membran, %3 MIL-140 katkılı PLA membrana göre daha az şişme görülmüştür. Bunun muhtemel nedenlerinden biri MIL-140A malzemesinin membranın hidrofobitesini azaltmasıdır. Bu malzeme her ne kadar HNT kadar su seven bir malzeme olmasa da membran yapısına eklendiğinde su çekilmesini pürüzlülüğü arttırmıştırdan dolayı arttırmıştır. Ancak aşırı eklenen MIL-140A malzemesi şişme derecelerinin artışını azaltmıştır.

Saf suda membranlarda çok bir değişim olmadığı görülmüştür. Sudaki tuz konsantrasyonu arttıkça şişme derecelerinde artma gözlemlenmiştir. Długołeckı vd. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, MOF katkılı membranın şişme derecelerini belirlemek için

NaCl çözeltisi kullanarak karşılaştırmışlardır. Membranların çözeltilerde tuz oranı arttıkça şişme dereceleri de arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise NaCl çözeltisinde bulunan su molekülleri osmotik basınç nedeni ile membran içine geçişi olmuştur. Böylece membranda daha fazla şişme gerçekleşmiştir (Długołecki vd., 2010). Şekil 41’de HNT katkılı PLA membranların saf su, %2, %4, %6 NaCl çözeltilerindeki şişme dereceleri grafikler halinde verilmiştir.

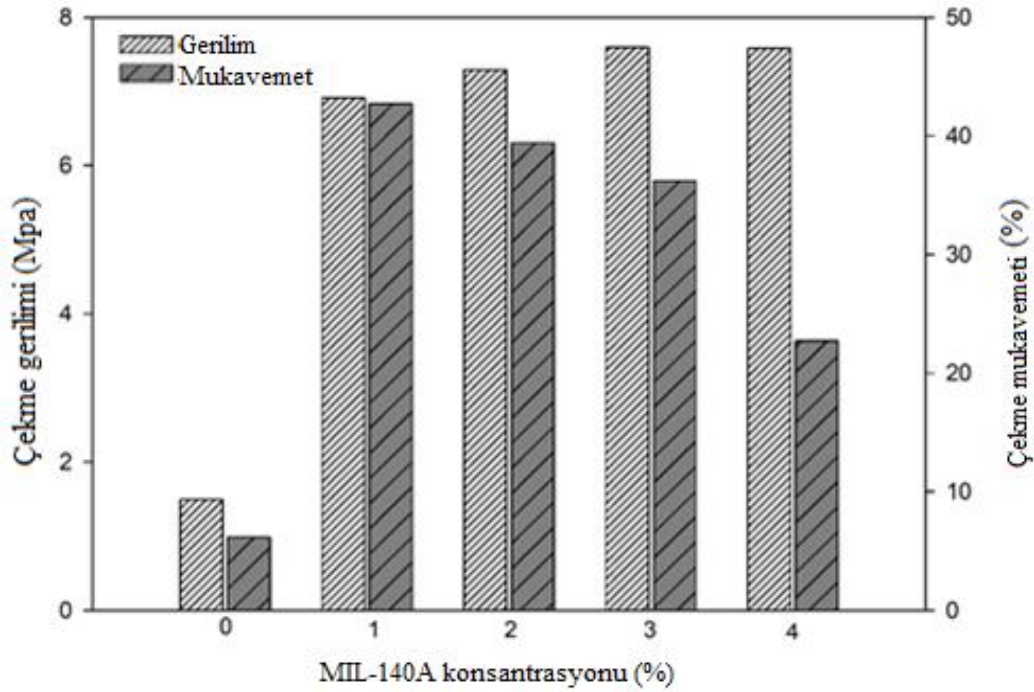


Şekil 41. Katkısız ve HNT katkılı membranların şişme dereceleri

Bu grafikte tuz konsantrasyonlarına göre şişme dereceleri yer almaktadır. Katkısız PLA membran bütün çözeltilerde en az şişme göstermiştir. Bunun nedeni ise PLA malzemesi hidrofobik yapıda olduğu için membran içine suyu çok fazla çekmemiştir. Diğer membranlarda ise HNT oranı arttıkça şişme derecelerinde artış görülmüştür. Membranlar arasında en yüksek şişme derecesi %5 HNT katkılı PLA membranda görülmüştür. Bu membran %6 NaCl çözeltisinde şişme derecesi %57,18 olarak hesaplanmıştır. %6 NaCl konsantrasyonunda membranların daha çok şişmesinin nedeni tıpkı MIL-140A katkılı PLA membranlardaki gibi osmotik basınçtan dolayıdır. HNT katkılı membranlar, MIL-140 katkılı membranlara göre daha fazla şişme görülmüştür. Çünkü MIL-140A malzemesinin aksine HNT malzemesi hidrofildir ve artışı hem membran pürüzlülüğünü hem de hidrofilitisini doğrudan arttırdığı için doğrusal olarak şişmelerde artış görülmüştür.

4.2.4. Membranların mekanik testler sonuçları

Membranların temel karakteristik özellikleri arasında mekanik stabilite ve mekanik mukavemettir (Selim vd., 2019). Membranların davranışını belirlemek için saf ve nanokompozit membranların mekanik testi yapıldı. Şekil 42, çekme-germe testi sonuçlarını göstermektedir.

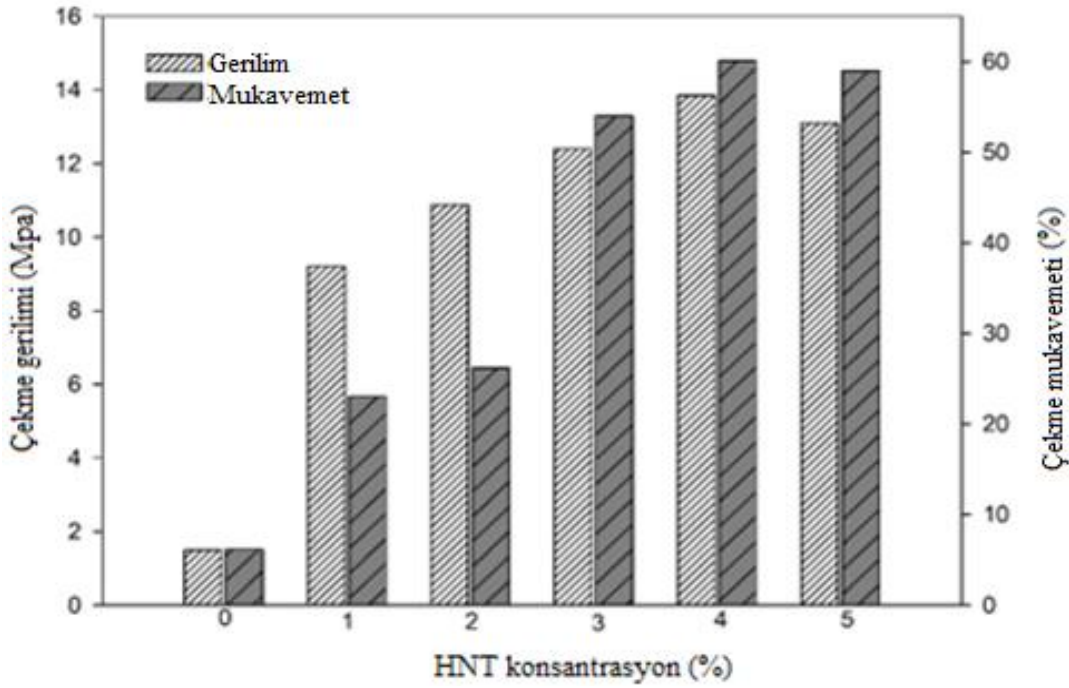


Şekil 42. Katkısız ve MIL 140A katkılı membranların çekme-germe testi

PLA membranının yapısında MIL 140A eklendikçe mekanik mukavemetini önemli ölçüde arttırmıştır. Membrandaki MIL-140A konsantrasyonu %0'dan %1'e yükseltildiğinde, çekme gerilimi 1,49 Mpa'dan 6,91 Mpa'ya yükselmiştir ve çekme mukavemeti yüzdesi 6,15'ten 42,7'ye yükselmiştir. MIL 140A konsantrasyonu kademeli olarak %1'den %3'e yükseldikçe, mekanik mukavemet 6,91 Mpa'dan 7,59 Mpa'ya yükselme görülmektedir.

Membran yapısının sağlamlığı polimer ve inorganik dolgu arasında homojen yük transferine bağlıdır. Buna bağlı olarak membranların mekanik özellikleri iyileştirilmiştir. Membran içerisinde MIL-140A oranı artmasıyla, membran gerilimi yükselmiştir. Membran

içerisindeki MIL-140A içeriği arttıkça membranların mukavemet değerleri azalmıştır. Böylece polimer matrisi ile inorganik nanopartiküller arasındaki ara yüzey etkileşimi, çekme mukavemetini etkileyen önemli bir faktör olarak görülmektedir. Bununla birlikte, membran içinde aşırı miktarda parçacık artışı ile gerilme mukavemetinin azaltılmasına neden olmaktadır (Prihatiningtyas vd., 2021). Şekil 43'te ise HNT katkılı PLA membranlar için yapılan mekanik test sonuçları verilmiştir.



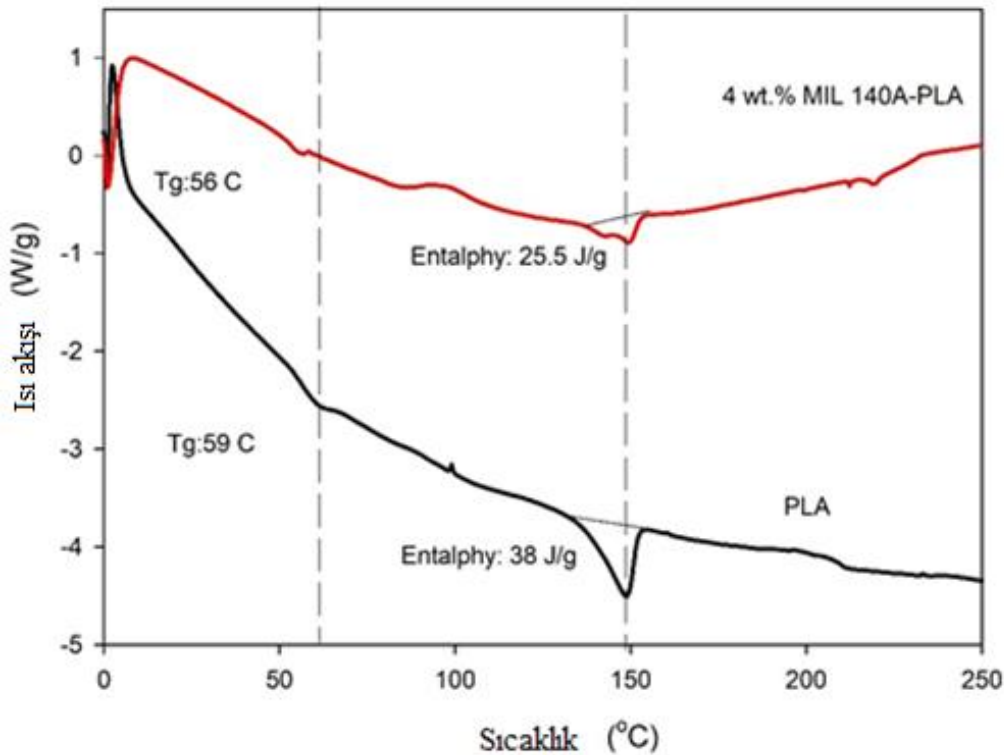
Şekil 43. Katkısız ve HNT katkılı membranların çekme-germe testi

Membrandaki HNT oranı %0'dan %4'e yükseldikçe çekme gerilimi orantılı olarak 1.49 Mpa'dan 14 Mpa'ya kadar yükseldiği görülmüştür. Bu değerler ise membranın içindeki HNT katkısı miktarı arttıkça, membranın dayanıklılığının da arttığı görülmüştür. Mukavemet yüzdelere bakıldığında katkısız PLA membranda %6,15'iken, %4 HNT katkılı membranda %42,7'e kadar yükseldiği görülmüştür. %5 HNT katkılı PLA membranın, %4 HNT katkılı PLA membrana göre çekme geriliminde ve çekme mukavemeti de düşme görülmüştür. Bu verilerden yola çıkarak %4 HNT katkılı membrana kadar olan membranlarda polimer içinde HNT'nin homojen olarak dağıldığı söylenebilmektedir. Buna bağlı olarak bu membranlara eklenen HNT'nin çekme mukavemetinde arttırmakta büyük rol oynamıştır. Polimer matrisin yapısına dahil edilen nanokiller, polimer stabilitesini arttırmanın güçlü ve kolay yolu olmuştur (Golafshan vd., 2017). Fakat aşırı yüklenen HNT

(%5) sürekli kil fazları oluşturarak o bölgede kopmalara ve gerilme-gerinim değerlerinin düşmesine neden olmuştur (Lim vd., 2018).

4.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi sonuçları

Polimer temelli membranların faz geçişlerini belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılmıştır. Şekil 44, katkısız ve MIL 140A katkılı PLA membranlarının DSC eğrileri yer almaktadır. MIL 140A içeren ve içermeyen membranların termal davranışı, DSC analizi kullanılarak incelenmiştir.

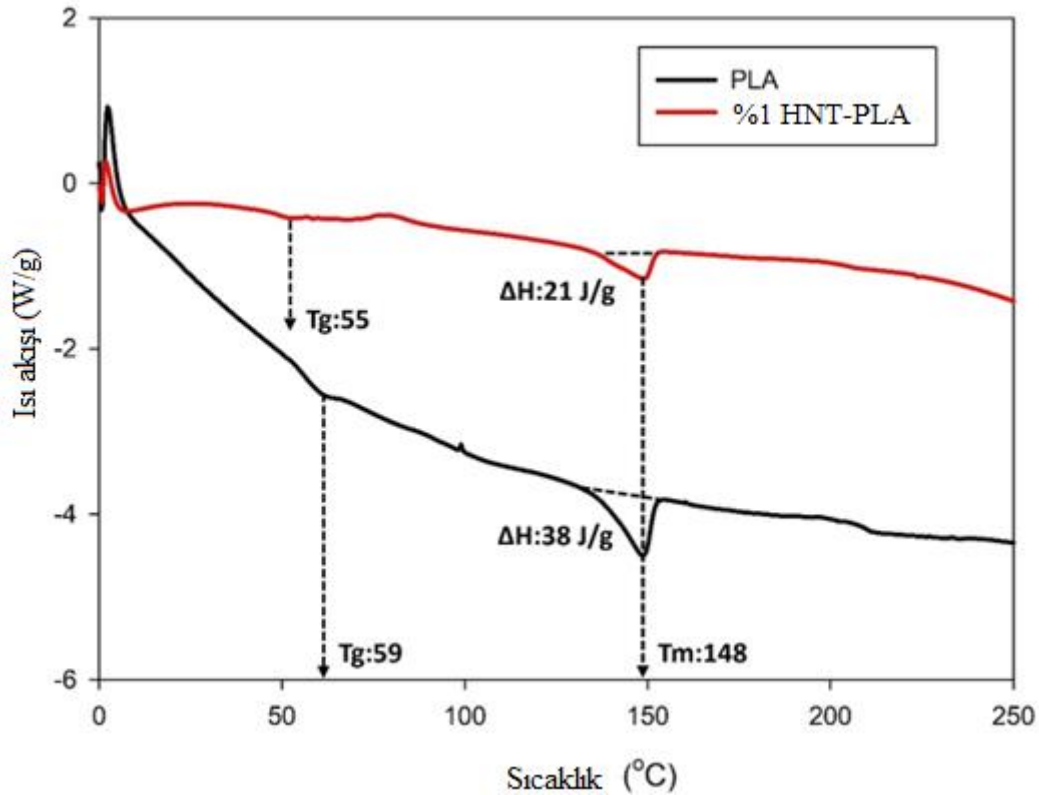


Şekil 44. Katkısız ve MIL 140A katkılı membranların DSC eğrileri

Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların camsı geçiş sıcaklığında, erime sıcaklığında ve erime entalpisinde değişimleri grafikte görülmüştür. Membranların erime noktaları değişmemiştir. Fakat %4 MIL-140A katkılı PLA membranın erime entalpsi katkısız PLA membrana göre azalmıştır. Membran yapısına MIL-140A eklenmesiyle birlikte membranın kristallliği düşmüştür. PLA polimeri yapısına MIL-140A malzemesi dahil edildikçe membranın yapısında değişimler gözlemlenmiştir. %4 MIL-140A katkılı

PLA membranının camsı geçiş sıcaklığı katkısız membrana göre düşük olduğu gözlemlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının azalması, membranın bu sıcaklıklarda akı ve seçicilik değerlerini doğrudan etkilemesi anlamına gelmektedir.

Şekil 45'te ise HNT katkılı PLA membran ile katkısız PLA membranların DSC eğrileri yer almaktadır.



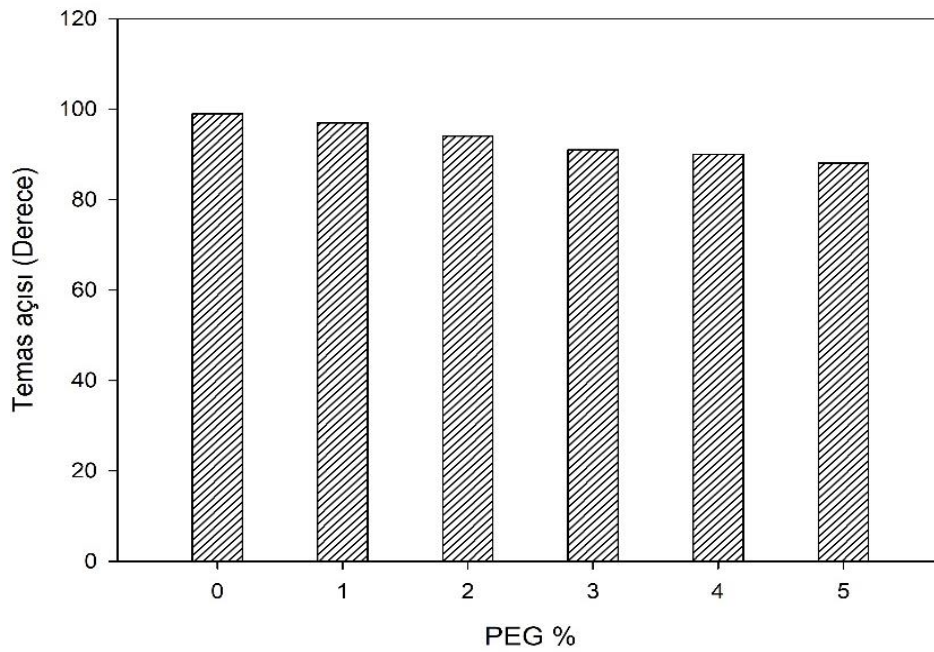
Şekil 45. Katkısız ve HNT katkılı membranların DSC eğrileri

PLA membran matrisinde HNT malzemesi homojen dağılımı sağlamıştır ve HNT, polimerin termal özelliklerinde iyileşme sağlaması çok önemlidir. Buna bağlı olarak membranların camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve erime entalpisindeki değişimleri belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi yapılmıştır. Şekil 45'teki grafikte katkısız PLA membran ile %1 katkılı HNT katkılı PLA verilmiştir. Bu iki membranda erime sıcaklıkları aynı kalmıştır. Fakat HNT katkısı erime entalpisini 38 J/g'dan 21 J/g'e azalmıştır. Tg sıcaklığı ise 59°C'den 55 °C'ye azalmıştır. Sıcaklık arttıkça PLA membranda ısı akışında çok büyük azalmalar görülürken, HNT katkılı membranda ısı akışı

az azalma görülmüştür. Membranın kristal yapısını değiştirmiştir. Bunu bağı olarak performansın değişeceği öngörülmüştür.

4.2.6. Membranların temas açıları

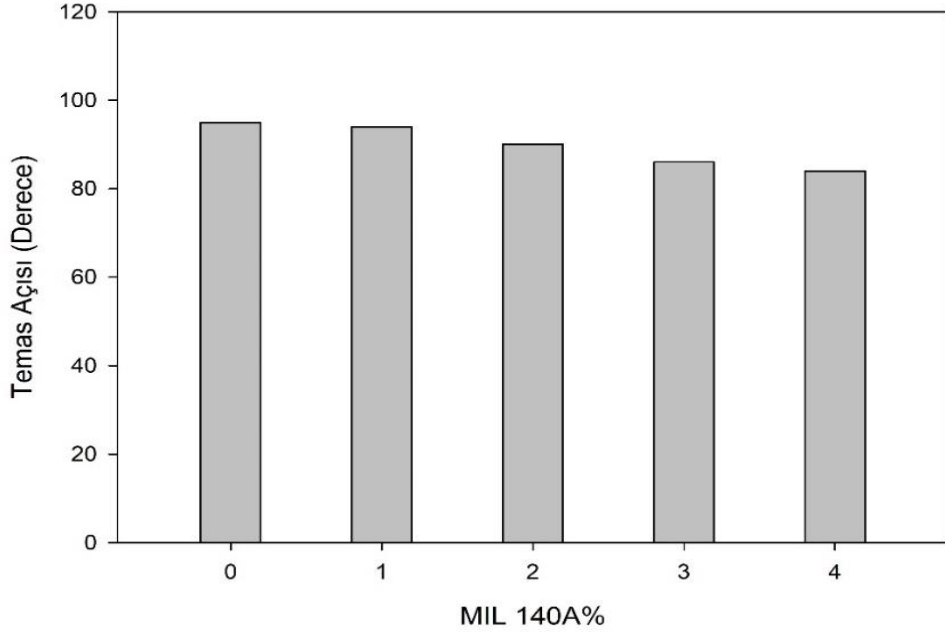
Pervaporatif desalinasyonda kullanılan membranların su ile yaptıkları temas açlarına bakılmıştır. Şekil 46’da katkısız ve PEG katkılı membranlarının temas açıları verilmiştir.



Şekil 46. Katkısız ve PEG katkılı PLA membranların temas açıları

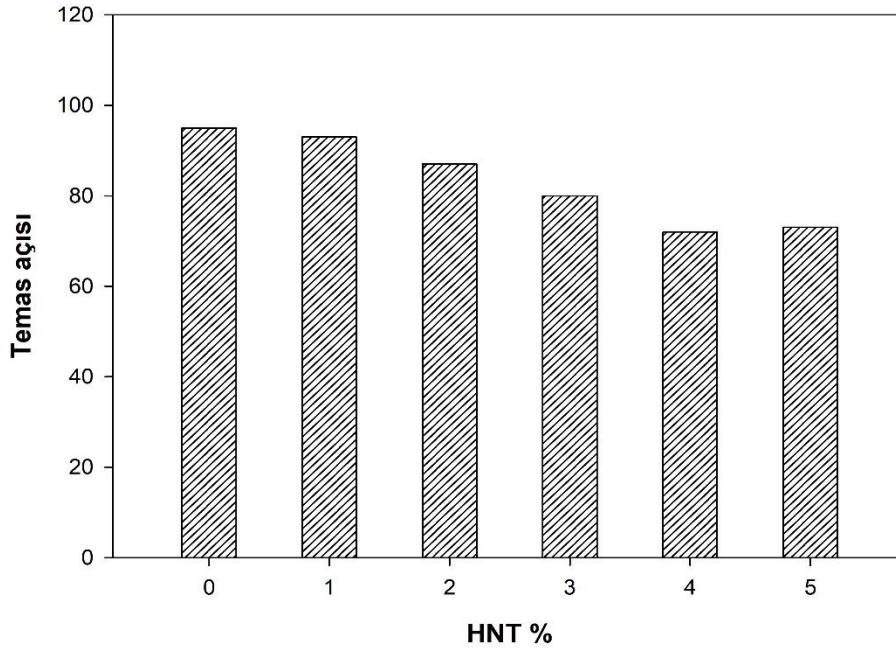
Katkısız PLA membranın temas açısı %99 olarak hesaplanmıştır. PLA malzemesi hidrofobik yapıdadır ve böylece bu membranın su ile yaptığı temas açısı yüksek çıkmıştır. PLA membrana PEG eklenerek asimetric membranlar hazırlanmıştır. PEG katkılı PLA membranlar hazırlanırken, su banyosuna daldırılmıştır ve PEG’ler çözülmüştür. Bu yüzden de PEG’lerin buldukları yerlerde gözenek oluşturmuşlardır. Fakat membranın üst kısmı hava ile temasından dolayı çok çabuk kurduğundan dolayı gözeneksiz yapıda olduğu görülmüştür. Böylece membranların yüzeyleri gözeneksiz, altları ise gözenekli yapı oldukları gözlemlenmiştir. Bu membranlar katkısız PLA membrana göre hidrofobikliği azaltarak temas açısını düşürmüşlerdir. Katkısız membranın temas açısı 99’iken, PEG eklenmesi ile bu oran 88’e kadar gerilemiştir. Bu membranlar arasında %5 PEG katkılı PLA

membran en düşük temas açısını (%88) hesaplanmıştır. Böylece bu membranlarda su ile temas açısı düşerken, su geçirgenliği artmıştır. Şekil 47’de katkısız ve MIL-140 katkılı PLA membranların temas açılarını göstermektedir.



Şekil 47. Katkısız ve MIL 140 katkılı PLA membranların temas açıları

PLA malzemesi hidrofobik bir malzeme olduğu için katkısız membranda temas açısı 99 olarak ölçülmüştür. Membranların yapısına MIL-140A eklendikçe temas açısı derecelerde düşme gözlemlenmiştir. En düşük derece ise %4 MIL-140A katkısında 85’e kadar düştüğü görülmüştür. Böylece hidrofob olan PLA, MIL-140A eklendikçe hidrofilitesi, pürüzlülüğü artmış ve su ile yaptığı temas açısı ise düşmüştür. Desalinasyon performansına olumlu şekilde yansması öngörülmüştür. Şekil 48’de katkısız ve HNT katkılı PLA membranların temas açıları görülmektedir.



Şekil 48. Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların temas açıları

HNT katkılı PLA membranların temas açıları grafikte verilmiştir. Katkısız PLA membranda temas açısı 99 olarak belirlenmiştir. PLA membranın yapısına HNT eklendikçe hidrofilitesi artmıştır. Buna bağlı olarak temas açısında düşme gözlemlenmiştir. En küçük temas açıları ise %4 ve %5 HNT katkılı membranda 72 ile 75 derece aralığında değiştiği görülmüştür. Sonuç olarak PLA membrana HNT eklendikçe hidrofilitesi artmıştır ve buna bağlı olarak temas açısı ise düşmüştür. MIL-140A'nın aksine HNT yüksek hidrofilitede olduğu için temas açıları daha belirgin bir şekilde azalmıştır. Ayrıca SEM analizinde de görüldüğü gibi HNT ile membranın pürüzlülüğü artarken gözenek boyutları genişlemiştir (Jia vd. 2019; Rezaei-DashtArzhandi vd. 2020). Bu nedenle, yüzeye su penetrasyon hızı artmış olabilir.

4.2.7. Membranların antimikrobiyal test sonuçları

Deniz suyu birçok bakteri içermektedir. Bu tez çalışmasından antimikrobiyal test ile membranların biyolojik bozunma potansiyeline bakılmıştır. Katkısız ve MIL-140A katkılı membranın mikrobiyal aktiviteleri belirlenmiştir. Model bakteri olarak E.coli seçilmiştir. Katkısız PLA ve MIL 140A katkılı membranın yüzeyinde hiçbir büyüme

gözlemlenmemiştir. Test filminde 37 koloni sayılmıştır. Bu sonuç ise PLA bazlı membranların gerçek deniz suyu arıtma sürecinde kullanılabilmesi ölçülmüştür.

4.3. Polilaktik asit temelli membranlar kullanılarak ileri teknolojiler ile desalinasyon ve bor giderimi sonuçları

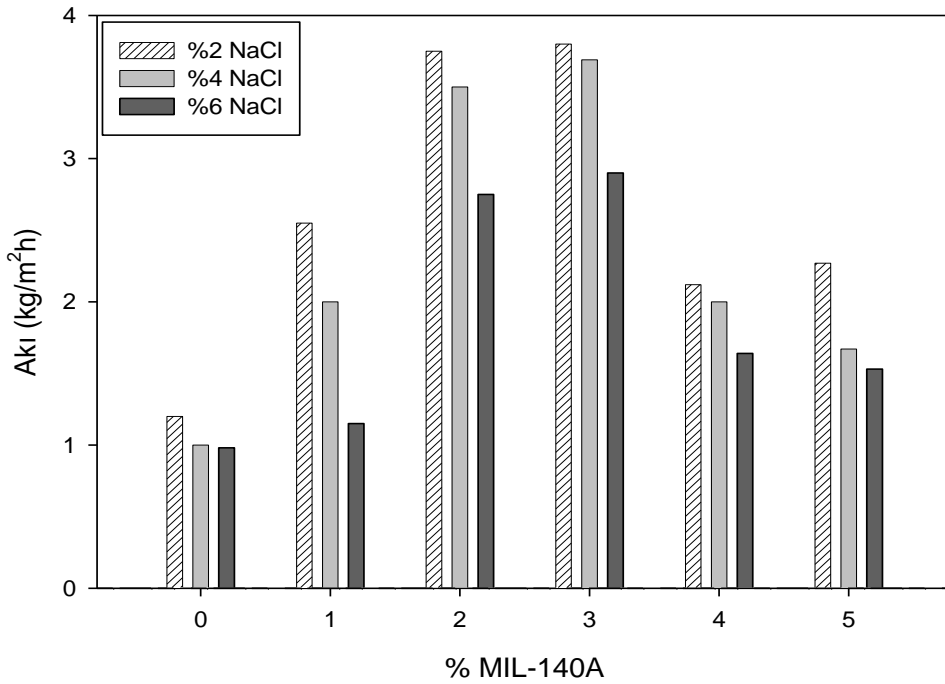
4.3.1. Polilaktik asit temelli membranlar kullanılarak pervaporasyon ile desalinasyon sonuçları

Katkısız, MIL-140A katkılı ve HNT katkılı PLA membranlar hazırlanmıştır ve karakterizasyonları yapılmıştır. Sonrasında hazırlanan membran kullanılarak PV ile desalinasyon yapılmıştır. Böylece membranların hangi koşullarda, desalinasyon performansını nasıl etkilediğine ve hangi membranın daha yüksek sonuç verdiği bakılmıştır.

Bunlar dışında PLA membran yapısına farklı oranlarda PEG eklenmiştir. Bu membranların %3 NaCl çözeltisinde PV performansına etkilerine bakılmıştır. Shen ve arkadaşları (2013) tarafından yapılan bir çalışmada PEG katkılı içi boş fiber PLA membranlar üretmişlerdir. PLA'ya PEG eklendiğinde hidrofilitenin arttığını bulmuşlardır. Ancak PEG katkısı hidrofilitayı artırmasının yanı sıra gözenekli yapıyı da artırdığı gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak bu tez çalışmasında %1-5 PEG katkısı PLA asimetrik membranlar üretilmiştir. SEM sonuçlarından da yola çıkarak PEG katkısı ile membran yapısında boşlukları oluşturduğu ve bu boşluklardan suyun geçebileceği görülmüştür. Bu membranların yapısı altı gözenekli üstü yoğun bir yapı sahiptirler. En yüksek akı ve tuz reddi değerleri %5 PEG katkılı PLA membranda $1,57 \text{ kg/m}^2\text{sa}$ ve %99,98 olarak hesaplanmıştır. Çalışmanın devamında PEG oranları %10'a kadar arttırılmış ancak %5'ten sonra tuz reddi değerlerinde önemli düşüşler olmuştur. Bu nedenle bu tez çalışması kapsamında yalnızca %5 PEG oranına kadar olan etkiye yer verilmiştir. PEG katkısı membranın üst tabakası çok ince gözeneksiz alt tabakası ise gözenekli hale getirdiği için kütle transfer hızı bu sayede arttırılmıştır. Yüzeyinin yoğun yapısından dolayı iyon geçişi engellenmiş, geçen su buharı ise gözenekli yapıdan dolayı hızlanmıştır, dolayısıyla akı değerleri önemli derecede artarken tuz reddi etkilenmemiştir. Bu da genellikle akı ve tuz reddi arasında olan "trade-off" yani biri azalırken diğersinin artması ilişkisini engellemiştir.

MIL-140 katkılı PLA membran kullanılarak pervaporasyon ile desalinasyon sonuçları

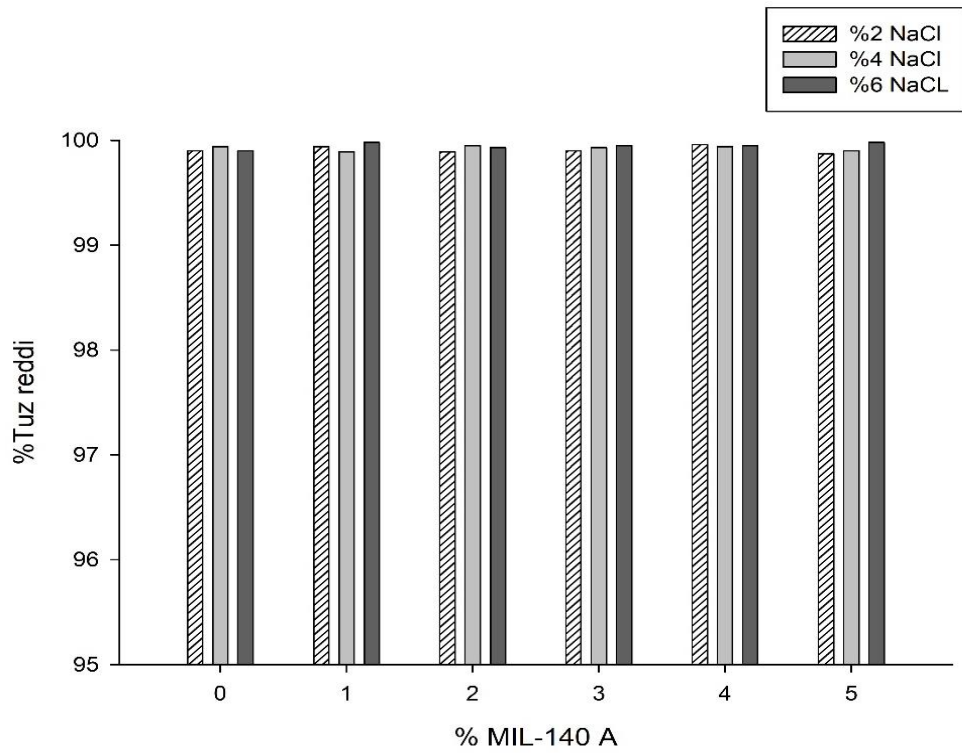
MIL-140A sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Bu malzeme PLA membran yapısına farklı oranlarda dahil edilmiştir. Hazırlanan membranlar ile pervaporatif desalinasyon testleri yapılmıştır. Pervaporasyon ile desalinasyon işlemi 50°C sıcaklıkta, 30 mbar basınçta ve %2, 4, 6 NaCl konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 49’da MIL-140A katkılı PLA membranların farklı NaCl konsantrasyonlarında akıya etkisi verilmiştir.



Şekil 49. Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların NaCl konsantrasyonlarına bağlı akı değişimi

PLA polimeri hidrofobdur ve hazırlanan katkısız PLA membran ile yapılan pervaporatif desalinasyon sonucu %2, %4 ve %6 tuzlu sudaki akı değerleri 0,9-1,4 kg/m²sa arasında değişmiştir. En yüksek akı sonucu ise %3 MIL-140A katkılı PLA membranda %2 NaCl çözeltisinde 3,8 kg/m²sa olarak hesaplanmıştır. MIL-140, kullanım amacına göre modifiye edilebilen, boyut ve dağılımı ayarlanabilen gözenekli inorganik yapılardadır. MIL-140 yapısında üçgen şeklinde kafes boşlukları vardır (Liang vd., 2015). Buna bağlı olarak MIL-140’ın PLA membran yapısında homojen dağılım sağlanarak su akışını arttırmıştır. Fakat MIL-140A oranı %3’ten fazla olan membranlarda akı değerlerinin düştüğü

görülmüştür. Bunun nedeni MOF'ların (MIL-140'ların) üstü üstte gelmesi nedeniyle birbirlerinin kafes boşluklarını kapatmalarındır ve dolayısı ile sıvı geçişi azalmıştır (Sui vd., 2019). MIL-140'ın kafes boyutları, suda çözülmüş hiçbir iyonun süzuntu kısmına geçmemesi için büyük önem arz etmektedir. MIL-140A'nın ve MIL-140B'nin kafes boyutları 0,32 nm'dir (Sui vd., 2019; Yahaya vd., 2020). Su molekülünün boyutu 0,28 nm, çözülmüş tuzların molekül boyutları >0,5 nm'dir. Böylece su molekülleri membrandan geçerken tuz molekülleri besleme kısmında kalmıştır. MIL-140A katkılı PLA membranların NaCl konsantrasyonlarına bağlı tuz reddi değişimi grafiği Şekil 50'de verilmiştir.



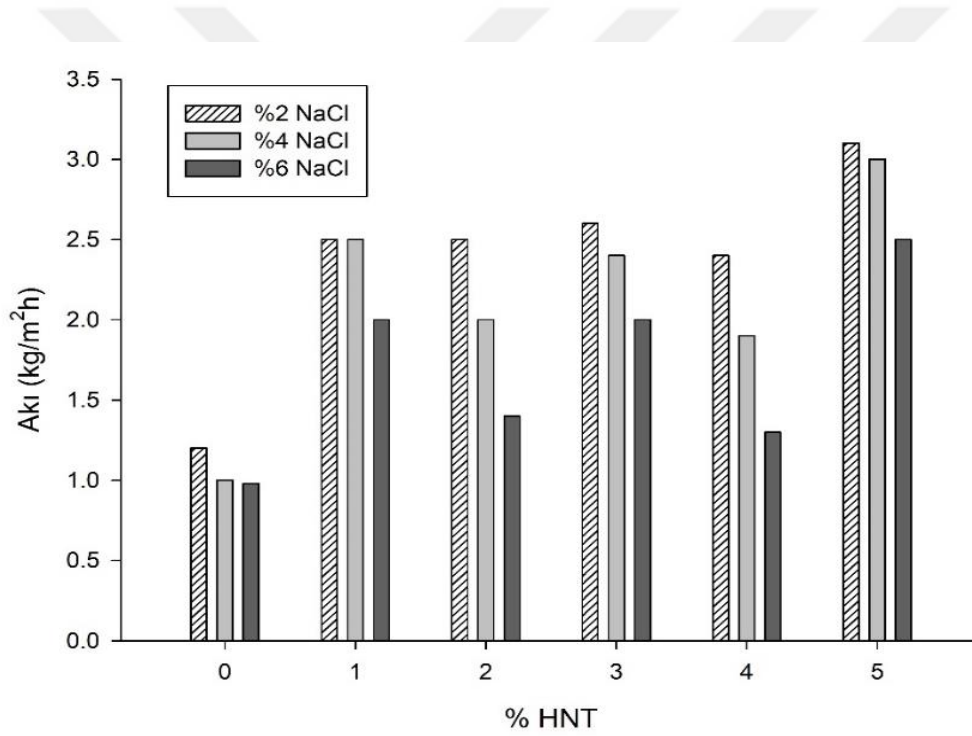
Şekil 50. Katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranların NaCl konsantrasyonlarına bağlı tuz reddi değişimi

PLA temelli membranların içindeki MIL-140A oranı artsa tuz reddi sonuçlarını etkilemediği ve bütün sonuçların %99,87 üzerinde değerler olduğu görülmüştür. Ayrıca bütün tuz reddi değerleri birbirine yakın sonuçlar vermiştir. En yüksek tuz reddi sonucu %1 ve %5 MIL-140A katkılı PLA membranlarda %6 NaCl konsantrasyonda ve 50°C sıcaklıkta %99,98 olarak hesaplanmıştır. Bir literatür çalışmasında MIL-140 malzeme sentezi yapıp membran yapılarına dahil edilmiştir ve ileri ozmos yönteminde kullanılmıştır (Yahaya vd., 2020). Bu çalışmada MIL-140 su içinde kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür ve kafes

yapısı sayesinde desalinasyonda kullanılabilirliği ön görülmüştür. Buna bağlı olarak membranlarda MOF katkıları tuz reddini arttırdığı görülmüştür (Yahaya vd., 2020; Sorribas vd., 2013).

HNT katkılı PLA membran kullanılarak pervaporasyon ile desalinasyon sonuçları

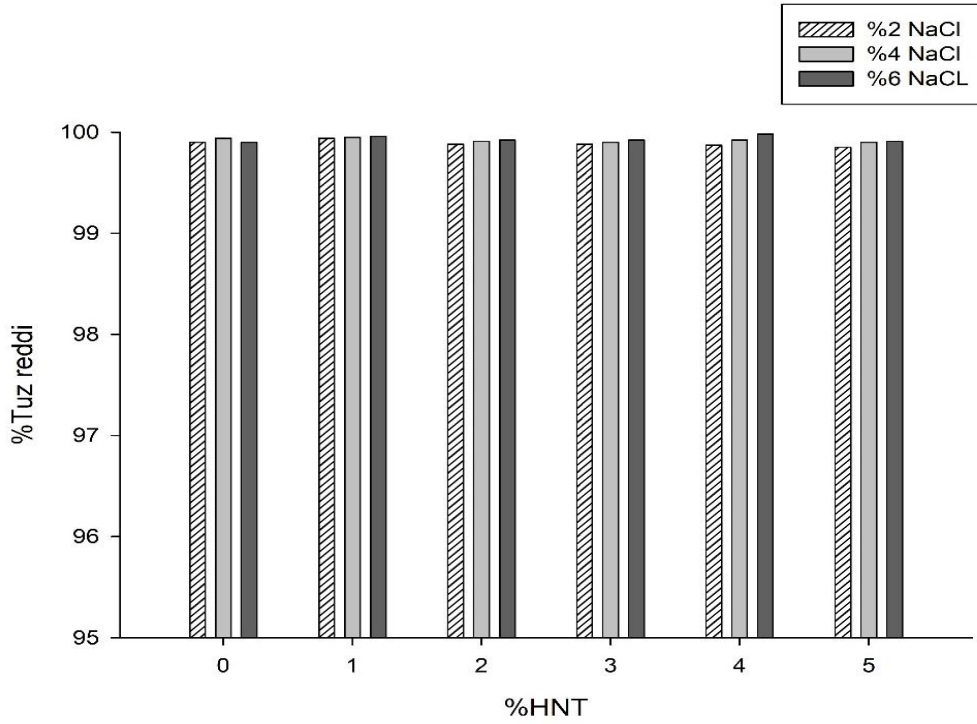
Farklı konsantrasyonlarda HNT katkılı PLA membranlar hazırlanmıştır ve bu membranlar MIL-140A katkılı PLA membranda kullanılan koşullarda deneyler yapılmıştır. Bu membranların NaCl konsantrasyonlarına göre akı değişimi Şekil 51’de verilmiştir.



Şekil 51. Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların NaCl konsantrasyonlarına bağlı akı değişimi

En yüksek akı değerleri %5 HNT katkılı PLA membranda %2 NaCl çözeltisinde 3,1 kg/m²sa olarak hesaplanmıştır. Her bir membranda en yüksek akı değerleri %2 NaCl çözeltisinde görülmüştür. HNT, PLA membran içinde homojen bir dağılım sergilemiştir ve PLA'nın kırılgenliğini azaltmıştır (Saadat vd., 2020; Cheng vd., 2020). HNT'lerin parçacıkları arasındaki çekim kuvveti, karbon nanotüplere göre düşük olduğu için, polimerik malzemeler içinde kolayca homojen olarak dağıtılmıştır (Li vd., 2019). Böylece membranlar

içinde HNT'nin tübüler yapısı sayesinde su geçişi sağlanmıştır ve HNT oranı arttıkça akımında arttığı görülmüştür. Akımın artmasında nedeni, PLA polimeri hidrofobken HNT eklendikçe membranın hem yüzey hidrofilitesi hemde yapısal hidrofilitesi artmısından kaynaklı olmuştur (Asempour vd., 2018; Alghamdi vd., 2020). HNT'nin tübüler yapısında dış yüzeyde bulunan negatif yüklü SiO₂, iç yüzeyinde ise pozitif yüklü Al(OH)₃ bulunmaktadır (Joo vd., 2012). Buna bağlı olarak HNT katkılı membranlarda su geçişi iç yüzeyden gerçekleştiği için akı artmıştır (Choi vd., 2022). HNT katkılı PLA membranların desalinasyon sonucu farklı NaCl konsantrasyonlarda tuz reddi sonuçları Şekil 52'de grafik şeklinde verilmiştir.



Şekil 52. Katkısız ve HNT katkılı PLA membranların NaCl konsantrasyonlarına bağlı tuz reddi değişimi

Grafikte tüm tuz reddi sonuçlarının %99,85 ve üzeri değerler olduğu görülmüştür. En yüksek tuz reddi, %4 HNT katkılı PLA membranda, 50°C sıcaklıkta ve %6 NaCl çözeltisinde %99,98 olarak hesaplanmıştır. Literatürde ise HNT-PLA membran üretilmiştir ve ters osmoz yöntemi kullanılmıştır (Soo vd. 2019). Bu çalışmada HNT'nin su akışını önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak PLA membran yapısına dahil edilen HNT'nin polimer ile uyum içinde olduğu ve akıyı ve tuz reddini olumlu yönde

etkilediği görülmüştür. Bu membranlar HNT'nin yapısı sayesinde tuzu besleme kısmında tutarak saf suyun geçişi sağlanmıştır (Ormancı-Acar vd., 2018). Böylelikle membran içinde HNT oranı artsa da tuz reddi değişmemiştir. Tuz reddinin yüksek ve benzer sonuçlar vermesinin nedeni ise PLA membranın yapısına katılan HNT malzemesi, membranın yapısını bozulmadan korunmuş olması olduğu ön görülmüştür (Asempour vd., 2018).

Yapılan pervaporatif desalinasyon sonucu en yüksek akı ve tuz reddi sonuçları hesaplanan membranlar %5 HNT katkılı PLA membran ve %3 MIL-140A katkılı PLA membrandır. Bu membranlar akı değerlerinin artması amacıyla daha ince (30 µm) hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlar ile 50°C sıcaklıkta, 30 mbar basınçta ve %2 NaCl konsantrasyonda pervaporatif desalinasyon yapılmıştır. %5 HNT katkılı PLA membranda, akı değeri 9,6 kg/m²sa, tuz reddi ise %99,88 olarak hesaplanmıştır. %3 MIL-140 katkılı PLA membranda, akı değeri 8,7 kg/m²sa, tuz reddi %99,83 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak membranın kalınlığının akıyı etkilenmektedir.

4.3.2. Deneysel optimizasyon ile pervaporatif desalinasyon sonuçları

Kütlece farklı oranlarda hazırlanan HNT katkılı ve MIL-140A katkılı PLA membran ile aynı koşullarda (30 mbar basınçta, 50°C sıcaklıkta ve %2, 4, 6 NaCl konsantrasyonlarında) pervaporatif desalinasyon yapılmıştır. Sonuç olarak en yüksek desalinasyon performansını veren membranlar (%5 HNT katkılı PLA membran ve %3 MIL-140A katkılı PLA membran) seçilmiştir. Literatürde desalinasyon performansı üzerinde etkili değişkenlerin sıcaklık, vakum basıncı ve tuz konsantrasyonu olduğu bildirilmiştir (Nigiz, 2018; Drobek vd., 2012; Qin vd., 2021; Vatanpour vd., 2012; Meng vd. 2021). Bu değişkenlerin her birinin pervaporatif desalinasyon üzerindeki etkisi, diğer değişkenler sabit tutularak belirlenmiştir. Amaç deney sayısını azaltmak, değişkenlerin farklı koşullardaki etkilerini belirlemek ve deney süresini kısaltmak için optimizasyon tekniklerini kullanmak oldukça faydalı olmuştur. Böylece desalinasyon dışındaki diğer pervaporasyon çalışmaları için literatürde optimizasyon araçları kullanılmıştır.

Optimizasyon çalışması için Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology (RSM)) ile Merkez Kompozit Tasarımı (Central Composite Design (CCD)) kullanılmıştır ve buna bağlı olarak bir model oluşturulmuştur. Bu tez çalışmasında, ağırlıkça %3 MIL

140A katkıli membran ve %5 HNT katkıli membran kullanılarak pervaporatif desalinasyon optimize etmek için RSM uygulanmıştır. Her bir membran için program tarafından bir model ve bir denklem oluşturulmuştur. Yüksek doğrulukla elde edilen bu model ve denklem sayesinde, deney yapılmayan koşullarda membranın pervaporasyon performansını tahmin etmek mümkün olmuştur.

%3 MIL-140 katkıli PLA membran ile pervaporatif desalinasyon optimizasyon sonuçları

MIL-140A sentezi başarılı bir şekilde yapılmıştır ve bu malzeme ile PLA temelli membranlar üretilmiştir. MIL-140A malzemesi ve membranlar karakterize edilmiştir ve desalinasyon ile test edilmiştir. En yüksek desalinasyon performansının ağırlıkça %3 MIL 140A katkıli kompozit membranda elde edilmiştir. Bu membran ile deneysel koşullar değiştirilerek optimizasyon işlemi yapılmıştır. Optimizasyondaki faktörleri NaCl konsantrasyonu (A), sıcaklık (B) ve vakum basıncıdır (C). Yanıtlar akı ve tuz reddidir. Ancak tüm tuz reddi değerleri %99,7'nin üzerinde elde edilmiştir. Bu nedenle, desalinasyon performansı akışın bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Değişkenlerin değerleri, deneylerin sırası (çalışma sayısı) ve yanıtlar (akı) Tablo 13'te verilmiştir.

Tablo 13

%3 MIL-140A katkıli PLA membran ile deneysel koşullar ve akı sonuçları

| | Faktör 1 | Faktör 2 | Faktör 3 | Yanıt |
|-----------------|----------------------------|------------------|-------------------------|----------------------------|
| Deney no | A: NaCl konsantrasyonu (%) | B: Sıcaklık (°C) | C: Vakum basıncı (mbar) | Akı (kg/m ² sa) |
| 1 | 4 | 50 | 30 | 2,6 |
| 2 | 2 | 50 | 20 | 4,3 |
| 3 | 2 | 60 | 30 | 2,5 |
| 4 | 4 | 50 | 20 | 3,7 |
| 5 | 6 | 50 | 20 | 2,7 |
| 6 | 2 | 60 | 10 | 5,4 |
| 7 | 2 | 40 | 10 | 4,0 |
| 8 | 4 | 60 | 20 | 4,3 |
| 9 | 2 | 40 | 30 | 1,7 |
| 10 | 6 | 60 | 30 | 1,7 |
| 11 | 4 | 50 | 20 | 3,97 |
| 12 | 6 | 40 | 10 | 1,9 |
| 13 | 4 | 50 | 10 | 4,15 |

Tablo 13'ün devamı

| | Faktör 1 | Faktör 2 | Faktör 3 | Yanıt |
|-----------------|----------------------------|------------------|-------------------------|----------------------------|
| Deney no | A: NaCl konsantrasyonu (%) | B: Sıcaklık (°C) | C: Vakum basıncı (mbar) | Akı (kg/m ² sa) |
| 14 | 6 | 60 | 10 | 2,93 |
| 15 | 6 | 40 | 30 | 1,32 |
| 16 | 4 | 40 | 20 | 3,05 |
| 17 | 4 | 50 | 20 | 3,88 |

Bu tabloda, en yüksek akı değeri, düşük vakum basıncında (yüksek basınç gradyanı, 10 mbar), yüksek sıcaklıkta (60°C) ve düşük tuz konsantrasyonunda (%2 NaCl) elde edilmiştir. Literatürdeki parametrik çalışmalar sonucu doğrulanmıştır (Qian vd. 2018, Meng vd. 2021). Tablo 14, deneysel verilere göre uygun modeli göstermektedir. En uygun model, kabul edilebilir p değerleri ve model olarak önerilmektedir. Yani akının artması veya azalması, faktörlerin 1. ve 2. sıradaki artış-azalışları ve birbirleriyle etkileşimleri ile orantılıdır.

Tablo 14

%3 MIL-140A katkılı PLA membran ile desalinasyon modeli uyumu özeti

| Varyasyon Kaynağı | Ardışık p-değeri | Uyum eksikliği p-değeri | Ayarlanmış R² | Tahmin edilen R² | |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------|
| Doğrusal | 0,0007 | 0,0346 | 0,6528 | 0,4389 | |
| 2FI | 0,3131 | 0,0353 | 0,6787 | -0,4881 | |
| Karesel | <0,0001 | 0,6006 | 0,9866 | 0,9660 | Önerilen |
| Kübik | 0,4601 | 0,5495 | 0,9880 | 0,2709 | |

Tablo 15, modellemenin uyum istatistiklerini göstermektedir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen modelin R² değerleri tabloda gösterilmiştir. Bu tabloda modelin R² değeri %99,41 olarak hesaplanmıştır. Bu değer 1'e yakın bir değerdir ve modelin deneysel verileri doğruladığını yani model ve deneysel verilerin uyum içinde olduğu görülmüştür. Başka bir deyişle, verilerin %99,41'i modeli desteklerken, verilerin sadece %0,59'unun model dışı olduğu bulunmuştur.

Tablo 15

%3 MIL-140A katkılı PLA membranın modelleme sonucu uyum istatistikleri

| | | | |
|----------------------|--------|---------------------------------------|---------|
| Standat sapma | 0,1326 | R² | 0,9941 |
| Ortalama | 3,18 | Ayarlanmış R² | 0,9866 |
| C.V. % | 4,17 | Tahmin edilen R² | 0,9660 |
| | | Modelin yeterlilik hassasiyeti | 40,8580 |

Ayrıca, Ayarlanmış R² (%98,66) ve Tahmin edilen R² (%96,6) değerleri arasındaki fark % 20'den azdır. Sonuç olarak pervaporatif desalinasyon performansına etkileyen faktörlerle (NaCl konsantrasyonu, sıcaklık, aşağı akış basıncı) istatistiksel olarak modellenebileceğini göstermektedir. Modelin deneysel verilerle uyumluluğunu gösteren bir diğer veri ise % C.V. değeridir. Bu değer, 4,17 olarak hesaplanmıştır ve bu da modelin deneysel verilere uygunluğunu göstermiştir. Model doğruluğunu gösteren 4'ten büyük olan Modelin yeterli hassasiyet değeri model doğruluğunu göstermektedir. Modelin yeterlilik hassasiyet değeri ise 40 olarak elde edilmiştir. Bu, modelin test edilmemiş faktörlerdeki akı değerlerini tahmin etmek için uygun bir şekilde kullanılabilmesi anlamına gelmiştir. Tablo 16'da modelin ANOVA analizini göstermektedir.

Tablo 16

%3 MIL-140A katkılı PLA membran için yapılan modellemenin ANOVA analiz sonuçları

| Kaynak | Kareler toplamı | Df | Karelerin ortalaması | F-değeri | p-değeri | |
|-----------------------|------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------|-----------------|----------|
| Model | 20,90 | 9 | 2,32 | 132,15 | < 0,0001 | anlamlı |
| A-NaCl | 5,40 | 1 | 5,40 | 307,43 | < 0,0001 | |
| B-Sıcaklık | 2,36 | 1 | 2,36 | 134,41 | < 0,0001 | |
| C-Basınç | 7,33 | 1 | 7,33 | 416,98 | < 0,0001 | |
| AB | 0,0780 | 1 | 0,0780 | 4,44 | 0,0731 | |
| AC | 1,44 | 1 | 1,44 | 81,75 | < 0,0001 | |
| BC | 0,1953 | 1 | 0,1953 | 11,11 | 0,0125 | |
| A² | 0,4649 | 1 | 0,4649 | 26,46 | 0,0013 | |
| B² | 0,1563 | 1 | 0,1563 | 8,90 | 0,0204 | |
| C² | 0,7858 | 1 | 0,7858 | 44,72 | 0,0003 | |
| Kalan | 0,1230 | 7 | 0,0176 | | | |
| Uyum eksikliği | 0,0852 | 5 | 0,0170 | 0,9016 | 0,6006 | anlamsız |
| Toplam hata | 0,0378 | 2 | 0,0189 | | | |
| Toplam | 21,02 | 16 | | | | |

Bu analizde akı değerini NaCl konsantrasyonuna, sıcaklığa ve vakum basıncına bağlıdır. Modelin F değeri 132,15 olarak hesaplanmıştır ve bu değer modelin anlamlı olduğunu göstermiştir. Akı için en etkili faktörün, deneysel sonuçtan gözlemlendiği gibi, en yüksek F değeri 416,98 olan vakum basıncı olduğu görülmüştür. NaCl konsantrasyonu ve sıcaklığında akı üzerinde etkileri vardır, fakat en çok etkileyen vakum basıncı olduğu görülmüştür. 0,0500'den küçük P değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermiştir. Modelimizde A, B, C, AC, BC, A², B², C² önemli model terimleridir.

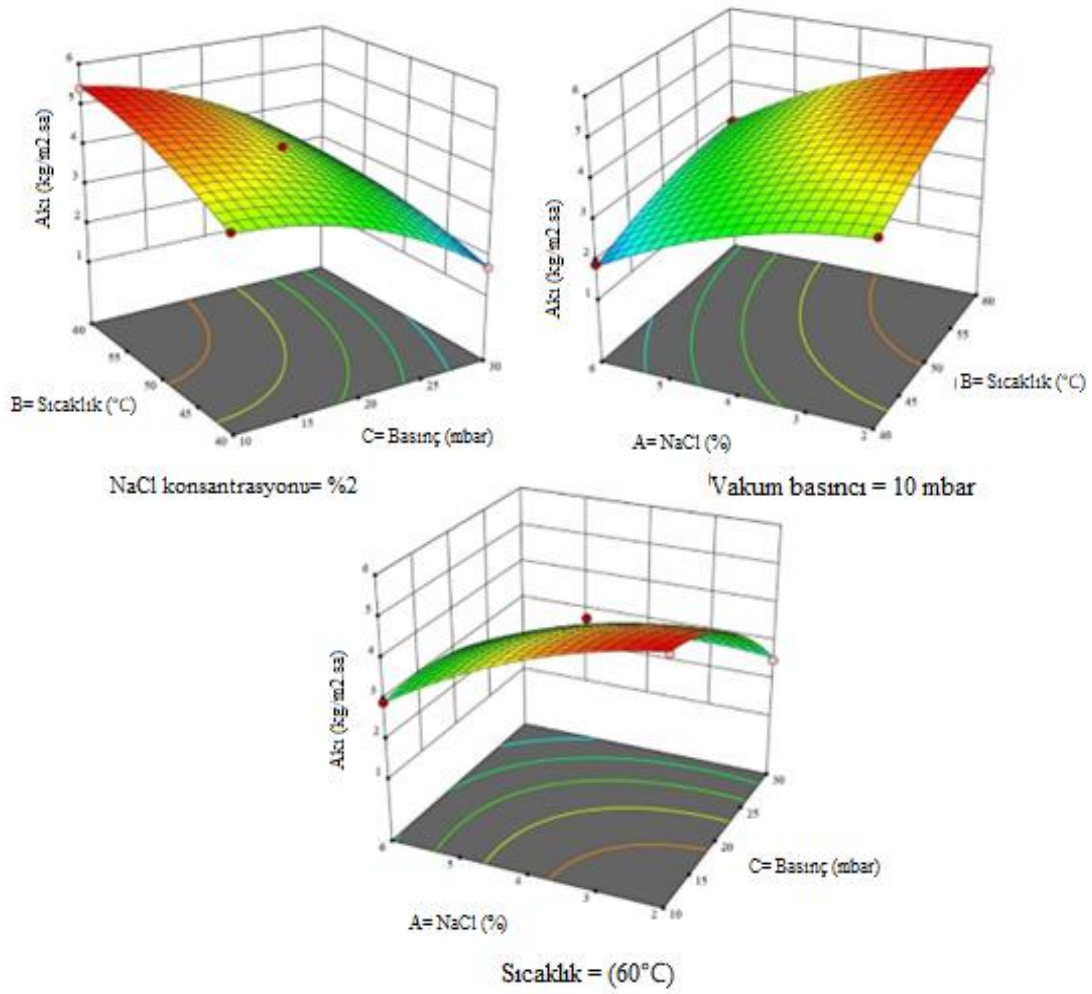
İstatistiksel modellemeye göre, akı değerinin girdi değişkenlerine katsayılarla bağımlılığı Denklem (4.1)'de görülmektedir.

$$Akı = 3.89 - 0.74A + 0.49B - 0.86C + 0.42AC - 0.16BC - 0.42A^2 - 0.24B^2 - 0.54C^2 \quad (4.1)$$

Bu ikinci dereceden ampirik modele göre, akıdaki artış A (NaCl konsantrasyonu) değerindeki azalmaya bağlıdır. Deneylerde NaCl konsantrasyonu %6'dan %2'ye düştüğünde akıda önemli artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu artış, buhar basıncının azalmasına bağlı olarak itici gücün azalmasıyla doğrudan ilişkilendirilmektedir. Tuz konsantrasyonu arttığında suyun aktivitesi azalmıştır (Wang vd., 2012). Fick yasasına göre, suyun mol fraksiyonundaki azalma akıyı azaltmıştır.

Denkleme göre, vakum basıncındaki (C) azalma, membrandaartan itici kuvvet nedeniyle akı artışını doğrudan etkilenmiştir. Bu sonuçlar deneyler ile de desteklenmiştir.

Akıda artışa neden olan tek pozitif değişken ise sıcaklıktır (B). Artan sıcaklıkla, buhar basıncı ve itici güç artmaktadır. Suyun aktivitesi ve suyun membrandan difüzyonu sıcaklık arttıkça olumlu yönde etkilenmiştir ve buna bağlı olarak akı da artmıştır. Faktörler (NaCl konsantrasyonu, sıcaklık, vakum basıncı) ve yanıt (akı) arasındaki ilişkileride Şekil 53'te yer almaktadır.



Şekil 53. %3 MIL-140A katkılı PLA membran için yapılan modelleme verilerine göre 3d grafikleri

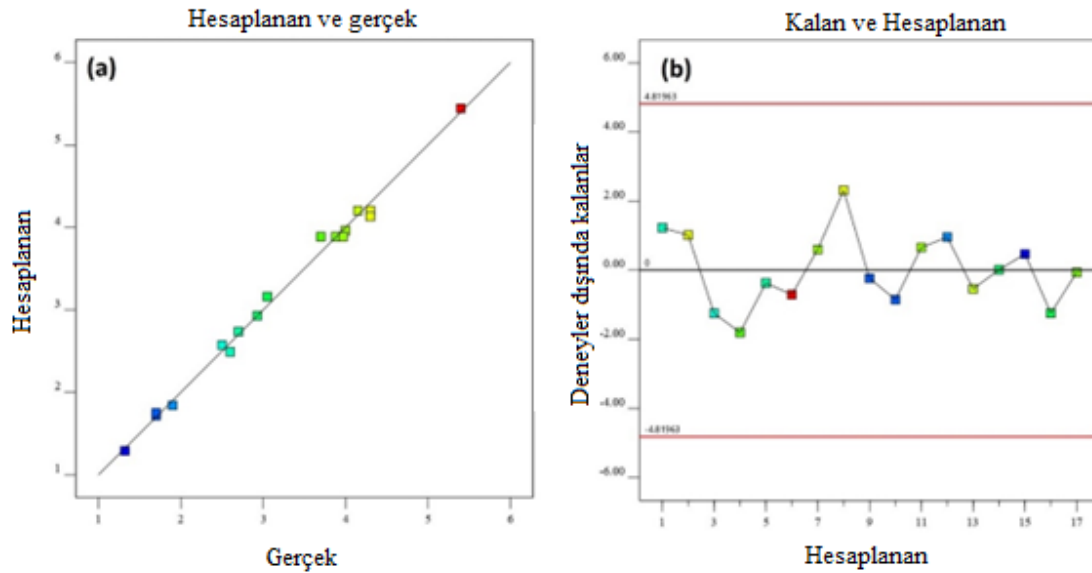
Tablo 17, gerçek (deneysel) değerleri göstermektedir ve birkaç nokta dışında model değerleri iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Şekil 54a, tahmin edilen-gerçek değer grafiklerini göstermektedir. Gerçek (deneysel) değerler ve tahmin edilen (modelleme) değerler birbiriyle uyumludur ve ilişki neredeyse doğrusaldır. Modelin doğrulanması için yapılan deneyler sonucu akı değerleri ve deney koşullarına göre model denkleminde hesaplanan akı değerlerini karşılaştırılmıştır. Şekil 54b, mutlak değerde ikiden büyük aykırı nokta olmadığını göstermektedir.

Tablo 17

%3 MIL-140A katkılı PLA membran ile yapılan deneysel çalışma sonucu akı verilerinin ve model denkleminde elde edilen verilerinin karşılaştırılması

| Deney no | Deneysel değer | Hesaplama n değeri | Kalan | Eğilim | Dahilen kalan | Haricen kalan | Cook's Distance | F-değerinin DFFIT'e etkisi | Standart sapma |
|----------|----------------|--------------------|---------|--------|---------------|---------------|-----------------|-----------------------------|----------------|
| 1 | 2,60 | 2,49 | 0,1095 | 0,515 | 1,187 | 1,230 | 0,150 | 1,268 | 14 |
| 2 | 4,30 | 4,21 | 0,0935 | 0,515 | 1,014 | 1,016 | 0,109 | 1,048 | 9 |
| 3 | 2,50 | 2,57 | -0,0721 | 0,795 | -1,201 | -1,248 | 0,558 | -2,455⁽¹⁾ | 7 |
| 4 | 3,70 | 3,89 | -0,1880 | 0,183 | -1,569 | -1,805 | 0,055 | -0,854 | 16 |
| 5 | 2,70 | 2,74 | -0,0365 | 0,515 | -0,395 | -0,370 | 0,017 | -0,382 | 10 |
| 6 | 5,40 | 5,44 | -0,0441 | 0,795 | -0,735 | -0,708 | 0,209 | -1,393 | 3 |
| 7 | 4,00 | 3,96 | 0,0379 | 0,795 | 0,631 | 0,601 | 0,154 | 1,183 | 1 |
| 8 | 4,30 | 4,13 | 0,1675 | 0,515 | 1,816 | 2,311 | 0,351 | 2,384⁽¹⁾ | 12 |
| 9 | 1,70 | 1,72 | -0,0151 | 0,795 | -0,252 | -0,234 | 0,025 | -0,461 | 5 |
| 10 | 1,70 | 1,75 | -0,0521 | 0,795 | -0,868 | -0,851 | 0,292 | -1,674 | 8 |
| 11 | 3,97 | 3,89 | 0,0820 | 0,183 | 0,684 | 0,656 | 0,010 | 0,310 | 17 |
| 12 | 1,90 | 1,84 | 0,0579 | 0,795 | 0,964 | 0,958 | 0,359 | 1,885 | 2 |
| 13 | 4,15 | 4,20 | -0,0525 | 0,515 | -0,569 | -0,539 | 0,034 | -0,556 | 13 |
| 14 | 2,93 | 2,93 | 0,0009 | 0,795 | 0,014 | 0,013 | 0,000 | 0,026 | 4 |
| 15 | 1,32 | 1,29 | 0,0299 | 0,795 | 0,497 | 0,469 | 0,096 | 0,922 | 6 |
| 16 | 3,05 | 3,16 | -0,1105 | 0,515 | -1,197 | -1,243 | 0,153 | -1,282 | 11 |
| 17 | 3,88 | 3,89 | -0,0080 | 0,183 | -0,067 | -0,062 | 0,000 | -0,029 | 15 |

⁽¹⁾ Sınır değerini aşmaktadır.



Şekil 54. %3 MIL-140A katkılı PLA membran ile pervaporasyon deneysel çalışma ve modellemenin uyumu

%5 HNT katkılı PLA membran ile pervaporatif desalinasyon optimizasyon sonuçları

Bu tez çalışmada belirlenen değişkenler (NaCl konsantrasyonu, sıcaklık ve vakum basıncı) ile %5 HNT katkılı membran kullanılarak pervaporatif distilasyon prosesinde kullanılmıştır. Akı değeri ise çıktı yanıtı olarak belirlenmiştir. Buna bağlı olarak program yardımıyla ikinci dereceden bir model oluşturulmuştur. Oluşturulan modele göre hazırlanan membran ile farklı koşullarda deneyler yapılmıştır. Tablo 18’de optimizasyon sonucu oluşturulan modelleme göre akı sonuçları yer almaktadır. Tablo 19’da modelleme sonucu yapılan deneyler akı sonuçları ve oluşturulan denklem ile hesaplanan akı sonuçlarının uyum istatistikleri yer almaktadır. Tablo 20’de varyans analizi (ANOVA) sonuçları yer almaktadır.

Tablo 18’de program tarafından önerilen deneysel koşullar ve elde edilen akı değerleri ($\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$) verilmiştir. Faktör 1’de NaCl konsantrasyonu (A) kütlece %2, 4, 6 olarak belirlenmiştir. Faktör 2’de sıcaklık (B) değerleri 40, 50, 60°C olarak belirlenmiştir. Faktör 3’te ise vakum basıncı (C) 10, 20, 30 mbar olarak belirlenmiştir. Deney No’lara değerlerine göre farklı koşullarda akı değerleri hesaplanmıştır. Böylece akı değerleri, seçilen koşulların farklı kombinasyonlarına göre değişiklik göstermiştir. Fakat tuz reddi değerleri %99,8 değerinin üzerinde ve benzer sonuçlar vermiştir. Bu yüzden modellemede tuz reddi sonuçları ayırt edici özellik göstermediğinden dolayı, tuz reddinin etkisi ihmal edilmiş olup, sadece akı sonuçları dikkate alınmıştır. Tablo 18’de 6. deneyde en yüksek akı değeri $6,26 \text{ kg/m}^2\cdot\text{sa}$ olarak hesaplanmıştır. Bu akı değeri düşük vakum basıncında (10mbar), yüksek sıcaklıkta (60°C) ve düşük NaCl konsantrasyonunda (%2) elde edilmiştir. Bu grafikte tuz konsantrasyonu ve vakum basıncı değerleri arttıkça akı değerlerinin azaldığı görülmektedir. NaCl konsantrasyonu ve vakum basıncı değerleri sabit tutularak sıcaklık değiştirildiğinde, sıcaklığın artmasıyla doğru orantılı olarak akı değerlerinde de artış gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak literatür çalışmalarına bakıldığında düşük NaCl konsantrasyonunda, yüksek sıcaklıkta ve düşük basınçta akı değerlerinde artış görülmüştür (Qian vd., 2018; Selim vd., 2019).

Tablo 18

%5 HNT katkılı PLA membran ile deneysel koşullar ve akı sonuçları

| | Faktör 1 | Faktör 2 | Faktör 3 | Yanıt |
|----------|----------------------------|------------------|-------------------------|----------------------------|
| Deney no | A: NaCl konsantrasyonu (%) | B: Sıcaklık (°C) | C: Vakum basıncı (mbar) | Akı (kg/m ² sa) |
| 1 | 4 | 50 | 30 | 2,91 |
| 2 | 2 | 50 | 20 | 4,82 |
| 3 | 2 | 60 | 30 | 3,61 |
| 4 | 4 | 50 | 20 | 4,43 |
| 5 | 6 | 50 | 20 | 2,84 |
| 6 | 2 | 60 | 10 | 6,26 |
| 7 | 2 | 40 | 10 | 5,74 |
| 8 | 4 | 60 | 20 | 5,2 |
| 9 | 2 | 40 | 30 | 1,81 |
| 10 | 6 | 60 | 30 | 2,6 |
| 11 | 4 | 50 | 20 | 4,48 |
| 12 | 6 | 40 | 10 | 2,69 |
| 13 | 4 | 50 | 10 | 5,49 |
| 14 | 6 | 60 | 10 | 3,72 |
| 15 | 6 | 40 | 30 | 1,36 |
| 16 | 4 | 40 | 20 | 4,01 |
| 17 | 4 | 50 | 20 | 4,62 |

Optimizasyon sonucu oluşturulan modele göre uyum istatistikleri oluşturulmuştur. Oluşturulan uyum istatistikleri Tablo 19’da gösterilmiştir. Bu modelin doğruluğunu kanıtlamak amaçlı R^2 (kararlılık katsayısı), ayarlanmış R^2 , tahmin edilen R^2 ve varyasyon katsayısı (%C.V.) değerlerine bakılmıştır. R^2 değeri 1’e yakın bir değer olan 0,9926 olarak hesaplanmıştır. Bunun ile birlikte R^2 değeri, deneylerin %99,26’sının bu modeli desteklediğini göstermektedir. Modeldeki değerlerin %0,74’ü deneyler ile aynı sonuçları vermemiştir. Bu değerler ise oluşturulan modelin %100’e yakın sonuç verdiğini göstermektedir. Ayarlanmış R^2 değeri 0,9832 ve Tahmin edilen R^2 değeri 0,8740 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, programın oluşturduğu modelin tahmin ettiği veriler ile deneyler sonucu elde edilen verilerin uyumunu göstermektedir. Böylece pervaporasyon prosesiyle optimizasyon için yapılan deneylere bakıldığında kullanılan koşulların (sıcaklık, vakum basıncı ve NaCl konsantrasyonu) modelleme için uygun olduğu gözlemlenmiştir. Modellemenin deneysel verilerle uyumluluğunu gösteren başka bir parametre C.V.% değeridir ve ikinci dereceden modelin varyasyon katsayısını göstermektedir. Bu değer 4,63 olarak hesaplanmıştır. C.V.% değerinin 4’ten büyük bir değer olması modelin doğruluğunun bir kanıtıdır. Modelin yeterlilik hassasiyet değeri ise 37,9662 olarak hesaplanmıştır. Bu

değer, deney yapılmamış koşullarda akı değerini hesaplamak için modellemenin kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 19

%5 HNT katkıli PLA membran ile desalinasyon modeli uyum özeti

| | | | |
|-----------------------|--------|---------------------------------------|---------|
| Standart sapma | 0,1815 | R² | 0,9926 |
| Ortalama | 3,92 | Ayarlanmış R² | 0,9832 |
| C.V. % | 4,63 | Tahmin edilen R² | 0,8740 |
| | | Modelin yeterlilik hassasiyeti | 37,9662 |

Tablo 20, modellemenin Varyans Analizi (ANOVA) sonuçları yer almaktadır. Bu analiz A (NaCl konsantrasyonu), B (sıcaklık) ve C (vakum basıncı) koşullarına bağlıdır.

Tablo 20

%5 HNT katkıli PLA membran için yapılan modellemenin ANOVA analiz sonuçları

| Kaynak | Kareler toplamı | Df | Karelerin ortalaması | F-oranı | P-değeri | |
|------------------------------|------------------------|-----------|-----------------------------|----------------|-----------------|----------|
| Model | 31,13 | 9 | 3,46 | 105,03 | < 0,0001 | anamlı |
| A-NaCl konsantrasyonu | 8,15 | 1 | 8,15 | 247,63 | < 0,0001 | |
| B-Sıcaklık | 3,34 | 1 | 3,34 | 101,46 | < 0,0001 | |
| C-Vakum basıncı | 13,48 | 1 | 13,48 | 409,34 | < 0,0001 | |
| AB | 0,0003 | 1 | 0,0003 | 0,0095 | 0,9251 | |
| AC | 2,13 | 1 | 2,13 | 64,75 | < 0,0001 | |
| BC | 0,2775 | 1 | 0,2775 | 8,43 | 0,0229 | |
| A² | 1,45 | 1 | 1,45 | 44,04 | 0,0003 | |
| B² | 0,0041 | 1 | 0,0041 | 0,1256 | 0,7334 | |
| C² | 0,3583 | 1 | 0,3583 | 10,88 | 0,0131 | |
| Kalan | 0,2305 | 7 | 0,0329 | | | |
| Uyum eksikliği | 0,2111 | 5 | 0,0422 | 4,35 | 0,1973 | anlamsız |
| Toplam Hata | 0,0194 | 2 | 0,0097 | | | |
| Toplam | 31,36 | 16 | | | | |

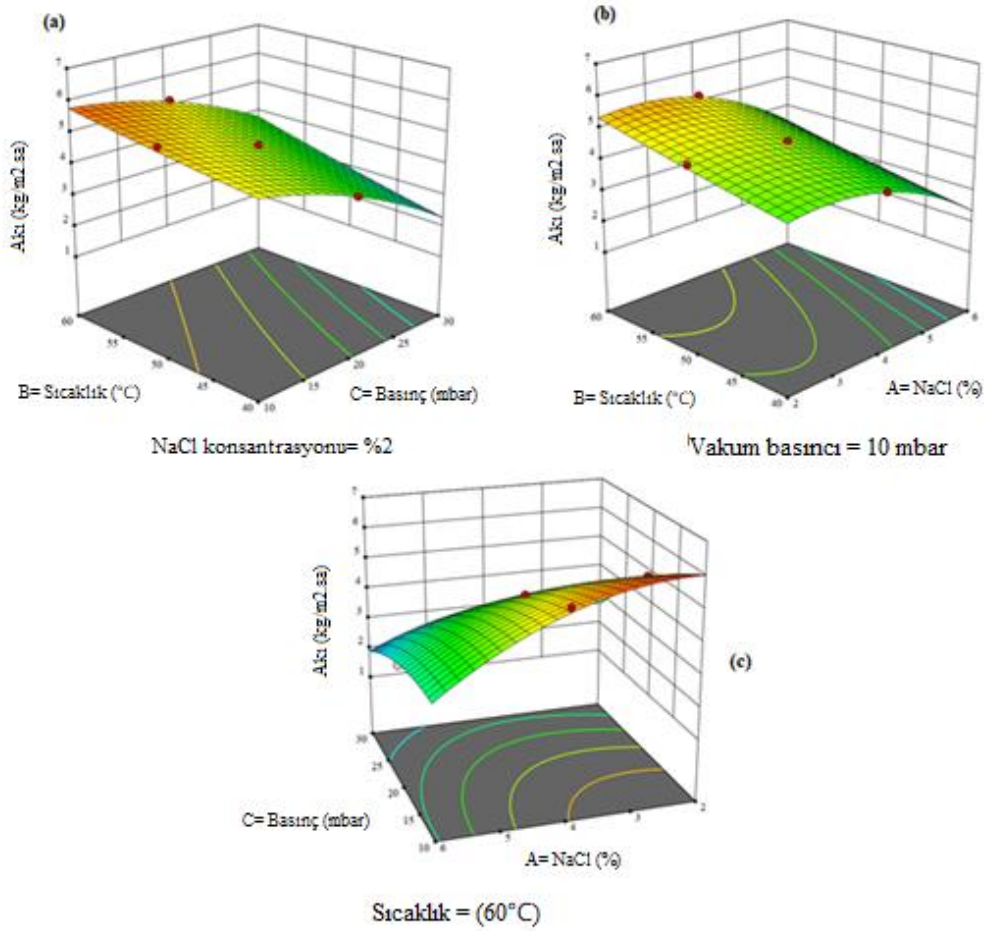
ANOVA analizi sonucunda modele karşılık gelen ampirik bir denklem oluşturulmuştur. Bu tablodaki Fischer'in F değerleri ve hata oranının gösteren p değerleri (Prob. > F) kullanılan koşulların önemini göstermektedir. Modelin F değeri 105,03 ve p değeri ise <0,0001 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. A (NaCl konsantrasyonu), B (sıcaklık) ve C (vakum basıncı) koşulları p <0,0001 değeri ile akı üzerine önemli etkileri olduğunun bir kanıtı olmuştur. En yüksek F

değeri C’de (vakum basıncında) 409,34 olarak hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak belirlenen koşulların deneye etki dereceleri $C>A>B$ şeklinde sıralanabilir. ANOVA analizi sonucu Denklem (4.2) oluşturulmuştur. Bu denklemde A (NaCl konsantrasyonu), B (sıcaklık) ve C (vakum basıncı) değerleri bağımsız değişkenlerdir. Bu deney koşulları kullanılarak akı değeri hesaplanabilmektedir. Böylece model denklemi sayesinde deneysel çalışma yapılmadan bile sıcaklık, vakum basıncı ve NaCl konsantrasyonunun herhangi bir değeri için akı sonucu hesaplanabilmektedir.

$$Akı = +4.54 - 0.9030A + 0.5780B - 1.16C - 0.0063AB + 0.1863BC - 0.7357A^2 + 0.0393B^2 - 0.3657C^2 \quad (4.2)$$

Bu denklemde A (NaCl konsantrasyonu) ve C (vakum basıncı) değerleri azalması ile akı değerinde artma gözlemlenmektedir. Deneylerde NaCl konsantrasyonu %6’dan %2’ye düşürüldükçe, suyun termodinamik aktivitesi artmaktadır (Wang vd., 2016) ve akı değerlerinin de buna bağlı olarak artmıştır. Vakum basıncında da basınç 30 mbar’dan 10 mbar’a düşürüldükçe akı değerleri artmıştır. Bunun nedeni vakum basıncı azaldığında, besleme tarafındaki buhar basıncının değişmeden kalması ve membran hücresindeki buhar basıncı farkının artmasıdır. Buhar basıncı farkının artmasıyla itici kuvvet artmakta ve buna bağlı olarak da akı artmaktadır (Xie vd., 2011b).

Denklemden, akıyı arttıran tek değişken B (sıcaklık) olduğu görülmüştür. Pervaporasyon prosesinde sıcaklığın artmasıyla birlikte, membran hücresindeki basınç farkının ve akının arttığı gözlemlenmiştir. Membran hücresi içindeki sıcaklık arttıkça, suyun aktivitesi ve membrandan suyun difüzyonu artmaktadır. Böylece ayırma için gerekli olan itici güç besleme sıcaklığı tarafından belirlenmektedir (Zeng vd., 2020).



Şekil 55. %5 HNT katkılı PLA membran için yapılan modelleme verilerine göre 3d grafikleri

Kütlece %2 NaCl konsantrasyonda, 10 mbar basınçta ve 60°C sıcaklıkta en yüksek akı değerleri hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak Şekil 55'te bu koşullarda elde edilen akı değerlerinin 3d grafikleri görülmektedir. Grafiklerdeki kırmızı noktalar membranın en yüksek akı değerlerini veren koşullarını ifade etmektedir. Şekil 55(a)'da NaCl konsantrasyonu kütlece %2 olarak sabitken sıcaklığın ve basıncın akı değerlerine etkisi görülmektedir. Bu şekilde sıcaklık artıp basınç düştükçe akı değerlerinde artma gözlemlenmiştir. Şekil 55(b)'de basınç 10mbar olarak sabitken sıcaklığın ve NaCl konsantrasyonunun akı üzerine etkisi görülmektedir. Bu şekilde sıcaklık artıp tuz konsantrasyonu azaldıkça akının arttığı görülmektedir. Şekil 55(c)'de ise sıcaklık 60°C'de sabitken basıncın ve NaCl konsantrasyonunun akı üzerine etkileri görülmektedir. Bu şekilde basınç ve NaCl konsantrasyonu azaldıkça akı değerleri artmıştır.

Optimizasyon çalışması sonucu oluşturulan denklem ile deneylerde kullanılan aynı koşullarda akı değerleri hesaplanmıştır. Deneyler sonucu hesaplanan akı değerleri ile model denklemiyle hesaplanan akı değerlerinin karşılaştırılması amacı ile Tablo 21 oluşturulmuştur. Bu tabloda model ve deneysel akı değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür.

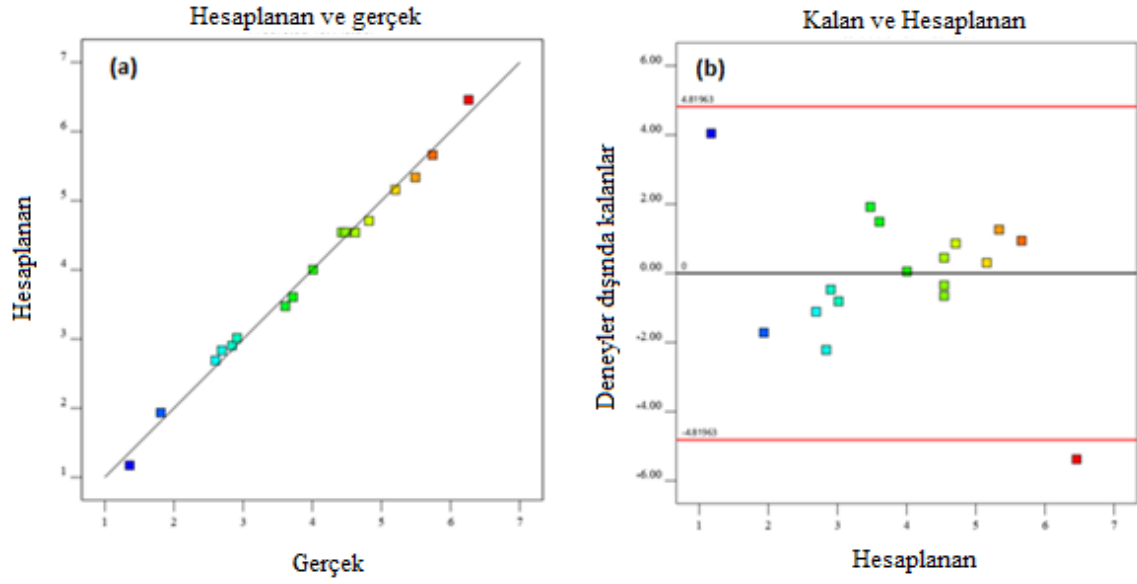
Tablo 21

%5 HNT katkılı PLA membran ile yapılan deneysel çalışma sonucu akı verilerinin ve model denkleminden elde edilen verilerinin karşılaştırılması

| Deney no | Deneysel değer | Hesaplanan değer | Kalan | Eğilim | Dahilen kalan | Haricen kalan | Cook's Distance | F değerinin DFFIT'e etkisi | Standart sapma |
|----------|----------------|------------------|---------|--------|---------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|----------------|
| 1 | 2.91 | 3.02 | -0.1051 | 0.515 | -0.832 | -0.812 | 0.074 | -0.837 | 14 |
| 2 | 4.82 | 4.71 | 0.1109 | 0.515 | 0.878 | 0.861 | 0.082 | 0.889 | 9 |
| 3 | 3.61 | 3.48 | 0.1340 | 0.795 | 1.630 | 1.916 | 1.029 ⁽¹⁾ | 3.770 ⁽¹⁾ | 7 |
| 4 | 4.43 | 4.54 | -0.1118 | 0.183 | -0.682 | -0.653 | 0.010 | -0.309 | 16 |
| 5 | 2.84 | 2.90 | -0.0631 | 0.515 | -0.500 | -0.471 | 0.027 | -0.486 | 10 |
| 6 | 6.26 | 6.46 | -0.1980 | 0.795 | -2.408 | -5.379 ⁽²⁾ | 2.245 ⁽¹⁾ | -10.584 ⁽¹⁾ | 3 |
| 7 | 5.74 | 5.66 | 0.0780 | 0.795 | 0.949 | 0.941 | 0.349 | 1.852 | 1 |
| 8 | 5.20 | 5.16 | 0.0409 | 0.515 | 0.324 | 0.302 | 0.011 | 0.311 | 12 |
| 9 | 1.81 | 1.93 | -0.1250 | 0.795 | -1.520 | -1.719 | 0.894 | -3.383 ⁽¹⁾ | 5 |
| 10 | 2.60 | 2.69 | -0.0900 | 0.795 | -1.094 | -1.113 | 0.464 | -2.189 | 8 |
| 11 | 4.48 | 4.54 | -0.0618 | 0.183 | -0.377 | -0.353 | 0.003 | -0.167 | 17 |
| 12 | 2.69 | 2.84 | -0.1460 | 0.795 | -1.775 | -2.217 | 1.220 ⁽¹⁾ | -4.362 ⁽¹⁾ | 2 |
| 13 | 5.49 | 5.34 | 0.1529 | 0.515 | 1.210 | 1.260 | 0.156 | 1.300 | 13 |
| 14 | 3.72 | 3.61 | 0.1130 | 0.795 | 1.375 | 1.490 | 0.732 | 2.931 ⁽¹⁾ | 4 |
| 15 | 1.36 | 1.17 | 0.1860 | 0.795 | 2.263 | 4.042 | 1.982 ⁽¹⁾ | 7.953 ⁽¹⁾ | 6 |
| 16 | 4.01 | 4.00 | 0.0069 | 0.515 | 0.054 | 0.050 | 0.000 | 0.052 | 11 |
| 17 | 4.62 | 4.54 | 0.0782 | 0.183 | 0.477 | 0.449 | 0.005 | 0.212 | 15 |

⁽¹⁾ Sınır değerini aşmaktadır.

Şekil 56'daki grafiklerde pervaporatif desalinasyon optimizasyon sonucu oluşturulan modellemenin sonuçları ve model denklemi sonuçları arasındaki ilişki görülmektedir. Şekil 56a'da modelleme sonucu elde edilen denklemle hesaplanan (tahmin edilen) akı değerleri ve deneysel çalışmalardaki (gerçek) akı değerlerinin doğrusal bir çizgi üzerinde uyum içinde olduğu görülmektedir. Şekil 56b'de ise bir nokta haricindeki tüm değerleri kırmızı çizgilerin arasında kaldığından, çoğu değer tutarlı olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 56. %5 HNT katkılı PLA membran ile pervaporasyon deneysel çalışma ve modellemenin uyumu

4.3.3. Pervaporasyon ile deniz suyunu saflaştırma

Desalinasyon testleri sonucu seçilen membranlar ve modelleme sonucu belirlenen koşullar (60°C sıcaklık ve 10 mbar vakum basınç) ile deniz suyu saflaştırma işlemi yapılmıştır. Pervaporatif desalinasyon sonucu %3 MIL-140 katkılı PLA membranda akı 4 kg/m²sa ve tuz reddi %99,82 olarak hesaplanmıştır. %5 HNT katkılı PLA membranda akı 4,36 kg/m²sa ve tuz reddi %99,78 olarak hesaplanmıştır. Tablo 22’de %3 MIL-140 ve %5 HNT katkılı PLA membranlar kullanılarak saflaştırılan su numunelerinden ICP analizi sonuçları verilmiştir. Türkiye’de insani tüketim amaçlı sular hakkındaki yönetmelikte verilen standartlar tabloda yer almaktadır. ICP analizi sonucunda deniz suyu, saflaştırılmış sular ve tüketim amaçlı suların standartları karşılaştırılmıştır. Bu tabloda, insani tüketim amaçlı su standartlarını göre pervaporasyon prosesi çok etkili bir yöntem olduğu görülmüştür. Deniz suyunda bulunan ağır metallerin giderildiği gözlemlenmiştir. Saflaştırılmış suların ICP sonuçları, standartların altında değerler vermiştir. Üretilen membranlar, pervaporasyon yöntemi ile üstün iyon reddi sağlanmıştır.

Tablo 22

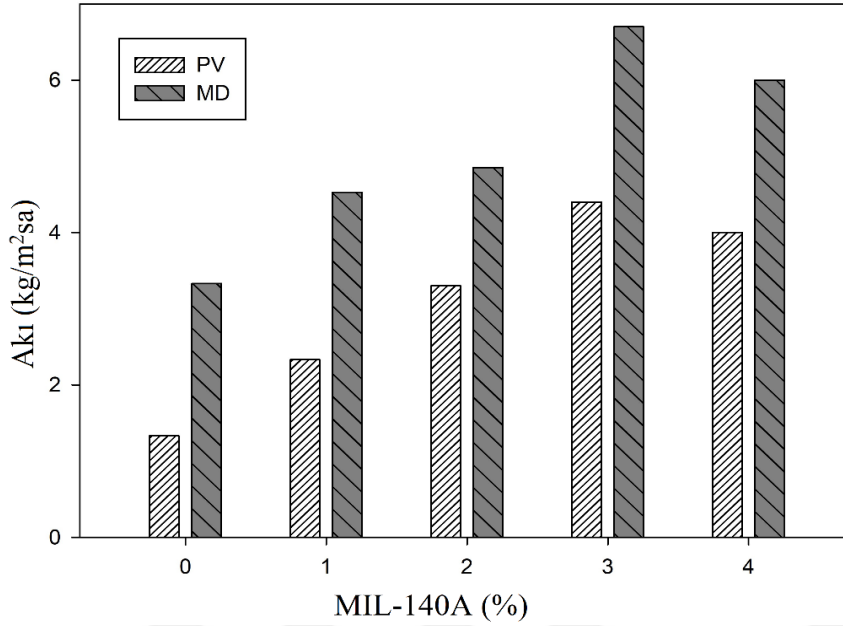
%3 MIL-140 ve %5 HNT katkılı PLA membranlar kullanılarak saflaştırılan suların ICP analizi sonuçları

| | Deniz suyu | MIL-140 katkılı PLA membran kullanılarak saflaştırılmış su | HNT katkılı PLA membran kullanılarak saflaştırılmış su | Tüketim amaçlı suların standartlar |
|-----------------------------------|------------|--|--|------------------------------------|
| Alüminyum (Al)($\mu\text{g/L}$) | < 1 | 7,703 | 3,169 | 200 |
| Bor (B)($\mu\text{g/L}$) | 1000 | 45,43 | 57,44 | 100 |
| Baryum (Ba)($\mu\text{g/L}$) | 1000 | 6,418 | 5,66 | - |
| Kalsiyum (Ca)(mg/L) | < 400 | 1,49 | 0,29 | 200 |
| Kadmiyum (Cd)($\mu\text{g/L}$) | < 0,2 | 5,648 | 3,909 | 5 |
| Kobalt (Co)($\mu\text{g/L}$) | - | < 0,01 | < 0,01 | - |
| Krom (Cr)($\mu\text{g/L}$) | 63,4 | 6,463 | 7,09 | 50 |
| Bakır (Cu)(mg/L) | < 0,2 | $7,703 \times 10^{-3}$ | $7,569 \times 10^{-3}$ | 2 |
| Demir (Fe)($\mu\text{g/L}$) | 107 | 2,821 | 8,222 | 200 |
| Magnezyum (Mg)(mg/L) | 1411 | 0,272 | 0,403 | 50 |
| Mangan (Mn)($\mu\text{g/L}$) | <100 | 12,29 | 11,78 | 50 |
| Nikel (Ni)($\mu\text{g/L}$) | - | < 0,01 | < 0,01 | - |
| Fosfor (P)(mg/L) | < 400 | 0,089 | 0,057 | 5 |
| Kurşun (Pb)($\mu\text{g/L}$) | 63,4 | 15,54 | 16,07 | 25 |
| Çinko (Zn)($\mu\text{g/L}$) | 200 | 11,92 | 10,87 | < 500 |

4.3.4. Polilaktik asit temelli membranlar kullanılarak ileri teknolojiler ile bor giderimi sonuçları

MIL-140A katkılı PLA membranlar asimetric ve gözenekli şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların hepsinde aynı malzemeler kullanılmıştır. Asimetric membranlar ile pervaporasyon yapılmıştır. Bu membranların üst kısmı gözeneksiz yapıdayken, alt kısmı ise gözenekli yapıya sahiptirler. PV'de sıvı geçişi vakum ile buhar olarak elde edilmiştir. Gözenekli olan membranlar ile vakum membran distilasyon yapılmıştır. Bu membranların gözenekli yapısından dolayı sıvı, gözeneklerden vakum ile buhar olarak geçmektedir. Pervaporasyon ve vakum membran distilasyon seçilmesinin nedeni proseslerin deneysel sistemlerin benzer olmalarıdır. Böylelikle benzer olan sistemleri karşılaştırmak da kolaylaşacaktır. Pervaporasyon ve vakum membran distilasyon sonuçları grafikler şeklinde verilmiştir.

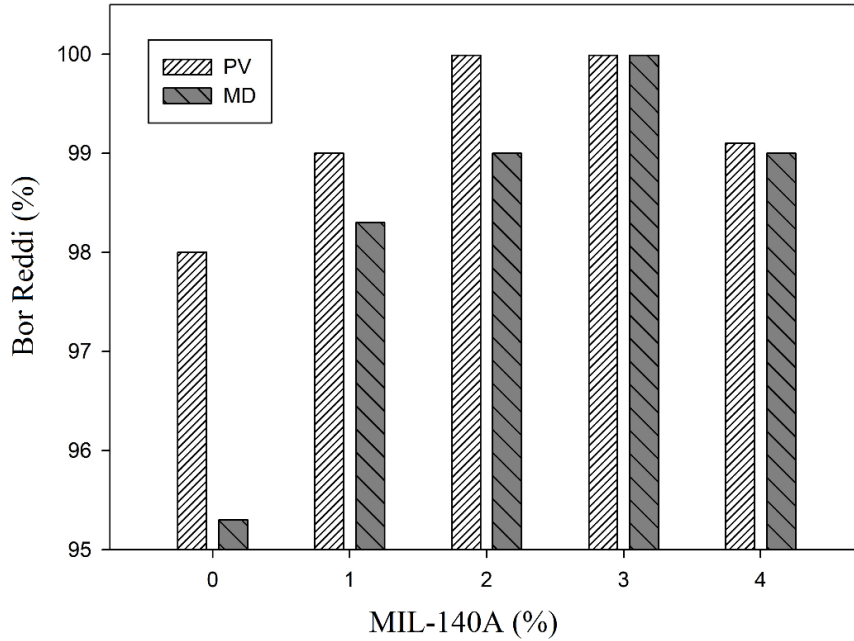
İlk olarak hazırlanan katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranlar ile aynı koşullarda (50°C sıcaklık ve 10 ppm bor konsantrasyonu ile) pervaporasyon ve membran distilasyonu yapılmıştır. PV ve MD'de kullanılan PLA membrandaki MIL-140A oranının akıya etkisi Şekil 57'de verilmiştir.



Şekil 57. Pervaporasyon ve membran distilasyonda PLA membrandaki MIL-140A oranına bağlı akı değişimi

MD ve PV'de en düşük akı sonuçları katkısız PLA membranda hesaplanmıştır. Membrandaki MIL-140A oranına bağlı olarak akı değerlerinde artma görülmüştür. Membranlar arasında en yüksek akı değeri %3 MIL-140 katkılı PLA membranda hesaplanmıştır. Membran yapılarında bulunan MIL-140'nın üçgen kafes yapısı sayesinde akı artmıştır. Fakat %4 MIL-140 katkılı PLA membranlarda %3 MIL-140 katkılı PLA membrana göre akıda azalma görülmüştür. Buna bağlı olarak literatürde bir çalışmada MIL-140'ların üstü üste gelmesi nedeniyle birbirlerinin kafes boşluklarını kapatmasından dolayı akı değerlerinin azaldığını gözlemlenmiştir (Sui vd., 2019). %3 MIL-140 katkılı gözenekli membran ile membran distilasyon prosesinde akı 6,7 kg/m²sa olarak hesaplanmıştır. %3 MIL-140 katkılı asimetrik PLA membran ile pervaporasyon prosesinde akı 4,4 kg/m²sa olarak sonuç vermiştir. Membran distilasyon akı sonuçları, pervaporasyon akı sonuçlarına göre yüksek sonuçlar vermiştir. Bunun nedeni ise vakum membran distilasyonda kullanılan membranlar gözenekli yapısından dolayı akı değerleri artmıştır. PV'deki asimetrik

membranların üst tarafı gözeneksiz olduğundan dolayı akı değerleri MD'ye göre düşüktür. Şekil 58'deki grafikte pervaporasyon bor reddi sonuçları ile membran distilasyon bor reddi sonuçları PLA temelli membranlardaki MIL-140A oranlarına göre verilmiştir.

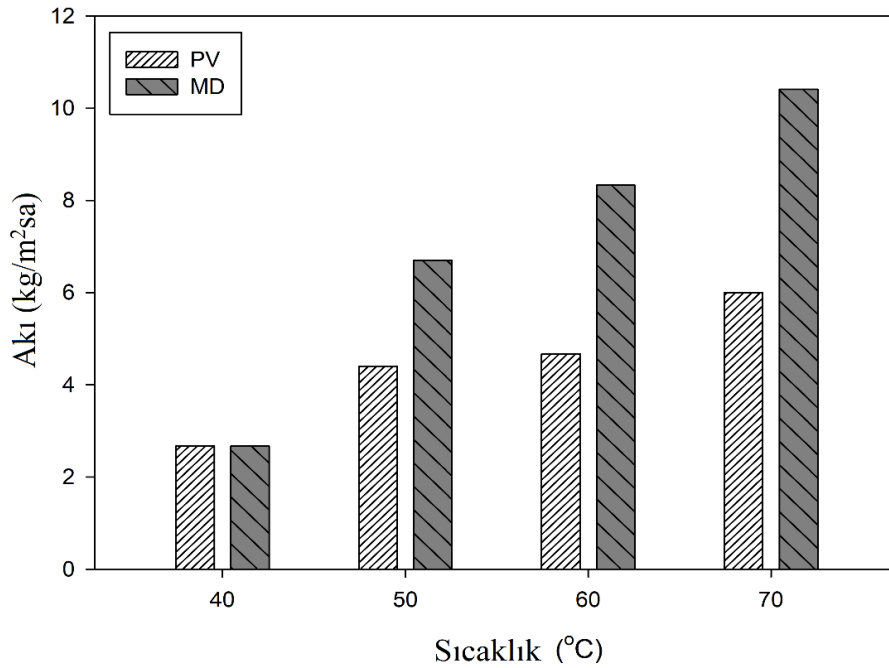


Şekil 58. Pervaporasyon ve membran distilasyonda PLA membrandaki MIL-140A oranına bağlı bor reddi değişimi

Katkısız PLA membranda MIL-140A katkılı PLA membran göre bor reddi sonuçları daha düşük çıkmıştır. Membran distilasyon için membranlar gözenekli olarak, pervaporasyon için ise asimetrik olarak hazırlanmıştır. Fakat bu membranlardaki MIL-140 oranları aynıdır. Pervaporasyon ve membran distilasyonda kullanılan membranlara bakıldığında en yüksek sonuçları %3 MIL-140A katkılı PLA membran vermiştir. Bu membranda pervaporasyon ve membran distilasyondaki bor reddi sonuçları ise %99,99 olarak hesaplanmıştır. Pervaporasyonun bor giderimi sonuçları, membran distilasyonun bor giderimi sonuçlarının çoğunda daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni ise PV'de kullanılan membran asimetrik yapıdadır yani üst kısmı gözeneksiz, alt kısmı gözenekli yapıdadır. MD'de gözenekli membranlar kullanılmaktadır. Su geçişi PV'de kullanılan membranda dolayı yavaş olsa da membranın üst kısmı gözeneksiz olduğu için bor geçişine izin verilmemiştir. MD'de ise kullanılan membranın yapısından dolayı su moleküllerin geçişi daha kolay ve hızlı olmuştur. Fakat MD'deki gözeneklerinden su molekülleri ile birlikte bor

da geçmiştir (Khayet ve Matsuura, 2004). Sonuç olarak pervaporasyonun seçililiği membran distilasyondan daha fazladır (Wang vd., 2016).

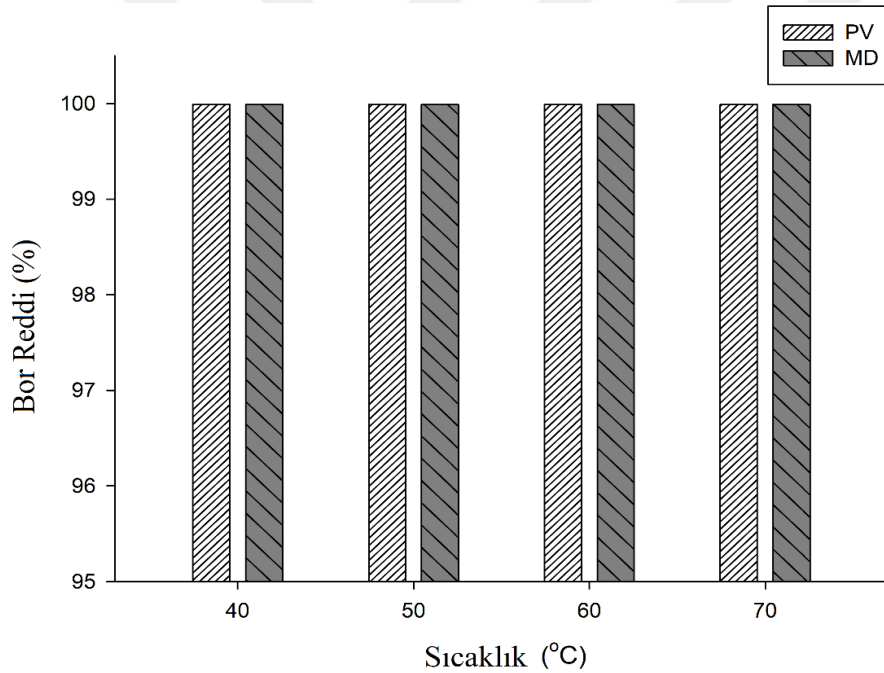
Şekil 57 ve Şekil 58'deki verilere göre en yüksek bor giderimi ve akı sonuçları hesaplanan membranın %3 MIL-140A katkılı PLA membran olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak %3 MIL-140A katkılı PLA membran seçilerek sıcaklığa bağlı akı ve bor reddi sonuçlarına bakılmıştır. Deneylerde bor konsantrasyonu 10 ppm olarak, sıcaklık ise 40, 50, 60, 70°C olarak belirlenmiştir. Şekil 59 ve Şekil 60'taki grafiklerde %3 MIL-140A katkılı PLA membran ile pervaporasyon ve membran distilasyon proseslerinde sıcaklığa bağlı akı ve bor reddi sonuçları verilmiştir.



Şekil 59. %3 MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak yapılan pervaporasyon ve membran distilasyonun sıcaklığa bağlı akı değişimi

Şekil 59'da %3 MIL-140A katkılı PLA membranlar kullanılarak pervaporasyon ve membran distilasyon ile sıcaklığa bağlı akı değerleri verilmiştir. Pervaporasyonda ve membran distilasyonda en yüksek akı sonuçlarını 70°C sıcaklıkta hesaplanmıştır. Pervaporasyonda %3 MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak 70°C'de akı değeri 6 kg/m²sa olarak hesaplanmıştır. Membran distilasyonda ise %3 MIL-140A katkılı PLA membranda 70°C sıcaklıkta akı 10,41 kg/m²sa olarak hesaplanmıştır. Böylece

pervaporasyon ve membran distilasyonda sıcaklık arttıkça akı değerlerinde de artma görülmüştür ve bunun birkaç nedeni vardır. Sıcaklık arttıkça akının artmasının nedenlerinden biri Antoine denkleminde göre artan buhar basıncı ile açıklanmıştır (Ünügül ve Nigiz, 2022). Besleme kısmında sıcaklık arttıkça buhar basıncı da artmıştır ve çıkış kısmındaki basınç sabit olduğu için membranın iki tarafında basınç farkı oluşmuştur (Liang vd., 2015). Bir diğer neden sıcaklık arttıkça membrandaki polimer zincir hareketleri artmıştır ve böylece zincirler arası boşluklar oluşmuştur (Marquez vd., 2018). Başka bir neden, sıcaklık arttıkça difüzyon hızının artması ile kütle transferinde difüzyon katsayısı artmıştır (Li vd., 2004). Böylece iki proseste de su akışı artmıştır. Literatürde membran distilasyon ile bor giderimi hakkında birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda membran distilasyon ile bor gideriminde sıcaklık arttıkça akının da arttığı görülmüştür (Unal vd., 2018; Hou vd., 2013).

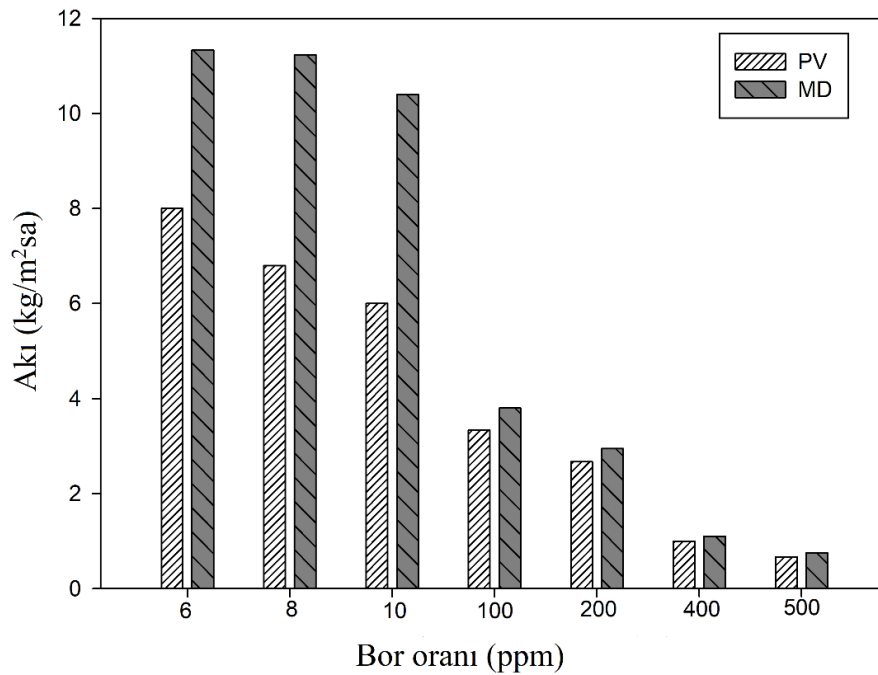


Şekil 60. %3 MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak yapılan pervaporasyon ve membran distilasyonun sıcaklığa bağlı bor reddi değişimi

Şekil 60'ta %3 MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak yapılan pervaporasyon ve membran distilasyonun sıcaklığa bağlı bor reddi değişimi verilmiştir. Bu deneylerin hepsinde bor reddi %99,99 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara bağlı olarak aynı membranlarda sıcaklık artsa da bor reddi sonuçlarında bir değişiklik görülmemektedir. Membran distilasyonda kullanılan membranlar gözenekli yapıda olsa da bor reddi

sonuçlarını etkilememiştir. Literatürde bir çalışmada VMD'un sıcaklığa (40-70°C) bağlı bor reddi değişimine bakılmıştır ve bor reddi sonuçları benzer sonuçlar (%99) vermiştir (Alkudhiri vd., 2020). Buna bağlı olarak pervaporasyon ve membran distilasyonda sıcaklığın bor reddini etkilemediği ön görülmüştür.

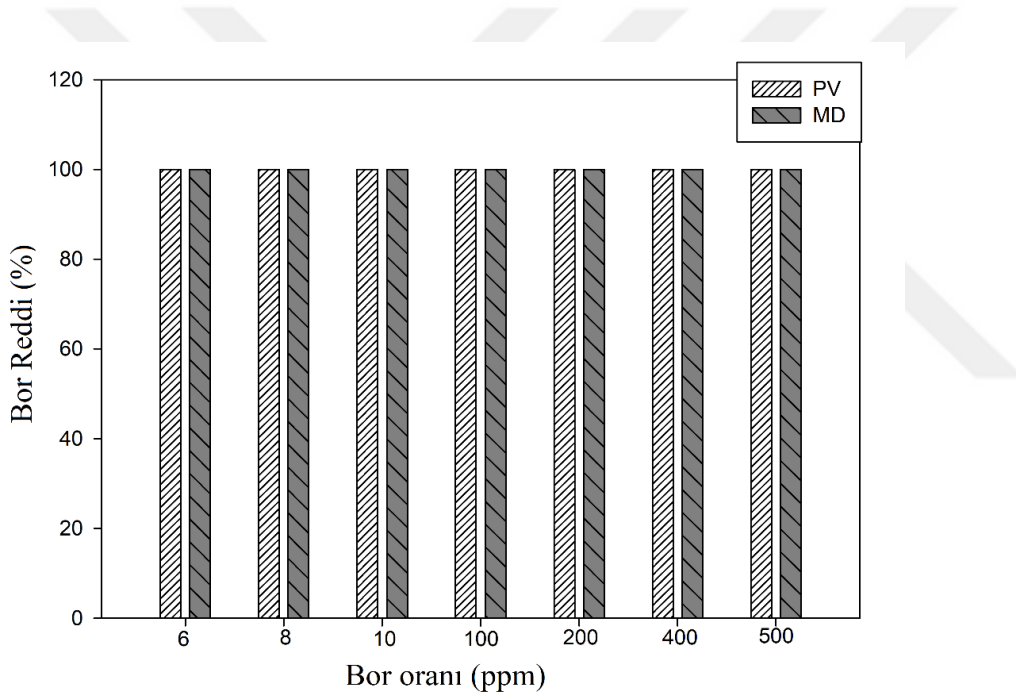
Şekil 59 ve 60'taki grafiklerde pervaporasyon ve membran distilasyon ile %3 MIL-140A katkılı PLA membranlar kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek bor reddi ve akı değerlerini veren sıcaklığın 70°C'de olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak %3 MIL-140A katkılı PLA membranlar ile belirlenen sıcaklıkta (70°C'de), bor konsantrasyon değiştirilerek en yüksek akı ve bor reddi sonuçlarına bakılmıştır. Şekil 61'de bor konsantrasyonlarına göre akı değerleri verilmiştir.



Şekil 61. %3 MIL-140 katkılı PLA membran kullanılarak pervaporasyonun ve membran distilasyon ile bor konsantrasyonlarına bağlı akı değişimi

Şekil 61'deki grafikte en yüksek akı değerlerinin düşük bor konsantrasyonda hesaplandığı görülmektedir. En yüksek akı değeri ise 6 ppm bor konsantrasyonunda pervaporasyonda 8 kg/m²sa olarak hesaplanırken membran distilasyonda ise 11,33 kg/m²sa olarak hesaplanmıştır. Besleme çözeltisi içinde bor oranı arttıkça su akışı düşmüştür. Akının düşmesi birkaç nedenden kaynaklı olabilir. İlk olarak besleme çözeltisinde bor

konsantrasyonu arttıkça suyun termodinamik aktivitesinin ve bununla birlikte buhar basıncıda azalmıştır (Wang vd., 2016). Böylece membranın iki yüzü arasındaki basınç farkı azaldığı için akı azalmıştır. İkinci olarak ise Fick yasası yani itici gücün suyun mol fraksiyonunun azalması ile akıyı azaltmıştır (Ünügül ve Nigiz, 2022). Pervaporasyon akı değerleri, membran distilasyon akı değerlerine göre düşük sonuçlar vermiştir. Bunun nedeni membran distilasyondaki gözenek boyutları sadece su moleküllerinin (0,28 nm) geçeceği boyutlardadır ve bor molekülleri (>0,85 nm) ise bu gözeneklerden geçemeyecek boyutlardadır. Şekil 62’de ise %3 MIL-140 katkılı PLA membran kullanılarak pervaporasyon ve membran distilasyon ile bor konsantrasyonlarına göre bor reddi sonuçları verilmiştir.



Şekil 62. %3 MIL-140 katkılı PLA membran kullanılarak pervaporasyonun ve membran distilasyon ile bor konsantrasyonlarına bağlı bor reddi değişimi

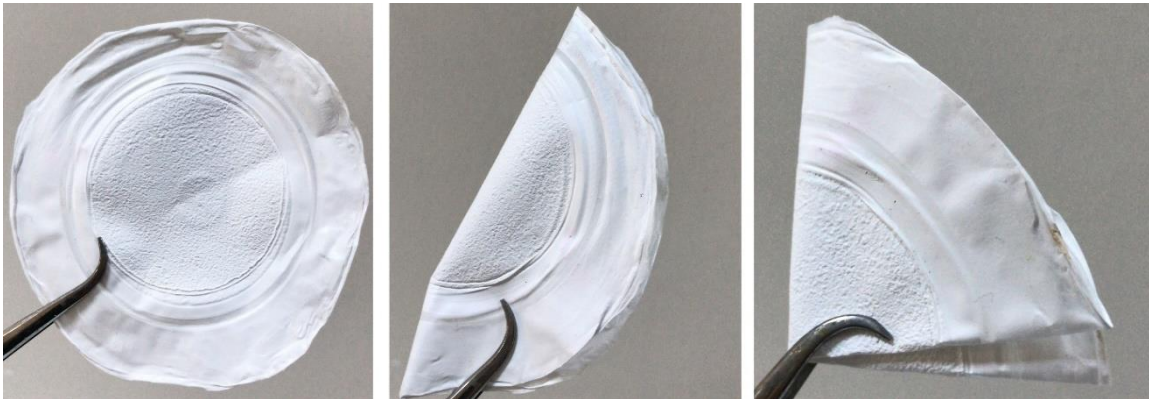
Şekil 62’de pervaporasyon ve membran distilasyon proseslerinde bor reddi sonuçlarının hepsi %99,99 olarak hesaplanmıştır. Bu grafikte besleme çözeltisinde bor konsantrasyonu artsa da bor reddini etkilemediği görülmüştür. Alkhudhiri vd. (2020) membran distilasyon için farklı bor konsantrasyonlarında bor reddi sonuçlarına bakılmıştır ve bor konsantrasyonu değişse de bor reddi sonuçlarında %99,4’ün üstünde değerler elde edilmiştir. Özekmekçi vd. (2021) pervaporasyon yöntemi kullanılarak bor giderimi yapmışlardır. Bu çalışmada bor konsantrasyonu değişse bile bor reddi sonuçları %98,19-

%99,38 arasında değişmektedir. Bu tez çalışmasındaki bor giderimi sonuçları, literatürdeki çalışmalardaki bor giderimi sonuçlarına göre daha yüksek sonuçlar verdiği görölmüştür (Alkhudhiri vd., 2020; Özekmekçi vd., 2021).

Pervaporasyonda kullanılan asimetrik membranlar ise membran distilasyondaki gözenekli membranlara göre daha dayanıklı olduğu görölmüştür. Membran distilasyon için her seferinde tekrar membran hazırlamak gerekirken, pervaporasyonda hazırlanan membran bütün deneylerde kullanılmıştır. Buna bağlı olarak pervaporasyon için hazırlanan membranlarda akı değerlerini artırmak için iyileştirmeler yapılabilir.

4.3.5. Deneysel tekrar ve dayanıklılık

Tez kapsamında pervaporasyonda yapılan bütün deneylerde hazırlanan tüm membranlar tekrar tekrar hazırlanmadan yıkanıp temizlendikten sonra defalarca kez kullanılmıştır ve buna rağmen deformasyona uğramamıştır. Deneylerin tamamlanmasının ardından yapılan kararlılık testleri yapılmıştır ve MIL 140A membranı günde 10 saat 16 gün, HNT membranı ise günde 10 saat 10 gün boyunca 60°C sıcaklık, 10 mbar alt akım basıncı ve %6 tuzlu su gibi en ağır koşullarda bile akı ve tuz reddi değerlerinin %3-5 deneysel hata limitlerinde azalıp arttığı görölmüştür. Şekil 63'te minimum 30 set kullanılan bir membran örneği yer almaktadır. Elde edilen membranların hem ayırma özelliklerinin çok iyi hem de dayanımlarının kusursuz olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 63. Uzun saatler boyunca kullanımını sonucu membran

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Pervaporatif desalinasyon için test sistemi kurulmuştur. PLA temelli asimetric membranlar üretilmiştir. Bu membranlar için MIL-140A sentezi yapılmıştır. Sentezlenen MOF malzemesi ve HNT için karakterizasyon testleri yapılmıştır. MIL-140A ve HNT membranların yapısına dahil edilmiştir. Aynı zamanda hazırlanan membranlar için de karakterizasyon testleri yapılmıştır. Bu membranlar kullanılarak desalinasyon yapılmıştır ve en yüksek akı ve tuz reddi sonuçları veren membranlar ve koşullar (tuz konsantrasyonu, sıcaklık ve basınç) belirlenmiştir. En yüksek sonuçlar %2 NaCl konsantrasyonda, 60°C sıcaklıkta ve 30 mbar basınçta %3 MIL-140A katkılı PLA membran ve %5 HNT katkılı PLA membranda hesaplanmıştır. %3 MIL-140A katkılı PLA membranda akı 5,40 kg/m²sa ve tuz reddi %99,90 olarak hesaplanmıştır. %5 HNT katkılı PLA membran ise akı 6,26 kg/m²sa ve tuz reddi %99,82 olarak hesaplanmıştır. Bu membranlarla pervaporatif desalinasyonda optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada bilgisayar destekli yüzey yanıt metodu-merkezi kompozit tasarım sistemi kullanılmıştır. Böylece optimizasyon için yapılan deneyler ile teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır ve sonuçlar ise grafik haline getirilmiştir. Sonuç olarak deneyler ile teorik sonuçlar doğru orantılı çıkmıştır ve buna bağlı olarak model denkliği oluşturulmuştur. Böylece %3 MIL-140A katkılı PLA membran ve %5 HNT katkılı PLA membran için oluşturulan model denklemleri kullanılarak deneyleri yapılmamış koşullarda bile akı hesaplanabilmektedir.

Pervaporasyon yönteminde gözeneksiz membranlar kullanılmaktadır. Bu yüzden pervaporatif desalinasyon çalışmalarında düşük akı değerleri elde edilebilmektedir. Ancak son zamanlarda bu yöntemin ticari potansiyelini arttırmak için yüksek performanslı membranlar üretilmeye başlanmıştır. Bu çalışmalarda ise polimer temelli asimetric membranlar üretilmiştir. Membranlarda polimerlerin kullanımında, inorganik malzemelerle karşılaştırıldığında daha düşük üretim maliyetleri elde edilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada kullanılan polilaktik asit polimeri, yenilenebilir biyokütlelerden elde edildiği için, inorganik malzemelere göre çevre dostu bir malzemedir. Bu malzeme hidrofob bir polimer olduğu için MOF (MIL-140A) ve kil (HNT) ile hidrofilitesi artırılmıştır. Bu membranlar ise desalinasyon performanslarını önemli ölçüde arttırmıştır. Üretilen membranların desalinasyon performanslarının yüksek olması, uzun süreli ayırma kararlılığı için önemlidir.

Bu tez çalışmasında elde edilen veriler ve literatürdeki veriler Tablo 23'te karşılaştırılmıştır. Desalinasyon performansındaki farklılıklar, membranda kullanılan malzemeye, membranın kalınlığına, konfigürasyonlarına ve çalışma koşullarındaki farklılıklara bağlıdır. Bu tabloda yapılan karşılaştırmada membran kalınlığı ve çalışma sıcaklığı dikkate alınmalıdır. Literatürde ince yapılı membranlar üretilmiş ve bu membranlar desalinasyon performansını olumlu yönde etkilemiştir. Ayrıca membranların yeniden kullanımları ve dayanıklılıkları konusunda daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tezde membranda kullanılan PLA malzemesi hidrofobik yapıda olmasına rağmen literatürdeki çalışmalara göre (membran kalınlıkları benzer olanlar) daha yüksek akı ve tuz reddi değerlerine sahiptir. Aynı zamanda hazırlanan membrandan daha yüksek akı değerleri veren membranlar da tabloda yer almaktadır. Fakat bu membranlar, ayrı bir destek tabakası üzerinde ince bir film şeklinde hazırlanmışlardır. Bu çalışmada kullanılan membranın yapımında herhangi bir destek tabakası kullanılmamıştır. Buna bağlı olarak literatürde kullanılan membranlardan daha kullanışlı ve daha ekonomik olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca bu tez çalışmasında kullanılan %5 HNT katkılı PLA membran ve %3 MIL-140A katkılı PLA membran her deney için tekrar tekrar hazırlanmamıştır. Deneysel çalışmalar için tek bir membran kullanılmıştır. Buna rağmen tuz reddi ve akı değerlerinin düşmediği görülmüştür. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında, pervaporatif desalinasyonda PLA temelli HNT katkılı membranın ve MIL-140 katkılı membranın kullanılmadığı görülmüştür.

Tablo 23

Literatürdeki pervaporasyon ile desalinasyon yapılan çalışmalarının bu çalışmayla karşılaştırılması

| Membran malzemesi | Sıcaklık (°C) | NaCl konsantrasyonu (%) | Membran kalınlığı (µm) | Akı (kg/m ² sa) | Tuz reddi (%) | Kaynakça |
|----------------------|---------------|-------------------------|------------------------|----------------------------|---------------|-----------------------|
| PMDA/PVA /PAN | 50 | 3,5 | 2 | 9,88 | 99,96 | Zhang vd., 2018 |
| Aljinat/grafen oksit | 60 | 3,0 | 90 | 6,45 | 99,9 | Nigiz, 2020 |
| PVA/silika | 30 | 3,5 | - | 3,5 | 99,9 | de Silva vd., 2020 |
| PVA/SiO ₂ | 50 | 3,5 | 100 | 4,93 | 99,3 | Timakci ve Salt, 2021 |

Tablo 23'ün devamı

| Membran malzemesi | Sıcaklık (°C) | NaCl konsantrasyonu (%) | Membran kalınlığı (µm) | Akı (kg/m ² sa) | Tuz reddi (%) | Kaynakça |
|--|---------------|-------------------------|------------------------|----------------------------|---------------|---------------------------|
| Laponit /PVA | 70 | 7 | - | 31,2 | 99,98 | Haaz, 2020 |
| PAN/%2 Kaolin | 65 | 3,5 | - | 82 | 99,93 | Fareed vd., 2022 |
| CMC-Na/GA-PE | 70 | 3,5 | 22,2±0,3 | 35 ± 2 | 99,9 ± 0,1 | Bai vd., 2021 |
| PVA-FS/PVDF | 70 | 3,5 | - | 34± 1 | 99,93 | Zhao vd., 2020 |
| PVA/MA/TEOS | 65 | 0,2 | 20 | 11,7 | 99,9 | Xie vd., 2018 |
| S-PVA/PAN | 30 | 3,5 | 4,9 | 7,9 | 99,5 | Zhang vd., 2019 |
| Sülfonatlı | 20 | 3,2 | 52 | 3,3 | 99,5 | Thomas vd., 2020 |
| Pentablok | | | | | | |
| Kopolimer | | | | | | |
| Stirenetilen/bütül en-stiren | 100 | 5 | 35 | 9,3 | 99,9 | Yan vd., 2020 |
| Selüloz asetat | 70 | 4 | 20 | 5,97 | 99,7 | Naim vd., 2015 |
| PVA/C-MWCNT/MA | 22 | 3,5 | 19 | 6,96 | 99,9 | Yang vd., 2019 |
| Selüloz triasetat/Al ₂ O ₃ | 70 | 9 | 13 | 5,0 | 99,8 | Prihatiningtyas vd., 2020 |
| Selüloz triasetat/Ludox | 70 | 3 | , | 6,1 | 99,8 | Prihatiningtyas vd., 2021 |
| PLA/%3 MIL 140A | 60 | 2 | 60 | 5,40 | 99,90 | Bu çalışma |
| PLA/%3 MIL 140A | 60 | 4 | 60 | 4,67 | 99,87 | Bu çalışma |
| PLA/%5 HNT | 60 | 2 | 60 | 6,26 | 99,82 | Bu çalışma |
| PLA/%5 HNT | 60 | 4 | 60 | 5,83 | 99,90 | Bu çalışma |

* Grafiklerden alınan veriler

Vakum membran distilasyon ve pervaporasyon ile bor giderimi için PLA temelli gözenekli ve asimetric membranlar üretilmiştir ve MIL-140A yapılarına dahil edilmiştir. Sonrasında VMD ve PV deneysel sistemler kuruldu ve benzer koşullarda (aynı sıcaklıklarda ve aynı bor konsantrasyonlarında) bor giderimi yapılmıştır. Vakum membran distilasyon için deneysel sistemde vakum basıncı (30mbar) ile saf su buhar şeklinde membran hücresinden geçmektedir ve bu buhar traplarda toplanmaktadır. Traplar ise buzlu su dolu kapılara koyulmuştur. Böylece toplanan buharın yoğunlaşması sağlanmıştır. Pervaporasyon için kurulan deneysel sistemde vakum basıncı (10mbar) ile saf su buhar şeklinde membran hücresinden geçmektedir ve bu buhar traplarda toplanmaktadır. VMD'den farklı olarak bu traplar sıvı azotun içinde tutularak buharın yoğunlaşması sağlanmıştır.

İlk adımda her iki yöntem ile hazırlanan membranlardan en yüksek akı ve bor reddi sonucu veren membran seçilmiştir. Bu proseslerde sıcaklık (50°C) ve besleme H₃BO₃ çözeltisi (10ppm) sabit tutulmuştur. Vakum membran distilasyonda en yüksek akı 6,7 kg/m²sa ve bor reddi %99,99 olarak %3 MIL-140 katkılı PLA membranda hesaplanmıştır. Pervaporasyonda en yüksek akı 4,4 kg/m²sa ve bor reddi %99,99 olarak %3 MIL-140 katkılı PLA membranda hesaplanmıştır. Prosesler arasında ise en yüksek akı sonucunu vakum membran distilasyon vermiştir.

İkinci adımda ise seçilen membranlar ile pervaporasyon ve vakum membran distilasyon yapılarak en yüksek akı ve bor reddi hesaplanan sıcaklık belirlenmiştir. Bu deneylerde ise sabit (10ppm) bor konsantrasyonda ve farklı (40, 50, 60, 70°C) sıcaklıklar kullanılmıştır. İki yöntemde de 70°C'de en yüksek akı ve bor reddi sonuçları hesaplanmıştır. PV'de en yüksek akı 6 kg/m²sa ve bor reddi %99,99 olarak hesaplanmıştır. VMD'de ise en yüksek akı 10,41 kg/m²sa ve bor reddi %99,99 olarak hesaplanmıştır.

Üçüncü adımda iki yöntem de aynı (70°C) sıcaklıkta ve farklı (6, 8, 10, 100, 200, 400, 500 ppm) bor konsantrasyonu kullanılarak en yüksek akı ve bor reddi hesaplanan bor konsantrasyonu seçilmiştir. Bu iki yöntemde de en yüksek akı ve bor reddi sonuçlarını 6 ppm bor konsantrasyonunda hesaplanmıştır. Vakum membran distilasyonda en yüksek akı 11,33 kg/m²sa ve bor reddi %99,99 olarak hesaplanmıştır. Pervaporasyonda en yüksek akı 8 kg/m²sa ve bor reddi %99,99 olarak hesaplanmıştır.

Bor giderimi yapılan literatür çalışmaları yöntemleri ile birlikte Tablo 24'te verilmiştir. Bu tabloda membranın malzemesi, yöntemi, çalışma sıcaklıkları, kullanılan besleme (Bor) konsantrasyonları, membran kalınlıkları, elde edilen akı ve bor reddi sonuçları verilmiştir. Bu çalışmalarda membran teknolojileri kullanılmıştır ve işleme sıcaklıkları suyun kaynama sıcaklığından düşük sıcaklıklardır. Hou vd. (2013) yaptığı çalışmada DCMD yöntemi ile PVDF membran kullanılarak bor giderimi yapmışlardır ve 47,6 kg/m²sa akı elde etmişlerdir. Bu tez çalışmasında göre yüksek akı elde etmelerinin nedeni sıcaklığı daha yüksek kullanmalıdır. Bu tez çalışmasında kullanılan polimer %100 yenilebilir kaynaklardan elde edilen ve çevre dostu polimerdir. Literatürdeki çalışmalarda kullanılan membranlardan daha ince bir membran kullanarak daha yüksek bor reddi ve akı elde edilmiştir.

Tablo 24

Literatürdeki membran teknolojileri ile bor giderimi yapılan çalışmalarının bu çalışma ile karşılaştırması

| Membran malzemesi | Yöntem | Sıcaklık (°C) | Bor konsantrasyonu | Membran kalınlığı (µm) | Akı (kg/m ² sa) | Bor reddi (%) | Kaynakça |
|---------------------|--------|---------------|--------------------|------------------------|----------------------------|---------------|----------------------|
| PVDF | DCMD | 80,5 | 3,5 | 35-45 µm | 47,6 | 99,9 | Hou vd., 2013 |
| PP | DCMD | 70 | 5000 mg/L | 200 µm | 19,5 | 99,97 | Wen vd., 2016 |
| PP | AGMD | 70 | 30 mg/L | 110 µm | 22 | 99,5 | Ozbey-Unal vd., 2018 |
| PTFE | AGMD | 70 | 0,3 mg/L | 69,3 ± 5,8 µm | 27,7 | 97 | Ozbey-Unal vd., 2020 |
| rGO/PVDF | AGMD | 70 | 60 mg/L | 175,1 ± 11,3 µm | 30 | >96,89 | Eryıldız vd., 2021 |
| Seramik | VMD | 70 | 1-107 g/L | - | 20 | 99,9 | Chen vd., 2019 |
| PTFE | VMD | 60 | 0,01 ppm | 175 µm | 5,86 | >99,2 | Alkudhiri vd., 2020 |
| PP | VAGMD | 70 | 60,8 mg/L | 110 µm | 29 | >99,2 | Salmanli vd. 2022 |
| GO/PVP/ PVDF | PV | 25 | 4,2 ppm | 190-200 µm | 0,755 | 99,86 | Özekmekçi vd., 2021 |
| PLA/%3 MIL- 140A | VMD | 70 | 6 ppm | 60 µm | 11,33 | 99,99 | Bu çalışma |
| PLA/%3 MIL- 140A | PV | 70 | 6 ppm | 60 µm | 8 | 99,99 | Bu çalışma |

Pervaporasyon için hazırlanan asimetrik (%0, %1, %2, %3 ve %4) MIL-140 katkılı PLA membranlar her birinden birer tane üretilmiştir. Hazırlanan membranlar hiçbir zarar görmeden tekrar tekrar kullanılmıştır. Vakum membran distilasyon için hazırlanan gözenekli (%0, %1, %2, %3 ve %4) MIL-140 katkılı PLA membranlar ise her deney için tekrar hazırlanmak zorunda kalmıştır. Bunun nedeni ise gözenekli membranların tekrar kullanımında bor saf su tarafına geçtiği görülmüştür. Bu membranların daha hassas ve kırılabilir yapıda olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak pervaporasyon için üretilen MIL-140 katkılı PLA membranların daha dayanıklı ve uzun süre kullanımı için uygun olduğu görülmüştür.

Membran distilasyon deneylerinde akı sonuçları, pervaporasyondaki akı sonuçlarına göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni ise MD’de kullanılan membranın yapısının gözenekli olması akışı arttırmıştır. Fakat MD’de akış yüksek olsa da kullanılan membranların tekrar kullanımı mümkün değildir ve membranların gözeneklerinin tıkanması söz konusu olabilmektedir. PV’de kullanılan membranın yapısı ise asimetrik yapıdadır. Buna bağlı olarak PV’de akış yavaş olsa da seçicilik daha fazladır.

PLA temelli membranlar organik yapısından dolayı çevreye zararı yoktur. Yapılan deneyler sonucu membran için PLA polimerinin uygun olduğu görülmüştür. Aynı zamanda PLA’ya katkı olarak eklenen MIL-140 ve HNT malzemeleri ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Bu membranlar gözenekli ve asimetrik olarak hazırlanmasına rağmen hiçbir bozulma olmamıştır. Bu membranlar aynı zamanda hem MD hem de PV için uygun olduğu görülmüştür.

Pervaporasyon seçiciliğinden dolayı tercih edilebilir bir teknolojidir. Fakat akı değerlerini arttırmak amaçlı farklı katkı maddeleri membran yapısına dahil edilebilir. Örneğin bu tez çalışmasında asimetrik olarak hazırlanan PEG katkılı PLA membranların akıyı arttırdığı belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- Abu-Zeid, M. A. E. R., Zhang, Y., Dong, H., Zhang, L., Chen, H. L., & Hou, L. (2015). "A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique". *Desalination*, 356, 1-14.
- Al-Asheh, S., Banat, F., Qtaishat, M., & Al-Khateeb, M. (2006). "Concentration of sucrose solutions via vacuum membrane distillation". *Desalination*, 195(1-3), 60-68.
- Alkudhiri, A., Darwish, N., & Hilal, N. (2012). "Membrane distillation: A comprehensive review". *Desalination*, 287, 2-18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.027>
- Alkudhiri, A., Bin Darwish, N., Hakami, M. W., Abdullah, A., Alsadun, A., & Abu Homod, H. (2020). "Boron removal by membrane distillation: A comparison study". *Membranes*, 10(10), 263.
- Alklaibi, A. M., & Lior, N. (2005). "Transport analysis of air-gap membrane distillation". *Journal of membrane science*, 255(1-2), 239-253.
- Alghamdi, M. M., & El-Zahhar, A. A. (2020). "Novel cellulose acetate propionate-halloysite composite membranes with improved permeation flux, salt rejection, and antifouling properties". *Polymers for Advanced Technologies*, 31(11), 2526-2534.
- Arumugham, T., Kaleekkal, N. J., Rana, D., & Sathiyarayanan, K. I. (2019). "PFOM fillers embedded PVDF/cellulose dual-layered membranes with hydrophobic–hydrophilic channels for desalination via direct contact membrane distillation process". *RSC advances*, 9(71), 41462-41474.
- Asempour, F., Akbari, S., Kanani-Jazi, M. H., Atashgar, A., Matsuura, T., & Kruczek, B. (2021). "Chlorine-resistant TFN RO membranes containing modified poly (amidoamine) dendrimer-functionalized halloysite nanotubes". *Journal of Membrane Science*, 623, 119039.
- Aslan, M. (2016). "*Membran teknolojiler*". Türkiye Çevre Koruma Vakfı: Ankara.
- Bai, G., Xia, J., Cao, B., Zhang, R., Meng, J., & Li, P. (2022). "Fabrication of high-performance pervaporation composite membrane for alkaline wastewater reclamation". *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 16(5), 709-719.

- Baker, R. W., Wijmans, J. G., & Huang, Y. (2010). "Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data". *Journal of Membrane Science*, 348(1-2), 346-352.
- Banat, F. A., & Simandl, J. (1999). "Membrane distillation for dilute ethanol: separation from aqueous streams". *Journal of Membrane Science*, 163(2), 333-348.
- Banat, F., Al-Rub, F. A., & Bani-Melhem, K. (2003). "Desalination by vacuum membrane distillation: sensitivity analysis". *Separation and Purification Technology*, 33(1), 75-87.
- Bandini, S., & Sarti, G. C. (2002). "Concentration of must through vacuum membrane distillation". *Desalination*, 149(1-3), 253-259.
- Bertolino, V., Cavallaro, G., Milioto, S., & Lazzara, G. (2020). "Polysaccharides/Halloysite nanotubes for smart bionanocomposite materials". *Carbohydrate polymers*, 245, 116502.
- Burshe, M. C., Sawant, S. B., Joshi, J. B., & Pangarkar, V. G. (1997). "Sorption and permeation of binary water-alcohol systems through PVA membranes crosslinked with multifunctional crosslinking agents". *Separation and purification technology*, 12(2), 145-156.
- Buruga, K., Song, H., Shang, J., Bolan, N., Jagannathan, T. K., & Kim, K. H. (2019). "A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water". *Journal of hazardous materials*, 379, 120584.
- Busch, M., Chu, R., Kolbe, U., Meng, Q., & Li, S. (2009). "Ultrafiltration pretreatment to reverse osmosis for seawater desalination—three years field experience in the Wangtan Datang power plant". *Desalination and water treatment*, 10(1-3), 1-20.
- Carrero-Parreño, A., Onishi, V. C., Ruiz-Femenia, R., Salcedo-Díaz, R., Caballero, J. A., & Reyes-Labarta, J. A. (2017). "Multistage membrane distillation for the treatment of shale gas flowback water: multi-objective optimization under uncertainty". In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 40, pp. 571-576). Elsevier.
- Camacho, L. M., 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.

- Castro-Muñoz, R., Iglesia, O. D. L., Fila, V., Téllez, C., & Coronas, J. (2018). "Pervaporation-assisted esterification reactions by means of mixed matrix membranes". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(47), 15998-16011.
- Castro-Muñoz, R. (2020). "Breakthroughs on tailoring pervaporation membranes for water desalination: A review". *Water research*, 187, 116428.
- 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.
- Cerneaux, S., Strużyńska, I., Kujawski, W. M., Persin, M., & Larbot, A. (2009). "Comparison of various membrane distillation methods for desalination using hydrophobic ceramic membranes". *Journal of membrane science*, 337(1-2), 55-60.
- Chapman, P. D., Oliveira, T., Livingston, A. G., & Li, K. (2008). "Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation". *Journal of Membrane Science*, 318(1-2), 5-37.
- Chaudhri, S. G., Chaudhari, J. C., & Singh, P. S. (2018). "Fabrication of efficient pervaporation desalination membrane by reinforcement of poly (vinyl alcohol)–silica film on porous polysulfone hollow fiber". *Journal of Applied Polymer Science*, 135(3), 45718.
- Chaudhri, S. G., Rajai, B. H., & Singh, P. S. (2015). "Preparation of ultra-thin poly (vinyl alcohol) membranes supported on polysulfone hollow fiber and their application for production of pure water from seawater". *Desalination*, 367, 272-284.
- Chen, G., Yang, X., Wang, R., & Fane, A. G. (2013). "Performance enhancement and scaling control with gas bubbling in direct contact membrane distillation". *Desalination*, 308, 47-55.
- Chen, X., Chen, T., Li, J., Qiu, M., Fu, K., Cui, Z., ... & Drioli, E. (2019). "Ceramic nanofiltration and membrane distillation hybrid membrane processes for the purification and recycling of boric acid from simulative radioactive waste water". *Journal of membrane science*, 579, 294-301.

- Chen, Z., Rana, D., Matsuura, T., Yang, Y., & Lan, C. Q. (2014). "Study on the structure and vacuum membrane distillation performance of PVDF composite membranes: I. Influence of blending". *Separation and Purification Technology*, 133, 303-312.
- Chen, J., Zhang, Y., Wang, Y., Ji, X., Zhang, L., Mi, X., & Huang, H. (2013). "Removal of inhibitors from lignocellulosic hydrolyzates by vacuum membrane distillation". *Bioresource technology*, 144, 680-683.
- Cheng, X., Pan, F., Wang, M., Li, W., Song, Y., Liu, G., ... & Jiang, Z. (2017). "Hybrid membranes for pervaporation separations". *Journal of Membrane Science*, 541, 329-346.
- Cheng, Y., Ying, Y., Japip, S., Jiang, S. D., Chung, T. S., Zhang, S., & Zhao, D. (2018). "Advanced porous materials in mixed matrix membranes". *Advanced Materials*, 30(47), 1802401.
- Cheng, C., Song, W., Zhao, Q., & Zhang, H. (2020). "Halloysite nanotubes in polymer science: Purification, characterization, modification and applications". *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 323-344.
- Chitrattha, S., & Phaechamud, T. (2013). "Modifying poly (L-lactic acid) matrix film properties with high loaded poly (ethylene glycol)". In *Key Engineering Materials*, 545, 57-62.
- Chinyerenwa, A. C., Wang, H., Zhang, Q., Zhuang, Y., Munna, K. H., Ying, C., ... & Xu, W. (2018). "Structure and thermal properties of porous polylactic acid membranes prepared via phase inversion induced by hot water droplets". *Polymer*, 141, 62-69.
- Choi, S., Chaudhari, S., Shin, H., Cho, K., Lee, D., Shon, M., ... & Park, Y. (2022). "Polydopamine-modified halloysite nanotube-incorporated polyvinyl alcohol membrane for pervaporation of water-isopropanol mixture". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 105, 158-170.
- Couffin, N., Cabassud, C., & Lahoussine-Turcaud, V. (1998). "A new process to remove halogenated VOCs for drinking water production: vacuum membrane distillation". *Desalination*, 117(1-3), 233-245.
- Criscuoli, A., Bafaro, P., & Drioli, E. (2013). "Vacuum membrane distillation for purifying waters containing arsenic". *Desalination*, 323, 17-21.

- 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.
- Darre, N. C., & Toor, G. S. (2018). "Desalination of water: a review". *Current Pollution Reports*, 4(2), 104-111.
- da Silva, D. A. R. O., Zuge, L. C. B., & de Paula Scheer, A. (2020). "Preparation and characterization of a novel green silica/PVA membrane for water desalination by pervaporation". *Separation and Purification Technology*, 247, 116852.
- Dechnik, J., Gascon, J., Doonan, C. J., Janiak, C., & Sumbly, C. J. (2017). "Mixed-matrix membranes". *Angewandte Chemie International Edition*, 56(32), 9292-9310.
- Devi, S., Ray, P., Singh, K., & Singh, P. S. (2014). "Preparation and characterization of highly micro-porous PVDF membranes for desalination of saline water through vacuum membrane distillation". *Desalination*, 346, 9-18.
- Ding, M., Xu, H., Chen, W., Yang, G., Kong, Q., Ng, D., ... & Xie, Z. (2020). "2D laminar maleic acid-crosslinked MXene membrane with tunable nanochannels for efficient and stable pervaporation desalination". *Journal of Membrane Science*, 600, 117871.
- Diban, N., Voinea, O. C., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2009). "Vacuum membrane distillation of the main pear aroma compound: Experimental study and mass transfer modeling". *Journal of Membrane Science*, 326(1), 64-75.
- Donato, L., Garofalo, A., Drioli, E., Alharbi, O., Aljlil, S. A., Criscuoli, A., & Algieri, C. (2020). "Improved performance of vacuum membrane distillation in desalination with zeolite membranes". *Separation and Purification Technology*, 237, 116376.
- Dong, Y., Marshall, J., Haroosh, H. J., Mohammadzadehmoghadam, S., Liu, D., Qi, X., & Lau, K. T. (2015). "Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76, 28-36.
- Drioli, E., Criscuoli, A., & Curcio, E. (2011). "Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities". Elsevier.

- Drioli, E., Ali, A., & Macedonio, F. (2015). "Membrane distillation: Recent developments and perspectives". *Desalination*, 356, 56-84.
- Drobek, M., Yacou, C., Motuzas, J., Julbe, A., Ding, L., & da Costa, J. C. D. (2012). "Long term pervaporation desalination of tubular MFI zeolite membranes". *Journal of Membrane Science*, 415, 816-823.
- Duke, M. C., O'Brien-Abraham, J., Milne, N., Zhu, B., Lin, J. Y., & da Costa, J. C. D. (2009). "Seawater desalination performance of MFI type membranes made by secondary growth". *Separation and purification technology*, 68(3), 343-350.
- Efome, J. E., Baghbanzadeh, M., Rana, D., Matsuura, T., & Lan, C. Q. (2015). "Effects of superhydrophobic SiO₂ nanoparticles on the performance of PVDF flat sheet membranes for vacuum membrane distillation". *Desalination*, 373, 47-57.
- Essalhi, M., Khayet, M., Tesfalidet, S., Alsultan, M., & Tavajohi, N. (2021). "Desalination by direct contact membrane distillation using mixed matrix electrospun nanofibrous membranes with carbon-based nanofillers: A strategic improvement". *Chemical Engineering Journal*, 426, 131316.
- El-Bourawi, M. S., Khayet, M., Ma, R., Ding, Z., Li, Z., & Zhang, X. (2007). "Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal". *Journal of Membrane Science*, 301(1-2), 200-209.
- El-Bourawi, M. S., Ding, Z., Ma, R., & Khayet, M. (2006). "A framework for better understanding membrane distillation separation process". *Journal of membrane science*, 285(1-2), 4-29.
- Elma, M., Yacou, C., Wang, D. K., Smart, S., & Diniz da Costa, J. C. (2012). "Microporous silica based membranes for desalination". *Water*, 4(3), 629-649.
- Elsaid, K., Kamil, M., Sayed, E. T., Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., & Olabi, A. (2020). "Environmental impact of desalination technologies: A review". *Science of the Total Environment*, 748, 141528. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50097-0>.
- Eryildiz, B., Ozbey-Unal, B., Gezmis-Yavuz, E., Koseoglu-Imer, D. Y., Keskinler, B., & Koyuncu, I. (2021). "Flux-enhanced reduced graphene oxide (rGO)/PVDF

- nanofibrous membrane distillation membranes for the removal of boron from geothermal water”. *Separation and Purification Technology*, 274, 119058.
- Eveloy, V., Rodgers, P., & Qiu, L. (2015). “Hybrid gas turbine–organic Rankine cycle for seawater desalination by reverse osmosis in a hydrocarbon production facility”. *Energy Conversion and Management*, 106, 1134-1148.
- Fareed, H., Qasim, G. H., Jang, J., Lee, W., Han, S., & Kim, I. S. (2022). “Brine desalination via pervaporation using kaolin-intercalated hydrolyzed polyacrylonitrile membranes”. *Separation and Purification Technology*, 281, 119874.
- Feng, B., Xu, K., & Huang, A. (2017). “Synthesis of graphene oxide/polyimide mixed matrix membranes for desalination”. *RSC advances*, 7(4), 2211-2217.
- Firouzjaei, M. D., Seyedpour, S. F., Aktij, S. A., Giagnorio, M., Bazrafshan, N., Mollahosseini, A., ... Rahimpour, A. (2020). “Recent advances in functionalized polymer membranes for biofouling control and mitigation in forward osmosis”. *Journal of Membrane Science*, 596(October 2019), 117604.
- Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., & Melin, T. (2007). “State-of-the-art of reverse osmosis desalination”. *Desalination*, 216(1-3), 1-76.
- Foroughirad, S., Haddadi-Asl, V., Khosravi, A., & Salami-Kalajahi, M. (2020). “Synthesis of magnetic nanoparticles-decorated halloysite nanotubes/poly([2-(acryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride) hybrid nanoparticles for removal of Sunset Yellow from water”. *Journal of Polymer Research*, 27(10), 1–10.
- Galiano, F., Briceño, K., Marino, T., Molino, A., Christensen, K. V., & Figoli, A. (2018). “Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications”. *Journal of Membrane Science*, 564, 562-586.
- Galiano, F., Ghanim, A. H., Rashid, K. T., Marino, T., Simone, S., Alsahy, Q. F., & Figoli, A. (2019). “Preparation and characterization of green polylactic acid (PLA) membranes for organic/organic separation by pervaporation”. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 21(1), 109-120.
- García-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. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00326-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00326-9).

- Gálvez, J. B., García-Rodríguez, L., & Martín-Mateos, I. (2009). "Seawater desalination by an innovative solar-powered membrane distillation system: the MEDESOL Project". *Desalination*, 246(1-3), 567-576. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.005>.
- Gross, R. A., & Kalra, B. (2002). "Biodegradable polymers for the environment". *Science*, 297(5582), 803-807.
- Gryta, M., Tomaszewska, M., & Karakulski, K. (2006). "Wastewater treatment by membrane distillation". *Desalination*, 198(1-3), 67-73.
- Grylewicz, A., & Mozia, S. (2021). "Polymeric mixed-matrix membranes modified with halloysite nanotubes for water and wastewater treatment: A review". *Separation and Purification Technology*, 256, 117827.
- Golafshan, N., RezaHasani, R., Esfahani, M. T., Kharaziha, M., & Khorasani, S. N. (2017). "Nanohybrid hydrogels of laponite: PVA-Alginate as a potential wound healing material". *Carbohydrate polymers*, 176, 392-401.
- Guillerm, V., Ragon, F., Dan-Hardi, M., Devic, T., Vishnuvarthan, M., Campo, B., ... & Serre, C. (2012). "A series of isorecticular, highly stable, porous zirconium oxide based metal-organic frameworks". *Angewandte Chemie*, 124(37), 9401-9405.
- Guimaraes, L., Enyashin, A. N., Seifert, G., & Duarte, H. A. (2010). "Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models". *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(26), 11358-11363.
- Gutov, O. V., Bury, W., Gomez-Gualdron, D. A., Krungleviciute, V., Fairen-Jimenez, D., Mondloch, J. E., ... & Farha, O. K. (2014). "Water-Stable Zirconium-Based Metal-Organic Framework Material with High-Surface Area and Gas-Storage Capacities". *Chemistry-A European Journal*, 20(39), 12389-12393.
- Gunko, S., Verbych, S., Bryk, M., & Hilal, N. (2006). "Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation". *Desalination*, 190(1-3), 117-124.
- Hamouda, S. B., Boubakri, A., Nguyen, Q. T., & Amor, M. B. (2011). "PEBAX membranes for water desalination by pervaporation process". *High Performance Polymers*, 23(2), 170-173.

- Haaz, E. (2020). "Pervaporative desalination of concentrated brine solution employing crosslinked PVA/silicate nanoclay membranes". *Chemical Engineering Research and Design*, 155, 229-238.
- Henrique, A., Maity, T., Zhao, H., Brântuas, P. F., Rodrigues, A. E., Nouar, F., ... & Serre, C. (2020). "Hexane isomers separation on an isoreticular series of microporous Zr carboxylate metal organic frameworks". *Journal of Materials Chemistry A*, 8(34), 17780-17789.
- Hilal, N., Kim, G. J., & Somerfield, C. (2011). "Boron removal from saline water: A comprehensive review". *Desalination*, 273(1), 23-35.
- Hou, D., Dai, G., Wang, J., Fan, H., Luan, Z., & Fu, C. (2013). "Boron removal and desalination from seawater by PVDF flat-sheet membrane through direct contact membrane distillation". *Desalination*, 326, 115-124.
- Hoffmann, E., Pfenning, D. M., Philippsen, E., Schwahn, P., Sieber, M., Wehn, R., ... & Wiedner, G. (1987). "Evaporation of alcohol/water mixtures through hydrophobic porous membranes". *Journal of membrane science*, 34(2), 199-206.
- Hubadillah, S. K., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Rahman, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., & Amin, S. Z. M. (2018). "Green silica-based ceramic hollow fiber membrane for seawater desalination via direct contact membrane distillation". *Separation and purification technology*, 205, 22-31.
- Huth, E., Muthu, S., Ruff, L., & Brant, J. A. (2014). "Feasibility assessment of pervaporation for desalinating high-salinity brines". *Journal of Water Reuse and Desalination*, 4(2), 109-124.
- Imamoglu, E., & Sukan, F. V. (2015). "Yeşil Biyorefineri için Alternatif Alt Akım Prosesi: Pervaporasyon". *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (1), 26-29.
- Ismail, H., Pasbakhsh, P., Fauzi, M. A., & Bakar, A. A. (2008). "Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites". *Polymer Testing*, 27(7), 841-850.
- Izquierdo-Gil, M. A., & Jonsson, G. (2003). "Factors affecting flux and ethanol separation performance in vacuum membrane distillation (VMD)". *Journal of Membrane Science*, 214(1), 113-130.

- Jaensson, N., & Vermant, J. (2018). "Tensiometry and rheology of complex interfaces". *Current opinion in colloid & interface science*, 37, 136-150.
- Jeong, H. M., Roshan, R., Babu, R., Kim, H. J., & Park, D. W. (2018). "Zirconium-based isorecticular metal-organic frameworks for CO₂ fixation via cyclic carbonate synthesis". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35(2), 438-444.
- Jia, F., Li, J., & Wang, J. (2017). "Recovery of boric acid from the simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation crystallization". *Annals of nuclear energy*, 110, 1148-1155.
- Jia, F., Yin, Y., & Wang, J. (2018). "Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation". *Progress in nuclear energy*, 103, 20-27.
- Jia, L., Zhang, X., Zhu, J., Cong, S., Wang, J., Liu, J., & Zhang, Y. (2019). "Polyvinyl alcohol-assisted high-flux thin film nanocomposite membranes incorporated with halloysite nanotubes for nanofiltration". *Environmental Science: Water Research and Technology*, 5(8), 1412–1422.
- Joo, Y., Jeon, Y., Lee, S. U., Sim, J. H., Ryu, J., Lee, S., ... & Sohn, D. (2012). "Aggregation and stabilization of carboxylic acid functionalized halloysite nanotubes (HNT-COOH)". *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(34), 18230-18235.
- Jones, E., Qadir, M., van Vliet, M. T., Smakhtin, V., & Kang, S. M. (2019). "The state of desalination and brine production: A global Outlook". *Science of the Total Environment*, 657, 1343-1356.
- Karimi-Maleh, H., Ayati, A., Ghanbari, S., Orooji, Y., Tanhaei, B., Karimi, F., ... & Sillanpää, M. (2021). "Recent advances in removal techniques of Cr (VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review". *Journal of molecular liquids*, 329, 115062.
- Kharraz, J. A., Khanzada, N. K., Farid, M. U., Kim, J., Jeong, S., & An, A. K. (2022). "Membrane distillation bioreactor (MDBR) for wastewater treatment, water reuse, and resource recovery: A review". *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102687.

- Khayet, M., Souhaimi, M. K., & Matsuura, T. (2011). "Membrane distillation: principles and applications".
- Khayet, M., & Matsuura, T. (2004). "Pervaporation and vacuum membrane distillation processes: modeling and experiments". *AIChE journal*, 50(8), 1697-1712.
- Korin, E., Ladizhensky, I., & Korngold, E. (1996). "Hydrophilic hollow fiber membranes for water desalination by the pervaporation method". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 35(6), 451-457.
- Korngold, E., Korin, E., & Ladizhensky, I. (1996). "Water desalination by pervaporation with hollow fiber membranes". *Desalination*, 107(2), 121-129.
- Kujawski, W., Krajewska, S., Kujawski, M., Gazagnes, L., Larbot, A., & Persin, M. (2007). "Pervaporation properties of fluoroalkylsilane (FAS) grafted ceramic membranes". *Desalination*, 205(1-3), 75-86.
- Laganà, F., Barbieri, G., & Drioli, E. (2000). "Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments". *Journal of Membrane Science*, 166(1), 1-11.
- Lazzara, G., Cavallaro, G., Panchal, A., Fakhrullin, R., Stavitskaya, A., Vinokurov, V., & Lvov, Y. (2018). "An assembly of organic-inorganic composites using halloysite clay nanotubes". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 35, 42-50.
- Lau, W. J., Ismail, A. F., Misdan, N., & Kassim, M. A. (2012). "A recent progress in thin film composite membrane: A review". *Desalination*, 287, 190-199.
- Lawson, K. W., & Lloyd, D. R. (1997). "Membrane distillation". *Journal of membrane Science*, 124(1), 1-25.
- Lee, Y. R., Kim, J., & Ahn, W. S. (2013). "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(9), 1667-1680.
- Lee, J. G., Kim, Y. D., Kim, W. S., Francis, L., Amy, G., & Ghaffour, N. (2015). "Performance modeling of direct contact membrane distillation (DCMD) seawater desalination process using a commercial composite membrane". *Journal of Membrane Science*, 478, 85-95. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.053>.

- Li, L., Xiao, Z., Tan, S., Pu, L., & Zhang, Z. (2004). "Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation". *Journal of Membrane Science*, 243(1-2), 177-187.
- Li, B., & Sirkar, K. K. (2005). "Novel membrane and device for vacuum membrane distillation-based desalination process". *Journal of Membrane Science*, 257(1-2), 60-75.
- Li, G., Zhao, M., Xu, F., Yang, B., Li, X., Meng, X., ... & Li, Y. (2020). "Synthesis and biological application of polylactic acid". *Molecules*, 25(21), 5023.
- Li, L., Hou, J., Ye, Y., Mansouri, J., & Chen, V. (2017). "Composite PVA/PVDF pervaporation membrane for concentrated brine desalination: Salt rejection, membrane fouling and defect control". *Desalination*, 422, 49-58.
- Li, L., Hou, J., & Chen, V. (2019). "Pinning down the water transport mechanism in graphene oxide pervaporation desalination membranes". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(10), 4231-4239.
- Liang, W., Babarao, R., & D'Alessandro, D. M. (2013). "Microwave-assisted solvothermal synthesis and optical properties of tagged MIL-140A metal-organic frameworks". *Inorganic chemistry*, 52(22), 12878-12880.
- Liang, W., & D'Alessandro, D. M. (2013). "Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal-organic frameworks". *Chemical Communications*, 49(35), 3706-3708.
- Liang, B., Pan, K., Li, L., Giannelis, E. P., & Cao, B. (2014). "High performance hydrophilic pervaporation composite membranes for water desalination". *Desalination*, 347, 199-206.
- Liang, B., Zhan, W., Qi, G., Lin, S., Nan, Q., Liu, Y., ... & Pan, K. (2015). "High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination applications". *Journal of Materials Chemistry A*, 3(9), 5140-5147.
- Lim, S., Park, M. J., Phuntsho, S., Mai-Prochnow, A., Murphy, A. B., Seo, D., & Shon, H. (2018). "Dual-layered nanocomposite membrane incorporating graphene oxide and halloysite nanotube for high osmotic power density and fouling resistance". *Journal of Membrane Science*, 564, 382-393.

- Liu, G., Shen, J., Liu, Q., Liu, G., Xiong, J., Yang, J., & Jin, W. (2018). "Ultrathin two-dimensional MXene membrane for pervaporation desalination". *Journal of membrane science*, 548, 548-558.
- Liu, Y., Tong, Z., Zhu, H., Zhao, X., Du, J., & Zhang, B. (2022). "Polyamide composite membranes sandwiched with modified carbon nanotubes for high throughput pervaporation desalination of hypersaline solutions". *Journal of Membrane Science*, 641, 119889.
- Lou, C. W., Lu, C. T., Wen, S. P., Lin, C. W., Chao, C. Y., & Lin, J. H. (2010). Preparation and evaluation of degradable poly (lactic acid) composite dressings. In *Advanced Materials Research* (Vol. 123, pp. 177-180). Trans Tech Publications Ltd.
- Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., ... & Férey, G. (2004). "A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration". *Chemistry—A European Journal*, 10(6), 1373-1382.
- Lunt, J. (1998). "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers". *Polymer degradation and stability*, 59(1-3), 145-152.
- Lvov, Y. M., DeVilliers, M. M., & Fakhrullin, R. F. (2016). "The application of halloysite tubule nanoclay in drug delivery". *Expert opinion on drug delivery*, 13(7), 977-986.
- Ma, S., Wang, X. S., Collier, C. D., Manis, E. S., & Zhou, H. C. (2007). "Ultramicroporous Metal–Organic Framework Based on 9, 10-Anthracenedicarboxylate for Selective Gas Adsorption". *Inorganic chemistry*, 46(21), 8499-8501.
- Macedonio, F., & Drioli, E. (2008). "Pressure-driven membrane operations and membrane distillation technology integration for water purification". *Desalination*, 223(1-3), 396-409.
- Marquez, J. A. D., Ang, M. B. M. Y., Doma Jr, B. T., Huang, S. H., Tsai, H. A., Lee, K. R., & Lai, J. Y. (2018). "Application of cosolvent-assisted interfacial polymerization technique to fabricate thin-film composite polyamide pervaporation membranes with PVDF hollow fiber as support". *Journal of Membrane Science*, 564, 722-731.
- Mericq, J. P., Laborie, S., & Cabassud, C. (2009). "Vacuum membrane distillation for an integrated seawater desalination process". *Desalination and water treatment*, 9(1-3), 287-296.

- Meng, J., Zhao, P., Cao, B., Lau, C. H., Xue, Y., Zhang, R., & Li, P. (2021). "Fabricating thin-film composite membranes for pervaporation desalination via photocrosslinking". *Desalination*, 512, 115128.
- Mericq, J. P., Laborie, S., & Cabassud, C. (2010). "Vacuum membrane distillation of seawater reverse osmosis brines". *Water research*, 44(18), 5260-5273.
- Miller, J. E. (2003). "Review of water resources and desalination technologies". Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 49, 2003-0800.
- Minbu, H., Ochiai, A., Kawase, T., Taniguchi, M., Lloyd, D. R., & Tanaka, T. (2015). "Preparation of poly (L-lactic acid) microfiltration membranes by a nonsolvent-induced phase separation method with the aid of surfactants". *Journal of Membrane Science*, 479, 85-94.
- Mohammadi, T., & Akbarabadi, M. (2005). "Separation of ethylene glycol solution by vacuum membrane distillation (VMD)". *Desalination*, 181(1-3), 35-41.
- Moriya, A., Maruyama, T., Ohmukai, Y., Sotani, T., & Matsuyama, H. (2009). "Preparation of poly (lactic acid) hollow fiber membranes via phase separation methods". *Journal of Membrane Science*, 342(1-2), 307-312.
- Naim, M., Elewa, M., El-Shafei, A., & Moneer, A. (2015). "Desalination of simulated seawater by purge-air pervaporation using an innovative fabricated membrane". *Water Science and Technology*, 72(5), 785-793.
- Naidu, G., Choi, Y., Jeong, S., Hwang, T. M., & Vigneswaran, S. (2014). "Experiments and modeling of a vacuum membrane distillation for high saline water". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2174-2183.
- Nayar, K. G., Swaminathan, J., Warsinger, D. M., & Lienhard V, J. H. (2015a). "Performance limits and opportunities for low temperature thermal desalination".
- Nayar, K. G., Swaminathan, J., Panchanathan, D., Warsinger, D. M., McKinely, G. H., & Lienhard V, J. H. (2015b). "Effect of scale deposition on surface tension of seawater and membrane distillation".

- Nigiz, F. U., & Hilmioglu, N. D. (2016). "Pervaporative desalination of seawater by using composite and blended poly (vinyl alcohol) membranes". *Desalination and Water Treatment*, 57(11), 4749-4755.
- Nigiz, F. U. (2018). "Preparation of high-performance graphene nanoplate incorporated polyether block amide membrane and application for seawater desalination". *Desalination*, 433, 164-171.
- Nigiz, F. U. (2020). "Graphene oxide sodium alginate membrane for seawater desalination through pervaporation". *Desalination*, 485, 114465.
- Nigiz, F. U. "Synthesis and potential energy application of MIL-140A as a filler in PVA membrane". *Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences*, 4(2), 169-175.
- Ong, Y. K., Shi, G. M., Le, N. L., Tang, Y. P., Zuo, J., Nunes, S. P., & Chung, T. S. (2016). "Recent membrane development for pervaporation processes". *Progress in Polymer Science*, 57, 1-31.
- Ormanci-Acar, T., Celebi, F., Keskin, B., Mutlu-Salmanlı, O., Agtas, M., Turken, T., ... & Koyuncu, I. (2018). "Fabrication and characterization of temperature and pH resistant thin film nanocomposite membranes embedded with halloysite nanotubes for dye rejection". *Desalination*, 429, 20-32.
- Ouyang, J., Mu, D., Zhang, Y., & Yang, H. (2018). "Mineralogy and physico-chemical data of two newly discovered Halloysite in China and their contrasts with some typical minerals". *Minerals*, 8(3), 1–16.
- Ozekmekci, M., Unlu, D., & Copur, M. (2021). "Removal of boron from industrial wastewater using PVP/PVDF blend membrane and GO/PVP/PVDF hybrid membrane by pervaporation". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38(9), 1859-1869.
- 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.
- Ozbey-Unal, B., Gezmis-Yavuz, E., Eryildiz, B., Koseoglu-Imer, D. Y., Keskinler, B., & Koyuncu, I. (2020). "Boron removal from geothermal water by nanofiber-based

- membrane distillation membranes with significantly improved surface hydrophobicity”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104113.
- Peelman, N., Ragaert, P., De Meulenaer, B., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., ... & Devlieghere, F. (2013). “Application of bioplastics for food packaging”. *Trends in Food Science & Technology*, 32(2), 128-141.
- Pera-Titus, M., Llorens, J., Tejero, J., & Cunill, F. (2006). “Description of the pervaporation dehydration performance of A-type zeolite membranes: A modeling approach based on the Maxwell–Stefan theory”. *Catalysis Today*, 118(1-2), 73-84.
- Pereira, V., dos Santos Paz, I., Gomes, A. L., Leite, L. A., Fechine, P. B. A., & de Sá Moreira de S. Filho, M. (2021). “Effects of acid activation on the halloysite nanotubes for curcumin incorporation and release”. *Applied Clay Science*, 200, 105953.
- Phaechamud, T., & Chitrattha, S. (2016). “Pore formation mechanism of porous poly (DL-lactic acid) matrix membrane”. *Materials Science and Engineering: C*, 61, 744-752.
- Politano, A., Argurio, P., Di Profio, G., Sanna, V., Cupolillo, A., Chakraborty, S., ... & Curcio, E. (2017). “Photothermal membrane distillation for seawater desalination”. *Advanced Materials*, 29(2), 1603504.
- Prihatiningtyas, I., Volodin, A., & Van der Bruggen, B. (2019). “110th anniversary: cellulose nanocrystals as organic nanofillers for cellulose triacetate membranes used for desalination by pervaporation”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(31), 14340-14349.
- Prihatiningtyas, I., Li, Y., Hartanto, Y., Vananroye, A., Coenen, N., & Van der Bruggen, B. (2020). “Effect of solvent on the morphology and performance of cellulose triacetate membrane/cellulose nanocrystal nanocomposite pervaporation desalination membranes”. *Chemical Engineering Journal*, 388, 124216.
- Prihatiningtyas, I., Hartanto, Y., Ballesteros, M. S. R., & Van der Bruggen, B. (2021). “Cellulose triacetate/LUDOX-SiO₂ nanocomposite for synthesis of pervaporation desalination membranes”. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(11), 50000.
- Qasim, M., Badrelzaman, M., Darwish, N. N., Darwish, N. A., & Hilal, N. (2019). “Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review”. *Desalination*, 459, 59-104.

- Qian, X., Li, N., Wang, Q., & Ji, S. (2018). "Chitosan/graphene oxide mixed matrix membrane with enhanced water permeability for high-salinity water desalination by pervaporation". *Desalination*, 438, 83-96.
- Qiu, S., Xue, M., & Zhu, G. (2014). "Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application". *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6116-6140.
- Qin, D., Zhang, R., Cao, B., & Li, P. (2021). "Fabrication of high-performance composite membranes based on hierarchically structured electrospun nanofiber substrates for pervaporation desalination". *Journal of Membrane Science*, 638, 119672.
- Ravi, J., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Bilad, M. R. I., El-Badawy, T. H., Aziz, F., ... & Jaafar, J. (2020). "Polymeric membranes for desalination using membrane distillation: A review". *Desalination*, 490, 114530.
- Rajendran, S., Priya, T. A. K., Khoo, K. S., Hoang, T. K., Ng, H. S., Munawaroh, H. S. H., ... & Show, P. L. (2022). "A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils". *Chemosphere*, 287, 132369.
- Reinsch, H., Stassen, I., Bueken, B., Lieb, A., Ameloot, R., & De Vos, D. (2015). "First examples of aliphatic zirconium MOFs and the influence of inorganic anions on their crystal structures". *CrystEngComm*, 17(2), 331-337.
- Rezaei-DashtArzhandi, M., Sarrafzadeh, M. H., Goh, P. S., Lau, W. J., Ismail, A. F., Wong, K. C., & Mohamed, M. A. (2020). "Enhancing the desalination performance of forward osmosis membrane through the incorporation of green nanocrystalline cellulose and halloysite dual nanofillers". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(9), 2359-2370.
- Rowell, J. L., & Yaghi, O. M. (2004). "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials". *Microporous and mesoporous materials*, 73(1-2), 3-14.
- Saadat, S., Pandey, G., Tharmavaram, M., Braganza, V., & Rawtani, D. (2020). "Nano-interfacial decoration of Halloysite Nanotubes for the development of antimicrobial nanocomposites". *Advances in Colloid and Interface Science*, 275, 102063.
- Safavi, M., & Mohammadi, T. (2009). "High-salinity water desalination using VMD". *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 191-195.

- Saleem, H., & Zaidi, S. J. (2020). "Nanoparticles in reverse osmosis membranes for desalination: A state of the art review". *Desalination*, 475, 114171.
- Salmanli, O. M., Yuksekdog, A., & Koyuncu, I. (2022). "Boron removal by using vacuum assisted air gap membrane distillation (VAGMD)". *Environmental Technology & Innovation*, 26, 102395.
- Selim, A., Toth, A. J., Haaz, E., Fozer, D., Szanyi, A., Hegyesi, N., & Mizsey, P. (2019). "Preparation and characterization of PVA/GA/Laponite membranes to enhance pervaporation desalination performance". *Separation and Purification Technology*, 221, 201-210.
- Semenova, S. I., Ohya, H., & Soontarapa, K. (1997). "Hydrophilic membranes for pervaporation: an analytical review". *Desalination*, 110(3), 251-286.
- Shao, P., & Huang, R. Y. M. (2007). "Polymeric membrane pervaporation". *Journal of membrane science*, 287(2), 162-179.
- Shen, P., Moriya, A., Rajabzadeh, S., Maruyama, T., & Matsuyama, H. (2013). "Improvement of the antifouling properties of poly (lactic acid) hollow fiber membranes with poly (lactic acid)-polyethylene glycol-poly (lactic acid) copolymers". *Desalination*, 325, 37-39.
- Simsek, E. B., Beker, U., & Senkal, B. F. (2014). "Predicting the dynamics and performance of selective polymeric resins in a fixed bed system for boron removal". *Desalination*, 349, 39-50.
- Singh, P. S., Chaudhri, S. G., Kansara, A. M., Schwieger, W., Selvam, T., Reuss, S., & Aswal, V. K. (2015). "Cetyltrimethylammonium bromide-silica membrane for seawater desalination through pervaporation". *Bulletin of Materials Science*, 38(2), 565-572.
- Singha, N. R., Karmakar, M., Chattopadhyay, P. K., Roy, S., Deb, M., Mondal, H., ... & Roy, J. S. D. (2019). "Structures, properties, and performances—Relationships of polymeric membranes for pervaporative desalination". *Membranes*, 9(5), 58.
- Sivakumar, M., Ramezani-pour, M., & O'Halloran, G. (2013). "Mine water treatment using a vacuum membrane distillation system". *APCBEE procedia*, 5, 157-162.

- Soo, D. J. W., Osni, M. H. B., Pasbakhsh, P., De Silva, R., Cumpson, P., & Goh, K. L. (2019). "Micromechanical Characterization of Poly (Lactic Acid)/Halloysite Bionanocomposite Membrane". In *Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications* (pp. 53-67). Elsevier.
- Sorribas, S., Gorgojo, P., Téllez, C., Coronas, J., & Livingston, A. G. (2013). "High flux thin film nanocomposite membranes based on metal–organic frameworks for organic solvent nanofiltration". *Journal of the American Chemical Society*, 135(40), 15201-15208.
- Sule, M., Jiang, J., Templeton, M., Huth, E., Brant, J., & Bond, T. (2013). "Salt rejection and water flux through a tubular pervaporative polymer membrane designed for irrigation applications". *Environmental technology*, 34(10), 1329-1339.
- Sui, X., Ding, H., Yuan, Z., Leong, C. F., Goh, K., Li, W., ... & Chen, Y. (2019). "The roles of metal-organic frameworks in modulating water permeability of graphene oxide-based carbon membranes". *Carbon*, 148, 277-289.
- Suk, D. E., Matsuura, T., Park, H. B., & Lee, Y. M. (2010). "Development of novel surface modified phase inversion membranes having hydrophobic surface-modifying macromolecule (nSMM) for vacuum membrane distillation". *Desalination*, 261(3), 300-312.
- Sun, W., Shi, J., Chen, C., Li, N., Xu, Z., Li, J., ... & Zhao, L. (2018). "A review on organic–inorganic hybrid nanocomposite membranes: A versatile tool to overcome the barriers of forward osmosis". *RSC advances*, 8(18), 10040-10056.
- Sun, J., Qian, X., Wang, Z., Zeng, F., Bai, H., & Li, N. (2020). "Tailoring the microstructure of poly (vinyl alcohol)-intercalated graphene oxide membranes for enhanced desalination performance of high-salinity water by pervaporation". *Journal of Membrane Science*, 599, 117838.
- Swaminathan, J., Chung, H. W., & Warsinger, D. M. (2016). "Simple method for balancing direct contact membrane distillation". *Desalination*, 383, 53-59.
- Tang, N., Zhang, H., & Wang, W. (2011). "Computational fluid dynamics numerical simulation of vacuum membrane distillation for aqueous NaCl solution". *Desalination*, 274(1-3), 120-129.

- 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.K
- Tanaka, T., & Lloyd, D. R. (2004). "Formation of poly (L-lactic acid) microfiltration membranes via thermally induced phase separation". *Journal of membrane science*, 238(1-2), 65-73.
- Tanaka, T., Ueno, M., Watanabe, Y., Kouya, T., Taniguchi, M., & Lloyd, D. R. (2011). "Poly (L-lactic acid) microfiltration membrane formation via thermally induced phase separation with drying". *Journal of chemical engineering of Japan*, 1104210181-1104210181.
- Taşdemir, R. Ş., & Koyuncu, İ. (2021). "Membran Teknolojileri ile Alternatif Su Temini: Desalinasyon ve Atıksu Geri Kazanımı". *Sürdürülebilir Çevre Dergisi*, 1(1), 18-30.
- Tirnakci, B., & Salt, Y. (2021). "Preparation and characterization of PVA-SiO₂ nanocomposite membranes for seawater desalination by pervaporation". *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 27(2).
- Tooma, M. A., Najim, T. S., Alsalhy, Q. F., Marino, T., Criscuoli, A., Giorno, L., & Figoli, A. (2015). "Modification of polyvinyl chloride (PVC) membrane for vacuum membrane distillation (VMD) application". *Desalination*, 373, 58-70.
- Torres, A., Li, S. M., Roussos, S., & Vert, M. (1996). "Poly (lactic acid) degradation in soil or under controlled conditions". *Journal of Applied Polymer Science*, 62(13), 2295-2302.
- Thomas, E. R., Jain, A., Mann, S. C., Yang, Y., Green, M. D., Walker, W. S., ... Verduzco, R. (2020). "Freestanding self-assembled sulfonated pentablock terpolymer membranes for high flux pervaporation desalination". *Journal of Membrane Science*, 613(July), 118460.
- Trapani, F., Polyzoidis, A., Loebbecke, S., & Piscopo, C. G. (2016). "On the general water harvesting capability of metal-organic frameworks under well-defined climatic conditions". *Microporous and Mesoporous Materials*, 230, 20-24.

- Tu, K. L., Nghiem, L. D., & Chivas, A. R. (2010). "Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination applications". *Separation and Purification Technology*, 75(2), 87-101.
- Urriaga, A. M., Gorri, E. D., Ruiz, G., & Ortiz, I. (2001). "Parallelism and differences of pervaporation and vacuum membrane distillation in the removal of VOCs from aqueous streams". *Separation and Purification Technology*, 22, 327-337.
- Urriaga, A. M., Ruiz, G., & Ortiz, I. (2000). "Kinetic analysis of the vacuum membrane distillation of chloroform from aqueous solutions". *Journal of membrane science*, 165(1), 99-110.
- Ünal, B. Ö. (2019). "Jeotermal sulardan bor giderimi için yenilikçi hidrofobik membran distilasyonu membranlarının üretilmesi ve proses geliştirilmesi". Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Ünügül, T., & Nigiz, F. U. (2022). "Evaluation of Halloysite Nanotube-Loaded Chitosan-Based Nanocomposite Membranes for Water Desalination by Pervaporation". *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(2), 1-12.
- Van de Voorde, B., Damasceno Borges, D., Vermoortele, F., Wouters, R., Bozbiyik, B., Denayer, J., ... & De Vos, D. (2015a). "Isolation of Renewable Phenolics by Adsorption on Ultrastable Hydrophobic MIL-140 Metal-Organic Frameworks". *ChemSusChem*, 8(18), 3159-3166.
- Van de Voorde, B., Hezinová, M., Lannoeye, J., Vandekerkhove, A., Marszalek, B., Gil, B., ... & De Vos, D. (2015b). "Adsorptive desulfurization with CPO-27/MOF-74: an experimental and computational investigation". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(16), 10759-10766.
- Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Khataee, A. R., Salehi, E., Zinadini, S., & Monfared, H. A. (2012). "TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance". *Desalination*, 292, 19-29.
- Wan, L., Zhou, C., Xu, K., Feng, B., & Huang, A. (2017). "Synthesis of highly stable UiO-66-NH₂ membranes with high ions rejection for seawater desalination". *Microporous and Mesoporous Materials*, 252, 207-213.

- Wang, Q., Li, N., Bolto, B., Hoang, M., & Xie, Z. (2016). "Desalination by pervaporation: A review". *Desalination*, 387, 46-60.
- Wang, N., Ji, S., Zhang, G., Li, J., & Wang, L. (2012). "Self-assembly of graphene oxide and polyelectrolyte complex nanohybrid membranes for nanofiltration and pervaporation". *Chemical engineering journal*, 213, 318-329.
- Wang, L., Wang, Y., Wu, L., & Wei, G. (2020). "Fabrication, properties, performances, and separation application of polymeric pervaporation membranes: A review". *Polymers*, 12(7), 1466.
- Wang, Z., Gu, Z., Feng, S., & Li, Y. (2009). "Application of vacuum membrane distillation to lithium bromide absorption refrigeration system". *International journal of refrigeration*, 32(7), 1587-1596.
- Wang, Q., Li, N., Bolto, B., Hoang, M., & Xie, Z. (2016). "Desalination by pervaporation: A review". *Desalination*, 387, 46-60.
- Wen, X., Li, F., & Zhao, X. (2016). "Removal of nuclides and boron from highly saline radioactive wastewater by direct contact membrane distillation". *Desalination*, 394, 101-107.
- Wijaya, S., Duke, M. C., & da Costa, J. D. (2009). "Carbonised template silica membranes for desalination". *Desalination*, 236(1-3), 291-298.
- Wu, B., Li, K., & Teo, W. K. (2007). "Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for vacuum membrane distillation". *Journal of applied polymer science*, 106(3), 1482-1495.
- Wu, F., Zheng, J., Li, Z., & Liu, M. (2019). "Haloysite nanotubes coated 3D printed PLA pattern for guiding human mesenchymal stem cells (hMSCs) orientation". *Chemical Engineering Journal*, 359, 672-683.
- Xie, Z., Hoang, M., Duong, T., Ng, D., Dao, B., & Gray, S. (2011a). "Sol-gel derived poly (vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation". *Journal of Membrane Science*, 383(1-2), 96-103.

- Xie, Z., Ng, D., Hoang, M., Duong, T., & Gray, S. (2011b). "Separation of aqueous salt solution by pervaporation through hybrid organic–inorganic membrane: effect of operating conditions". *Desalination*, 273(1), 220-225.
- Xie, Z., Ng, D., Hoang, M., Zhang, J., & Gray, S. (2018). "Study of hybrid PVA/MA/TEOS pervaporation membrane and evaluation of energy requirement for desalination by pervaporation". *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(9), 1913.
- Xu, P., Cath, T. Y., Robertson, A. P., Reinhard, M., Leckie, J. O., & Drewes, J. E. (2013). "Critical review of desalination concentrate management, treatment and beneficial use". *Environmental Engineering Science*, 30(8), 502-514.
- Yah, W. O., Xu, H., Soejima, H., Ma, W., Lvov, Y., & Takahara, A. (2012). "Biomimetic dopamine derivative for selective polymer modification of halloysite nanotube lumen". *Journal of the American Chemical Society*, 134(29), 12134-12137.
- Yahaya, N. Z. S., Paiman, S. H., Abdullah, N., Mu'ammam Mahpoz, N., Raffi, A. A., Rahman, M. A., ... & Jaafar, J. (2020). "Synthesis and characterizations of MIL-140B-Al₂O₃/YSZ ceramic membrane using solvothermal method for seawater desalination". *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(1), 291-300.
- Yan, M., Lu, Y., Li, N., Zeng, F., Wang, Q., Bai, H., & Xie, Z. (2020). "Hyperbranch-Crosslinked S-SEBS Block Copolymer Membranes for Desalination by Pervaporation". *Membranes*, 10(10), 277.
- Yang, G., Xie, Z., Cran, M., Ng, D., & Gray, S. (2019). "Enhanced desalination performance of poly (vinyl alcohol)/carbon nanotube composite pervaporation membranes via interfacial engineering". *Journal of Membrane Science*, 579, 40-51.
- Yang, Z., Takagi, R., Zhang, X., Yasui, T., Zhang, L., & Matsuyama, H. (2021). "Engineering a dual-functional sulfonated polyelectrolyte-silver nanoparticle complex on a polyamide reverse osmosis membrane for robust biofouling mitigation". *Journal of Membrane Science*, 618, 118757.
- Yendluri, R., Otto, D. P., De Villiers, M. M., Vinokurov, V., & Lvov, Y. M. (2017). "Application of halloysite clay nanotubes as a pharmaceutical excipient". *International journal of pharmaceutics*, 521(1-2), 267-273.

- Yılmaz, B. (2019). "PVA/CNT hibrid membran ile pervaporatif desalinasyon uygulaması". Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yuan, P., Tan, D., & Annabi-Bergaya, F. (2015). "Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects". *Applied Clay Science*, 112, 75-93.
- Yu, L., Wang, H., Zhang, Y., Zhang, B., & Liu, J. (2016). "Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment". *Environmental Science: Nano*, 3(1), 28-44.
- Yun, Y., Ma, R., Zhang, W., Fane, A. G., & Li, J. (2006). "Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions". *Desalination*, 188(1-3), 251-262.
- Zakrzewska-Trznadel, G., Harasimowicz, M., & Chmielewski, A. G. (1999). "Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive waste by membrane distillation". *Journal of Membrane Science*, 163(2), 257-264.
- Zahidah, K. A., Kakooei, S., Ismail, M. C., & Raja, P. B. (2017). "Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review". *Progress in Organic Coatings*, 111, 175-185.
- Zereshki, S., Figoli, A., Madaeni, S. S., Simone, S., Jansen, J. C., Esmailinezhad, M., & Drioli, E. (2010a). "Poly (lactic acid)/poly (vinyl pyrrolidone) blend membranes: Effect of membrane composition on pervaporation separation of ethanol/cyclohexane mixture". *Journal of Membrane Science*, 362(1-2), 105-112.
- Zereshki, S., Figoli, A., Madaeni, S. S., Simone, S., & Drioli, E. (2010b). "Pervaporation separation of methanol/methyl tert-butyl ether with poly (lactic acid) membranes". *Journal of applied polymer science*, 118(3), 1364-1371.
- Zereshki, S., Figoli, A., Madaeni, S. S., Galiano, F., & Drioli, E. (2011). "Pervaporation separation of ethanol/ETBE mixture using poly (lactic acid)/poly (vinyl pyrrolidone) blend membranes". *Journal of membrane science*, 373(1-2), 29-35.
- Zeng, H., Liu, S., Wang, J., Li, Y., Zhu, L., Xu, M., & Wang, C. (2020). "Hydrophilic SPEEK/PES composite membrane for pervaporation desalination". *Separation and Purification Technology*, 250, 117265.

- Zhao, Y. H., Qian, Y. L., Zhu, B. K., & Xu, Y. Y. (2008). "Modification of porous poly (vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymers with different structures in phase inversion process". *Journal of Membrane Science*, 310(1-2), 567-576.
- Zhao, Z. P., Zhu, C. Y., Liu, D. Z., & Liu, W. F. (2011). "Concentration of ginseng extracts aqueous solution by vacuum membrane distillation 2. Theory analysis of critical operating conditions and experimental confirmation". *Desalination*, 267(2-3), 147-153.
- Zhao, X., Tong, Z., Liu, X., Wang, J., & Zhang, B. (2020). "Facile Preparation of Polyamide-Graphene Oxide Composite Membranes for Upgrading Pervaporation Desalination Performances of Hypersaline Solutions". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(26), 12232–12238.
- Zhang, R., Liang, B., Qu, T., Cao, B., & Li, P. (2019). "High-performance sulfosuccinic acid cross-linked PVA composite pervaporation membrane for desalination". *Environmental technology*, 40(3), 312-320.
- Zhang, L., Wang, Y., Cheng, L. H., Xu, X., & Chen, H. (2012). "Concentration of lignocellulosic hydrolyzates by solar membrane distillation". *Bioresource Technology*, 123, 382-385.
- Zhang, R., Xu, X., Cao, B., & Li, P. (2018). "Fabrication of high-performance PVA/PAN composite pervaporation membranes crosslinked by PMDA for wastewater desalination". *Petroleum Science*, 15(1), 146-156.
- Zhou, C., Zhou, J., & Huang, A. (2016). "Seeding-free synthesis of zeolite FAU membrane for seawater desalination by pervaporation". *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 377-383.
- Zhou, R., Rana, D., Matsuura, T., & Lan, C. Q. (2019). "Effects of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and integrated MWCNTs/SiO₂ nano-additives on PVDF polymeric membranes for vacuum membrane distillation". *Separation and Purification Technology*, 217, 154-163.
- Zhu, Y., Gupta, K. M., Liu, Q., Jiang, J., Caro, J., & Huang, A. (2016). "Synthesis and seawater desalination of molecular sieving zeolitic imidazolate framework membranes". *Desalination*, 385, 75-82.

Zuo, G., Wang, R., Field, R., & Fane, A. G. (2011). "Energy efficiency evaluation and economic analyses of direct contact membrane distillation system using Aspen Plus". *Desalination*, 283, 237-244.

Zwijnenberg, H. J., Koops, G. H., & Wessling, M. (2005). "Solar driven membrane pervaporation for desalination processes". *Journal of Membrane Science*, 250(1-2), 235-246.



EKLER

EK 1. Şişme testleri için örnek hesaplama

PLA temelli membranlar kesilerek membran numuneleri alınmıştır. Etüv’de kurutulan membranların ilk ağırlıkları (M_d) hassas terazide tartılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan NaCl çözeltilerinde bu membran numuneleri bekletilmiştir. Belli aralıklarda ölçüm (M_s) alınmıştır. Denklem 1 kullanılarak şişme yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\text{ŞD (\%)} = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100 \quad (1)$$

Ek Tablo 1

%3 MIL-140A katkılı PLA membran kütle ölçümleri

| %3 MIL-140A katkılı PLA membran | | | | |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Ölçüm alınan zaman aralıkları | Saf su | %2 NaCl | %4 NaCl | %6 NaCl |
| 0 | 0,0122g | 0,0092g | 0,0163g | 0,0131g |
| 3 saat sonra | 0,013g | 0,010g | 0,0171g | 0,0155g |
| 24 saat sonra | 0,0131g | 0,0111g | 0,0201g | 0,0168g |

Ek Tablo 1’da %3 MIL-140A katkılı PLA membranın ölçümleri verilmiştir. Örnek olarak bu membrandaki %6 NaCl konsantrasyonundaki şişme derecesi;

$$\text{ŞD (\%)} = \frac{0,0168 - 0,0131}{0,0131} \times 100 = 28 \text{ şeklinde hesaplanmıştır. \%3 MIL-140A katkılı}$$

PLA membranın şişme sonuçları Ek Tablo 2’de verilmiştir.

Ek Tablo 2

%3 MIL-140A katkılı PLA membranın şişme sonuçları

| %3 MIL-140A katkılı PLA membran | | | | |
|---------------------------------|--------|---------|---------|---------|
| | Saf su | %2 NaCl | %4 NaCl | %6 NaCl |
| Şişme dereceleri (%) | 7,69 | 20 | 23 | 28 |

EK 2. Akı için örnek hesaplama

Hazırlanan katkısız, MIL-140A katkılı ve HNT katkılı membranlar ile pervaporatif desalinasyon testleri sonucu akı hesaplanmıştır. Aynı zamandan katkısız ve MIL-140A katkılı PLA membranlar kullanılarak pervaporasyon ve membran distilasyon ile bor giderimi sonucundan akı hesaplanmıştır. Yapılan deneyler sonucu akı (J) (kg/m²sa) hesaplamak için Denklem 1'deki denklem kullanılmıştır. Bu denklemde M geçen madde miktarını, A membran alanını ve t zamanı ifade etmektedir. Ek Tablo 1'de ise PV ve VMD parametreleri verilmiştir.

$$J = \frac{M}{A.t} \quad (1)$$

Ek Tablo 1

PV ve VMD parametreleri

| Membran | Membran kalınlığı (μm) | Membran yöntemi | Sıcaklık (°C) | Besleme çözeltisi kütlesi (g) | Besleme çözeltisinin içeriği | Çıkış suyunun kütlesi (g) |
|---------------------|------------------------|-----------------|---------------|-------------------------------|--|---------------------------|
| %3 MIL-140A/ PLA | 60 | PV | 60 | 100 g | %2 NaCl çözeltisi | 6,542 g |
| %3 MIL-140A/ PLA | 60 | VMD | 70 | 100 g | 6 ppm H ₃ BO ₃ çözeltisi | 13,592 g |

Kullanılan membranlar 2 cm yarıçaplı membran hücresine yerleştirilmiştir. Bu yüzden temas eden alan kadar su geçişi sağlanmıştır. Buna bağlı olarak membran alanı hesaplanmıştır.

$$\text{Membran yarıçapı} = 2 \text{ cm} = 0,02 \text{ m}$$

$$\text{Membran alanı} = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot 0.02^2 = 0,0012 \text{ m}^2$$

%3 MIL-140A katkılı PLA membran ile pervaporatif desalinasyon akı;

$$J = \frac{6,542g}{1s \cdot 0,0012m^2} \times \frac{60\mu m}{60\mu m} \times \frac{1kg}{1000g} = 5,45 \frac{kg}{m^2s} \text{ şeklinde hesaplanmıştır.}$$

Aynı membran gözenekli olarak hazırlanıp membran distilasyonda bor gideriminde kullanılmıştır. Bor giderimi sonucu akı;

$$J = \frac{13,592g}{1s \cdot 0,0012m^2} \times \frac{60\mu m}{60\mu m} \times \frac{1kg}{1000g} = 11,33 \frac{kg}{m^2s} \text{ şeklinde hesaplanmıştır.}$$

EK 3. Tuz reddi ve bor reddi örnek hesaplama

Hazırlanan membran ile pervaporasyon ve vakum membran distilasyon yapılmıştır. Tuz veya bor reddi (R) (%) hesaplamak için Denklem 1’deki denklem kullanılmaktadır. Bu denklemde Cf ilk beslenen tuz veya bor konsantrasyonunu ve Cp membrandan geçen tuz veya bor konsantrasyonunu ifade etmektedir.

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad (1)$$

Ek-2’de hesaplanan membranların tuz ve bor reddi de hesaplanmıştır. Tuz reddi için besleme çözeltilerinin iletkenlikleri mikrosimens olarak okunmuştur. Çıkış sularında aynı şekilde iletkenlikleri ölçülmüştür. İletkin verileri Ek Tablo 1’de verilmiştir.

Ek Tablo 1

%3 MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak PV sonucu iletkenlikleri

| Membran | Membran kalınlığı (µm) | Membran yöntemi | Besleme çözeltisi | Besleme çözeltisi iletkenliği | Çıkış suyu iletkenliği |
|------------------|------------------------|-----------------|-------------------|-------------------------------|------------------------|
| %3 MIL-140A/ PLA | 60 | PV | %2 NaCl çözeltisi | 36000 µS | 72 µS |

%3 MIL-140A katkılı PLA membranın tuz reddi; $R = \frac{36000-72}{36000} \times 100 = \%99,8$ olarak hesaplanmıştır.

VMD ile bor giderimi besleme ve çıkış suları HACH spektrofotometresi ile bor konsantrasyonu ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları bor içerikleri Ek Tablo 2’de verilmiştir.

Ek Tablo 2

%3 MIL-140A katkılı PLA membran kullanılarak VMD sonucu bor içerikleri

| Membran | Membran kalınlığı (µm) | Membran yöntemi | Besleme çözeltisi | Besleme çözeltisi içeriği | Çıkış suyu bor içeriği |
|------------------|------------------------|-----------------|--|---------------------------|------------------------|
| %3 MIL-140A/ PLA | 60 | VMD | 6 ppm H ₃ BO ₃ çözeltisi | 6,2 mg/L | 0,0001 mg/L |

%3 MIL-140A katkılı PLA membran ile VMD sonucu bor reddi;

$$R = \frac{6,2-0,0001}{6,2} \times 100 = \%99,99 \text{ şeklinde hesaplanmıştır.}$$

