



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

**[POLİMERİK MEMBRAN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE
TERS OSMOZ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ]**

[Lamiya GURBANLI]

**[DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU]**

[Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı]

[Proses ve Reaktör Tasarımı Programı]

[İSTANBUL-2022]

Bu çalışma, [Tarih girmek için burayı tıklatın.] tarihinde aşağıdaki jüri tarafından [....., ...]nda [.....] olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

[Doç. Dr.] [Mehtap ŞAFAK BOROĞLU] (Danışman)
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] [İsmail BOZ]
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi]

[Doç. Dr.] [Selim AŞÇI]
[İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

[20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.]

ÖNSÖZ

[Yüksek lisans dönemimin her aşamasında bana yön veren, bilgisi ile ışıltı tutan, çalışmanın her aşamasını büyük bir özenle ve sabırla izleyerek değerlendiren, tecrübesini benden esirgemeyen öğretici ve yol gösterici olan, her zaman sevgi ve saygı duyacağım çok değerli hocam Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU'na verdiği emeklerinden dolayı sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam kapsamında yardımlarını esirgemeyen gösterdiği üstün hassasiyet, ilgi ve yardımlarıyla çalışmalarına yön veren Prof. Dr. İsmail BOZ'a özel bir teşekkürü borç bilirim.

Tez kapsamında ortak çalışma imkanı bulduğumuz Qatar Üniversitesinden Prof. Dr. Lamess SHAHADA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bana her konuda yardımcı olan, kendisinden çok şey öğrendiğim birlikte çalışmaktan keyif aldığım sevgi dolu değerli arkadaşım Büşra KAYA ve laboratuvarında birlikte çalıştığım bütün arkadaşlarıma yardımları için teşekkür ederim.

Bu süreç boyunca sevgisini, güvenini, her türlü desteğini benden esirgemeyen aileme özellikle de dayım Baba EYYUBOV'a en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunuyorum.

]

Ocak 2022

[Lamiya GURBANLI]

ANNEME...

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1 DESALİNASYON YÖNTEMLERİ VE TEKNOLOJİSİ.....	3
2.2 SU AYIRMA MEMBRANLARI.....	6
2.2.1 Membran Yapısı	7
2.2.2 Mikrofiltrasyon ve Ultrafiltrasyon.....	9
2.3 TERS OSMOZ	13
2.3.1 Ters Osmoz Membran Yapısı.....	18
2.3.2 Membran Materyali ve Üretimi.....	20
2.3.3 TO Membran Performans Mekanizması.....	22
2.3.4 Ters Osmoz Membran Kirlenmesi.....	23
2.3.5 Membran Filtrasyon Performansı.....	28
2.3.6 SWTO Desalinasyon Tesisi Tasarımları.....	30
2.4 POLİMERİK MEMBRANLAR	38
2.5 İNORGANİK MALZEMELER.....	40
3. MALZEME VE YÖNTEM	43
3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	43
3.1.1 KIT-6 Sentezi	44
3.1.2 Poliamid Katmanının Hazırlanması.....	46
3.1.3 Kompozit Membranların Hazırlanması	47
3.2 ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER	48

3.2.1	X-ışını Kırınım Analizi	48
3.2.1	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	49
3.2.2	Partikül Boyutu Analizi	51
3.2.3	Yüzey Alanı Ölçümü ve Gözeneklilik Dağılımı Analizi	51
3.2.4	Termogravimetrik Analiz.....	52
3.2.5	Taramalı Elektron Mikroskobu	52
3.2.6	Temas Açısı.....	53
3.2.7	İletkenlik Ölçümü	53
3.2.8	Ters Osmoz Sistemi	54
4.	BULGULAR.....	57
4.1	KIT-6 KARAKTERİZASYONU.....	57
4.1.1	KIT-6 Partiküllerinin XRD Analiz Sonuçları	57
4.1.2	KIT-6 Partiküllerinin FT-IR Analiz Sonuçları.....	58
4.1.3	KIT-6 Partiküllerinin BET Analiz Sonuçları	59
4.1.4	KIT-6 Partiküllerinin DLS Analiz Sonuçları	61
4.1.5	KIT-6 Partiküllerinin TGA Analiz Sonuçları.....	62
4.1.6	KIT-6 Yapısının SEM Analiz Sonuçları.....	63
4.2	POLİMERİK MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU	65
4.2.1	PA-KIT6 Kompozit Membranlarının XRD Karakterizasyonu	65
4.2.2	PA-KIT6 Kompozit Membranlarının FTIR Karakterizasyonu	67
4.2.3	PA-KIT6 Kompozit Membranlarının TGA Karakterizasyonu	70
4.2.4	PA-KIT6 Kompozit Membranlarının SEM Karakterizasyonu	73
4.2.5	PA-KIT-6 Kompozit Membranlarının Temas Açısı Karakterizasyonu.....	76
4.2.6	PA-KIT6 Kompozit Membranlarının Su Ayırma Performansları.....	79
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	85
6.	KAYNAKLAR.....	92
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	101

|

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Desalinasyon yöntemlerinin sınıflandırılması (Li et al., 2008).	3
Şekil 2.2: Membran şematik gösterimi.	8
Şekil 2.3: Osmoz ve ters osmoz membranları şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.4: Kirlenmeyi etkileyen fiziksel ve kimyasal özellikler.....	24
Şekil 2.5: Membran kirlenmesine etki eden faktörler.....	25
Şekil 2.6: Membran kirlenme tipleri.....	26
Şekil 2.7: Deniz suyu bileşenleri.	30
Şekil 2.8: Ön arıtma teknikleri.	33
Şekil 2.9: Mezogözenekli KIT-6 yapısı (Navrotsky et al., 2021).....	42
Şekil 3.1: KIT-6 sentez prosedürü.	45
Şekil 3.2: Deneylerde kullanılan santrifüj cihazı.....	46
Şekil 3.3: Arayüzey polimerizasyonu ile poliamid sentezi.	47
Şekil 3.4: PA-KIT6 kompozit membranı hazırlama prosedürü.....	48
Şekil 3.5: X-ışını kırınım analiz cihazı.	50
Şekil 3.6: Analizlerde kullanılan FT-IR cihazı.....	50
Şekil 3.7: Deneylerde kullanılan vakum etüvü.....	51
Şekil 3.8: Partikül boyutu analiz cihazı.....	51
Şekil 3.9: Termogravimetrik analiz cihazı.	52
Şekil 3.10: Denemelerde kullanılan iletkenlik cihazı.	54
Şekil 3.11: Laboratuvar ölçekli ters osmoz sisteminin görüntüsü.....	56
Şekil 4.1: KIT-6 yapısına ait XRD difraktogramı.	57
Şekil 4.2: KIT-6 yapısına ait FT-IR spektrumu.....	58

Şekil 4.3: KIT-6 malzemesine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrisi.	60
Şekil 4.4: KIT-6 malzemesine ait ortalama gözenek boyutu dağılımı.....	61
Şekil 4.5: KIT-6 partiküllerinin boyut dağılım grafiği.	62
Şekil 4.6: KIT-6 yapısına ait TGA diyagramı.	63
Şekil 4.7: KIT-6 yapısının SEM görüntüleri.	64
Şekil 4.8: NF-270 destek malzemesi üzerine kaplanan PA membranının XRD difraktogramı.	66
Şekil 4.9: PA ve PA-KIT6 kompozit membranların XRD difraktogramları.	66
Şekil 4.10: PA-KIT6 kompozit membranların XRD difraktogramları.	67
Şekil 4.11: NF-270 destek tabakasına ait FTIR spektrumu.	69
Şekil 4.12: PA membranının FTIR spektrumu.	69
Şekil 4.13: PA-KIT6 membranlarının FTIR spektrumları, a) PA, b) PA-KIT6-%0,1, c) PA-KIT6-%0,3, d) PA-KIT6-%0,5, e) PA-KIT6-%2,0, f) PA-KIT6-%5,0.....	70
Şekil 4.14: PA ve NF-270 destek malzemesine ait TGA eğrileri.....	72
Şekil 4.15: PA-KIT6 kompozit membranlarının TGA eğrileri.	72
Şekil 4.16: PA-KIT6 kompozit membranlarının DTA eğrileri.	73
Şekil 4.17: PA (a), PA-KIT6-0,3% (b) ve PA-KIT6-5,0% (c) kompozit membranların yüzey ve kesit SEM görüntüleri.....	76
Şekil 4.18: PA-KIT6 kompozit membranların temas açıları.	78
Şekil 4.19: 30, 40 ve 50 bar için membranların saf su akı performansları.....	83
Şekil 4.20: PA ve PA-KIT6 membranların KIT-6 içeriğine göre akı ve tuz reddi grafiği.	83
Şekil 4.21: PA ve PA-KIT6 kompozit membranların basınç-akı grafiği.....	84
Şekil 5.1: Değişen monomer konsantrasyonları ile PA tabakasının oluşum mekanizması (Xu et al., 2017a).	90

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Termal damıtma ve membran teknolojisinin karşılaştırılması (Lee et al., 2019).....	6
Tablo 2.2: MF ve UF membranların karakteristik özellikleri (Lee et al., 2019).	9
Tablo 2.3: Mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon'da kullanılan polimer türleri.....	10
Tablo 2.4: MF ve UF membranların uygulama alanları (Baker, 2012).	11
Tablo 2.5: Nanofiltrasyon membranlarının karakteristik özellikleri.	12
Tablo 2.6: NF'de kullanılan membranlar ve kullanım alanları (Bahar, Hawlader and Woei, 2004; Lee et al., 2019; Baker, 2012).....	13
Tablo 2.7: İnorganik membranların avantaj ve dezavantajları.	18
Tablo 2.8: Membranların kmyasal ve fiziksel dezenfeksiyon yöntemleri (Sutzkover-Gutman and Hasson, 2010).	36
Tablo 2.9: Polimerik ve seramik membranların karşılaştırılması.....	39
Tablo 3.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler.	43
Tablo 3.1 Devamı:	44
Tablo 4.1: KIT-6 partiküllerine ait yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi değerleri.....	60
Tablo 4.2: PA ve PSf yapısını karakterize eden FTIR pik değerleri.	68
Tablo 4.3: PA-KIT6 kompozit membranlarında TGA ağırlık kaybı değerleri.	71
Tablo 4.4: PA ve PA-KIT6 kompozit membranların temas açıları.	78
Tablo 4.5: PA-KIT6 kompozit membranların akı ve NaCl (2000 ppm) tuz tutunma değerleri.....	82
Tablo 5.1: Tez çalışmasından elde edilen deneysel sonuçların literatür ile karşılaştırılması.	89

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Etkin membran alanı
C_f	: Belirli bir bileşenin etkin konsantrasyonu
C_p	: Süzüntü konsantrasyonu
J	: Akı değeri
J_{wc}	: Temizlemeden sonraki su akışı
J_{wi}	: İlk su akışı
V	: Permeat hacmi
Δt	: Geçiş süresi
ΔP	: Basınç

Kısaltmalar	Açıklama
BET	: Brauner-Emmett-Teller
CA	: Selüloz Asetat
CDI	: Kapasitif Deiyonizasyon Yöntemi
ED	: Elektrodializ
EDR	: Ters Elektrodializ
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HDH	: Nemlendirme-nem alma
IP	: Arayüzey Polimerizasyonu
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
MD	: Membrane Distillation
MED	: Multi-effect Distillation
MF	: Mikrofiltrasyon
MPD	: m-Fenilendiamin
MSF	: Multi-stage Flash Distillation
NF	: Nanofiltrasyon
PA	: Poliamid
PAN	: Poliakrilonitril

PE	: Polietilen
PES	: Polietersülfon
PS	: Polisülfon
PP	: Polipropilen
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVC	: Polivinilklorür
PVDF	: Poliviniliden florür
RO	: Reverse Osmosis
SDI	: Silt Yoğunluk Endeksi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SWTO	: Deniz suyundan ters ozmos ile tuz giderme
TDS	: Toplam Çözülmüş Katı Madde
TFC	: İnce Film Kompozit Membranlar
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TMC	: Trimesoil Klorür
TO	: Ters Osmoz
TOK	: Toplam Organik Karbon
UF	: Ultrafiltrasyon
UOP	: Universal Oil Products
UV	: Ultraviyole
VCD	: Buhar Sıkıştırılmalı Damıtma
XRD	: X-ışını Kırınım Analizi]

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[POLİMERİK MEMBRAN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE TERS OSMOZ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ]

[Lamiya GURBANLI]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

[Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı]

[Danışman : Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU]

İklim değişikliği, hızlı nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme sonucunda tatlı suya olan talep artmaktadır. Dünya çapındaki su sorununu ele almak için tuzdan arındırma, atık su arıtma ve suyun yeniden kullanımı gibi sürdürülebilir bir su kaynağı yönetimi gereklidir. Çeşitli tuzdan arındırma teknolojileri arasında, ince film kompozit ters osmoz (TO) teknolojisi, yüksek verimliliği, düşük maliyeti ve çevresel sürdürülebilirliği nedeniyle dünya çapında lider teknolojidir. TO yalnızca su moleküllerinin geçmesine izin veren ve yüksek basınçla çalışan bir teknolojidir. İşlenebilirlik açısından kolaylık sağladığı için su filtrasyonunda polimerik membranlar büyük önem kazanmıştır. Yüksek oranda tuz reddi sergileyebilmek için membran üretiminde kullanılan malzemeler yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik, uygun maliyet ve yüksek mekanik dayanım gibi birçok özelliğe sahip olmalıdır. Bu kapsamda literatürde poliamid (PA) kimyasına dayalı ince film kompozit yapılı membranlar, su arıtma ve tuzdan arındırma için ters osmoz teknolojisinde tercih edilmektedir. PA tabakasının oluşumu için gözenek boyutu, gözeneklilik, gözenek yoğunluğu ve hidrofilik olma gibi malzeme özellikleri önemlidir.

TO membranları üç kısımdan oluşmaktadır. İlki polyester tabaka ve ikincisi polyester tabakanın üzerine serilen polisülfon destek tabakadır. Üçüncü tabaka ise destek tabakanın üzerine yayılan PA aktif tabakadır. Çalışmamızda destek tabaka olarak ticari NF-270 polisülfon destek tabakası kullanıldı. NF-270 destek tabakası üzerine m-fenilendiamin (MPD) ve trimesoil klorürün (TMC) monomerleri kullanılarak PA aktif tabakası ince film kaplama yöntemiyle hazırlandı. Çalışma kapsamında dolgu KIT-6 dolgu ajanını kullanarak sentezlenen membranların su saflaştırma performansları test edilmiştir. Bu kapsamda poliamid ince film

kompozit TO membran yüzeyine farklı oranlarda (%0-0,1-0,3-0,5-2,0-5,0) mezogözenekli silika KIT-6 partikülleri ilave edilerek kompozit membranlar hazırlanmış ve KIT-6 etkisi incelenmiştir. KIT-6 mezogözenekli materyali akademik ve endüstriyel alanda büyük ilgiye sahiptir. Mezogözenekli materyaller kendilerine özgü eşsiz özellikleri ile katalizör, adsorpsiyon ve arıtma proseslerinde çokça tercih edilmektedir. KIT-6, 4-12 nm ortalama gözenek çapına sahip üç boyutlu simetrik SiO₂ yapılı nanoparçacıktır. Bu yapıyı eşsiz kılan özelliği onun yüksek yüzey alanına ve büyük gözenek hacmine sahip olmasıdır.

Çalışmanın amacı su temininde ileri teknolojilerin kullanılarak, membranların özelliklerinin geliştirilmesi ve halen tümüyle dışa bağımlı durumda olduğumuz membran sistemlerinin ülkemiz koşullarında üretilebilir hale getirilmesidir. Bu amaçla

KIT-6 partikülleri ve farklı oranlarda KIT-6 ilavesi ile hazırlanan polimerik membranların yapısal karakterizasyonu X-Işını Difraksiyonu (XRD) ve Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizleri, ısıl özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA), mikroyapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), partikül büyüklüğü dinamik ışık saçılması (DLS), KIT-6 gözenek boyutu ve yüzey alanı BET (Brauner-Emmett-Teller) ve hidrofiliği temas açısı analizi ile karakterize edilmiştir. Membranların akı ve tuz reddi analizleri ise laboratuvar ortamında TO cihazı yardımıyla test edilmiştir. Çalışmanın sonucunda, sentezlenen kompozit membranların tuz tutunumuna ve akısına bakılarak KIT-6 partiküllerinin ters osmoz membranlarının performansına olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 30, 40 ve 50 bar olmak üzere üç farklı basınç değerinde saf su geçirgenlik testleri yapılmış ve her bir membranın geçirgenlik değeri tespit edilmiştir. Ardından aynı basınç değerlerinde 2000 ppm'lik NaCl çözeltisi için akı, geçirgenlik ve tuz tutunumu testleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda elde edilen veriler değerlendirilerek üretilen membranlar arasında en yüksek tuz tutunum oranına, yüksek basınçlara dayanıklı ve ısıl dayanıma sahip membran tespit edilmiştir. PA ve KIT-6 ilavesinin membran yapısını nasıl etkilediği incelenmiştir. KIT-6 ilavesi ile ürettiğimiz kompozit membranların etkili olarak ters osmoz sistemlerinde kullanılabileceği görülmüştür. Ayrıca son literatür çalışmaları, su geçirgenliğini ve tuz reddini manipüle etmek için nano boşluklar içeren poliamid katmanının önemini vurgulamaktadır.]

Ocak 2022, [116.] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Ters osmoz, poliamid, KIT-6, ince film kompozit membranlar, su arıtımı]

SUMMARY

[FABRICATION, CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MEMBRANES AND INVESTIGATION OF REVERSE OSMOSIS PERFORMANCES]

[M.Sc. THESIS]

[Lamiya GURBANLI]

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

[Department of Chemical Engineering]

Supervisor : [Assoc. Prof. Dr.] [Mehtap ŞAFAK BOROĞLU]

As a result of climate change, rapid population growth, urbanization and industrialization, the demand for fresh water is increasing. A sustainable water resource management such as desalination, wastewater treatment and water reuse is required to address the worldwide water problem. Among various desalination technologies, thin-film composite reverse osmosis (RO) technology is the leading technology worldwide due to its high efficiency, low cost and environmental sustainability. RO is a high-pressure technology that only allows water molecules to pass. Polymeric membranes have gained great importance in water filtration as they provide convenience in terms of workability. In order to exhibit high salt rejection, the materials used in membrane production must have many properties such as high selectivity, high permeability, cost-effectiveness and high mechanical strength. In this context, thin film composite membranes based on polyamide (PA) chemistry are preferred in reverse osmosis technology for water purification and desalination in the literature. Material properties such as pore size, porosity, pore density and hydrophilicity are important for the formation of the PA layer.

RO membranes consist of three parts. The first is the polyester layer and the second is the polysulfone backing layer laid on the polyester layer. The third layer is the PA active layer that spreads over the support layer. In our study, commercial NF-270 polysulfone support layer was used as the support layer. PA active layer was prepared by thin film coating method by using m-phenylenediamine (MPD) and trimesoyl chloride (TMC) monomers on the NF-270 support layer. Within the scope of the study, the water purification performances of the membranes synthesized using the filler KIT-6 filler agent were tested. In this context, composite membranes were prepared by adding mesoporous silica KIT-6 particles at different ratios (0-0.1-0.3-0.5-2.0-5.0%) to the polyamide thin film composite TO membrane surface. effect has been studied. KIT-6 mesoporous material is of great interest in the academic and industrial field. Mesoporous materials, with their unique properties, are widely preferred in catalyst, adsorption and purification processes. KIT-6 is a three-dimensional symmetrical SiO₂ structured nanoparticle with an average pore diameter of 4-12 nm. What makes this structure unique is its high surface area and large pore volume.

The aim of the study is to improve the properties of membranes by using advanced technologies in water supply and to make the membrane systems, which we are still completely dependent on foreign countries, producible under the conditions of our country. For this purpose structural characterization of polymeric membranes prepared by adding KIT-6 particles and KIT-6 in different ratios X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis, thermal properties Thermogravimetric Analysis (TGA), microstructure Scanning Electron Microscope (SEM)), particle size dynamic light scattering (DLS), KIT-6 pore size and surface area BET (Brauner-Emmett-Teller), and hydrophilicity by contact angle analysis. The flux and salt rejection analyzes of the membranes were tested in the laboratory with the help of the TO device. As a result of the study, the effect of KIT-6 particles on the performance of reverse osmosis membranes was investigated by looking at the salt rejection and flux of the synthesized composite membranes. For this purpose, pure water permeability tests were carried out at three different pressure values, 30, 40 and 50 bar, and the permeability value of each membrane was determined. Then, flux, permeability and salt retention tests were carried out for 2000 ppm NaCl solution at the same pressure values.

By evaluating the data obtained as a result of the study, the membrane with the highest salt retention rate, high pressure resistant and thermal resistance was determined among the produced membranes. How the addition of PA and KIT-6 affected the membrane structure was investigated. It has been observed that the composite membranes we produce with the addition of KIT-6 can be used effectively in reverse osmosis systems. Also, recent literature studies highlight the importance of polyamide layer containing nano-voids to manipulate water permeability and salt rejection.

January 2022, [116.] pages.

Keywords: [Reverse Osmosis, polyamide, KIT-6, thin film composite membranes, water purification]

1. GİRİŞ

[Su, dünya yüzeyinin dörtte üçünü kaplayan en çok bulunan kaynaktır. Ne yazık ki, dünya suyunun sadece %3'ü tatlı, %97'si tuzlu sudur. Deniz suyunun bolluğu nedeniyle günümüzde deniz suyundan içilebilir su üretimine ilgi artmıştır. Çeşitli su kaynaklarının tuzdan arındırılması, tatlı su üretmek için en etkili yöntemlerden biri haline gelmiştir. Yaygın tuzdan arındırma teknolojileri arasında, ters osmoz işlemi, nispeten düşük enerji tüketimi, iyi çalışabilirliği ve yüksek tatlı su verimliliği nedeniyle şu anda tüm tuzdan arındırılmış su kapasitelerinin %41'ini oluşturmaktadır.

Başarılı bir TO teknolojisinin kalbinde, genellikle dokunmamış mikro gözenekli polyester tabaka ve bu tabakanın üzerine yerleştirilmiş bir polisülfon (PSf) ultrafiltrasyon membranı ve PSf üzerinde büyütülmüş bir poliamid ince film bariyer tabakası vardır. Genel olarak, PA ince film seçici tabakası, m-fenilendiamin ve trimesoil klorürün ara yüzey polimerizasyonu ile gözenekli ultrafiltrasyon membranının üzerinde hazırlanır (Al Mayyahi, 2018). Genel olarak, iki fazın karışmaması ve asil klorürün sudaki zayıf çözünürlüğü nedeniyle reaksiyonun sadece organik faz sınırında gerçekleştiğine inanılır (Yuan, F., Wang, Z., Yu, X., Wei, Z., Li, S., Wang, J., & Wang, 2012). Başlangıçta, polimerizasyon çok hızlıdır, nispeten gevşek bir başlangıç poliamid film ile sonuçlanır ve daha sonra film büyümesi, film boyunca aminlerin difüzyonu ile büyük ölçüde sınırlandırılır ve son olarak yoğun bir poliamid filmin oluşumu üzerine reaksiyonu kendi kendine sona erdirir (Freger, 2003, 2005). Hızlı ve kendi kendini sınırlayan reaksiyon, tuzu sudan seçici olarak uzaklaştırmak için yeterince yoğun ve önemli ölçüde su geçirgenliği sağlamak için yeterince ultra ince (yaklaşık 100-200 nm) ve yüksek düzeyde çapraz bağlı tam aromatik poliamid ağ yapısı üretir (Tang, C. Y., Kwon, Y. N., & Leckie, 2007). İnce film kompozit (TFC) TO membranlarının geçirgenliği ve seçiciliği, poliamid filmin morfolojisi ve yapısı ile güçlü bir şekilde ilişkilidir (Khorshidi, B., Soltannia, B., Thundat, T., & Sadzadeh, 2017). Bu nedenle, membran ayırma performansını iyileştirmek için ayrıntılı yapısını ve yapı-özellik ilişkisini kapsamlı bir şekilde incelemek çok önemlidir. Genel olarak, poliamid filmlerin, yaklaşık 100 nm mertebesinde bir yüzey pürüzlülüğü ile bir sırt-ve-vadi/çukıntı yapısı sergilediği bilinmektedir; bu durum, etkili membran filtrasyon alanını artırarak membran

geçirgenliğini geliştirmeye elverişlidir (Tang, C. Y., Kwon, Y. N., & Leckie, 2007; Kwak, S. Y., Yeom, M. O., Roh, I. J., Kim, D. Y., & Kim, 1997).

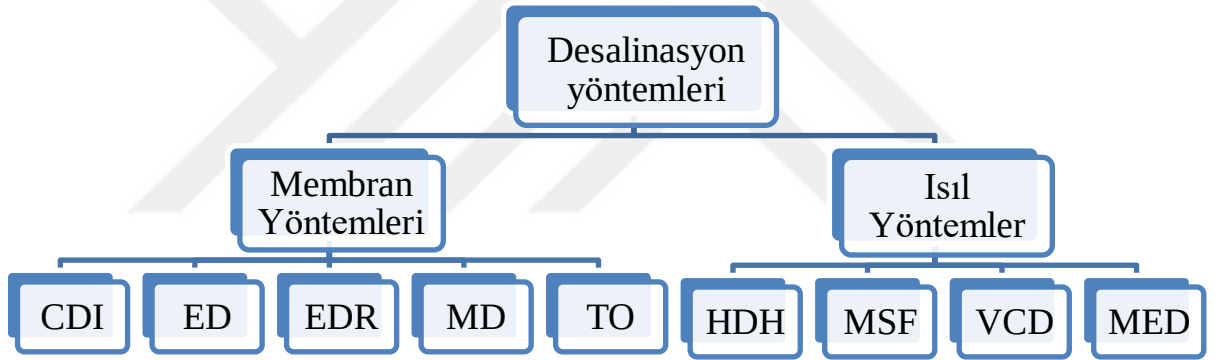
PA ince film kompozit membranlar, gelişmiş tuz reddi, pH ve sıcaklık gibi çok çeşitli çalışma koşullarında stabiliteleri nedeniyle ticari tuzdan arındırma membranları olarak yaygın bir (Kim, S. G., Hyeon, D. H., Chun, J. H., Chun, B. H., & Kim, 2013; Perreault, F., Tousley, M. E., & Elimelech, 2014) şekilde kullanılmaktadır (Lee, Arnot and Mattia, 2011; Safarpour, M., Khataee, A., & Vatanpour, 2015). Bununla birlikte, bu geleneksel PA TFC membranları, zayıf su geçirgenliğine ve tuz reddetme performansı üzerinde zararlı etkilere neden olan kirlenme ve klor bozulmasına eğilimlidir (Kim, S. G., Hyeon, D. H., Chun, J. H., Chun, B. H., & Kim, 2013). İnce film nanokompozitler olarak tanınan nanomalzeme özellikli PA TFC membranları geniş çalışma koşullarında geliştirilmiş stabilite, su üretkenliği, klor direnci, kirlenme önleyici ve biyolojik kirlilik önleyici eğilim nedeniyle büyük bir ilgi kazanmıştır (Perreault, F., Tousley, M. E., & Elimelech, 2014; Kim, S. G., Hyeon, D. H., Chun, J. H., Chun, B. H., & Kim, 2013).

Bir poliamid veya PSf desteği üzerinde m-fenilendiamin ve trimesoil klorürün ara yüzey polimerizasyonu yoluyla oluşturulan ince film kompozit membranlar tuzdan arındırmada en yaygın kullanılan membranlardır. Bu çalışma, yüksek akışlı veya iyi tuz reddi sergileyen deniz suyu ters osmoz (SWRO) membranları geliştirmeyi amaçlamaktadır. Bu kapsamda MPD ve TMC monomerlerinin ara yüzey polimerizasyon reaksiyonu yoluyla TFC membranlar üretilmiştir. Destek tabaka olarak ticari NF-270 PSf destek tabakası kullanılmıştır. MPD ve TMC'nin ticari NF-270 destek tabakası üzerinde ara yüzey polimerizasyonu ile seçici bir poliamid tabakası üretilmiştir ve tuzdan arındırma ve akı performansları test edilmiştir. Ardından farklı dolgu oranlarında KIT-6 nanopartikülleri ilavesi ile kompozit membranlar hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan membranların deniz suyu saflaştırma performansları test edilmiştir. KIT-6 yapısı FTIR, XRD, BET, TGA, SEM ve partikül boyutu analizleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen PA ve PA-KIT6 kompozit membranların yapısı FTIR, SEM, XRD, TGA dahil olmak üzere çeşitli analitik araçlar kullanılarak doğrulandı. Sentezlenen membranların su ayırma performansları 2000 ppm NaCl çözeltisi kullanılarak 30, 40 ve 50 bar olmak üzere üç farklı basınç değerinde test edilmiş ve her bir membranın geçirgenlik değeri tespit edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 [DESALİNASYON YÖNTEMLERİ VE TEKNOLOJİSİ

Tuzdan arındırma, tuzlu sulardan içilebilir veya kullanma amaçlı su elde etmek için tasarlanmış bir arıtma işlemidir. Desalinasyon temel olarak, tuz ve mineral gibi çözünmüş katıların sudan uzaklaştırılması işlemidir. Tuzdan arındırma işlemi (desalinasyon), yıllar boyunca sürekli olarak ilerleme kaydetmiştir ve membran prosesleri ve ısıl yöntemler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Tuzdan arındırma işleminin sınıflandırılması ve çeşitli teknikleri Şekil 2.1’de sunulmuştur (Park, Chang and Lee, 2015).



Şekil 2.1: Desalinasyon yöntemlerinin sınıflandırılması (Li et al., 2008).

Isıl yöntemler arasında en sık kullanılanlar çok tesirli distilasyon (MED), çok kademeli ani buharlaştırıcı (MSF) ve buhar sıkıştırma prosesi (VCD) iken, günümüzde ters osmoz (reverse osmosis-RO) sistemleri en popüler membran yöntemi haline gelmiştir. Isıl yöntemler, hem verimlilik hem de deniz sularının tuzdan arındırılması açısından daha etkili görülmektedir. Isıl yöntem; buharlaşma ve yoğunlaşma ilkesine dayanmaktadır. Nemlendirme-nem alma (HDH) prensibine dayanan damıtma tekniğinin temel bileşenleri nemlendirici, nem alma cihazı ve ısıtıcıdır (KARA, ÇERÇİ and HÜRDOĞAN, 2018). Bu teknolojinin kullanıldığı sistemlerde, hava nemlendiricide, tuzlu su ile doğrudan temas yoluyla nemlendirilmekte daha sonra nemden

arındırmada, sıcak nemli hava, soğuk su ile temas ettirilerek temiz su üretimi sağlanmaktadır. Bu sistemler için ısıtma ve soğutma kaynağı olarak bir ısı pompası kullanılmaktadır (Ettouney, 2005; Segurado et al., 2014; Narayan et al., 2010). Bu nedenle suyu buharlaştırmak için büyük miktarda yakıt harcamak gerektiğinden, küçük üretim kapasitesine sahip olmaları ve yüksek enerji maliyetinden dolayı daha pahalıdır. Bu yöntem MED ve MSF tuzdan arındırma yöntemlerine kıyasla daha yüksek termal enerji gerektirmektedir. MSF prosesi ile tuzdan arındırma işleminde, buharlaştırma düşük basınçta gerçekleştirilerek suyun daha düşük sıcaklıkta kaynaması sağlanmaktadır. Fakat enerji bakımından bakıldığında MSF hala enerji yoğun bir prosestir (Bandi, Uppaluri and Kumar, 2016). MED yönteminde, bir ünite tarafından üretilen buhar, bir sonraki üniteye daha düşük bir sıcaklık ve basınçta konsantre edilir ve bu durum ayrıca buharlaşma için ek ısı sağlar. MSF teknolojisine kıyasla MED teknolojisi, tüm seviyelerde buharlaşma için ek ısı gerektirmez ve MSF'ye göre daha düşük sıcaklıklarda ($\sim 70^{\circ}\text{C}$) çalıştırılır (Garg, 2018). Buhar sıkıştırma prosesleri (VCD) diğer tuzdan arındırma yöntemleri gibi harici bir ısı kaynağına bağlı değildir; kendisi kompresörden ısı üretir (Saidur et al., 2011). VCD tekniğinde basınç ve sıcaklığı kompresörle yükselttikten sonra son işlemde üretilmiş buharın yeniden kullanılması esasına dayanır. Genel olarak küçük ya da orta ölçekli tuzsuzlaştırma birimleri için kullanılmaktadır.

Desalinasyon yöntemlerinden membran prosesleri ise fiziksel olarak bileşenlerin ayrılmasında membran sisteminin kullanıldığı proseslerdir. Günümüzde deniz suyu arıtımında en çok kullanılan iki membran prosesi ters osmoz ve elektrodializdir [2, 70]. Bunların yanı sıra membran distilasyon (MD) prosesi de kullanılmaktadır. Elektrodializ (ED) yöntemi, elektrik yüklü tuz partiküllerinin bir elektriksel alana karşılık anyon ve katyon seçici membranlar boyunca hareket ettiği ve su moleküllerinin membranın diğer tarafında kaldığı bir süreçtir. Akış boyunca sudan çözünmüş iyonları ayırmak ve toplamak için bir elektriksel alandan faydalanırken, elektrik yüklü tuzlar katot veya anot tarafından membrandan çekilir ve tatlı suyu geride bırakır (Zhou et al., 2015). Ters Elektrodializ (EDR) yönteminde ise, elektrotların kutupları periyodik olarak ters çevrilir. Böylelikle elektrotların polaritesini periyodik olarak değiştirerek, iyon akışı tersine çevrilir, böylece zarın her iki tarafını temizleyerek ve ömrünü uzatarak buna bir çözüm sağlanır (Deyab, 2019). Kapasitif deiyonizasyon yöntemi (CDI) ise ED yöntemine benzemektedir, çünkü her ikisi de tuzlu sudan tuz iyonlarının uzaklaştırılması tekniğini içerir. ED yönteminde tuz iyonlarının uzaklaştırılması için membran kullanılırken, CDI yönteminde tuz iyonlarının adsorpsiyonu için kanal olarak pıhtılaşmış karbon elektrotları

kullanır (Ahualli, Iglesias and Delgado, 2018; Tang et al., 2019). Diğer yöntemlere göre CDI daha az bakım gerektirir ayrıca kimyasal kullanım veya basınç pompası da gerektirmez. Elektrotlar, membranlara kıyasla stabildir ve daha az kirlidir. Ayrıca, çalışma durumuna bağlı olarak yüksek enerji geri kazanım oranına sahiptir (Gupta, Islam and Pradeep, 2019; Kang et al., 2016; Zhao et al., 2013). Membran distilasyon prosesi hem ısı hem de membran proseslerini içeren hibrit bir tuzdan arındırma yöntemidir. Buhar basıncı farkından yararlanarak saflaştırmanın yapıldığı bu proseste hidrofobik membranlar kullanılmaktadır. Bu proses, mikrogözenekli hidrofobik membranlar boyunca besleme suyundan uçucu çözünen maddelerin ayrılmasını içerir ve sıvı-buhar dengesi üzerine çalışır (Soni et al., 2009). Prosesin yürütücü gücü sıvı-buhar ara yüzeyleri arasında oluşan sıcaklık değerlerinde meydana gelen farklı buhar basınçlarından kaynaklanır. Ayrıca MD prosesinin önemli özelliklerinden bazıları: (1) %100 uçucu olmayan çözünen madde reddi (bu da dolayısıyla %100 saflığı garanti eder), (2) prosesin, besleme suyunun tuzluluğundan etkilenmemesi ve (3) düşük çalışma basıncı ve sıcaklığıdır (Winter, Koschikowski and Wiegand, 2011; Ashoor et al., 2016; Zhao et al., 2013; González, Amigo and Suárez, 2017; Al-Obaidani et al., 2008). MD prosesi endüstriyel alanda da uygulamalara sahip bir prosestir. Özellikle, MD prosesi MSF ve MED gibi konvansiyonel tuzsuzlaştırma proseslerinin yerine kullanılabilir. Ters osmoz yönteminde, suyun basınç altında tutulmasıyla açığa çıkan kimyasal potansiyel eğilimiyle çözünen madde membran boyunca geçer ve sudan fiziksel ayrımı gerçekleşir. Günümüzde TO membran prosesi tuzlu sudan tuzu daha etkin bir şekilde ayırarak ısı yöntemlerinin yerini almıştır. Ancak deniz suyunu tuzdan arındırmada membran değiştirmenin maliyeti yüksek olduğu için membran prosesleri daha az uygundur. Teknolojik ilerlemeler transfer süreçlerini kolaylaştırarak veya enerji geri dönüşümü ile enerji verimliliğini artırarak toplam tuzdan arındırma maliyetinde bir miktar azalmaya olanak sağlamıştır (Karagiannis and Soldatos, 2008; Al-Karaghoul and Kazmerski, 2013; Greenlee et al., 2009). Geçmişte TO esas olarak acı suların tuzdan arındırılması için kullanılırdı, ancak günümüzde düşük enerji gereksinimleri nedeniyle neredeyse bütün tuzdan arındırma yöntemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde TO, MSF ve MED yöntemleri, küresel üretim kapasitesinin %65'ini TO, %21'ini MSF, %7'sini MED oluştururken, %3'ünü ED ve diğer yöntemler ise %4'ünü oluşturmaktadır (Okampo and Nwulu, 2021).

Avantajlar ve Dezavantajlar

Isıl prosesler ile membran proseslerinin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması Tablo 2.1’de sunulmuştur.

Tablo 2.1: Termal damıtma ve membran teknolojisinin karşılaştırılması (Lee et al., 2019).

	Avantajlar	Dezavantajlar
Isıl prosesler	Genellikle kimyasalların veya su yumuşatıcı maddelerin eklenmesini gerektirmez. Besleme suyunun ön arıtımı için minimum gereksinim. Besleme suyunun tuzluluğunun süreç veya maliyet üzerinde fazla bir etkisi yoktur. Termal damıtma ile üretilen su çok saftır, toplam çözünmüş katı madde (TDS) 10 mg/L’den azdır.	Enerji tüketimi çok yüksek. Geri kazanım oranı düşüktür. İnşası ve işletmesi pahalı. Su çok agresiftir ve “sabit” bir tada sahiptir.
Membran prosesleri	Enerji tüketimi düşüktür. Membran temizliği için kimyasalların kullanımı azdır. İnşası hızlı, ucuz ve çalıştırması basit.	TO membranları pahalıdır ve 2-5 yıllık bir ömre sahiptir. Ön arıtma işlemleri gereklidir.

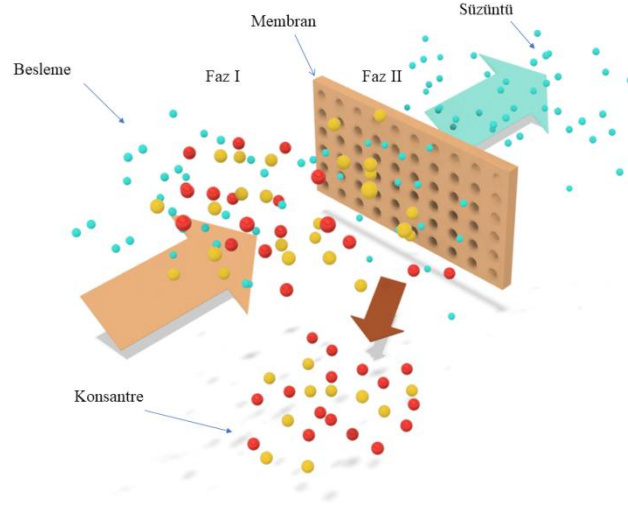
2.2 SU AYIRMA MEMBRANLARI

Genelde deniz suyu tuzdan arındırma işlemi insan tüketimi için ve sulamaya uygun tatlı su üretmek için tasarlanmıştır. Milyonda 35000 ppm’den fazla olan deniz suyundan tatlı su üretmek için tuzluluk 500 ppm’in altında tatmin edici bir seviyeye düşürülür. Tuzdan arındırma işlemleri aynı zamanda suda çözünmüş mineraller (kalsiyum, magnezyum), ağır metaller (bakır, çinko), çözünmüş organik maddeler, patojenler (bakteri ve virüsler) ve bilinen kanserojenler (kansere neden olan maddeler) gibi diğer kirleticileri de uzaklaştırır. Suyu tuzdan arıtmak için bir dizi yöntem ve teknoloji bulunmasına rağmen bunların tümü düzenli bir

biçimde içme suyu kaynağı üretme doğrultusunda ortak amaçla çalışmaktadır. Dünya çapında en yaygın tuzdan arındırma yöntemi membran işlemleridir (Lee et al., 2019).

2.2.1 Membran Yapısı

Membran, maddeleri seçici olarak ayıran ince bir bariyerdir. Farklı maddelerin membranın bir tarafından diğer tarafına farklı hızlarla hareket ederek karışımdaki bileşenleri ayırma yöntemi olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.2). Seçicilik özelliğine göre önemli bir ayırma malzemesidir. Seçicilik, bir membranın karışım bileşenleri arasında ayırım yapma ve böylece bir fazı diğerinden ayırma yeteneğini tanımlamaktadır (Lee et al., 2019). Membranlar çeşitli organik (polimerler) ve inorganik maddelerden (seramik) üretilebilir. Günümüzde ticari membranların çoğu polimerlerden yapılmaktadır. Bir membranın özellikleri membranın malzemesi ve yapısıyla kontrol edilebilir. İyi ayırım yapan bir membranda genellikle (i) yüksek akı, (ii) yüksek seçicilik, (iii) yüksek mekanik dayanıklılık, (iv) kirlenmeye karşı direnç, (v) sıcaklık değişimlerine dayanıklılık, (vi) yeniden ve kolay üretilebilme, (vii) düşük üretim maliyeti ve (viii) yüksek yüzey alanlı modüllerin içine paketlenebilme gibi özellikler beklenmektedir. Son yirmi yıldır, mevcut durumdaki ticari membran materyallerinden çok daha yüksek geçirgenliğe ve tutunuma sahip özgün polimerler kullanarak laboratuvar ölçeğinde membran üretiminde kayda değer ilerlemeler kaydedilmiştir. Fakat bu özgün membran üretiminin sadece çok küçük bir kısmı ticari ve endüstriyel ölçeğe taşınabilmiştir. Yeni membran materyallerinin ticari ölçeğe oldukça yavaş adaptasyonunun sebebi, yukarıda listelenen membranların taşınması gereken özelliklerin hepsinin ticari ölçeğe geçme aşamasında sağlanamamasıdır. Özellikle mekanik mukavemet, ısı kararlılık ve kimyasal direnç, membran malzemesinin pratik kullanımını için dikkate alınması gereken özelliklerdir. Ticari polimerik membranlar farklı şartlar altında çalışabilmektedir. Fakat laboratuvar ölçeğinde üretilen membranların zaman geçtikçe yapısal özelliklerinde deformasyon ve ayırım performanslarında düşüş gözlenmektedir. Dolayısıyla laboratuvar ölçeğinde üretilen membranların ticari olarak da üretilebilir olması göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 2.2: Membran şematik gösterimi.

Membranlar, çeşitli kriterlerine göre sınıflandırılır (Sutskover-Gutman and Hasson, 2010):

- **Morfolojisine göre:** Yoğun, gözenekli ve kompozit membranlar.
- **Gözenek boyutlarına göre:** Makrogözenekli (≥ 50 nm), mezogözenekli (2 nm -50 nm), mikrogözenekli (≤ 2 nm)
- **Yapısına göre:** Simetrik ve asimetrik membranlar.
- **Malzemesine göre:** Organik (polimerler ve elastomerler) ve inorganik (seramikler, metaller ve oksitler) membranlar.
- **Fiziksel görünümüne göre:** Düz tabaka membranlar, tübüler membranlar, boş tüp (Hollow Fiber) membranlar, sargılı membranlar.
- **Gözenek boyutuna göre:** Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz.

Membran prosesleri, ayırma teknolojisinde en hızlı büyüyen alanlardan biridir. Yeni tip ayırma teknolojisi, özellikle basınçla çalışan membran prosesleri dahil ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon işlenmesine endüstriyel ölçekte uygulanır. Bu ayırma yöntemlerinin her birinde, tuzu ve diğer kirleticileri sudan ayırmak için yarı geçirgen bir membran kullanılır ve yöntemlerin her birinde tuzu sudan ayırmak için farklı bir yaklaşım kullanılır.

2.2.2 Mikrofiltrasyon ve Ultrafiltrasyon

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon, basınçla çalışan membran proseslerindendir. Çalışma basıncı ve moleküler ayırma boyutu ile ilgili olarak, nanofiltrasyon ve filtrasyon olarak sınıflandırılırlar (örneğin; kum filtrasyonu). MF ve UF membranların ayırma mekanizmaları benzerdir ve uygulama alanları büyük ölçüde örtüşebilir, Tablo 2.2’de karakteristik özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2: MF ve UF membranların karakteristik özellikleri (Lee et al., 2019).

	Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon
Çalışma modu	Çapraz akış ve dead-end-operation	Çapraz akış ve dead-end-operation
İşletme basıncı	0.1-3 bar (transmembran)	0.5-10 bar (transmembran)
Ayırma mekanizması	Gerekirse kaplama tabakası ile kontrol edilen tarama	Gerekirse kaplama tabakası ile kontrol edilen tarama
Moleküler ayırma boyutu	0,1-10 μm	0,01–0,05 μm
Membran türleri	Ağırlıklı olarak simetrik polimer veya seramik membranlar	Asimetrik polimer kompozit veya seramik membranlar
Modül türleri	Spiral sargılı, içi boş fiber ve tüp modülleri, plaka veya yastık modülleri	Spiral sargılı, içi boş fiber ve tüp modülleri, plaka veya yastık modülleri

Gözenekli filtre prensibine göre, MF ve UF ile membran gözeneklerinden daha büyük olan tüm partiküller tamamen tutulur. Geride tutulan bu parçacıklar, membran yüzeyinde bir kaplama tabakası geliştirebilir. Bu tabaka daha sonra, bir örtü tabakası olmadan membrandan geçecek olan daha küçük parçacıkları tutar (kaplama tabakası tarafından kontrol edilen süreç) (Fane, Tang and Wang, 2011; Baker, 2012). UF membran prosesi süt, gıda, ilaç, kimya, tekstil, deri endüstrilerinde sıkça kullanılmaktadır. UF ve MF membran prosesleri partiküllerin, kolloidal maddelerin ve bulanıklığın giderilmesi amacıyla ön arıtma prosesi olarak da kullanılmaktadır (Baker, 2012). Tablo 2.3’de MF ve NF membranlarda kullanılan polimer türleri verilmiştir.

Tablo 2.3: Mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon'da kullanılan polimer türleri.

Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon
Selüloz asetat (CA)	Selüloz asetat
Poliakrilonitril (PAN)	Polisülfon
Polieter sülfon (PES)	Polieter sülfon
Polisülfon (PS)	Polietilen
Poliviniliden florür (PVDF)	Poliakrilonitril
Polipropilen (PP)	Poliviniliden florür
Polietilen (PE)	Polivinilklorür
Politetrafloroetilen (PTFE) (teflon)	Poliakrilonitril kopolimer
Poliamid	Bazı aromatik poliamidler
Polivinilklorür (PVC)	

Atık su arıtmada, partikül ve emülsifiye atık su bileşenlerinin ayrılması ve tutulması için mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon yöntemleri kullanılır. Tipik uygulamalar şunları içerir:

Belediye atık su arıtma

- Aktif çamur ve suyun ayrılması
- Parçalanma
- Ters osmoz tesisinden önce ön arıtma
- Yağıştan sonra fosfat giderimi

Endüstriyel atık su arıtma

- Atık suların geri kazanılması ve farklı amaçlarla proses suyu olarak yeniden kullanılması.
- Biyolojik bir aşama ile birlikte çöp sızıntı suyunun arıtılması.
- Metal işleme endüstrisinde.

- Elektro-daldırma banyolarının kullanım ömrünün uzaması
- Yağ-su emülsiyonlarının konsantrasyonu
- Yağ alma banyolarının geri dönüşümü.

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranların kullanım alanları daha geniş şekilde Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4: MF ve UF membranların uygulama alanları (Baker, 2012).

Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon
NF ve TO membranlar öncesinde ön arıtma prosesi olarak,	Çeşitli virüslerin giderilmesinde,
Su kalite standartlarının artırılması amacıyla suda bulunabilen çökebilir maddelerin giderilmesi,	Klorlama sonucu oluşan trihalometanların (THM) giderilmesinde,
Kolloidal silika, yağ emülsiyonu gibi maddelerin gideriminde,	İlaç ve gıda endüstrisinde,
Su ve atıksuların arıtılmasında,	Evsel ve endüstriyel atık sularının sterilizasyonu, temizlenmesi ve arıtımında,
Boya tesislerindeki atık çıkış sularında,	Elektro-kaplama boyama endüstrisinde,
Doğal veya sentetik organik maddelerin giderilmesinde kullanılır.	Tekstil endüstrisinde,
	Makromoleküllerin, kolloidal parçacıkların giderilmesinde,
	Yağ içeren atıksuların arıtımında,
	Mikroorganizmaların giderilmesinde,
	Deniz suyu arıtma tesislerinde, ters ozmos sistemi önünde, ön arıtma amaçlı olarak kullanılmaktadırlar.

Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon, tercihen sulu çözeltilerin geri dönüşüm için kullanılan, basınçla çalışan bir membran işlemidir. Operasyonel basınç ve ayırma performansı ile ilgili olarak, nanofiltrasyon ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasında sınıflandırılır (Gohil and Ray, 2017; Bahar, Hawlader

and Woei, 2004; van der Horst et al., 1995). Düşük çalışma basıncı, yüksek akı ve çok değerlikli iyonların yüksek reddi NF membranlarının diğer membranlardan ayırtedici özelliğidir. NF membranlar vasıtasıyla, moleküler kütlesi 200 g/mol'den büyük olan partiküllerin tutulma oranı yüksektir; bu yaklaşık 1 nm (deniz mili) molekül çapına denk gelir. NF membranlarının tipik özelliği iyon seçicilikleridir. Çözünmüş bir tuzun tutulması, anyonun değerliliği ile belirlenir. Bu nedenle, tek değerli anyonlu (örneğin; Cl^-) tuzların çoğu, çok değerlikli anyonlar (örneğin; SO_4^{2-}) olarak tutulduğu yerde membrandan geçebilir. NF membranlarında ayırmanın temel özelliği iki değerlikli iyonların daha fazla reddi, tek değerlikli iyonların daha az reddi ve yüksek su akısıdır. Bu özellikler, NF membranının atık su arıtma, biyoteknoloji, ilaç ve gıda mühendisliği gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasını sağlar. NF membranları, birçok küçük organik molekülleri ve inorganik tuzu verimli bir şekilde uzaklaştırabilir. Ayrıca sistem kurulumu nispeten kolaydır ve işletme maliyeti açısından da ekonomik avantaja sahiptir (Tang and Chen, 2002; Omidvar et al., 2015; van der Horst et al., 1995; Tul Muntha, Kausar and Siddiq, 2017). Nanofiltrasyon membranlarının karakteristik özellikleri Tablo 2.5'de ve NF'de kullanılan membranlar ve kullanım alanları Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.5: Nanofiltrasyon membranlarının karakteristik özellikleri.

Özellik	Nanofiltrasyon
Çalışma modu	Çapraz akışlı çalışma
Çalışma basıncı	2-40 bar
Ayırma mekanizması	Çözünürlük/difüzyon/şarj (iyon seçicilik)
Membran türleri	Asimetrik polimer veya kompozit membran
Modül türleri	Spiral sargılı, tüplü ve yastıklı modüller
Moleküler ayırma boyutu	1nm'den büyük moleküller

Endüstriyel atık su arıtma

- İyon değiştiricilerin yardımı
- Tekstil ve kağıt endüstrisinin atık sularındaki rengin giderilmesi

- Yüzey aktif maddeler içeren atık suyun demineralizasyonu.

Genel olarak

- Çok değerlikli iyonların tutulması (örneğin SO_4^{2-} , Cd^{2+} , Cr^{2+}), ancak tek değerli iyonların geçirgenliği (örneğin Cl^- , Na^+)
- Organik bileşiklerin tutulması.
- Sulu çözeltilerde molekül ağırlığı düşük ve yüksek olan bileşenlerin ayrılması.
- İlaç, süt ürünleri, tekstil, petrokimya gibi endüstrilerde su arıtma (Bahar, Hawlader and Woei, 2004; Namvar-Mahboub, Pakizeh and Davari, 2014).

Tablo 2.6: NF'de kullanılan membranlar ve kullanım alanları (Bahar, Hawlader and Woei, 2004; Lee et al., 2019; Baker, 2012).

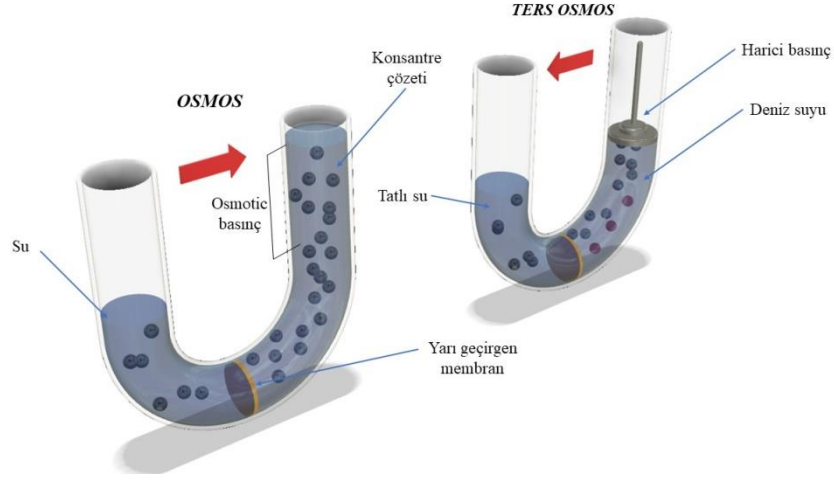
Polimer yapıları	Kullanım alanları
Selüloz asetat	Kısmi tuzdan arındırma,
Polisülfon	Kan osmoz, kan arıtımı ve su arıtımı,
Polieter sülfon	Tuzlu peynir sularının arıtımında,
Polietilen	Tekstil endüstrisinde renk ve toplam organik karbon (TOK) gideriminde,
Poliakrilonitril	Süt endüstrisi atıksularının arıtımında,
Polivinildin florür	Gıda, tekstil ile eczacılıkta organik maddelerin konsantre edilmesinde,
Polivinilklorür	Metal endüstrisinde, metal sülfat ve nitratların ayrılmasında,
Poliakrilonitril kopolimer	Pestisit gideriminde,
Bazı aromatik poliamid	Dezenfeksiyon yan ürünlerinin azaltılması ve giderilmesinde kullanılmaktadır

2.3 TERS OSMOZ

Membran bilimi ve teknolojisindeki önemli gelişmelerden biri, ters osmoz membranlarının üretimi olmuştur. Ters osmoz prosesi üzerine yayınlanan çalışmaların geçmişi 1930'lu yıllara

kadar uzanıyor. Yapılan çalışmalar ile tuzlu çözeltiyi selüloz nitrat membranlarından geçirerek, membranın diğer tarafındaki çözelti konsantrasyonunun besleme çözeltisinden daha düşük olduğunu bulmuşlardır (Glater, 1998; Kucera, 2015). Bu sonuç, selüloz nitrat membranlarının tuzların geçişini engelleyebileceğini kanıtlamıştır. Ancak, bu önemli keşif ilk araştırmacılar tarafından göz ardı edilmiştir. 1953 yılına kadar ters osmoz süreçleri üzerine resmi araştırma Reid tarafından Florida Üniversitesinde yapıldı. Ters osmoz membranlarının deniz suyunu tuzdan arındırma işleminde kullanılabileceğini ve çeşitli sentetik membranların etkisinin test edilebileceği öne sürüldü. Deniz suyundan tatlı su elde etmek için en dikkat çekici gelişme buydu. Bazı çalışmalardan sonra, 1957'de Reid ve Breton selüloz asetat türevi membranın seçici geçirgen bir membran olarak uygun olduğunu keşfettiler, ancak membranlar çok düşük su akış oranlarına sahipti ve pratik uygulamalar için güvenilirmezdi (Baker, 2012; Kumar, Culp and Shen, 2016). 1960'lı yılların başında, daha yüksek akı ve tuz reddi oranlarına sahip ilk asimetrik selüloz asetat membran, Sid Loeb ve Srivasa Sourirajan tarafından Amerika Birleşik Devletleri'nde üretildi. Asimetrik selüloz asetat membranlar faz inversiyon tekniği ile üretilmiştir. 1960'lardan itibaren membran teknolojileri çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak uygulanmaktadır; örneğin ilaç endüstrisi, gıda endüstrisi, yakıt hücresi uygulamaları, enerji depolama endüstrisi, içme suyu arıtma, endüstriyel atık su arıtma ve özellikle tekstil endüstrisinde geri kazanım amaçlı vb. (Greenlee et al., 2009).

Osmoz, çözücü moleküllerin yarı geçirgen bir membrandan düşük konsantrasyon seviyesi tarafından daha yüksek konsantrasyon seviyesi tarafına geçtiği doğal bir prosestir. Her iki taraftaki çözelti konsantrasyonunu dengeleyen spontane (kendiliğinden oluşan) bir işlemdir, yani osmoz işlemi için harici enerjiye gerek yoktur (Fane, Tang and Wang, 2011). Ters osmoz, osmozun tersi bir süreçtir. Çözücü moleküllerini yarı geçirgen bir membran boyunca düşük konsantrasyon tarafına geri zorlamak için yüksek konsantrasyon tarafına basınç uygulanır. Çözünen madde, seçici membran tarafından reddedilir ve yüksek çözünen madde konsantrasyonu tarafında tutulur. Saf çözücünün, düşük çözünen konsantrasyon tarafına membrandan geçişi engellenmez (Qasim et al., 2019; Greenlee et al., 2009; Baker, 2012). Şekil 2.3'de osmoz ve ters osmoz membranlarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3: Osmoz ve ters osmoz membranları şematik gösterimi.

Membran sisteminde osmoz basıncı, suyun saf sudan çözelti tarafına akma eğilimini engelleyen çözelti tarafındaki basınçtır. Daha önce belirtildiği gibi, düşük konsantrasyon tarafındaki su, yarı geçirgen bir membrandan daha yüksek konsantrasyon tarafına geçiyor ve kimyasal potansiyel gradyanı tarafından yönlendiriliyor (Li, Yan and Wang, 2016). Bu noktada, her iki tarafta farklı bir hidrostatik basınç vardır, bu osmotik basınç olarak adlandırılır. Daha yüksek konsantrasyon tarafında osmotik basıncın üstesinden gelen bir basınç kullanıldığında, ters osmoz işlemi meydana gelmektedir.

Bununla birlikte, osmotik basıncın doğası ve itici gücünün ne olduğu birçok bilim adamı tarafından araştırılmış ve en etkili görüş 1885'te Jacobus H. Van't Hoff tarafından önerilmiştir. Seyreltik bir çözeltinin osmotik basıncının, çözeltide aynı sıcaklıkta çözünen madde ile dönüştürülen ideal bir gazın buhar basıncına eşit olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, osmotik basıncın doğası ve mekanizmasının herhangi bir gaz basıncına benzer olduğu düşünülmüştür (Li, Yan and Wang, 2016). Gaz basıncına, kapalı bir kabın duvarı ile çarpışan gaz molekülleri neden olmaktadır. Çözelti içinde osmotik basınç, yarı geçirgen bir membran ile çarpışan çözünen moleküller tarafından üretilir ve çözeltideki moleküllerin bazıları yarı geçirgen bir membrandan geçebilir ve membranın her iki tarafında var olabilirler, bu da her iki tarafta basınç oluşturmaz (Baker, 2012; Li et al., 2008).

TO membranı yarı geçirgen bir zardır ve yalnızca belirli bileşenlerin geçmesine izin vermektedir. Bu durum, membranın fiziksel yapısına ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Lee, Arnot and Mattia, 2011). Suyu tuzdan arındırma teknolojilerinin neredeyse büyük bir kısmı

membran ayırma proseslerine dayanmaktadır. Yeni materyallerin geliştirilmesi ve proses modifikasyonları tuz arıtmada son maliyetin düşürülmesine sebep olmaktadır. Ters osmoz membranları birçok endüstriyel uygulamalar için kullanılmaktadır. Deniz suyunun tuzdan arındırılması çok önemli bir prosestir. Ters osmoz membranları suda bulunan fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik kirlilikleri sudan uzaklaştırmak için ve aynı zamanda içme suyu elde etmek için ağır metalleri arıtabilmektedir. İdeal TO membranı için en önemli nitelikler aşağıda belirtilmiştir (Ali et al., 2019):

- Yüksek geçirgenlik
- Mekanik ve sıcaklık kararlılığı
- Kimyasal ve mikrobiyal direnç
- Yüksek seçicilik.

Ters osmoz prosesi, dünya tuzdan arındırma pazarında kendi yerini bulmuş ve sürdürülebilir bir su arıtma teknolojisi olarak odak noktası haline gelmiştir. Atık ve deniz suyu bileşimine ve özelliklerine bağlı olarak membranlar için farklı malzemeler kullanılmaktadır. Etkili membranlar tasarlamak için aşağıdaki faktörleri göz önünde bulundurmak gereklidir (Fritzmman et al., 2007; Abdallah, Abu-Hilal and Mohsen, 2005; Lin and Elimelech, 2017):

- Malzeme seçimi
- Yüksek su akısı
- Yüksek çözünen madde reddi
- Modül konfigürasyonu
- Mekanik, kimyasal, ısı ve zamansal kararlılık
- Büyük ölçekte işlenebilirliği içeren sistem tasarımı
- Çalışma koşulları ve maliyet etkinliği.

Bir membranın performansı esas olarak gözeneklerinin yapısı ve malzemenin fiziksel/kimyasal özellikleri tarafından belirlenir. Membran malzemeleri organik (selüloz, polimer membranlar)

ve inorganik (seramik membranlar, metaller, oksitler) olarak iki gruba ayrılır. Organik ve polimerik membranların birçok önemli özelliklere sahip olması istenmektedir (Ali et al., 2019; Baker, 2012).

- Yüksek kimyasal dayanım
- Yüksek geçirgenlik
- Yüksek mekanik dayanım
- Yüksek ısıl dayanım
- Yüksek seçicilik veya tutma oranı
- Uygun maliyet.

Organik membranlar:

Organik membranlar çeşitli polimerlerden üretilmektedir, genel olarak sentetik ve modifiye doğal ürünler kullanılmıştır. Endüstriyel membran prosesleri ve organik membranlar doğal ve sentetik polimerlerden hazırlanmıştır. Atık su, deniz suyu ve su arıtımında polimerik membranlar daha çok tercih edilmektedir. Yüksek sıcaklık ve pH gerektiren prosesler durumunda polimerik membranların kullanımı verimli olmadığı için, inorganik (seramik ve metal) membranların kullanımı tercih edilmiştir. Çünkü polimerik membranlarda yüksek sıcaklık, pH dayanıklılığı ve klor kaynaklı kullanım kısıtları kaçınılmaz hale gelmektedir. Bu özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, inorganik (seramik ve metal) membranların ömrü polimerik membranların ömründen daha uzundur. Doğal polimerler, kauçuk (polisoprin) ve selülozdan, sentetik polimerler ise poliamid, polistren, polisülfon, polipropilen, teflon (politetrafloroetilen), naylon ve benzer polimerlerden oluşmaktadır. Membran kirlenmesinde selüloz membranlar hidrofilik oldukları için yüksek avantaj sağlamaktadır (Lee and Elimelech, 2007; Heo et al., 2013).

İnorganik membranlar

İnorganik membranlar gözenekli ve gözeneksiz yapıdadırlar ve seramik, zeolit, karbon, silika, çeşitli oksitler (alüminyum, titanyum, zirkonyum, seryum), palladyum ve gümüş gibi başka metal malzemelerden imal edilmiş membranlardır. Mikro gözenekli inorganik membranlar

amorf ve kristal seramik membranları oluşturur ve bu membranlar metal veya polikristal seramiklerden ele edilir. İnorganik membranlar düşük ve yüksek pH aralığında ve 100 °C'den yüksek sıcaklıkta çalıştırılabilmektedirler. Çalışma sıcaklığı aralığı 300 ile 1000 °C olarak kullanılabilir ve kimyasal bozulmaya karşı da yüksek oranda direnç göstermektedir. İnorganik membranların üretim maliyetleri yüksek olduğu için az tercih edilmektedir, ama maliyeti azaldıkça kullanım alanları daha da artmaktadır (Yang et al., 2019). İnorganik membranların avantaj ve dezavantajları Tablo 2.7'de sunulmuştur. İnorganik membranların bu avantajları onların, polimerik membranlardan daha üstün özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 2.7: İnorganik membranların avantaj ve dezavantajları.

Avantajlar	Dezavantajlar
Yüksek sıcaklıkta kararlılık	Yüksek tıkanma ve kirlenme
Kimyasal kararlılık	Dirençsiz ve kırılabilir
Yüksek basınç altında mekanik kararlılık	Düşük akı
Kimyasal temizleme işlemlerine dayanıklılık	Yüksek maliyetli olması
Kimyasal bozulma ve yüksek pH'ye dayanıklılık	
Gözenek boyutu dağılımı kontrolünün iyi olması	
Yaşlanmama, uzun ömür	

2.3.1 Ters Osmoz Membran Yapısı

TO membranları iki kategoriye ayrılmaktadır: asimetrik membranlar ve ince film kompozit membranlar.

Asimetrik membranlar

Bu membranlar gözenekli bir alt tabakanın üstünde çok yoğun ince bir tabakadan oluşur. İnce tabakanın kalınlığı, 0,1 ile 0,5 μm arasındadır (genellikle 10 ila 200 μm) [11]. Ayırma işlemi ince üst tabakada gerçekleşirken, kalın alt tabaka membranın mekanik dayanımını sağlamaktadır. Ayırmanın gerçekleştiği ince üst katman nedeniyle daha yüksek bir su akışı

hızına sahiptirler. Gözenekli alt katman yalnızca üst katmanı desteklemektedir (Loeb et al., 1997).

İnce Film Kompozit Membranlar (TFC)

TFC membranlar ikinci nesil membranlar olarak bilinirler. İki veya daha fazla farklı malzemeden oluşurlar. TFC membranı üç esas ana bileşenden oluşur: 1) toplu mekanik mukavemet için polyester dokunmamış kumaş, 2) destek katmanı olarak mikro gözenekli bir polimerik substrat ve 3) çözünenleri ayırabilen seçici katman olarak ultra ince fakat yoğun bir poliamid ince film (Lim et al., 2021). Kompozit membranların geliştirilmesi, membran ayırma teknolojisi tarihinde önemli bir dönüm noktasıdır. Ticari kullanım için ilk kompozit membran, Universal Oil Products (UOP) tarafından üretilmiş ve 1977'de PA-300 olarak adlandırılmıştır. Polisülfon destek tabakasının üzerinde poliamidden ince film olarak üretilmiştir. Tuzlara ve diğer çözünen maddelere karşı yüksek su geçirgenliği ince poliamid üst katman tarafından belirlenmektedir. PA kompozit membranı daha geniş bir pH aralığında, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşulları altında çalışabilmektedir. Ayrıca yüzey tabakasının kalınlığından dolayı PA yüksek bir su akısı sağlayabilmekte ve son derece incedir. Yüzey tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 0,1 µm veya daha azdır, bu nedenle yüksek su akılarına izin vermektedir. Bununla birlikte, PA serbest klor varlığına son derece duyarlıdır. Bunun nedeni, klorun poliamid membranların yüzeyini oksitleyerek membranın tuzları itme veya reddetme kabiliyetini kaybetmesine neden olmasıdır (Wang et al., 2018; Li, Yan and Wang, 2016). Poliamid bazlı membranların klora karşı aşırı hassasiyeti, desalinasyon tesislerinde erken membran bozulması ve modül değişiminin ana sebebidir.

Günümüzde tuzdan arındırma ve su arıtma için poliamid ince film kompozit membranlar standart membranlar olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. PA TFC membranları, diammin ve açıl klorür monomerlerinin, gözenekli bir destek üzerinde nano ölçekli ince poliamid geçirgen bir tabaka oluşturan iki karışmaz çözücü içinde çözündürülmesiyle arayüzey polimerizasyonu (IP) ile sentezlenir. Yüksek ayırma yeteneklerine rağmen, PA TFC membranları, içsel yüzey yapıları ve fizikokimyasal özellikleri nedeniyle mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak kirlenmeye maruz kalır. İnce film nanokompozitler olarak adlandırılan nanomalzemeler içeren membranlar, biyolojik kirlenmeyi azaltmak için umut verici bir yaklaşım olarak büyük ilgi görmektedir. Üretilmiş TFN membranları biyolojik kirlenme direncini arttırsa da, kaçınılmaz nanomalzeme agregasyonu ve düşük PA-

nanomalzeme uyumluluğu genellikle membran performansını zayıflatır ve nanomalzemelerin stabilitesini azaltır. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, aynı anda PA matrisi ve nanomalzemeleri oluşturan çok az sayıda yerinde hibridizasyon yöntemi önerilmiştir. Ayrıca, nanomalzemeleri üretmek için katkı maddelerinin (yani indirgeyici ajanlar ve stabilizatörler) kullanılması gerekir ve bu da membran performansını olumsuz yönde etkileyebilir (Zhai et al., 2019; Jeon and Lee, 2020).

2.3.2 Membran Materyali ve Üretimi

Ters osmoz membranları genellikle selüloz asetat ve poliamid malzemelerinden (ve bunların türevleri) üretilir. Ters osmoz membranının su akışı ve tuz reddinin ayırma özellikleri, esas olarak malzemenin kendine özgü özelliklerine, ayrıca kimyasal ve mekanik kararlılığına, sıcaklık değişimine tolerans, kirlenmeye karşı direnç ve maliyetine bağlıdır (Park et al., 2017). Bu nedenle, TO membranları sentezlemek için selüloz asetatlar, poliamidler, aromatik poliamid, polivinilidendiflorür, polivinilklorür, Naylon-6 ve sülfonatlı polietersülfon gibi bir dizi polimer malzemeler kullanılmıştır. Membran hazırlamanın başka bir yolu ise polimer tabakasının çift taraflı gerilmesiyle üretilir. Bunlardan bazıları listelenmiştir;

Selüloz asetat, keşfedilen ilk yüksek performanslı TO membran malzemesidir. Selüloz asetatlar biyolojik bozunmaya karşı duyarlıdır ve 4-8 pH aralığında çalışabilmektedirler (Sutskover-Gutman and Hasson, 2010).

Aromatik poliamidler, deniz suyunun tuzdan arındırılması için başarılı bir membran malzemesidir. En çok ince film kompozit membran üretiminde kullanılırlar. Bununla birlikte, aromatik poliamidler bir takım dezavantajlara da sahiptir (Elimelech et al., 1997; Gohil and Ray, 2017):

- Kirlenmeye karşı düşük direnç
- İkincil amidlerin ve elektron açısından zengin aromatik halkaların varlığı nedeniyle sınırlı oksidan toleransı
- Düşük kimyasal ve ısı kararlılık
- Ayrıca sulu olmayan sistemlerde nadiren kullanılırlar çünkü destek malzemesi olan polisülfon birçok organik çözücü tarafından saldırıya uğrayabilir (Park et al., 2017; Elimelech et al., 1997)

Endüstriyel sistemlerde çoğunlukla, daha düşük besleme basıncı ve üstün tuz reddi nedeniyle PA membranları kullanılır. PA membranları iki farklı aşamada üretilir. İlk olarak, dokunmamış polyester kumaş üzerine polisülfon destek tabakası dökülür. Polisülfon tabakası çok gözeneklidir ve yarı geçirgen değildir. Diğer üretim adımında, amin ve karboksilik asit klorür fonksiyonel grupları içeren monomerlerin arayüzey polimerizasyonu ile polisülfon substrat üzerinde yarı geçirgen bir membran kabuğu oluşturulur. Bu üretim süreci, membran desteğinin ve tuzu reddinin farklı özelliklerinin bağımsız optimizasyonunu sağlar. Elde edilen kompozit membran, selüloz asetat membranlarından daha yüksek spesifik su akışı ve daha düşük tuz geçişi ile karakterize edilir. Öncelikle, gözenekli tabakanın gözenek boyutu çok büyük olduğundan yüzey tabakası geçirgenlik oranını yönetir. Çözünen maddelerin ve akıların membran reddi, membran yüzeyinin sıkışması, kirlenmesi, ölçeklenmesi ve biyolojik bozunması nedeniyle zamanla bozulacaktır. Membranların normal ömrü 3-5 yıldır.

Polimerik TO membranlarının geliştirilmesi için iki farklı teknik benimsenmiştir; (i) asimetrik membranlar için faz dönüşümü yöntemi ve (ii) kompozit membranlar için arayüzey polimerizasyon tekniği. Faz dönüşümü, çözelti içindeki bir polimerin kontrollü bir şekilde katıya dönüştürüldüğü bir süreçtir. Fazdaki değişiklik, çözücü buharlaştırma, ısıl çökeltme, daldırma çökeltme ve buhar çökeltmedir. Aşağıda faz dönüşümü yönteminin üretim aşamaları verilmiştir.

- Uygun viskoziteye sahip homojen polimer çözeltisinin üretimi
- Polimer çözelti filminin dökümü
- Çözücünün bir kısmının buharlaşması
- Polimerin çökmesi
- Temperleme (tavlama)

Arayüzey polimerizasyonu, bir destek ultrafiltrasyon membranı üzerinde ince bir çapraz bağlı poliamid biriktirme tabakası hazırlamak için kullanılmıştır. Membranın performansı esas olarak arayüzey polimerizasyonunda kullanılan monomerler tarafından belirlenir. Monomerin yapısındaki küçük değişiklikler bile zar özelliklerini güçlü bir şekilde etkileyebilir. Şimdiye kadar en iyi sonuçlar, monomer olarak trimesoil klorür ve m-fenilen-diamin kullanılarak elde edilmiştir.

2.3.3 TO Membran Performans Mekanizması

Ters osmoz membranları ile tuzdan arındırmayı tanımlamak için birçok mekanik model önerilmiştir. Bu tanımlamalardan bazıları nispeten basit kavramlara dayanırken diğerleri çok daha karmaşıktır ve karmaşık çözüm teknikleri gerektirir. Ters osmoz sistemlerinin modelleri üç ayrılabilir:

- Tersinmez termodinamik modeller.
- Gözenekli membran modelleri
- Gözeneksiz membran modelleri [21,84].

Tersinmez termodinamik modeller

Bu modelde, membran bir kara kutu olarak kabul edilir, tersinmez termodinamik modeller membranın dengeden uzak olmadığını varsayar ve bu nedenle akılar fenomenolojik ilişkilerle tanımlanabilir.

Tercihli sorpsiyon-kılcal akış modeli (gözenekli modeller)

Bu model, ayırma mekanizmasının hem yüzey fenomeni hem de TO membranındaki gözeneklerden sıvı taşınması tarafından belirlendiğini varsayar. Çözelti difüzyon modelinin aksine, membranın mikro gözenekli olduğu kabul edilir. Model, membran bariyer katmanının, çözücü için tercihli bir soğurmaya veya besleme çözeltisinin çözünenleri için tercihli itmeye sahip olacak şekilde kimyasal özelliklere sahip olduğunu belirtir. Sonuç olarak, yüzeyde ve membranın gözeneklerinde tercihen neredeyse saf bir çözücü tabakası emilir. Solvent taşınması, bu katmandan solvent, basınç altında membran kılcal gözeneklerinden geçmeye zorlandığında gerçekleşir (Baker, 2012).

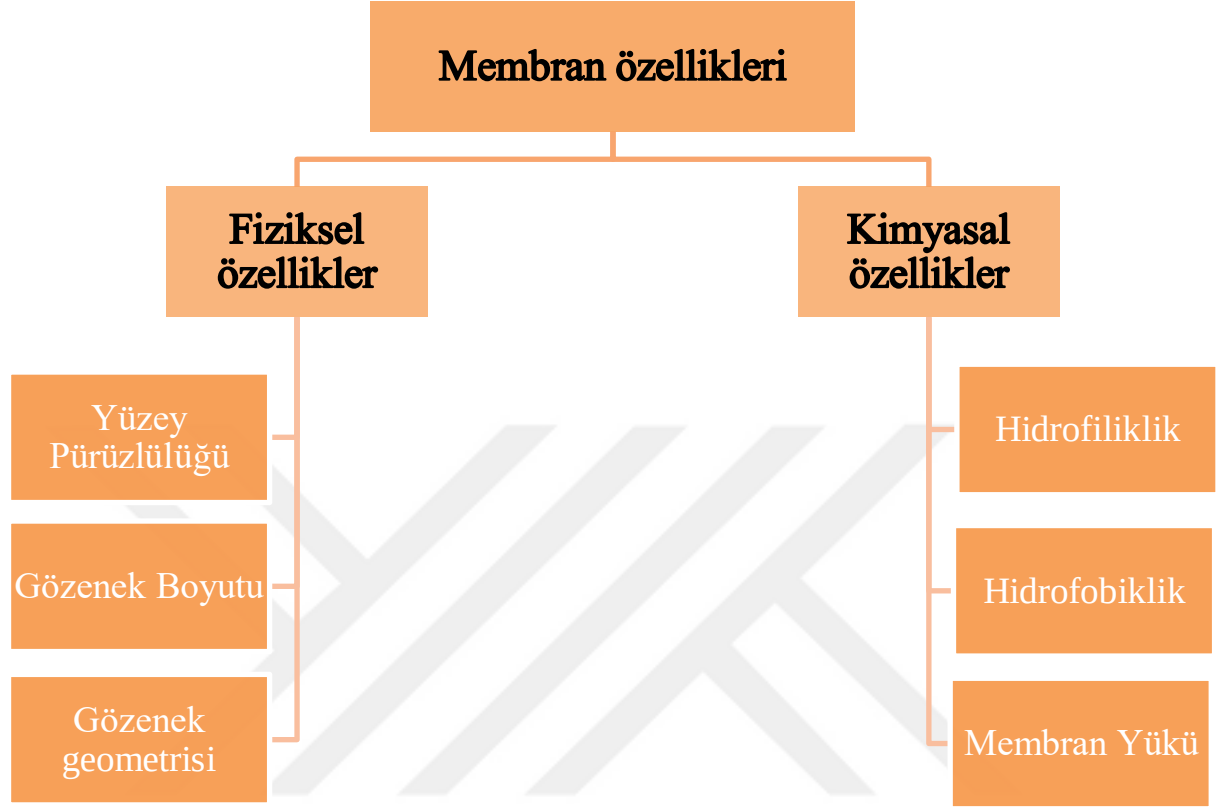
Çözelti-Difüzyon Modeli (gözeneksiz modeller)

1965 yılında, Lonsdale ilk kez çözelti-difüzyon modelini önerdi, bu model TO membranının gözeneksiz bir difüzyon yüzey tabakasına sahip olduğunu, çözücü ve çözünen moleküllerin bu tabaka içinde çözündüğünü ve daha sonra katı veya sıvı difüzyon mekanizmasıyla dağıldığını varsayar. Çözeltinin difüzyonu, membran boyunca konsantrasyon ve basınç farklılıklarının bir sonucu olan kimyasal potansiyel gradyanından kaynaklanır (Lee et al., 2019; Baker, 2012).

2.3.4 Ters Osmoz Membran Kirlenmesi

Genel olarak kirlenme, sırasıyla iç veya dış olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir, ikisi arasındaki fark, parçacıkların birikmesinin meydana geldiği yerlerdir. İç kirlenme, tortu membranların gözenekleri içinde meydana gelir ve bu, membran gözeneklerinin tamamen tıkanmasına neden olur. Dış kirlenme, tortu membranların dış yüzeyinde meydana gelir ve böylece zar üzerinde bir kek tabakası oluşturan parçacıkların birikmesine neden olur. Kirletici maddelerin ve membranın doğasına bağlı olarak, tıkayıcı ve membran arasındaki farklı kimyasal veya fiziksel etkileşimler nedeniyle farklı tipte kirlenme mekaniği mümkündür.

Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip maddelerin (kolloid, inorganik tuz, organik madde ve mikroorganizmalar gibi) mekaniksel, fiziksel veya filtrasyon sırasında membran yüzeyi ile kimyasal etkileşimi membran tıkanmasına neden olur. Membran tıkanması ayırma verimliliğini azaltmakla kalmıyor, aynı zamanda filtrasyonun enerji tüketimini de artırıyor. Membranların sık temizlenmesi, onların hizmet ömrünü kısaltır ve nihayetinde işletme maliyetinin artmasına neden olur. Şekil 2.4'te kirlenmeyi etkileyen fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir (Sutskover-Gutman and Hasson, 2010).



Şekil 2.4: Kirlenmeyi etkileyen fiziksel ve kimyasal özellikler.

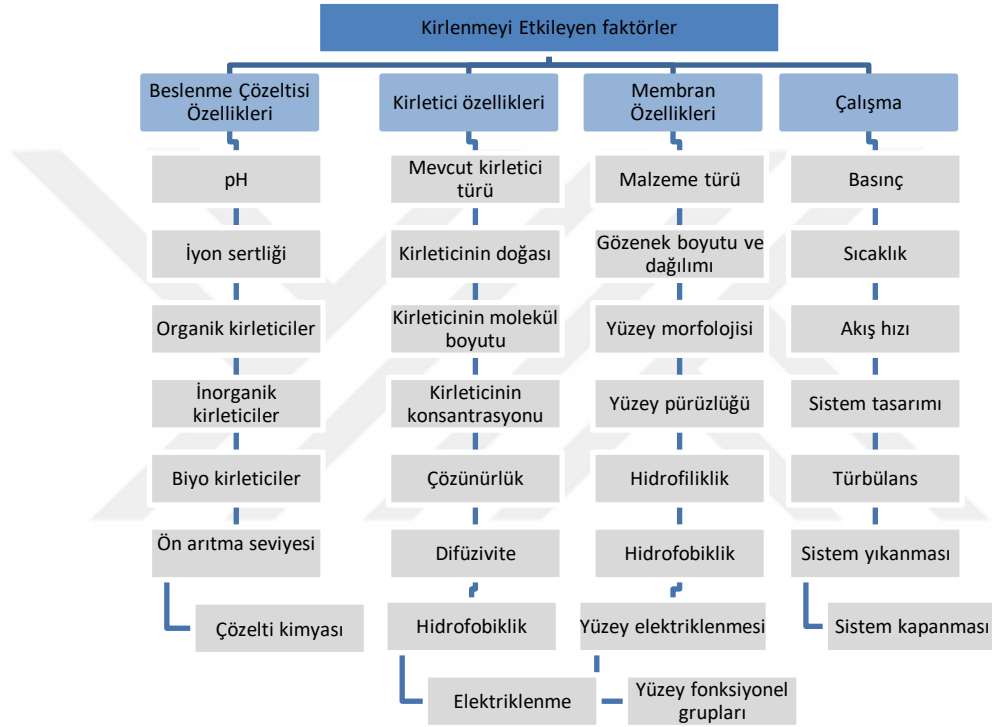
Kirlenme, membranın besleme akışındaki bazı malzemelerle bir şekilde adsorbe ettiği veya etkileşime girdiği ve tüm çalışma parametreleri sabit tutulduğunda membran performansında bir düşüşe (akıyı düşürme veya çözünen maddelerin reddedilmesinde artış) neden olan durumdur. Membran elemanları, besleme suyunda bulunabilen askıda veya az çözünür malzemeler tarafından kirlenmeye maruz kalır.

Kirlenmeye neden olan bileşimler:

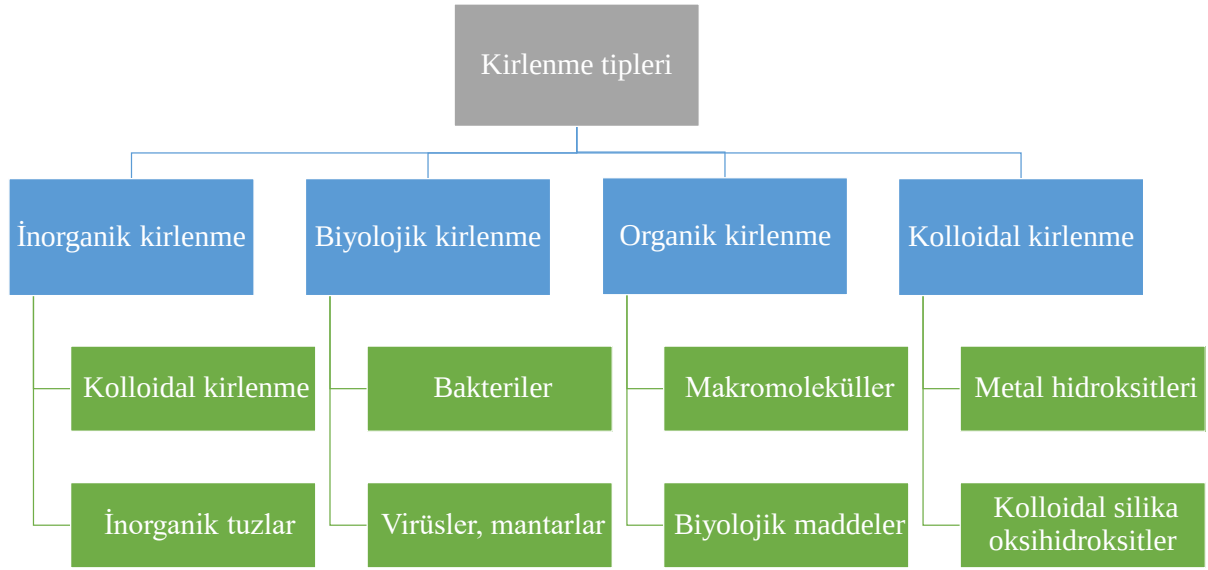
- Organik Moleküllerin adsorpsiyonu: Organik bileşiklerin adsorpsiyonu nedeniyle oluşan organik kirlenme (humik ve fulvik asitler toplam organik karbonun yaklaşık %80'ini temsil eder).
- Partikül birikimi: Silika, kil, demir ve alüminyum gibi koloidal partiküllerden kaynaklanır.

- Mikrobiyal yapışma: Membran yüzeyinde mikroplardan oluşan bir film tabakası oluşturarak etkin gözenek boyutunun küçülmesine ve kısılmasına neden olarak “Biyolojik Kirlenme”ye neden olur.

Membranın kirlenmesini etkileyen bazı faktörleri Şekil 2.5 ve yaygın kirlenme bileşenleri Şekil 2.6’da sunulmuştur.



Şekil 2.5: Membran kirlenmesine etki eden faktörler.



Şekil 2.6: Membran kirlenme tipleri.

TO membran kirlenmesi, kirleticisi özelliğine göre, inorganik kirlenme, organik kirlenme, inorganik kirlenme (ölçeklenme) ve biyolojik kirlenme (biyo-kirlenme) olmak üzere dört tipe ayrılabilir (Zhao, S., Liao, Z., Fane, A., Li, J., Tang, C., Zheng, C., ... & Kong, 2021).

Kolloidler, boyutları birkaç nanometreden mikrometreye kadar değişen küçük asılı parçacıklardır. Membran yüzeyinde biriken bu maddeler, geçirgenliğe karşı ilave bir tabaka oluşturmakta ve dolayısıyla bariyer etkisi yapmaktadır. Özelliklerine göre inorganik ve organik kolloidler olarak bilinmektedir (Lu and Huang, 2019; Jiang, Li and Ladewig, 2017). İnorganik kolloidlerde, kükürt, alüminyum silikat mineralleri, koloidal silikon dioksit, önceden biriktirilmiş demir ve korozyon ürünleri bulunmaktadır. Organik kolloidler ise proteinleri, biyokolloidler, yüzey aktif maddeleri, karbonhidratları ve yağları içerir (Cohen et al., 2017). Organik kirlilikler ayrıca kolloidal kirlilikler ile etkileşime girmektedir. Organik ve inorganik kirlilikler birbirine bağlanarak membran yüzeyini tıkayabilmektedirler.

Metal oksit ve metal hidroksit kirleticileri demir, çinko, manganez, bakır, alüminyum vb. borulardan kaynaklanan korozyon ürünlerinin sonucu olabilir veya çözünür metal iyonunun hava, klor, ozon, potasyum permanganat ile oksitlenmesinden kaynaklanabilir.

Çözünmüş doğal organik madde kirlenme kaynakları tipik olarak bitkisel materyalin yüzey sularına veya sığ kuyulara ayrışmasından elde edilir. Organik kirleticilerin kimyası çok karmaşıktır, ana organik bileşenler hümitik asit veya fulvik asittir.

Biyolojik kirlenmeler, membran yüzeyinde biyolojik maddelerin çökmesi ile meydana gelmektedir. Bakteriyel incelmeler, mantarlar, küfler vb.'den kaynaklanan organik bazlı birikintilerden meydana geldiğini göstermiştir. Özellikle besleme yolu tıkalıysa temizleme solüsyonlarının dağıtılmasını zorlaştırır. Ek büyümeyi engellemek için, sadece TO sistemini değil, aynı zamanda ön arıtmayı, boruları, temizlemek ve sterilize etmek önemlidir. Poliamid esaslı hollow fiber membranlar bakteriyel birikintilere karşı hassas olmasına rağmen ince flim kompozit membranları biyolojik kirlenmeye karşı oldukça dayanıklıdır.

Kirlenme, ters osmoz membranların teknolojik ve ekonomik etkinliğini belirlemede aktif rol oynamaktadır. Membran tıkanması kaçınılmaz bir sorundur, ancak çeşitli stratejilerle en aza indirilebilir. Kirlenme kontrolü, kirlenmeyi en aza indirmek için besleme suyunun ön işlemden geçirilmesini ve devamlı meydana gelen herhangi bir kirlenmeyi gidermek için düzenli temizlemeyi içerir. Genellikle ön arıtma ihtiyacı, besleme suyu bileşimine, tuzun çözünürlüğüne ve TO sisteminin özelliklerine bağlıdır (Ezugbe and Rathilal, 2020). Bu işlemlerden bazıları:

- Büyük parçacıkları gidermek için filtreleme,
- TO işleminin yoğunlaştırıcı etkisinin bir sonucu olarak az çözünür tuzların çökmesini önlemek için çözünürlük parametrelerinin ayarlanması,
- Koloidal maddenin pıhtılaşması,
- Biyolojik büyümeyi önlemek için kimyasal arıtma şeklindedir.

Membran temizliği için;

- Fiziksel temizlik - süngerler, su jetleri veya permeat kullanarak ters yıkama,
- Kimyasal temizlik - kirletici ve safsızlıkları gidermek için asit ve bazların kullanımı,
- Biyolojik temizlik - tüm canlı mikroorganizmaları uzaklaştırmak için biyositler kullanılabilir.

2.3.5 Membran Filtrasyon Performansı

Membranların su uygulama alanları, deniz suyu ve acı suların arıtılması ile evsel ve endüstriyel atıksu arıtma proseslerini içerir. TO membranlarının uygulama alanları; içme suyu üretimi, atıksu arıtımı, endüstriyel su üretimi, değişik endüstriyel atık suların arıtımı, meyve suyu konsantresi, fermentasyon, ilaç, gıda, kimya endüstrilerinden enerji dönüştürme ve depolama sistemlerine kadar membranlar her yerde kullanılmaktadır. Membran tarafından tutulan kısım tuzlu su veya konsantredir. Membranlarda filtrasyon performansları su akısı, kirletici reddi ve akı geri kazanım oranı olarak incelenmiştir.

Su Akısı

Akı, birim yüzey alanı başına hacimsel akış hızı olarak tanımlanır (L/m^2h). Membran performansı, su akışı ve seçicilik olarak ölçülür. Su akısı Eşitlik (2.1) ile hesaplanmaktadır.

$$J (L/m^2h) = \frac{V}{A\Delta t} \quad (2.1)$$

J: Akı değeri (L/m^2h veya LMH)

A: Etkin membran alanı (m^2)

V: Permeat hacmi (ml)

Δt : Geçiş süresi (h)

Su akısı membran gözenekliliği ve gözenek boyutuyla ilişkilidir. Su akısını etkileyen membran özellikleri; aşağıda gösterilmiştir:

- gözenek boyutu
- malzeme
- kalınlık
- pürüzlülük
- gözenek dağılımı
- gözenekler arası ilişki
- hidrofiliklik şeklindedir.

Membran gözenekliliği ve gözenek boyutu membranın seçicilik kabiliyetini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Membranın gözenek boyutu ve gözenekliliğinin artması su akısının artmasıyla sonuçlanır ve bu artış seçiciliğin azalmasına neden olur. Proses sırasında membranın gözenekleri tıkanırsa, membran geçirgenliği kısıtlanır ve bu durumda arıtılmış su akısı düşer. Sonuç olarak arıtılmış temiz su üretiminde azalmaya sebep olur. Su akışlarını korumak için genellikle kapsamlı ön arıtma ve belirli periyotlarla basınçlı hava/su veya kimyasallarla (sitrik asit ve sodyum hipoklorür) gözenekleri temizleme işlemleri uygulanır.

Reddetme

Reddetme terimi, bir membranın etkin maddenin yüzde kaçını elinde tuttuğunu tanımlamak için kullanılır. TO sisteminde, çok çeşitli yabancı maddeleri reddetmek için yarı geçirgen bir membran kullanılır. Sonuç olarak, süzüntünün saflığı yabancı maddelerin reddedilmesiyle belirlenir. Belirli bir çözünen maddeye karşı membran reddi, saf süzme deneyleri sırasında, reddetme katsayısı R açısından deneysel olarak Eşitlik (2.2) ile hesaplanmaktadır.

$$R = \frac{J}{\Delta P} \text{ veya } R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (2.2)$$

C_f = Belirli bir bileşenin etkin konsantrasyonu,

C_p = Süzüntü konsantrasyonu.

Akı geri kazanımı

Temizleme verimliliği, genellikle akı geri kazanımı veya direnç giderme ile temsil edilir. Akı geri kazanım oranı membranın kirlenmesi ile ilişkilidir. Akı geri kazanımı Eşitlik (2.3) ile gösterilmektedir.

$$\text{Akı geri kazanımı} = \frac{J_{wc}}{J_{wi}} \times 100 \quad (2.3)$$

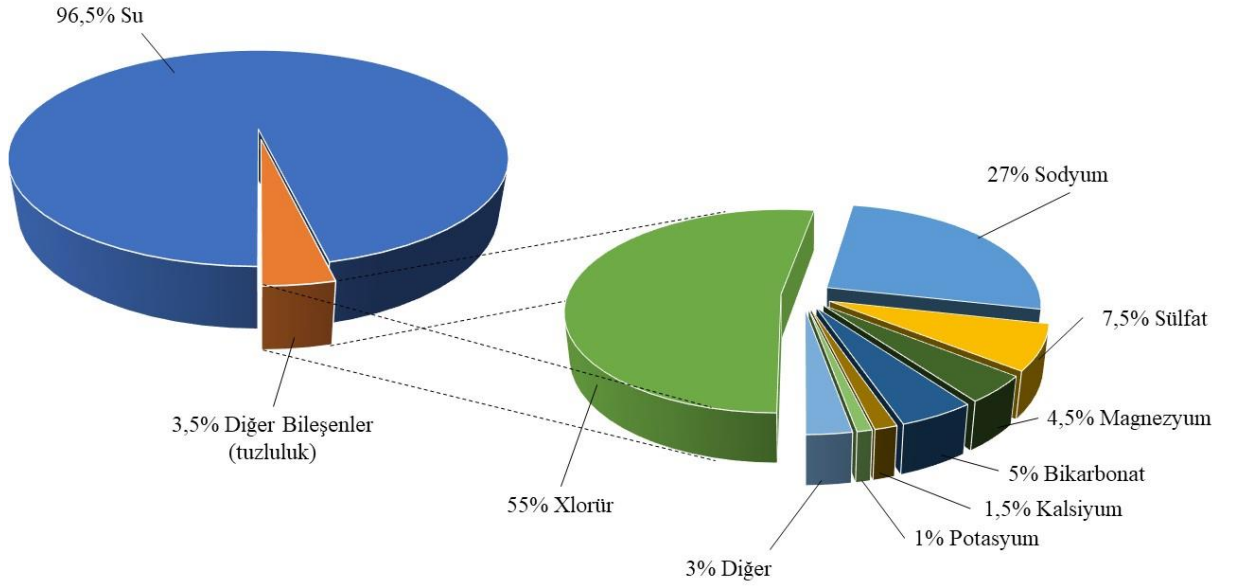
J_{wc} : Temizlemeden sonraki su akısı

J_{wi} : İlk su akısı.

2.3.6 SWTO Desalinasyon Tesisi Tasarımları

Besleme ve Ürün Suyu Analizi

Basit bir ifadeyle, deniz suyunu tuzdan arındırmanın temel amacı, deniz suyundan tatlı su elde etmektir. Hangi teknik yöntemi kullanırsa kullanılsın, hem besleme suyu (deniz suyu) hem de ürün suyu (tatlı su) kalite analizi en önemli şeydir. Ters osmoz membranlı deniz suyu tuzdan arındırma tesislerinde, sistem tasarımları esas olarak alınan deniz suyu özellikleri ve içme suyu kalite standartları ile belirlenir. Deniz suyunun ana bileşeni sudur, ancak deniz suyunun en önemli bileşenleri, tuzluluk olarak bilinen tüm çözülmüş tuzlardır. Bu nedenle, deniz suyunun tuzdan arındırılması, çözülmüş tuzların giderilmesi veya deniz suyunun tuzluluğunun azaltılması anlamına gelir.



Şekil 2.7: Deniz suyu bileşenleri.

Genellikle, Toplam Çözülmüş Katı Madde (TDS), iletkenlik, bulanıklık, Silt Yoğunluk Endeksi (Silt Density Index SDI), toplam sertlik, pH ve sıcaklık gibi birçok su kalitesi göstergesi vardır, bu değerler tesis tasarımı için önemlidir.

Su Kalitesi Göstergeleri

Toplam Çözünmüş Katı Madde

Toplam çözünmüş katılar, belirli bir hacimde suda çözünen mineraller, tuzlar veya metaller dahil olmak üzere değişken yüklü iyonların toplam miktarıdır. TDS iletkenliği, pr.milyon (ppm) veya miligram pr.litre (mg/L) olarak ifade edilir. TDS, saf su molekülleri ve askıda katı maddeler dışında mevcut olan herhangi bir iletken inorganik elementi içerir. Çoğu TDS ölçüm cihazı, basitlik için toplam çözünmüş katı miktarını NaCl iyonları olarak dönüştürür (Lee et al., 2019).

İletkenlik

İletkenlik, suyun elektrik akımını geçirme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Sudaki iletkenlik, inorganik çözünmüş katılardan, organik bileşiklerin varlığından ve sıcaklıktan etkilenir. Bir SWTO tesisinde, iletkenlik yalnızca su kalitesini belirlemek için kullanılmaz, aynı zamanda hasarlı bir akının yerini belirlemek için de kullanılabilir. Çünkü membranın kirlenmesi veya hasar görmesi ya kademeli ya da hızlı iletkenlik artışlarına neden olur (Baker, 2012).

Bulanıklık

Havadaki dumana benzer şekilde, genellikle çıplak gözle görülemeyen askıda katı maddelerin neden olduğu bulanıklıktır. Bulanıklık ölçümü, su kalitesinin önemli bir analizidir. Su numunesi düzenli olarak çalkalanırsa, sudaki çok küçük asılı parçacıklar çok yavaş çöker, bu küçük katı parçacıklar sıvının bulanık görünmesine neden olur.

Silt Yoğunluk Endeksi (Silt Density Index-SDI)

Sudaki katı maddelerin veya ona asılı partiküllerin miktarı için kullanılan bir ölçüdür. SDI değeri, koloidal kirlenme için bir gösterge olarak kabul edilir. Başarılı TO operasyonu için SDI değerinin, içi boş ince lifli membranlar için 4,0'ın altında ve spiral sargılı membranlar için 5,0'ın altında olması gerekir. SDI, 500 ml'lik bir numune alınarak ölçülür ve belirli bir süre boyunca 0,45 mikrometre filtre kağıdından süzülür. Bu değerlerden: hacim, zaman ve basınç farkının SDI'si hesaplanır.

Toplam Sertlik

Yüksek düzeyde çözünmüş kalsiyum, magnezyum ve demir gibi diğer mineral tuzları içeren suya sert su denir. Sudaki çözünmüş mineral miktarı ne kadar fazlaysa, su o kadar serttir. Toplam sertlik, galon başına tane (gpg) veya milyonda parça (ppm) cinsinden ölçülür. SWTO tesisi için toplam sertlik pH'a bağlı olarak önemli bir parametredir. Sertlik; suyu, ekipmanın ömrünü ve üretim oranlarını azaltacak olan kireç birikmelerine neden olabilir.

pH

pH, hidrojen iyonunun aktivitesini gösterir ve çözeltinin asitliğini veya alkalinitesini (bazikliğini) tanımlar. Çoğu içme suyunda, hidrojen iyonunun aktivitesi, konsantrasyonuna neredeyse eşittir. Ayrıca pH, hidrojen iyon konsantrasyonunun negatif logaritması olarak tanımlanır. PH ölçeği 0 ila 14 arasındadır.

Sıcaklık

Sıcaklık değişimi, özellikle besleme suyundaki silika seviyeleri yüksek olduğunda, ters osmoz sisteminin ölçeklendirme potansiyelini etkileyebilir.

Sistem Tasarımları

Sadece TO membran teknolojisi ile iyi bir SWTO tuzdan arındırma tesisi tasarlamak imkansızdır. Bir SWTO tuzdan arındırma tesisi tipik olarak üç bölümden oluşur: ön arıtma, ters osmoz sistemi ve son arıtma (Qasim et al., 2019).

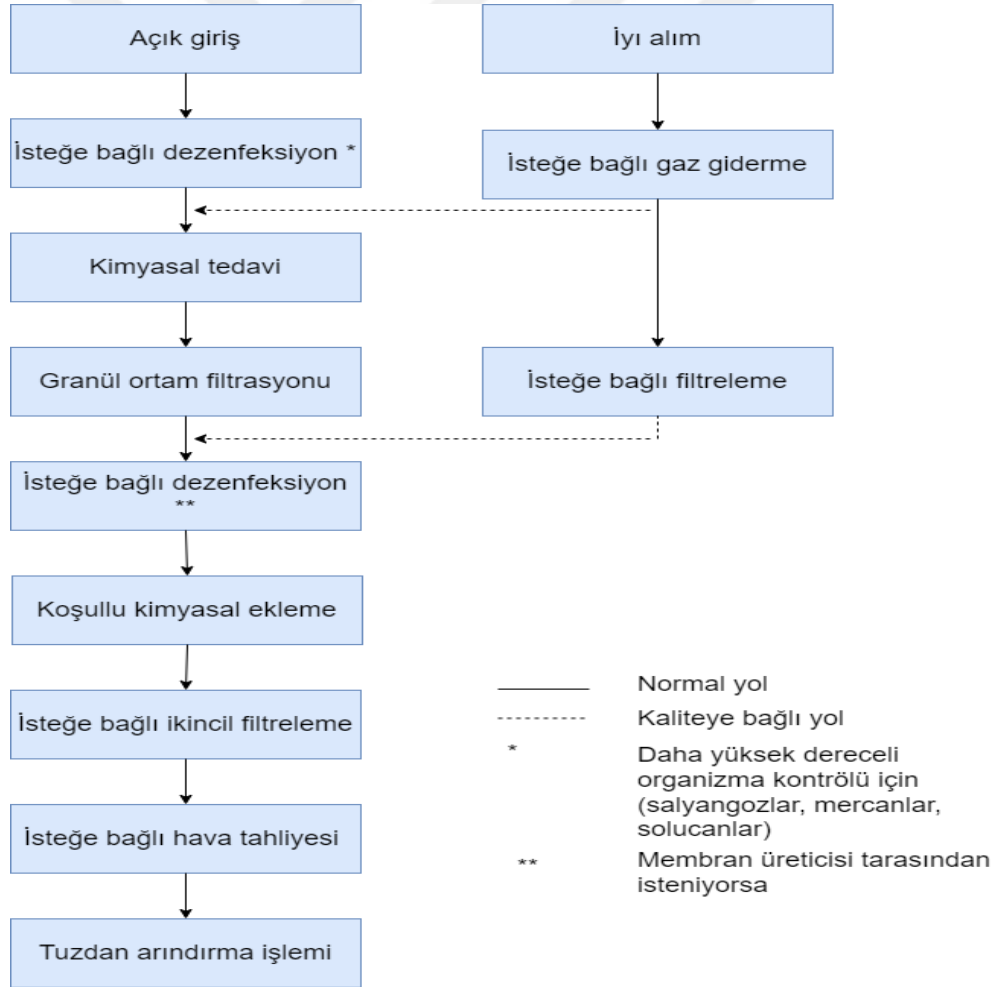
Ön Arıtma

Deniz suyu kaynakları tipik olarak partikül maddelere, organik maddelere ve diğer katılara sahip olduğundan membran tıkanması oluşur ve bu TO membran prosesleri için istenen bir durum değildir. Bu nedenle bir ön arıtma sistemi, deniz suyu TO tuzdan arındırma tesisleri için temel bir unsurdur. Bir TO ön arıtma sisteminin temel amacı, besleme suyunun membran ile uyumlu hale getirilmesidir, başka bir deyişle, uygun bir ön işlem, membran elemanlarının verimini ve ömrünü artırabilir ve tüm sistemin işletme maliyetlerini azaltabilir (Ezugbe and Rathilal, 2020). TO ön arıtma sisteminin tasarımı büyük ölçüde ham su bileşimine, su kalitesi

değişkenliğine ve TO membran operasyonel parametrelerine bağlıdır. Ön işlem tasarımını etkileyen ana faktörler (Fane, Tang and Wang, 2011);

- Besleme suyu tuzluluğu
- Silt yoğunluğu indeksi
- Besleme suyu kirliliği
- Besleme suyunun sıcaklığı
- Biyolojik aktivite

şeklindedir. Membran temizleme sıklığı yılda 3-4 kez kontrol edilirse, membranların ömür beklentisi beş yıl veya daha fazla sürebilir. Verimlilik ve tuz reddi oranı istenilen aralıkta kalırsa, ön işlemin yeterli olduğu kabul edilir. Şekil 2.8’de ön arıtma teknikleri gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Ön arıtma teknikleri.

Kimyasal Ön İşlem Seçenekleri

Asitler: Asitler, ön işlem sürecinde pH seviyelerini düşürmek ve bu nedenle karbonatlar gibi bazı bileşiklerin ölçeklenme potansiyelini azaltmak için kullanılır. Genellikle hidroklorik [HCl] veya sülfürik asitler [H₂SO₄] kullanılır. Sülfürik asit, hidroklorik asitten daha sık kullanılır. Bunun nedeni, sülfürik asitin daha düşük işletme maliyetine sebep olması, metal bileşenlerle daha az korozyon sebep olması ve sülfat iyonunun membran reddi klorür iyonundan daha iyi olmasından dolayıdır. Bununla birlikte, besleme suyunda çok sayıda kalsiyum iyonu, baryum iyonu veya stronsiyum iyonu bulunması, sülfürik asit kullanarak sülfat bazlı ölçekleme potansiyelini doğrudan artıracığı için, sülfürik asit besleme suyundaki sülfat iyonu konsantrasyonunu da artırır. Bu durumda hidroklorik asit daha iyi bir seçim olarak kabul edilir. Diğer bir neden de, sülfürik asidin pompalarda ve diğer bileşenlerde kauçuk içeren contalara saldırabilmesidir.

Kireç önleyiciler: Kireç önleyicileri olarak bilinen kireç önleyici maddeler, çoğu ölçeğin oluşumunu ve çökmesini engellemek için tasarlanmış kimyasallardır. Kireç önleyicilerin çoğu bildiğimiz organik polimerlerdir. Bunlar poliakrilik asitler, karboksilik asitler, polimaleik asitler, organo-fosfatlar, polifosfatlar, fosfonatlar, anyonik polimerlerdir.

Pıhtılaşma ve Flokülasyon

Pıhtılaşma ve flokülasyon, birbirini izleyen iki farklı süreçtir. Pıhtılaşma sisteminin temel amacı, eklenen pıhtılaştırıcının kaynak deniz suyu ile homojen bir şekilde karıştırılmasını ve deniz suyunda bulunan partiküllerin verimli bir şekilde pıhtılaşmasını sağlamaktır. Deniz suyu tuzdan arındırma tesislerinde en yaygın olarak kullanılan iki tür karıştırma sistemi vardır. Bunlar sıralı statik karıştırıcılar ve pıhtılaşma tanklarına monte edilen mekanik flaş karıştırıcılardır. Bu karıştırıcılar, partiküller arasındaki yükleri nötralize ederek pıhtılaşma için hazır olan pıhtılaşmış suyu oluşturur. Pıhtılaşmış su daha sonra bir topaklaştırıcı varlığında yavaşça karıştırılır ve önceden çözülmüş parçacıkların topaklarının su yüzeyinde çökmesine neden olur. Daha sonra çökeltir, sonraki çökeltme ve filtreleme işlemlerinde uzaklaştırılır ve atık suyun tamamen çökelti içermediğinden emin olunur.

Filtrasyon Ön İşlem Seçenekleri

Elekler: Daha büyük katı parçacıklarını deniz suyundan kimyasal olarak çıkarmak için raflar ve hareketli elekler kullanılır.

Ortam filtrasyonu: Tüm ortam filtreleri, besleme suyunun, çoğu küçük partikülün filtre ortamı tarafından tutulduğu bir tabakadan geçirilmesiyle benzer şekilde işlev görür. Belirli bir sürenin ardından, ortamın sıkışmasını veya tıkanmasını önlemek için temizlenmesi gerekir. Ham suyun uygulanabileceği hız, ortamın türü, ortamın derinliği ve geri yıkama sıklığı, hızı ve yöntemi, artılacak suyun hacmine bağlı olarak dikkate alınması gereken değişkenlerdir.

Kartuş filtreleri: Yüksek basınçlı pompadan önce tüm TO sistemlerinde neredeyse evrensel olarak kullanılır. Suda doğan parçacıklara karşı son bariyer görevi görürler. TO uygulamalarında yaygın olarak kullanılan nominal derecelendirme 5 - 20 mikron aralığındadır. Bazı sistemler, 1 mikrona kadar düşük mikron oranlarına sahip kartuşlar kullanır. Daha düşük mikron oranlı filtrelerde daha az fayda var gibi görünüyor, çünkü bu tür filtreler, sonuncu besleme suyu kalitesinde nispeten küçük bir gelişme ile yüksek bir değiştirme oranı gerektirir.

Dezenfeksiyon

Deniz suyu, membran yüzeyinde biyofilm oluşumuna katkıda bulunacak şekilde çeşitli mikroorganizmalar, bakteriler içerir, buna biyolojik kirlenme denir ve bu, akı azalması, çalışma basıncının artması ve membran hasarına neden olur. TO membran deniz suyu tuzunun giderilmesinde en yaygın dezenfeksiyon yöntemleri klorlama, ozonlama ve ultraviyole (UV) yöntemidir. Tablo 2.8’de kimyasal ve fiziksel dezenfeksiyon yöntemleri özetlenmiştir.

Klorlama: Klor çok etkili bir biyoasittir, ham deniz suyunda biyolojik büyümeyi kontrol etmek için kullanılır. SWTO tuzdan arındırma işleminde serbest klor mikrobiyal büyümeyi inaktive etmek için kullanılmıştır, ancak membranlar güçlü oksidasyon potansiyeline karşı zayıf bir dirence sahiptir. Poliamid membranlar kloru hiç tolere etmezken selüloz asetat membranlar bir miktar toleransa sahiptir. Klor dezenfeksiyonunun ardından, sudaki kalıntı klorun sülfid muamelesi veya karbon adsorpsiyonu ile sıkı bir şekilde uzaklaştırılması gerekir. Klor sadece dezenfektan olarak kullanılmaz. Ayrıca deniz suyunda bulunabilen bazı çözünmüş metalleri de oksitler (Yao et al., 2021; Sutzkover-Gutman and Hasson, 2010).

Tablo 2.8: Membranların kmyasal ve fiziksel dezenfeksiyon yöntemleri (Sutzkover-Gutman and Hasson, 2010).

	Dezenfeksiyon	Avantaj	Dezavantaj
Fiziksel	UV	- Kolay kurulum ve bakım - Etkili inaktivasyon - Organik maddenin oksidasyonu	- Ölçek oluşumu - Artık etki yok
	Membran	Ön işleme tabi tutulmuş membran ile kombine	- Yüksek sermaye ve işletme maliyeti - Düşük bakteri temizleme verimliliği
	Kum filtrasyonu	Düşük kurulum ve işletme maliyeti	Kimyasal korozyon TO membranı.
Kimyasal	HOCl, OCl ⁻	- Yüksek inaktivasyon verimliliği - Organik madde giderme - Nispeten düşük maliyet	- THM'ler, HAA oluşumu - Nispeten düşük verimlilik
	NH ₂ Cl	- Membran üzerinde HOCl'den daha az zararlı - Artık inaktivasyon	- Klorit toksisitesi - Bromat oluşumu
	ClO ₂	Membran üzerinde hasar yok	Çok küçük yarı ömür.
	Ozone	- Etkili inaktivasyon - Organik madde için yüksek oksidasyon potansiyel.	Artık ozondan kaynaklanan hasar

Ozonlama: Ozon, çok güçlü oksidasyon potansiyeli ve daha az dezenfeksiyon yan ürünü nedeniyle mikro organizmaları inaktive etmek için kullanılmıştır. Bununla birlikte, klor ile karşılaştırıldığında, ozon üretimi için ekipman satın almak oldukça pahalıdır, ancak işletme maliyetleri düşüktür.

Ultraviyole (UV): Ultraviyole dezenfeksiyonu için, şeffaf bir koruyucu kılıf içine yerleştirilmiş bir UV ışık kaynağı kullanır. Su bir akış odasından geçebilecek şekilde monte edilir ve UV ışınları akışa girer ve emilir. Ultraviyole enerjisi, bakteri ve virüslerin üreme mekanizmaları tarafından emildiğinde, genetik materyal (DNA/RNA) yeniden düzenlenir ve artık çoğalamazlar. Bu nedenle ölü kabul edilirler ve zararlı mikroorganizmalardan kaynaklanan hastalık riski ortadan kaldırılır. UV dezenfeksiyonunun avantajları şunlardır:

- Suyun tadını, kokusunu, rengini veya pH'ını değiştirmez
- Kimyasal ilavesi gerektirmez
- Suyu toksik yan ürünler vermez
- UV sistemlerinin kurulumu kolaydır
- UV sistemleri çok az bakım gerektirir. Lambalar genellikle her 10.000 saatlik çalışma süresinden sonra değiştirilir (Lee et al., 2019; Sutzkover-Gutman and Hasson, 2010).

Konvansiyonel ve Konvansiyonel olmayan ön işlemler

SWTO membran tuzdan arındırma tesislerinin ön arıtma süreci, konvansiyonel ve konvansiyonel olmayan tasarım olarak ikiye ayrılır. Konvansiyonel ön arıtma genellikle açık deniz suyu alımı, süzgeçler, kimyasal eklemeler, flokülasyon/pıhtılaşma, filtrasyon işlemleri (ortam filtrasyonu ve kartuş filtrasyonu) ve dezenfeksiyonu içerir. Konvansiyonel bir ön işlemin dezavantajları şunlardır (Sutzkover-Gutman and Hasson, 2010):

- Deniz suyu özelliklerindeki değişikliklere daha duyarlı
- Daha yüksek filtrat bulanıklığı ve SDI
- Daha fazla alan ve proses kimyasalları gerektirir
- Daha fazla kartuş filtresi değişimi her 2-3 ayda bir, bazen birkaç haftadan bir.

Teknoloji ilerledikçe, MF/UF membran ayırma, SWTO tesislerinde konvansiyonel olmayan bir ön işlem olarak kullanılmaktadır.

Konvansiyonel ön işlem prosesleriyle karşılaştırıldığında, MF/UF membran ön işlem proseslerinin çeşitli avantajları vardır, örneğin:

- Daha düşük filtrat bulanıklığı ve SDI

- RO membranlarında daha az partikül kirlenmesi
- Kullanım ve bakım kolaylığı
- Daha az kartuş filtre değişimi
- Kimyasal süreçler az veya hiç yok

2.4 POLİMERİK MEMBRANLAR

Membranlar sentez malzemesine göre inorganik ve organik (polimerik) membranlar olarak sınıflandırılır. Polimerik membranlar, membranın seçiciliğini ve modifikasyonunu iyileştirmek için birçok özellik sağlar. Polimerik membranlar yüksek esneklikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal ve termal olarak kararlı göründükleri için, yüksek erime noktasına ve yüksek kristallığe sahip malzemelerin tercih edildiği durumlarda kullanılmaktadır. Isıl stabiliteyi destekleyen faktörler, genellikle kimyasal stabiliteyi de destekler. Camsı geçiş sıcaklığı ne kadar yüksek olursa, polimer o kadar sert ve çözücülerdeki kararlılığı da o kadar yüksek olur. Bunlar kimyasal stabiliteyi arttıran faktörlerdir (Saleem, H., & Zaidi, 2020; Jhaveri, J. H., & Murthy, 2016).

- Aromatik veya heterosiklik omurga yapıların (yani rezonans yapılarının) varlığı.
- Doymamış bağlar, -OH grupları, serbest -NH grupları, alifatik gruplar gibi “reaktif” grupların olmaması.
- Güçlü kimyasal bağlara neden olan yüksek bağ enerjilerinin varlığı, örneğin C-F, C-Si ve C-P.
- Polibonding (çoklu bağ): atomlar, polimer zincirine iki veya daha fazla bağ ile bağlanır; bu, zincirlerin kırılmayacağı anlamına gelir.

Polimerik membranlar, şişme veya çözünme eğilimleri nedeniyle genellikle organik çözücülerde fiziksel bütünlüklerini koruyamazlar. Susuz prosesler genellikle katı ve kristallik, termal olarak kararlı, sıkıştırmaya dirençli, inert ve çözücüler tarafından şişmeyen ve uzun süreli kullanımda kararlı olan polimerler gerektirdiğinden bu önemli bir dezavantajdır. Günümüzde polimerik membranlar kadar yaygın olmamasına rağmen seramik membranların kullanımı da vardır. Seramik membranlar mikro gözeneklidir ve üstün ısıl, kimyasal kararlılıkları ve sağlam tasarımları nedeniyle polimerik membranlar için uygun bir alternatif

olarak hizmet eder. Seramik membranlar, parçacıkların boyutuna ve hızına bağlı olarak mikro gözenekli elekler kullanılır. Seramik membranların, polimerik membranlar üzerinde üstünlüğe sahip olmasına rağmen, polimerik membranlar, nispeten ucuzdur, üretimi kolaydır, çok çeşitli gözenek boyutlarında mevcuttur ve çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kolay işlenebilmeleri, düşük maliyetleri nedeniyle deniz suyu tuzdan ayırma teknolojisinde en çok kullanılan malzemelerdir. Bununla birlikte, polimerik membranların çoğunun, daha geniş uygulamalarını engelleyen bir veya daha fazla çalışma koşulunda (pH, sıcaklık veya basınç veya klor toleransı vb.) sınırlamaları vardır (Liu, Q., & Xu, 2016; Ulbricht, 2006). Polimerik ve seramik membranların karşılaştırılması Tablo 2.9'da verilmiştir.

Tablo 2.9: Polimerik ve seramik membranların karşılaştırılması.

Polimerik Membranlar	Seramik Membranlar
Mekanik hasara tabidir	Üstün mekanik mukavemet
Yüzlerce içi boş lif (elyaf) demetleri	Eleman başına bir “parça”
Polimer saldırıya uğrayabilir	İyi kimyasal dayanıklılık
Daha düşük maliyet/GPM kapasitesi (Calculate Gallons Per Minute- Dakikada Galon Hesapla)	Yüksek sermaye maliyeti
Her yerde kullanım	Az operasyon deneyimi

Polimerik membranlar kompozit konfigürasyona sahiptir ve su ayırma için seçici ince gözenek ve güçlü bir alt tabaka substrat içerirler. Polimerik membranların üretimi için en yaygın olarak kullanılan malzemeler poliamid, poliviniliden florür, polivinil alkol, poliakrilonitril, selüloz asetat, polietersülfon, polietilen, poliimid, polipropilen, kitosan ve polivinil klorür (Jhaveri, J. H., & Murthy, 2016). Ters osmoz prosedürünün itibarına rağmen, membran hala farklı bakış açıları, özellikle de tuz reddi, su geçirgenliği, klor direnci ve zehirli boya verimliliği açısından iyileştirmeler gerektirmektedir (Hwang, T., Oh, J. S., Yim, W., Nam, J. D., Bae, C., Kim, H. I., & Kim, 2016). Bununla birlikte, su geçirgenliğindeki bir artışın geleneksel olarak tuz reddini kaçınılmaz olarak azaltan büyük gözeneklerle ilişkilendirilmesi gerçeğinden dolayı, tuz reddi ve su geçirgenliğinin aynı anda iyileştirilmesi zordur (Liu, Q., & Xu, 2016). Devam eden araştırmalar hem tuz reddi hem de su geçirgenliği için iyileştirmeler üzerinde yoğunlaşırken, kirlenme yoluyla membran verimliliğindeki azalma, dikkate alınması gereken

başka bir önemli bakış açısidir. TO endüstrisinde, TFC membranları şu anda en popüler membran türüdür (Zhao, H., Qiu, S., Wu, L., Zhang, L., Chen, H., & Gao, 2014).

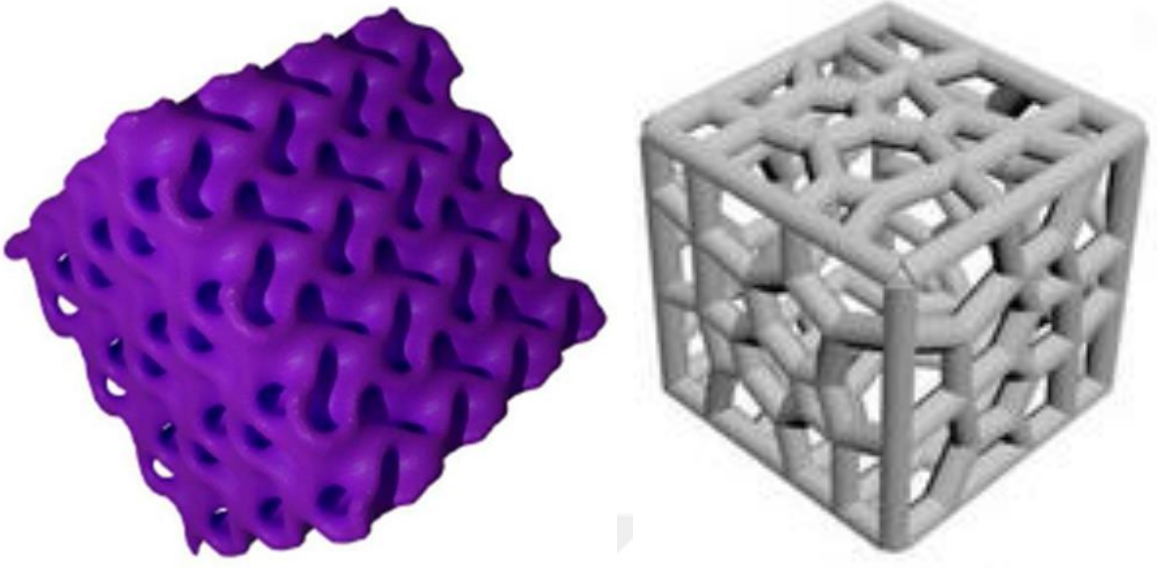
2.5 İNORGANİK MALZEMELER

İnorganik membranlar iyi mekanik, yapısal ve termal dayanıma sahiptir; seramik veya metallerden yapılmıştır. Buna ek olarak, bu membranlar mikrobiyal saldırıya duyarlı değildir. İnanılmaz derecede daha fazla seçiciliğe sahip olmalarına rağmen, kısıtlı geçirgenlikleri bu membranları farklı kullanımlar için daha az uygun hale getirir. İnorganik membranlar, polimerik membranlara kıyasla birçok çekici özelliklere sahiptir. Klor ve diğer dezenfektanlara karşı dirençlidirler ve su arıtmada çok uzun bir kullanım ömrü ile biyolojik kirlenmeye karşı daha az savunmasız olmalarını sağlayan buhar işlemlerine dayanabilirler. Yüksek üretim maliyeti ve zayıf işlenebilirlikleri (esnek düz levha veya içi boş elyaf yapmak zordur) organik polimerler kadar popüler membran malzemesi olmalarını engeller. Bu nedenlerden dolayı günümüzde hem polimerik membranların hem de inorganik membranların iyi özelliklerini bir araya getirerek kompozit membranlar hazırlanmış ve bu yapılar üzerine çalışmalar hız kazanmıştır.

Polimer membranlar son yıllarda özellikle ayırma teknolojisi alanında ilgi görmektedir. Membranın özellikleri ve kimyasal yapısı günümüzde odak noktası haline gelen su arıtma gibi özel uygulamaya uyacak şekilde üretimini sağlıyor. Kompozit membranlar üretmek için polimer matrisine dolgu maddesi olarak farklı türde inorganik (zeolitler, silika, karbon nanotüpler, karbon moleküler elekler, mezogözenekli moleküler elekler) malzemeler dahil edilmiştir. Dolgu ve polimer arasındaki ara yüzeyin kaliteli olması, kompozit membranların üretiminde ana endişedir. Kompozit membranların üretimi sırasında iyi kalitede bir dolgu maddesinin aranması, günümüzde hala araştırma zorluğu olmaya devam etmektedir. Gözenek yarıçapına bağlı olarak, gözenekli inorganik malzemeler IUPAC tarafından makro (50 nm'den yüksek), mezo (2 ila 50 nm arasında) ve mikro (2 nm'den düşük) olarak gruplandırılır (Dinari, Mohammadnezhad and Soltani, 2016). Bu inorganik malzemeler arasında, mezogözenekli silika, MMM'lerin imalatında dolgu maddesi olarak büyük potansiyel göstermiştir. Mezogözenekli malzemeler (örneğin silika ve karbon), yüksek spesifik yüzey alanları ve ayarlanabilir gözenek boyutları nedeniyle bilimsel ve ticari alanlarda artan bir ilgi görmektedir (Lee, J. Y., Choi, G. H., Moon, J., Chi, W. S., & Park, 2021). Mezogözenekli malzemelerin,

polimer zincirlerinin nispeten büyük mezogözenekli gözeneklerine difüzyonundan dolayı polimer matrisi ile iyi bir uyumluluğa sahip olduğu kanıtlanmıştır; böylece gelişmiş özelliklere ve performansa sahip kompozit üretimi ilerlemiştir.

Korea Advanced Institute of Science and Technology-6 (KIT-6) malzemesi üç boyutlu (3D) mezogözenekli bir yapıya sahiptir ve ayrıca ayarlanabilir gözenek boyutuna, yüksek spesifik yüzey alanına, iyi hidrotermal dirence ve yüksek gözenek hacmine sahiptir (Zhou, B., Li, C. Y., Qi, N., Jiang, M., Wang, B., & Chen, 2018; Wang, J., Li, Y., Zhang, Z., & Hao, 2015). Şekil 2.9’da mezogözenekli KIT-6 yapısı gösterilmiştir. Mezogözenek yapısındaki bu moleküler elekler belirli geçiş metallerini yapılarına dahil edebilme kabiliyetleri sayesinde katalizör olarak çeşitli uygulamalarda yer almaktadırlar. KIT-6, silindirik gözenek düzenine sahip $Ia\bar{3}d$ simetrisinin iki sürekli kübik yapısından oluşturulmuştur. Farklı gözenek boyutuna sahip mezogözenekli silika örneklerinden biri KIT-6’dır. KIT-6’nın gözenek çapları genellikle 4-12 nm arasında değişmektedir. Aynı zamanda büyük gözenek hacmine, yüksek yüzey alanına ve mikro gözeneklere sahip iki karşılıklı iç içe geçen ağa sahiptir. KIT-6’nın gözenekleri, aktif bölgelere kolay ve doğrudan erişim sağlar, bu da türlerin içeri girmesini veya yayılmasını kolaylaştırır. KIT-6 mezogözenekli malzemesi, belirtilen olağanüstü özelliklerinden dolayı diğer nanomalzemeler arasında polimer membran modifikasyonu için daha fazla potansiyele sahiptir. KIT-6, yüzeyinde su moleküllerinin kompozit membran boyunca kütle aktarım hızını artırabilen bol miktarda hidroksil grubu içerir. Ayrıca, KIT-6, işlevsel yeteneği ile filtrasyon sırasında gözenek tıkanmasına karşı daha yüksek direnç ve seçiciliği kaybetmeden daha yüksek akı sağlayan mezogözenekli kanalların simetrik yapısı nedeniyle, tek boyutlu veya iki boyutlu gözenek yapısına sahip diğer mezogözenekli malzemelere göre genellikle daha fazla avantaja sahiptir. Mevcut çalışmanın esas amacı, hidrofilik açıdan zengin olan yeni üç boyutlu KIT-6 malzemesini PA yapısına ekleyerek ince film kompozit TO membranlarını imal etmektir. Bu membranların hidrofiliklik, kirlenme önleyici direnç ve ağır metal iyonlarının reddi açısından gelişmiş bir performans sergileyeceği düşünülmektedir (Moradi, G., Zinadini, S., & Rajabi, 2020).



Şekil 2.9: Mezogözenekli KIT-6 yapısı (Navrotsky et al., 2021).]

3. MALZEME VE YÖNTEM

[Bu bölümde, tez çalışmasında kullanılan malzemeler, numune karakterizasyon yöntemleri ve numune hazırlama tekniğinin detayları verilmiştir.

3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

M-fenilendiamin ve trimesoil klorür, poliamid seçici katmanını sentezlemek için kullanıldı. Poliamid katmanı ticari NF-270 destek nanofiltarasyon membranı üzerine kaplanarak kompozit membranlar elde edilmiştir. İnorganik katkı malzemesi olarak uygun boyutta KIT-6 malzemesi sentezlenmiştir. TO denemeleri için tuz çözeltisi hazırlamak üzere sodyum klorür (NaCl) kullanıldı. Ultra saf su, Milli-Q su arıtma sistemi (18.2MΩ cm) tarafından sağlandı. Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler Tablo 3.1’de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler.

Malzeme	Kimyasal yapı	Özellikler
Trimesoil kKlorür (TMC,%98) CAS # 4422-95-1	$C_9H_3Cl_3O_3$	- Erime noktası: 32-38 °C - Molar kütle: 265,48 g/mol - Yoğunluk: 1,487 g/cm ³ 25 °C - Sigma Aldrich.
M-fenilendiamin (MPD, %99) CAS # 108-45-2	$C_6H_4-1,3-(NH_2)_2$	- Kaynama noktası: 282 °C - Erime noktası: 64-66 °C - Molar kütle: 108,14 g/mol - Sigma Aldrich.
Sodyum Klorür CAS # 7647-14-5	NaCl	- Erime noktası: 801 °C - Kaynama noktası: 1,465 °C - Molar kütle: 58,44 g/mol - Yoğunluk: 2,16 g/cm ³ - Sigma Aldrich
NF270 Pluronic P123 CAS # 9003-11-6	PEG-PPG-PEG	Dow Chemical -Erime noktası: -24,99 °C 1.013 hPa'da -Kaynama noktası: > 149 °C -Molar kütle: ~5800 g/mol -Yoğunluk: 25 °C'de 1.018 g/mL Sigma Aldrich, Bioreagent
Bütanol-%99	C_4H_9OH	-Erime noktası: -89,8 °C (117 °C)

Tablo 3.2 Devamı:

		-Molar kütle: 74,12 g mol ⁻¹ -Yoğunluk: 0.81 g/cm ³ - Merck
Hidroklorik asit, %35 CAS # 7647-01-0	HCl	-Kaynama noktası: -85,05 °C -Molar kütle: 36,458 g/mol -Yoğunluk: 1.18g/cm ³ - Sigma Aldrich
Tetraetil ortosilikat (TEOS, %98)	SiC ₈ H ₂₀ O ₄	-Kaynama noktası: 168 °C -Erime noktası: -77 °C -Molar kütle: 208,33 g/mol -Yoğunluk: 940 kg/m ³ - Merck
Etanol CAS # 64-17-5	C ₂ H ₅ OH	-Kaynama noktası: 78,37 °C -Erime noktası: -114,1 °C -Molar kütle: 46,07 g/mol -Yoğunluk: 789 kg/m ³ - Sigma Aldrich
n-hekzan CAS # 110-54-3	C ₆ H ₁₄	-Kaynama noktası: 69 °C -Molar kütle: 86,18 g/mol -Yoğunluk: 655 kg/m ³ - Merck
Azot gazı (%99,9) CAS # 7727-37-9	N ₂	-Kaynama noktası: -195,8 °C -Molar kütle: 28,01 g/mol

3.1.1 KIT-6 Sentezi

KIT-6 sentezi için, Pluronic P123 (Sigma Aldrich, Bioreagent), bütanol (Merck, %99), hidroklorik asit (Sigma Aldrich, %35) ve tetraetil ortosilikat (TEOS, Merck, %98), etanol (Sigma Aldrich, pure) kimyasalları ve destile su kullanılmıştır (Kleitz, Choi and Ryoo, 2003). Molar oranları P123 0,017: TEOS 1: HCl 1,83: H₂O 195: Bütanol 1,3 olacak şekilde hazırlanan karışım TEOS eklenmeden önce manyetik karıştırıcıda 1 saat 35 °C’de homojen çözelti elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Karışıma TEOS damla damla ilave edilerek 24 saat manyetik karıştırıcıda ağzı kapalı bor silikat cam beherde karıştırmaya devam edilmiştir. Daha sonra karışım otoklava alınarak 40 °C’de 24 saat yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. 24 saat sonunda otoklavdan alınan karışım, yüksek devirli santrifüjde (Sigma,3-16L-Şekil 3.2) süzme

işlemine tabi tutulmuştur ve süzöntü 40 °C’de 12 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler son olarak master uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bunun için etanol ve %2’lik hidroklorik asit çözeltisi kurutulmuş numune üzerine eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılarak süzme işlemine tabi tutulmuştur. Süzöntü oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiş ve kalsine edilmiştir. Kalsinasyon tüp fırında 550 °C’de (1°C/dak.) hava ortamında 6 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1’de KIT-6 sentez prosedürü gösterilmiştir.



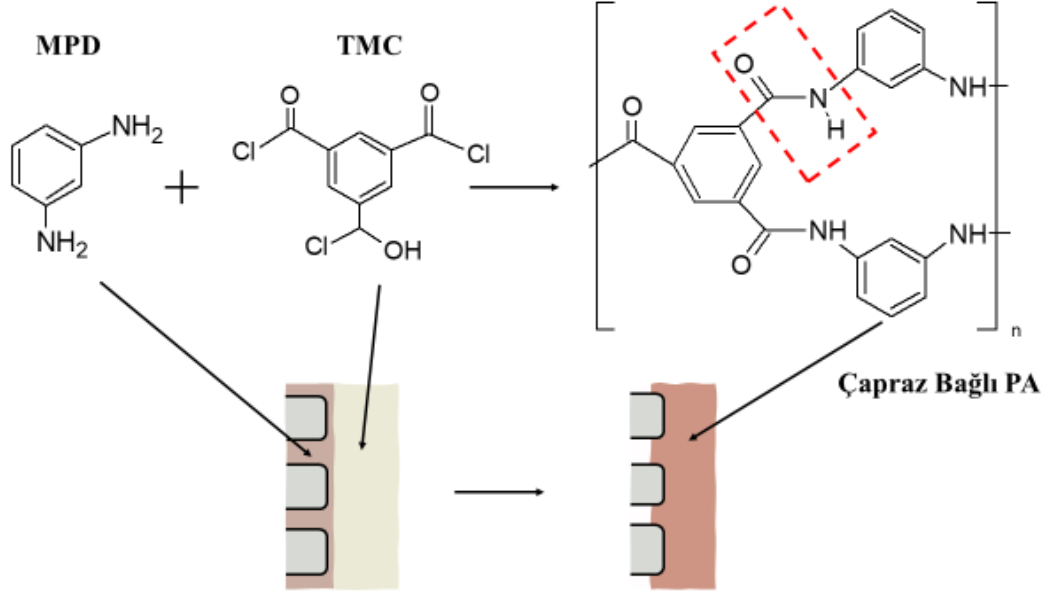
Şekil 3.1: KIT-6 sentez prosedürü.



Şekil 3.2: Deneylerde kullanılan santrifüj cihazı.

3.1.2 Poliamid Katmanının Hazırlanması

İnce film kompozit membranları arayüzey polimerizasyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Ticari NF-270 destek malzemesi kullanılmadan önce deiyonize su ile yıkandı ve 4 °C'de 24 saat saf su içinde bekletildi. Organik faz çözeltisi, TMC'nin (%0,2 w/v) n-hekzan çözeltisi içinde çözülmesiyle hazırlandı. Çözelti manyetik karıştırıcıda 10 °C'lik su banyosu içinde karıştırılmıştır. Sulu faz çözeltisi, MPD'nin (%2,0 w/v) deiyonize su içinde çözülmesiyle hazırlandı. Çözelti hazırlama dahil tüm deneyler, inert ortamda gerçekleştirilmiştir. Sulu faz solüsyonu önce NF-270 destek malzemesi üzerine döküldü ve 4 dakika destek malzeme üzerinde bekletildi. Ardından destek malzeme üzerindeki fazla çözeltiyi uzaklaştırmak için yumuşak bir kauçuk rulo ile destek tabakanın üzeri sıyırıldı ve havada kurutuldu. Daha sonra organik faz çözeltisi yüzeye döküldü, destek üzerinde adsorbe edilen MPD ile 2 dakika boyunca reaksiyona girdi. Bu işlem NF-270 desteğinin yüzeyinde ince bir PA filminin oluşmasıyla sonlandı. Organik faz çözeltisinin yüzeye döküm prosedürü 10 °C'de gerçekleştirilmiştir. Son olarak membranda, çapraz bağlanmayı sağlamak için 80 °C'de 25 dakika fırında (Memmert) kurutuldu ve performans denemelerine kadar 4 °C'de deiyonize suda bekletildi. Deiyonize suyun belirli aralıklarla değiştirilmesine özen gösterildi. Şekil 3.3'de arayüzey polimerizasyonu ile poliamid sentezi prosedürü gösterilmiştir.

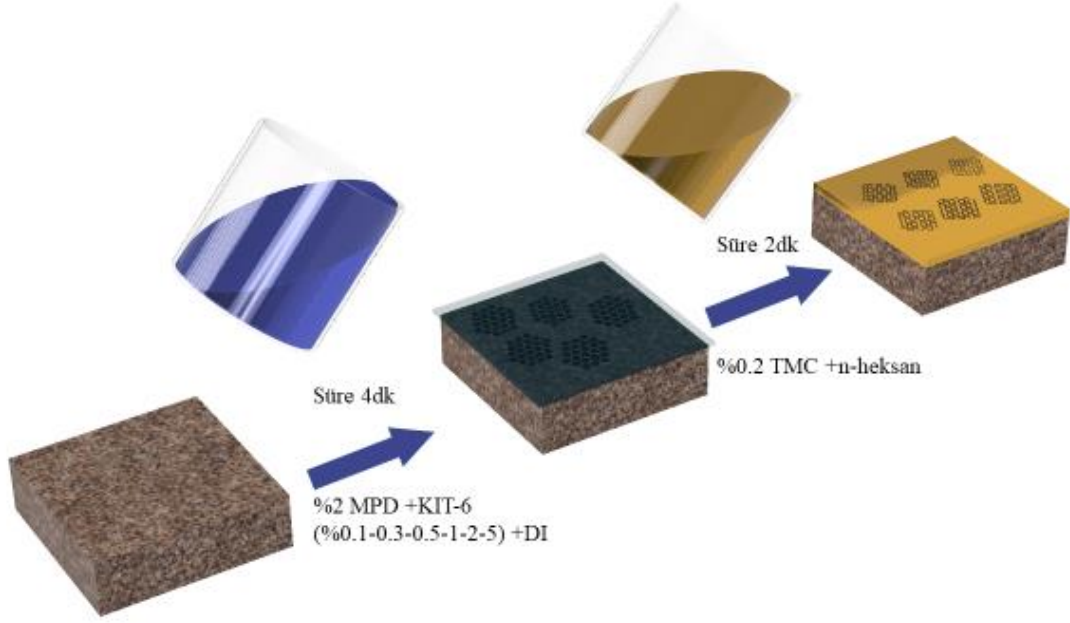


Şekil 3.3: Arayüzey polimerizasyonu ile poliamid sentezi.

3.1.3 Kompozit Membranların Hazırlanması

PA-KIT6 Kompozit Membranların Hazırlanması

PA-KIT6 kompozit membranları farklı oranlarda inorganik KIT-6 malzemesi ilave edilerek hazırlandı. Öncelikle KIT-6 nanopartiküllerinin çözelti içinde iyi bir şekilde dağılımını sağlamak amacıyla DI suda dağıtıldı. Sulu faz çözeltisi, MPD'nin (%2,0 w/v) deiyonize su içinde çözülmesiyle hazırlandı. Ardından inorganik malzeme ve MPD çözeltisi arasında iyi bir şekilde dağılmayı sağlayabilmek amacıyla “priming metodu” uygulandı. Bu amaçla MPD sulu çözeltisi aralıklarla KIT-6 çözeltisine ilave edildi. Her MPD ilavesinde KIT-6 çözeltisi 30 dakika manyetik karıştırıcı ardından 30 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Bu işlem MPD çözeltisi bitene kadar tekrarlandı. Ardından %0,2 w/v TMC organik çözeltisi n-hekzan çözücüsü içinde 10 °C'lik su banyosunda ve inert ortamda hazırlandı. Sulu faz solüsyonu ve organik faz çözeltisi NF-270 destek tabakası üzerine belirli aralıklarla döküldü. Prosedür TMC-MPD poliamid membranının hazırlanması için kullanılan metod ile aynıdır. Şekil 3.4'de PA-KIT6 kompozit membranı hazırlama prosedürü verilmiştir.



Şekil 3.4: PA-KIT6 kompozit membranı hazırlama prosedürü.

3.2 ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.2.1 X-ışını Kırınım Analizi

X-ışını kırınım analizi ile spesifik dalga boyları kullanılarak hedef malzemenin karakteristiği belirlenir. KIT-6 taneciklerinin XRD tarama aralığı $2\Theta=0,5-4^\circ$ olup $0.05^\circ/\text{dak}$ hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Kompozit membranların kristalografik yapısı, $0,5^\circ$ ila 70° arasında $2\theta = 0.01^\circ/\text{s}$ tarama hızında $\text{CuK}\alpha$ radyasyonlu bir Rigaku D/max-2200 Ultima X-ışını kırınım ölçer kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz yapılan numunelerin kristal düzlemler arasındaki mesafe (Bragg Yasası) Eşitlik (3.1)'de verilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (3.1)$$

d – düzlemler arası mesafe

θ – gelen X ışını ile kristal düzlemi arasındaki açı

λ – dalgaboyu

n – dalgaboyu sayısı (n = 1, 2, 3, 4.....)

3.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

FT-IR analizi membranların içerdiği moleküler bağlar ve fonksiyonel grupların belirlenmesi için yapılmaktadır. Membranlar, 48 saat ultra saf DI suda bekletildikten sonra bir gece vakum (1×10^{-2} mbar) altında kurutuldu (Şekil 3.7) ve ardından FT-IR analizi gerçekleştirildi. Numunelerin FTIR analizleri Thermo Nicolet 380 FT-IR Spektrometre markalı cihazda yapılmıştır (Şekil 3.6). Analizler $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan IR bölgesinde gerçekleştirilmiştir.





Şekil 3.5: X-ışını kırınım analiz cihazı.



Şekil 3.6: Analizlerde kullanılan FT-IR cihazı.



Şekil 3.7: Deneylerde kullanılan vakum etüvü.

3.2.2 Partikül Boyutu Analizi

KIT-6 dolgu malzemesinin partikül boyutu dağılımı, Brookhaven 90 Plus Nano Particle Size Analizörü kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.8). Numunenin ölçüm derişimi %0,00001-1 olacak şekilde seyreltik çözeltisi hazırlanmıştır. KIT-6 partikülleri su içerisinde dağıtılıp, homojen dağılımı sağlamak için 2 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiş ardından partikül boyutu ölçümü gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8: Partikül boyutu analiz cihazı.

3.2.3 Yüzey Alanı Ölçümü ve Gözeneklilik Dağılımı Analizi

Yüzey alanı ölçümü ve gözeneklilik dağılımı analiz tekniği, tozların ve gözenekli malzemelerin yüzey alanını belirlemek için, N_2 gazı basıncı, malzemenin tüm mikro ve mezo gözenekleri sıvı

ile dolana kadar kademeli olarak artırılmıştır. Daha sonra, gaz basıncı kademeli olarak düşürülerek yoğunlaşan gaz sistemden buharlaştırıldı. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri değerlendirilerek, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı belirlenmiştir.

Sentezlenen KIT-6 toz numunesinin yüzey alanı analizi Quadrosorb SI model Quantachrome cihazı ile yapılmıştır. Örneği safsızlıklardan arıtma işlemi için 200 °C’de degas ünitesinde 4 saat ön işleme tabi tutulan partiküllerin sıvı azot ortamında adsorban olarak kullanılan N₂ gazıyla BET yüzey analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.4 Termogravimetrik Analiz

KIT-6 ve polimer filmler üzerindeki ısı değişimlerin etkisini araştırmak için numunelere TGA analizi yapılmıştır. Kontrollü bir atmosferde (hava) numune kütlesindeki değişiklik, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelendi. 8-10 mg arası tartılan örnekler, 10 °C/dak'lık sabit bir ısıtma hızında 25 °C'den 800 °C'ye kadar akan hava altında Perkin Elmer Pyris1 TGA cihazı ile analiz edildi (Şekil 3.9). Numunede gözlemlenen kütle kaybı sıcaklığın fonksiyonu olarak rapor edildi.



Şekil 3.9: Termogravimetrik analiz cihazı.

3.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu

KIT-6 nanopartiküllerinin yüzey, TFC membranlarının yüzey ve kesit morfolojisini karakterize etmek için taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Membran morfolojisinin belirlenmesini sağlayan SEM ile sentezi yapılan membranların kesit görüntüleri alınarak oluşan yapı ve

polimer kalınlığı incelenmiş ve görüntüler su ayırma testlerinin sonuçlarıyla ilişkilendirilmiştir. Numuneler SEM analizinden önce altın ile kaplanmış ve ZEISS ULTRA PLUS Taramalı Elektron Mikroskobu ile ölçüm alınmıştır.

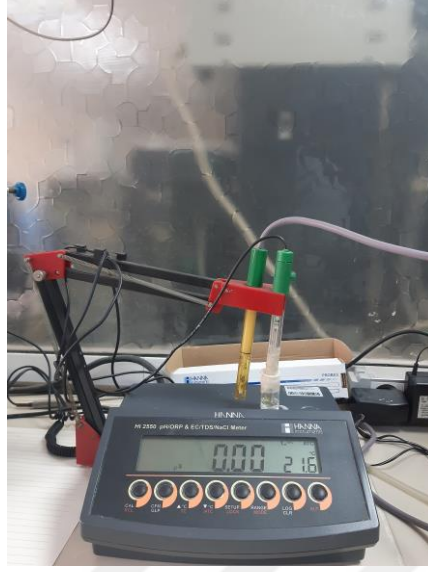
3.2.6 Temas Açısı

NF-270 ticari destekleri üzerine hazırlanan PA ve kompozit membranların hidrofilikliği, temas açısı analizörü KSV Attension THETA cihazı ile analiz edildi. Temas açısı, θ , bir katının bir sıvıyla ıslatılmasının nicel bir ölçüsüdür. Temas açısının ölçüleceği yüzeye damlatılan sıvının aldığı şekil, sıvının yüzey gerilimine-yüksek veya düşük enerjili olması ve yüzeyin tipine bağlıdır. Temas açısı büyüklüğü, sıvının katı yüzeyinde dağılmasına bağlıdır. Sıvı ne kadar dağılmadan kalırsa o kadar büyük açı oluşur. Bu yüzeylerde temas açısı yüksek ($> 90^\circ$) olup yüzey hidrofobik yani düşük enerjili olarak tanımlanmaktadır. Temas açısı ne kadar küçükse ıslanabilirlik o kadar kolay olur. Böyle yüzeyler hidrofilik (su seven) ve yüksek enerjili yüzeyler olarak tanımlanmaktadır.

Membran yüzeyine rastgele 5 μL (mikrolitre) hacmindeki DI su damlatıldı ve kamera ile 7 saniye çekim yapılarak ölçümler gerçekleştirildi. Deneysel hatayı en aza indirmek için her membran için üç damla DI su damlatıldı ve ortalama değer rapor edildi.

3.2.7 İletkenlik Ölçümü

Hem besleme hem de permeat çözeltilerinin iletkenliği, Hanna HI 2550 iletkenlik probu ile tespit edilmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: Denemelerde kullanılan iletkenlik cihazı.

3.2.8 Ters Osmoz Sistemi

TFC membranların ayırma performans testleri Şekil 3.11’de verilen laboratuvar ölçekli TO cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Sistem hacmi 300 ml olup dead-end prensibine göre çalışmaktadır. TO denemelerinden önce ilk olarak, literatürde sıkıştırma deneyi olarak isimlendirilen ön işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemde, yüksek basınç altında reaksiyona girmemiş polimer, solvent kalıntılarının giderilmesi ve membran gözeneklerinin son halini alması için membranlardan 1 saat süreyle distile su geçirilmiştir. Sıkıştırma deneyinin ardından filtrasyon hücresine tekrar distile su doldurularak oda sıcaklığında 30-40-50 barda Eşitlik (3.2)’ye göre distile su akıları hesaplanmıştır. Saf su testleri tamamlandıktan sonra 2000 ppm NaCl içeren tuz çözeltisi hazırlanarak tuzlu su denemeleri yapılmıştır. Deneyler sırasında kullanılacak çözelti sentetik olarak hazırlanmıştır. TO denemeleri oda sıcaklığında ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiş olup, membran boyunca konsantrasyon polarizasyonunun engellenmesi için kuvvetli bir karıştırma sistemi uygulanmıştır. Her membranın farklı basınç değerlerinde difüzlenen permeat akısının miktarı J ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ veya LMH) (3.2) denklemi kullanılarak hesaplandı.

$$J \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^2\text{h}} \right) = \frac{V}{A\Delta t} \quad (3.2)$$

J: Akı değeri ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ veya LMH)

A: Etkin membran alanı (m²)

V: Permeat hacmi (ml)

Δt : Geçiş Süresi (h)

Birim zamanda ve birim basınç altında birim membran alanından geçen su miktarı olarak bilinen membran geçirgenlik değeri (R); Eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplandı. Tuz giderim verimi Eşitlik (3.4)'de verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$R = \frac{J}{\Delta P} \quad (3.3)$$

R: Geçirgenlik (L/m².sa.bar)

J: Akı (L/m².sa)

ΔP : Basınç (bar)

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (3.4)$$

C_p ve C_f , permeat ve besleme solüsyonunun tuz konsantrasyonlarıdır.

Süzüntüde NaCl çözeltisinin konsantrasyon değeri, çözeltinin iletkenlik değeri ölçülerek (HI 2550) %R hesaplanmıştır. Tüm membran tabakaları üç kopya halinde hazırlanmıştır. Her numune için ayrı ölçüm yapıldı ve ardından ortalama olarak rapor edilmiştir.



Şekil 3.11: Laboratuvar ölçekli ters osmoz sisteminin görüntüsü.

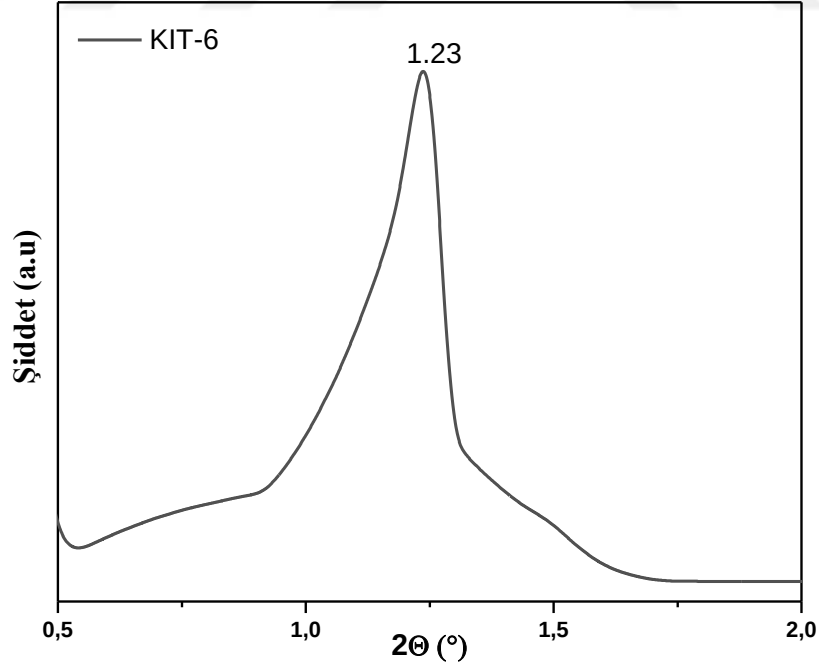
]

4. BULGULAR

4.1 KIT-6 KARAKTERİZASYONU

4.1.1 KIT-6 Partiküllerinin XRD Analiz Sonuçları

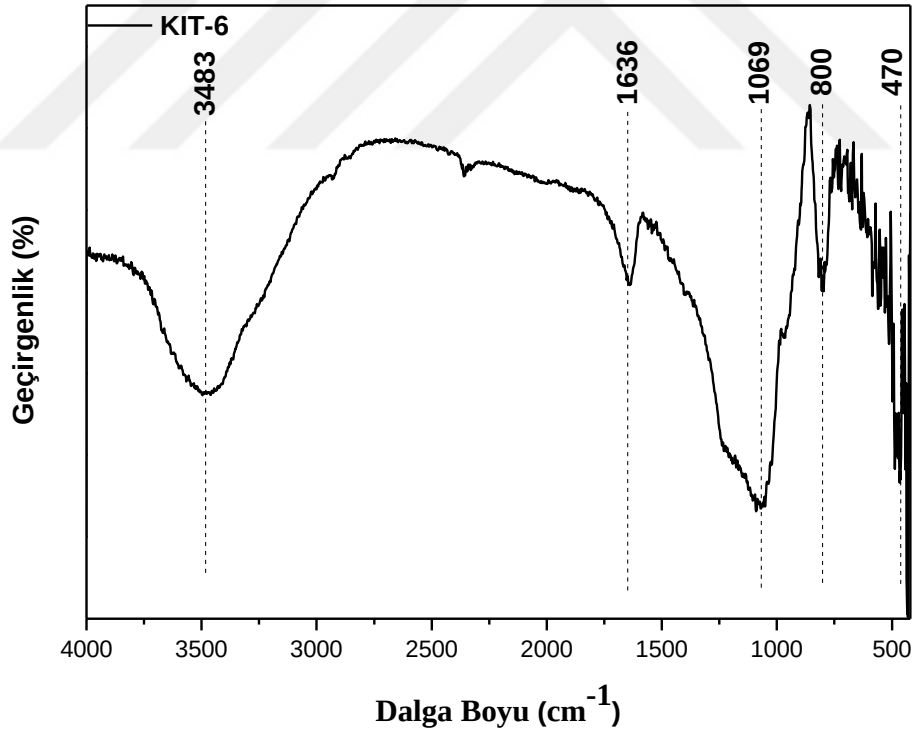
KIT-6 nanopartikülünün XRD tarama aralığı $2\Theta=0,5-4^\circ$ ve $0,05^\circ/\text{dak}$ hızda olup Şekil 4.1’de XRD diyagramı gösterilmiştir. Literatürde KIT-6 malzemesine ait karakteristik pik $2\Theta= 1,23^\circ$ değerine denk gelen (211) kristal düzlemi ile tanımlanmaktadır. $1,23^\circ$ (2Θ) bölgesinde yoğun bir kırınım düzlemi (211) tespit edilmiştir. Bu durum, numunenin üç boyutlu (3D) kübik Ia3d simetrisi ile oldukça düzenli bir mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Çalışmada sentezlenen KIT-6 numunesinin 100’lük piki literatür ile birebir uyuşma içindedir ve bu durum KIT-6 yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Ding et al., 2018; Kleitz, Choi and Ryoo, 2003). Eşitlik 3.1’de verilen Bragg yasasına göre düzlemler arası mesafe KIT-6 yapısı için 7,10 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1: KIT-6 yapısına ait XRD difraktogramı.

4.1.2 KIT-6 Partiküllerinin FT-IR Analiz Sonuçları

Sentezlediğimiz KIT-6 yapısının FTIR analiz sonuçları Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Genel olarak spektrumda 3483, 1636, 1240, 1069, 964, 800 ve 470 cm^{-1} civarında absorpsiyon bantları belirlendi. Yaklaşık 3483 cm^{-1} ’de yer alan pik, KIT-6 yapısında bulunan Si–OH gruplarının OH ile ilgili hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilir. 1636 cm^{-1} civarındaki pik, adsorbe edilmiş su moleküllerinden kaynaklanan O-H eğilme titreşimine atfedilir. 1069 cm^{-1} civarında yer alan bantlar ve 1240 cm^{-1} ’de tanımlanan omuz, Si–O–Si bağlarının asimetrik gerilmelerine atıfta bulunan tipik bantlardır. 800 cm^{-1} ’de bulunan bant, Si–O–Si bağlarının simetrik uzantılarına atfedilir ve 964 ve 470 cm^{-1} ’e yakın bantlar sırasıyla Si–OH’nin Si–O bağlarının simetrik ve asimetrik uzantılarını ifade eder (Fernandes et al., 2018; Dinari, Mohammadnezhad and Soltani, 2016).



Şekil 4.2: KIT-6 yapısına ait FT-IR spektrumu.

4.1.3 KIT-6 Partiküllerinin BET Analiz Sonuçları

77 K’de sıvı azot ortamında N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon tekniğine dayalı olarak Brunauer Emmett ve Teller metodu ile KIT-6 numunesinin yüzey alanı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Partikülleri safsızlıklardan arındırmak amacıyla 200 °C’de degas ünitesinde 4 saat ön işleme tabi tutulmuştur. KIT-6 numunesinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrisi Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir. Bu analize göre KIT-6 partikülünün yüzey alanı ve gözenek çapları Tablo 4.1’de verilmiştir.

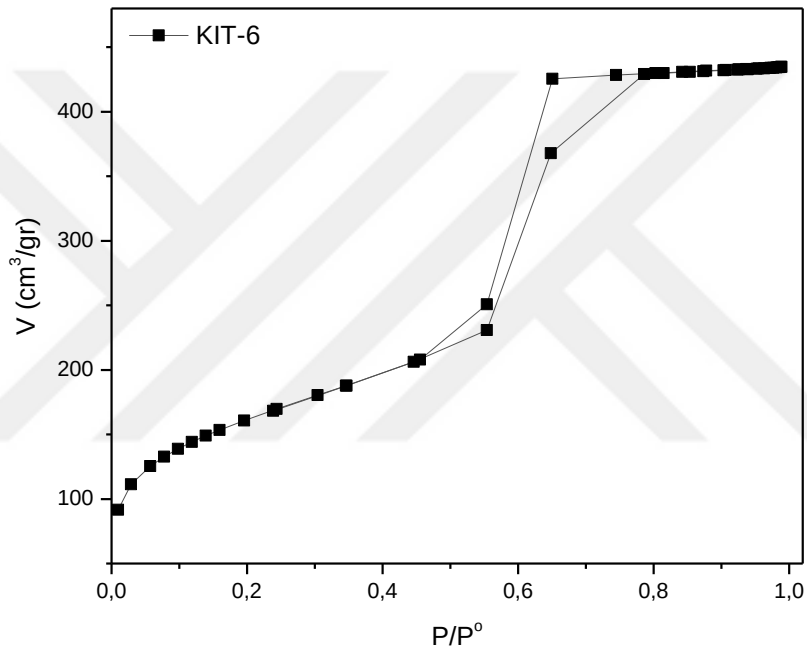
Sentezlediğimiz KIT-6 malzemesinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Tip IV izotermi ile tanımlanır yani adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemiştir. Genellikle mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. İzotermin desorpsiyon kısmındaki histerezis ilmeğinin, IUPAC’ın histerezis sınıflandırmasına göre H1 tipine benzediği görülmektedir (Chen et al., 2018; Cychosz et al., 2017). H1 tipi, iyi tanımlanmış silindirik biçimli gözenek kanalları ya da yaklaşık olarak tekdüze olan kürelerin yoğun bir dağılımını içeren ve bu nedenle dar gözenek boyut dağılımına sahip gözenekli malzemelerle ilişkilidir.

KIT-6 malzemesinin sentezi sırasında kullanılan farklı yaşlandırma sıcaklıkları KIT-6 yapısının farklı gözenek boyutuna sahip olmasına neden olur. Sa ve diğ. yapmış oldukları çalışmada KIT-6 malzemesine iki farklı yaşlandırma sıcaklığı (35 ve 100 °C) uygulayarak BET yüzey alanları ve gözenek boyutu karşılaştırması yapmışlardır (Sa et al., 2013). KIT-6-35 ve KIT-6-100 için BET yüzey alanlarını 481 ve 820 m²/g, gözenek boyutlarını ise 3,3 ve 7,2 nm olarak bulmuşlardır. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda da farklı yaşlandırma sıcaklıklarında sentezlenen KIT6 malzemeleri için artan sıcaklığa bağlı olarak ortalama gözenek boyutları arttığı belirtilmiştir (Chen et al., 2018). KIT-6 malzemesinin BET yüzey alanı analizi sonuçları literatürde yaklaşık 500-800 m²/g ve 5,33 nm gözenek boyutlu, gözenek hacmi yaklaşık 1.05 cm³/g olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen KIT-6 malzemesi 572,78 m²/g yüzey alanına, 4,66 nm gözenek boyutuna ve 0,66 cm³/g toplam gözenek hacmine sahip olup literatür değerleri ile uyum göstermiştir.

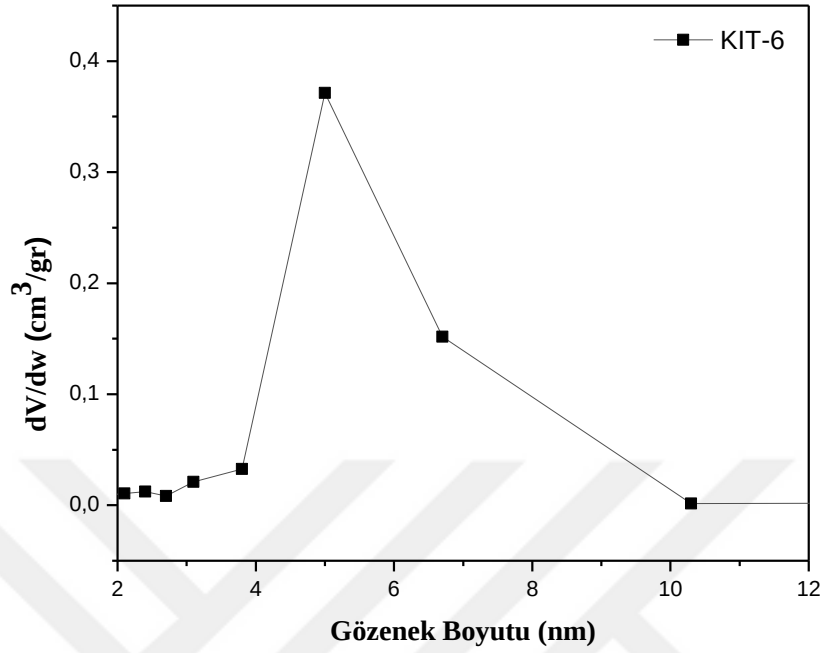
Tablo 4.1: KIT-6 partiküllerine ait yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi değerleri.

BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek boyutu (nm)	Toplam gözenek hacmi (mm ³ /g)
572,78	4,66	0,66

*BET yüzey alanı 0,05–0,24 bağıl basınç aralığında, gözenek boyutu BJH adsorpsiyon, toplam gözenek hacmi, 0,98 bağıl basınçta tek noktali adsorpsiyondan hesaplanmıştır.



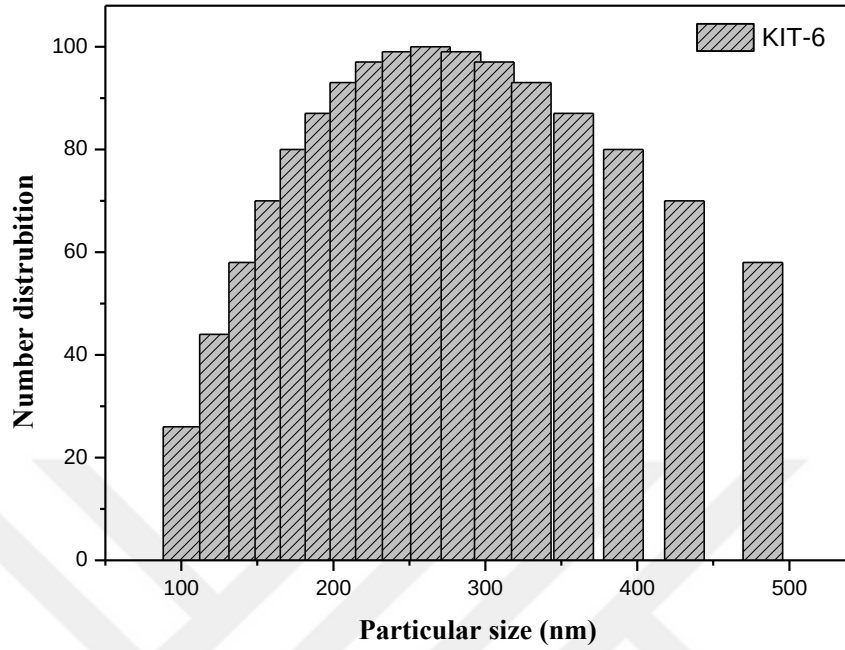
Şekil 4.3: KIT-6 malzemesine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrisi.



Şekil 4.4: KIT-6 malzemesine ait ortalama gözenek boyutu dağılımı.

4.1.4 KIT-6 Partiküllerinin DLS Analiz Sonuçları

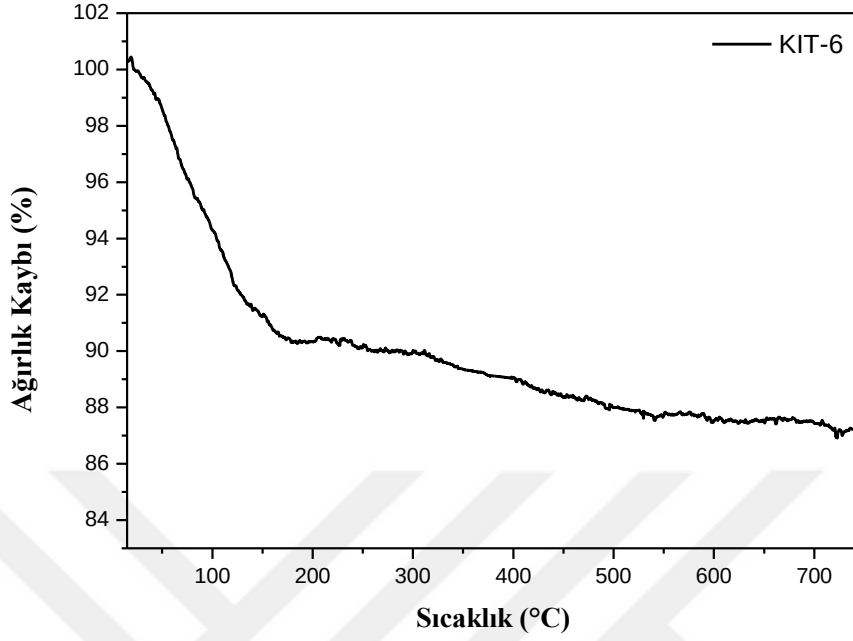
Sentezlenen KIT-6 malzemesinin partikül boyut analizi, distile su/triton çözeltisinde partiküller dağıtılarak incelenmiştir. Bu amaçla analiz öncesi KIT-6 çözeltisi, parçacıkların düzgün ve homojen dağılımını sağlamak için 2 dakika ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Şekil 4.5’de KIT-6 partiküllerinin boyut dağılım grafiği sunulmuştur. Ortalama partikül boyutu ~265 nm olarak tespit edilmiş ve oldukça homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür.



Şekil 4.5: KIT-6 partiküllerinin boyut dağılım grafiği.

4.1.5 KIT-6 Partiküllerinin TGA Analiz Sonuçları

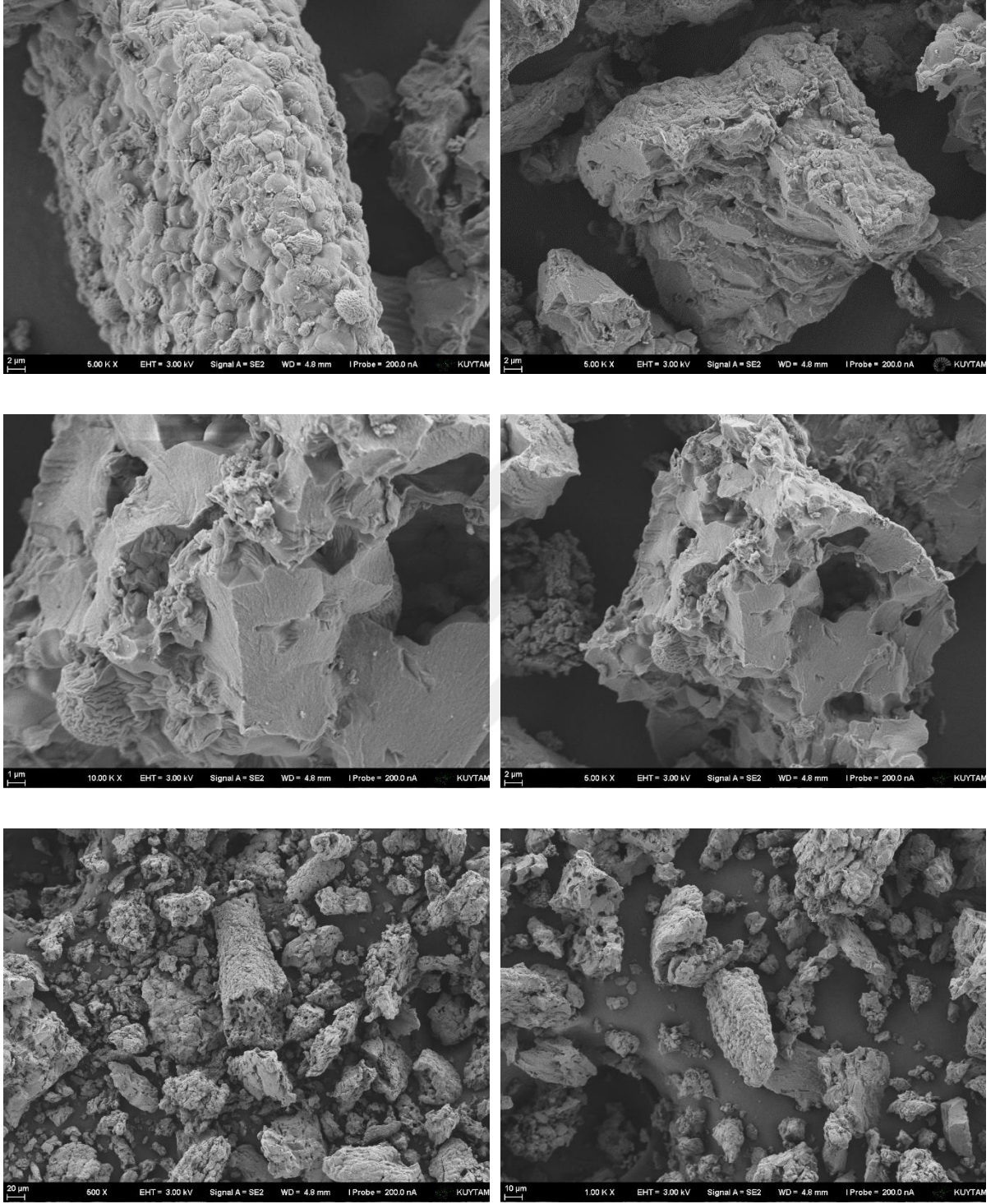
Şekil 4.6’da KIT-6 numunesinin TGA diyagramı verilmiştir. Kütle kaybı süreci 2 aşamada gerçekleşmiştir. KIT-6 yapısında kalan adsorbe edilmiş suyun ve uçucu maddenin buharlaşmasına bağlı olarak 100 °C’nin altında bir başlangıç ağırlık kaybı söz konusu olmuştur. Suyun ve çözücünün uzaklaşması yaklaşık %9’luk bir ağırlık kaybı göstermiştir. Bu durumu KIT-6 yapısının bozunması ve desorpsiyonu nedeniyle ~200°C gerçekleşen ikinci bir ağırlık kaybı izledi ve ağırlık kaybı ~%3 olarak bulunmuştur. Toplam kütle kaybı 700 °C’de % 12,56 olarak tespit edilmiştir. KIT-6 yapısının TGA analizi sonucu önemli bir ağırlık kaybı meydana gelmemiştir, bu da mezogözenekli silika KIT-6 yapısının ısıl olarak kararlı olduğu anlamına gelmektedir (Ayad et al., 2016; Najafi Chermahini and Assar, 2019).



Şekil 4.6: KIT-6 yapısına ait TGA diyagramı.

4.1.6 KIT-6 Yapısının SEM Analiz Sonuçları

KIT-6 mezogözenekli yapısının yüzey morfolojisi SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.7). KIT-6'nın SEM görüntüsünde, parçacıkların küresel süngerimsi bir morfolojiye benzer olduğu ve birbirine bağlı gözenek kanalları olduğu görülmüştür. Küresel morfolojinin görünümü, KIT-6'nın ince ipliklerinin toplanmasından kaynaklanmaktadır. SEM görüntülerinde ayrıca düzensiz boyut ve şekil sergilediği görülmektedir. KIT-6'nın kaya benzeri morfolojileri ile farklı partikül boyutlarının kümelenmesi Visuvamithiran ve diğ. tarafından rapor edilmiştir (Visuvamithiran et al., 2013). Bu sonuçlar, literatürde bildirilene benzer morfolojiye sahip sentezlenmiş bir mezogözenekli silika oluşumunu göstermektedir.



Şekil 4.7: KIT-6 yapısının SEM görüntüleri.

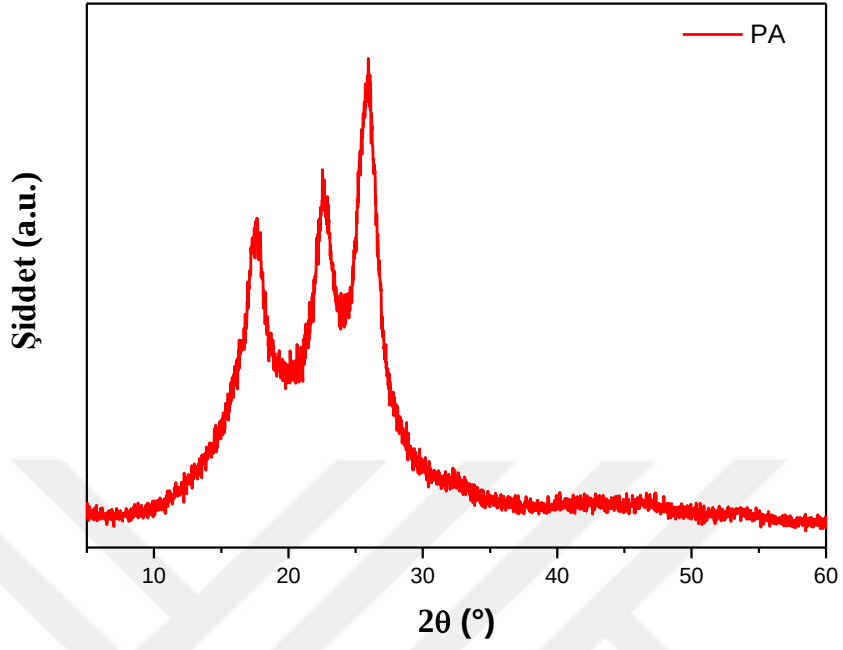
4.2 POLİMERİK MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

4.2.1 PA-KIT6 Kompozit Membranlarının XRD Karakterizasyonu

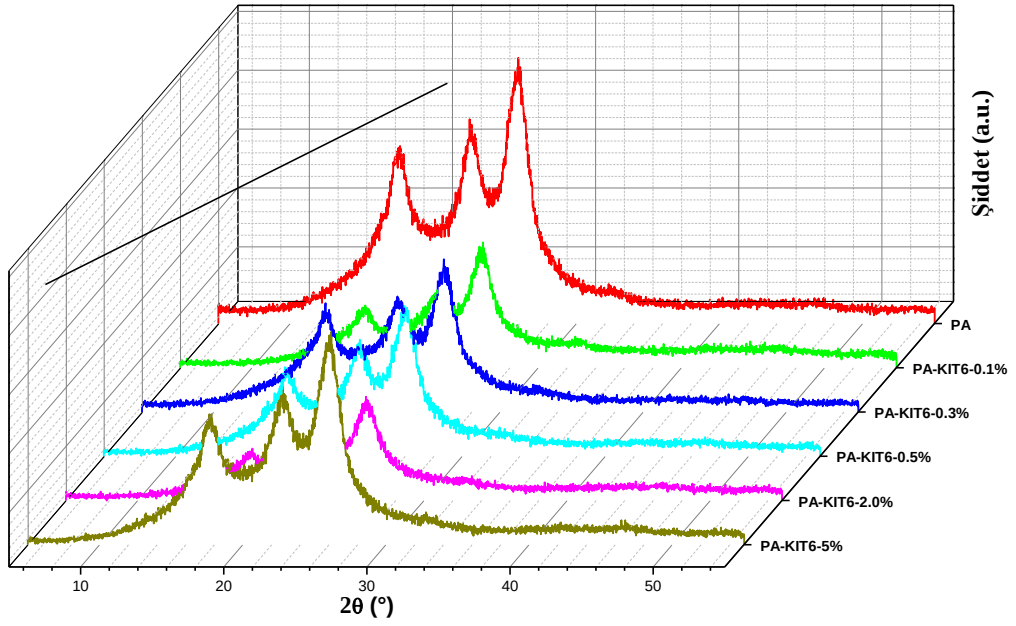
NF-270 destek membranı üzerine yüklenen PA fliminin XRD diyagramı Şekil 4.8’de verilmiştir. PA-KIT6 kompozit membranlarının XRD analiz sonuçları Şekil 4.9 ve 4.10’da gösterilmiştir. NF-270 destek membranı üzerine yüklenen PA tabakası $2\theta = 17,7^\circ$, $22,74^\circ$ ve $26,14^\circ$ ’de üç pik göstermiştir. $2\theta = 17,7^\circ$ ve $26,14^\circ$ pikler, poliamidin α fazının kristal düzlemleri (200) ve (002) ile ilgili yansımalar karşılık gelir, bunlar literatürde de rapor edilmiştir (Xu et al., 2017b; Ferreira et al., 2014). PA eğrisinin, polimerin γ fazına karşılık gelen kristal düzlemi (001) ile ilgili pik $2\theta = 22,74^\circ$ ’de kendini göstermiştir. Poliamid polimeri, monoklinik α ve monoklinik γ (veya pseudo-hexagonal) olmak üzere iki kristalografik form alabilir.

PA-KIT6 kompozit membranlarının XRD modelinde, PA tabakasını temsil eden pikler kendini göstermiştir. KIT-6 yapısını karakterize eden pikler Şekil 4.10’da açıkça görülmektedir. Ayrıca PA-KIT6 kompozit membranlarının XRD diyagramında KIT-6 miktarı arttıkça KIT-6 yapısını karakterize eden piklerin şiddetinin arttığı görülmektedir. Kompozit membranlarda KIT-6 yapısını karakterize eden $2\theta=0,97$, $1,1$ ve $1,76^\circ$ değerlerine denk gelen (211), (220) ve (332) kristal fazları belirgin bir biçimde kendini göstermektedir.

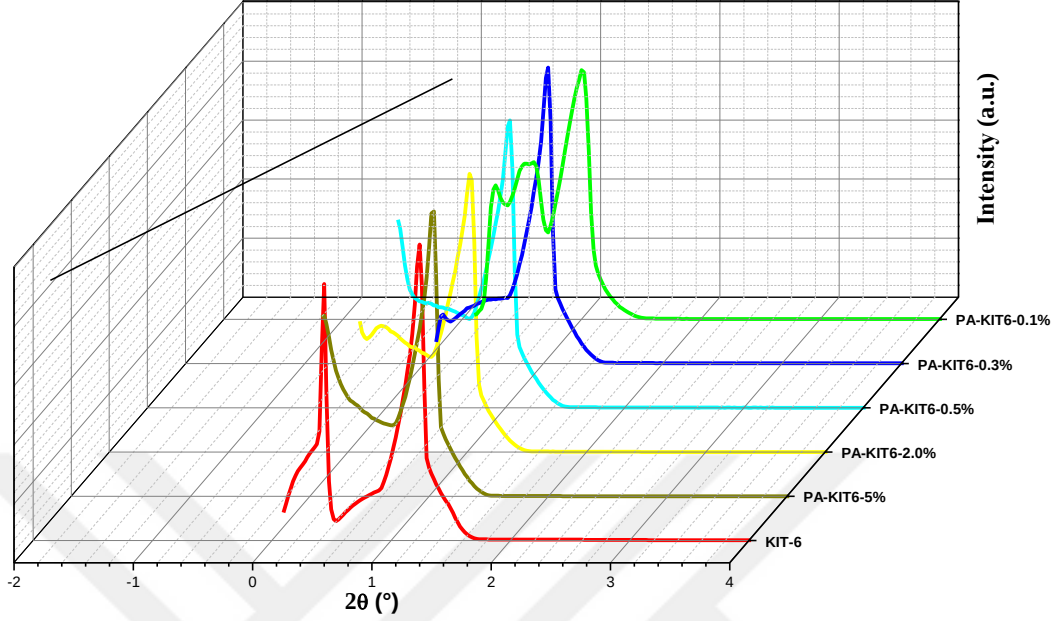
Şekil 4.9 ve 4.10 incelendiğinde XRD diyagramları, KIT-6 nanoparçacıklarının ve saf PA membranının özelliklerini içermektedir; bu durum ise, KIT-6 nanoparçacıklarının, ara yüzey polimerizasyonu yoluyla PA polimerine başarılı bir şekilde ilave edildiği anlamına gelmektedir.



Şekil 4.8: NF-270 destek malzemesi üzerine kaplanan PA membranının XRD difraktogramı.



Şekil 4.9: PA ve PA-KIT6 kompozit membranların XRD difraktogramları.



Şekil 4.10: PA-KIT6 kompozit membranların XRD difraktogramları.

4.2.2 PA-KIT6 Kompozit Membranlarının FTIR Karakterizasyonu

NF-270 destek tabakasına ait FTIR spektrumu Şekil 4.11’de verilmiştir. PA ve PA-KIT6 kompozitlerinde KIT-6’nın varlığı, Şekil 4.12 ve 4.13’de verilen FTIR spektrumları kullanılarak doğrulanmıştır. NF-270 destek tabakasında yer alan PSf’nin karakteristik zirveleri, 1589 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ aromatik halkanın gerilmesi), 1477 cm^{-1} ($\text{C}-\text{C}$ gerilmesi), 1329 cm^{-1} ve 1242 cm^{-1} ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$ asimetrik gerilmesi) gözlemlendi. Ayrıca 1242 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ grubunun asimetrik gerilmesi), 1177 cm^{-1} ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$ grubunun simetrik gerilmesi), 1015 cm^{-1} (difenil eter gruplarının simetrik gerilmesi), 839 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) ve 702 cm^{-1} (düzlem dışı aromatik $\text{C}-\text{H}$ bükülme) pikleri PSf yapısını karakterize eden piklerdir.

Poliamidlerin IR spektrumlarının en ayırt edici özelliği, amid bağlarıyla ilişkili bantlardır. Bu bantlar (amid-I ve amid-II) poliamid yapısının karakteristiğidir ve sabit konumlarda yer alırlar. 1651 cm^{-1} ’de yer alan tepe, karbonil gerilme titreşiminden kaynaklanırken, 1578 cm^{-1} ’de görülen amid-II bandı, esas olarak, amid grubunun düzlem içi $\text{N}-\text{H}$ bükülme ve $\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimlerinin eşleşmesinden kaynaklanmaktadır. $\text{C}-\text{O}$ gerilmesine (asit) ait pik 1715 cm^{-1} ’de güçlü bir tepe noktası şeklinde görülmektedir. 1409 cm^{-1} ’deki tepe noktası, polisülfon destek

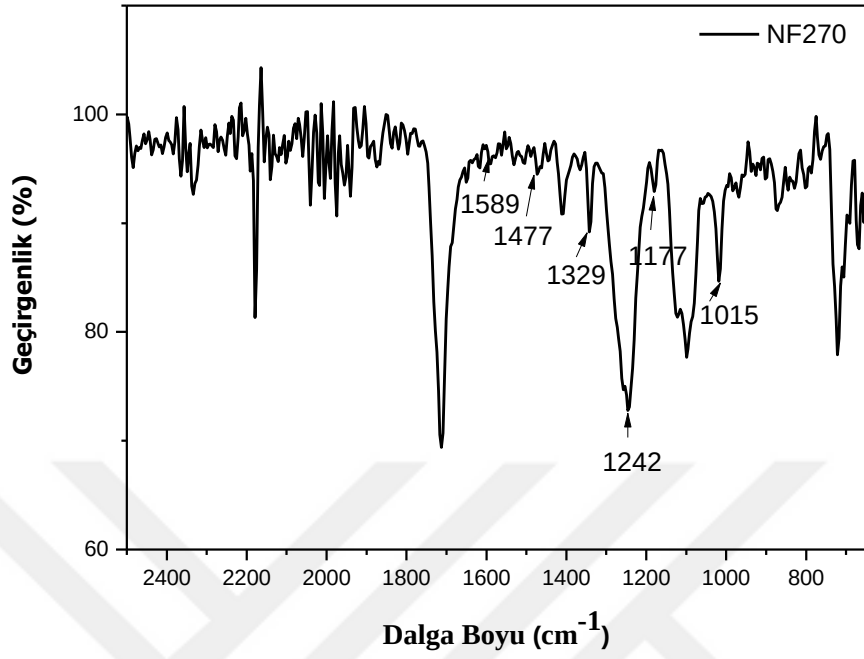
tabakasındaki $-C(CH_3)_2$ gruplarının C-H simetrik deformasyon titreşiminden kaynaklanmaktadır (Said et al., 2013).

PA-KIT6 konpozitlerinin FTIR spektrumlarında 1647 cm^{-1} 'de yer alan pikin şiddetinin arttığı görülmüştür. Bunun iki nedeni olabilir. Birinci neden KIT-6'nın -OH gruplarının MPD'nin $-NH_2$ grupları ile reaksiyona girerek amid bağlarını oluşturmalarıdır. KIT-6, MPD sulu çözeltisine ilave edildiğinde, KIT-6'da bulunan bazı OH gruplarının, amid bağlarını oluşturmak üzere MPD ile reaksiyona girmesi ile, arayüzey polimerizasyonu sırasında poliamid yapısına dahil olması beklenir. Diğer durum ise KIT-6'nın polimer yapısına ilavesi ile inorganik miktarı arttıkça KIT-6'da da bulunan bu pikin şiddetinin artmasına bağlanabilir.

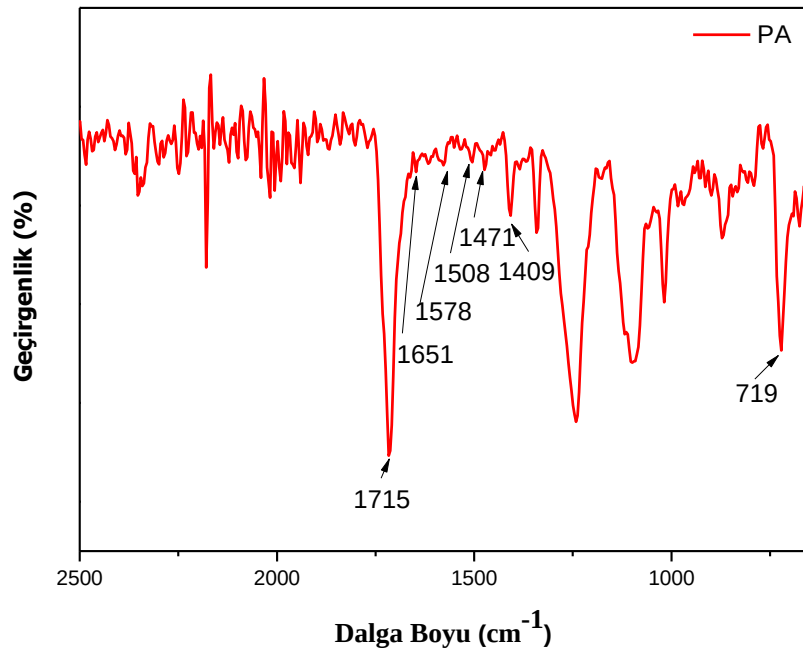
Saf PA membranı ile karşılaştırıldığında, KIT-6 ile modifiye edilmiş PA membranları, 3500 cm^{-1} civarında yoğun ve daha geniş bir absorpsiyon bandı göstermektedir. Bu bağ KIT-6 yapısında bulunan Si-OH gruplarının O-H ile ilgili hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilir. Bu da yüzey hidrofiliğinin açıkça iyileştiğini doğrular. KIT-6 ile modifiye edilmiş PA zarının hidrofiliğindeki artış, temas açısı ölçümü ile de doğrulanmıştır. Ayrıca 797 cm^{-1} 'de bulunan bant, Si-O-Si bağlarının simetrik uzantılarına atfedilir ve 964 cm^{-1} 'de yer alan bant Si-OH'nin Si-O bağlarının simetrik uzantılarını ifade eder (Japip et al., 2014). Diğer taraftan KIT-6 partikülleri poliamid yapısına miktar olarak çok az ilave edildiğinden piklerin şiddeti çok az olmaktadır ve çoğu pik üst üste gelmektedir. Daha fazla miktarda KIT-6 içeren kompozitler, hem poliamid hem de KIT-6 zirvelerinin varlığını göstermektedir. FTIR spektrumlarının analiz sonuçları PA-KIT6 membranlarının başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermektedir.

Tablo 4.2: PA ve PSf yapısını karakterize eden FTIR pik değerleri.

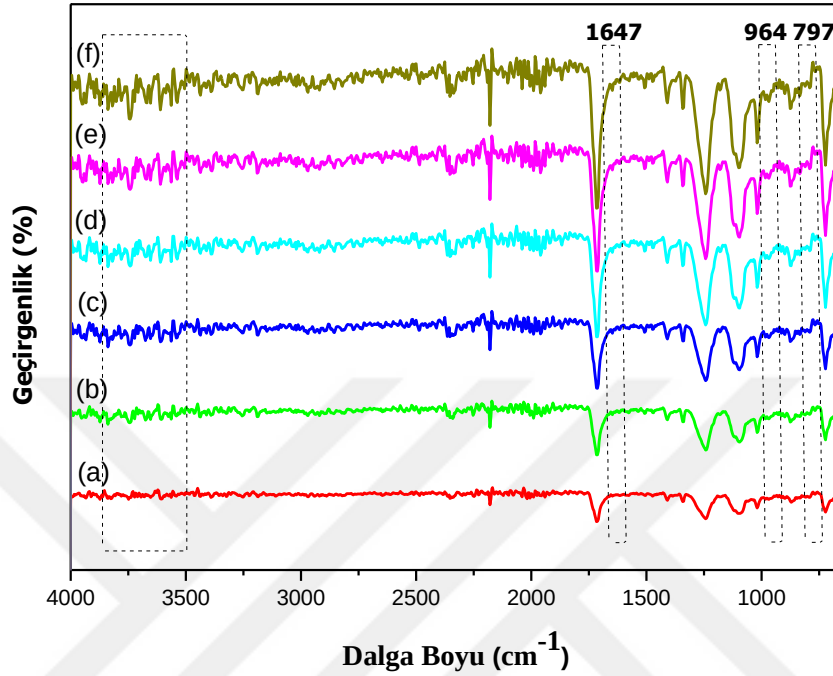
	Dalga boyu (cm^{-1})	Titreşim
PA (poliamid)	2934	CH_2 asimetrik gerilmesi
	2864	O veya N'ye bağlı gerilme/bükülmesine bağlı CH_2
	1650	$C=O$ gerilmesi (Amide I bandı)
	1503	N-H bükülmesi
	1485	CH_2 bükülmesi
	1410	NH_2 (Amide III bandı) C-N gerilmesi
	1292	CONH bükülmesi
	690; 714	N-H düzlem dışı bükülmesi (Amide IV bandı)
PSf (Polisülfon)	1585	$C=C$ fenil grubu
	1485	$C=C$ fenil grubu
	1152	$O=S=O$ simetrik gerilmesi
	1105	$C=C$ fenil grubu



Şekil 4.11: NF-270 destek tabakasına ait FTIR spektrumu.



Şekil 4.12: PA membranının FTIR spektrumu.



Şekil 4.13: PA-KIT6 membranlarının FTIR spektrumları, a) PA, b) PA-KIT6-%0,1, c) PA-KIT6-%0,3, d) PA-KIT6-%0,5, e) PA-KIT6-%2,0, f) PA-KIT6-%5,0.

4.2.3 PA-KIT6 Kompozit Membranlarının TGA Karakterizasyonu

NF-270, PA ve PA-KIT6 kompozit membranları için termogravimetrik analiz denemeleri, oda sıcaklığından 750 °C'ye kadar hava atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %0,1-0,3-0,5-2,0-5,0 oranlarında poliamid matrisine katılan KIT-6 partiküllerinden elde edilen membranların termogravimetrik analiz diyagramları Şekil 4.14 ve 4.15'de yer almaktadır. Şekil 4.16'da ise DTA diyagramları verilmiştir. Tablo 4.3'de PA ve PA-KIT6 kompozit membranların %5 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar, toplam ağırlık kaybı ve bakiye miktarları yer almaktadır.

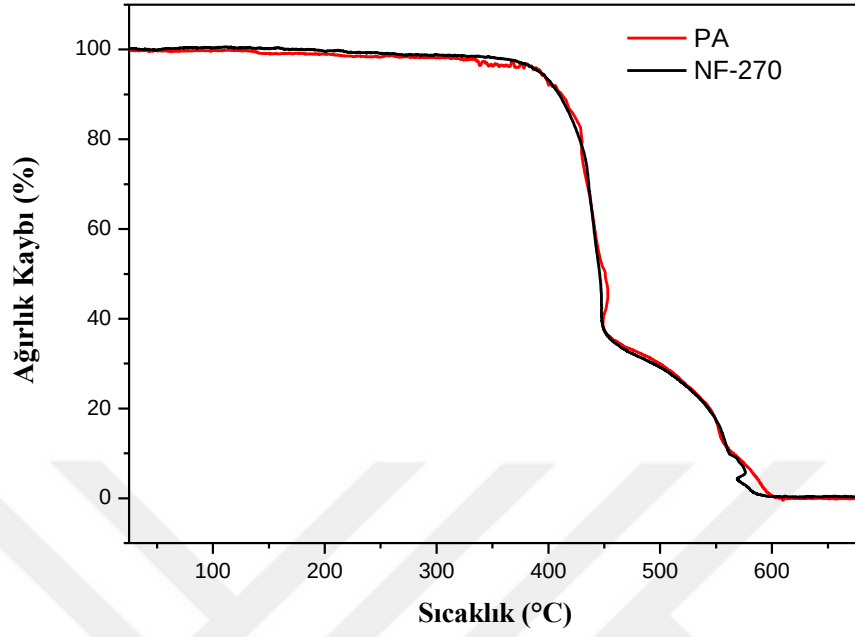
Sentezlenen membranların bozunma grafikleri, yaklaşık 100 °C ve 270 °C arasında gerçekleşen nem ve çözücünün yapıdan uzaklaşmasına bağlı bir kayıp ve ardından yaklaşık 370 °C'deki ana bozunma noktasının takip ettiği ilk bozunma ile iki aşamalı bir ayrışma göstermiştir. Yapıda kalan absorplanmış su ve membran içerisinde hapsolan çözücünün buharlaşmasından

kaynaklanan ağırlık kaybı ~%1,68 civarındadır. 370 ile 470 °C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık kaybı, polimer yapının bozunması ile ilişkilidir.

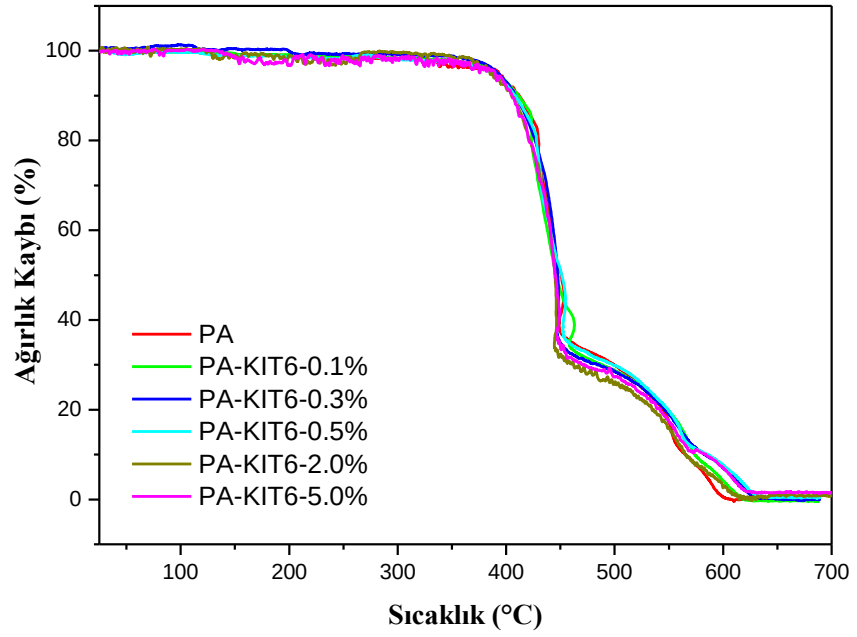
PA-KIT6 kompozit membranların TGA eğrileri poliamid polimeri ile benzer bir bozunma eğrisi göstermiştir, bu da tüm yoğun katmanların aynı ana polimer malzemesine (poliamid) sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, PA-KIT6 membranlarının tümü, amin ve asit grupları gibi reaksiyona girmemiş fonksiyonel grupların bozulmasına ve PA polimerinin ayrışmasına sebep olan yaklaşık 500 °C'de ikinci aşamada PA membranına benzer bozunma eğrisi göstermiş olup kompozit membranlar daha az ağırlık kayıplarına sahiptir. Buradan polimer yapısına KIT-6 eklenmesinin, PA membranının ısı kararlılığını önemli ölçüde iyileştirdiğini belirtmek mümkündür. Polimerizasyon prosesine yüksek ısı kararlılığına sahip KIT-6 partiküllerinin katılmasından kaynaklanabilir. Bu durum, daha iyi çapraz bağlı PA matrisine ve/veya daha az kalıntı/reaksiyona girmemiş fonksiyonel gruplardan kaynaklanabilir. Ayrıca KIT-6 partikülleri ilave edilen kompozit membranların TGA grafikleri incelendiğinde ağırlık olarak oldukça az miktarlarda inorganik madde ilavesi yapıldığı için 670 °C'de bakiye miktarları saf polimerin bakiye miktarı değerine oldukça yakın çıkmıştır. Fakat %5,0 KIT-6 içeren numunede bu fark daha rahat gözlenebilmektedir. Sonuçlar ayrıca daha yüksek KIT-6 içeriğinin biraz daha yüksek ayrışma hızına sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, KIT-6'nın polimere ilave edilmesinin PA çapraz bağlanma derecesini azaltabileceğini düşündürmektedir.

Tablo 4.3: PA-KIT6 kompozit membranlarında TGA ağırlık kaybı değerleri.

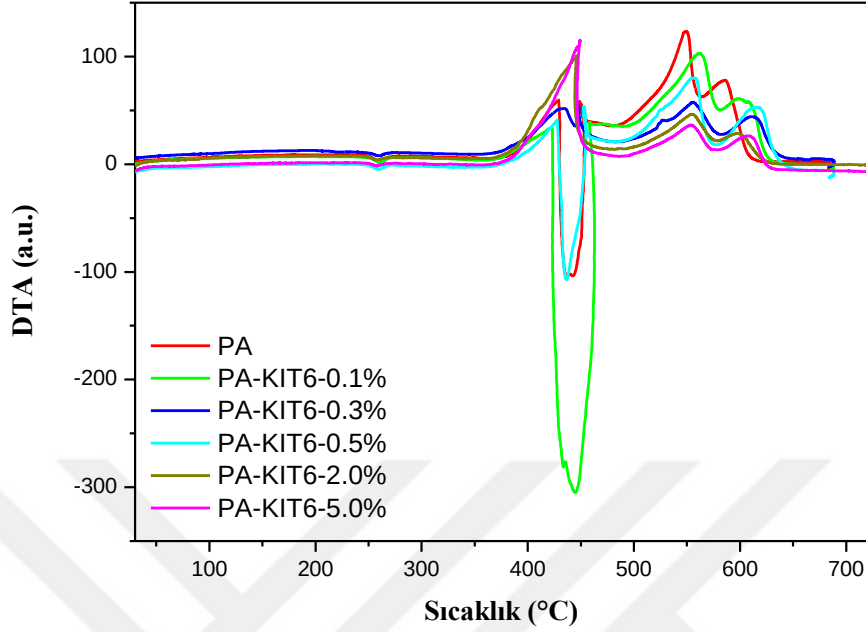
Polimer	% 5 ağırlık kaybı sıcaklık (°C)	Toplam ağırlık kaybı (%)	Kalan Bakiye Miktarı (670 °C)
PA	333	100,00	0
PA-KIT6-%0,1	388	99,99	0,01
PA-KIT6-%0,3	393	99,96	0,04
PA-KIT6-%0,5	387	99,62	0,38
PA-KIT6-%2,0	391	99,02	0,98
PA-KIT6-%5,0	396	98,33	1,67



Şekil 4.14: PA ve NF-270 destek malzemesine ait TGA eğrileri.



Şekil 4.15: PA-KIT6 kompozit membranlarının TGA eğrileri.



Şekil 4.16: PA-KIT6 kompozit membranlarının DTA eğrileri.

4.2.4 PA-KIT6 Kompozit Membranlarının SEM Karakterizasyonu

PA ve PA-KIT6 kompozit membranların yüzey ve kesit görüntüleri SEM analizi ile incelendi. SEM görüntülerinde net bir şekilde altta polyester kumaş, üzerinde PSf destek tabaka ve üst yüzeyde PA katmanı açıkça görülmektedir. PSf katmanının yoğunluğu daha az iken PA katmanının yoğunluğu daha fazladır. Ayrıca PA ve PSf tabakaları arasındaki yapışmanın oldukça iyi olduğu görülmektedir. Bu durum su ayırma ve tuz reddi ölçümlerinde de kendini göstermiştir. Şekil 4.17a, PA membranın üst yüzey ve kesit SEM görüntülerini göstermektedir. Poliamid katmanı, NF-270 destek membranı üzerinde iyi örtülmüş tipik sırt ve vadi yapıları ile, daha önce literatür de bildirildiği gibi gözlemlendi (Kim et al., 2016).

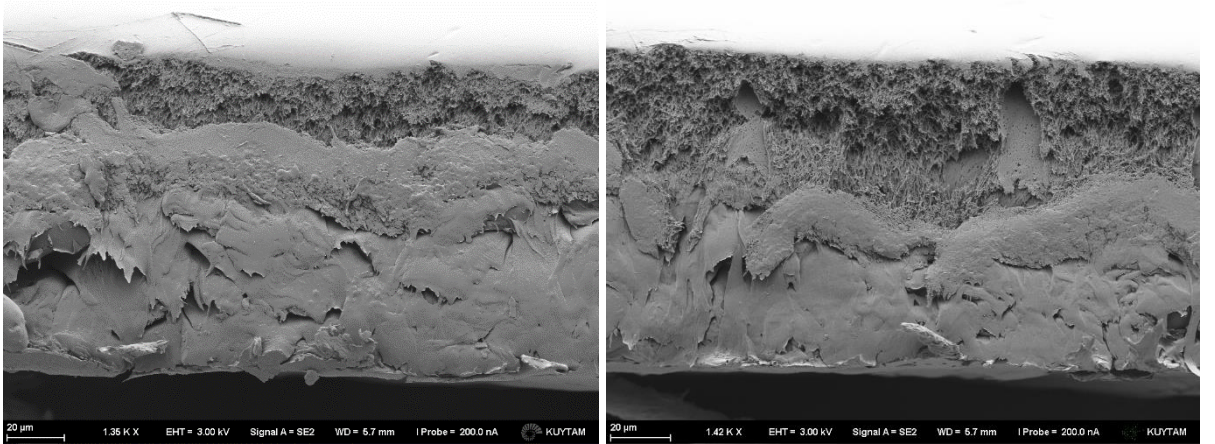
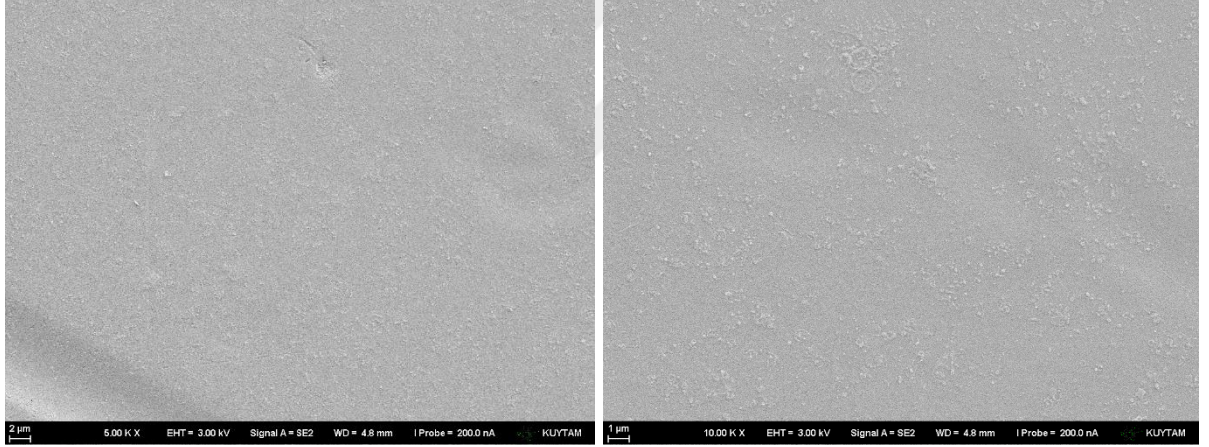
PA-KIT-6 kompozit membranları PSf membran üzerinde herhangi bir kusur olmadan iyi kaplanmış sırt-vadi yapılarına sahiptir. Sırt ve vadi boyutları, Şekil 4.17c ve d'de kesit görüntülerinde gösterildiği gibi PA membraninkilerden biraz daha küçüktür, bunun nedeni çeşitli -OH fonksiyonel gruplarına sahip KIT-6 partikülleri, poliamid katmanlarını oluşturan arayüzey polimerizasyonunu etkileyebilir. MPD sulu çözeltisindeki KIT-6, ara yüzey polimerizasyonu sırasında MPD ile de reaksiyona girebildiğinden, NF-270 destek membranı

üzerindeki poliamid tabakasının daha ince olmasına sebep olmuş olabilir. Bu reaksiyon daha önce literatürde araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

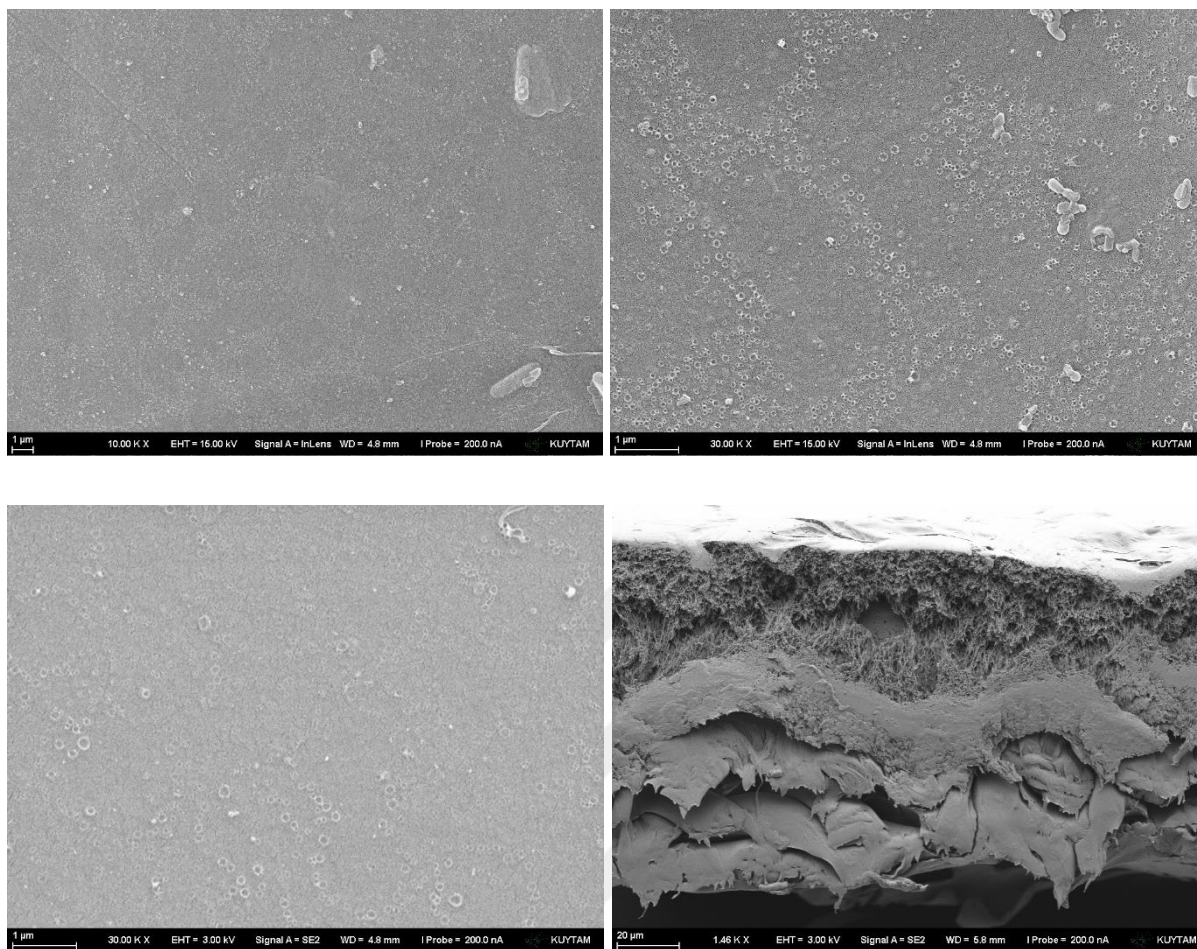
PA-KIT6 kompozit membranları, ağırlıkça %0,3 oranında KIT-6 kullanılarak hazırlandığında, SEM görüntülerinde kümelenmiş yapılar gözlenmedi. Bununla birlikte, ağırlıkça %5,0 oranı kullanıldığında, büyük kümeler oluştuğu görüldü. Bu durum, su akışı ve tuz reddetme davranışı ile de doğrulanmıştır. İyi dağılım gösteren KIT-6 kompozit membranların su ayırma performansları %5,0'luk konsantrasyona göre daha iyi sonuç vermiştir.

PA-KIT6 kompozit membranların kesit SEM görüntüleri Şekil 4.17b-c'de gösterilmektedir. NF-270 destek tabakasının tipik süngerimsi asimetrik yapısı açıkça görülmektedir. SEM görüntülerinde poliamid aktif tabakanın kalınlığı $\sim 25 \mu\text{m}$ olarak görülmektedir.

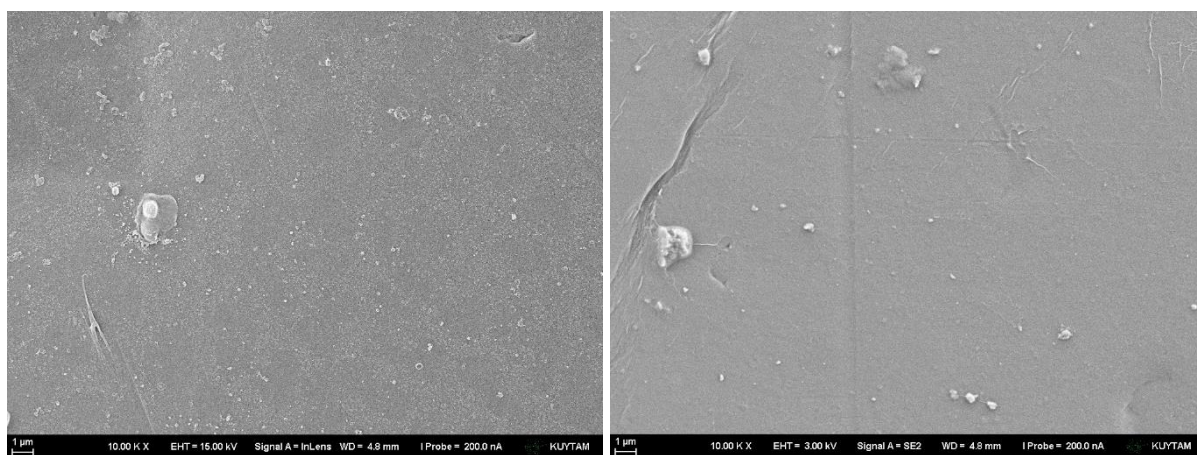
(a)

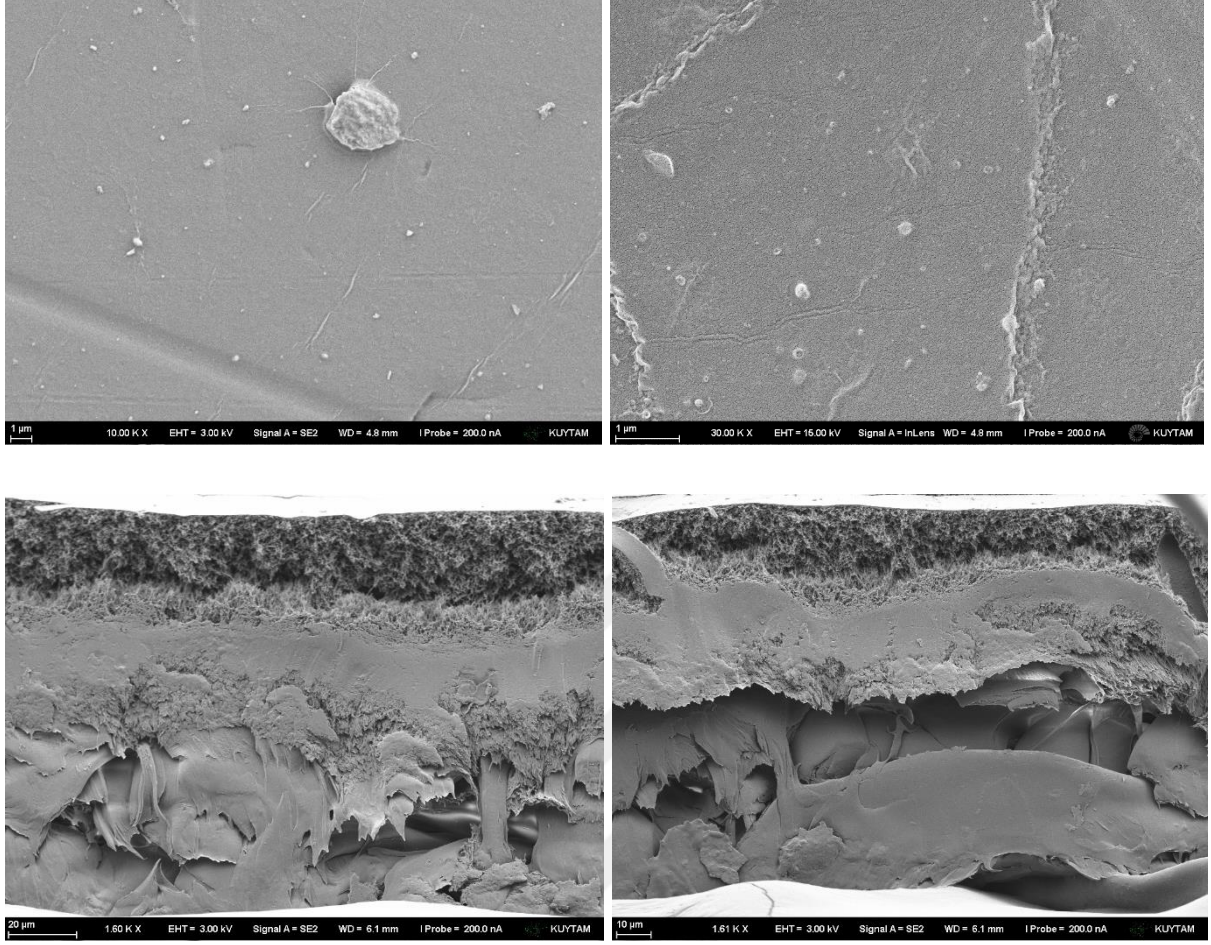


(b)



(c)





Şekil 4.17: PA (a), PA-KIT6-0,3% (b) ve PA-KIT6-5,0% (c) kompozit membranların yüzey ve kesit SEM görüntüleri.

4.2.5 PA-KIT-6 Kompozit Membranlarının Temas Açısı Karakterizasyonu

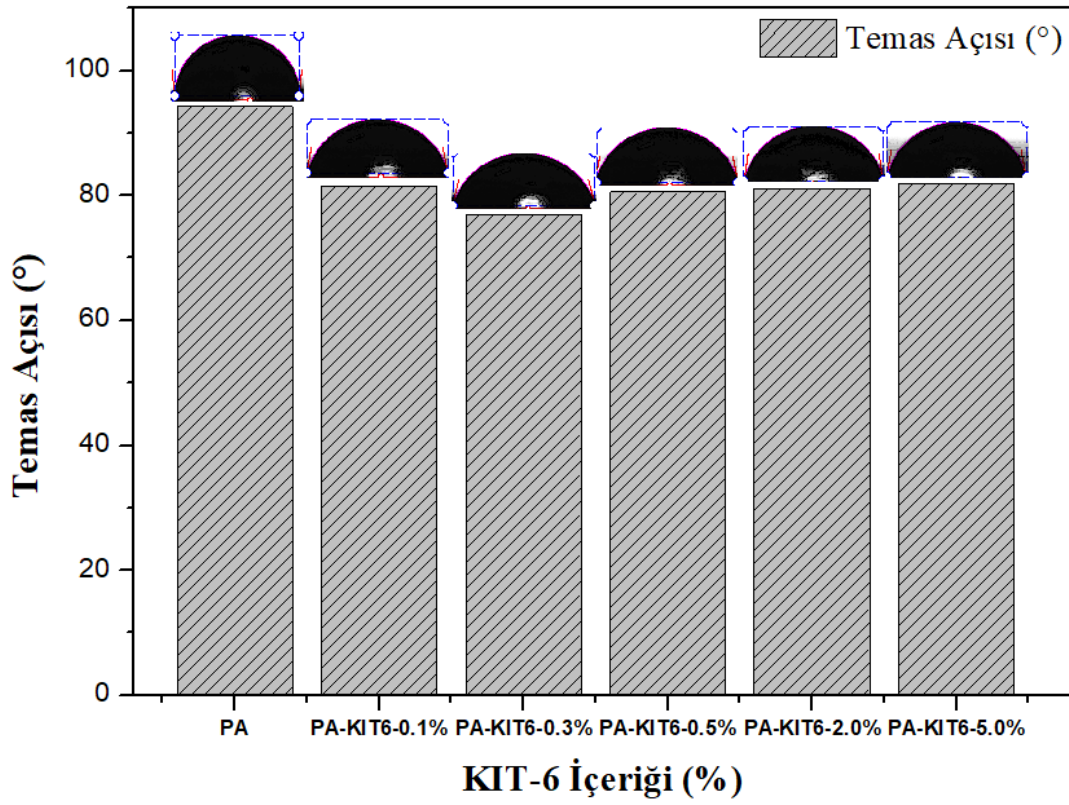
Membran yüzeyinin hidrofiliği, membranın geçirgenliğini ve kirlenme önleyici performansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Sentezlenen membranların hidrofiliğinin tespiti temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirildi. Temas açısı, θ , bir katının bir sıvıyla ıslatılmasının nicel bir ölçüsüdür ve ölçülen değer, membranın hidrofiliği ile ilişkilidir. Düşük temas açısı genellikle yüzeyin yüksek hidrofiliğini temsil ederken, yüksek hidrofiliğe sahip bir membran sadece su akışını değil aynı zamanda membran yüzeyi kontaminasyonunu da azaltır. KIT-6 parçacıklarının yüzey hidrofiliği üzerindeki etkisini görmek için PA ve PA-KIT6 kompozit membran malzemelerinin temas açısı ölçümleri alındı. Membranların temas açısı değerleri, aynı örnek üzerinde en az üç farklı noktadan değerler alınarak ortalama olarak hesaplanmıştır. Temas açısı değerleri Şekil 4.18 ve Tablo 4.4'te sunulmuştur.

Tez çalışmalarında destek malzemesi olarak kullanılan ticari NF-270 membranının ortalama temas açısı değeri $16,17^\circ$ olarak belirlenmiştir. NF-270 ultrafiltrasyon membranının oldukça hidrofilik bir yapı sergilediği görülmüştür. PA membranının temas açısı $94,22^\circ$ olarak bulunarak nispeten yüksek hidrofobikliğe sahip olduğu görülmüştür. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında benzer sonuçların elde edildiği rapor edilmiştir (Zhao, Zhao and Chung, 2021; Ge et al., 2021; Xiaoying et al., 2020).

PA-KIT6 kompozit membranların temas açısı değerlerine bakıldığında, KIT-6 yapısının morfolojisine uygun olarak artan KIT-6 yüklemesi ile temas açısının azaldığı görülmüştür. Ağırlıkça %0,1-0,3 KIT-6 içeren kompozit membranlarda temas açısı değerleri sırasıyla $81,40^\circ$ ve $76,97^\circ$ olarak ölçülmüştür. Temas açısındaki azalmanın sebebi KIT-6 parçacıklarının yapısında bulunun Si-O ve -OH içeren hidrofilik fonksiyonel grupların bolluğu ile ilgili olabilmektedir.

Bununla birlikte, %2,0 ve 5,0 katkılı PA-KIT6 kompozit membranlarının hidrofilikliklerinde hafif bir düşüş olduğu görülmüştür (temas açısındaki bir artışla gösterilir), bu durum, daha düşük yüzey pürüzlülüğünün membran hidrofilisitesi üzerindeki etkisi olarak düşünülebilir.

Yapılan çalışmada temas açısı ölçümleri ile, KIT-6 parçacıklarının membranlara başarılı bir şekilde dahil edildiğini söylemek mümkündür. Ayrıca sentezlenen membranların temas açısı ölçümleri ve su ayırma performansı değerleri birbiri ile paralellik göstermektedir.



Şekil 4.18: PA-KIT6 kompozit membranların temas açıları.

Tablo 4.4: PA ve PA-KIT6 kompozit membranların temas açıları.

Polimer	Temas Açısı (°)
NF270	16,17
PA	94,22
PA-KIT6-%0,1	81,40
PA-KIT6-%0,3	76,97
PA-KIT6-%0,5	80,56
PA-KIT6-%2,0	81,17
PA-KIT6-%5,0	81,82

4.2.6 PA-KIT6 Kompozit Membranlarının Su Ayırma Performansları

Tez kapsamında NF-270 destek tabakası üzerine hazırlanan PA ve PA-KIT6 kompozit membranların ters osmoz denemeleri dik akışlı filtrasyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, 2000 ppm NaCl çözeltisi hazırlanarak membran boyunca geçen suyun akı değerleri L/m^2h (LMH) cinsinden hesaplanmıştır. TO sisteminde sentezlenen membranlar için üç farklı basınç (30-40-50 bar) değerine göre akı ve tuz tutunumu performansları incelenmiştir. TO membranının ayırma performansı, 4 cm^2 etkin membran alanına sahip laboratuvar ölçekli TO sistemi kullanılarak değerlendirilmiştir. TO membranları, ölçümünden önce sabit bir duruma ulaşmak için belirli bir basınç altında DI su ile şartlandırılmıştır.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen ön çalışmalarda, poliamid sentezi sırasında kullanılan MPD ve TMC monomerleri için uygun oranları belirlemek amacıyla farklı monomer oranları, süre uygulamaları ve sıcaklık denemeleri uygulayarak en uygun membranı bulmaya çalıştık. Ardından ağırlıkça %2,0 MPD sulu çözeltisi ve %0,2 TMC organik çözeltisi kullanılarak hazırlandığımız PA membranında en yüksek su akısı ve tuz reddetme değeri elde edildi. Bu değerlerin, sentezlediğimiz diğer PA membranları ile karşılaştırıldığında en yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bu çalışmada, KIT-6 partiküllerinin membran performansına etkisi, PA polimeri ağırlıkça %2,0 MPD sulu çözeltisi ve %0,2 TMC organik çözeltisi kullanılarak hazırlanan PA-KIT6 kompozit membranlarında incelenmiştir.

TO performans çalışmalarında ilk olarak farklı basınçlarda saf su ile akı deneyleri yapılmıştır. Elde edilen saf su akı değerleri basınca bağlı olarak Şekil 4.19’da verilmiştir. Tablo 4.5’de PA ve PA-KIT6 kompozit membranların saf su akısı değerleri listelenmiştir. NF-270 destek tabakası en yüksek saf su akısını gösterirken üzerine PA tabakasının kaplanması ile birlikte saf su akısı ~%77’lik bir azalma sergilemiştir. Destek tabakanın üzerine çapraz bağlı poliamid tabakasının serilmesi saf su geçirgenliğinde ciddi bir azalmaya sebep olmuştur. PA-KIT6 kompozit membranlarında ise inorganik partiküllerin etkisi saf suyun membrandan geçmesini engellemiştir. Ayrıca membranlarda artan basınçla birlikte su akısı performansının da arttığı görülmektedir.

Tablo 4.5’de PA ve PA-KIT6 kompozit membranların 2000 ppm NaCl çözeltisi için membran boyunca geçen suyun akı değerleri ve NaCl tuz reddi değerleri listelenmiştir. PA yapısına KIT-6 partiküllerinin eklenmesi ile %0,3 KIT-6 miktarına kadar kompozit membranların akı

değerlerinde azalma görülmüştür. Fakat %0,5 ve daha fazla KIT-6 içeriği ile akı değerlerinde artış söz konusu olmuştur. Membranlar %0,3 KIT-6 miktarına kadar akı değerlerinde azalma göstermesine rağmen tuz reddi verimlerine bakıldığında önemli ölçüde iyileşme göstermiştir. İlk olarak, saf TFC membranın 50 bar için su akışı ve tuz reddi sırasıyla 150 LMH ve %81,08'dir. Ağırlıkça %0,1 KIT-6'in eklenmesi su akışını 26,10 LMH'ye azalttı, fakat tuz reddini %89,81'e yükseltti. Ardından, ağırlıkça %0,3 KIT-6'nın eklenmesi, su akışını ve tuz reddini sırasıyla 13,35 LMH ve %96,05'e yükseltti. Ardından, %0,5-2,0-5,0 KIT-6 miktarlarında su akışı ve tuz reddi yavaş bir oranda değişmeye başladı. Elde edilen sonuçlardan ve tekrarlanan deneylerden dolayı ağırlıkça %0,3 KIT-6 ilavesinin optimum değerleri sunabileceği sonucuna varılmıştır. SEM görüntülerinden gözlemlendiği gibi, bu membranların herhangi bir kusur yapısı yoktur ve bu durum, yüksek tuz tutma oranı sağlamıştır. Bu durumun bir kaç sebebi olabilir.

Bu sebeplerden ilki membranlarda su taşıma yolu, NF-270, PA ve PA-KIT6 membranları arasında tamamen farklıdır. NF-270 destek tabakası ve PA için su, herhangi bir yanal difüzyon olmadan doğrudan polimerin gözeneklerinden geçerek yayılır. KIT-6 partiküllerinin ilavesinden sonra, doğrudan olan yol kısmen engellendi ve bu da akı ve geçirgenliğin azalmasına neden oldu. Bununla birlikte, TFC membranlar için, NF-270 desteğinin gözenekliliği veya PA-KIT6 membranın gözenekliliği, geçirgenliği etkileyen baskın faktör değildir. Çünkü TFC membranlarının temel bariyeri poliamid nanofilmdir. Poliamid tabakasının kısıtlaması nedeniyle, saf TFC membran için, su moleküllerinin, destek tabakasının matrisi daha geçirimsiz hale gelmiştir. Buna karşılık, oldukça gözenekli yapıya sahip KIT-6 partiküllerinin ilavesi membranlar için, daha farklı akış kanalları sağlamıştır. Bu durum, su akışının desteğin yüzey gözeneklerine yayılmasına yardımcı olmuştur.

Diğer bir neden membranların su geçirgenliği, membranların poliamid tabakasındaki KIT-6 yüzdesini artırarak artmıştır ve daha sonra azalmıştır. KIT-6'nın yüzeyindeki hidrofilik grupların, su moleküllerinin ara katmana nüfuz etmesine yardımcı olabileceği ve gözenek boyutunun su moleküllerinin geçirgenliğini artırabileceği düşünülmüştür.

Bir diğer durum PA-KIT6 kompozit membranlarının daha yüksek çapraz bağlama dereceleri nedeniyle tuz reddinin artmış, akının azalmış olmasıdır. KIT-6 üzerindeki -OH fonksiyonel gruplarının MPD'nin amin grupları ile reaksiyona girmesi de mümkündür. Bu durum, KIT-6 tarafından üretilen -OH grupları ve TMC reaksiyonu nedeniyle PA-KIT6 membran seçici

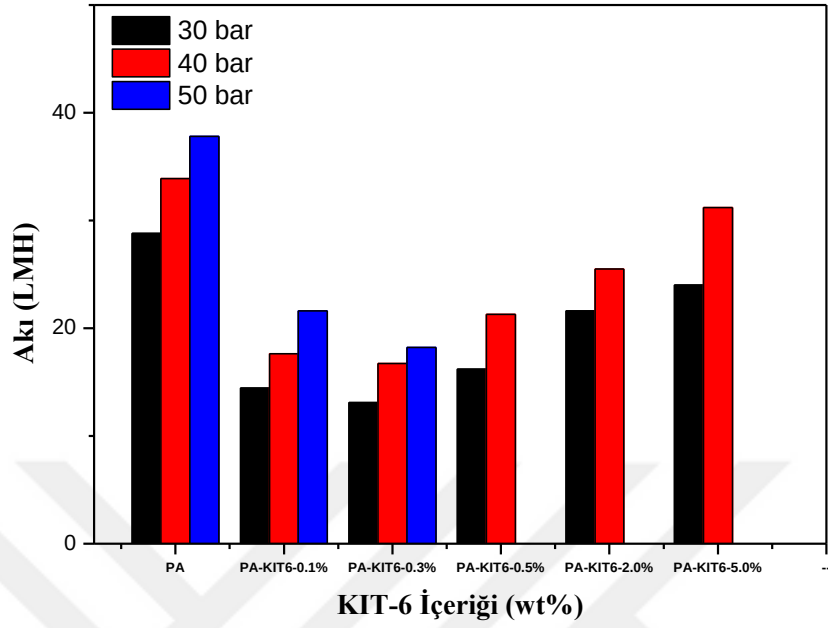
tabakasının artan çapraz bağlanmasına bağlanabilir. Ayrıca, su molekülleri, yüzey amino gruplarının hidrofilik doğası nedeniyle KIT-6 partiküllerinin ara katman boşluklarına nüfuz edebilir.

Kompozit membranların geçirgenliği, NF-270 destek tabakası ve PA'ya kıyasla azalmıştır; bu durum, TFC membranının iç kalınlığının artmasına ve boşluk hacim fraksiyonunun azalmasına bağlanabilir. Fakat aşırı KIT-6 ilavesinin neden olduğu gevşek yapı ve aglomerasyon nedeniyle tuz reddetme yeteneği daha da azalmıştır. KIT-6 nano partiküllerinin gözenek boyutu ve kalınlığı, su ve NaCl moleküllerinin geçirgenliğini artırabilir. Su akışı aynı zamanda membranların aktif tabakasının gözenekliliğine de bağlıdır. KIT-6 nano partiküllerinin polimerizasyon çözeltisine eklenmesi, membran aktif tabakasının gözenekliliğinde bir artışa yol açar ve bu durum artan su geçirgenliğine sebep olabilir. Nano partiküllerin artan konsantrasyonu ile kompozit membranların su akışının artması, aglomere nano tabakaların daha kompakt yapısı ile ilişkilendirilebilir.

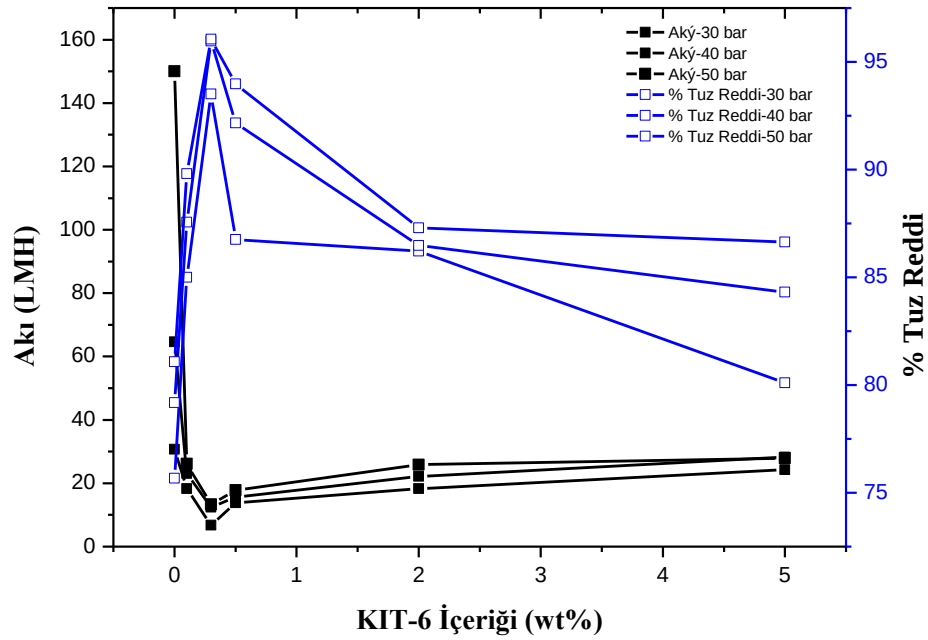
NF-270 desteği üzerindeki KIT-6 nano parçacıklarının poliamid filmin yapısını ve morfolojisini belirlemede çok önemli bir rol oynadığını düşünüyoruz. Küçük bir miktar KIT-6 ilavesi, SEM çalışmalarından açıkça ayırt edilememesine rağmen yüzey morfolojisini ve temas açısı sonuçlarında gösterilen hidrofilikliği değiştirmesi çok olasıdır, bu durumda su akışı ve tuz reddetme davranışları gibi membran performanslarını değiştirebilmektedir. Ayrıca bu sonuçlar, arayüzey polimerizasyonunun hatasız, oldukça geçirgen ve seçici TO membranları üretebileceğini gösterdi.

Tablo 4.5: PA-KIT6 kompozit membranların akı ve NaCl (2000 ppm) tuz tutunma değerleri.

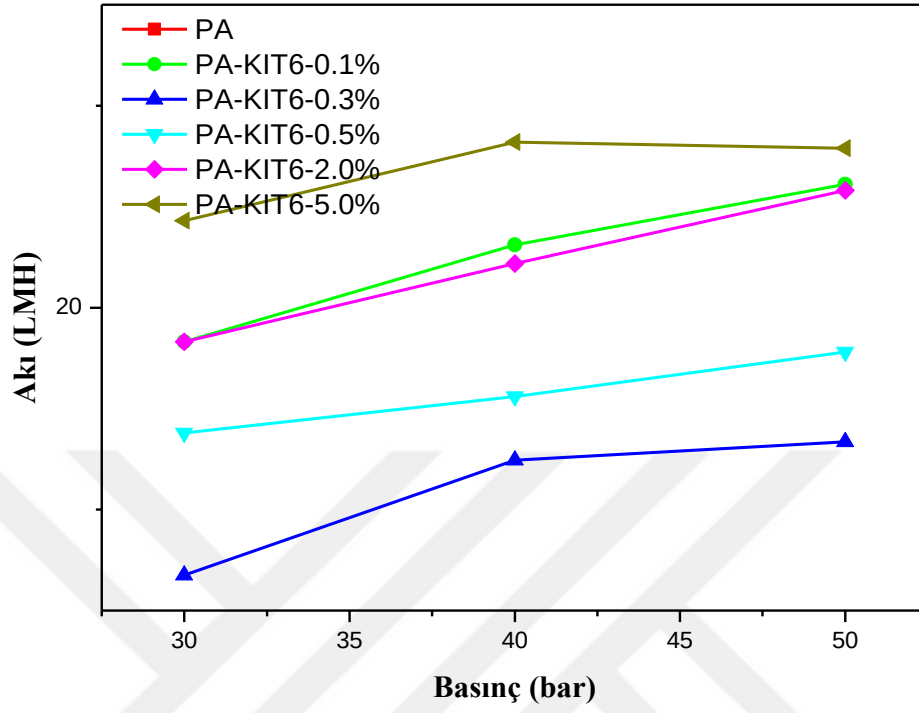
	Basınç	J (L/m ² h)	Geçirgenlik	%NaCl	Saf Su Akısı (L/m ² h)	Geçirgenlik
NF-270	30	130,97	4,36	59,5	138,2	4,60
	40	108,7	2,71	75	153,6	3,84
	50	123,96	2,47	77		
PA	30	30,75	1,53	75,67	28,8	0,96
	40	64,65	2,15	79,18	33,9	0,847
	50	150	3,75	81,08	37,8	0,756
PA-KIT6-0,1%	30	18,3	0,61	85	14,43	0,48
	40	23,1	0,57	87,56	17,63	0,44
	50	26,1	0,52	89,81	21,62	0,43
PA-KIT6-0,3%	30	6,75	0,225	93,51	13,09	0,43
	40	12,45	0,31	95,97	16,72	0,42
	50	13,35	0,267	96,05	18,21	0,36
PA-KIT6-0,5%	30	13,8	0,46	86,75	16,2	0,54
	40	15,6	0,39	92,16	21,3	0,53
	50	17,8	0,36	93,97		
PA-KIT6-2,0%	30	18,3	0,61	86,21	21,6	0,72
	40	22,18	0,55	86,48	25,5	0,63
	50	25,8	0,645	87,29		
PA-KIT6-5,0%	30	24,3	0,81	80,1	24	0,8
	40	28,2	0,705	84,32	31,2	0,78
	50	27,9	0,558	86,64		



Şekil 4.19: 30, 40 ve 50 bar için membranların saf su akı performansları.



Şekil 4.20: PA ve PA-KIT6 membranların KIT-6 içeriğine göre akı ve tuz reddi grafiği.



Şekil 4.21: PA ve PA-KIT6 kompozit membranların basınç-akı grafiği.

]

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

[Tipik bir TFC TO membranı üç katmandan oluşur; destekleyici bir dokunmamış kumaş, gözenekli bir substrat ve arayüzey polimerizasyonu yoluyla oluşturulan seçici poliamid katmanı (Lin, Chen and Wang, 2019; Li et al., 2019). Literatürde yapılan çalışmalarda, TFC membran üretiminde, amin monomerinin organik faza taşınmasını doğrudan etkileyen gözenekli destek malzemesinin özelliklerinin araştırılması önem kazanmıştır (Morgan and Kwolek, 1959; Dai, Li and Wang, 2020). Genel olarak, gözenek boyutu, gözeneklilik, gözenek yoğunluğu ve hidrofiliklik gibi destek malzemesi özelliklerinin PA tabaka oluşumu için önemli olduğuna inanılmaktadır (Lu et al., 2015). PA membran sentezinde çapraz bağlanma membrana mekanik güç verir ve tuz reddini artırır. Sıcaklık uygulaması ise sıcaklığın artmasıyla ince film kompozit tabakanın yoğunluğunu artırır ve membranın gözenek boyutunu küçültür. Bu durum tuz reddinin artmasına, akının ise azalmasına sebep olur. Monomer konsantrasyonunun artması ile geçirgenlik azalır ve tuz reddi artar. Literatürdeki çalışmalar ve yaptığımız ön çalışmalar sonucunda %2,0 (w/v) MPD ve %0,2 (w/v) TMC konsantrasyonu, yüksek red oranı gösterdiği için tercih edilmiştir.

Nanoparçacıklar kullanılan ince film kompozit membranların geliştirilmesi, tuzdan arındırma endüstrisinde dikkate değer bir önem sunmaktadır. İnce film kompozit membranlar, tuzdan arındırma ve suyun yeniden kullanımı için ters osmoz işlemlerinin kalbidir. Son yıllarda yüksek geçirgenliğe, seçiciliğe ve kimyasal dirence sahip ve düşük kirlenme eğilimi gösteren nano yapılar üzerine çalışmalar hız kazanmıştır. Bu araştırmalarda nanoparçacıklar arasında karbon bazlı (karbon nanotüp, grafen oksit), metal ve metal oksit bazlı (gümüş, bakır, titanyum dioksit, çinko oksit, alümina), metal organik çerçeveler ve silika, halloysit, zeolit ve selüloz-nanokristaller gibi birçok nano boyutlu dolgu maddeleri yaygın olarak test edilmiştir. Bu nanoparçacıklar, ince film kompozit membranların su akışı, tuz reddi, klor direnci ve kirlenme önleyici özellikleri açısından belirgin bir etki göstermiştir.

Bu çalışmanın amacı, KIT-6 nanoparçacıklarının PA TFC membran morfolojisi ve ayırma performansı üzerindeki etkileri hakkında karşılaştırmalı bir çalışma yapmaktır. İnce film kompozit poliamid ters osmoz membranları, ara yüzey polimerizasyon yöntemi ile ticari NF-270 destek membranı üzerinde üretilmiştir. Deniz suyunu tuzdan arındırmada kullanılan çeşitli teknoloji yöntemlerinden biri olarak bilinen ters osmoz ile membranların performansları

incelenmiştir. Bu kapsamda çalışmada, m-fenilendiamin ve trimesoil klorürün arayüzey polimerizasyonu ile üretilen ince film kompozit membranlar geliştirildi. TFC membranların poliamid aktif katmanına KIT-6 nanoparçacıklarının dahil edilmesinin ayırma performansları üzerindeki etkisi değerlendirildi. PA tabakalarının kimyasal yapısı FT-IR ile incelenmiş, yüzey morfolojisi SEM ile gözlemlenmiş ve yüzey hidrofiliği su temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. KIT-6 yapısal özellikleri XRD, FTIR, BET, DLS, TGA ve SEM analizleri ile incelenmiştir. Son olarak, TFC membranlarının su akışı ve tuz reddetme performansları, 2000 ppm NaCl çözeltisi kullanılarak üç farklı basınçta ters osmoz sisteminde değerlendirildi.

- KIT-6 partiküllerinin XRD analizleri ile KIT-6 yapısına ait keskin pik 2 θ : 1,23'de gözlemlenmiştir. Bu pik KIT-6 yapısını karakterize eden piktir. KIT-6 XRD sonuçları literatürde yer alan çalışmalar ile karşılaştırıldığında zaman KIT-6 kristallerinin başarılı bir şekilde oluştuğu görülmüştür.
- Sentezlenen KIT-6 partiküllerinin FTIR analizleri ile yapının doğruluğunu ispat eden pikler gösterilmiştir. Yapıda hidroksil gruplarını 3483 cm⁻¹'de yer alan pik karakterize etmektedir. Bu pikler literatürdeki KIT-6 pikleri ile karşılaştırıldığında uyum göstermektedir ve sonuçlar yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.
- Sentezlenen KIT-6 partiküllerinin termogravimetrik analizleri incelendiğinde KIT-6'nın yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğu kanıtlanmıştır. TGA analizleri sonucunda KIT-6'nın kütle kaybı 700 °C'de % 12,56 olarak bulunmuştur. KIT-6 yapısının TGA analizi sonucu önemli bir ağırlık kaybı meydana gelmemiştir, bu da mezogözenekli silika KIT-6 yapısının ısı olarak kararlı olduğu anlamına gelmektedir (Ayad et al., 2016; Najafi Chermahini and Assar, 2019).
- KIT-6 partiküllerinin DLS analizleri sonucu partiküllerin ortalama boyutları ~265 nm olarak bulunmuştur.
- KIT-6 partiküllerinin yüzey alanı ve gözenek çapı değerleri (gözenek boyutu 4,66 nm ve BET yüzey alanı 572,78 m²/g) hesaplanmıştır.
- KIT-6 partiküllerinin SEM görüntüleri iyi düzenlenmiş ve birbirine bağlı gözenek kanalları gösterdi. Bu sonuçlar, literatürde yapılan çalışmalara benzer morfolojiye sahip bir mezogözenekli silika oluşumunu doğrulamaktadır.

- Kompozit membranlar, farklı oranlarda KIT-6 içerecek şekilde laboratuvar şartları altında hazırlanmıştır. Dolgu oranları % 0-0,1-0,3-0,5-2,0-5,0 olacak şekilde belirlenmiştir.
- Kompozit membranların XRD sonuçları incelendiğinde KIT-6 miktarı arttıkça KIT-6 yapısını karakterize eden piklerin şiddetinin arttığı görülmüştür. Kompozit membranlarda KIT-6 yapısını karakterize eden pikler belirgin bir biçimde kendini göstermiştir. Bu durum, KIT-6 nanoparçacıklarının, ara yüzey polimerizasyonu yoluyla PA polimerine başarılı bir şekilde ilave edildiği anlamına gelmektedir.
- Kompozit membranların TGA eğrileri ile KIT-6 katkılı membranlarda meydana gelen ağırlık kayıpları ~ 370 ile 470 °C'de arasında gerçekleştiği görülmekte ve kütle kayıpları Polimer yapısı ve KIT-6 yapısının bozunmasına karşılık gelmektedir.
- İnorganik nanoparçacıkların polimer matriks ile yapışmasını, elde edilen membranın yapısını ve stabilitesini belirleyen diğer bir özelliği de morfolojidir. Bu nedenle, kompozit membranların hem yüzey hem de kesit SEM görüntüleri incelenmiştir. PA-KIT6 membranları ile PA membranı karşılaştırıldığında, KIT-6 partiküllerinin dahil edilmesi ile üst tabaka kalınlığının arttığı bulundu. Ayrıca PA ve PSf tabakaları arasındaki yapışmanın oldukça iyi olduğu görülmektedir. Bu durum su ayırma ve tuz reddi ölçümlerinde de kendini göstermiştir. Poliamid katmanı, NF-270 destek membranı üzerinde iyi örtülmüş tipik sırt ve vadi yapıları ile, daha önce literatür de de bildirildiği gibi gözlemlendi (Kim et al., 2016).
- Temas açısı değerlerinden NF 270 ticari destek üzerinde hazırlanan kompozit membranların çoğunlukla hidrofilik yapıda olduğu belirlenmiştir. Kompozit membranların akı değerlerinin belirgin oranda yüksek olmasına karşın %0,5'lik KIT-6 içeriği ile birlikte NaCl uzaklaştırma yüzdelерinin önemli oranda düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca temas açısı ölçümleri ile, KIT-6 parçacıklarının membranlara başarılı bir şekilde dahil edildiğini söylemek mümkündür. Sentezlenen membranların temas açısı ölçümleri ve su ayırma performansı değerleri birbiri ile paralellik göstermektedir.

- Membranların su geçirgenliği ve tuz tutunumu ters osmoz sisteminde test edilmiştir. NF-270 ticari destek üzerine hazırlanan PA katmanı literatür ile uyumlu sonuçlar göstermiştir. Destek tabakanın üzerine çapraz bağlı poliamid tabakasının serilmesi saf su geçirgenliğinde ciddi bir azalmaya, tuz tutunum değerinde ise artışa sebep olmuştur. Kompozit membranların poliamid tabakasındaki KIT-6 oranını arttırdığımızda akı ve tuz tutunumu değerlerinin arttığı ve %0,5'lik KIT-6 oranı ile azaldığı görülmüştür. KIT-6 partiküllerinin yüzeyindeki hidrofilik gruplarının, su moleküllerinin ara katmana nüfuz etmesine yardımcı olabileceği ve elde edilen gözenek boyutunun su moleküllerinin geçirgenliğini arttırdığı görülmüştür. Hidrofilik özelliğe sahip KIT-6 nanoparçacıkları faz dönüşümü sırasında membranın aktif tabakasındaki mikro gözeneklerin oluşması için büyük bir etkiye sahiptir. Membranın yapısında bulunan KIT-6 nanoparçacıkları faz dönüşümü sırasında hidrofilik özelliği nedeniyle suya karşı olan yüksek afinitesi sayesinde suyun membran yapısına daha kolay ve homojen bir şekilde yayılmış ve mikrogözenekler oluşturmuştur.

%0,3 KIT-6 içeriğine kadar tuz tutunumundaki artış PA-KIT6 kompozit membranlarında inorganik partiküllerin etkisi saf suyun membrandan geçmesini engellemiştir. Ayrıca membranlarda artan basınçla birlikte su akışı performansının da arttığı görülmektedir. Ardından, %0,5-2,0-5,0 KIT-6 miktarlarında su akışı ve tuz reddi yavaş bir oranda değişmeye başlamıştır. Elde edilen sonuçlardan ve tekrarlanan deneylerden dolayı ağırlıkça %0,3 KIT-6 ilavesinin optimum değerleri sunabileceği sonucuna varılmıştır. SEM görüntülerinden gözlemlendiği gibi, bu membranların herhangi bir kusur yapısı yoktur ve bu durum, yüksek tuz tutma oranı sağlamıştır. Tez çalışmamızda, membran yapısına %0,3 oranında KIT-6 nanoparçacıklarının eklenmesiyle saf membranın NaCl tuz reddi %80'den %96,05 değerine kadar artmıştır.

Tez çalışmasından elde edilen deneysel sonuçların literatür ile karşılaştırılması Tablo 5.1'de verilmiştir.

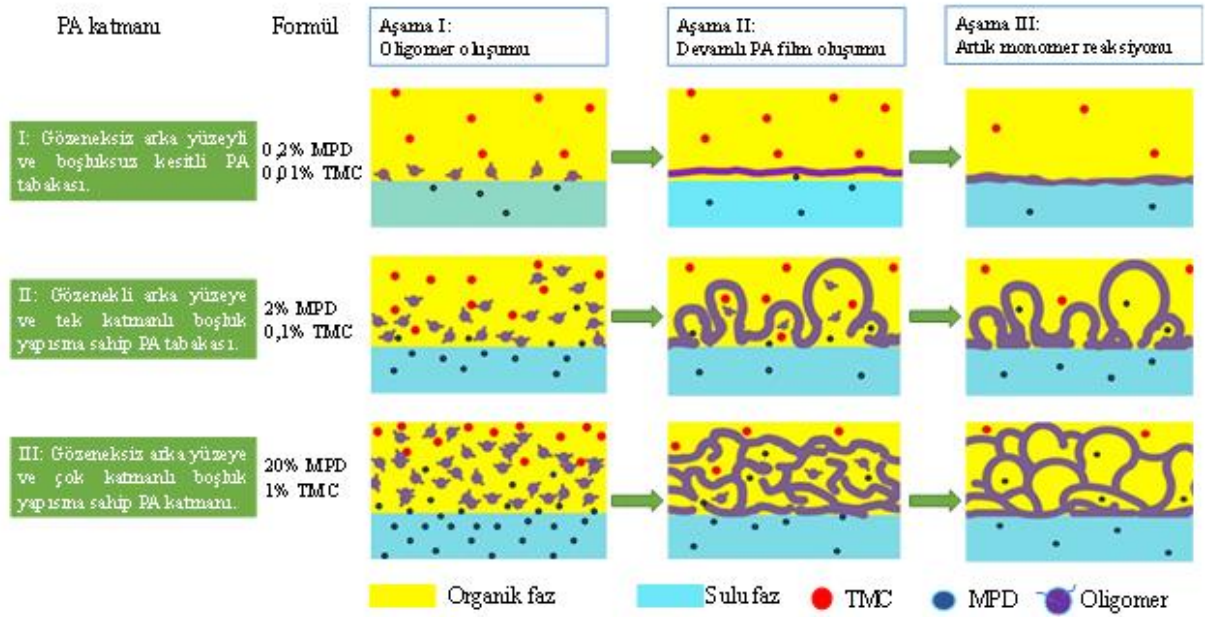
Tablo 5.1: Tez çalışmasından elde edilen deneysel sonuçların literatür ile karşılaştırılması.

Polimer	Basınç	Su Geçirgenliği/ ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$)	Tuz Reddi	Referans
PA/GO	10bar	3.0	%99.7	(Shi et al., 2018)
PA/CN100	-	1.38	%99.23	(Ge et al., 2021)
PA/UiO-66-NH ₂	20bar	1.88→3.48	%98.3	(Zhao et al., 2020)
PA/GO-ZnO	20 bar	0.96	%99.3	(Rajakumaran et al., 2019)
PA/GO-TiO ₂	15 bar	51.3	%99.4	(Safarpour, M., Khataee, A., & Vatanpour, 2015)
PA/ ZIF-8	15 bar	1.68	%99.4	(Aljundi, 2017)
PA/MMP	15.16 bar	67.7	%93.1	(Feng et al., 2020)
PA+ TFPTCS	15 bar	3.74	%97	(Zhang et al., 2020)
PA/KIT-6	50 bar	25	%95.9	Bu çalışma

Not: Tüm membran numuneleri (a) 2000mg/L NaCl konsantrasyonu ile test edilmiştir, (b) MPD-TMC, PA tabakası için aktif monomerdır, (c) PSf substrattır. (3,3,3-trifloropropil) triklorosilan (TFPTCS), Metal kaynaklı düzenli mikro gözenekli bir polimer (MMP).

Poliamid ince film kompozit membranlar, deniz suyu tuzdan arındırma, gaz ayırma, çözücü ayırma ve saflaştırma gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. M-fenilendiamin ve trimesoil klorürün arayüzey polimerizasyonu ile hazırlanan ince film kompozit membranlar, poliamid membranlar alanında hakimdir. MPD monomerlerinin organik faza doğru difüzyonu poliamid tabakasının oluşumu nedeniyle yavaşlar ve sonuç olarak reaksiyon hızla önemli ölçüde yavaşlamaya başlar. Önceki çalışmalardan, MPD ve TMC konsantrasyonunun poliamid membranların morfolojisini büyük ölçüde etkileyebileceği bulunmuştur. Örneğin, An ve ark. MPD ve TMC monomer konsantrasyonlarının değiştirilmesinin, TO membranlarının buruşma özelliklerinin morfolojik parametrelerini (yüzey eğriliği, feret mesafesi, kalınlık, çevre ve alan

gibi) etkilediğini gözlemledi (Chen et al., 2020). Ancak MPD ve TMC konsantrasyonunun membran performansı üzerindeki etkisini araştırmamışlardır. Başka bir çalışmada, Xu ve ark. MPD ve TMC konsantrasyonlarını araştırmış ve farklı monomer konsantrasyonlarının uygulanmasının, üç tip poliamid morfolojisine sahip membranlarla sonuçlandığını bulmuştur (Xu et al., 2017a). MPD ve TMC konsantrasyonuna bağlı olarak, yüzey morfolojisi, düz, düğümlü ve yaprak benzeri yapılar dahil olmak üzere farklı yapılar gösterdi. Ağırlıkça %0,2 ile ağırlıkça %20 arasında değişen bir MPD konsantrasyonu kullandılar ve daha düşük konsantrasyonlarda pürüzsüz, boşluksuz bir yapı, orta konsantrasyonlarda yaprak benzeri, tek katmanlı bir yapı ve daha yüksek konsantrasyonlarda ise yumrulu, çok katmanlı bir yapı oluştuğunu buldular (Xu et al., 2017a). Şekil 5.1, bu üç tip poliamid tabakasının oluşum mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 5.1: Değişen monomer konsantrasyonları ile PA tabakasının oluşum mekanizması (Xu et al., 2017a).

Ayrıca poliamid kalınlığının, poliamid tabakalarının morfolojisine bağlı olduğunu bulmuşlardır. Örneğin, çok katmanlı boşluk yapısına sahip poliamid katmanları durumunda, poliamid katmanının kalınlığı 361 ± 23 nm'dir ve bu, boşluksuz bir kesite sahip poliamid katmanından neredeyse 7 kat daha fazladır (52 ± 6 nm). Chowdhury ve ark. poliamid katmanlarını sentezlemek için elektrosprey kullandı. Küçük damlacık boyutu ve kullanılan düşük monomer konsantrasyonları, geleneksel poliamid katmanlarından daha pürüzsüz ve daha

ince poliamid katmanları sağlar. 15 nm kalınlığındaki tamamen aromatik poliamid katmanları, ~8 nm'lik bir pürüzlülüğe, 2 LMH/bar'lık bir su geçirgenliğine ve %95,5'lik bir NaCl reddine sahipti. Fakat şimdi en iyi performansı daha düşük konsantrasyonlarda pürüzsüz, boşluksuz bir yapı olan ağırlıkça %0,2'lik MPD göstermektedir. Tipik olarak m-fenilen diamin (MPD) ve trimesoil klorür (TMC) arasındaki arayüzey polimerizasyon reaksiyonu ile oluşturulan yüksek oranda çapraz bağlı PA tabakası, ağırlıklı olarak membran su geçirgenliğini ve tuz reddini belirler.

Gelecek Projeler

Endüstriyel olarak uygulanabilir TFC TO membranların sentezi için en önemli konulardan biri klor direncine sahip membranların üretilmesidir. Son teknoloji poliamid bazlı membranların klor karşı aşırı hassasiyeti, desalinasyon tesislerinde erken membran arızası ve modül değişiminin ana sebebidir. Bu sorun şu anda yalnızca ilave kimyasal kullanımı ve enerji girdisini içeren ön ve son proseslerin uygulanmasıyla çözülebilir, böyle olunca çevresel, sermaye ve işletme maliyetleri artar. Bu durum için endüstriyel olarak uygulanabilir bir çözüm bulunamaması, desalinasyon endüstrisinin karmaşık bir ön arıtma işlemi uygulamasına, ilk aşamada klor ekleyerek mikroorganizmaları tamamen etkisiz hale getirmesine ve besleme suyu TO ünitelerine girmeden önce onu titizlikle uzaklaştırmasına yol açmıştır.

Gerçek filtrasyon ve ayırmada membranların klorlanması kaçınılmaz olduğundan gelecek çalışmalarımızda klor dayanıklı desalinasyon membranlarının sentezleyerek membranların klor direncini arttırmak amaçlanmaktadır.

Ayrıca endüstriyel açıdan bir diğer önemli konu olan kirlilik dikkate alınması gereken bir problemdir. Bunun için klor dayanıklı membranlar geliştirilirken, ilgili mekanizmalarla kombinasyon halinde oluşturulabilir. Araştırmacılar çoğunlukla kirlilik önleyici TO membranları geliştirmeye odaklanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- [Abdallah, S., Abu-Hilal, M. and Mohsen, M.S., 2005. Performance of a photovoltaic powered reverse osmosis system under local climatic conditions. *Desalination*.
- Ahualli, S., Iglesias, G.R. and Delgado, Á. V., 2018. Principles and Theoretical Models of CDI: Experimental Approaches. In: *Interface Science and Technology*.
- Al-Karaghoul, A. and Kazmerski, L.L., 2013. *Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Al-Obaidani, S., Curcio, E., Macedonio, F., Di Profio, G., Al-Hinai, H. and Drioli, E., 2008. Potential of membrane distillation in seawater desalination: Thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation. *Journal of Membrane Science*.
- Ali, Z., Al Sunbul, Y., Pacheco, F., Ogieglo, W., Wang, Y., Genduso, G. and Pinna, I., 2019. Defect-free highly selective polyamide thin-film composite membranes for desalination and boron removal. *Journal of Membrane Science*.
- Aljundi, I.H., 2017. Desalination characteristics of TFN-RO membrane incorporated with ZIF-8 nanoparticles. *Desalination*, 420, pp.12–20.
- Ashoor, B.B., Mansour, S., Giwa, A., Dufour, V. and Hasan, S.W., 2016. Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review. *Desalination*, [online] 398, pp.222–246. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916416309699>>.
- Ayad, M.M., Salahuddin, N.A., El-Nasr, A.A. and Torad, N.L., 2016. Amine-functionalized mesoporous silica KIT-6 as a controlled release drug delivery carrier. *Microporous and Mesoporous Materials*.
- Bahar, R., Hawlader, M.N.A. and Woei, L.S., 2004. Performance evaluation of a mechanical vapor compression desalination system. *Desalination*.
- Baker, R.W., 2012. *Membrane Technology and Applications*. *Membrane Technology and Applications*.
- Bandi, C.S., Uppaluri, R. and Kumar, A., 2016. Global optimization of MSF seawater desalination processes. *Desalination*.
- Chen, Q., An, H., Smith, J.W., Chen, W. and Ou, Z., 2020. Charting the quantitative relationship between two-dimensional morphology parameters of polyamide membranes and synthesis conditions Charting the quantitative relationship between two-dimensional morphology parameters of polyamide membranes and synthesis conditions †. *Cite this: Mol. Syst. Des. Eng*, 5, p.102.
- Chen, Y.S., Cao, Y.D., Ran, R., Wu, X.D. and Weng, D., 2018. Controlled pore size of Pt/KIT-6 used for propane total oxidation. *Rare Metals*.

Cohen, E., Weissman, H., Shimon, E., Kaplan-Ashiri, I., Werle, K., Wohlleben, W. and Rytchinski, B., 2017. Robust Aqua Material: A Pressure-Resistant Self-Assembled Membrane for Water Purification. *Angewandte Chemie - International Edition*.

Cychosz, K.A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J. and Thommes, M., 2017. *Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials*. *Chemical Society Reviews*.

Dai, R., Li, J. and Wang, Z., 2020. *Constructing interlayer to tailor structure and performance of thin-film composite polyamide membranes: A review*. *Advances in Colloid and Interface Science*.

Deyab, M.A., 2019. Enhancement of corrosion resistance in MSF desalination plants during acid cleaning operation by cationic surfactant. *Desalination*.

Dinari, M., Mohammadnezhad, G. and Soltani, R., 2016. Fabrication of poly(methyl methacrylate)/silica KIT-6 nanocomposites via in situ polymerization approach and their application for removal of Cu²⁺ from aqueous solution. *RSC Advances*.

Ding, S.H., Chew, T.L., Oh, P.C., Ahmad, A.L. and Jawad, Z.A., 2018. Preparation of mixed matrix membrane using cellulose acetate incorporated with synthesized KIT-6 silica. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*.

Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A.E. and Hong, S., 1997. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*.

Ettouney, H., 2005. Design and analysis of humidification dehumidification desalination process. *Desalination*.

Ezugbe, E.O. and Rathilal, S., 2020. *Membrane technologies in wastewater treatment: A review*. *Membranes*.

Fane, A.G., Tang, C.Y. and Wang, R., 2011. Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis. In: *Treatise on Water Science*. [online] Elsevier.pp.301–335. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444531995000919>>.

Feng, S., Low, Z.X., Liu, S., Zhang, L., Zhang, X., Simon, G.P., Fang, X.Y. and Wang, H., 2020. Microporous polymer incorporated polyamide membrane for reverse osmosis desalination. *Journal of Membrane Science*, 610, p.118299.

Fernandes, F.R.D., Pinto, F.G.H.S., Lima, E.L.F., Souza, L.D., Caldeira, V.P.S. and Santos, A.G.D., 2018. Influence of synthesis parameters in obtaining KIT-6 mesoporous material. *Applied Sciences (Switzerland)*.

Ferreira, R. da S.B., Pereira, C.H. do Ó., Paz, R.A. da, Leite, A.M.D., Araújo, E.M. and Lira, H. de L., 2014. Influence of Processing Type in the Morphology of Membranes Obtained from PA6/MMT Nanocomposites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, p.659148.

Freger, V., 2003. Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization. *Langmuir*, 19(11), pp.4791–4797.

Freger, V., 2005. Kinetics of film formation by interfacial polycondensation. *Langmuir*, 21(5), pp.1884–1894.

Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T. and Melin, T., 2007. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*.

Garg, M.C., 2018. Renewable energy-powered membrane technology: Cost analysis and energy consumption. In: *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Renewable Energy Integrated with Membrane Operations*.

Ge, M., Wang, X., Wu, S., Long, Y., Yang, Y. and Zhang, J., 2021. Highly antifouling and chlorine resistance polyamide reverse osmosis membranes with g-C₃N₄ nanosheets as nanofiller. *Separation and Purification Technology*, 258(1), p.117980.

Glater, J., 1998. The early history of reverse osmosis membrane development. *Desalination*, [online] 117(1–3), pp.297–309. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916498001222>>.

Gohil, J.M. and Ray, P., 2017. A review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization: Potential for water treatment and desalination. *Separation and Purification Technology*.

González, D., Amigo, J. and Suárez, F., 2017. Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Freeman, B.D., Marrot, B. and Moulin, P., 2009. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*.

Gupta, S. Sen, Islam, M.R. and Pradeep, T., 2019. Capacitive Deionization (CDI): An Alternative Cost-Efficient Desalination Technique. In: *Advances in Water Purification Techniques*. [online] Elsevier.pp.165–202. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128147900000077>>.

Heo, J., Boateng, L.K., Flora, J.R.V., Lee, H., Her, N., Park, Y.-G. and Yoon, Y., 2013. Comparison of flux behavior and synthetic organic compound removal by forward osmosis and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, [online] 443, pp.69–82. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738813003621>>.

van der Horst, H.C., Timmer, J.M.K., Robbertsen, T. and Leenders, J., 1995. Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: Model for mass transport. *Journal of Membrane Science*.

Hwang, T., Oh, J. S., Yim, W., Nam, J. D., Bae, C., Kim, H. I., & Kim, K.J., 2016. Ultrafiltration using graphene oxide surface-embedded polysulfone membranes. *Separation and Purification Technology*, 166, pp.41–47.

Japip, S., Wang, H., Xiao, Y. and Shung Chung, T., 2014. Highly permeable zeolitic

imidazolate framework (ZIF)-71 nano-particles enhanced polyimide membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, [online] 467, pp.162–174. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738814004013>>.

Jeon, S. and Lee, J.H., 2020. Rationally designed in-situ fabrication of thin film nanocomposite membranes with enhanced desalination and anti-biofouling performance. *Journal of Membrane Science*.

Jhaveri, J. H., & Murthy, Z.V.P., 2016. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. *Desalination*, 379, pp.137–154.

Jiang, S., Li, Y. and Ladewig, B.P., 2017. *A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. Science of the Total Environment*.

Kang, J., Kim, T., Shin, H., Lee, J., Ha, J.I. and Yoon, J., 2016. Direct energy recovery system for membrane capacitive deionization. *Desalination*.

KARA, O., ÇERÇİ, K.N. and HÜRDOĞAN, E., 2018. Nemlendirme-Nem Almalı Bir Damıtma Sisteminde Güneş Enerjisi Kullanımının Değerlendirilmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, [online] 33(2), pp.1–10. Available at: <<https://dergipark.org.tr/tr/doi/10.21605/cukurovaummfd.500483>>.

Karagiannis, I.C. and Soldatos, P.G., 2008. Water desalination cost literature: review and assessment. *Desalination*.

Khorshidi, B., Soltannia, B., Thundat, T., & Sadrzadeh, M., 2017. Synthesis of thin film composite polyamide membranes: Effect of monohydric and polyhydric alcohol additives in aqueous solution. *Journal of Membrane Science*, 523, pp.336–345.

Kim, S. G., Hyeon, D. H., Chun, J. H., Chun, B. H., & Kim, S.H., 2013. Novel thin nanocomposite RO membranes for chlorine resistance. *Desalination and Water Treatment*, 51(31–33), pp.6338–6345.

Kim, H.J., Choi, Y.-S., Lim, M.-Y., Jung, H.K., Kim, D.-G., Kim, J.-J., Kang, H. and Lee, J.-C.K., 2016. Reverse osmosis nanocomposite membranes containing graphene oxides coated by tannic acid with chlorine-tolerant and antimicrobial properties. *Journal of Membrane Science*, 514(15), pp.25–34.

Kleitz, F., Choi, S.H. and Ryoo, R., 2003. Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chemical Communications*.

Kucera, J., 2015. *Reverse Osmosis*. [online] *Reverse Osmosis: Industrial Processes and Applications*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. Available at: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781119145776>>.

Kumar, M., Culp, T. and Shen, Y., 2016. Water desalination: History, advances, and challenges. *Bridge*.

- Kwak, S. Y., Yeom, M. O., Roh, I. J., Kim, D. Y., & Kim, J.J., 1997. Correlations of chemical structure, atomic force microscopy (AFM) morphology, and reverse osmosis (RO) characteristics in aromatic polyester high-flux RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 132(2), pp.183–191.
- Lee, J. Y., Choi, G. H., Moon, J., Chi, W. S., & Park, J.T., 2021. 1D Co₄S₃ nanoneedle array with mesoporous carbon derived from double comb copolymer as an efficient solar conversion catalyst. *Applied Surface Science*, 535, pp.31–37.
- Lee, D., Lee, Y., Choi, S.S., Lee, S.H., Kim, K.W. and Lee, Y., 2019. Effect of membrane property and feed water organic matter quality on long-term performance of the gravity-driven membrane filtration process. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Lee, K.P., Arnot, T.C. and Mattia, D., 2011. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*.
- Lee, S. and Elimelech, M., 2007. Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Water Research*, [online] 41(5), pp.1134–1142. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135406006889>>.
- Li, D., Yan, Y. and Wang, H., 2016. Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes. *Progress in Polymer Science*, [online] 61, pp.104–155. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670016300028>>.
- Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.W. and Matsuura, T., 2008. *Advanced Membrane Technology and Applications*. [online] *Advanced Membrane Technology and Applications*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. Available at: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9780470276280>>.
- Li, Y., Qi, S., Tian, M., Widjajanti, W. and Wang, R., 2019. Fabrication of aquaporin-based biomimetic membrane for seawater desalination. *Desalination*.
- Lim, Y.J., Goh, K., Kurihara, M. and Wang, R., 2021. *Seawater desalination by reverse osmosis: Current development and future challenges in membrane fabrication – A review*. *Journal of Membrane Science*.
- Lin, S. and Elimelech, M., 2017. Kinetics and energetics trade-off in reverse osmosis desalination with different configurations. *Desalination*.
- Lin, Y., Chen, Y. and Wang, R., 2019. Thin film nanocomposite hollow fiber membranes incorporated with surface functionalized HKUST-1 for highly-efficient reverse osmosis desalination process. *Journal of Membrane Science*, [online] 589, p.117249. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738819303023>>.
- Liu, Q., & Xu, G.R., 2016. Graphene oxide (GO) as functional material in tailoring polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes. *Desalination*, 394, pp.162–175.
- Loeb, S., Titelman, L., Korngold, E. and Freiman, J., 1997. Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane. *Journal of Membrane Science*.

Lu, K.G. and Huang, H., 2019. Dependence of initial silica scaling on the surface physicochemical properties of reverse osmosis membranes during bench-scale brackish water desalination. *Water Research*.

Lu, X., Arias Chavez, L.H., Romero-Vargas Castrillón, S., Ma, J. and Elimelech, M., 2015. Influence of Active Layer and Support Layer Surface Structures on Organic Fouling Propensity of Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes. *Environmental Science & Technology*, [online] 49(3), pp.1436–1444. Available at: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es5044062>>.

Al Mayyahi, A., 2018. TiO₂ polyamide thin film nanocomposite reverses osmosis membrane for water desalination. *Membranes*, 8(3), p.66.

Moradi, G., Zinadini, S., & Rajabi, L., 2020. Development of the tetrathioterephthalate filler incorporated PES nanofiltration membrane with efficient heavy metal ions rejection and superior antifouling properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), p.104431.

Morgan, P.W. and Kwolek, S.L., 1959. Interfacial polycondensation. II. Fundamentals of polymer formation at liquid interfaces. *Journal of Polymer Science*.

Najafi Chermahini, A. and Assar, M., 2019. Production of n-butyl levulinate over modified KIT-6 catalysts: comparison of the activity of KIT-SO₃H and Al-KIT-6 catalysts. *Journal of the Iranian Chemical Society*.

Namvar-Mahboub, M., Pakizeh, M. and Davari, S., 2014. Preparation and characterization of UZM-5/polyamide thin film nanocomposite membrane for dewaxing solvent recovery. *Journal of Membrane Science*.

Narayan, G.P., Sharqawy, M.H., Summers, E.K., Lienhard, J.H., Zubair, S.M. and Antar, M.A., 2010. *The potential of solar-driven humidification-dehumidification desalination for small-scale decentralized water production*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

Navrotsky, A., Hervig, R., Lyons, J., Seo, D.-K., Shock, E. and Voskanyan, A., 2021. Cooperative formation of porous silica and peptides on the prebiotic Earth. *PNAS*, 118(2), pp.1–7.

Okampo, E.J. and Nwulu, N., 2021. Optimisation of renewable energy powered reverse osmosis desalination systems: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [online] 140, p.110712. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032121000095>>.

Omidvar, M., Soltanieh, M., Mousavi, S.M., Saljoughi, E., Moarefian, A. and Saffaran, H., 2015. Preparation of hydrophilic nanofiltration membranes for removal of pharmaceuticals from water. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*.

Park, H.-D., Chang, I.-S. and Lee, K.-J., 2015. *Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. [online] *Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. CRC Press. Available at: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9781466590380>>.

Park, H.B., Kamcev, J., Robeson, L.M., Elimelech, M. and Freeman, B.D., 2017. *Maximizing*

the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. Science.

Perreault, F., Tousley, M. E., & Elimelech, M., 2014. Thin-film composite polyamide membranes functionalized with biocidal graphene oxide nanosheets. *Environmental Science & Technology Letters*, 116(21), pp.11496–11506.

Qasim, M., Badrelzaman, M., Darwish, N.N., Darwish, N.A. and Hilal, N., 2019. *Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. Desalination.*

Rajakumaran, R., Boddu, V., Kumar, M., Shalaby, M.S., Abdallah, H. and Chetty, R., 2019. Effect of ZnO morphology on GO-ZnO modified polyamide reverse osmosis membranes for desalination. *Desalination*, 467, pp.245–256.

Sa, Y.J., Kwon, K., Cheon, J.Y., Kleitz, F. and Joo, S.H., 2013. Ordered mesoporous Co₃O₄ spinels as stable, bifunctional, noble metal-free oxygen electrocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*.

Safarpour, M., Khataee, A., & Vatanpour, V., 2015. Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by reduced graphene oxide/TiO₂ with improved desalination performance. *Journal of Membrane Science*, 489, pp.43–54.

Said, M.M., El-Aassar, A.H.M., Kotp, Y.H., Shawky&Mottaleb, H.A. and Abdel, M.S.A., 2013. Performance assessment of prepared polyamide thin film composite membrane for desalination of saline groundwater at Mersa Alam-Ras Banas, Red Sea Coast, Egypt. *Desalination and Water Treatment*, 51(25–27), pp.4927–4937.

Saidur, R., Elcevadi, E.T., Mekhilef, S., Safari, A. and Mohammed, H.A., 2011. An overview of different distillation methods for small scale applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [online] 15(9), pp.4756–4764. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032111003224>>.

Saleem, H., & Zaidi, S.J., 2020. Nanoparticles in reverse osmosis membranes for desalination: A state of the art review. *Desalination*, 475, p.114171.

Segurado, R., Costa, M., Duić, N. and Carvalho, M.G., 2014. Integrated analysis of energy and water supply in islands. Case study of S. Vicente, Cape Verde. *Energy*.

Shi, J., Wu, W., Xia, Y., Li, Z. and W., L., 2018. Confined interfacial polymerization of polyamide-graphene oxide composite membranes for water desalination. *Desalination*, 441, pp.77–86.

Soni, V., Abildskov, J., Jonsson, G. and Gani, R., 2009. A general model for membrane-based separation processes. *Computers and Chemical Engineering*.

Sutskover-Gutman, I. and Hasson, D., 2010. Feed water pretreatment for desalination plants. *Desalination*.

Tang, C. Y., Kwon, Y. N., & Leckie, J.O., 2007. Probing the nano-and micro-scales of reverse osmosis membranes—A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential

measurements. *Journal of Membrane Science*, 287(1), pp.146–156.

Tang, C. and Chen, V., 2002. Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. *Desalination*.

Tang, K., Kim, Y. ha, Chang, J., Mayes, R.T., Gabitto, J., Yiacoumi, S. and Tsouris, C., 2019. Seawater desalination by over-potential membrane capacitive deionization: Opportunities and hurdles. *Chemical Engineering Journal*.

Tul Muntha, S., Kausar, A. and Siddiq, M., 2017. *Advances in Polymeric Nanofiltration Membrane: A Review. Polymer - Plastics Technology and Engineering*.

Ulbricht, M., 2006. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47(7), pp.2217–2262.

Visuvamithiran, P., Palanichamy, M., Shanthi, K. and Murugesan, V., 2013. Selective epoxidation of olefins over Co(II)-Schiff base immobilised on KIT-6. *Applied Catalysis A: General*, 462–463, pp.31–38.

Wang, J., Li, Y., Zhang, Z., & Hao, Z., 2015. Mesoporous KIT-6 silica–polydimethylsiloxane (PDMS) mixed matrix membranes for gas separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(16), pp.8650–8658.

Wang, J., Xu, R., Yang, F., Kang, J., Cao, Y. and Xiang, M., 2018. Probing influences of support layer on the morphology of polyamide selective layer of thin film composite membrane. *Journal of Membrane Science*.

Winter, D., Koschikowski, J. and Wieghaus, M., 2011. Desalination using membrane distillation: Experimental studies on full scale spiral wound modules. *Journal of Membrane Science*.

Xiaoying, W., Li, Q., Zhang, J., Huang, A., Wub, S. and Yang, Y., 2020. Novel thin-film reverse osmosis membrane with MXene Ti₃C₂Tx embedded in polyamide to enhance the water flux, anti-fouling and chlorine resistance for water desalination. *Journal of Membrane Science*, 603, p.118036.

Xu, J., Yan, H., Zhang, Y., Pan, G. and Liu, Y., 2017a. The morphology of fully-aromatic polyamide separation layer and its relationship with separation performance of TFC membranes. *Journal of Membrane Science*, 541, pp.174–188.

Xu, Q., Feng, X., Liu, J. and Gong, P., 2017b. Preparation of Ag nanoparticles-reinforced polyamide 6 nanocomposites by in situ polymerization and investigation of its properties. *TecPho.l,i sVho JI.o u19rn, aNI oo.f 4C, h2e0m17ical Technology*, 19(4), pp.36–40.

Yang, Zhou, Feng, Rui, Zhang and Zhang, 2019. A Review on Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Water Purification. *Polymers*, [online] 11(8), p.1252. Available at: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/11/8/1252>>.

Yao, Y., Zhang, P., Jiang, C., DuChanois, R.M., Zhang, X. and Elimelech, M., 2021. High performance polyester reverse osmosis desalination membrane with chlorine resistance. *Nature Sustainability*.

Yuan, F., Wang, Z., Yu, X., Wei, Z., Li, S., Wang, J., & Wang, S., 2012. Visualization of the formation of interfacially polymerized film by an optical contact angle measuring device. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(21), pp.11496–11506.

Zhai, Z., Zhao, N., Dong, W., Li, P., Sun, H. and Niu, Q.J., 2019. In Situ Assembly of a Zeolite Imidazolate Framework Hybrid Thin-Film Nanocomposite Membrane with Enhanced Desalination Performance Induced by Noria-Polyethyleneimine Codeposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*.

Zhang, Z., Qin, Y., Kang, G., Yu, H., Jin, Y. and Cao, Y., 2020. Tailoring the internal void structure of polyamide films to achieve highly permeable reverse osmosis membranes for water desalination. *Journal of Membrane Science*, 595, p.117518.

Zhao, H., Qiu, S., Wu, L., Zhang, L., Chen, H., & Gao, C., 2014. Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Membrane Science*, 450, pp.249–256.

Zhao, S., Liao, Z., Fane, A., Li, J., Tang, C., Zheng, C., ... & Kong, L., 2021. Engineering antifouling reverse osmosis membranes: A review. *Desalination*, 499, p.114857.

Zhao, D.L., Yeung, W.S., Zhao, Q. and Chung, T.S., 2020. Thin-film nanocomposite membranes incorporated with UiO-66-NH₂ nanoparticles for brackish water and seawater desalination. *Journal of Membrane Science*, 604, p.118039.

Zhao, D.L., Zhao, Q. and Chung, T.-S., 2021. Fabrication of defect-free thin-film nanocomposite (TFN) membranes for reverse osmosis desalination. *Desalination*, 516, p.115230.

Zhao, R., Porada, S., Biesheuvel, P.M. and van der Wal, A., 2013. Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis. *Desalination*, [online] 330, pp.35–41. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916413003822>>.

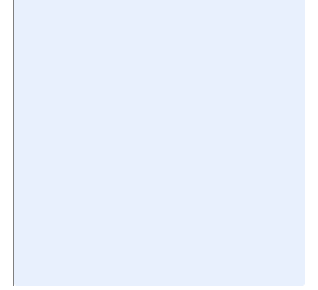
Zhou, B., Li, C. Y., Qi, N., Jiang, M., Wang, B., & Chen, Z.Q., 2018. Pore structure of mesoporous silica (KIT-6) synthesized at different temperatures using positron as a nondestructive probe. *Applied Surface Science*, 450, pp.31–37.

Zhou, D., Zhu, L., Fu, Y., Zhu, M. and Xue, L., 2015. Development of lower cost seawater desalination processes using nanofiltration technologies — A review. *Desalination*, [online] 376, pp.109–116. Available at: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916415300564>>.

]

7. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	☐ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	
Fakülte	
Bölümü	
Mezuniyet Yılı	

Yüksek Lisans	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı Adı
Programı	

Makale ve Bildiriler	

I