

**T.C.**  
**ERCIYES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İNCE FİLM KOMPOZİT MEMBRANLAR İLE ENERJİ**  
**ÜRETİMİ VE MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİ**

**Hazırlayan**  
**Furkan Buhari YERLİ**

**Danışman**  
**Doç. Dr. Nuray ATEŞ**  
**II. Danışman**  
**Doç. Dr. Niğmet UZAL**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Şubat 2020**  
**KAYSERİ**



**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İNCE FİLM KOMPOZİT MEMBRANLAR İLE ENERJİ  
ÜRETİMİ VE MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİ**

**Hazırlayan  
Furkan Buhari YERLİ**

**Danışman  
Doç. Dr. Nuray ATEŞ**

**II. Danışman  
Doç. Dr. Niğmet UZAL**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma; 115Y617 ve 115Y013 kodlu TÜBİTAK Projeleri,  
FYL-2018-8493 kodlu Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma  
Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.**

**Şubat 2020  
KAYSERİ**



## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Furkan Buhari YERLİ



**“İnce Film Kompozit Membranlar ile Enerji Üretimi ve Mikrokirletici Giderimi”**  
adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma  
Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

**Hazırlayan**

Furkan Buhari YERLİ



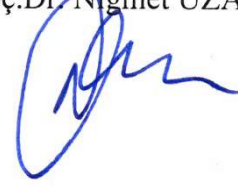
**Danışman**

Doç.Dr.Nuray ATEŞ



**II. Danışman**

Doç.Dr. Niğmet UZAL



**Çevre Mühendisliği ABD Başkanı**

Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

Doç.Dr. Nuray ATEŞ ve Doç.Dr. Niğmet UZAL danışmanlığında Furkan Buhari YERLİ tarafından hazırlanan “İnce Film Kompozit Membranlar İle Enerji Üretimi ve Mikrokirletici Giderimi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

14.02.2020

**JÜRİ:**

Danışman : Doç.Dr. Nuray ATEŞ  
 Üye : Doç.Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK  
 Üye : Prof.Dr. Murat GÖKÇEK

*Nuray Ateş*  
*Filiz Dadaşer Çelik*  
*M. Gökçek*

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 18/02/2020 tarih ve 2020/15-14 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

*Mehmet Akkurt*  
  
 18/02/2020

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Bana çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, tez süresi boyunca değerli zamanlarını, bilgi birikimlerini benimle paylaşan, manevi olarak zayıf düştüğüm zaman diliminde daima destek olarak yanımda hissettiğim kıymetli danışman hocalarım Doç.Dr. Nuray ATEŞ ve Doç.Dr. Niğmet UZAL'a öncelikli olarak teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Bu süre zarfında tez çalışmalarını esnasında gerekli tüm imkânları seferber eden Abdullah Gül Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Burak UZAL'a, değerli bilgilerini bizlerle paylaşan Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi Öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Murat GÖKÇEK'e ve bölümde emeği geçen tüm hocalarıma teşekkür etmeyi borç bilirim.

Bu tezin sunulmasında görev alan değerli jüri üyesi Erciyes Üni. Çevre Mühendisliği Öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK'e değerli incelemeleri ve yorumlarından dolayı minnettar olduğumu dile getirmek isterim.

Tez çalışmalarında zorlandığım noktalarda bana destek olan Mert LAPLAPOĞLU'na, çalışma arkadaşlarım olan Seda SAKİ, Berk ERTEM'e teknik tüm desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesine katkı sağlayan 115Y617 ve 115Y013 kodlu TÜBİTAK Projelerine, FYL-2018-8493 kodlu Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Furkan Buhari YERLİ  
Şubat 2020, KAYSERİ



# İNCE FİLM KOMPOZİT MEMBRANLAR İLE ENERJİ ÜRETİMİ VE MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİ

**Furkan Buhari YERLİ**

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2020**  
**Danışman: Doç. Dr. Nuray ATEŞ**  
**II. Danışman: Doç. Dr. Niğmet UZAL**

## ÖZET

Bu tezin temel amacı, ince film kompozit membranların PRO prosesi ile enerji üretim potansiyelini ve membranların mikrokirletici giderim performanslarını değerlendirmektir. Bunun yanında, seçilen ticari membranların hidrofilitiklik, membran dayanımı, su geçirgenliği, ters tuz akısı, basınç dayanıklılığı gibi özelliklerinin iyileştirilmesi ve performanslarının artırılması için L-DOPA ve nanomalzemeler ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. BW30 ve SW30 membranlarının yüzeyleri L-DOPA, L-DOPA+SiO<sub>2</sub> ve L-DOPA+TiO<sub>2</sub> nanomalzemeleri ile modifiye edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, membranların modifikasyonunun osmotik basınçtan enerji üretimini arttırdığı tespit edilmiştir. Modifikasyon çalışmaları, membran enerji üretim potansiyeli BW30 membran için 10 bar basınçta 0,18 W/m<sup>2</sup>'den 1,34 W/m<sup>2</sup> ve SW30 membran için 5 bar basınçta 0,07 W/m<sup>2</sup>'den 0,34 W/m<sup>2</sup> değerine arttığını ortaya koymuştur. Mikrokirletici giderimi çalışmalarında Yeşilirmak havzasında kirlilik oluşturan Irgarol 1051 ve Dikofol pestisitlerinin (1000 µg/L) BW30, SW30 ve GE-AD membranlarla 2 farklı basınçta (10 ve 20 bar) giderim performansları test edilmiştir. TFC membran filtrasyon ile Irgarol 1051 giderimi çalışmalarında en iyi artım 10 barda BW30 membran ile %98,8 giderim verimi olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde, Dikofol için GE-AD membran ile 20 barda %99,1 giderim verimi gözlenmiştir. Sonuç olarak, TFC membranlar PRO prosesi ile enerji üretiminde ve mikrokirletici gideriminde yüksek performansa ile umut vaat etmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** İnce film kompozit membran, basınç geciktirmeli ozmoz, mavi enerji, mikrokirletici giderimi, Irgarol 1051, Dikofol.

# ENERGY PRODUCTION AND MICROPOLLUTANT REMOVAL WITH THIN FILM COMPOSITE MEMBRANES

**Furkan Buhari YERLI**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Master Thesis, February 2020**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nuray ATES  
Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Nigmet UZAL**

## ABSTRACT

The main purpose of this thesis is to evaluate the different energy production potential of the thin film composite membranes by PRO process and the micropollutants removal performance of the membranes. In addition, surface modification was carried out with L-DOPA and nanomaterials to improve the properties of the selected commercial membranes such as hydrophilicity, membrane strength, water permeability, reverse salt flux, and pressure resistance. The surfaces of the BW30 and SW30 membranes have been modified with L-DOPA, L-DOPA + SiO<sub>2</sub> and L-DOPA + TiO<sub>2</sub> nanomaterials. According to the results, it has been determined that the modification of the membranes increases the energy production from osmotic pressure. The result of the modification studies revealed that membrane energy production potential increased from 0.18 W/m<sup>2</sup> to 1.34 W/m<sup>2</sup> at 10 bar pressure for BW30 membrane and an increase from 0.07 W/m<sup>2</sup> to 0.34 W/m<sup>2</sup> at 5 bar pressure for SW30 membrane. Removal performances of Irgarol 1051 and Dikofol pesticides (1000 µg/L) which are polluting in Yeşilirmak basin with BW30, SW30 and GE-AD membranes at 2 different pressures (10 and 20 bar) were tested in micropollutant removal studies. In Irgarol 1051 removal studies with TFC membrane filtration, the highest removal was obtained as 98.8% efficiency with BW30 membrane at 10 bar. Similarly, 99.1% removal efficiency was observed at 20 bar with GE-AD membrane for Dikofol. As a result, TFC membranes are promising with high performance in energy production and microcontaminant removal with PRO process.

**Keywords:** Thin film composite membrane, pressure retarded osmosis, blue energy, micropollutant removal, Irgarol 1051, Dikofol.

## İÇİNDEKİLER TABLOSU

### İNCE FİLM KOMPOZİT MEMBRANLAR İLE ENERJİ ÜRETİMİ VE MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	v
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	vi
TEŞEKKÜR .....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT .....	x
İÇİNDEKİLER TABLOSU .....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvi
GİRİŞ .....	20

## 1. BÖLÜM GENEL BİLGİLER

1.1. Membran Uygulamaları.....	23
1.1.1. Basınç Geciktirmeli Osmoz .....	23
1.1.2. PRO Prosesi ile Enerji Üretimi.....	24
1.1.3. PRO Prosesinde Enerji Üretim Performansını Etkileyen Faktörler .....	27
1.1.3.1. Membranlar.....	27
1.1.3.2. Basınç .....	30
1.1.3.3. Ters Tuz Akısı Ve Konsantrasyon Polarizasyon.....	30
1.1.4. Membran Filtrasyon Sistemi ile Mikrokirletici Giderimi.....	33

## 2.BÖLÜM MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Basınç Geciktirmeli Ozmos .....	36
2.1.1. Kullanılan Materyal.....	36
2.1.1.1. Su Kaynakları.....	36

2.1.1.2. Membranlar ve Kimyasallar .....	36
2.1.1.3. Nanomalzemeler .....	36
2.1.1.4. Membran Filtrasyon Sistemi.....	36
2.1.2. Deneysel Prosedür .....	38
2.1.2.1. Membranların L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonu.....	38
2.1.2.2. Membranların L-DOPA ve Nanomalzeme ile Birlikte Yüzey Modifikasyonu .....	38
2.1.2.3. Membran Temel Özelliklerinin Belirlenmesi, Ters Ozmos (RO) Deneyleri .....	39
2.1.2.4. PRO Deneyleri.....	41
2.1.3. Analitik Yöntemler .....	44
2.1.3.1. Elektron Taramalı Mikroskop (SEM) .....	44
2.1.3.2. Yüzey Temas Açısı .....	44
2.1.3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR-ATR) .....	45
2.2. Mikrokirletici Giderimi .....	45
2.2.1. Kullanılan Materyal.....	45
2.2.1.1. Su Kaynakları.....	45
2.2.1.2. Mikrokirleticiler .....	45
2.2.1.3. Asetonitril (CH <sub>3</sub> CN).....	47
2.2.2. Deneysel Prosedür .....	47

### 3. BÖLÜM BULGULAR

3.1. Basınç Geciktirmeli Ozmos (PRO).....	51
3.1.1. L-DOPA Modifikasyonu İnce Film Kompozit Membranlar ile Enerji Üretimi Üzerinde Etkisi.....	51
3.1.1.1. SEM .....	51
3.1.1.2. FTIR .....	51
3.1.1.3. Temas Açısı .....	52
3.1.1.4. RO Deneyler .....	52
3.1.2. Nanomalzeme+L-DOPA Modifikasyonu İnce Film Kompozit Membranlar İle Enerji Üretimi Üzerinde Etkisi .....	55

3.1.2.1. L-DOPA+SiO <sub>2</sub> Yüzey Modifikasyonu.....	55
3.1.2.2. L-DOPA+ TiO <sub>2</sub> Yüzey Modifikasyonu .....	62
3.1.3. PRO Sisteminde Enerji Üretimi .....	69
3.1.3.1. Çekme Çözelti Konsantrasyonunun Enerji Üretim Performansına Etkisi.....	70
3.1.3.2. PRO sistemi Enerji Üretim Performansına Basıncın Etkisi .....	71
3.1.3.3. PRO Sistemi Enerji Üretim Performansına Sıcaklığın Etkisi .....	73
3.2. İnce Film Kompozit Membranlar İle Mikrokirletici Giderimi .....	75
3.2.1. RO membranlarda Akı gelişimi.....	75
3.2.1.1. Irgarol 1051 .....	75
3.2.1.2. Dikofol .....	82
3.2.2. Membran Filtrasyon ile Mikrokirletici Giderimi .....	89
3.2.2.1. Irgarol 1051 .....	89
3.2.2.2. Dikofol.....	90

## 4.BÖLÜM

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

KAYNAKLAR .....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	103

## TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1. PRO deneyleri için kullanılacak ticari ince film kompozit membranların özellikleri .....	36
Tablo 2. Membranların yüzey modifikasyonunda kullanılacak nanomalzemelerin özellikleri .....	36
Tablo 3. RO deney koşulları ve değişkenler .....	41
Tablo 4. PRO deney koşulları ve değişkenler .....	43
Tablo 5. Irgarol 1051 Çevresel Kalite Standartları .....	46
Tablo 6. Dikofol için Çevresel Kalite Standartları .....	46
Tablo 7. HPLC cihaz işletme parametreleri .....	48
Tablo 8. Modifiye membranların temas açısı değerleri .....	52
Tablo 9. Saf ve L-DOPA modifiye membranların özellikleri .....	54
Tablo 10. L-DOPA ile birlikte SiO <sub>2</sub> nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30 ve SW30 membranların farklı basınçlarda RO performansları .....	61
Tablo 11. L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO <sub>2</sub> nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30 membranın özellikleri .....	62
Tablo 12. L-DOPA ile birlikte TiO <sub>2</sub> nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30 ve SW30 membranların farklı basınçlarda RO performansları (L/m <sup>2</sup> .sa) .....	68
Tablo 13. L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda TiO <sub>2</sub> nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30 membranın özellikleri .....	69
Tablo 14. BW30 ve SW30 membranların farklı konsantrasyonlarda TiO <sub>2</sub> modifikasyonu sonucunda tuz giderim değerleri .....	70
Tablo 15. Saf ve L-DOPA modifiye edilmiş BW30 ve SW30 membranların farklı çekme çözelti konsantrasyonlarında su akışı ve güç değerleri (4bar, 25±5°C) .....	71
Tablo 16. Saf ve L-DOPA modifiye edilmiş BW30 ve SW30 membranların 2M çekme çözeltisinde ve farklı basınç değerlerinde su akışı ve güç değerleri (25±5°C) .....	75
Tablo 17. Safsu + Irgarol 1051 10 ve 20 bar akışı değerleri (J <sub>w</sub> :safsu akışı, J <sub>ww</sub> :atıksu akışı, J <sub>cw</sub> :atıksu sonrası safsu akışı) .....	78
Tablo 18. Atıksu+Irgarol 1051 10-20 bar akışı değerleri (J <sub>w</sub> :safsu akışı, J <sub>ww</sub> :atıksu akışı, J <sub>cw</sub> :atıksu sonrası safsu akışı) .....	81
Tablo 19. Saf su + Dikofol 10-20 bar akışı değerleri .....	85
Tablo 20. Atıksu + Dikofol 10-20 bar akışı değerleri .....	88

Tablo 21. BW30, SW30 ve GE-AD membranları ile Irgarol 1051'in zamana bağlı olarak giderimi.....	90
Tablo 22. BW30, SW30 ve GE-AD membranları ile Dikofol'un zamana bağlı olarak giderimi.....	91



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Basınç geciktirmeli ozmoz sistemi .....	24
Şekil 2. L-DOPA'nın membran yüzeyinde oksidatif polimerizasyonu ve hidrate polimerik membran yüzeyinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 3. İnce film nanokompozit membranlar.....	29
Şekil 4. Laboratuvar. Ölçekli çapraz akış membran filtrasyon ünitesi .....	37
Şekil 5. Membran filtrasyon sistemi hücre görünümü.....	37
Şekil 6. Laboratuvar ölçekli PRO ünitesi.....	42
Şekil 7.SHIMADZU i-series plus HPLC cihazı .....	48
Şekil 8. HPLC cihazında Dikofol (a) ve Irgarol 1051 (b) analizinde elde edilen örnek kromatogramlar.....	49
Şekil 10. Saf ve L-DOPA modifikasyonu yapılmış BW30, SW30 membranların SEM görüntüleri.....	51
Şekil 10. Saf ve L-DOPA modifikasyonu tamamlanmış BW30, SW30 membranların FTIR grafiği.....	52
Şekil 11. BW30, SW30 saf ve modifiye membranların saf su akıları (T= 25±5°C, ΔP= 15 bar).....	53
Şekil 12. BW30, SW30 saf ve modifiye membranların tuz giderimleri (T= 25±5°C, ΔP= 15 bar).....	54
Şekil 13. BW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO <sub>2</sub> ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 SiO <sub>2</sub> , b) %0,5 SiO <sub>2</sub> , c) %1 SiO <sub>2</sub> .....	56
Şekil 14. SW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO <sub>2</sub> ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 SiO <sub>2</sub> , b) %0,5 SiO <sub>2</sub> , c) %1 SiO <sub>2</sub> .....	57
Şekil 15. BW30 membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO <sub>2</sub> ile modifikasyonu sonucu elde edilen FTIR verileri.....	58
Şekil 16. SW30 membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO <sub>2</sub> nanomalzeme ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri .....	59
Şekil 17. BW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO <sub>2</sub> nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen temas açısı değerleri .....	60



Şekil 18. BW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda TiO <sub>2</sub> ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 TiO <sub>2</sub> , b) %0,5 TiO <sub>2</sub> , c) %1 TiO <sub>2</sub> .....	63
Şekil 19. SW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda TiO <sub>2</sub> ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 TiO <sub>2</sub> , b) %0,5 TiO <sub>2</sub> , c) %1 TiO <sub>2</sub> .....	64
Şekil 20. BW30 membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda TiO <sub>2</sub> nanomalzeme ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri .....	65
Şekil 21. SW30 membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda TiO <sub>2</sub> nanomalzeme ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri .....	66
Şekil 22. BW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO <sub>2</sub> nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen temas açısı değerleri .....	67
Şekil 23. BW30 membranının farklı basınç ve konsantrasyonlarda güç değerleri .....	72
Şekil 24. SW30 membranının farklı basınçlar ve konsantrasyonlarda güç değerleri .....	73
Şekil 25. L-DOPA+ %1 TiO <sub>2</sub> modifiye BW30 membranının farklı sıcaklıklarda güç değerleri .....	74
Şekil 26. BW30 Saf su+ Irgarol 1051 10-20 bar zamana karşı akı değerleri (J <sub>w</sub> :safsu akısı, J <sub>ww</sub> :atıksu akısı, J <sub>cw</sub> :atıksu sonrası safsu akısı) .....	76
Şekil 27. SW30 Saf su+ Irgarol 1051 10-20 Bar akı değerleri (J <sub>w</sub> :safsu akısı, J <sub>ww</sub> :atıksu akısı, J <sub>cw</sub> :atıksu sonrası safsu akısı) .....	77
Şekil 28. GE-AD Saf su+ Irgarol 1051 10-20 bar akı değerleri (J <sub>w</sub> :safsu akısı, J <sub>ww</sub> :atıksu akısı, J <sub>cw</sub> :atıksu sonrası safsu akısı) .....	78
Şekil 29. BW30 Atıksu+ Irgarol 1051 10-20 bar akı değerleri (J <sub>w</sub> :safsu akısı, J <sub>ww</sub> :atıksu akısı, J <sub>cw</sub> :atıksu sonrası safsu akısı) .....	79
Şekil 30. SW30 Atıksu+ Irgarol 1051 10-20 bar akı değerleri (J <sub>w</sub> :safsu akısı, J <sub>ww</sub> :atıksu akısı, J <sub>cw</sub> :atıksu sonrası safsu akısı) .....	80
Şekil 31. GE-AD Atıksu+ Irgarol 1051 10-20 bar akı değerleri (J <sub>w</sub> :safsu akısı, J <sub>ww</sub> :atıksu akısı, J <sub>cw</sub> :atıksu sonrası safsu akısı) .....	81
Şekil 32. BW30 Saf su + Dikofol 10-20 bar akı değerleri (J <sub>w</sub> :safsu akısı, J <sub>ww</sub> :atıksu akısı, J <sub>cw</sub> :atıksu sonrası safsu akısı) .....	83

Şekil 33.SW30 Saf su + Dikofol 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı, $J_{ww}$ :atıksu akısı, $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı) .....	84
Şekil 34.GE-AD Saf su + Dikofol 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı, $J_{ww}$ :atıksu akısı, $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı) .....	85
Şekil 35.BW30 Atıksu + Dikofol 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı, $J_{ww}$ :atıksu akısı, $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı) .....	86
Şekil 36.SW30 Atıksu + Dikofol 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı, $J_{ww}$ :atıksu akısı, $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı) .....	87
Şekil 37.GE-AD Atıksu + Dikofol 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı, $J_{ww}$ :atıksu akısı, $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı) .....	88

## GİRİŞ

Dünya üzerinde içilebilir su kaynaklarının giderek azalması, su kaynaklarının kalitesinin bozulması ve suya olan talebin artışı ile birlikte membran teknolojilerine olan ilgi artmaktadır. Membran sistemleri yüksek giderim verimi, uzun kullanım ömrü, yüksek dayanım ve çevre dostu olması gibi avantajları nedeniyle pek çok sektörde güvenle yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda günümüz en önemli sorunlarından biri olan enerjinin fosil yakıtlardan eldesine alternatif olarak enerji üretiminde membran kullanımı konusunda araştırmalar son yıllarda giderek artmaktadır. “Tuzluluk gradyanı esaslı ozmotik enerji” veya “mavi enerji” olarak da bilinen enerji kaynağı, artan enerji ihtiyacını karşılamada farklı bir yenilenebilir kaynak olarak ortaya çıkmıştır (Chung vd., 2012). CO<sub>2</sub> emisyonu olmadan yenilenebilir temiz enerji eldesi için farklı tuz konsantrasyonunda iki farklı akımın karıştırılması esasına dayanan bu prosesin önemli bir enerji potansiyeli olduğu bilinmektedir. Tuzluluk gradyanı esaslı ozmotik enerjinin, dünyada tatlı suyun deniz suyu ile birleştiği her yerde varlığı söz konusu olmakla birlikte yüksek verimlilik ve güç yoğunluğu gibi avantajları nedeniyle en çok araştırılan yenilenebilir enerji teknolojileri arasındadır. Bu tür nehir ağzı coğrafik oluşumlardan elde edilecek global enerjinin yaklaşık miktarının 2,6 TW olduğu tahmin edilmektedir (Cheng ve Chung, 2017). Bu değer dünya enerji gereksiniminin % 20’sini temsil etmesinden dolayı küresel anlamda oldukça önemli bir potansiyel oluşturmakta, bundan dolayı da oldukça dikkat çekmektedir (Choe vd., 2019).

Tuzluk gradyanı ile enerji üretimi için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiş olup bunlar arasında en umut verici olanları ters elektrodializ ve basınç geciktirmeli ozmoz yöntemleridir (Logan ve Elimelech, 2012). Basınç geciktirmeli ozmos (PRO) basit, uygulaması kolay, tatlı ve tuzlu suyun karşılaştığı her noktada potansiyele sahip olmasından dolayı öne çıkmaktadır. PRO, en basit şekli ile tatlı suyun (nehir) yarı geçirgen bir membran kullanılarak tuzlu suyun (deniz) bulunduğu tarafa geçişinden

doğan hacimsel artışın türbine veya basınç dönüştürücülere giderek hidrolik enerjiye çevrilmesi olarak tanımlanmaktadır (Benjamin vd., 2020). Ancak, membranlarda gözlenen konsantrasyon polarizasyon ve tıkanma problemleri nedeniyle daha verimli ve ekonomik yeni nesil membranların üretimi ve geliştirilmesine olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Hali hazırda PRO prosesinde ticari olarak kullanılabilen ileri ozmos membranları, selüloz triasetat (CTA) ve ince film kompozit membranlar (TFC) olarak sıralanmaktadır. TFC membranların ortalama su akısının ve enerji verimliliğinin CTA membranlardan yüksek olduğu ve TFC membranların PRO sistemlerinde daha çok tercih edildiği bilinmektedir. Dünyada PRO proseslerinde kullanılacak özelliklere sahip alternatif yeni membranların geliştirilmesi, bu membranları enerji potansiyellerinin ve maliyetinin belirlenmesi gibi teorik ve deneysel çalışmalar ivme kazanarak artmaktadır (Long vd., 2018). Ayrıca, ülkemizde henüz bu yenilenebilir enerji kaynağının mevcut nehir ve denizlerimizdeki potansiyellerinin değerlendirilmesine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır.

PRO teknolojisi besleme çözültisi olarak nehirler, denizler ve okyanuslar gibi doğal kaynakların yansira endüstriyel atık sularında kullanılabilirdiği yüksek enerji üretim potansiyeline sahiptir. Doğal su antropojenik atık kaynaklarının kullanılabilirliği sayesinde PRO diğer yenilenebilir enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında dönemsel kesintilerden zarar görmemektedir (McGinnis vd.,2007). Bu kadar yüksek potansiyele sahip olmasına rağmen uygun membran eksikliği PRO prosesinin gelişimini sınırlandırmaktadır (Yip vd., 2011). PRO prosesinde anahtar element proseste kullanılan membranlardır ve membran performansı direk olarak sistem performansını etkilemektedir. PRO prosesi için yüksek pH ve klor toleransı, fiziksel, kimyasal ve termal dayanım gibi yapısal özelliklerin yanı sıra yüksek seçicilik ve su akısı özelliğine sahip membranlar tercih edilmektedir. RO membranların sergilediği düşük akı değerleri ve tıkanma direnci sebebiyle daha verimli ve ekonomik yeni nesil membranların üretimi ve geliştirilmesine olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Ülkemizde henüz bu yenilenebilir enerji kaynağının mevcut nehir ve denizlerimizdeki potansiyellerinin değerlendirilmesine yönelik bir çalışma bulunmamakta olup, literatürde modifiye RO membranların PRO prosesinde kullanılmasına yönelik çalışma sayısı kısıtlıdır.

Hem organik hem de inorganik mikrokirleticilerin sucul ortamlarla birlikte çevreye, dolayısıyla canlı dokuda depo ve birikime yol açması, uzun zamandır halk sağlığı ve çevre ile ilgili önem arz eden konular olarak kabul edilmiştir. Pestisitler, öncelikle yüzeysel akış ile tarım alanlarından yüzey ve yeraltı sularına taşınır. Taşınım esnasında pestisitler form değiştirerek mevcut etkileri değişebilmektedir (Madsen ve Soogard, 2014). Yeryüzünde meydana gelen suyun fiziksel yer değiştirme hareketi, mikrokirleticilerin topraktaki kalıcılığını etkilemektedir. Yüzey suları ve yeraltı suyu dahil olmak üzere atıksu ve atıksu ile etkilenen su kütlelerinde çok çeşitli organik mikro kirleticiler tespit edilmiş ve tanımlanmıştır. Ülkemiz şartları göz önünde bulundurulduğunda tarımda ilaç ve gübre kullanımında aşırıcılığa gidilmesi yeraltı su kaynaklarının hangi noktaya doğru gittiğini gözler önüne sermektedir (Tiryaki vd. 2010). Bozulmaya karşı yeterince dayanıklı ve suda taşınması için yeterince çözünür olan mikrokirleticiler, su kütlelerine önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Buna bağlı olarak, atıksularda ve sucul ortamlarda mikrokirleticilerin varlığı giderek artmaktadır. Bunun başlıca sebeplerinden bir tanesi atıksu arıtma tesislerinde belirli parametreler dışında mikrokirletici tespiti ve giderimi amacı ile tedbirler alınmamakta ve çıkış suları doğrudan yüzey sularına deşarj edilmektedir. Dünya genelinde yüzey sularının mikrokirletici içeriği yönünden iki farklı ölçekte irdelenecek olursa nehirlerin mikrokirletici içeriği göllere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir (Konstatinou vd. 2006). Bu durum deşarj sonrası mikrokirletici miktarlarının artışı açıklamaktadır. Ülkemizde de Yeşilirmak havzası su kirliliğine yol açan noktasal ve yayılı kaynakların kontrolünü hedeflemiş, Yeşilirmak havzası su kalitesinin izlenmesini gerçekleştiren TÜBİTAK tarafından desteklenen 115Y013 proje yürütülmüş ve projeye göre Yeşilirmak havzasında, Çevre Kalite Standartları (ÇKS)'nin belirlemiş olduğu limitleri aşan birçok mikrokirleticinin ihtivası yüzey sularında konsantrasyonlarda artış olduğunu desteklemektedir. İçme ve atıksularında bulunan mikrokirleticilerin varlığına ilişkin endişeler artmaya devam ettikçe, ters ozmoz (RO) ve nanofiltrasyon (NF) gibi membran işlemlerinin kullanımı su arıtma tesislerinde giderek yaygınlaşmaktadır. Membran filtrasyon (RO gibi) sistemleri günümüzde atıksu arıtımı, özellikle mikrokirletici giderimi yönünden oldukça başarılı sistemler olarak kullanılmaktadır (Heo vd. 2020). RO membranların mikrokirletici giderim verimleri NF membranlarla kıyaslandığında çok daha iyi olduğu raporlanmıştır. RO membranlar yaklaşık %99 giderime sahiptir (Fini vd. 2019). Mikrokirleticilerin

molekül büyüklüğü göz önüne alındığında en iyi giderim performansı RO membranlarda gerçekleşmektedir.

Bu tezin amacı ticari olarak kullanımı yaygın olan TFC membranların özelliklerinin iyileştirilmesi ile osmotik basınç esaslı enerji üretim prosesi ile enerji üretim performansının artırılması ve mikrokirletici giderim verimlerinin değerlendirilmesidir. Tez kapsamı iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada modifiye edilmiş ticari TFC membranların ile enerji üretim potansiyeli değerlendirilmiş; ikinci aşamada ise TFC membranların mikrokirletici giderim performansı belirlenmiştir.

Ham ve modifiye ticari TFC membranların enerji üretim performansı PRO sistemi kullanılarak test edilmiştir. İki farklı (BW30, SW30) ticari TFC-RO membranların yüzey modifikasyonu L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte farklı nanomalzemeler ( $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ) ile gerçekleştirilmiştir. Lab-ölçekli PRO sisteminde enerji üretim performansının belirlenmesinde farklı basınçlarda akı değişimleri gözlenmiştir. PRO deneylerinde, üç farklı çekme çözeltisine (1M, 2M, 3M NaCl) karşı saf su besleme çözeltisi olarak kullanılmış ve L-DOPA ile modifiye edilmiş SW30 ve BW30 membranlar üç farklı basınç değerinde (2, 4 ve 6 bar) işletilmiştir. Ham ticari TFC yapıdaki RO membranlarına uygulanan modifikasyonun aktif yüzeylerinde meydana gelen yapısal değişikliklerin belirlenmesinde SEM, FTIR, temas açısı, ve AFM analizleri gerçekleştirilmiştir (Tang vd. 2007).

Membran prosesi ile mikrokirletici gideriminde, Yeşilırmak havzasında yüksek konsantrasyonlarda tespit edilen iki farklı mikrokirletici (Irgarol 1051 ve Dikofol), üç farklı TFC ticari RO membran (BW30, SW30, GE-AD), 10 ve 20 bar basınçta test edilmiştir. Mikrokirletici gideriminde atıksu içerisinde arka plan kirleticilerin etkisini belirlemek için deneysel çalışmalar pestisit içeren safsu ve atıksuda çapraz akışlı sistem ile gerçekleştirilmiştir.

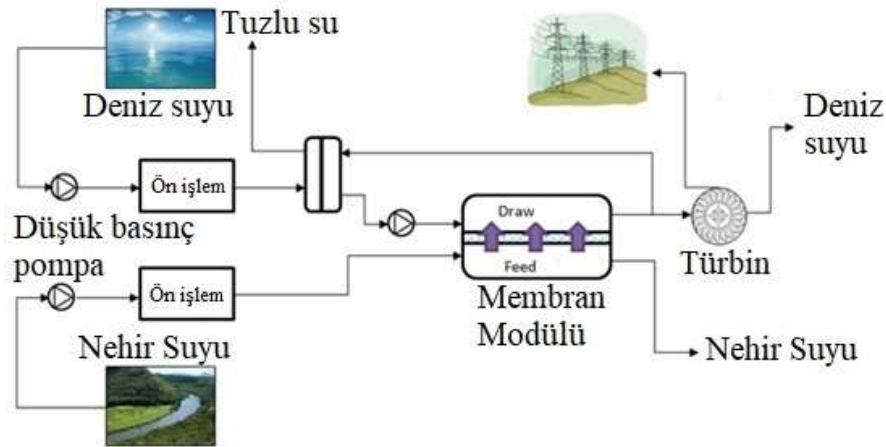
## 1. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

#### 1.1. Membran Uygulamaları

##### 1.1.1. Basınç Geciktirmeli Osmoz

1970'lerden beri bilinen basınç geciktirmeli osmoz teknolojisinde, seçici geçirgen bir zarın tatlı su ile tuzlu suyun karşılaştığı noktalarda osmotik gücün eldesi için girişimlerde bulunularak tuzluluk gradyan kaynağının kimyasal potansiyelini, bir hidrostatik potansiyele ve sonucunda bir hidro-türbin sistemine geçirilerek alternatif enerji kaynağına dönüştürülmesi esastır (Lee vd., 2017; Altaee vd., 2019). PRO prosesinde su doğal olarak düşük basınçta ve daha düşük tuz konsantrasyonlu taraftan (nehir suyu) basınçlandırılmış yüksek tuz konsantrasyonlu (deniz suyu) tarafa seçici geçirgen bir membran üzerinden geçmekte ve bu durum osmotik basınç farkının hidrostatik basınç farkından daha büyük olduğu sürece devam etmektedir (Sakai vd., 2016; Cheng vd., 2018). Sistemin basınçlanması yanında hacimsel artışta gözlenmektedir ve bu ilave artış türbine veya basınç dönüştürücülere giderek kimyasal potansiyel hidrolik enerjiye çevrilir ve bu sayede osmotik enerji kullanılabilir forma dönüştürülmektedir (Şekil 1) (Hickenbottom vd., 2016; Chung vd., 2015; Altaee vd., 2017).



Şekil 1. Basınç geciktirmeli ozmoz sistemi

### 1.1.2. PRO Prosesi ile Enerji Üretimi

Tuzluluk gradyanı ile enerji üretimi en iyi ozmotik basınç ile açıklanabilir. Ozmoz, farklı konsantrasyonlara sahip iki çözeltinin, içerisinde bazı maddelerin geçmesine izin veren bazılarına (çözünmüş moleküller ve iyonlar) vermeyen bir membranla ayrılması durumunda meydana gelir. Eğer bu iki çözeltinin biri tatlı su diğeri deniz suyu ise ve bu iki çözelti bir yarı geçirgen bir membrandan gecirilirse, az konsantrasyonlu çözelti (tatlı su) tarafından daha yoğun çözelti (deniz suyu) tarafında su geçişi olacaktır. Bu akış, membranın her iki tarafındaki konsantrasyonlar eşit oluncaya ya da yoğun çözelti tarafındaki osmotik basıncın geçişi durdurmaya yetecek basınca ulaşınca kadar devam edecektir. Akışının olmadığı durumda basınç, çözeltinin ozmotik basıncına eşit olacaktır. Belirli bir çözeltinin ozmotik basıncı, çözeltinin kendisinin uyguladığı bir basınç değil, osmotik akışı engellemek için dışarıdan çözeltilere uygulanan bir basınçtır. Osmotik basınç, daha yoğun çözeltilere uygulandığında yarı geçirgen membrandan daha az yoğun çözeltinin geçmesini engelleyecek bir basınçtır. Herhangi bir çözeltinin osmotik basıncı Denklem 1'de verilen van't Hoff denklemi kullanılarak hesaplanır (Helfer vd., 2014).

$$\pi = icRT \text{ (kPa)}$$

(1)



burada  $c$  molar konsantrasyon (mol/L),  $R$  evrensel gaz sabiti (8.311441 Nm/(mol K),  $T$  mutlak sıcaklık (K),  $i$  çözelti içerisinde ozmotik olarak aktif parçacıkların sayısını ifade eden van't Hoff faktörüdür. Bu faktör Denklem 2 ile hesaplanabilir (Helfer vd., 2014).

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (2)$$

burada  $\alpha$  reaksiyonun ayrışma derecesi,  $v$  ise reaksiyonun stokiometrik katsayısıdır. NaCl için  $\alpha=1$  ve  $v=2$  olup  $i=2$ 'dir. Deniz suyu için NaCl konsantrasyonu %3 ile %4 arasında değişmekte (yaklaşık olarak 30-40 g/L ya da 0.51-0.68 mol/L) olup 25 °C'de, ozmotik basınç 25 ve 33 bar arasında olmaktadır.

Membranda gerçekleşen akı, akışkanların ozmotik basıncı arasındaki farkın ( $\Delta\pi$ , bar), hidrolik basınç farkının ( $\Delta P$ , bar) ve membranın su geçirgenlik katsayısının ( $A$ , L/(m<sup>2</sup>.sa.bar)) fonksiyonu olarak hesaplanır (Linares vd., 2014).

$$J = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (3)$$

Burada  $J$  (L/(m<sup>2</sup>.sa)) su akısıdır.  $\Delta\pi = \pi_D - \pi_F$ , burada  $\pi_D$  daha yoğun çözeltinin ozmotik basıncı,  $\pi_F$  ise daha az yoğun suyun ozmotik basıncıdır.  $\Delta P = P_D - P_F$  olarak hesaplanan hidrolik basınç farkı ise  $P_D$ , daha yoğun çözeltinin hidrolik basıncı ile  $P_F$  daha az yoğun suyun hidrolik basıncı arasındaki fark olarak belirtilmektedir. Membran alanı başına, basınç geciktirmeli ozmoz sisteminden elde edilecek güç yoğunluğu Denklem 4 ile hesaplanır (Linares vd., 2014).

$$W = J\Delta P = A(\Delta\pi - \Delta P)\Delta P \quad (4)$$

Güç yoğunluğunu maksimum yapan  $\Delta P$  değeri ise Denklem 5'te verilmiştir.

$$\Delta P = \Delta\pi / 2 \quad (5)$$

$\Delta P$  değeri Denklem 6'da yerine konulursa, maksimum  $W$  değeri elde edilir.

$$W_{\max} = A \left( \frac{\Delta\pi}{4} \right)^2 \quad (6)$$

PRO sistemlerinde, yoğun akışkan olarak deniz suyu, daha az yoğun akışkan olarak nehir suyu seçilmesi durumunda, 1 m<sup>3</sup> deniz suyu başına üretilen net enerji yaklaşık 0.37 kWh civarında olmaktadır (Linares vd., 2014). Tuzluk gradyanı ile enerji üretimi için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiş olup bunlar arasında en umut verici olanları ters elektrodiyaliz ve basınç geciktirmeli ozmoz yöntemleridir (Logan ve Elimelech, 2012).

Basınç geciktirmeli ozmoz prosesi ile enerji üretimi konusunda dünyada uygulamaya geçmiş çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Ancak, bu yenilenebilir enerji kaynağı alternatifinin değerlendirilmesine yönelik çalışmalara ilginin son yıllarda arttığı değerlendirilmektedir. PRO sistemi ile tuzluluk gradyanı esaslı enerji üretimine yönelik büyük ölçekli yapılan çalışmalara bazı örnekler (Linares vd., 2014) aşağıda verilmiştir. Dünyadaki ilk basınç geciktirmeli ozmoz tesisini, 2009 yılında Norveç elektrik şirketi Statkraft tarafından devreye alınmıştır. Tesis, membranlardan 1W/m<sup>2</sup>'lik bir başlangıç membran enerji yoğunluğu elde ederek 10kW kapasite ile çalışmıştır. Bununla birlikte, ozmotik gücün ekonomik ve uygulanabilir sayılabilmesi için PRO membranların 5W/m<sup>2</sup> üretmesini ve hali hazırdaki ticari RO membranlar ile aynı aralıkta fiyatlandırılması gerekmektedir (<20 USD/m<sup>2</sup>). Çok sayıda ar-ge çalışması sonucu membranların 10W/m<sup>2</sup>'ye kadar ulaşabilmesine rağmen, günümüzde uygulamada kullanabilecek nitelikte yüksek performanslı bir PRO membranı mevcut olmaması Statkraft'ın enerji üretimini sürdürememesine neden olmuştur (ForwardOsmosisTech, 2014).

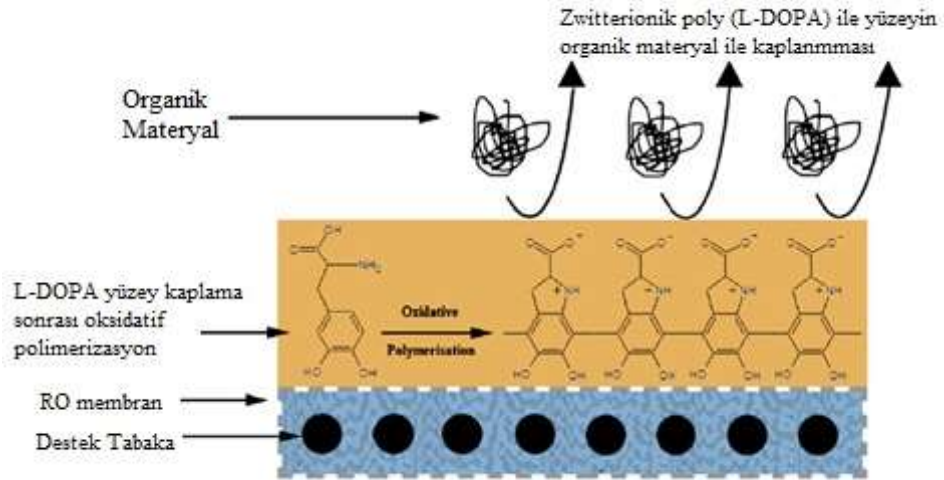
2009 yılında Norveçli enerji şirketi Statkraft'ın PRO teknolojisini ticarileştirmek için ciddi bir girişimde bulunmasına rağmen düşük güç eldesi ve ekonomik olmaması nedeniyle 2013 yılında proje rafa kaldırılmıştır (She vd., 2017; Bajraktari vd., 2017). Dünyada bu noktada enerji üretiminde daha yüksek akı değerlerine sahip, tıkanmaya dirençli yeni membranların geliştirilmesi, enerji potansiyellerinin ve maliyetinin belirlenmesi gibi teorik ve deneysel çalışmalar ivme kazanarak artarken (Long vd., 2018), ülkemizde ise henüz bu yenilenebilir enerji kaynağının değerlendirilmesine yönelik bir çalışma bilgisine ulaşamamıştır. Gelecekte, bu yenilenebilir kaynaklardan tuzluluk gradyanı esaslı enerjinin sağlayacağı katkının özellikle iklim değişikliği sorununa da çözüm oluşturacağından gelişimi hem dünya hem ülkemiz için çok büyük önem taşımaktadır.

### 1.1.3. PRO Prosesinde Enerji Üretim Performansını Etkileyen Faktörler

#### 1.1.3.1. Membranlar

Tüm membran sistemlerinde olduğu gibi PRO prosesinin de sistem performansını etkileyen en temel element membranlardır. PRO sisteminde kullanılan membranların verimliliği mavi enerji üretiminin maliyeti açısından çok önemlidir. PRO için uygun membran seçimi ve uygulamaları Loeb ve Mehta'nın 1980'lerde RO membranları PRO prosesinde test etmelerinden bu yana üzerinde çalışmalar sürmektedir (Son vd., 2016). Yapılan bu çalışmalar, ileri ozmoz membranların PRO sisteminin daha etkin bir şekilde kullanımına olanak sağladığını ve kullanılan bu membranların yapısının ve karakteristik özelliklerinin sistem performansını doğrudan etkilediğini göstermektedir (Madsen vd., 2017). PRO prosesi için yüksek pH ve klor toleransı, uzun dönem mekanik, kimyasal ve termal dayanım gibi yapısal özelliklerin yanı sıra yüksek tuz giderimi ve su akışı, düşük konsantrasyon polarizasyon etkisi gibi iletim özelliğine sahip alternatif ozmotik membran üretimi laboratuvar aşamasında ilerlemektedir. Başlangıçta, PRO prosesi için uygun membran bulunmasına dayalı çalışmalar gerçekleştirilirken, membranlarda gözlenen tıkanma problemi nedeniyle daha verimli ve ekonomik yeni nesil membranların üretimi ve geliştirilmesine dair araştırmacılar aktif çaba göstermektedir (Mora vd., 2018)

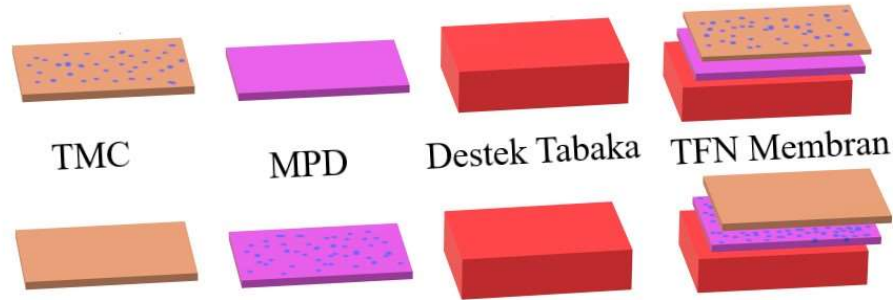
Son yıllarda dikkat çeken ve yüzey modifikasyonlarında kullanılan L-DOPA da (redox fonksiyonel aminoasit) sulu ortamlarda polimerize olabilen ve çok geniş yelpazede ürüne güçlü bağlanabilen bir kimyasaldır. Literatürde, RO membranların L-DOPA ile kaplanması sonucunda membranların hidrofilitésinin ve tıkanma direncinin artırıldığı rapor edilmektedir (Nguyen vd. 2013). Bunun yanı sıra, membranların da yüzeyi L-DOPA ile kaplanmış ve membran yüzeyinin çok ciddi şekilde hidrate olduğu ve bu hidrate tabakanın membran yüzeyinde toplanmayı engellediği ve tıkanmanın az olduğu belirtilmektedir. L-DOPA'nın membran yüzeyinde oksidatif polimerizasyonu ve hidrate polimerik membran yüzeyinin şematik gösterim Şekil 2'de verilmektedir (Azari and Zou 2012).



**Şekil 2.** L-DOPA'nın membran yüzeyinde oksidatif polimerizasyonu ve hidrate polimerik membran yüzeyinin şematik gösterimi (Zou vd. 2016)

Membranların tıkanma problemine karşı bulunan en etkili çözüm yöntemlerinden bir tanesi L-DOPA ile birlikte kullanılan nanomalzeme modifikasyonudur. PRO sisteminde gerçekleştirilen uygulamalarda nanokompozit membranların tıkanmadaki verimliliği henüz araştırılmamıştır ve özellikle bu tür membranlarla ilgili olarak organik tıkanmaya yönelik araştırmalara ihtiyaç olduğu açıktır. Rajaeian ve diğerleri (Rajaei vd. 2017) yaptıkları araştırmada poliamid tabakaya aminosilanlanmış titanyumdioksit nanoparçacıkları ekleyerek hazırladıkları ince film nanokompozit membranlarla permeabilite ve tuz seçiciliği konusunda tipik ince film kompozit membranlardan daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir.

Nanomalzeme ile yüzey modifikasyonunun en ilgi çekici noktalarından bir tanesi, membran akı değerinde artış görünürken membran tıkanma etkisini de minimize etmektedir. Nanopartikül kullanımı ile maliyet ve çevresel etkileri yönünden de irdelenmesi ayrıca önem arz etmektedir. Nanomalzeme ince film nanokompozit (TFN) membranların üretiminde iki şekilde kullanılabilirler (Şekil 3). İlki destek tabakasının üzerine aktif tabaka oluşturulurken polimerizasyonu gerçekleştirecek çözeltinin içine nanomalzemenin karıştırılıp membran yüzeyine uygulanmasıyla elde edilir. İkincisi ise aktif tabakası oluşturulmuş membranların yüzeyinin nanomalzemelerin modifikasyonu ile elde edilmektedir.



Şekil 3. İnce film nanokompozit membranlar

Li ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada membranlar için düşük yapısal parametrelere sahip olan polietersülfon (PES) ile  $\text{SiO}_2$  nanomalzeme kullanmış ve hidroflorik asitle (HF) aşındırma yönteminin uygulanması ile yüksek poroziteye sahip destek tabakası oluşmuş ve bu da tıkanmayı azaltıcı etki yapmıştır. Gözenekli yapı ters tuz akısını destek tabakasında tutarak aktif tabakada ozmotik basıncın artmasını sağlamaktadır. Buna ek olarak aşındırma işlemi aynı zamanda poliaktif tabakaya daha çok hidrofilitiklik kazandırarak membran performansını arttırmıştır. Yine benzer bir çalışmada Liang ve arkadaşları (2017) dikey gözenek yapısına ve yüksek poroziteye sahip destek tabakalı membranlar üretmişlerdir. Ürettikleri membranı 2 mol/L NaCl içeren çekme çözeltisine karşı saf suyu besleme çözeltisi olarak kullanmışlar ve  $93,6 \text{ L/m}^2 \cdot \text{sa}$  su akısı ile ticari membranlara göre daha yüksek performans elde etmişlerdir. Proses için poliamid seçici tabakası grafen oksit ve m-phenylenediamine (MPD) çözeltisi kullanarak ara yüzey polimerizasyonu ile kaplanmıştır. Grafen oksit katkılı ince film nanokompozit membranların su akısı ve tuz giderim verimi artışı yanı sıra tıkanma direnci de iyileşmiştir (Shen vd., 2016).

Bunlara ek olarak, Teow ve arkadaşları (2013) PVDF/ $\text{TiO}_2$  nanokompozit UF membranlarla PVDF membranlara göre oldukça iyi tıkanma direnci elde etmişlerdir. Su geçirgenliği ve tıkanmama özelliklerindeki iyileşmenin  $\text{TiO}_2$  eklemesi ile membran porozitesinin ve hidrofilitliğinin artmasına bağlı olduğu rapor edilmiştir. Karbon nanotüplerin çok fonksiyonlu nanokompozit malzemelerin ve membranların geliştirilmesinde son yıllarda oldukça ciddi uygulamaları vardır. Nanotüplerin

kullanımındaki en önemli avantajları çok düşük konsantrasyonlarda uygulamalarında bile çok iyi özellikler sergilemeleridir. Ancak homojen olarak dağılımları oldukça zor olduğundan uygulamalarında bu konu özellikle üzerinde durulması gereken bir başlıktır (Yun vd., 2011). İnce film kompozit membranların yapısında nanoparçacıkların kullanıldığı membran çalışmalarının tümünde membranların temas açısını düşürdüğü ve bu sayede yüzey hidrofiliğinin artırıldığı rapor edilmiştir.

### 1.1.3.2. Basınç

PRO prosesinde yaygın olarak kullanılan TFC membranların işletimi sırasında kullanılabilir çekme ve besleme çözeltileri konsantrasyonları, çekme çözeltisine uygulanan basınç değeri elde edilen gücü doğrudan etkilediği bilinmektedir.

Laboratuvar koşullarında basınç değerlerini kontrol altında tutmak mümkün olurken gerçek ölçekli PRO sistemlerinde prosesin farklı iklim koşullarında işletilmesi zorlaşmaktadır. Deniz ve nehir suyu konsantrasyonu gibi bölgesel koşullar birim alandan elde edilecek gücü etkilemektedir. Bu bağlamda, PRO prosesinde güç üretim potansiyelini etkileyebilecek koşullar altında çalışmaların yürütülmesi ve bu koşullarda elde edilecek su ve tuz akısının sistemin farklı konsantrasyonlardaki değerleri ile normalize edilmesi büyük önem taşımaktadır.

### 1.1.3.3. Ters Tuz Akısı Ve Konsantrasyon Polarizasyon

PRO prosesinin ticari olarak uygulanabilir olması için PRO prosesine uygun membran üretimi ve modifikasyonu oldukça önemlidir. Çekme ve besleme çözeltilerinin tuz konsantrasyon farkından dolayı yüksek tuz konsantrasyonuna sahip çekme tarafından besleme çözeltisine tuz geçişi olmaktadır ve bu ters tuz akısı olarak tanımlanır. Oluşan bu ters tuz difüzyonu, membran boyunca etkili ozmotik basınç farkını ( $\Delta\pi$ ) azaltmaktadır. Çünkü PRO'daki güç yoğunluğu, membranın çekme tarafından besleme çözeltisine geçen su akısı ile membran boyunca hidrolik basınç farkının ( $\Delta P$ ) çarpımına eşittir ( $W=J*\Delta P$ ) (Han vd., 2013). İdeal koşullar altında hidrolik basınç değeri arttıkça, su akısı  $\Delta P = \Delta\pi$  değerine ulaşana kadar azalır. Eşzamanlı olarak, güç yoğunluğu  $\Delta P = \Delta\pi/2$  olduğunda maksimuma ulaşır ve sonrasında akı tersine dönerek sıfıra ulaşır. Gerçek koşullar altında ters tuz difüzyonu ve konsantrasyon polarizasyon, membran boyunca sistemin ozmotik basıncından düşük bir ozmotik basınç farkına ( $\Delta\pi$ ) neden olur. Bu teoride ideal membran

sistemleriyle karşılaştırıldığında elde edilebilir akı ve güç yoğunluğu azalmaktadır (Achilli vd., 2009). Çekme çözeltisinin fizikokimyasal özelliklerinin yansıra ters tuz akışını membranlar doğrudan etkilemektedir. Hancock vd. (2009) ters tuz akışı üzerine etkili faktörleri araştırmış ve çekme çözeltisinde çözünmüş madde boyutunun, çözelti viskozitesinin ve difüzyon katsayısının ters tuz akışı üzerine etkisi araştırmacılar tarafından raporlanmıştır (Hancock ve Cath, 2009; Hancock vd., 2011). Ters tuz akışı, konsantrasyon polarizasyonu ve buna bağlı olarak da membran kirlenmesini hızlandırarak su akışı ve membran performansını düşürmektedir. PRO sistemlerinde ters tuz akışı da sistemin verimli işletiminde etkili olmaktadır ve ters tuz akışı aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$J_s = B(C_D - C_F) \quad (7)$$

Burada,  $J_s$  ters tuz akışını,  $B$  tuz geçirgenlik katsayısını,  $C_D$  ve  $C_F$  besleme ve çekme çözelti tarafındaki tuz konsantrasyonlarını göstermektedir. Bir diğer ifade ile de ters tuz akışı aşağıdaki denklemle de deneysel olarak hesaplanmaktadır.

$$C_f(V - JAt) = J_sAt \quad (8)$$

Burada,  $C_f$  besleme çözeltisindeki NaCl konsantrasyonunu,  $V$  besleme çözeltisinin ilk hacmini,  $A$  membran alanını,  $J$  su akışını, ve  $t$  zamanı göstermektedir. Basınç geciktirmeli ozmoz sistemlerinde ters tuz akışı geleneksel ileri ozmoz proseslere göre daha düşüktür. Bunun sebebi de uygulanan hidrolik basıncın membrandaki konsantrasyon farkını düşürmesi olarak açıklanmaktadır (Oh vd., 2014).

PRO'da konsantrasyon polarizasyonu su akışına bağlı olarak değişir ve çekme tarafına uygulanan basınç sistemin ozmotik basınç değerine yaklaştığında su akışında sıfıra yaklaşır. Membran yüzeyinden elde edilen su akışı da sıfıra yaklaştığı zaman membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyon gözlenir. Membran boyunca çekme çözeltisinden besleme çözeltisine olan geçişten ötürü besleme çözeltisinin tuz konsantrasyonu artar. Besleme çözeltisinin artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak membranın destek tabakasında oluşan ozmotik basınç farkı azalarak su akışının tersine dönme potansiyeli hızlanır. Ters tuz difüzyonu doğrudan su akışına bağlı değildir ancak ve akının ters

dönme noktasına ulaşmasında rol oynar. PRO prosesinde ters tuz difüzyonu engellendiğinde akı tersine dönme noktası yükselecek ve dolayısıyla elde edilecek güç potansiyeli ( $W_{max}$ ) artacaktır (Hancock vd., 2011).

Lee vd. (2017) konsantrasyon polarizasyonun membran yüzeyinde çözünen maddelerin birikmesi veya azalması nedeniyle membran boyunca etkili olan ozmotik basınç farkının ciddi oranda azaldığını bildirmiştir. Membrandan su hareketi sonucunda çözülmüş maddeler membran yüzeyinin besleme tarafında yoğunlaşır ve membran yüzeyinin permeat tarafından seyreltilir. PRO'da kullanılan membranlar tipik olarak asimetrik yapıda olduğundan genelde konsantrasyon polarizasyonu aktif tabaka tarafında meydana gelir.

PRO prosesinde düşük kirlenme eğilimine sahip ve yüksek seçicilikte membran kullanımına dair literatürde iki tür yaklaşım göze çarpmaktadır. İlki mevcut ticari RO membranları modifiye edilmesiyken diğer yaklaşımda yeni nesil membranların geliştirilip mevcut engellerin ortadan kaldırılmasına yöneliktir (Cutcheon ve Elimelech, 2008). Mevcut ticari RO membranların kullanımı performansın geliştirilmesi için sadece modifikasyon aşamasını içermesinde dolayı basit ve etkili bir yöntemdir. Ticari RO membranlar yüksek su akısı ve tuz giderim veriminin yanısıra yüksek mekanik dayanım ve kimyasal stabiliteye sahiptir. RO membranların mekanik dayanımı sağlayan destek tabakası ve yüksek seçicilik sağlayan aktif tabakadan oluşan asimetrik yapıdadır (Lee vd., 2011). Membran destek tabasında oluşan konsantrasyon polarizasyon etkisini önleyebilmek için destek tabakasının çıkarılmasıyla PRO performansı iyileştirilmesine rağmen yüksek basınç değerlerinde membran mekanik hasar görmektedir. Membranın yüksek basınç değerlerinde hasar görmeden performansının geliştirilmesine dair diğer bir yaklaşımda membran aktif tabakasının hidrofilitliğinin geliştirilmesidir. Polidopamin (PDA), membran hidrofilitliğini, akı ve kirlenme direncini arttırmak için RO membranların modifikasyonunda yaygın olarak kullanılan oldukça hidrofilit bir polimerdir (Arena vd., 2011). Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, PDA ile modifiye edilmiş RO membranları, modifiye edilmemiş saf membranlara kıyasla on kat daha yüksek su akısına sahiptir (Rana ve Matsuura, 2010).



#### 1.1.4. Membran Filtrasyon Sistemi ile Mikrokirletici Giderimi

Hızlı nüfus artışı, plansız kentleşme ve endüstriyel atıksuların kontrolsüz deşarj edilmesi alıcı su ortamlarında analizi ve tespiti güç olan mikrokirleticilerin sayıca ve miktar bakımından artmasına neden olmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde yüzey ve yeraltı sularında mikrokirleticilerin izlenmesi ve arıtılmasına yönelik uygulamalar sınırlıdır. Mikrokirleticilerin canlı dokuda birikim ve deformasyona yol açtığı bilinmektedir. Dünya genelinde ve bölgesel su kıtlığı beklentisi üzerine mevcut su kaynaklarının korunması ve kullanılmış suların yeniden kullanılması yönünde geleneksel arıtma tesisleri mikrokirleticileri arıtmakta yetersiz kalmakta ve bundan dolayı ileri arıtım teknolojileri arıtma tesislerine entegre edilmektedir. Membran filtrasyon sistemleri özellikle pestisit, ağır metaller, ilaç kalıntıları, endokrin bozucu maddeler gibi mikrokirleticilerin gideriminde oldukça yüksek performans göstermektedir.

Ülkemizde hali hazırda arıtma tesislerinde mikrokirletici giderimi izleme ve giderim çalışmalarının sınırlı olması, konunun önemini gözler önüne sermektedir. Orman ve Su İşleri ve Bakanlığı (OSİB) tarafından yürütülmekte olan Su Çerçeve Direktifi (SÇD) çalışmalarında, çeşitli nehir havzaları için nehir havzaları yönetim planları hazırlanmaktadır. Bu kapsamda, Yeşilırmak Havzası'nda su kirliliğine neden olan noktasal ve yayılı kirlilik kaynaklarının, Yeşilırmak havzasında su kalitesinin iyileştirilmesi hedefine yönelik olarak yönetilmesi için TÜBİTAK tarafından desteklenen 115Y013 nolu proje çalışmaları yürütülmektedir. Projede Yeşilırmak havzasında ellidört farklı noktadan toplanan su analiz verilerine göre; ÇKS'nin belirlemiş olduğu mikrokirletici limitleri birçok mikrokirletici tarafından aşılmış durumdadır. Toplanan veriler ışığında limitin üzerinde olan sekiz mikrokirletici belirlenmiştir. Bu mikrokirleticilerden aşım oranı yüksek olan iki farklı mikrokirletici (Irgarol 1051 ve Dikofol) seçilmiştir. Irgarol 1051 ve Dikofol arıtmaları konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunan iki pestisit türüdür.

CAS numarası 28159-98-0 olan Irgarol 1051, tekne ve gemilerin boyalarında çürüme önleyici kimyasal olarak kullanılan etkin bir biyosit (veya algisit)'tir. İç alanlarda olduğu kadar denizde de uygulanır (Loos, 2012). Ekolojik anlamda, Irgarol 1051 içerikli boya maddelerinin kullanımını ve buna maruz kalan kıyı ekosisteminde (su bitkileri, su canlıları)

olumsuz toksit etkileri de gözlenmiştir. Çevresel olarak etkileri halen incelenmekte olan Irgarol 1051 oldukça toksik bir etkiye sahiptir (Sjollema S.B., vd., 2014). Irgarol 1051, alglerin ve bitkilerin fotosistemindeki elektron taşınımını etkilemektedir. Bu da, CO2 emilimini ve karbonhidrat üretimini azaltmakta, hedef organizmalardaki büyümeyi engellemektedir (BPC, 2015). Ortamda uzun süre kaldığı için kalıcıdır (su ve anaerobik sedimentler) ve bu yüzden suda kolaylıkla bozunmaz (Thomas ve Brooks, 2009; BPC, 2015). Bu nedenle bu madde, Stockholm Sözleşmesinin Ek D'sinde tanımlandığı üzere kalıcı organik kirletici grubuna girmemektedir (BPC, 2015). Doğal deniz suyunda yarılanma ömrü 100-350 gün arasında değişmektedir (Thomas ve Brooks, 2009).

Dikofol beyaz, kristalimsi bir katıdır ve kararlı bir yapıya sahiptir. Suda çözünmez, ancak organik çözücüler içinde çözünür. Dikofol, tarımda 1950'lerin sonlarından beri kullanılan organoklor akarisitlerdir. Organoklorlu pestisitler yapılarında klor, karbon, hidrojen içeren bileşiklerdir. Bu bileşikler toksik sınıfa girerler. DCF'nin canlı yapısına büyük hasara neden olduğu bazı biyokimyasal çalışmalar büyük ölçüde desteklemekte ve teyit etmektedir (Ahmad vd., 2017). Dikofolün bu toksik sınıfa dahil edilme sebebi ise DDT'nin bir yan ürün olmasındandır. EPA tarafından 1980'lerde DDT kullanım miktarına kısıtlamalar getirilmiştir (USEPA, 1998). EPA'nın Dikofol için raporlarını yeniden gözden geçirme işlemleri sonucunda Amerika Birleşik Devletleri (ABD) kısmen kullanımına izin verirken, Avrupa Birliği (AB) kullanım için onay vermemektedir (USEPA, 1998; WHO, 2016).

## **2.BÖLÜM**

### **MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **2.1. Basınç Geciktirmeli Ozmos**

##### **2.1.1. Kullanılan Materyal**

###### **2.1.1.1. Su Kaynakları**

PRO deneylerinde besleme ve çekme çözeltisi olarak iki farklı su kaynağı kullanılmıştır. Deniz suyunu temsil etmesi amacıyla çekme çözeltisi (çekme) olarak sentetik safsu ile NaCl (1M, 2M ve 3M) kullanılmış ve yoğun çekme çözeltisi elde edilmiştir. Nehir suyunu temsil etmesi için besleme suyu (feed) olarak sentetik safsu kullanılmıştır.

###### **2.1.1.2. Membranlar ve Kimyasallar**

PRO deneyleri iki farklı ince film kompozit ticari RO membran (SW30 ve BW30, Dow Filmtech, USA) gerçekleştirilmiştir. PRO deneylerinde kullanılan ticari ince film membranların üreticileri tarafından verilen özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Mikrokirletici giderimi deneylerinde kullanılması için PRO deneylerine ek olarak üçüncü bir RO membran seçilmiştir.

**Tablo 1** .PRO deneyleri için kullanılacak ticari ince film kompozit membranların özellikleri

Membran	Tuz giderimi (%)	pH aralığı	Basınç aralığı (bar)	Veri tabanı
SW30	99,5	2 – 11	16-45	DOW
BW30	99,4	2-11	15-55	DOW
GE-AD*	99,75	2-11	10-55	DOW

\*GE-AD Irgarol 1051 ve Dikofol gideriminde kullanılmıştır

Deneysel çalışmalarda 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanine (L-DOPA) (moleküler ağırlığı 197 g/mol) (Sigma-Aldrich), Tris (hydroxymethyl) aminomethane (Sigma-Aldrich), izopropil alkol (Merck), NaCl (Merck) kimyasalları kullanılmıştır. Bütün çözeltiler deiyonize su ile hazırlanmıştır.

### 2.1.1.3. Nanomalzemeler

Membranların modifikasyonu deneylerinde, membranların hidrofiliklik, yüksek geçirgenlik, tıkanma direncinin artırılması için L-DOPA ile birlikte nanomalzemeler (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>) kullanılmıştır (Buonomenna, 2013). Ticari ince film kompozit RO membranların yüzey modifikasyonunda kullanılan nanoparçacıklar ve özellikleri Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2.** Membranların yüzey modifikasyonunda kullanılacak nanomalzemelerin özellikleri

Nanoparçacık	Boyut	RO membranlarda uygulamaları
(TiO <sub>2</sub> , anatase, 99+%)	10-25 nm	(Bet-moushoul, 2016)
(SiO <sub>2</sub> , 99.5+%,)	15-20 nm, P-type, amorf	( Pang ve Zhang, 2018)

### 2.1.1.4. Membran Filtrasyon Sistemi

Membran modifikasyon ve filtrasyon deneylerinde kullanılmak üzere Sterlitech-USA firmasından temin edilen SEPA\* CF II yüksek basınçlı membran filtrasyon ünitesi

kullanılmıştır. Membran filtrasyon sistemi Şekil 4’te verilmiştir. Filtrasyon sistemi hücre ölçüleri 6.50 x 8.38 x 2.07 inç (16.51 x 21.3 x 5.0 cm), membran aktif alanı 155 cm<sup>2</sup>’dir. Filtrasyon sisteminde membran hücresi Şekil 5’te verilmiştir. Sistem maksimum basınç dayanımı 1000 PSI (69 bar)’dır. Modifikasyon işlemlerinde sistem basınçsız toplam geri devir modunda işletilirken, filtrasyon deneylerinde hücre belirlenen basınçlarda toplam geri devir modunda işletilmiştir.



Şekil 4. Laboratuvar ölçekli çapraz akış membran filtrasyon ünitesi



Şekil 5. Membran filtrasyon sistemi hücre görünümü

## 2.1.2. Deneysel Prosedür

### 2.1.2.1. Membranların L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonu

PRO prosesinde kilit role sahip olan membranların performansı sistem performansını doğrudan etkilemektedir. PRO deneylerinde kullanılan RO membranların modifikasyon deneyleri zwitteriyonik özellik taşıyan L-DOPA kimyasalı ile membranların yüzeyinin kaplanması ile gerçekleştirilmiştir (Azari and Zou, 2012). Modifikasyon işlemi L-DOPA çözeltisinin konsantrasyonu 2,0 g/L olacak şekilde Tris-HCl (10 mM, pH 8,0) tampon çözeltisi içinde çözülerek hazırlanmıştır. Membranların modifikasyonunda çapraz akış sistemde tamamlanmıştır. Membranlar modifikasyon işlemi öncesinde 1 gece boyunca deiyonize su içinde bekletilmiş ve çapraz akışlı ters ozmoz membran sistemi kullanılarak membran modülüne yerleştirilen membranlardan 6 saat boyunca L-DOPA çözeltisi geçirilmiştir. Modifiye edilmiş membran daha sonra en az üç kere olmak üzere 30 dk boyunca deiyonize suda durulanmıştır. Membran yüzeyinde bağlanmadan kalan L-DOPA'yı uzaklaştırmak için membran %25'lik izopropil alkol içinde 10 dk bekletilmiş ve daha sonra 1 gün boyunca deiyonize su içinde bekletilmiştir. Modifiye edilmiş membranlar +4°C'de buzdolabında saf su içinde saklanmıştır.

### 2.1.2.2. Membranların L-DOPA ve Nanomalzeme ile Birlikte Yüzey Modifikasyonu

L-DOPA ile modifikasyonu sonucunda SW30 ve BW30 (Dow Filmtech, USA) membranları yüksek su akısı ve tuz giderimi performansı sergilediğinden L-DOPA ile birlikte nanomalzeme de kullanılarak membranların yüzey modifikasyonu deneylerine bu iki membranın modifikasyonu ile deneylere devam edilmiştir.

SW30 ve BW30 membranların yüzeylerinin modifikasyonu deneylerinde ilk olarak L-DOPA çözeltisi içerisine farklı konsantrasyonlarda (%0,1; %0,5; %1 w/w) nanomalzeme (titanyum oksit ve silikon oksit) ilave edilmiştir. Nanomalzemelerin agregasyonunu önlemek amacı ile ultrasonik karıştırma yöntemi kullanılmıştır (Arsuaga vd., 2013; Sotto vd., 2011; Niksefat vd., 2014). Bu tezde de yukarıda bahsedilen yöntem ile, nanomalzemelerin çözelti içinde ultrasonik karıştırıcı ile dispersiyonu sağlanmıştır. Ayrıca yine, literatürde rapor edilen verilere göre nanomalzeme miktarının artması ile agregasyonun da arttığı bilindiğinden, modifikasyon çözeltisi içinde kullanılan

nanomalzeme konsantrasyonu %1 w/w ile sınırlandırılmıştır. Yüzey modifikasyon işleminde konsantrasyonu 2,0 g/L olacak şekilde Tris-HCl (10 mM, pH 8,0) tampon çözeltisi içinde çözülmüş L-DOPA çözeltisinin içine %0,1 %0,5 ve %1 w/w miktarlarında nanomalzeme eklenmiştir. Bu çözelti ultrasonik karıştırıcı kullanılarak nanomalzemelerin tam dispersiyonu sağlanana kadar karıştırılmıştır.

Membranlar modifikasyon işlemi öncesinde bir gece boyunca deiyonize su içinde bekletilmiştir. Daha sonra, membranlar 6 saat boyunca besleme çözeltisi olarak L-DOPA ile birlikte farklı nanomalzeme içeren çözelti kullanılarak Sterlitech Sepa CF ters ozmos membran sisteminde toplam geri dönüşümlü işletim koşulları altında modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş membran üzerindeki safsızlıkların giderilmesi hedefi ile yine çapraz akışlı sistem içinde en az üç kere olmak üzere 30 dk boyunca deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra membranlar yüzeylerinde bağlanmadan kalan L-DOPA ve nanomalzemeleri ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için membran %25'lik izopropil alkol içinde 10 dk bekletilmiş ve karakterizasyon deneylerinde kullanılmadan önce 1 gün boyunca deiyonize su içinde bekletilmiştir. Modifiye edilmiş membranlar +4°C'de buzdolabında saklanmıştır.

### 2.1.2.3. Membran Temel Özelliklerinin Belirlenmesi, Ters Ozmos (RO) Deneyleri

Membranların L-DOPA ve L-DOPA+nanomalzeme ile modifikasyonu öncesi ve sonrası tuz ve su geçirgenliği, tuz giderim performanslarının belirlenmesinde laboratuvar ölçekli çapraz akışlı düz tabakalı membran test ünitesi (SEPA® CF II, Osmonics, Germany) kullanılmıştır. Deneyler sabit basınç altında üç farklı basınç değeri için (10, 15, 20 bar) ve her basınç değerinde 2 saat süreyle denge koşullara ulaşıncaya kadar gerçekleştirilmiştir. Membran akı değeri ( $L/m^2 \cdot sa$ ), membran yüzeyinde birim alanının birim zamanda geçirdiği hacim miktarıdır ve aşağıda verilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$J_v = V/A \cdot t \quad (9)$$

$J_v$ , çözelti akışını, A, ( $m^2$ ) membran etkin yüzey alanını, V, (L) membran boyunca filtre edilen çözeltinin hacmi, t (sa) ise zamanı ifade etmektedir.

Ayrıca membranların tuz giderim verimleri aşağıda verilen denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim (\%)} = (C_f - C_p) / C_f \cdot 100 \quad (10)$$

$C_p$ , permeat'deki tuz konsantrasyonu (mg/L)  $C_f$ , beslemedeki tuz konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir. Deneyleerde besleme çözeltisi olarak deiyonize su, çekme çözeltisi olarak NaCl (2 g/L ve 20g/L) kullanılmıştır. Deneyleer süresince 15 dakikalık düzenli aralıklarla iletkenlik ve sıcaklık ölçümleri WTW Cond 3110 ve pH değışimleri WTW pH 3110 cihazları kullanılarak takip edilmiştir.

RO membranların performansı membranın seçicilik ve geçirgenlik değerlerine bağı olarak belirlenmektedir. Her iki değerin yüksek olması durumunda membran verimliliğinin yüksek olduğu değerlendirilmektedir.

Sistem basıncı 10 bar transmembran basıncından (TMP) başlayarak her 3 saatte bir 5 bar artırılarak 20 bara kadar yükseltilerek işletilmiştir. Her deney seti için yeni bir membran ve 2 L besleme çözeltisi kullanılmıştır. Sistem işletilimi sırasında sistemde oluşun süzüntü suyu düzenli periyotlarla toplanarak sistem akısı takip edilmiştir. Deney süresince sistem beslenme çözeltisi sıcaklığı  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ' de sabit tutulmuştur. Birinci aşamada membranların tuz giderimi, tuz ve su permeabilite değerlerinin belirlenmesine yönelik deneyleer gerçekleştirilmiştir (Tablo 3). Son aşamada ise PRO deneyleeri yüksek ve düşük basınçlı olmak üzere iki farklı sistemde gerçekleştirilmiştir.



**Tablo 3.** RO deney koşulları ve değişkenler

	<b>Deney koşulları</b>	<b>Değerler/Birimler</b>	<b>Notlar</b>
<b>RO Deneyleri</b>	NaCl tuz giderimi	%	Tuz giderimi için L-DOPA modifiye membranlar 20 g/L NaCl kullanarak işletilirken, deneylerin ilerleyen aşamasında tuz yoğunluğu 2 g/L'ye düşürülmüştür.
	Besleme çözelti sıcaklığı	25±5 °C	RO modülünün uzun süre işletilmesi sonucunda besleme çözeltisinin sıcaklığı buz kütleleri yardımıyla sabit tutulmuştur.
	Besleme çözelti konsantrasyonu	DI-g/L 2 g/L NaCl 20 g/L NaCl	Saf su akısı değerlerinde deionize su kullanılırken, tuz giderim deneylerin 2 g/L ve 20 g/L NaCl çözeltisi kullanılmıştır.
	Besleme çözelti basıncı	10, 15 ve 20 bar	Sistemin basıncı geçirgenlik deneylerinde deionize su kullanılarak her set min 2 saat olacak şekilde 10 bardan başlatılıp her steady state durumundan sonra 5 bar arttırılmış ve 20 bara kadar işletilmiştir.

#### 2.1.2.4. PRO Deneyleri

Saf, L-DOPA ve L-DOPA+nanomalzeme ile modifikasyon işlemi tamamlanmış RO membranların farklı sentetik çözeltiler kullanarak PRO performansının değerlendirilmesinde AGÜ laboratuvarlarında bulunan düşük ve yüksek basınçlı olmak üzere iki farklı PRO sistemi kullanılmıştır.

Düşük basınçlı PRO deneylerinde, basınçlandırılmış laboratuvar ölçekli PRO sistemi (Convergence Inspector, Hydro) kullanılmış ve Şekil 6'da gösterilmiştir. PRO modülünde beslenme ve çekme çözeltilerinin konsantrasyon değerlerinin takibinde kullanılan iletkenlik ölçer ve pH metre bulunmaktadır. PRO sistemine yerleştirilen membranın akı değeri PRO modülüne entegre olan bilgisayara bağlı hassas terazi ile ağırlık esasına dayanarak tespit edilmektedir. PRO denemeleri sırasında zamana bağlı olarak su akısı, pH, iletkenlik, basınç değişimleri ve sıcaklık takibi bilgisayar entegrasyonu sayesinde yapılabilmektedir. Modifiye edilmemiş ve modifikasyon işlemi tamamlanmış membranlardan elde edilecek potansiyel güç değeri çekme çözelti çıkış basıncı ve su akısı verilerinden aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Helfer vd., 2014). Çekme tarafına uygulanan basınç değerinin artmasıyla membran yüzeyinden besleme kısmından çekme tarafına geçen su miktarının azalmasından dolayı membranın

akı değerinde azalma gözlenmektedir. Ancak basınç değerine rağmen çekme tarafına suyun hareketi sağlandığından elde edilen güç potansiyeli artmaktadır.



**Şekil 6.** Laboratuvar ölçekli PRO ünitesi

$$W = J\Delta P = A(\Delta\pi - \Delta P)\Delta P \quad (11)$$

Formülde verilen değerlerden  $\Delta\pi$  (bar) osmotik basınç farkı,  $\Delta P$  (bar) hidrostatik basınç farkı ve  $A$  (L/m<sup>2</sup>.sa.bar) su geçirgenliğini ifade etmektedir. Membran akısı ile hidrostatik basınç çarpımı sonucunda elde edilen güç birimi Lbar/m<sup>2</sup>.sa'dır. Lbar değeri 100 joule eşittir ve 100joule/sa'de 0,028 Watt değerine eşit olduğu için PRO prosesinde membranlardan elde edilen güç yoğunluğu hesaplanırken Lbar/m<sup>2</sup>.sa değeri 0,028 katsayısıyla çarpılarak değerler W/m<sup>2</sup> olarak raporlanmıştır.

Düşük basınçlı PRO modülünde Tablo 4'de verildiği gibi L-DOPA modifiye SW30 ve BW30 membranlar üç farklı konsantrasyona sahip çekme çözeltisine (1 M, 2M ve 3M NaCl) karşı besleme çözeltisi olarak deionize su kullanılmıştır. Elde edilen veriler ışığında en etkin ve uygulanabilir çekme çözelti konsantrasyonu 2M NaCl olarak belirlenmiş ve deiyonize su besleme çözeltisine karşı yüksek basınçlı PRO modülünde L-DOPA ve TiO<sub>2</sub> ile modifiye SW30 ve BW30 membranlar kullanılarak işletilmiştir.

Yüksek basınçlı PRO modülünde deiyonize su içeren besleme çözeltisi ilave bir tank ile devamlı olarak sirküle edilerek ters tuz akısı minimize edilmeye çalışılmıştır

**Tablo 4.** PRO deney koşulları ve değişkenler

	Deney koşulları	Değerler	Notlar
PRO Deneyleri	Besleme ve çekme çözelti sıcaklığı	25±5 °C	°C
	Besleme çözelti konsantrasyonu	DI (sentetik su)	Düşük basınçlı PRO modülünde besleme çözeltisi olarak DI su kullanılmıştır. Seçilen L-DOPA/TiO <sub>2</sub> modifiye SW30 ve BW30 membranların sentetik su örneklerinde yüksek ve düşük basınçlı PRO modülünde yine besleme çözeltisi olarak DI su kullanılmıştır.
	Çekme çözelti konsantrasyonu	1 M, 2M, 3M NaCl	Düşük basınçlı PRO modülünde çekme çözeltisi olarak 1, 2 ve 3 M NaCl çözeltisi ile L-DOPA modifiye SW30 ve BW30 membranların sentetik su örneklerinde düşük basınçlı PRO modülünde işletilmiştir. 2 M NaCl çekme çözeltisi ile yüksek basınçlı PRO modülünde L-DOPA/TiO <sub>2</sub> modifiye SW30 ve BW30 membranlar kullanılmıştır. Kullanılmıştır.
	Besleme ve çekme çözelti pH	5.9 5.8 5.7	1, 2 ve 3 M NaCl çözeltilerinin pH değerleri sırasıyla 5,9, 5,8 ve 5,9 olarak ölçülmüştür.
	Membran pozisyonu	PRO modunda	Aktif yüzey çekme çözeltisinde işletilmiştir
	Çekme çözelti basıncı	5, 10 ve 15 bar	Yüksek basınçlı PRO modülünde çekme çözeltisine 5, 10 ve 15 bar TMP basıncı uygulanmıştır

### ***Besleme/Çekme Çözelti Konsantrasyonu Etkisi***

Membran yüzey modifikasyonu sonrası RO deneylerinde en iyi performansı gösteren L-DOPA ve TiO<sub>2</sub> nanomalzemesi ile modifiye edilen SW30 ve BW30 membranlar kullanılarak, farklı çekme çözelti konsantrasyonlarının PRO sisteminde enerji üretim potansiyeli üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Hazırlanan sentetik çekme ve besleme çözeltileri ile düşük basınçlı PRO modülü ile çekme çözelti konsantrasyonunun enerji üretim performansına etkisi 1M, 2M ve 3M NaCl çözeltisi olmak üzere üç farklı konsantrasyonda işletilerek değerlendirilmiştir. Çekme çözeltisinin PRO performansına

etkisi incelenirken besleme çözeltisi deiyonize su ( $25\mu\text{S}/\text{cm}$ ) olarak sabit tutulmuştur. Düşük basınçlı PRO sisteminden elde edilen veriler doğrultusunda sabit çekme çözelti konsantrasyonu ( $2\text{M NaCl}$ ) ve deionize su içeren besleme çözeltisi L-DOPA ve  $\text{TiO}_2$  ile modifiye SW30 ve BW30 membranlar kullanılarak farklı basınç değerlerinde işletilmiştir.

### ***Basınç Etkisi***

L-DOPA+%1  $\text{TiO}_2$  nanomalzemesi ve modifiye SW30 ve BW30 membranlar kullanılarak, farklı çekme çözeltisi konsantrasyonları için, her bir konsantrasyonda osmotik basıncın altında kalacak şekilde yüksek basınçlı PRO modülünde 5, 10 ve 15 bar olmak üzere üç farklı basınçta PRO denemeleri gerçekleştirilmiştir. Basınçlandırma çekme çözeltisi tarafından her basınç değerinde en az 2 saat olmak şartıyla işletilmiştir. Yüksek basınçlı sistemde L-DOPA+ $\text{TiO}_2$  ile modifiye SW30 ve BW30 membranlarının PRO performansları karşılaştırılmış ve en iyi özellik %1  $\text{TiO}_2$  modifikasyonunda belirlenmiştir.

### **2.1.3. Analitik Yöntemler**

#### **2.1.3.1. Elektron Taramalı Mikroskop (SEM)**

SEM analizleri özellikle yapılan modifikasyonların membran kesit ve yüzey morfolojisini nasıl etkilediği ile ilgili nano ölçekte bilgi almak için kullanılmıştır. Karakterizasyonu yapılan modifiye membranların yüzeylerinde SEM ölçümü Zeiss Leo 440, Randburg, analiz cihazı ile yapılmıştır. Membranlar yaklaşık 3 mm boyunda ve 0,5 mm eninde kesilerek ölçüm öncesi platin ile kaplanmıştır. Analizler 10 kV altında gerçekleştirilmiştir.

#### **2.1.3.2. Yüzey Temas Açısı**

Membran yüzeyinin hidrofilik özelliği membranın su geçirgenliği ile doğru orantılıdır. Malzeme yüzeyine damlatılan mikrolitre ( $\mu\text{l}$ ) oranında su damlacığının yüzeye yaptığı temas açısı değeri, sessile drop metoduyla belirlenmiştir. Modifiye membranların temas

açısı üç farklı noktadan ölçülüp ortalama değerleri raporlanmıştır (Attention-Theta Lite, Biolin Scientific, Finland).

### **2.1.3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR-ATR)**

FTIR-ATR analizi membran yüzey modifikasyon işlemlerinde, yüzeye eklenen yeni gruplar veya yüzeyde oluşan değişimler hakkında moleküler seviyede 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında bilgi vermektedir. Modifikasyon sonrasında membran yüzeyinde oluşan yeni grupların tespitinde Abdullah Gül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bünyesinde bulunan Thermo Nicolet Avatar 370 cihazı kullanılmıştır. Analiz öncesinde tüm örnekler 15 dakika 120°C'de kurutulmuştur.

## **2.2. Mikrokirletici Giderimi**

Çalışmanın bu kısmında membran filtrasyon sistemleri ile mikrokirletici giderim performanslarının belirlenmesi için kullanılan materyal, deneysel prosedür ve analitik yöntemlerden bahsedilmiştir.

### **2.2.1. Kullanılan Materyal**

#### **2.2.1.1. Su Kaynakları**

Membran filtrasyon deneylerinde besleme suyu olarak iki farklı kaynak kullanılmıştır. Deneylerin ilk aşamasında sistem saf su içerisinde Irgarol 1051 ve Dikofol ile beslenmiştir. Deneylerin ikinci aşamasında membran filtrasyon performanslarının değerlendirilmesi açısından sistem atıksu içerisinde Irgarol 1051 ve Dikofol ile beslenmiştir. Kullanılan atıksu Kayseri evsel atıksu arıtma tesisi çıkış suyundan temin edilmiştir.

#### **2.2.1.2. Mikrokirleticiler**

*Irgarol 1051 (Sibutrine)*

Kimyasal formülü  $C_{11}H_{19}N_5S$  olan Irgarol 1051 (Cybutryne) ISO 9001 sertifikasyona sahip Dr. Ehrenstorfer (Almanya) firmasından 250 mg toz halinde temin edilmiştir. Irgarol 1051, Su Çerçeve Direktifi 2013/39/AB'ye (SÇD) öncelikli kirletici listesine dahil edilmiş ve Irgarol 1051 için belirlenen ÇKS değerleri Tablo 5'te verilmiştir (BPC, 2015).

**Tablo 5.**Irgarol 1051 Çevresel Kalite Standartları (SÇD, 2013)

Madde Adı	CAS No	YO-ÇKS* İçsular ( $\mu\text{g/L}$ )	YO-ÇKS Diğer yerüstü suları ( $\mu\text{g/L}$ )	MAK- ÇKS* İçsular ( $\mu\text{g/L}$ )	MAK-ÇKS Diğer yerüstü suları ( $\mu\text{g/L}$ )
Irgarol 1051	28159-98-0	0,0025	0,0025	0,016	0,016

\*YO-ÇKS: Yıllık Ortalama Çevresel Kalite Standardı; \*MAK-ÇKS: Maksimum Çevresel Kalite Standardı

### ***Dikofol***

Kimyasal formülü  $C_{14}H_9C_{15}O$  olan Dikofol Dünya Sağlık Örgütü'ne göre II. Seviye yani orta derece tehlikeli pestisit olarak kabul edilmekte ve üretiminde DDT kullanılması nedeniyle dünya genelinde endişe uyandıran bir kirleticidir. Su Çerçeve Direktifi 2013/39/AB'ye (SÇD) öncelikli kirletici listesine dahil edilmiş ve Dikofol için belirlenen ÇKS değerleri Tablo 6'da verilmiştir (BPC, 2015).

**Tablo 6.** Dikofol için Çevresel Kalite Standartları (SÇD, 2013)

Madde Adı	CAS No	YO-ÇKS* İçsular ( $\mu\text{g/L}$ )	YO-ÇKS Diğer yerüstü suları ( $\mu\text{g/L}$ )	MAK- ÇKS* İçsular ( $\mu\text{g/L}$ )	MAK-ÇKS Diğer yerüstü suları ( $\mu\text{g/L}$ )
Dikofol	115-32-2	1,3x10-3	3,2x10-5	-	-

\*YO-ÇKS: Yıllık Ortalama Çevresel Kalite Standardı \*MAK-ÇKS: Maksimum Çevresel Kalite Standardı

### 2.2.1.3. Asetonitril (CH<sub>3</sub>CN)

HPLC (yüksek performans sıvı kromatografi) cihazında arıtım öncesi ve sonrası pestisit analizlerinde kullanılmak üzere çözücü madde olarak asetonitril kullanılmıştır. Katı halde bulunan pestisit stokları asetonitril içerisinde çözdürülerek HPLC analizlerinde kullanılmak üzere sıvı hale getirilmiştir. Membran arıtma sistemleri ile pestisit giderim verimi deneylerinde kullanılan iki farklı kirletici (Irgarol 1051, Dikofol), stok, ara stok ve HPLC kalibrasyon numunelerinde çözücü olarak kullanılmak üzere Sigma-Aldrich (ABD) firmasından temin edilen %99,9 yoğunluklu asetonitril, HPLC/GC analitik saflıktadır.

### 2.2.2. Deneysel Prosedür

Bu çalışmada RO membranların pestisit giderim performanslarını değerlendirmek, membran akı değerlerinin belirlenmek ve giderim sonrası tıkanma oranlarını incelemek için seçilen membranlar çapraz akışlı filtrasyon sisteme yerleştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Mikrokirletici giderim deneylerinde üç farklı membran (BW30, SW30, GE-AD) 2 farklı basınçta (10 ve 20 bar) test edilmiştir. Arkaplan kirleticilerin etkisini belirlemek için pestisitler safsu ve atıksu arıtma tesisi çıkışından alınmış numunelere, pestisit konsantrasyonları 1000 µg/L olacak şekilde standart çözeltilerden enjekte edilmiştir. Sistemin besleme suyu hacmi 3L olacak şekilde sabit tutulmuş, sistem toplam geridevir (total recycle) modunda işletilmiştir. Mikrokirletici giderimi deneyleri üç saat boyunca devam etmiş, her yarım saatte bir numune alınarak, kirletici konsantrasyonu, akı, elektriksel iletkenlik ve pH değerleri takip edilmiştir. Besleme tankının su sıcaklığı membran akı değerlerine ve giderim sonuçlarına etkisini önlemek için tank sıcaklığı  $25 \pm 5$  °C'de sabitlenmiştir.

#### Analitik Yöntemler

Dikofol ve Irgarol 1051 analizleri C18 kolonu (Shim-pack Velox SP-C18) ile donatılmış HPLC cihazı (Shimadzu Prominence-i) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 7). Kirletici konsantrasyonları 100-1000 µg/L arasında belirlenen sekiz farklı konsantrasyondaki standart çözeltiler ile elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrilerinde yüksek doğrusallık ( $R^2 > 0,999$ ) elde edilmesi dikkate alınmıştır. Hareketli sıvı faz, Dikofol için asetonitril ve saf su 4:1 h/h oranında, Irgarol 1051 için 7:3

h/h olacak şekilde hazırlanmıştır. Sıvı faz akış hızı Dikofol analizi için 1,8 ml/dk, Irgarol 1051 analizi için 1,4 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Kolon sıcaklığı 40 0C'de sabit olarak tutulmuştur. Dikofol ve Irgarol 1051 sırasıyla 225 nm ve 223 nm dalga boyunda UV detektör ile analiz edilmiştir. Analizlerde kullanılan işletme parametreler Tablo 7'de özetlenmiştir. HPLC cihazında elde edilen örnek kromatogram Şekil 88'de verilmiştir. Şekildende görüldüğü üzere Dikofol 5,6 dk'da, Irgarol 1051 ise 6,6 dk'da detektöre ulaşmaktadır.

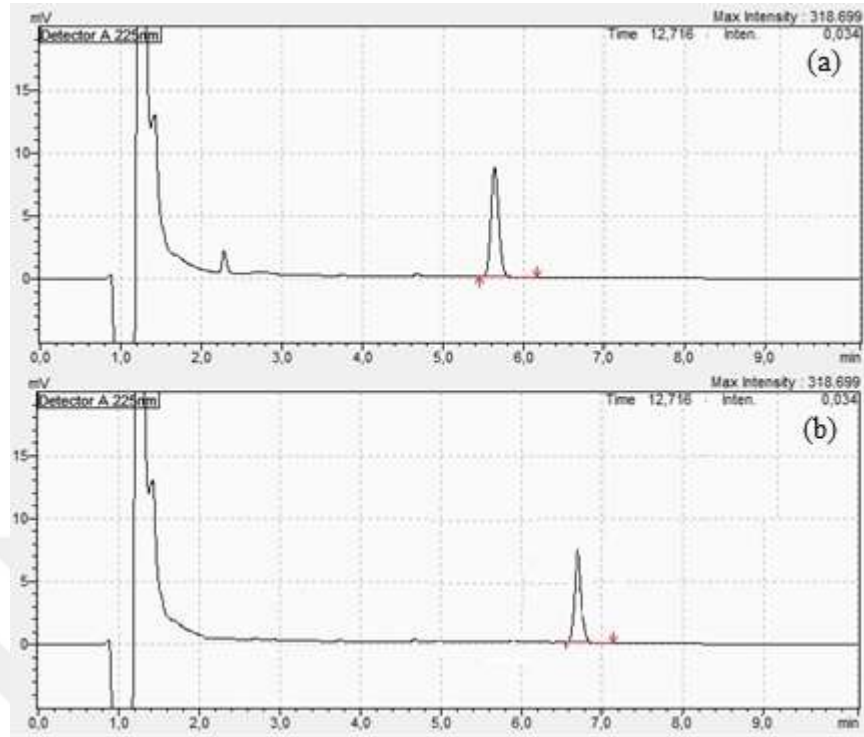


Şekil 7.SHIMADZU i-series plus HPLC cihazı

Tablo 7.HPLC cihaz işletme parametreleri

Parametreler		Birimler	Değerler
Kolon Akış Hızı	Irgarol 1051	mL/dk	1,4
	Dikofol		1,8
Kolon Sıcaklığı	Irgarol 1051	°C	40
	Dikofol		
Dalga boyu	Irgarol 1051	nm	223
	Dikofol		225





Şekil 8. HPLC cihazında Dikofol (a) ve Irgarol 1051 (b) analizinde elde edilen örnek kromatogramlar

## **3. BÖLÜM**

### **BULGULAR**

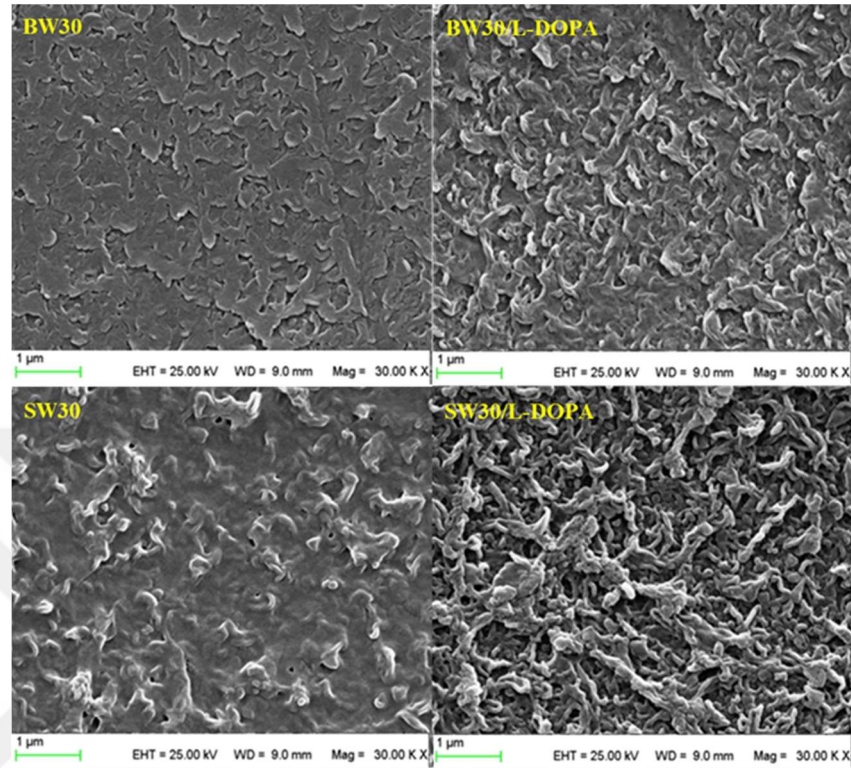
#### **3.1. Basınç Geciktirmeli Ozmos (PRO)**

##### **3.1.1. L-DOPA Modifikasyonu İnce Film Kompozit Membranlar ile Enerji Üretimi Üzerinde Etkisi**

PRO enerji performansının belirlenmesi deneylerinde 2 farklı ticari RO membran (SW30, BW30) kullanılarak membranların L-DOPA ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon işlemlerinin etkisi, membranlarda oluşan kimyasal ve fiziksel değişimler SEM, FTIR, AFM, XRD, temas açısı ve saf su akısı analizleri ile incelenmiş olup buna ilişkin karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.

##### **3.1.1.1. SEM**

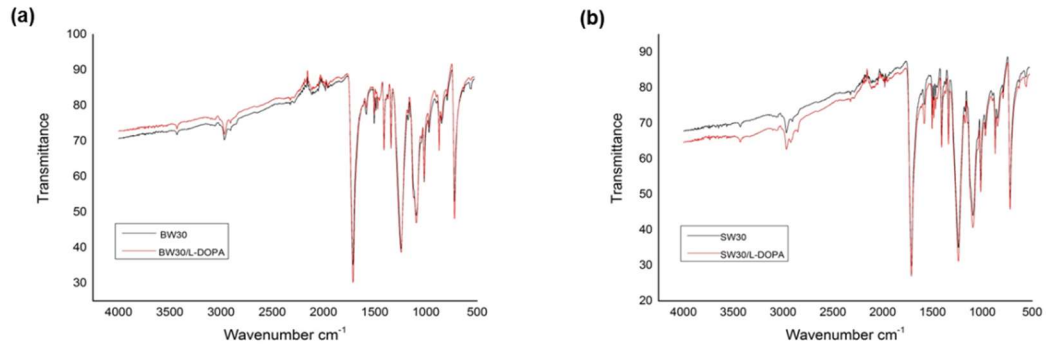
Ticari membranların L-DOPA ile modifikasyonu sonrasında aktif tabakada meydana gelen değişimin belirlenmesinde kullanılan SEM analizleri Şekil 9'da verilmiştir. Saf membranların modifiye membranlar ile SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, SW30 membranın çok daha poroz ve büyük gözenek çaplarına sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın, BW30 membran daha az makropor yapıya sahip ve daha küçük porlar içermektedir. L-DOPA modifikasyonu ile yüzey gözenek çaplarında küçülme tespit edilmiştir. L-DOPA tabakası sadece yüzeyle tutunmakla kalmayarak üniform bir dağılım göstererek membran yüzeyinde düzenli oluşumlar göstermektedir. Xi vd. (2009) yaptıkları çalışmada, PE, PVDF ve PTFE membranların mikron boyutundaki por çaplarını DOPA kaplaması sonucunda daha gözenekli bir yapı oluştuğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 9. Saf ve L-DOPA modifikasyonu yapılmış BW30, SW30 membranların SEM görüntüleri

### 3.1.1.2. FTIR

BW30, SW30 saf ve modifiye membranlarının, L-DOPA modifikasyonuna bağlı olarak yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 10'da verilmiştir. L-DOPA modifikasyonu sonrasında membran yüzeylerinde değişim koyu kahve bir tabaka oluşması ile tespit edilse de, elemental boyutta membran yüzeyinde oluşan olası kimyasal değişikliğin FTIR analizleriyle tespiti değerlendirilmiştir. L-DOPA modifikasyonu sonrasında membranların FTIR analizlerinde yeni pik oluşumları gözlenebilmektedir. Saf membranların ve L-DOPA ile modifiye membranların benzer poliamid tabakalarından dolayı FTIR analizlerinde benzer dalga boylarında pik değerleri ( $650\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ) göstermişlerdir (Tang vd. 2007).



**Şekil 10.** Saf ve L-DOPA modifikasyonu tamamlanmış BW30, SW30 membranların FTIR grafiği

### 3.1.1.3. Temas Açısı

Saf membranlar ile karşılaştırıldığında L-DOPA uygulanan tüm membranlar hidrofilik bir yapı kazanmıştır. Bu durum polidopaminin yapısında bulunan  $-OH$ ,  $-COOH$  ve  $-NH_2$  gibi hidrofilik gruplardan kaynaklanmaktadır (Jiang vd., 2010). Zwitteriyonik tabaka oluşumu membran yüzeyine daha suyu seven bir karakter kazandırmaktadır ve membran üzerine yüksek oranda tutunan L-DOPA yüzey morfolojisini değiştirmiştir. BW30, SW30 membranların saf ve çapraz akışlı sistemde L-DOPA ile modifikasyonu sonrasında elde edilen temas açısı değerleri Tablo 8’de özetlenmiştir.

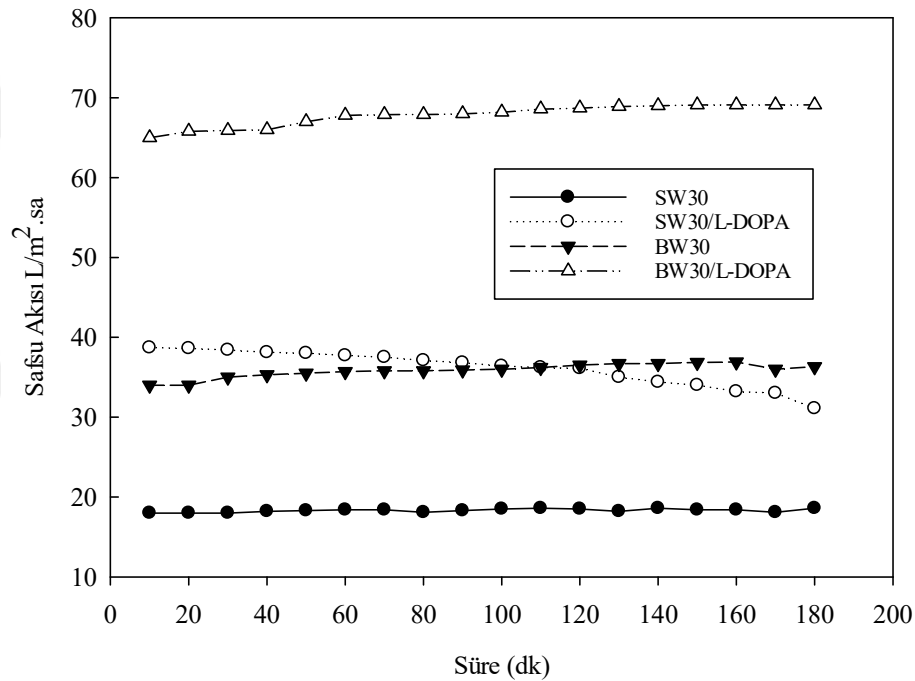
**Tablo 8.** Modifiye membranların temas açısı değerleri

Membran	Saf (°)	Modifiye (°)
<b>BW30</b>	49	42
<b>SW30</b>	47	33

### 3.1.1.4. RO Deneyler

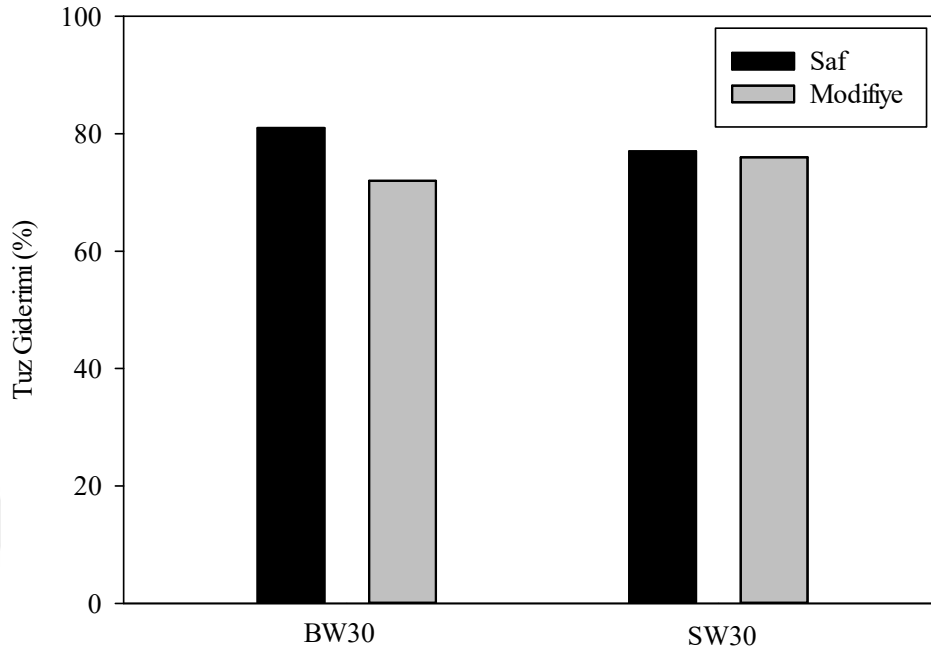
Membranların performansının belirlenmesinde en önemli parametre su akısı değerleridir ve membranın yapısal özellikleri ve hidrofilikliği ile doğrudan ilişkilidir. Ticari RO membranların saf su akısı üzerinde L-DOPA modifikasyonun etkinliğini değerlendirmek için 15 barda RO deneyleri gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmemiş ve L-DOPA ile modifiye edilmiş BW30 ve SW30 RO membranların kararlı hal saf akı değerlerinde

zamana karşı değişimi Şekil 10’da verilmiştir. Şekil 11’de görülebileceği gibi, L-DOPA modifikasyonu ile saf su akısı değerleri artmıştır. Test edilen membranlar için temas açısı değerlerinde gözlenen düşüş, saf su akılarındaki artışı desteklemektedir (Tablo 8). Test edilen ticari RO membranlar yüksek hidrofilitliği ve küçük gözenekli yapısı ile modifiye edilmemiş ve L-DOPA modifiye edilmiş BW30 membran sırasıyla 33,3 ve 66,5 L/m<sup>2</sup>.sa ile en yüksek su akı değerlerini göstermiştir.



**Şekil 11.** BW30, SW30 saf ve modifiye membranların saf su akıları (T= 25±5°C, ΔP= 15 bar)

RO deneylerin ikinci aşamasında, saf ve modifiye membranların tuz giderim verimleri hesaplanmıştır. Sistem 12 saat boyunca 20 g/L NaCl besleme çözeltisi kullanılarak, sistem basıncı 15 bar sabit transmembran basıncında işletilmiştir. Saf ve çapraz akış sistemde modifiye edilmiş BW30, SW30 membranların tuz giderim verimleri (%)Şekil 12’de verilmiştir. Saf olan BW30, SW30 membranların 20 g/L NaCl besleme çözeltisinde akı değerleri sırasıyla 6,62; 2,35L/m<sup>2</sup>.sa iken modifiye membranların akı değerleri 4,2; 3,9; L/m<sup>2</sup>.sa’dır (ΔP= 15 bar). Saf BW30, SW30 membranlar için tuz giderimi sırasıyla %81, 77, iken L-DOPA modifiye olanlarda %72, 76’dir.



**Şekil 12.** BW30, SW30 saf ve modifiye membranların tuz giderimleri ( $T= 25\pm 5^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta P= 15$  bar)

RO deneyleri sonucunda saf ve modifiye membranların 15 barda saf su akıları ( $J_w$ ) belirlenmiştir. 15,5 bar osmotik basınca sahip, 20 gr/L NaCl besleme çözeltisiyle 15 barda 12 saat boyunca işletilmiş ve tuz giderim verimleri hesaplanmış ve Tablo 9’da verilmiştir.

**Tablo 9.** Saf ve L-DOPA modifiye membranların özellikleri

Membrane	$J_w$ (L/m <sup>2</sup> .sa)	R (%)
BW30	33,3	81
BW30/ L-DOPA	66,5	72
SW30	19,5	77
SW30/L-DOPA	33,8	76

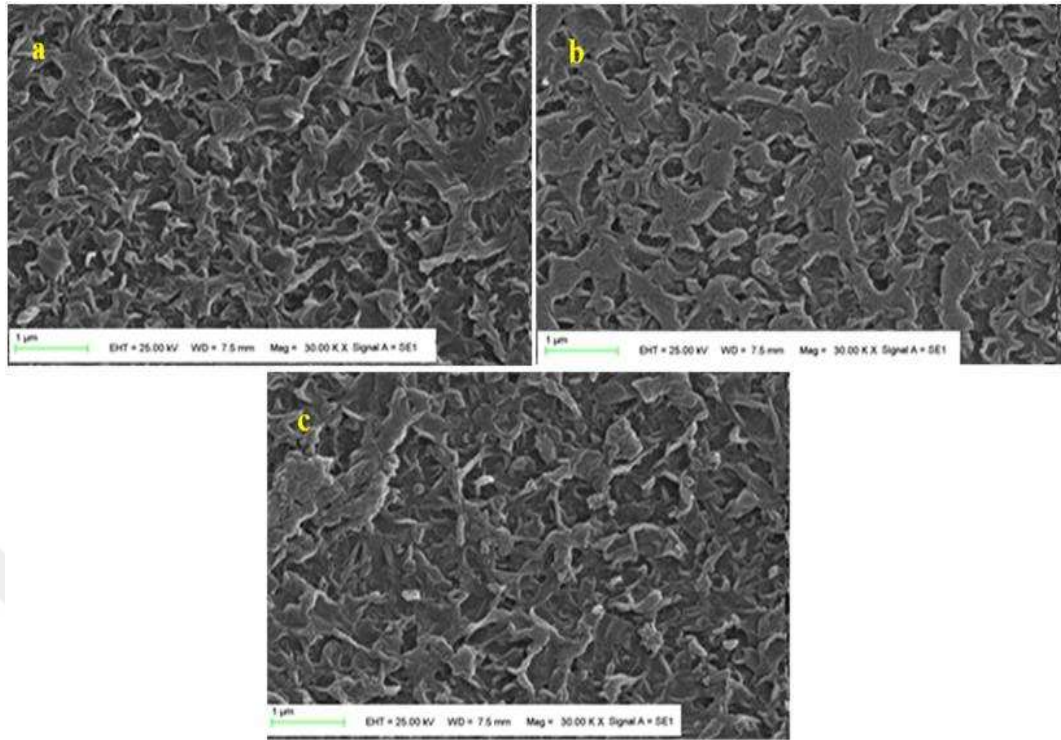
### 3.1.2. Nanomalzeme+L-DOPA Modifikasyonu İnce Film Kompozit Membranlar İle Enerji Üretimi Üzerinde Etkisi

Ticari farklı RO membranların L-DOPA ile modifikasyonu sonucunda yüksek performans gösteren SW30 ve BW30 membranlar L-DOPA ile birlikte TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> nanomalzemelerinin farklı konsantrasyonlarda (%0,1 %0,5, %1 w/w) çapraz akış sistemde modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonucu membranlarda oluşan kimyasal ve fiziksel değişimler SEM, FTIR, temas açısı, saf su akışı, tuz giderim verimi, su ve tuz geçirgenliği ile incelenmiş olup, buna ilişkin karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.

#### 3.1.2.1. L-DOPA+SiO<sub>2</sub> Yüzey Modifikasyonu

##### *SEM*

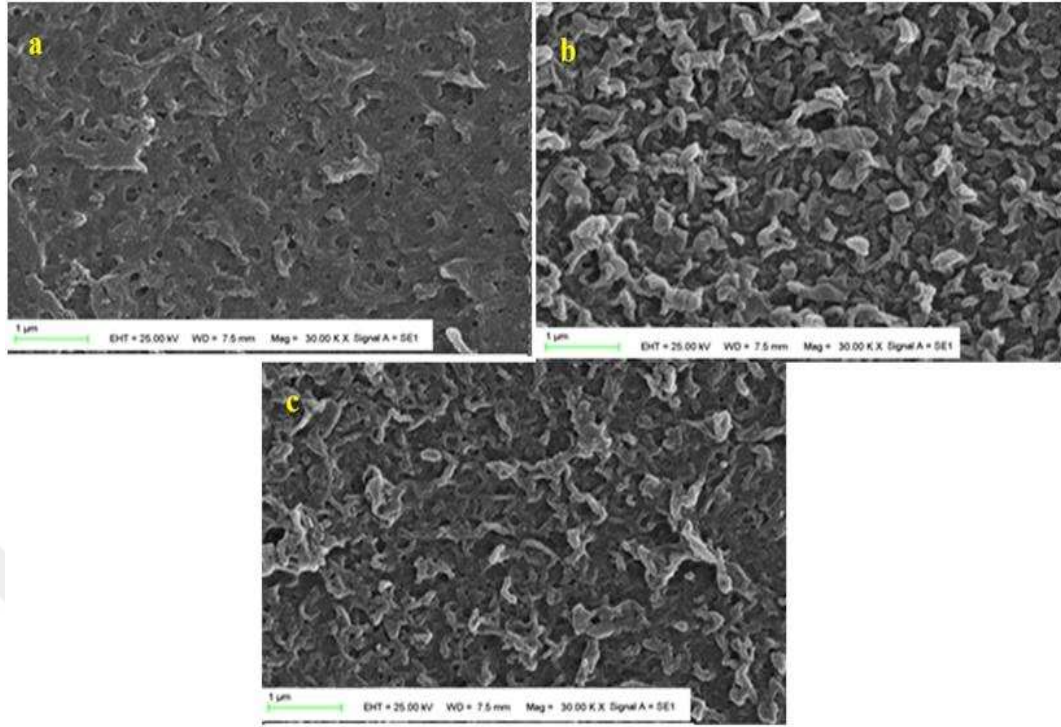
BW30 ve SW30 membranların L-DOPA ile birlikte SiO<sub>2</sub> nanomalzemelerinin farklı konsantrasyonlarda (%0,1 %0,5, %1 w/w) çapraz akış sistemde modifikasyonu sonrasında membran yüzeyinde yani aktif tabakada meydana gelen değişimin belirlenmesi için gerçekleştirilen SEM analizleri sırasıyla Şekil 13 ve Şekil 14'te verilmiştir. L-DOPA modifiye BW30 membranlarının yüzeyi daha pürüzsüz formdayken, SiO<sub>2</sub> modifikasyonlu membranların daha çıkıntılı yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. L-DOPA ile birlikte SiO<sub>2</sub> nanomalzeme modifikasyonun membran yüzeyinde yeni oluşumlar meydana getirirken nanomalzeme konsantrasyonundaki artışın yüzey SEM görüntüleri üstünde ciddi bir etkisi gözlenmemiştir.



**Şekil 13.** BW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO<sub>2</sub> ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 SiO<sub>2</sub>, b) %0,5 SiO<sub>2</sub>, c) %1 SiO<sub>2</sub>

L-DOPA ile birlikte SiO<sub>2</sub> modifikasyonlu SW30 membranların SEM görüntüleri Şekil 14'te verilmiştir. L-DOPA modifiye SW30 membranlarının yüzeyi pürüzlü yapıdayken %0,1 SiO<sub>2</sub> konsantrasyonunda yüzey daha pürüzsüz bir yapı kazanmıştır. Ancak, SiO<sub>2</sub> nanomalzeme konsantrasyonu %0,5 ve %1'e çıktığında L-DOPA ile modifiye edilmiş SW30 membranların SEM görüntülerine benzer yüzey görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 14b ve Şekil 14c). L-DOPA ile birlikte SiO<sub>2</sub> modifikasyonu SW30 membran yüzeyinde değişime neden olurken, BW30 membranda bu modifikasyonun ciddi bir etkisi gözlenmemiştir.



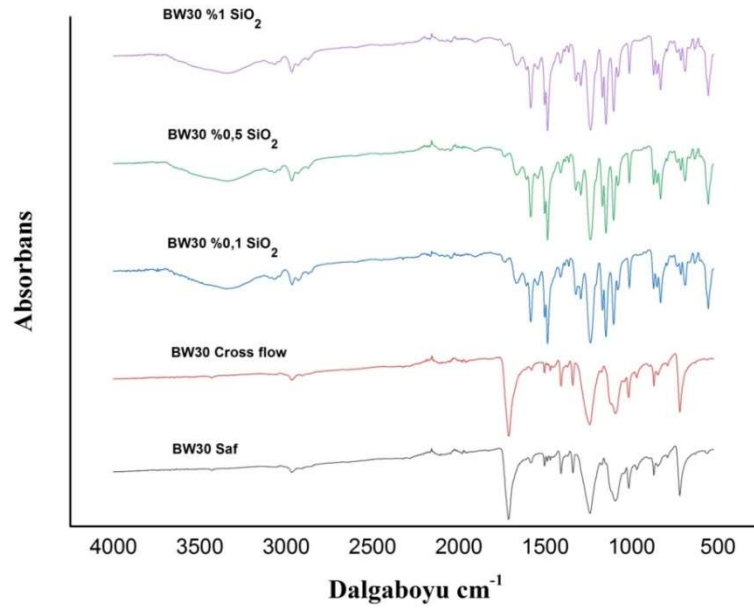


**Şekil 14.** SW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO<sub>2</sub> ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 SiO<sub>2</sub>, b) %0,5 SiO<sub>2</sub>, c) %1 SiO<sub>2</sub>

### **FTIR**

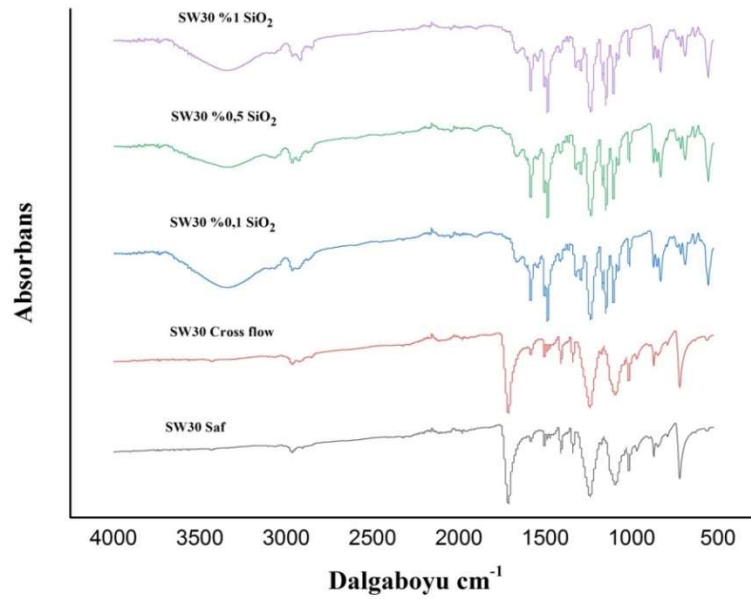
BW30 ve SW30 membranlarının saf, L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme çapraz akış sistemde modifikasyonuna bağlı olarak yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. SW30 ve BW30 membranların tüm formları düşük dalga boylarında ( $650\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ) benzer pik değerlerini göstermiştir (Tang vd, 2007). SW30 ve BW30 membranların L-DOPA modifikasyonu sonrasında oluşan poliamid tabakasında  $1663$ ,  $1609$ , ve  $1541\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda kendine özgü pik değerleri gözlenmiştir (Belfer 1998; Kwon ve Leckie, 2006). Modifikasyon sonrasında oluşan pikler ve piklerin değişimi modifikasyonun başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir. BW30 membranlarının L-DOPA modifikasyonu ile beraber farklı konsantrasyonlarda SiO<sub>2</sub> ile modifikasyonu sonrasında yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 15'te verilmiştir. Karakteristik  $\text{--Si--O--Si--}$  gerilme bandı  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundadır (Jin vd., 2012) ve Şekil 15'de benzer oluşumlar gözlenmiştir. SiO<sub>2</sub> ile modifikasyon sonrası  $500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda elde edilen yeni pikler SiO<sub>2</sub> nanomalzemesinin membran

yüzeyine tutunduğunu açıkça göstermekte olup ve literatürde verilen pik verileri ile uyumludur (Musić vd., 2011).



**Şekil 15.** BW30 membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO<sub>2</sub> ile modifikasyonu sonucu elde edilen FTIR verileri

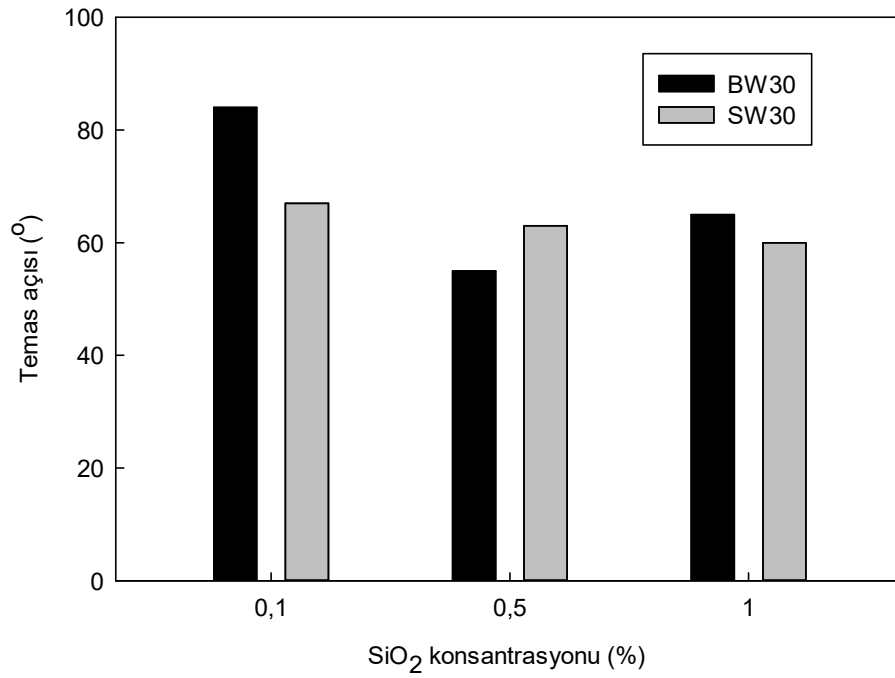
SiO<sub>2</sub> nanomalzeme ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri SW30 membranlarının L-DOPA ile beraber farklı konsantrasyonlarda SiO<sub>2</sub> ile modifikasyonu sonrasında yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 16’da verilmiştir. Karakteristik –Si–O–Si– gerilme bandı ~1100 cm<sup>-1</sup> dalga boyundadır (Jin vd., 2012) ve Şekil 16’de benzer oluşumlar gözlenmiştir.



**Şekil 16.** SW30 membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda  $\text{SiO}_2$  nanomalzeme ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri

### ***Temas açısı***

BW30 ve SW30 membranlarının L-DOPA ile birlikte  $\text{SiO}_2$  nanomalzemeli çapraz akış sistemde modifikasyon sonrası elde edilen temas açısı değerleri Şekil 17’de verilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere farklı nanomalzemeler BW30 ve SW30 membranlar üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Nanomalzeme türünün ve konsantrasyonunun membran hidrofiliğini değiştirdiği tespit edilmiştir. L-DOPA ile birlikte  $\text{SiO}_2$  modifikasyonlu membranlarda nanomalzeme konsantrasyonu arttıkça temas açısı değerlerinde azalma gözlenerek membran hidrofiliği artırılmıştır. BW30 ve SW30 membranların L-DOPA ile birlikte nanomalzemelerin kullanılması ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu sonuçlarına göre temas açısı değerleri karşılaştırıldığında,  $\text{SiO}_2$  nanomalzemelerinin modifikasyon işleminde membran hidrofiliği açısından BW30 membranlarda daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.



**Şekil 17.** BW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO<sub>2</sub> nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen temas açısı değerleri

### ***RO Deneyleri***

Membranların performansının belirlenmesinde en önemli parametre su akışı değerleridir ve membranın yapısal özellikleri ve hidrofilikliği ile doğrudan ilişkilidir. PRO prosesinde enerji potansiyelinin değerlendirilmesi kullanılacak membranların çapraz akış membran ünitesinde performans deneyleri gerçekleştirilmiştir. RO deneylerinde; L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, % 0,5 ve %1) SiO<sub>2</sub> nanomalzemesi ile çapraz akış sistemde modifikasyonuna bağlı olarak BW30 ve SW30 membranlara 10 bar transmembran basıncından (TMP) başlayarak her 3 saatte bir 5 bar artırılarak 20 bara kadar arttırılarak işletilmiş ve su akıları değerlendirilmiştir. Modifikasyonlu BW30 ve SW30 membranların RO modülünde DI su besleme çözeltisinde basınç artışına bağlı olarak su akıları Tablo 10'da verilmiştir.

**Tablo 10.** L-DOPA ile birlikte SiO<sub>2</sub> nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30 ve SW30 membranların farklı basınçlarda RO performansları

	TMP (bar)	Akı (L/m <sup>2</sup> .sa)	
		BW30	SW30
<b>L-DOPA</b> <b>+% 0.1 SiO<sub>2</sub></b>	10	21,1	43,7
	15	43,3	73,9
	20	66,8	69,5
<b>L-DOPA</b> <b>+% 0.5 SiO<sub>2</sub></b>	10	16,3	24,2
	15	37,8	34,6
	20	62,4	53,8
<b>L-DOPA</b> <b>+% 1 SiO<sub>2</sub></b>	10	23,2	6,3
	15	43,5	12
	20	65,2	20,1

RO deneylerinin ikinci aşamasında saf ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme modifikasyonu yapılan membranların tuz giderim verimleri hesaplanmıştır. Sistem 12 saat boyunca 20 g/L NaCl besleme çözeltisi kullanılarak, sistem basıncı 15 bar sabit transmembran basıncında işletilmiştir. Saf, L-DOPA modifiye ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, % 0,5 ve %1) SiO<sub>2</sub> nanomalzemeleri ile çapraz akışlı sistemde modifikasyonuna bağlı olarak BW30 ve SW30 membranların tuz giderim verimleri (%)Tablo 9’da verilmiştir. Membranlar, membran tabanlı ayırma proseslere dayalı arıtım süreçleri için anahtar role sahiptir ve direk olarak sistem performansı etkilemektedir. Membranların fiziksel yapısı veya morfolojisi membran boyunca taşınan kimyasal bileşenin taşınım modunu belirler ve bu yüzden taşınım hızını etkilemektedir.

RO deneyleri sonucunda saf ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme ile modifiye edilmiş membranların 15 barda saf su akıları (J<sub>w</sub>) belirlenmiştir. 15,5 bar osmotik basınca sahip, 20 gr/L NaCl besleme çözeltisiyle 15 barda 12 saat boyunca işletilmiş ve tuz giderim verimleri hesaplanmıştır (Sahebia vd., 2017). Tüm bu veriler sonucunda saf, L-DOPA modifiye ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme modifikasyonu tamamlanmış membranların tuz giderim verimleri (%) hesaplanmış ve Tablo 11’de verilmiştir.

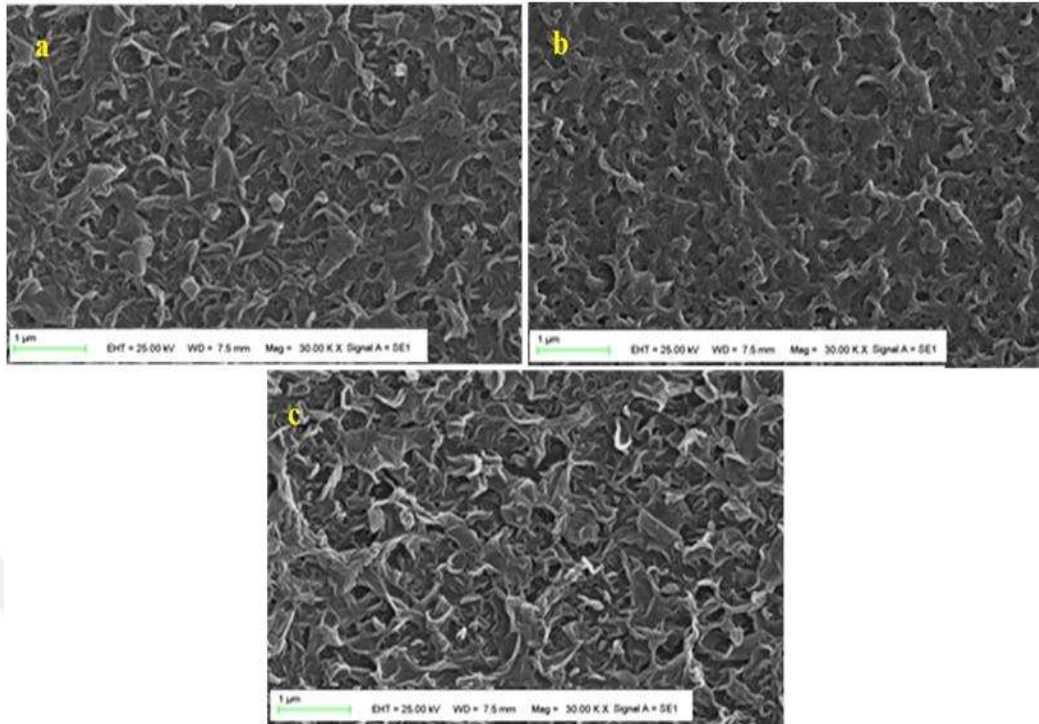
**Tablo 11.** L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO<sub>2</sub> nanomalzeme ile modifiye edilmiş membranların özellikleri

	<b>Modifikasyon</b>	<b>Jw (L/m<sup>2</sup>.sa)</b>	<b>R (%)</b>
<b>BW30</b>	L-DOPA + % 0,1 SiO <sub>2</sub>	43,3	79
	L-DOPA + % 0,5 SiO <sub>2</sub>	37,8	47
	L-DOPA + % 1 SiO <sub>2</sub>	43,5	60
<b>SW30</b>	L-DOPA + % 0,1 SiO <sub>2</sub>	74	55
	L-DOPA + % 0,5 SiO <sub>2</sub>	34,6	-
	L-DOPA + % 1 SiO <sub>2</sub>	11,9	65

### 3.1.2.2. L-DOPA+ TiO<sub>2</sub> Yüzey Modifikasyonu

#### *SEM*

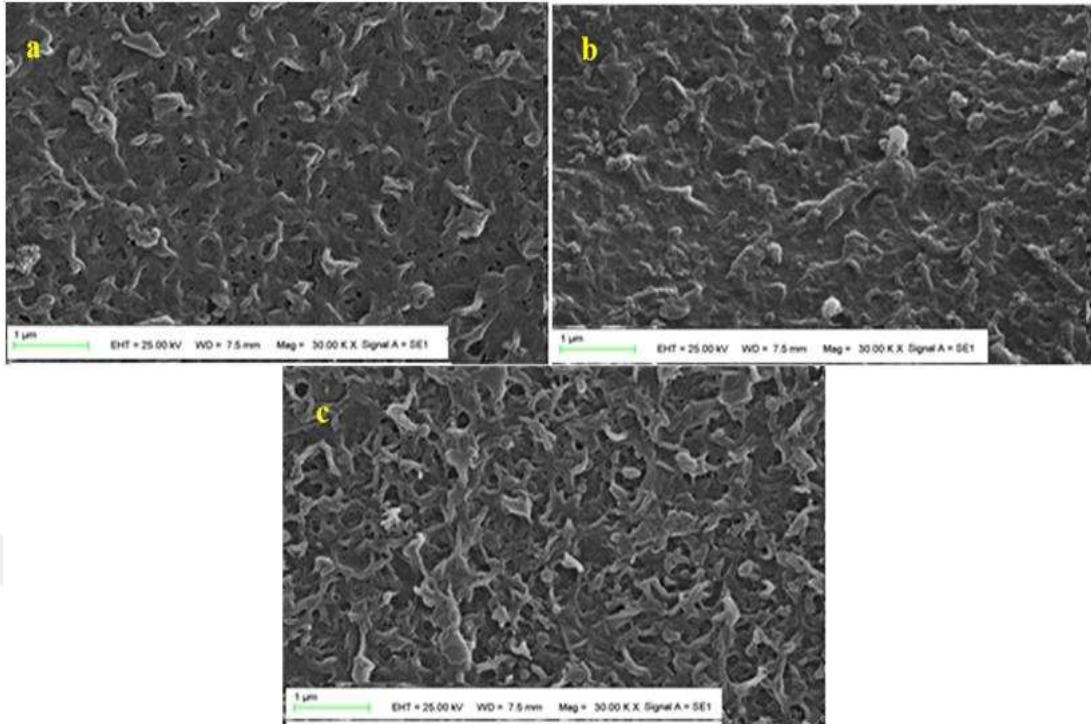
BW30 ve SW30 membranların L-DOPA ile birlikte TiO<sub>2</sub> nanomalzemelerinin farklı konsantrasyonlarda (%0,1 %0,5, %1 w/w) çapraz akış sistemde modifikasyonu sonrasında aktif tabakada meydana gelen değişimin belirlenmesinde kullanılan SEM analizleri Şekil 18 ve Şekil 19'da verilmiştir. L-DOPA ile birlikte TiO<sub>2</sub> modifikasyonlu BW30 membranların SEM görüntüleri Şekil 18'de verilmiştir. TiO<sub>2</sub> nanomalzeme konsantrasyonu arttıkça membran yüzeyindeki çıkıntılı yapıda artma gözlenmektedir.



**Şekil 18.** BW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda  $\text{TiO}_2$  ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1  $\text{TiO}_2$ , b) %0,5  $\text{TiO}_2$ , c) %1  $\text{TiO}_2$

L-DOPA ile birlikte  $\text{TiO}_2$  modifikasyonlu SW30 membranların SEM görüntüleri Şekil 19'da verilmiştir.  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonu %0,5'e ulaştığında membran yüzeyinde nanomalzeme agregasyonu açıkça görülmektedir (Şekil 19b). BW30 membranda  $\text{TiO}_2$  modifikasyonu yüksek konsantrasyonlarda herhangi bir agregasyon göstermeden etkin şekilde çalışırken, SW30 membranda düşük konsantrasyonlarda agregasyon oluşumu gözlemlenmiştir.



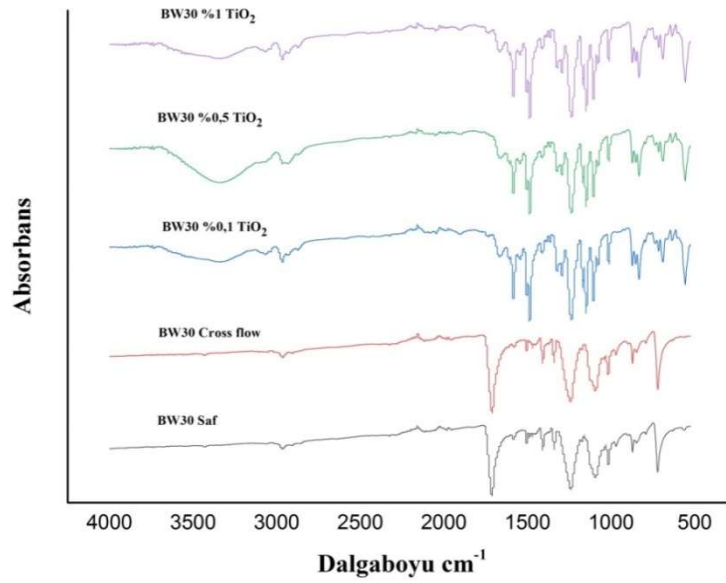


**Şekil 19.** SW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda  $\text{TiO}_2$  ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1  $\text{TiO}_2$ , b) %0,5  $\text{TiO}_2$ , c) %1  $\text{TiO}_2$

### **FTIR**

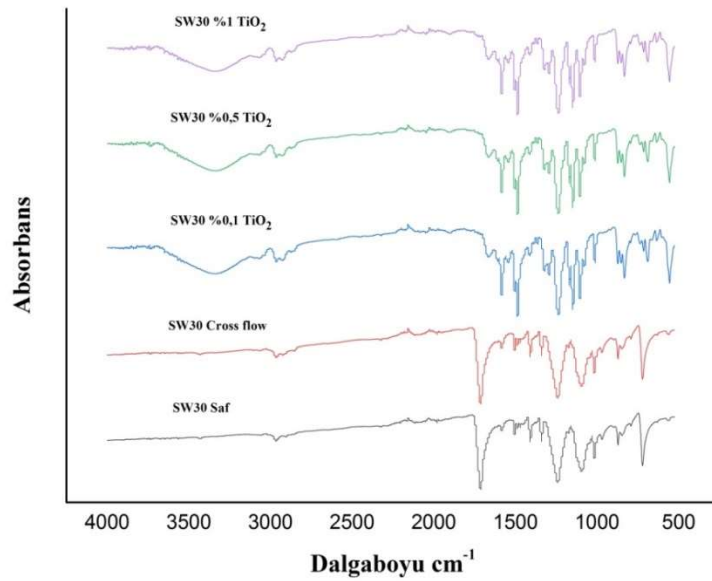
BW30 membranlarının L-DOPA ile beraber farklı konsantrasyonlarda  $\text{TiO}_2$  ile modifikasyonu sonrasında yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 20’de verilmiştir.  $\text{TiO}_2$  nanomalzemesinin eklenmesiyle OH- esnemesi  $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda asimetrik salınım yapmakta ve bu dalga boyu arasında yeni pik oluşumları gözlenmiştir. Yüksek yoğunlukta oluşan bu band aralığı  $\text{TiO}_2$  nanoparçacığının membran yüzeyine etkin şekilde tutunduğunu göstermektedir (Rahimpour vd., 2011). Şekil 20’de BW30 membranının L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte %1  $\text{TiO}_2$  nanomalzemesi ile yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri verilmiştir.  $\text{TiO}_2$  ile modifikasyon sonrası  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  (Erdem vd., 2001) ve  $\sim 850, 1110$  ve  $1450\text{ cm}^{-1}$  (Bensaha ve Bensouy 2012) dalga boyunda elde edilen yeni pikler  $\text{TiO}_2$  nanomalzemesinin membran yüzeyine tutunduğunu açıkça göstermektedir ve literatürde verilen pik verileri ile uyumludur.





**Şekil 20.** BW30 membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> nanomalzeme ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri

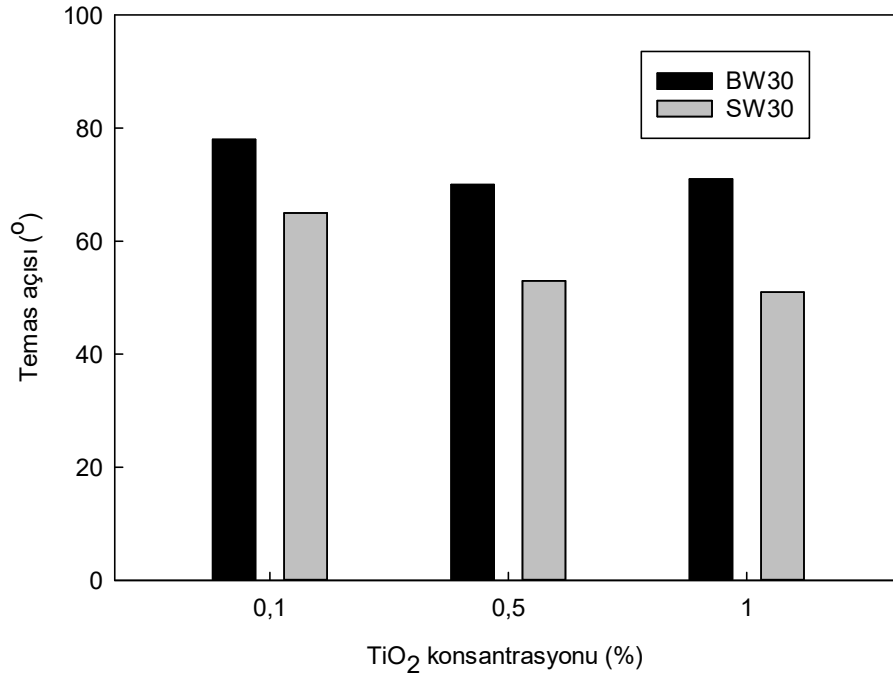
SW30 membranlarının L-DOPA ile beraber farklı konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> ile modifikasyonu sonrasında yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 21’de verilmiştir. TiO<sub>2</sub> nanomalzemesinin eklenmesiyle OH eklenmesi 3200–3400 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda asimetric salınım yapmakta ve bu dalga boyu arasında yeni pik oluşumları gözlenmiştir. Yüksek yoğunlukta oluşan bu band aralığı TiO<sub>2</sub> nanoparçacığının membran yüzeyine etkin şekilde tutunduğunu göstermektedir (Rahimpour vd., 2011).



**Şekil 21.** SW30 membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda  $\text{TiO}_2$  nanomalzeme ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri

### *Temas Açısı*

BW30 ve SW30 membranlarının L-DOPA ile birlikte  $\text{TiO}_2$  nanomalzemesi çapraz akış sistemde modifikasyon sonrası elde edilen temas açısı değerleri Şekil 22’de verilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere farklı nanomalzemeler BW30 ve SW30 membranlar üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Nanomalzeme türünün ve konsantrasyonunun membran hidrofiliğini değiştirdiği tespit edilmiştir. L-DOPA ile birlikte  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{SiO}_2$  modifikasyonlu membranlarda nanomalzeme konsantrasyonu arttıkça temas açısı değerlerinde azalma gözlenerek membran hidrofiliği artırılmıştır. BW30 ve SW30 membranların L-DOPA ile birlikte nanomalzemelerin kullanılması ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu sonuçlarına göre temas açısı değerleri karşılaştırıldığında  $\text{TiO}_2$  nanomalzemesinin modifikasyon işleminde membran hidrofiliği açısından SW30 membranlarda daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.



**Şekil 22.** BW30 membranının L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO<sub>2</sub> nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen temas açısı değerleri

### ***RO Deneyleri***

RO deneylerinde; L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, % 0,5 ve %1) TiO<sub>2</sub> nanomalzemesi ile çapraz akış sistemde modifikasyonuna bağlı olarak BW30 ve SW30 membranlara 10 bar transmembran basıncından (TMP) başlayarak her 3 saatte bir 5 bar artırılarak 20 bara kadar artırılarak işletilmiş ve su akıları değerlendirilmiştir. Modifikasyonlu BW30 ve SW30 membranların RO modülünde DI (saf) su besleme çözeltisinde basınç artışına bağlı olarak su akıları sırasıyla Tablo 12’de verilmiştir. Nanomalzeme ile modifikasyonu gerçekleştirilen tüm membranlar için sistemde TMP arttırıldıkça membranların saf su akısında artış tespit edilmiştir.

**Tablo 12.** L-DOPA ile birlikte TiO<sub>2</sub> nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30 ve SW30 membranların farklı basınçlarda RO performansları (L/m<sup>2</sup>.sa)

	TMP (bar)	Akı (L/m <sup>2</sup> .sa)	
		BW30	SW30
<b>L-DOPA +% 0.1 TiO<sub>2</sub></b>	10	28,3	32,2
	15	44,7	45,5
	20	79,6	67,1
<b>L-DOPA +% 0.5 TiO<sub>2</sub></b>	10	18,2	16,3
	15	47,7	40,4
	20	57,8	46,8
<b>L-DOPA +% 1 TiO<sub>2</sub></b>	10	20,2	14,3
	15	56,2	48,8
	20	65,8	69,4

Tablo 13’de BW30 membranın farklı konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> modifikasyonu sonucunda tuz giderim verimleri (%) verilmiştir.

RO deneylerin ikinci aşamasında saf ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme modifikasyonu yapılan membranların tuz giderim verimleri hesaplanmıştır. Sistem 12 saat boyunca 20 g/L NaCl besleme çözeltisi kullanılarak, sistem basıncı 15 bar sabit transmembran basıncında işletilmiştir. Saf, L-DOPA modifiye ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, % 0,5 ve %1) TiO<sub>2</sub> nanomalzemesi ile çapraz akışlı sistemde modifikasyonuna bağlı olarak BW30 ve SW30 membranların tuz giderim verimleri (%)Tablo 13’ te verilmiştir. Membranlar, membran tabanlı ayırma proseslere dayalı arıtım süreçleri için anahtar role sahiptir ve direk olarak sistem performansı etkilemektedir. Membranların fiziksel yapısı veya morfolojisi membran boyunca taşınan kimyasal bileşenin taşınım modunu belirler ve bu yüzden taşınım hızını etkilemektedir.

RO deneyleri sonucunda saf ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme ile modifiye edilmiş membranların 15 barda saf su akıları (J<sub>w</sub>) belirlenmiştir. 15,5 bar osmotik basınca sahip, 20 gr/L NaCl besleme çözeltisiyle 15 barda 12 saat boyunca işletilmiş ve tuz giderim verimleri hesaplanmıştır (Sahebia vd., 2017). Tüm bu veriler sonucunda saf, L-DOPA modifiye ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme modifikasyonu tamamlanmış membranların giderim verimleri verilmiştir.

**Tablo 13.** L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> nanomalzeme ile modifiye edilmiş membranların özellikleri

	Modifikasyon	Jw (L/m <sup>2</sup> .sa)	R (%)
BW30	L-DOPA + % 0,1 TiO <sub>2</sub>	44,7	47
	L-DOPA + % 0,5 TiO <sub>2</sub>	47,7	59
	L-DOPA + % 1 TiO <sub>2</sub>	56,2	64
SW30	L-DOPA + % 0,1 TiO <sub>2</sub>	45,5	49
	L-DOPA + % 0,5 TiO <sub>2</sub>	40,4	37
	L-DOPA + % 1 TiO <sub>2</sub>	48,8	48

### 3.1.3. PRO Sisteminde Enerji Üretimi

Yapılan literatür araştırmalarında PRO prosesinde kilit elemanın membranlar olduğu açıkça görüldüğünden ikinci aşamada ticari olarak kullanımda olan RO membranların yüzeylerinin modifikasyonu ile PRO prosesinde enerji üretim verimliliğine yönelik değerlendirmeler yapılmıştır. PRO teknolojisinde güç potansiyelini, çekme ve besleme çözelti konsantrasyonları, basınç ve sıcaklık gibi işletim koşulları ve konsantrasyon polarizasyon direk olarak etkilemektedir. Bu kapsamda membranların özelliklerinin iyileştirilmesi ile PRO performans değerlendirmeleri sentetik besleme/çekme çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda hazırlanan membranlarda PRO sisteminin en iyi performansı gösterdiği işletim koşullarında performansları da değerlendirilmiştir.

Sentetik besleme/çekme çözeltileri ile gerçekleştirilen PRO deneyleri kapsamında TiO<sub>2</sub> nanomalzemesi ile modifiye edilmiş SW30 ve BW30 membranları ile deneyler sürdürülmüştür. SW30 ve BW30 membranların üç farklı konsantrasyonda L-DOPA+TiO<sub>2</sub> modifikasyon işlemi sonrasında tuz giderim verimi açısından analizleri bu kısımda tekrarlanarak iki kez gerçekleştirilmiştir (Tablo 14). L-DOPA+TiO<sub>2</sub> ile modifiye edilen SW30 ve BW30 membranlar çapraz akış sistemde 10 bar transmembran basıncından (TMP) başlayarak her 3 saatte bir 5 bar artırılarak 20 bara kadar işletilmiş ve su akıları hesaplanmıştır. Membranların tuz giderim verimlerini belirlemek için önceki deneylerden farklı olarak literatürde de yaygın olarak kullanılan 2 g/L (2000 ppm) tuz konsantrasyonu besleme çözeltisi olarak kullanılmıştır. Sistem 2 g/L NaCl besleme

çözültisi kullanılarak durağan koşullara gelene kadar işletilmiş ve 15 dk aralıklarla toplanan süzöntülerin iletkenlik takibi yapılmıştır. L-DOPA+TiO<sub>2</sub> modifiye SW30 ve BW30 membranların tuz giderim verimleri Tablo 14'te verilmiştir.

**Tablo 14.** BW30 ve SW30 membranların farklı konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> modifikasyonu sonucunda tuz giderim değerleri

Membrane	R (%)
BW30	97
BW30/ L-DOPA	97
BW30/L-DOPA/0,1%TiO <sub>2</sub>	57
BW30/L-DOPA/0,5%TiO <sub>2</sub>	97
BW30/L-DOPA/1%TiO <sub>2</sub>	95
SW30	97
SW30/ L-DOPA	98
SW30/L-DOPA/0,1%TiO <sub>2</sub>	88
SW30/L-DOPA/0,5%TiO <sub>2</sub>	90
SW30/L-DOPA/1%TiO <sub>2</sub>	97

### 3.1.3.1. Çekme Çözelti Konsantrasyonunun Enerji Üretim Performansına Etkisi

Çekme çözeltisinin saf ve L-DOPA modifiye BW30 ve SW30 membranların enerji üretiminde performansına etkisini incelemek için üç farklı konsantrasyonda (1M, 2M ve 3M) NaCl çözültileri ile PRO deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çekme çözeltisi tuz konsantrasyonunun arttırılması, enerji üretim potansiyeli olumlu yönde etkilenmiştir. Tablo 15'te farklı çekme çözültilerine karşı elde edilen akı ve güç değerleri verilmiştir. Ozmotik basınç PRO işlemlerinde itici güç olarak kullanıldığından, NaCl tuz konsantrasyonundaki artış su akışını ve dolayısıyla güç potansiyelini arttırmıştır. 3M NaCl çekme çözeltisinde 4 barda L-DOPA modifiye SW30 ve BW30 membranlar sırasıyla 3,26 L/m<sup>2</sup>.sa ve 3,25 L/m<sup>2</sup>.sa su akısında 0,36 W/m<sup>2</sup> güç elde edilmiştir. Arena vd. (2011) Saf SW30 ve BW30'un 1,5 M çekme çözeltisinde 1,4 L/m<sup>2</sup>.sa ile benzer akı değerini gösterdiğini bildirmiştir. L-DOPA modifiye edilmiş membranlarda su akı değerleri ve güç yoğunluğu saf membranlarla karşılaştırıldığında artmıştır.

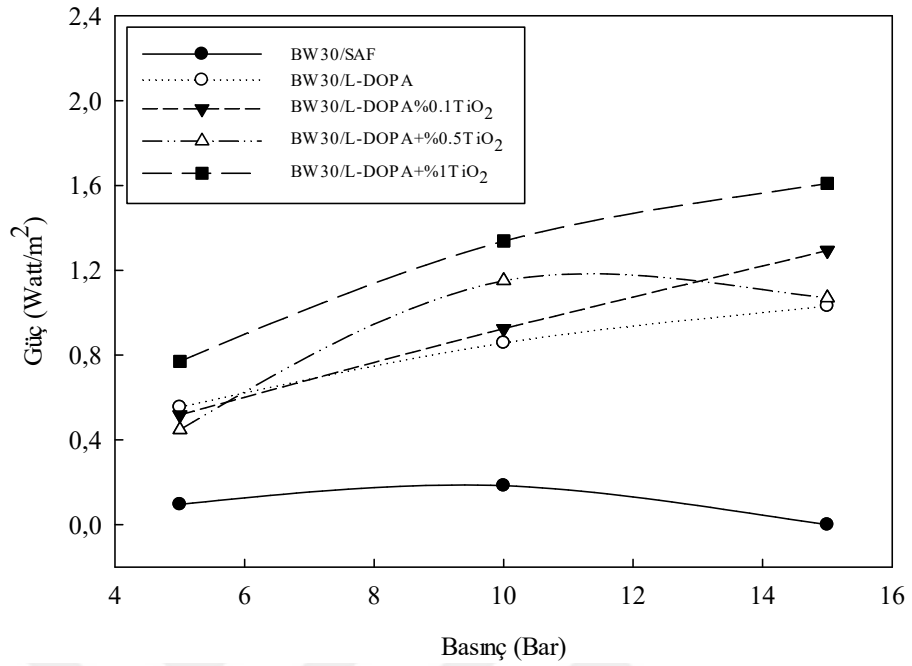
**Tablo 15.** Saf ve L-DOPA modifiye edilmiş BW30 ve SW30 membranların farklı çekme çözelti konsantrasyonlarında su akı ve güç değerleri (4bar, 25±5°C)

Çekme çözelti konsantrasyonu	1 M		2 M		3 M	
	Akı (L/m <sup>2</sup> .sa)	Güç(W/m <sup>2</sup> )	Akı (L/m <sup>2</sup> .sa)	Güç(W/m <sup>2</sup> )	Akı (L/m <sup>2</sup> .sa)	Güç(W/m <sup>2</sup> )
SW30	0,59	0,07	1,11	0,12	1,12	0,13
SW30/L-LOPA	2,16	0,24	2,47	0,28	3,26	0,36
BW30	0,36	0,04	0,51	0,06	1,22	0,14
BW30/L-DOPA	1,17	0,13	2,42	0,27	3,25	0,36
BW30/L-DOPA /%0,1 TiO <sub>2</sub>	-	-	3,70*	0,52*	-	-
BW30/L-DOPA /%0,5 TiO <sub>2</sub>	-	-	3,20*	0,45*	-	-
BW30/L-DOPA /%1 TiO <sub>2</sub>	-	-	5,52*	0,77*	-	-

\*: 5 barda işletilmiştir

### 3.1.3.2. PRO sistemi Enerji Üretim Performansına Basıncın Etkisi

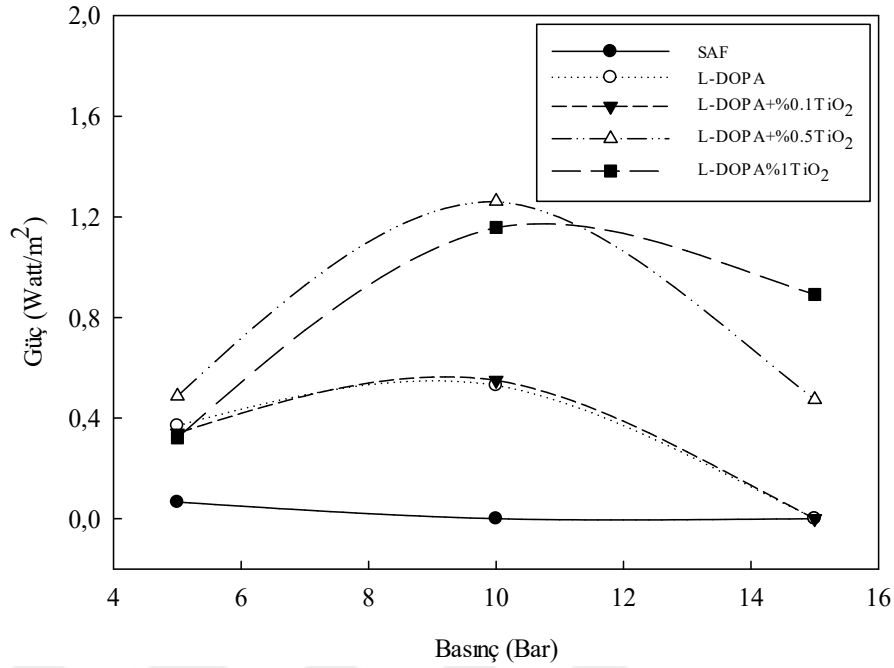
Yüksek basınçlı PRO modülünde L-DOPA+%1wt TiO<sub>2</sub> nanomalzemesi ile modifiye edilen BW30 ve SW30 membran kullanılarak, üç farklı basınçta (5, 10 ve 15 bar) PRO denemeleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 23'te L-DOPA+%1wt TiO<sub>2</sub> modifiye BW30 membranın farklı basınçlarda güç değerleri verilmiştir. Saf BW30 membranda enerji üretim potansiyeli sıfır noktasına oldukça yakındır. L-DOPA modifikasyonu sonucunda enerji üretimi artmıştır. Modifikasyonda kullanılan TiO<sub>2</sub> miktarı artırıldığında enerji üretim potansiyelinin yükseldiği oldukça açıktır. Saf membran enerji potansiyeli 0.2 Watt/m<sup>2</sup> değerini geçmezken, L-DOPA+%1 TiO<sub>2</sub> modifikasyonu sonucunda 1,6 watt/m<sup>2</sup> değerine ulaşmıştır.



Şekil 23. BW30 membranın farklı basınç ve konsantrasyonlarda güç değerler

Şekil 24'te SW30 membranın farklı TiO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında yüzey modifikasyonu ve güç değerlerine bağlı enerji üretim potansiyelleri verilmiştir. SW30 membran, BW30 membranda olduğu gibi en düşük enerji üretim değeri saf SW30 membranda iken, en yüksek enerji üretim değeri L-DOPA+%0,5 TiO<sub>2</sub> yüzey modikasyonunda göstermiştir. Sistem basıncı 10 barı geçtikten sonra membran tüm enerji değerleri azalma göstermiştir, Transmembran basıncı osmotik basınca baskın gelmiştir.

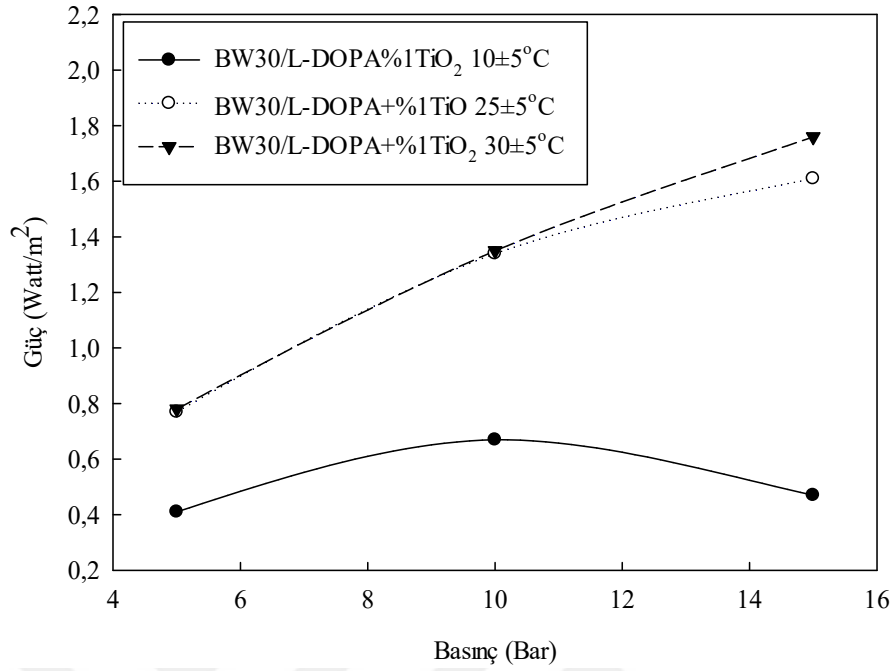




Şekil 24. SW30 membranın farklı basınçlar ve konsantrasyonlarda güç değerleri

### 3.1.3.3. PRO Sistemi Enerji Üretim Performansına Sıcaklığın Etkisi

L-DOPA+%1 TiO<sub>2</sub> nanomalzemesi ile modifiye edilen BW30 membran ile 10±5°C ve 30±5°C sıcaklıklarda 5, 10 ve 15 bar olmak üzere üç farklı basınç uygulanarak sıcaklığın membranların PRO prosesinde enerji üretim performansına etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın PRO sistemi ile enerji üretim performansına etkisinin belirlenmesi deneylerinde çekme çözeltisi olarak 2M NaCl çözeltisi ve besleme çözeltisi olarak deiyonize su (25 µS/cm) kullanılmıştır. Şekil 25'te L-DOPA+%1 TiO<sub>2</sub> modifiye BW30 membranın sentetik su örnekleri kullanılarak farklı sıcaklıklardaki güç değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi basınç geciktirmeli osmoz, sıcaklıkla doğrudan etkilenir. Sistem besleme suyu sıcaklığı arttıkça enerji üretim potansiyelinde artış gözlenmiştir. Sistem besleme suyu sıcaklığı 10 °C'de iken enerji üretim potansiyeli 0,6 watt/m<sup>2</sup> değerinden küçük iken, sistem besleme suyu sıcaklığı 30 °C'ye yükseltildiğinde 1,8 watt/m<sup>2</sup> değerini geçtiği izlenmiştir.



**Şekil 25.** L-DOPA+ %1 TiO<sub>2</sub> modifiye BW30 membranın farklı sıcaklıklarda güç değerleri

Sentetik su örnekleri kullanılarak 2M çekme çözeltisi kullanılarak basıncın etkisi saf, L-DOPA ve L-DOPA+nanomalzeme modifiye BW30 ve SW30 membranların enerji üretiminde performansına etkisini incelemek için üç farklı basınç (5, 10 ve 15 bar) değeri ile PRO deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 16’da farklı basınç değerlerine karşı elde edilen akı ve güç değerleri verilmiştir. Sistem enerji üretim potansiyeli membran bazında kıyaslandığında BW30 membran enerji üretim potansiyeli akı ile doğru orantılı olduğundan yapılan modifikasyonların tamamında yüksek sonuç göstermiştir. Bununla birlikte en yüksek akı değeri BW30 membran L-DOPA+%1TiO<sub>2</sub> yüzey modifikasyonu sistem basıncı 10 bar olduğu durumda elde edilmiştir. En yüksek güç değeri ise yine L-DOPA+%1TiO<sub>2</sub> yüzey modifikasyonlu BW30 membran, sistem basıncı 15 bar iken elde edilmiştir.

**Tablo 16.** Saf ve L-DOPA modifiye edilmiş BW30 ve SW30 membranların 2M çekme çözeltisinde ve farklı basınç değerlerinde su akı ve güç değerleri (25±5°C)

Basınç (bar)		5		10		15	
Membran	Akı (L/m <sup>2</sup> .sa)	Güç (W/m <sup>2</sup> )	Akı (L/m <sup>2</sup> .sa)	Güç (W/m <sup>2</sup> )	Akı (L/m <sup>2</sup> .sa)	Güç (W/m <sup>2</sup> )	
BW30	Saf	0,68	0,10	0,66	0,18		
	L-DOPA	3,96	0,55	3,06	0,86	2,46	1,03
	%0,1 TiO <sub>2</sub>	3,70	0,52	3,30	0,92	3,08	1,29
	%0,5 TiO <sub>2</sub>	3,20	0,45	4,11	1,15	2,55	1,07
	%1 TiO <sub>2</sub>	5,52	0,77	4,78	1,34	3,83	1,61
SW30	Saf	0,47	0,07	-	-	-	-
	L-DOPA	2,64	0,37	1,90	0,53	-	-
	%0,1 TiO <sub>2</sub>	2,42	0,34	1,96	0,55	-	-
	%0,5 TiO <sub>2</sub>	3,48	0,49	4,51	1,26	1,13	0,47
	%1 TiO <sub>2</sub>	2,30	0,32	4,14	1,16	2,12	0,89

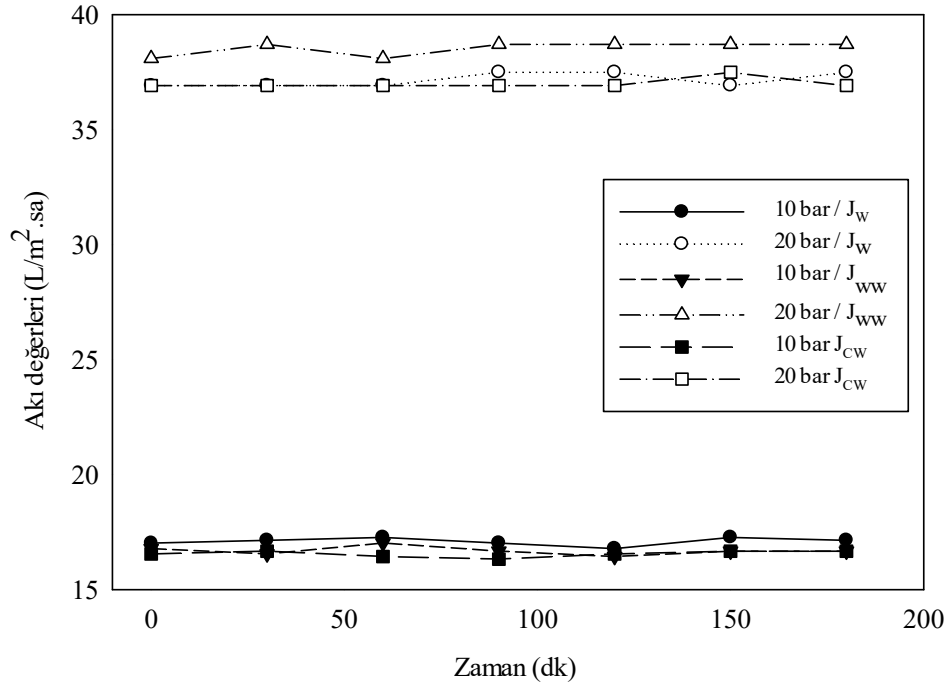
## 3.2. İnce Film Kompozit Membranlar İle Mikrokirletici Giderimi

### 3.2.1. RO membranlarda Akı gelişimi

#### 3.2.1.1. Irgarol 1051

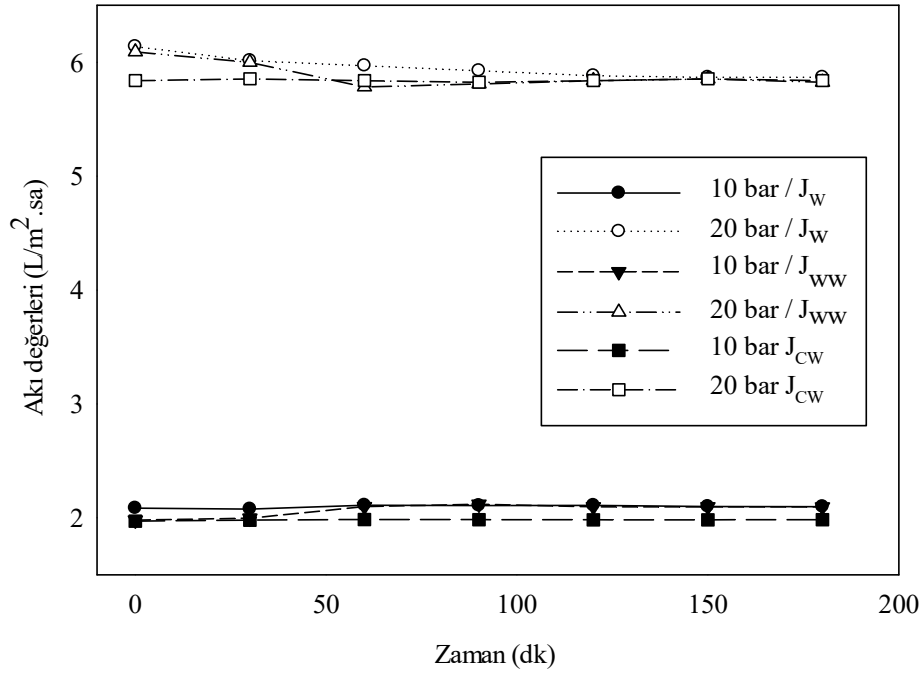
Çapraz akışlı filtrasyon sisteminde membran ile mikrokirletici giderimini değerlendirmek üzere üzere iki farklı pestisit kullanılmıştır. Bu kirleticilerden ilki Irgarol 1051'dir. RO deneyleri 10 ve 20 bar olmak üzere iki farklı basınçta gerçekleştirilmiştir. Çapraz akışlı sistemde kirletici giderimi örneklemeleri için sistem her bir deney setinde üç saat boyunca işletilmiştir. Deneyler esnasında alınan akı değerlerine bağlı olarak kirleticinin membran üzerinde tıkanma etkisi değerlendirilmiştir. Şekil 26'da BW30 membran kullanılarak saf su besleme içine Irgarol 1051 enjekte edilmiştir. JW kirletici kullanımı öncesi (tıkanma öncesi) membranda tıkanma etkilerinin saptanması üzere yalnızca saf su ile akı değerlerinin hesaplanmasına dayanır. J<sub>w</sub> besleme suyuna kirletici (Irgarol 1051) enjekte halinde iken membran akı değerlerini göstermektedir. Grafikte bulunan J<sub>cw</sub> değerleri ise çapraz akışlı filtrasyon ünitesinde kirletici enjeksiyonu sonrası yalnızca saf su kullanılarak membran gözeneklerinde gerçekleşen tıkanmanın akı değerlerinde meydana gelen değişimleri göstermektedir. BW30 membran ile filtrasyon esnasında 10 ve 20 bar basınçta işletilmesi durumunda akı kaybı %1-2 civarında olduğu gözlenmiştir. Bundan dolayı, membranların hamsu ile işletilmeleri öncesi saf su ve sonrası akı değerlerinin (J<sub>w</sub>-

$J_{cw}$ ) benzer özellikler göstermesi nedeniyle Irgarol 1051'in BW30 membranda tıkanma etkisinin gözlemlenmediği tespit edilmiştir.



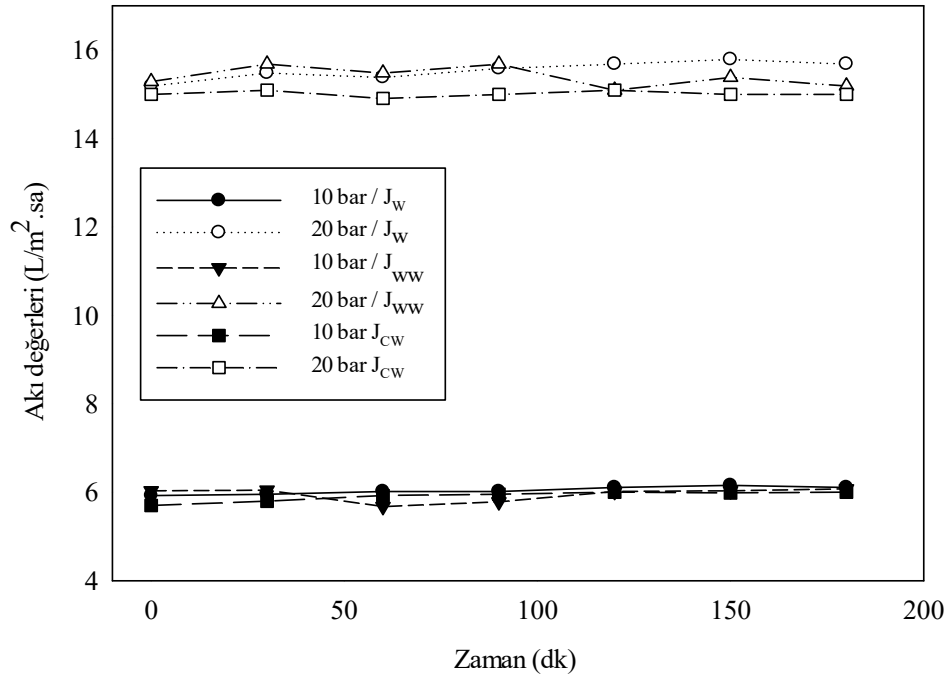
**Şekil 26.** BW30 Saf su+ Irgarol 1051 10-20 bar zamana karşı akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı,  $J_{ww}$ :atıksu akısı,  $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı)

SW30 membran pestisit giderimi deney setlerinde (Şekil 27), BW30'da olduğu gibi ilk olarak saf su performansları değerlendirilmiştir. Membran ilk olarak saf su ile basınçlandırılmış ve akı değerleri belirlenmiştir ( $J_w$ ). Ardından Irgarol 1051 enjekte edilerek akı değerleri ve giderim sonuçlarına ulaşılmış olup ( $J_{ww}$ ), pestisit kullanımı sonrası saf su akı yenilenerek membranda meydana gelen tıkanma oranları incelenmiştir ( $J_{cw}$ ). SW30 membranda 10 ve 20 bar basınç altında tıkanma etkisi gözlenmemiştir ( $J_w$ - $J_{cw}$ ).



Şekil 27.SW30 Saf su+ Irgarol 1051 10-20 Bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı,  $J_{ww}$ :atıksu akısı,  $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı)

Pestisit giderimi üzerinde etkilerinin incelenmesi üzere seçilen membranların bir diğeri ise GE-AD; saf su, saf su+kirletici ve kirletici giderimi sonrası saf su akılarının sonuçları Şekil 28'de verilmiştir. GE-AD membran ile RO filtrasyon ünitesi 10 bar ile basınçlandırıldığında kirletici öncesi ve sonrası ( $J_w - J_{cw}$ ) akı değerlerinde değişim gözlemlenmemesi membranda tıkanma meydana gelmediğini işaret ederken, sistem 20 bar altında farklı davranış göstermektedir. Kirletici öncesi ( $J_w$ ) akı değeri 15,54 L/m<sup>2</sup>sa iken 15,01 L/m<sup>2</sup>sa'e düştüğü dolayısıyla Irgarol 1051 kirleticinin membranda geçici tıkanmaya yol açtığı görülmektedir.



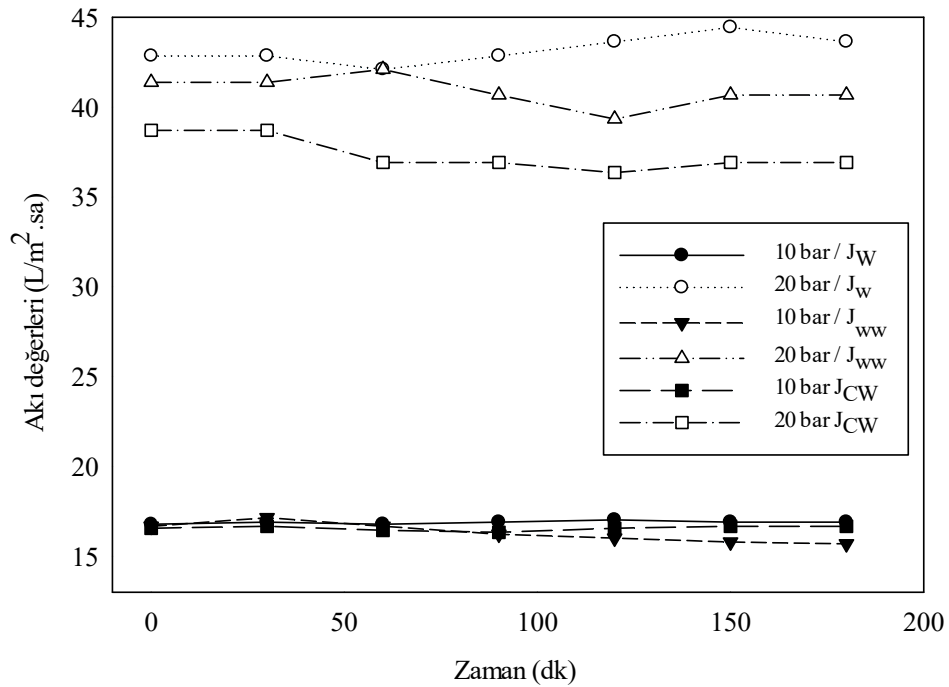
Şekil 28. GE-AD Saf su+ Irgarol 1051 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı,  $J_{ww}$ :atıksu akısı,  $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı)

RO filtrasyon sisteminde membranların akı değerleri ortalamaları Tablo 17’de verilmiştir. Sistemde safsu+Irgarol 1051 kullanılmıştır. Membranların pestisit giderimi üzerinde farklarının incelenmesinde önemli olan diğer bir parametre ise çapraz akışlı filtrasyon sistemde kullanılacak olan besleme suyudur. Deney setlerinde ilk olarak membranların saf su davranışları incelenmiştir. Daha sonrasında membran davranışlarının gerçeği tam anlamıyla yansıtması bakımından kirleticiler evsel atıksu arıtma tesisi çıkış noktasından temin edilen atıksu içerisine enjekte edilerek membranlarda giderimleri ve akı değerleri incelenmiştir. Bu bağlamda membran filtrasyon sisteminde Irgarol 1051 safsu içerisinde tüm membranlar için akı kaybı %2’den küçük olmakla beraber, akı geri kazanımları %95’ten büyüktür. Elde edilen veriler ile yola çıkıldığında Irgarol 1051 safsu içerisinde iken membranda herhangi bir tıkanma etkisi yaratmamıştır.

**Tablo 17.** Safsu + Irgarol 1051 10 ve 20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı,  $J_{ww}$ :atıksu akısı,  $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı)

	Basınç (bar)	$J_w$ (L/m <sup>2</sup> .sa)	$J_{ww}$ (L/m <sup>2</sup> .sa)	$J_{cw}$ (L/m <sup>2</sup> .sa)	Akı kaybı (%)	Akı geri kazanım (%)
<b>SW30</b>	10	17,09	16,68	16,55	2	96
	20	37,17	38,53	37,01	0	99
<b>GE-AD</b>	10	6,04	5,95	5,91	1	97
	20	15,54	15,4	15,01	1	96
<b>BW30</b>	10	2,1	2,07	1,98	1	95
	20	5,95	5,89	5,84	1	98

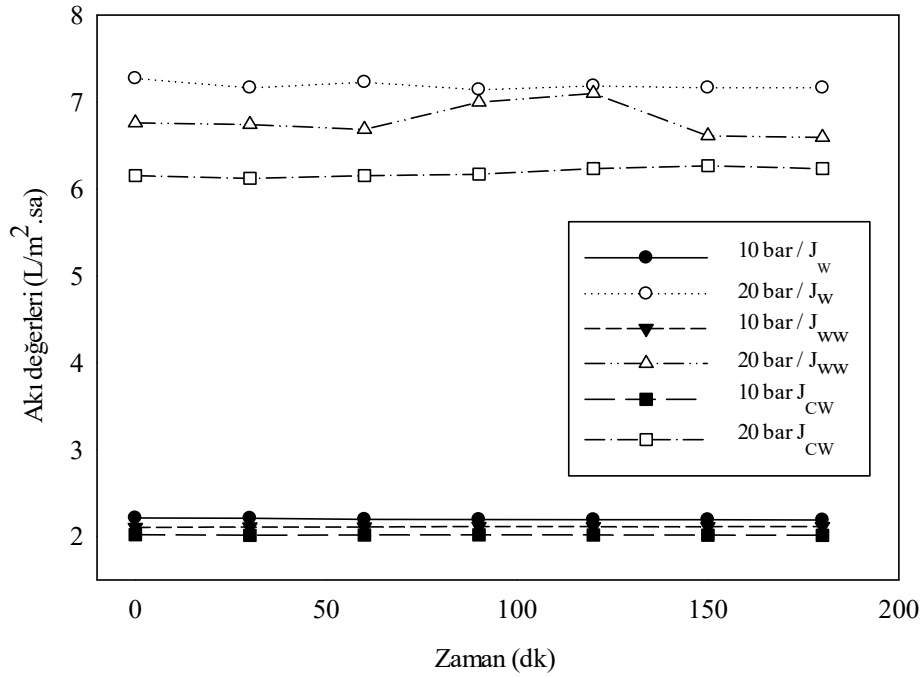
Şekil 29’da görüldüğü üzere BW30 membran 10 bar basınç altında tıkanma davranışı göstermemiştir. Kirletici öncesi ve sonrası membran akı değerleri benzer iken, 20 bar basınç altında kirletici giderimi sonrası membran saf su akı değerlerinde düşüş yani tıkanma etkileri gözlenmektedir. Kirletici öncesi saf su akı değerleri 43,20 L/m<sup>2</sup>sa iken, kirletici öncesi 37,35 L/m<sup>2</sup>sa’ e gerilediği tespit edilmiştir.



Şekil 29. BW30 Atıksu+ Irgarol 1051 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı,  $J_{ww}$ :atıksu akısı,  $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı)

BW30 membranda gözlenen davranışlar, SW30 membranda da geçerlidir. 10 bar basınç uygulandığı noktada tıkanma etkisine dair akı değerlerinde düşüş gözlenmezken, 20 bar

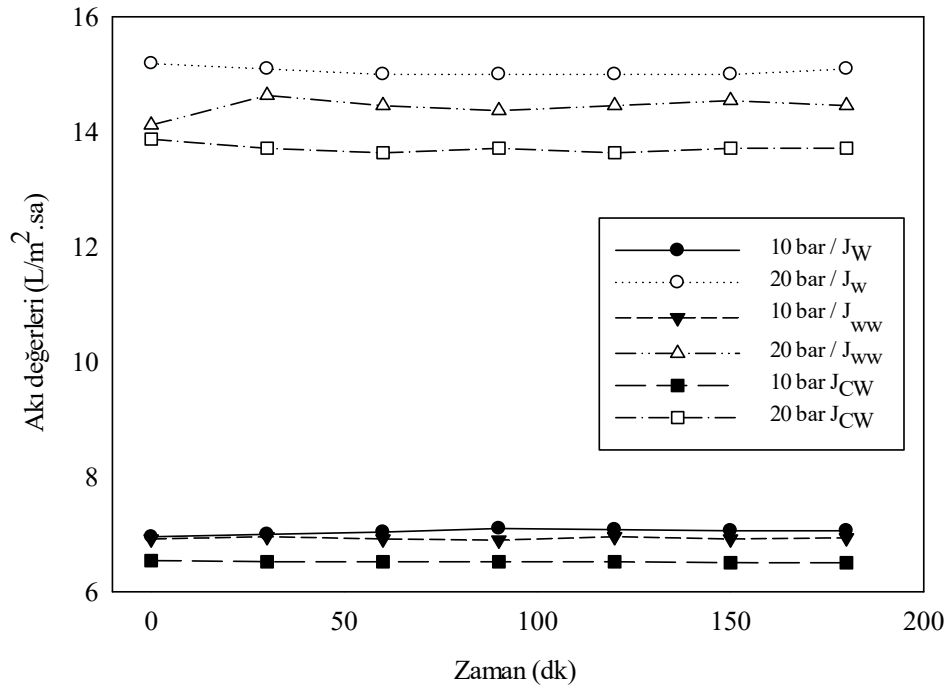
basınç uygulandığında kayda değer bir oranda akı değeri düşüşü meydana gelmiştir. Kirletici öncesi saf su akı değeri 7,19 L/m<sup>2</sup>sa iken, kirletici sonrası saf su akı değeri 6,19 L/m<sup>2</sup>sa'e düşmüştür.



Şekil 30.SW30 Atıksu+ Irgarol 1051 10-20 bar akı değerleri (J<sub>w</sub>:safsu akısı, J<sub>ww</sub>:atıksu akısı, J<sub>cw</sub>:atıksu sonrası safsu akısı)

GE-AD membran RO filtrasyon sisteminde iken, 10 bar ile basınçlandırıldığında kirletici öncesi akı değeri 7,04 L/m<sup>2</sup>sa iken, kirletici sonrası saf su akı değeri 6,52 L/m<sup>2</sup>sa'e gerilemiştir. Sistem basıncı 20 bar'a çıkarıldığında diğer membranlarda görülen etkilerin aynısı GE-AD membranda da gözlemlenmiştir. Akı değerlerinin 15,05 L/m<sup>2</sup>sa'den 13,71 L/m<sup>2</sup>sa'ye düştüğü tespit edilmiştir.





**Şekil 31.** GE-AD Atıksu+ Irgarol 1051 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı,  $J_{ww}$ :atıksu akısı,  $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı)

Membranların Atıksu ile Irgarol 1051 besleme ile filtrasyon zamana karşı akı değerleri ortalamaları Tablo 18’de verilmiştir.

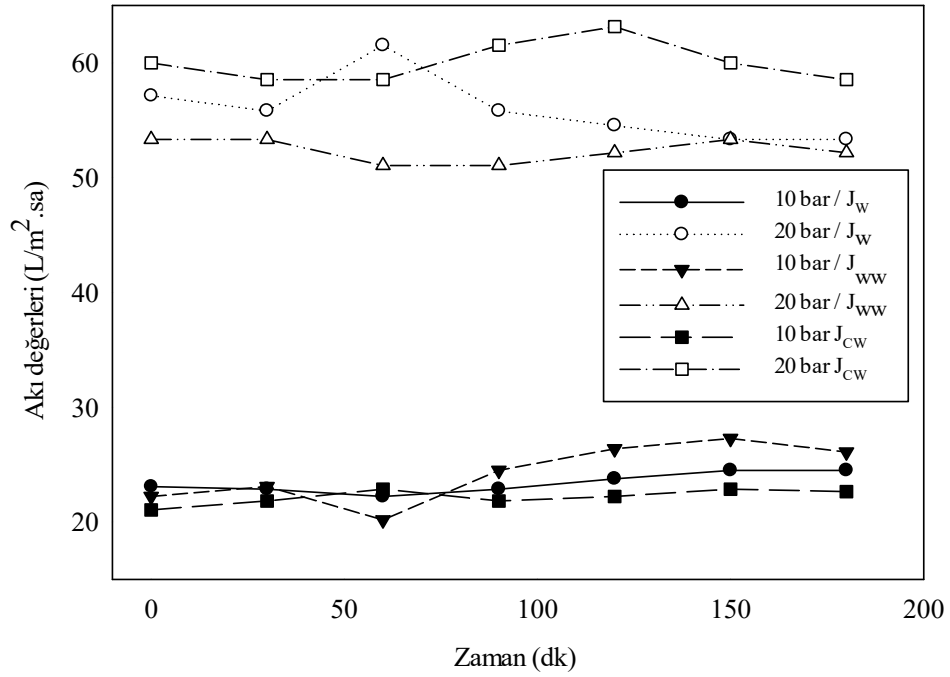
**Tablo 18.** Atıksu+Irgarol 1051 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı,  $J_{ww}$ :atıksu akısı,  $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı)

IRGAROL 1051						
Membran	Basınç (bar)	J <sub>w</sub> (L/m <sup>2</sup> .sa)	J <sub>ww</sub> (L/m <sup>2</sup> .sa)	J <sub>cw</sub> (L/m <sup>2</sup> .sa)	Akı kaybı (%)	Akı geri kazanımı (%)
SW30	10	2,2	2,1	2,0	4	92
	20	7,2	7,0	6,2	2	86
GE-AD	10	7,0	6,9	6,5	2	93
	20	15,1	14,4	13,7	4	91
BW30	10	16,9	16,3	16,6	3	98
	20	43,2	40,9	37,4	5	86

Sonuçlardan da anlaşıldığı üzere, Irgarol 1051 giderimi saf su içinde besleme olarak kullanıldığı durumda tıkanma etkileri dikkate alınmayacak değerlerde olmasına karşılık, kirleticinin atıksu içerisinde kullanılması durumunda tıkanma etkileri ve akı değerlerinde düşüş atıksu içeriği ile açıklanabilmektedir. Membranlarda akı kaybı %5'ten düşük olduğu gözlenmiştir. Buna karşılık membranların akı geri kazanım değerleri, SW30 ve BW30 membranların 20 bar filtrasyon sonrası %90'dan düşük olduğu tespit edilmiştir. Kirletici olarak kullanılan Irgarol 1051'in membran porlarında tıkanma etkisi yaratmadığı safsu deneylerinden anlaşılmış olup (Tablo 18), atıksu içeriğinde bulunan askıda veya çözünmüş katı maddeler tıkanmanın başlıca sebepleri olabilmektedir. Bu nedenle gerçek ölçeklerde uygulanacak olan membran filtrasyon sistemlerinde besleme (giriş) suyu karakterizasyonu iyi yapılmalı ve besleme suyu özelliklerine göre gerektiğinde ön işlem uygulanmalıdır.

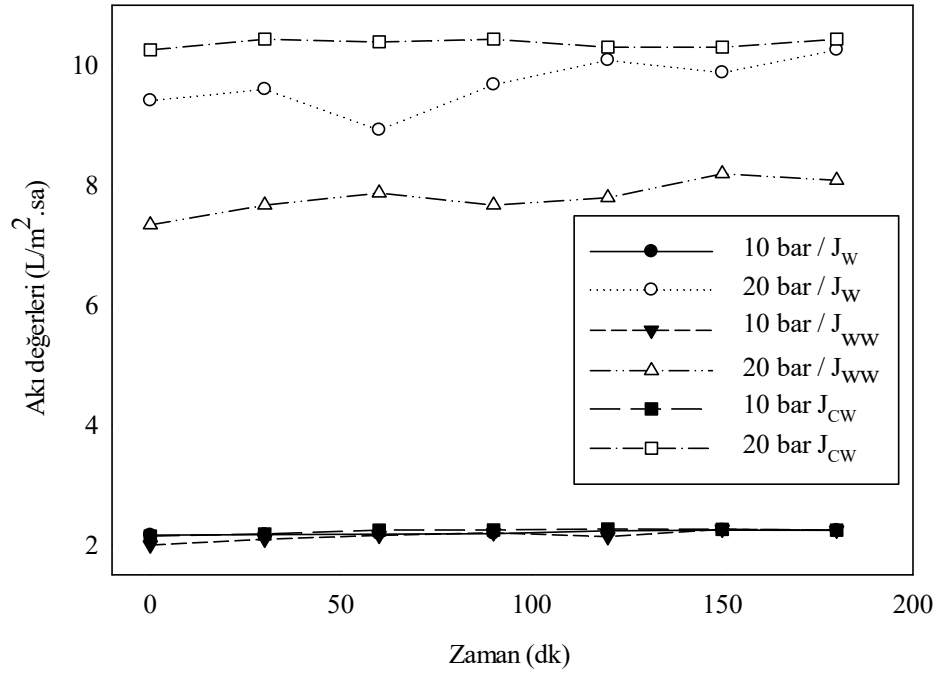
### 3.2.1.2. Dikofol

RO filtrasyon sisteminde besleme olarak Dikofol ile birlikte safsu ve atıksu kullanılmıştır. Kirletici öncesi ( $J_w$ ), kirletici ( $J_{ww}$ ) ve kirletici sonrası ( $J_{cw}$ ) akı değerleri aynı şartlar altında belirlenmiş ve tıkanmanın membran üzerinde etkisi incelenmiştir. BW30 membranın, membran filtrasyon sisteminde giderim performansları takibi ile birlikte yapılan akı takibi sonuçları Şekil 32'de verilmiştir. Sistem basıncı 10 bar iken filtrasyon öncesi ve sonrası safsu akılarında değişim gözlenmemiştir. Sistem basıncı 20 bara çıkarıldığında Dikofol giderimi öncesi ve sonrası safsu akılarında olumsuz değişim tespit edilmemiştir. Membranda geçici tıkanma meydana gelmiş olup, kalıcı tıkanma etkisi gözlenmemiştir. Membranda %6'luk akı kaybı oluşmasına karşılık %100 akı geri kazanımı elde edilmiştir.



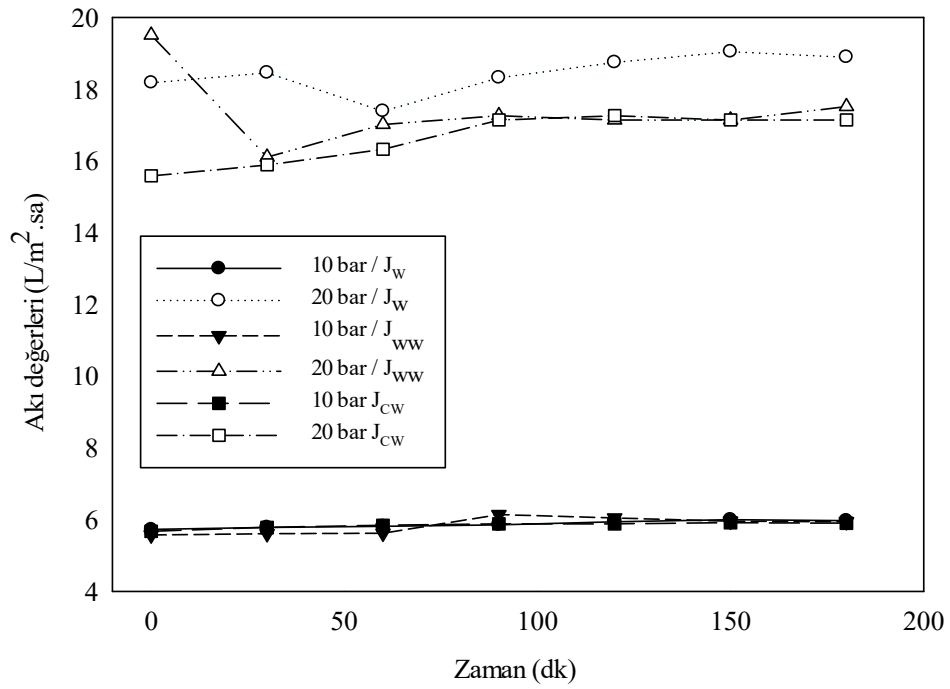
**Şekil 32.** BW30 Saf su + Dikofol 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı,  $J_{ww}$ :atıksu akısı,  $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı)

SW30 membran filtrasyon sisteminde akı değerleri Şekil 33'te verilmiş ve şekilden de anlaşıldığı üzere 10 ve 20 bar basınç altında akı değerlerinde değişim meydana gelmemiştir.  $J_{ww}$  akısının düşük olması tıkanma ile açıklanamamaktadır. 20 bar basınç altında kirletici öncesi ve sonrası ( $J_w - J_{cw}$ ) akı değişimi yokken, kirletici+saf su besleme ile membran davranışında farklılık gözlemlenmesi kirleticinin membran yüzeyinde anlık bir davranışa yol açtığı düşünülmektedir. Membran 20 bar TMP altında %19'luk akı kaybı oluşmasına rağmen tıkanmanın geçici olması, akı geri kazanımının %100'lük sonuç vermesi ile açıklanabilmektedir.



Şekil 33.SW30 Saf su + Dikofol 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ :safsu akısı,  $J_{ww}$ :atıksu akısı,  $J_{cw}$ :atıksu sonrası safsu akısı)

Membranlar sisteme entegre iken ortak gözlemlenen bir etki, membranların bütününde 10 bar basınç ile tıkanma etkileri görünmezken, Şekil 34'ten de anlaşıldığı üzere sistem 20 bara çıkarıldığında akıda düşüş meydana gelmiştir. Kirletici öncesi saf su akısı 18,44  $L/m^2$ .sa iken, kirletici giderimi sonrası akı değeri 16,64  $L/m^2$ .sa gerilemiştir. Membran akı geri kazanım değerinde %10 düşüş meydana gelmesi, membranda kalıcı tıkanmaya işaret etmektedir.



Şekil 34. GE-AD Saf su + Dikofol 10-20 bar akı değerleri (J<sub>w</sub>: safsu akısı, J<sub>ww</sub>: atıksu akısı, J<sub>cw</sub>: atıksu sonrası safsu akısı)

RO filtrasyon sisteminde (saf su besleme) membranların zamana karşı akı değerleri ortalamaları Tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 19. Saf su + Dikofol 10-20 bar akı değerleri

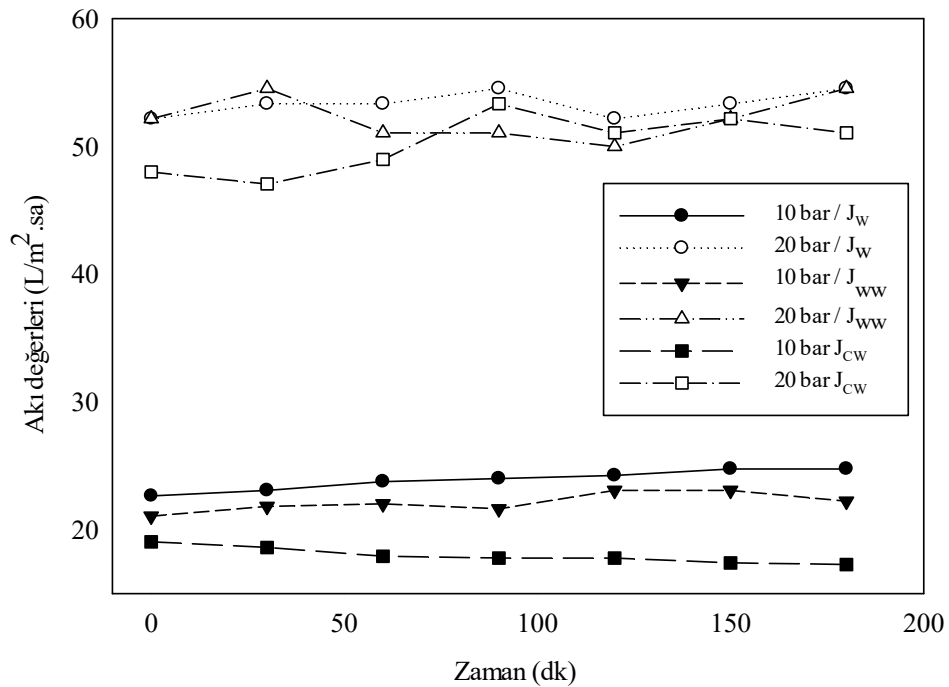
	Basınç (bar)	J <sub>w</sub> (L/m <sup>2</sup> .sa)	J <sub>ww</sub> (L/m <sup>2</sup> .sa)	J <sub>cw</sub> (L/m <sup>2</sup> .sa)	Akı kaybı (%)	Akı geri kazanım (%)
SW30	10	2,2	2,15	2,23	2	100
	20	9,69	7,8	10,36	19	100
GE-AD	10	5,87	5,84	5,84	0	99
	20	18,44	17,39	16,64	9	90
BW30	10	23,49	24,4	22,17	0	94
	20	55,55	51,94	60,18	6	100

J<sub>w</sub>: safsu akısı, J<sub>ww</sub>: atıksu akısı, J<sub>cw</sub>: atıksu sonrası safsu akısı

Deney setlerinin gerçek boyutlarda giderime ışık tutması bakımından, Irgarol 1051 kirleticide olduğu gibi Dikofol ile birlikte atıksu gideriminde membran davranışları incelenmiştir. SW30 membran 10 barda akı kaybına uğramazken, sistem 20 bar ile basınçlandırıldığında %19 akı kaybına uğramıştır. Buna karşılık akı geri kazanımında

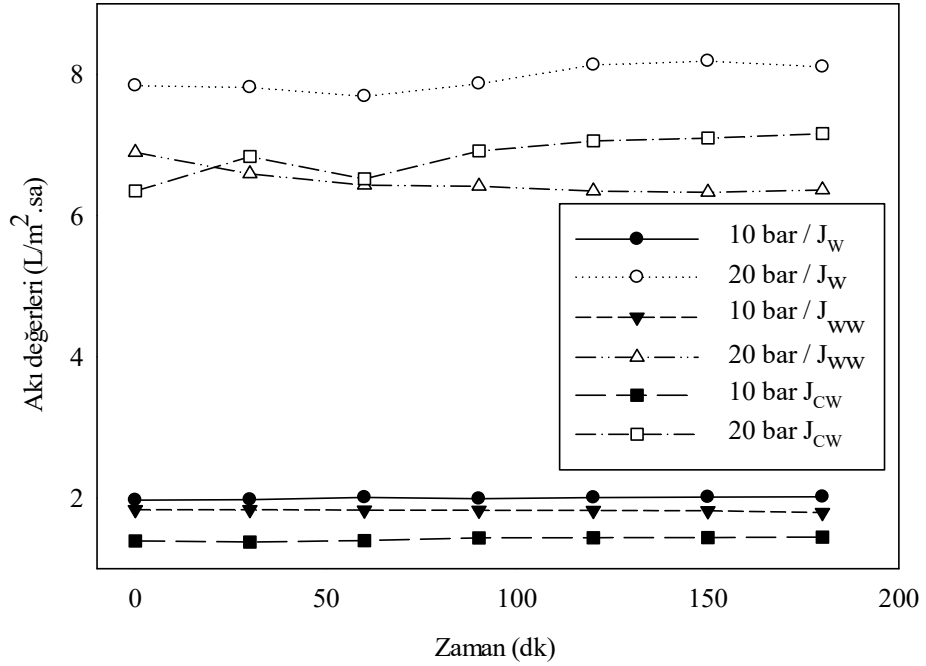
SW30 membranda %100 akı geri kazanımı gözlemlenmiştir. GE-AD membranda akı kaybı değerleri düşük olmasına karşılık akı geri kazanım en düşük değeri %90'dır.

Şekil 35'te BW30 membran atıksu+Dikofol gideriminde tıkanma olduğu gözlemlenmiştir. Sistem 10 bar ile basınçlandırıldığında akı değeri  $23,89 \text{ L/m}^2\text{sa}$  iken  $17,97 \text{ L/m}^2\text{sa}$ 'e gerilemiştir. Aynı şekilde sistem basıncı 20 bar yükseltildikten sonra  $53,35 \text{ L/m}^2\text{sa}$ 'ten  $50,24 \text{ L/m}^2\text{sa}$ 'e gerilediği gözlemlenmiştir.



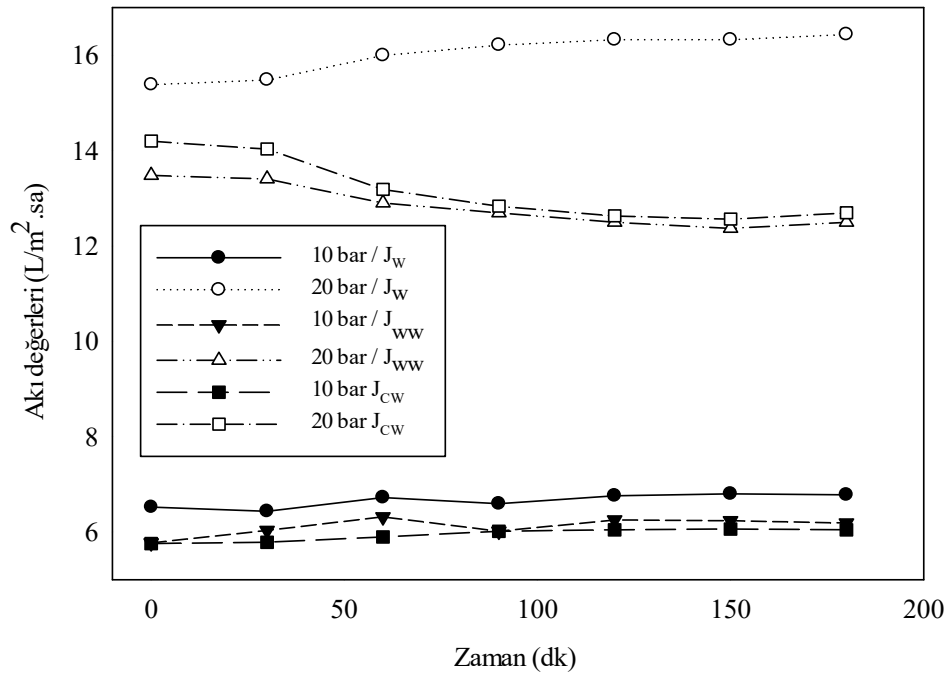
Şekil 35. BW30 Atıksu + Dikofol 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ : safsu akısı,  $J_{ww}$ : atıksu akısı,  $J_{cw}$ : atıksu sonrası safsu akısı)

Membran filtrasyon performanslarının belirlenmesi üzere seçilen diğer bir membran olan SW30 sisteme entegre edildikten sonra atıksu ile Dikofol davranışının incelenmesi için sistem 10 bar ile basınçlandırılmış ve ilk saf su akı değeri  $2 \text{ L/m}^2\text{sa}$  iken filtrasyon sonrası saf su akısının  $1,42 \text{ L/m}^2\text{sa}$ 'e gerilemesi ile akı değerinde %29'luk düşüş tıkanma etkisidir. Sistem basıncı 20 bara yükseltildikten sonra filtrasyon akı değerleri Şekil 36'da da görüldüğü gibi  $7,95 \text{ L/m}^2\text{sa}$ 'ten  $6,85 \text{ L/m}^2\text{sa}$ 'e gerilemiştir (Şekil 36).



**Şekil 36.**SW30 Atıksu + Dikofol 10-20 bar akı değerleri ( $J_w$ : safsu akısı,  $J_{ww}$ : atıksu akısı,  $J_{cw}$ : atıksu sonrası safsu akısı)

GE-AD membran çapraz akışlı filtrasyon sistemine entegre edilmiş ve filtrasyon tamamlandıktan sonra akı değerleri hesaplanmıştır. Periyodik aralıklarla alınan numunelere dayanarak hesaplanan değerler Şekil 37’de verilmiştir. Buna göre sistem 10 bar ile basınçlandırıldığında %11’lik tıkanma meydana gelirken, sistem basıncı 20 bara yükseltildikten sonra 16,03 L/m<sup>2</sup>sa’ten 13,16 L/m<sup>2</sup>sa’e akı değerinde %18’lik bir düşüş gözlenmiştir.



Şekil 37. GE-AD Atıksu + Dikofol 10-20 bar akı değerleri (J<sub>w</sub>: safsu akısı, J<sub>ww</sub>: atıksu akısı, J<sub>cw</sub>: atıksu sonrası safsu akısı)

Her bir membran için ayrıca yürütülmüş olan çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi ile filtrasyon deneylerinin atıksu+Dikofol giderimi esnasında toplanan numunelere göre hesaplanan akı değerlerinin ortalamaları Tablo 20’de verilmiştir. Dikofol giderimi sonrası akı kaybı en yüksek GE-AD membran 20 bar ile işletildikten sonra gözlemlenmiştir. Bununla beraber SW30 membranında %18’lik akı kaybı izlenmiştir. Akı geri kazanım oranları BW30 membran dışında %90’dan düşüktür.

Tablo 20. Atıksu + Dikofol 10-20 bar akı değerleri

Membran	Basınç (bar)	J <sub>w</sub> (L/m <sup>2</sup> .sa)	J <sub>ww</sub> (L/m <sup>2</sup> .sa)	J <sub>cw</sub> (L/m <sup>2</sup> .sa)	Akı kaybı (%)	Akı geri kazanım (%)
SW30	10	2,0	1,8	1,4	9	71
	20	8,0	6,5	6,8	18	86
GE-AD	10	6,7	6,1	5,9	8	89
	20	16,0	12,8	13,2	20	82
BW30	10	23,9	22,1	18,0	7	75
	20	53,3	52,2	50,2	2	94

J<sub>w</sub>:safsu akısı, J<sub>ww</sub>:atıksu akısı, J<sub>cw</sub>:atıksu sonrası safsu akısı



Membran davranışını daha iyi anlamak açısından safsu ve atıksu ile beslenen filtrasyonlar kıyaslandığında, safsu içerisinde Dikofol giderimi sonrası akı geri kazanım değerlerinin, atıksu ile Dikofol filtrasyonu sonrası akı geri kazanımı değerinden küçük olması atıksu içerisinde bulunan askıda ve çözülmüş katı madde ihtivasını göz önünde bulundurmak gerektiğinin bir göstergesidir. Bu açıdan büyük ölçekte mikrokirletici giderimi yapılması halinde membran sistemini besleyecek suyun ön karakterizasyonu yapılmalı, gerektiğinde membranda oluşacak tıkanmanın önüne geçilecek şekilde ön arıtım gerektiği sonucuna varılmaktadır.

### **3.2.2. Membran Filtrasyon ile Mikrokirletici Giderimi**

#### **3.2.2.1. Irgarol 1051**

Çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminden toplanan süzüntü suyu içerisinde mikrokirletici miktarlarına bakılmak üzere HPLC cihazında analizi yapılmıştır. Alınan sonuçlar her ölçüm öncesi yapılan sekiz noktali kalibrasyon eğrisinden yola çıkılarak hesaplanmış, elde edilen konsantrasyon verileri ile giderim yüzdeleri elde edilmiştir. İçerisine 1000µg/L konsantrasyonda Irgarol 1051 bulunan besleme suyu çapraz akışlı sistemde toplam geri devir modda, üç farklı (BW30, SW30, GE-AD) membrandan üç saat süre ile membran filtrasyondan sisteminden geçirildikten sonra elde edilen sonuçlar Tablo 21'de verilmiştir. Membran filtrasyon sisteminde artırılan basınç ile iletkenlik değerlerinde küçük farklılıklar gözlenmiştir. Her bir membranda ve basınçta iletkenlik 100 µs/cm'nin altına düşmüştür. Membranların atıksu içeriğinde bulunan çözülmüş katıların giderim verimlerine bakıldığında %95'ten yüksek değerler elde edilmiştir.

Membranların Irgarol 1051 giderimi performansları değerlendirilecek olursa, üç farklı RO membran içerisinde BW30 yüksek performans sergilemiştir. Membran filtrasyon sisteminde Tablo 21'de görüldüğü gibi pH değişimi gözlenmemiştir. Giderim performanslarına bakıldığında en düşük verim %94,8 ile 20 bar altında GE-AD membranda elde edilmiştir. Membran filtrasyon sisteminde basıncın etkisine bakıldığında, GE-AD membran sistem 20 bar ile basınçlandırıldığında gideriminde düşüş gözlenmiştir fakat BW30 ve SW30 membranlarda giderim üzerinde basıncın etkisi

gözlenmemiştir. Bununla birlikte BW30 ve SW30 membranların Irgarol 1051 giderim verimleri ortalama %98 ile yüksek sonuçlar sergilemiştir.

**Tablo 21.** BW30, SW30 ve GE-AD membranları ile Irgarol 1051'in zamana bağlı olarak giderimi

Basınç (bar)	Süre (min)	BW30			SW30			GE-AD		
		EC* (µs/cm)	pH	Irgarol Giderim (%)	EC* (µs/cm)	pH	Irgarol Giderim (%)	EC* (µs/cm)	pH	Irgarol Giderim (%)
10	0	1232	7,11	-	1355	7.48	-	1265	7,63	-
	30	33	7,84	98,8	65	8.96	97,9	94	8,08	98,7
	60	26	8,02	98,3	62	8.43	97,7	84	7,25	98,6
	90	31	7,73	98,4	65	7.07	98,5	90	7,14	98,1
	120	36	7,69	98,5	68	6.68	97,9	83	6,87	98,1
	150	31	7,22	98,5	70	7.09	98,2	85	6,88	98,2
	180	29	7,96	98,2	64	7.22	98,0	86	6,46	97,9
20	0	1190	7,52	-	1532	7.01	-	1318	6,31	-
	30	20	8,14	98,0	56	7.3	97,8	97	6,75	94,9
	60	21	8,33	97,7	54	7.49	97,7	98	7,31	94,9
	90	18	8,21	97,8	54	7.08	97,5	95	7,34	95,0
	120	23	8,05	98,2	51	6.89	98,2	86	7,08	95,3
	150	18	7,77	98,6	52	6.65	98,1	81	6,96	94,8
	180	17	7,78	98,3	54	6.61	98,1	74	7,06	95,3

### 3.2.2.2. Dikofol

İki farklı basınçta (10-20 bar) ve üç farklı membran ile gerçekleştirilen Dikofol giderimi deneyleri Irgarol 1051 giderim deneyleri ile aynı koşullarda, üç saat boyunca işletilmiştir. Çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminde Dikofol giderimi esnasında yarım saatlik periyotlarla toplanan süzüntü suyunun elektriksel iletkenlik, pH ve akı değerleri izlenmiştir. Bu kapsamda elde edilen sonuçlar Tablo 23'te verilmiştir. Kaydedilen pH değerlerinde önemli değişimler gözlenmemiştir. Elektriksel iletkenlik (µs/cm) analiz sonuçlarına bakıldığında atıksuda bulunan çözünmüş katı madde giderimi sonucunda saf su değerlerinde düşüş gözlenmektedir. SW30 membranda elektriksel iletkenlik değerleri diğer membranların giderim verileri ile kıyaslandığında daha düşük giderim verimi göstermiştir. BW30 ve GE-AD membranlarda %96'dan yüksek ÇKM giderimi gözlenmiştir. Membranların Dikofol giderimleri üzerinde basıncın etkisine bakılacak

olursa, BW30 membranda giderim sistem basıncından etkilenmemiştir. BW30 membran için Dikofol giderimi %98 değerinden büyüktür. GE-AD membran, BW30 membranda görüldüğü gibi sistem filtrasyon basıncından etkilenmezken, SW30 membranda giderim artışı gözlenmiştir. SW30 membranda sistem basıncı 10 bar iken ortalama giderim %95 iken, sistem basıncı 20 bar iken ortalama giderim %97'ye yükselmiştir.

**Tablo 22.** BW30, SW30 ve GE-AD membranları ile Dikofol'ün zamana bağlı olarak giderimi

Basıncı (bar)	Süre (min)	BW30			SW30			GE-AD		
		EC* (µs/cm)	pH	Dikofol Giderim (%)	EC* (µs/cm)	pH	Dikofol Giderim (%)	EC* (µs/cm)	pH	Dikofol Giderim (%)
10	0	1223	7,11	-	1248	7,48	-	1298	7,63	-
	30	15	7,84	98,8	73	8,06	94,1	38	8,08	97,1
	60	14	8,02	98,8	69	8,43	94,5	31	7,25	97,6
	90	17	7,73	98,6	65	7,07	94,8	28	7,14	97,9
	120	15	7,69	98,8	63	6,98	94,9	25	6,87	98,1
	150	18	7,22	98,5	63	7,09	94,9	22	6,88	98,3
	180	19	7,96	98,4	60	7,22	95,2	15	6,46	98,8
20	0	1303	7,52	-	1316	7,01	-	1414	6,31	-
	30	14	8,14	98,9	54	7,3	95,9	39	6,75	97,2
	60	13	8,33	99,0	34	7,49	97,4	23	7,31	98,4
	90	16	8,21	98,8	35	7,08	97,4	18	7,34	98,7
	120	15	8,05	98,8	34	6,89	97,4	14	7,08	99,0
	150	13	7,77	99,0	31	6,95	97,6	13	6,96	99,1
	180	13	7,78	99,0	31	6,91	97,7	13	7,06	99,1

TFC-RO membranlar projede hedeflendiği gibi yüksek mikrokirletici giderim verimlerine sahiptir. Pestisit giderimi konusunda membran filtrasyon sistemleri oldukça başarılı sonuçlar göstermiştir ve literatür ile desteklenmiştir (Mozaz vd. 2015).

## 4.BÖLÜM

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Membran prosesleri günümüzde sadece atıksuların arıtılması ve kirlenici giderimi amacı ile kullanılmayıp, bunun yanında enerji üretiminde de kullanılması ilgi görmektedir. Bu tez çalışmasında ticari TFC RO membranlarının enerji üretim potansiyeli ve mikrokirlenici giderim performansları değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

Modifikasyon işlemleri öncesi ham membranların akı değerleri BW30 ve SW30 membranları için sırasıyla 33,3 ve 19,5 L/m<sup>2</sup>.sa'dır. Modifikasyon işlemleri ilk olarak L-DOPA ile gerçekleştirilmiştir. L-DOPA ile modifikasyon işlemleri sonucunda membranların akı değerleri BW30 ve SW30 membranları için sırasıyla 66,5 ve 33,8 L/m<sup>2</sup>.sa'e yükselmiştir. Membran akı değerleri yanısıra membranların su temas açıları ölçülmüştür. Ham BW30 ve SW30 membranları için sırasıyla 49° ve 47° olan temas açısı değerleri 42° ve 33° olarak ölçülmüş ve temas açılarındaki düşüş ile birlikte membranların hidrofilitik özellikleri bu değerler ile desteklenmiştir.

L-DOPA+Nanomalzeme modifikasyonları iki farklı nanomalzeme (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) ve üç farklı konsantrasyonda (%0,1w/w, %0,5w/w, %1w/w) ile gerçekleştirilmiştir. SiO<sub>2</sub> modifikasyonu sonrası SW30 membran %0,1 SiO<sub>2</sub> için en yüksek akı değeri 15 bar TMP'ye karşılık 73,9 L/m<sup>2</sup>.sa olarak hesaplanmıştır. BW30 membran %1 SiO<sub>2</sub> için en yüksek akı değeri 15 bar TMP'ye karşılık 43,5 L/m<sup>2</sup>.sa olarak hesaplanmıştır. TiO<sub>2</sub> modifikasyonu gerçekleştirilmesi ile akı takibi yapılmış, SW30 membran %1 TiO<sub>2</sub> modifikasyonu için 15 bar TMP'ye karşılık en yüksek akı değeri 48,8 L/m<sup>2</sup>.sa olarak hesaplanmıştır. BW30 membran %1 TiO<sub>2</sub> modifikasyonu için 15 bar TMP'ye karşılık, en yüksek akı değeri 56,2 L/m<sup>2</sup>.sa olarak hesaplanmıştır.

Tezin diğerk bir aşamasında PRO prosesi işletim parametrelerinin etkisine bakılmıştır. Çekme çözeltisi ,basınç ve sıcaklık etkisi takip edilmiştir. Çekme çözeltisi takibi için 1M, 2M ve 3M NaCl çözeltileri kullanılmış ve deneyler 4 bar basınç ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çekme çözeltisi etkisi deneylerinde 1M, 2M ve 3M NaCl çözeltileri sırasıyla ham SW30 membran için 0,36, 0,51 ve 1,22 L/m<sup>2</sup>.sa olacak şekilde akıları izlenmiş ve buna bağlı olarak yine sırasıyla 0,07, 0,12 ve 0,13 W/m<sup>2</sup> güç değerleri elde edilmiştir. BW30 membran için sırasıyla 0,59, 1,11 ve 1,12 L/m<sup>2</sup>.sa olacak şekilde akı takibi yapılmış ve buna bağlı olarak sırasıyla 0,24, 0,28 ve 0,36 W/m<sup>2</sup> güç değerleri elde edilmiştir. Yapılan çekme çözeltisi etkisi deneylerinde çekme çözeltisi konsantrasyon artışı osmotik basıncı artıracığından, doğrudan etkilediği açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Çekme ve besleme suyu sıcaklığının PRO prosesi enerji potansiyeli üzerindeki etkisi deneyleri üç farklı sıcaklık ile gerçekleştirilmiştir (15±5, 25±5 ve 30±5°C). Sıcaklığının etkisine bakılması üzere en iyi PRO performansı gösteren %1 TiO<sup>2</sup> ile modifiye edilmiş BW30 membran belirlenmiştir. 15±5 °C’de gerçekleştirilen deneylerde sistem 10 bar üzerine çıkışında ters akı geçişi gözlenmiş, 10 bar basınca karşılık 0,6 Watt/m<sup>2</sup> güç elde edilmiştir. Çekme ve besleme suyu sıcaklığı 25±5°C’de 15 bar basınca karşılık 1,5 Watt/m<sup>2</sup>, 30±5°C’de 15 bar basınca karşılık 1,8 Watt/m<sup>2</sup> enerji potansiyeli elde edilmiştir. PRO besleme ve çekme çözeltisi sıcaklık etkisine bakıldığında, sistemin enerji potansiyeli sıcaklıktan doğrudan etkilendiği elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır.

PRO prosesi ile enerji eldesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde birçok parametre değişkenlik göstermiştir. Farklı membranlar, farklı nanomalzeme ve konsantrasyonlarda gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri sonucunda proses işletim parametrelerinin etkisine bakılmıştır. PRO prosesi en yüksek enerji üretim potansiyeli olan 1,8 Watt/m<sup>2</sup>’nin elde edildiği kombinasyon, %1 TiO<sub>2</sub> modifikasyonlu BW30 membranın çekme çözeltisi sıcaklığı 30±5°C’de 15 bar basınca karşılık işletilmesidir.

Tez çalışmalarında TFC RO membranların filtrasyon performanslarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde iki farklı mikrokirletici (Irgarol 1051, Dikofol) kullanılmıştır. Deneyler iki farklı basınç (10-20 bar) altında, üç farklı membran (BW30, SW30 ve GE-AD) ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde besleme suyu olarak safsu ve atıksu kullanılmıştır. Safsu içinde Irgarol 1051 gideriminde en yüksek akı kaybı SW30 membranda 10 bar TMP’de %2 olarak hesaplanmıştır. Yine en düşük akı kaybı

SW30 membranda 20 bar TMP'de %0 olarak tespit edilmiştir. Safsu içerisinde Irgarol 1051 giderimi, membran akı geri kazanımında en düşük değer %95 olarak BW30 membran kullanılarak 10 bar TMP'de gerçekleşmiştir. En yüksek akı geri kazanım değeri SW30 membran 20 bar TMP'de işletildiğinde elde edilmiştir. Arka plan kirleticilerin etkisinin incelendiği atıksu içerisinde Irgarol 1051 gideriminde elde edilen sonuçlara bakıldığında en yüksek akı kaybı BW30 membranda 20 bar TMP'de %5 olarak belirlenmiştir. En düşük akı kaybı SW30 membranda 20 bar TMP'de %2 olarak hesaplanmıştır. Dikofol giderim deneylerinde safsu ile besleme sonucunda en yüksek akı kaybı SW30 membranda 20 bar TMP'de %19 olarak gerçekleşmiştir. En düşük akı kaybı GE-AD ve BW30 membranlarının 10 bar TMP ile filtrasyonunda meydana gelmiştir. Bu değer %0 olarak hesaplanmıştır. En yüksek akı geri kazanım değeri SW30 membran ile her iki TMP'de ve BW30 membranın 20 bar TMP'de gerçekleştirilen deneylerinde %100 olarak hesaplanmıştır. En düşük akı geri kazanımı GE-AD membran ile 20 bar TMP'de %90 olarak belirlenmiştir.

Atıksu ile beslenen membran filtrasyon sisteminde arka plan kirleticilerinin meydana getirmiş olduğu yüksek iletkenlik değerlerine bakıldığında başlangıç besleme suyu iletkenliği 1200 µg/cm değerinden yüksektir. Irgarol 1051 ve Dikofol mikrokirleticinin membran filtrasyon işlemleri sonrası iletkenlik değeri üzerinden giderim verimlerine bakıldığında %95'ten yüksek sonuç elde edilmiştir.

Membran filtrasyon sistemi ile Irgarol 1051 giderim verimine bakıldığında en düşük giderim verimi GE-AD membranda gözlenmiştir. 20 bar TMP'de işletilen sistemde %94,8 olarak hesaplanmıştır. Irgarol 1051 giderimi çalışmalarında en yüksek giderim verimi BW30 membran ile 10 bar TMP'de gerçekleştirilen deney sonucunda %98,8 olarak hesaplanmıştır.

Yenilenebilir enerji üretim potansiyeli açısından tez çalışmasında elde edilen veriler değerlerindende, membran performansının geliştirilmeye açık olması, proses maliyetlerinin düşürülebileceğini ve uygulanabilirliğini ortaya konulmuştur. Öncelikle PRO prosesinin gerçek su numuneleri ile (nehir suyu, deniz suyu) laboratuvar ölçekli gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Elde edilen verilere bağlı olarak gerçek su numuneleri ile pilot ölçekli tesis işletimi sonucunda proses maliyetlerinin hesaplanması, elde edilen

hesaplamalar ışığında membranların modifikasyon ile uygulanabilirliği veya membranların bu çalışma doğrultusunda geliştirilmeye devam edilmesinin gerekliliği açıklanmalıdır.

Kontrol edilemeyen pestisit kullanımı ve su kaynaklarına mikrokirletici taşınımı karşısında tez çalışmaları, su kaynaklarından mikrokirleticilerin yüksek oranda uzaklaştırılabilirliğini ortaya koymuştur. Mikrokirletici giderim çalışmaları öncesinde, atıksu, yer üstü ve yer altı içme suyu kaynaklarında pestisit taşınımının izlenmesi buna bağlı olarak membran filtrasyon sistemleri ile mikrokirleticilerin birikimi ve taşınımının önüne geçilmelidir.



## KAYNAKLAR

Abbasi-Garravand E. Abbasi-Garravand, Mulligan C.N. Mulligan, Laflamme C.B. Laflamme, Clairet G. Clairet, Investigation of the fouling effect on a commercial semi-permeable membrane in the pressure retarded osmosis (PRO) process, **Separation and Purification Technology**, 193 (2018) 81-90.

Adamczyk A., Długoń E. Długoń, The FTIR studies of gels and thin films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> systems, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 89 (2012) 11-17.

Akin O. Akin, Temelli F., Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM, **Desalination**, 278 (2011) 387-396.

Altaee A. Altaee, G. Zaragoza, E. Drioli, J. Zhou, Evaluation the potential and energy efficiency of dual stage pressure retarded osmosis process, **Applied Energy**, 199 (2017) 359-369.

Arena J.T. Arena, McCloskey B. McCloskey, Freeman B.D. Freeman, J.R. McCutcheon, Surface modification of thin film composite membrane support layers with polydopamine: Enabling use of reverse osmosis membranes in pressure retarded osmosis, **Journal of Membrane Science**, 375 (2011) 55-62.

Arsuaga J.M. Arsuaga, Sotto A. Sotto, del Rosario G. del Rosario, Martínez A. Martínez, Molina S. Molina, Teli S.B. Teli, J. Abajo de Abajo, Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes, **Journal of membrane science**, 428 (2013) 131-141

Azari S. Azari, Zou L. Zou, Using zwitterionic amino acid l-DOPA to modify the surface of thin film composite polyamide reverse osmosis membranes to increase their fouling resistance, **Journal of Membrane Science**, 401-402 (2012) 68-75.

Bajraktari N. Bajraktari, Hélix-Nielsen C. Hélix-Nielsen, Madsen H.T. Madsen, Pressure retarded osmosis from hypersaline sources—A review, **Desalination**, 413 (2017) 65-85.

Bao M. Bao, Zhu G. Zhu, L. Wang, M. Wang, C. Gao, Preparation of monodispersed spherical mesoporous nanosilica-polyamide thin film composite reverse osmosis membranes via interfacial polymerization, **Desalination**, 309 (2013) 261-266.



Bensaha R. Bensaha, Bensouy Synthesis H. Bensouy, Synthesis, Characterization and Properties of Zirconium Oxide (ZrO<sub>2</sub>)-Doped Titanium Oxide (TiO<sub>2</sub>) Thin Films Obtained via Sol-Gel Process, 2012.

Bet-Moushoul E. Bet-Moushoul, Mansourpanah Y. Mansourpanah, Farhadi K. Farhadi, Tabatabaei M. Tabatabaei, TiO<sub>2</sub> nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes, **Chemical Engineering Journal**, 283 (2016) 29-46.

Boussu K. Boussu, Van der Bruggen B. Van der Bruggen, Volodin A. Volodin, J. Snauwaert, C. Van Haesendonck, C. Vandecasteele, Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM, **Journal of Colloid and Interface Science**, 286 (2005) 632-638.

Cheng Z.L. Cheng, Chung T.-S. Chung, Mass transport of various membrane configurations in pressure retarded osmosis (PRO), **Journal of Membrane Science**, 537 (2017) 160-176.

Cheng Z.L. Cheng, Li X. Li, Chung T.-S. Chung, The forward osmosis-pressure retarded osmosis (FO-PRO) hybrid system: A new process to mitigate membrane fouling for sustainable osmotic power generation, **Journal of Membrane Science**, 559 (2018) 63-74.

Chung T.-S. Chung, Zhang S. Zhang, Wang K.Y. Wang, Su J. Su, Ling M.M. Ling, Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow, **Desalination**, 287 (2012) 78-81.

Erdem B. Erdem, Hunsicker R.A. Hunsicker, Simmons G.W. Simmons, Sudol E.D. Sudol, Dimonie V.L. Dimonie, El-Aasser M.S. El-Aasser, XPS and FTIR surface characterization of TiO<sub>2</sub> particles used in polymer encapsulation, *Langmuir*, 17 (2001) 2664-2669.

ForwardOsmosisTech News, 2014 “Statkraft discontinues investments in pressure retarded osmosis” (<http://www.forwardosmosistech.com/statkraft-discontinues-investments-in-pressure-retarded-osmosis/>) Son erişim tarihi: 22.11.2019

Heo J., Kim S., Her N., Park M., Yu M., Yoon Y., Chapter 5 - Removal of contaminants of emerging concern by FO, RO, and UF membranes in water and wastewater (2020) 139-176

Hylling O., Nikbakht M., LeaEllegaard-Jensen F., Muff J., TækkerMadsen H., A novel hybrid concept for implementation in drinking water treatment targets

micropollutant removal by combining membrane filtration with biodegradation, 694 (2019)

Idarraga-Mora J.A. Idarraga-Mora, Ladner D.A. Ladner, Husson S.M. Husson, Thin-film composite membranes on polyester woven mesh with variable opening size for pressure-retarded osmosis, **Journal of Membrane Science**, 549 (2018) 251-259.

Ihsanullah, Carbon nanotube membranes for water purification: Developments, challenges, and prospects for the future, **Separation and Purification Technology**, 209 (2019) 307-337.

Jia Z. Jia, Wang B. Wang, Song S. Song, Fan Y. Fan, Blue energy: Current technologies for sustainable power generation from water salinity gradient, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 31 (2014) 91-100.

Kang G. Kang, Liu M. Liu, Lin B. Lin, Cao Y. Cao, Yuan Q. Yuan, A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting poly(ethylene glycol), **Polymer**, 48 (2007) 1165-1170.

Kang G. Kang, Yu H. Yu, Liu Z. Liu, Cao Y. Cao, Surface modification of a commercial thin film composite polyamide reverse osmosis membrane by carbodiimide-induced grafting with poly(ethylene glycol) derivatives, **Desalination**, 275 (2011) 252-259.

Kim S.H. Kim, Kwak S.-Y. Kwak, Sohn B.-H. Sohn, Park T.H. Park, Design of TiO<sub>2</sub> nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem, **Journal of Membrane Science**, 211 (2003) 157-165.

Kimura K. Kimura, Amy G. Amy, Drewes J.E. Drewes, Heberer T. Heberer, T.-U. Kim, Y. Watanabe, Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes, **Journal of Membrane Science**, 227 (2003) 113-121.

Kokkos N. Kokkos, Sylaios G. Sylaios, Modeling the buoyancy-driven Black Sea Water outflow into the North Aegean Sea, **Oceanologia**, 58 (2016) 103-116.

Konstantinou, Dimitra G.Hela, Triantafyllos A.Albanis, The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. **Review on occurrence and levels**, 141 (2006) 555-570

Lannoy C.F. de Lannoy, Jassby D. Jassby, Davis D.D. Davis, Wiesner M.R. Wiesner, A highly electrically conductive polymer–multiwalled carbon nanotube nanocomposite membrane, **Journal of Membrane Science**, 415-416 (2012) 718-724.

Lee E.S.H. Lee, Xiong J.Y. Xiong, Han G. Han, Wan C.F. Wan, Chong Q.Y. Chong, Chung T.-S. Chung, A pilot study on pressure retarded osmosis operation and effective cleaning strategies, **Desalination**, 420 (2017) 273-282.

Li X. Li, Cai T. Cai, Amy G.L. Amy, Chung T.-S. Chung, Cleaning strategies and membrane flux recovery on anti-fouling membranes for pressure retarded osmosis, **Journal of Membrane Science**, 522 (2017) 116-123.

Li Y. Li, Zhao S. Zhao, Setiawan L. Setiawan, Zhang L. Zhang, Wang, R. Wang, Integral hollow fiber membrane with chemical cross-linking for pressure retarded osmosis operated in the orientation of active layer facing feed solution, **Journal of Membrane Science**, 550 (2018) 163-172.

Lin D.-J. Lin, Chang C.-L. Chang, Lee C.-K. Lee, Cheng L.-P. Cheng, Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions, **European Polymer Journal**, 42 (2006) 2407-2418.

Long R. Long, Lai X. Lai, Liu Z. Liu, Liu W. Liu, A continuous concentration gradient flow electrical energy storage system based on reverse osmosis and pressure retarded osmosis, **Energy**, 152 (2018) 896-905.

Louie J.S. Louie, Pinnau I. Pinnau, Ciobanu I. Ciobanu, Ishida K.P. Ishida, A. Ng, M. Reinhard, Effects of polyether–polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes, **Journal of Membrane Science**, 280 (2006) 762-770.

Marino M. Marino, Misuri L. Misuri, Ruffo R. Ruffo, D. Brogioli, Electrode kinetics in the “capacitive mixing” and “battery mixing” techniques for energy production from salinity differences, **Electrochimica Acta**, 176 (2015) 1065-1073.

McGinnis R.L. McGinnis, McCutcheon J.R. McCutcheon, Elimelech M. Elimelech, A novel ammonia–carbon dioxide osmotic heat engine for power generation, **Journal of Membrane Science**, 305 (2007) 13-19.

Musić S. Musić, Filipović-Vinceković N. Filipović-Vinceković, Sekovanić L. Sekovanić, Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particles and their properties, **Brazilian journal of chemical engineering**, 28 (2011) 89-94.

Nguyen A. Nguyen, Azari S. Azari, Zou L. Zou, Coating zwitterionic amino acid l-DOPA to increase fouling resistance of forward osmosis membrane, **Desalination**, 312 (2013) 82-87.

Nguyen H.T. Nguyen, Nguyen N.C. Nguyen, Chen S.-S. Chen, Ngo H.H. Ngo, Guo W. Guo, Li C.-W., Li, A new class of çekme solutions for minimizing reverse salt flux to improve forward osmosis desalination, **Science of The Total Environment**, 538 (2015) 129-136.

Niksefat N. Niksefat, Jahanshahi M. Jahanshahi, Rahimpour A. Rahimpour, The effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on morphology and performance of thin film composite membranes for forward osmosis application, **Desalination**, 343 (2014) 140-146.

Pang R. Pang, Zhang K. Zhang, Fabrication of hydrophobic fluorinated silica-polyamide thin film nanocomposite reverse osmosis membranes with dramatically improved salt rejection, **Journal of colloid and interface science**, 510 (2018) 127-132.

Poulos S.E. Poulos, Drakopoulos P.G. Drakopoulos, Collins M.B. Collins, Seasonal variability in sea surface oceanographic conditions in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean): an overview, **Journal of Marine Systems**, 13 (1997) 225-244.

Rahimpour A. Rahimpour, Jahanshahi M. Jahanshahi, Rajaeian B. Rajaeian, Rahimnejad M. Rahimnejad, TiO<sub>2</sub> entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: Preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties, **Desalination**, 278 (2011) 343-353.

Rajaei, M., Wang, D.-Y. and Bhattacharyya, D. (2017) Combined effects of ammonium polyphosphate and talc on the fire and mechanical properties of epoxy/glass fabric composites. **Composites Part B: Engineering** 113(Supplement C), 381-390.

Saleh T.A. Saleh, Gupta V.K. Gupta, Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance, **Separation and Purification Technology**, 89 (2012) 245-251.

She Q. She, Zhang L. Zhang, Wang R. Wang, Krantz W.B. Krantz, Fane A.G. Fane, Pressure-retarded osmosis with wastewater concentrate feed: Fouling process considerations, **Journal of Membrane Science**, 542 (2017) 233-244.

Shen L. Shen, S. Xiong, Y. Wang, Graphene oxide incorporated thin-film composite membranes for forward osmosis applications, **Chemical Engineering Science**, 143 (2016) 194-205.

Sjollema S., MartínezGarcía G., Geest H. .Kraak M.H.S., Booijb P., Hazard and risk of herbicides for marine microalgae, 187 (2014) 106-111

Sotto A. Sotto, Boromand A. Boromand, Zhang R. Zhang, Luis P. Luis, Arsuaga J.M. Arsuaga, Kim J. Kim, B. Van der Bruggen, Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO<sub>2</sub> on the hydrophilicity, morphology, and fouling resistance of PES–TiO<sub>2</sub> membranes, **Journal of Colloid and Interface Science**, 363 (2011) 540-550.

Tang C.Y. Tang, Kwon Y.-N. Kwon, Leckie J.O. Leckie, 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 (2007) 146-156.

Tiryaki Osman, Canhilal Ramazan, Horuz Sümer, Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri, **Erciyes üniversitesi fen bilimleri enstitüsü fen bilimleri dergisi**, 26 (2010) 154-169

Toole G. O'Toole, Jones L. Jones, Coutinho C. Coutinho, Hayes C. Hayes, Napoles M. Napoles, Achilli A. Achilli, River-to-sea pressure retarded osmosis: Resource utilization in a full-scale facility, **Desalination**, 389 (2016) 39-51.

Vrijenhoek E.M. Vrijenhoek, Hong S. Hong, Elimelech M. Elimelech, Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes, **Journal of Membrane Science**, 188 (2001) 115-128.

Wan C.F. Wan, Li B. Li, Yang T. Yang, Chung T.-S. Chung, Design and fabrication of inner-selective thin-film composite (TFC) hollow fiber modules for pressure retarded osmosis (PRO), **Separation and Purification Technology**, 172 (2017) 32-42.

Wan C.F. Wan, Yang T. Yang, Gai W. Gai, Lee Y.D. Lee, Chung T.-S. Chung, Thin-film composite hollow fiber membrane with inorganic salt additives for high mechanical strength and high power density for pressure-retarded osmosis, **Journal of Membrane Science**, 555 (2018) 388-397.

Xi Z.-Y. Xi, Xu Y.-Y. Xu, Zhu L.-P. Zhu, Wang Y. Wang, Zhu B.-K. Zhu, A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine), **Journal of Membrane Science**, 327 (2009) 244-253.

Yip N.Y. Yip, Elimelech M. Elimelech, Thermodynamic and energy efficiency analysis of power generation from natural salinity gradients by pressure retarded osmosis, **Environmental science & technology**, 46 (2012) 5230-5239.

Yip N.Y. Yip, Tiraferri A. Tiraferri, Phillip W.A. Phillip, Schiffman J.D. Schiffman, L.A. Hoover, Y.C. Kim, M. Elimelech, Thin-film composite pressure retarded osmosis membranes for sustainable power generation from salinity gradients, **Environmental science & technology**, 45 (2011) 4360-4369.

Yun S. Yun, Im H. Im, Heo Y. Heo, Kim J. Kim, Crosslinked sulfonated poly (vinyl alcohol)/sulfonated multi-walled carbon nanotubes nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells, **Journal of membrane science**, 380 (2011) 208-215.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı:** Furkan Buhari YERLİ  
**Uyruğu:** Türkiye (T.C)  
**Doğum Tarihi ve Yeri:** 01.01.1993 - Kayseri  
**Medeni Durum:** Bekar  
**e-mail:** furkanbuhari@gmail.com  
**Yazışma Adresi:** Fevzi çakmak mah. Mustafa kemal paşa bulv. Korkmaz Apt.  
146/1 Kocasinan/KAYSERİ

### EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üni. Fen Bilimleri Ens. Çevre Müh.	2020
Lisans	Erciyes Üni. Çevre Müh.	2017
Lise	Özel Ali Rıza Özderici Anadolu Lisesi	2011

### YABANCI DİL

İngilizce