

**İnce Film Kompozit Membranlar ile Basınç Geciktirmeli
Ozmos (PRO) Prosesi Kullanılarak Sürdürülebilir Enerji
Üretimi**

Program Kodu: 1001

Proje No: 115Y617

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Niğmet UZAL

Araştırmacı(lar):

Doç. Dr. Nuray ATEŞ

Doç. Dr. Murat GÖKÇEK

Danışman(lar):

Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

Prof. Dr. Yong-Sheng Chen

Bursiyer(ler):

Seda SAKİ

Furkan Buhari YERLİ

Zafer Yılmaz

KASIM 2018

KAYSERİ



ÖNSÖZ

Fosil yakıtlara bağımlılığın azalması için çevreye daha az etkisi olan alternatif yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının bulunmasına yönelik araştırmalar gün geçtikçe artmakta ve önem kazanmaktadır. Son yıllarda oldukça ilgi çeken “tuzluluk gradyanı esaslı ozmotik enerji” veya “mavi enerji” olarak da bilinen enerji kaynağı, artan enerji ihtiyacını karşılamada farklı bir yenilenebilir kaynak olarak ortaya çıkmıştır. 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 oluşumlarından elde edilecek global enerjinin yaklaşık miktarının 2,6 TW olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer dünya enerji gereksiniminin %20'sini temsil etmesinden dolayı küresel anlamda oldukça önemli bir potansiyel oluşturduğundan dikkat çekmektedir.

Bu projede, dört farklı (BW30-LE, SW30-HR, AG, AC) ticari TFC ters ozmos membran 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanine (L-DOPA) ve L-DOPA ile birlikte farklı nanomalzemeler (MWCNT, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃) kullanılarak modifiye edilmiş ve bu membranların lab-ölçekli basınç geciktirmeli ozmos sisteminde enerji üretim performansının belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sentetik çözeltiler ile gerçekleştirilen enerji potansiyeli belirleme çalışmalarının yanı sıra gerçek su örnekleri ile gerçekleştirilen basınç geciktirmeli ozmos deneylerinde Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege Denizlerinden deniz suyu ve bu denizlere dökülen Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Gediz, Susurluk, Kızılırmak ve Yeşilırmak nehirlerinin karıştığı noktalardan örnekler alınarak ülkemizde tuzluluk gradyanı esaslı bu enerjiye ilişkin potansiyel belirlenmiştir. Geçek su numunelerinde en yüksek enerji üretim performansı 56,8 mS/cm iletkenliğe sahip Akdeniz ile 586 µS/cm iletkenliğe sahip Ceyhan ve Seyhan nehrinin PRO prosesi uygulamasından 5 ve 10 barda sırasıyla 0,47 ve 0,68 W/m² olarak bulunmuştur.

Proje, 115Y617 kodu ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	x
ÖZET.....	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR	4
2.1. BASINÇ GECİKTİRMELİ OZMOS (PRO)	4
2.2. PRO PROSESİ İLE ENERJİ ÜRETİMİ	5
2.3. PRO PROSESİNDE ENERJİ ÜRETİM PERFORMANSINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	8
2.3.1. Membranlar	8
2.3.2. Sıcaklık ve Basınç	11
2.3.3. Ters Tuz Akısı ve Konsantrasyon Polarizasyon	12
3. MATERYAL VE METOT	15
3.1. TEORİK PRO POTANSİYELİ HESAPLAMA METODOLOJİSİ.....	15
3.1.1. Gibbs Serbest Enerjisi Hesaplamaları	15
3.1.2. PRO Potansiyel Enerji Hesapları için Nehirlerin Seçimi	16
3.1.3. Deniz ve Nehir Suyu Örnek Alma Noktaları ve Koordinatları	17
3.2. MEMBRANLARIN L-DOPA İLE YÜZEY MODİFİKASYONU	20
3.2.1. Kimyasallar	20
3.2.2. Membranlar	21
3.2.3. Membranların L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonunda Uygulanan Yöntemler....	21
3.3. MEMBRANLARIN L-DOPA VE NANOMALZEME İLE BİRLİKTE YÜZEY MODİFİKASYONU.....	24
3.3.1. Nanomalzemeler	24
3.3.2. Membranlar	24
3.3.3. Membranların L-DOPA ve Nanomalzeme ile Yüzey Modifikasyon Yöntemi	24
3.4. L-DOPA VE L-DOPA+NANOMALZEME İLE MODİFİYE EDİLMİŞ VE EDİLMEMİŞ	
MEMBRANLARIN YÜZEY KARAKTERİZASYONU	26
3.4.1. Elektron Taramalı Mikroskop (SEM).....	26
3.4.2. Yüzey Temas Açısı.....	27
3.4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR-ATR)	27
3.4.4. XRD	27
3.4.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	28

3.4.6.	Membran Temel Özelliklerinin Belirlenmesi, İleri Ozmos (FO) Deneyleri.....	28
3.4.6.1.	Membran Temel Özelliklerinin Belirlenmesi Deneyleri.....	31
3.4.6.2.	FO Deneyleri.....	33
3.5.	PRO DENEYLERİ.....	34
3.5.1.	Sentetik Çözeltiler ile PRO Deneyleri.....	35
3.5.1.1.	Besleme/ Çekme Çözelti Konsantrasyonu Etkisi.....	36
3.5.1.2.	Basınç Etkisi.....	37
3.5.1.3.	Sıcaklık Etkisi.....	37
3.5.1.4.	Ters Tuz Akısı.....	37
3.5.2.	Gerçek Su (Nehir ve Deniz Suyu) Örnekleri ile PRO Deneyleri.....	38
3.5.2.1.	Sıcaklık Etkisi.....	39
3.5.2.2.	Basınç Etkisi.....	39
4.	SONUÇLAR.....	41
4.1.	NEHIRLERİN TEORİK PRO ENERJİ POTANSİYELLERİ.....	41
4.1.1.	Akdeniz'e Dökülen Nehirlerin Teorik PRO Enerji Potansiyel Hesaplamaları.....	41
4.1.1.1.	Ceyhan-Aslantaş Nehri.....	41
4.1.1.2.	Ceyhan- Misis Nehri.....	45
4.1.1.3.	Seyhan Nehri.....	49
4.1.2.	Karadeniz'e Dökülen Nehirlerin Teorik PRO Enerji Potansiyel Hesaplamaları.....	53
4.1.2.1.	Çoruh Nehri.....	53
4.1.2.2.	Çoruh Karşıköy.....	53
4.1.2.3.	Çoruh-Altınsu Nehri.....	57
4.1.2.4.	Kızılırmak.....	61
4.1.2.5.	Sakarya Nehri.....	65
4.1.3.	Ege Denizi'ne Dökülen Nehirlerin Teorik PRO Enerji Potansiyel Hesaplamaları.....	70
4.1.3.1.	Meriç Nehri.....	70
4.2.	MEMBRANLARIN L-DOPA İLE YÜZEY MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU.....	76
4.2.1.	Membranların L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonunda Etkin Yöntemin Belirlenmesi.....	77
4.2.2.	L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonunun Membran Morfolojisine Etkisi.....	78
4.2.2.1.	SEM.....	78
4.2.2.2.	FTIR.....	80
4.2.2.3.	AFM.....	82
4.2.2.4.	XRD.....	83
4.2.2.5.	Temas Açısı.....	84

4.2.3. L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonunun Membran Temel Ayırma Özelliklerine Etkisi	85
4.2.3.1. RO Deneyleri	85
4.2.3.2. FO Deneyleri	88
4.3. MEMBRANLARIN YÜZEYİNİN L-DOPA+ NANOMALZEME İLE MODİFİKASYONU	89
4.3.1. L-DOPA+SiO ₂ Yüzey Modifikasyonu	89
4.3.1.1. L-DOPA+SiO ₂ Yüzey Modifikasyonunun Membran Morfolojisine Etkisi	89
SEM	89
FTIR	91
AFM	93
Temas Açısı	94
XRD	95
4.3.1.2. L-DOPA+SiO ₂ Yüzey Modifikasyonunun Membran Temel Ayırma Özelliklerine Etkisi	96
RO Deneyleri	96
FO Deneyleri	98
4.3.2. L-DOPA+ TiO ₂ Yüzey Modifikasyonu	98
4.3.2.1. L-DOPA+ TiO ₂ Yüzey Modifikasyonunun Membran Morfolojisine Etkisi	98
SEM	98
FTIR	100
AFM	102
Temas Açısı	103
4.3.2.2. L-DOPA+ TiO ₂ Yüzey Modifikasyonunun Membran Temel Ayırma Özelliklerine Etkisi	104
RO Deneyleri	104
FO Deneyleri	106
4.3.3. L-DOPA+ Al ₂ O ₃ Yüzey Modifikasyonu	106
4.3.3.1. L-DOPA+ Al ₂ O ₃ Yüzey Modifikasyonunun Membran Yüzeyindeki Fiziksel Etkisi	106
4.3.3.2. L-DOPA+ Al ₂ O ₃ Yüzey Modifikasyonunun Membran Morfolojisine Etkisi	107
SEM	107
FTIR	109
AFM	110
Temas Açısı	111
4.3.3.3. L-DOPA+ Al ₂ O ₃ Yüzey Modifikasyonunun Membran Temel Ayırma Özelliklerine Etkisi	113



RO Deneyleri	113
FO Deneyleri.....	114
4.4. PRO SİSTEMİNDE SENTETİK BESLEME/ÇEKME ÇÖZELTİSİ İLE ENERJİ ÜRETİMİ	116
4.4.1. Çekme Çözelti Konsantrasyonunun Enerji Üretim Performansına Etkisi	117
4.4.2. PRO sistemi Enerji Üretim Performansına Basıncın Etkisi.....	118
4.4.3. PRO sistemi Enerji Üretim Performansına Sıcaklığın Etkisi.....	120
4.5. PRO SİSTEMİNDE GERÇEK NEHİR VE DENİZ SUYU ÖRNEKLERİ İLE ENERJİ ÜRETİMİ...	122
4.5.1. PRO sistemi ile Enerji Üretim Performansına Basıncın Etkisi	122
4.5.2. PRO sistemi ile Enerji Üretim Performansına Sıcaklığın Etkisi	123
REFERANSLAR.....	125

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Basınç geciktirmeli ozmos sistemi	5
Şekil 2. L-DOPA'nın membran yüzeyinde oksidatif polimerizasyonu ve hidrate polimerik membran yüzeyinin şematik gösterimi	9
Şekil 3. İnce film nanokompozit membranların yapısı (Liu vd. 2016)	10
Şekil 4. Deniz ve nehir suyu örnek alma noktaları	17
Şekil 5. Ceyhan nehri örnekleme noktası	18
Şekil 6. Seyhan nehri örnekleme noktası	18
Şekil 7. Kızılırmak nehri örnekleme noktası	19
Şekil 8. Yeşilirmak nehri örnekleme noktası	19
Şekil 9. Büyük Menderes nehri örnekleme noktası	19
Şekil 10. Gediz nehri örnekleme noktası	20
Şekil 11. Susurluk nehri örnekleme noktası	20
Şekil 12. Membranlarda daldırma ile modifikasyon	23
Şekil 13. Membranlarda yüzeye uygulama ile modifikasyon	23
Şekil 14. Saf ve L-DOPA+ %0,1 MWCNT ile modifiye edilmiş SW30-HR membran yüzey görüntüsü	26
Şekil 15. Laboratuvar ölçekli çapraz akış membran filtrasyon ünitesi	31
Şekil 16. Laboratuvar ölçekli FO ünitesi	33
Şekil 17. Laboratuvar ölçekli PRO ünitesi	36
Şekil 18. PRO deneysel sistemine ait detaylı akım şeması	39
Şekil 19. Ceyhan Aslantaş Nehri'nin akış hızı değerleri (2003-2007)	41
Şekil 20. Ceyhan Aslantaş Nehri'nin tuzluluk değerleri (2003-2007)	42
Şekil 21. Ceyhan Aslantaş Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (2003-2007)	43
Şekil 22. Ceyhan Aslantaş Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)	43
Şekil 23. Ceyhan Aslantaş Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)	44
Şekil 24. Ceyhan Misis Nehri'nin akış hızı değerleri (2003-2007)	45
Şekil 25. Ceyhan Misis Nehri'nin tuzluluk değerleri (2003-2007)	46
Şekil 26. Ceyhan Misis Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (2003-2007)	47
Şekil 27. Ceyhan Misis Nehri'nin akış hızına karşı kurulu hesaplanan teorik güç potansiyeli (2003-2007)	47
Şekil 28. Ceyhan Misis Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)	48
Şekil 29. Seyhan Nehri'nin akış hızı değerleri (2003-2007)	49
Şekil 30. Seyhan Nehri'nin tuzluluk değerleri (2003-2007)	50
Şekil 31. Seyhan Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (2003-2007)	50
Şekil 32. Seyhan Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)	51
Şekil 33. Seyhan Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)	52
Şekil 34. Çoruh Karşıköy Nehri'nin akış hızı değerleri (1996-2000)	54
Şekil 35. Çoruh Karşıköy Nehri'nin tuzluluk değerleri (1996-2000)	54
Şekil 36. Çoruh Karşıköy Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (1996-2000)	55

Şekil 37. Çoruh Karşıköy Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1996-2000).....	56
Şekil 38. Çoruh Karşıköy Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1996-2000)	56
Şekil 39. Çoruh Altınsu Nehri'nin akış hızı değerleri (1995-1999).....	58
Şekil 40. Çoruh Altınsu Nehri'nin tuzluluk değerleri (1995-1999).....	58
Şekil 41. Çoruh Altınsu Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (1995-1999).....	59
Şekil 42. Çoruh Altınsu Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1995-1999).....	60
Şekil 43. Çoruh Altınsu Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1995-1999)	61
Şekil 44. Kızılırmak Nehri'nin akış hızı (2003-2007).....	62
Şekil 45. Kızılırmak Nehri'nin tuzluluk değerleri (2003-2007).....	63
Şekil 46. Kızılırmak Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (2003-2007)	63
Şekil 47. Kızılırmak Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007).....	64
Şekil 48. Kızılırmak Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)	65
Şekil 49. Sakarya Nehri'nin akış hızı değerleri (1996-2000)	66
Şekil 50. Sakarya Nehri'nin tuzluluk değerleri (1996-2000).....	66
Şekil 51. Sakarya Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (1996-2000)	67
Şekil 52. Sakarya Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1996-2000)	68
Şekil 53. Sakarya Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1996-2000)	69
Şekil 54. Meriç Nehri'nin akış hızı değerleri (2003-2007).....	70
Şekil 55. Meriç Nehri'nin tuzluluk değerleri (2003-2007)	71
Şekil 56. Meriç Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (2003-2007).....	71
Şekil 57. Meriç Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)	72
Şekil 58. Meriç Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)	73
Şekil 59. Ara yüzey polimerizasyon mekanizması.....	77
Şekil 60. Saf ve L-DOPA modifikasyonu yapılmış BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların SEM görüntüleri	80
Şekil 61. Saf ve L-DOPA modifikasyonu tamamlanmış a) BW30-LE, b) SW30-HR, c) AG ve d) AC membranların FTIR eğrileri	81
Şekil 62. Saf ve L-DOPA ile modifiye edilmiş BW30-LE, SW30-HR, AC ve AG membranların atomik kuvvet mikroskopisi görüntüsü	83
Şekil 63. Saf ve L-DOPA ile modifiye edilmiş BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların XRD verileri	84
Şekil 64. BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC saf ve modifiye membranların saf su akıları (T= 25±5°C, ΔP= 15 bar).....	86
Şekil 65. BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC saf ve modifiye membranların tuz giderimleri (T= 25±5°C, ΔP= 15 bar).....	87
Şekil 66. Saf ve L-DOPA modifiye BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların 35 g/L ve 50 g/L NaCl çekme çözelti için saf su akıları (T= 25±5°C).....	88

Şekil 67. BW30-LE membranının L-DOPA + SiO ₂ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 SiO ₂ , b) %0,5 SiO ₂ , c) %1 SiO ₂	90
Şekil 68. SW30-HR membranının L-DOPA + SiO ₂ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 SiO ₂ , b) %0,5 SiO ₂ , c) %1 SiO ₂	91
Şekil 69. BW30-LE membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + SiO ₂ nanomalzeme ile yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri	92
Şekil 70. SW30-HR membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA +SiO ₂ nanomalzeme ile yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri	93
Şekil 71. BW30-LE membranının L-DOPA + SiO ₂ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen temas açısı değerleri	95
Şekil 72. BW30-LE ve SW30-HR membranlarının L-DOPA +SiO ₂ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen XRD verileri	96
Şekil 73. BW30-LE membranının L-DOPA + TiO ₂ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 TiO ₂ , b) %0,5 TiO ₂ , c) %1 TiO ₂	99
Şekil 74. SW30-HR membran L-DOPA + TiO ₂ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 TiO ₂ , b) %0,5 TiO ₂ , c) %1 TiO ₂	100
Şekil 75. BW30-LE membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA +TiO ₂ nanomalzeme ile modifikasyonuna ait FTIR verileri	101
Şekil 76. SW30-HR membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + TiO ₂ nanomalzeme ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri	102
Şekil 77. BW30-LE membranının L-DOPA + TiO ₂ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen temas açısı değerleri	103
Şekil 78. BW30-LE ve SW30-HR membranının L-DOPA + TiO ₂ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen XRD verileri	104
Şekil 79. SW30-HR membranının saf, L-DOPA modifiye, L-DOPA + %1 Al ₂ O ₃ nanomalzemesi ile modifikasyonuna ait SEM görüntüleri	107
Şekil 80. BW30-LE membranının L-DOPA + Al ₂ O ₃ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 Al ₂ O ₃ , b) %0,5 Al ₂ O ₃ , c) %1 Al ₂ O ₃	108
Şekil 81. SW30-HR membranının L-DOPA + Al ₂ O ₃ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 Al ₂ O ₃ , b) %0,5 Al ₂ O ₃ , c) %1 Al ₂ O ₃	108
Şekil 82. SW30-HR ve BW30-LE membranların L-DOPA + %1 Al ₂ O ₃ nanomalzemesi ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait SEM görüntüleri	109
Şekil 83. BW30-LE membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + Al ₂ O ₃ nanomalzeme ile modifikasyonuna ait FTIR verileri	110
Şekil 84. SW30-HR membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + Al ₂ O ₃ nanomalzeme ile modifikasyonuna ait FTIR verileri	110
Şekil 85. BW30-LE membranının L-DOPA + Al ₂ O ₃ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen temas açısı değerleri	112
Şekil 86. BW30-LE ve SW30-HR membranının L-DOPA + Al ₂ O ₃ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen XRD verileri	113
Şekil 87. L-DOPA+ TiO ₂ modifiye BW30-LE membran farklı basınçlarda PRO sisteminde elde edilen güç değerleri	119
Şekil 88. L-DOPA+ TiO ₂ modifiye SW30-HR membran farklı basınçlarda PRO sisteminde elde edilen güç değerleri	120
Şekil 89. L-DOPA+ %1 TiO ₂ modifiye BW30-LE membran farklı sıcaklıklarda güç değerleri	121



Şekil 90. L-DOPA+ %1 TiO₂ modifiye BW30-LE membranın gerçek deniz ve nehir örnekleri ile gerçekleştirilen PRO deneylerinden elde edilen güç değerleri 123

Şekil 91. Akdeniz ve Ceyhan Nehrinin L-DOPA+ %1wt TiO₂ modifiye BW30-LE membranın farklı sıcaklıklarda güç değerleri..... 124

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. TFC membranların PRO potansiyeli (Han vd. 2015).....	11
Tablo 2. PRO deneyleri için kullanılacak ticari ince film kompozit membranlar ve özellikleri .	21
Tablo 3. Membranların yüzey modifikasyonunda kullanılacak nanomalzemelerin özellikleri	24
Tablo 4 a. RO ve FO deney koşulları ve değişkenler	28
Tablo 5. RO filtrasyon ve FO deneyleri	34
Tablo 6. Ceyhan Aslantaş Nehri ozmotik enerji parametreleri	44
Tablo 7. Ceyhan Misis Nehri ozmotik enerji parametreleri	48
Tablo 8. Seyhan Nehri ozmotik enerji parametreleri	52
Tablo 9. Çoruh Karşıköy Nehri ozmotik enerji parametreleri.....	57
Tablo 10. Çoruh Altınsu Nehri ozmotik enerji parametreleri.....	61
Tablo 11. Kızılırmak Nehri ozmotik enerji parametreleri.....	65
Tablo 12. Sakarya Nehri ozmotik enerji parametreleri	69
Tablo 13. Meriç Nehri ozmotik enerji parametreleri.....	73
Tablo 14. Yeşilirmak Nehri ozmotik enerji parametreleri.....	74
Tablo 15. Büyük Menderes Nehri ozmotik enerji parametreleri.....	74
Tablo 16. Susurluk Nehri ozmotik enerji parametreleri.....	75
Tablo 17. Gediz Nehri ozmotik enerji parametreleri	75
Tablo 18. Nehirlerin teorik PRO enerji potansiyellerinin ve ozmotik parametrelerinin karşılaştırması.....	76
Tablo 19. Membranların L-DOPA ile modifikasyonunda uygulanan daldırma, yüzey ve çapraz akış sistemde uygulama yöntemlerinin BW30-LE ve SW30-HR membranlara etkisi	78
Tablo 20. Saf ve modifiye membranların yüzey pürüzlülük değerleri	82
Tablo 21. Modifiye membranların temas açısı değerleri	85
Tablo 22. Saf ve L-DOPA modifiye membranların özellikleri.....	87
Tablo 23. BW30-LE ve SW30-HR membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + SiO ₂ nanomalzeme ile modifikasyonuna ait yüzey pürüzlülük değerleri	94
Tablo 24. L-DOPA + SiO ₂ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı basınçlarda RO filtrasyon deneyleri	96
Tablo 25. L-DOPA + SiO ₂ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE membranın özellikleri	97
Tablo 26. BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı konsantrasyonlarda L-DOPA+SiO ₂ modifikasyonu sonucunda 35 ve 50 g/L NaCl çekme çözeltisi kullanıldığında su akışı değerleri	98
Tablo 27. BW30-LE ve SW30-HR membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + TiO ₂ nanomalzeme ile çapraz akış sistemde modifikasyonuna ait yüzey pürüzlülük değerleri....	102
Tablo 28. L-DOPA + TiO ₂ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı basınçlarda RO performansları	105
Tablo 29. L-DOPA + TiO ₂ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların özellikleri	105
Tablo 30. L-DOPA+ TiO ₂ modifikasyonu yapılan BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı çekme çözeltilerinde su akışı değerleri	106
Tablo 31. BW30-LE ve SW30-HR membranların saf, L-DOPA ve L-DOPA + Al ₂ O ₃ nanomalzemesi ile modifikasyonuna ait yüzey pürüzlülük değerleri.....	111

Tablo 32. L-DOPA + Al ₂ O ₃ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı basınçlarda RO performansları	113
Tablo 33. L-DOPA + Al ₂ O ₃ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE membranın özellikleri	114
Tablo 34. BW30-LE ve SW30-HR membranların L-DOPA+ Al ₂ O ₃ modifikasyonu sonucunda 35 ve 50 g/L NaCl çekme çözeltisi kullanıldığında su akı değerleri	115
Tablo 35. BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı konsantrasyonlarda TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ modifikasyonu sonucunda 35 ve 50 g/L NaCl çekme çözeltisi kullanıldığında kütlelesel artışa bağlı olarak su akı değerleri	115
Tablo 36. BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı konsantrasyonlarda TiO ₂ modifikasyonu sonucunda su geçirgenliği, tuz geçirgenliği ve tuz giderim değerleri	117
Tablo 37. Saf ve L-DOPA modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı çekme çözelti konsantrasyonlarında su akı ve güç değerleri (4bar, 25±5°C)	118
Tablo 38. Saf ve L-DOPA + TiO ₂ modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların 2M çekme çözeltisinde ve farklı basınç değerlerinde su akı ve güç değerleri (25±5°C)	121



ÖZET

Fosil yakıtlara bağımlılığın azalması için alternatif yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının bulunmasına yönelik araştırmalar gün geçtikçe artmakta ve önem kazanmaktadır. Son yıllarda oldukça ilgi çeken “tuzluluk gradyanı esaslı ozmotik enerji” veya “mavi enerji” olarak da bilinen enerji kaynağı, artan enerji ihtiyacını karşılamada farklı bir yenilenebilir kaynak olarak ortaya çıkmıştır. Ülkemizdeki tuzluluk gradyanı esaslı enerji potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik ilk çalışma niteliğine olan bu projede öncelikle Devlet Su İşlerinden (DSİ) elde edilen nehir debi ve tuzluluk değerleri esas alınarak teorik enerji potansiyeli hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Teorik hesaplamalar tamamlandıktan sonra, enerji potansiyelinin deneysel olarak belirlenmesi için sentetik ve gerçek su örnekleri kullanılarak basınç geciktirmeli ozmos (PRO) prosesinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla dört farklı (BW30-LE, SW30-HR, AG, AC) ticari ince film kompozit (TFC) ters osmos membran 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanine (L-DOPA) ve L-DOPA ile birlikte nanomalzemeler (MWCNT, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃) kullanılarak modifiye edilmiş ve PRO sisteminde işletilerek enerji üretim performansı lab-ölçekli deneyler ile belirlenmiştir. TFC yapıdaki RO membranların modifikasyonu sonrası aktif yüzeylerinde meydana gelen yapısal değişikliklerin belirlenmesinde SEM, FTIR, temas açısı, ve AFM analizleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları ışığında L-DOPA ile birlikte %1wt TiO₂ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LEmembranı 1,61 W/ m² en yüksek PRO güç üretim potansiyelini göstermiştir. Gerçek su örnekleri ile gerçekleştirilen PRO deneylerinde Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege Denizlerinden deniz suyu ve bu denizlere dökülen Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Gediz, Susurluk, Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerinin karıştığı noktalardan örnekler alınarak ülkemizde tuzluluk gradyanı esaslı bu enerjiye ilişkin potansiyel belirlenmiştir. Geçer su numunelerinde en yüksek enerji üretim performansı 56,8 mS/cm iletkenliğe sahip Akdeniz ile 586 µS/cm iletkenliğe sahip Ceyhan ve Seyhan nehrinin PRO prosesi uygulamasından 5 ve 10 barda sırasıyla 0,47 ve 0,68 W/m² olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Basınç geciktirmeli ozmoz, ince film kompozit membran, mavi enerji, tuzluluk gradyanı, yenilenebilir enerji.



ABSTRACT

In order to decrease dependence on fossil fuels, researches on finding alternative renewable and clean energy sources have been increasing and gaining importance. In recent years, the energy source, also known as “salinity gradient based osmotic energy” or “blue energy” which attracts quite attention, has emerged as a alternative renewable resource in meeting the increasing energy need. In this project, which is the first study to evaluate the salinity gradient based energy potential in our country, primarily theoretical energy potential calculations have been made by taking the river flow and salinity values obtained from State Hydraulic Works (DSI). After the theoretical calculations were completed, experimental studies were carried out in the PRO process using synthetic and real water samples to determine the experimentally energy potential. For this purpose, four different (BW30-LE, SW30-HR, AG, AC) commercial thin film composite (TFC) reverse osmosis membranes have been modified using nanomaterials with 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanine (L-DOPA) and L-DOPA (MWCNT, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃) and energy production by the pressure retarded osmosis (PRO) system performance was determined by lab-scale experiments. SEM, FTIR, contact angle, and AFM analyzes were performed to determine the structural changes in active surfaces after modification of RO membranes in TFC character. According to the test results, BW30-LE membrane modified with 1% wt TiO₂ nanomaterial with L-DOPA showed the highest PRO power generation potential of 1.61 W/m². In the PRO experiments carried out with real water samples collected from the Mediterranean, Black Sea, Marmara and Aegean Seas and the rivers poured into these seas, Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Gediz, Susurluk, Kızılırmak and Yeşilirmak rivers, the potential for this energy based on salinity gradient was determined. The highest energy production performances were observed as 0.47 and 0.68W/m² in 5 and 10 bar, respectively, from application of PRO process of Ceyhan and Seyhan river having 586 µS/cm conductivity and Mediterranean, having 56.8 mS/cm conductivity.

Keywords: Blue energy, pressure retarded osmosis, renewable energy, salintiy gradient, thin film composite membrane.

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, ekonomik büyüme ve fosil yakıtlara dayalı sanayileşme küresel ısınmaya neden olmakta ve bu durum ciddi iklim değişikliği sorunları ortaya çıkarmaktadır (Li vd., 2017). Fosil yakıtlara bağımlılığın azalması için çevreye daha az etkisi olan alternatif yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının bulunmasına yönelik araştırmalar gün geçtikçe artmakta ve önem kazanmaktadır (Wan vd., 2018; Li vd., 2018). Yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidro, jeotermal, güneş, rüzgâr, biyokütle ve dalga enerjileri en bilinenler olarak sıralanmaktadır. Son yıllarda oldukça ilgi çeken “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). CO₂ 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 ağızı coğrafik oluşumlarından 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 oluşturduğundan dikkat çekmektedir (Wan vd., 2017).

Tuzluk gradyanı ile enerji üretimi için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiş olup bunlar arasında en umut verici olanları ters elektrodializ ve basınç geciktirmeli ozmos yöntemleridir (Yip ve Elimelech, 2012). Basınç geciktirmeli ozmos PRO basit, uygulaması kolay ve 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 (Li vd. 2017).

PRO prosesinde anahtar element proste 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. 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 (FO) 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 kullanılabilir 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.

Bu bilgiler ışığında yürütülen bu projede, dört farklı (BW30-LE, SW30-HR, AG, AC) ticari TFC ters ozmos membran 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanine (L-DOPA) ve L-DOPA ile birlikte farklı nanomalzemeler (MWCNT, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃) kullanılarak modifiye edilmiş ve bu membranların lab-ölçekli PRO sisteminde enerji üretim performansının belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Proje deneylerinde kullanılan ticari TFC yapıdaki RO membranların modifikasyonu sonrası aktif yüzeylerinde meydana gelen yapısal değişikliklerin belirlenmesi ve yüzey karakterizasyonu amacı ile SEM, FTIR, temas açısı ve AFM analizleri gerçekleştirilmiştir (Tang vd. 2007). Bu alternatif yenilenebilir enerji kaynağının ülkemizdeki potansiyelinin belirlenmesi önemli olduğundan bu projede sentetik çözeltiler ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege Denizlerinden deniz suyu ve bu denizlere dökülen Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Gediz, Susurluk, Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerinden gerçek su örnekleri alınarak PRO enerji üretim performansının belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ülkemizdeki tuzluluk gradyanı esaslı enerji potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik olarak yürütülen çalışmaların ilk aşamasında teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, DSİ 'den alınan nehirlerin debi ve tuzluluk değerleri esas alınarak seçilen nehir ve deniz verilerine göre teorik PRO potansiyeli hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalar tamamlandıktan sonra, enerji potansiyelinin deneysel olarak belirlenmesi için modifikasyon işlemi sonrası en iyi su akısı ve hidrofilitiklik gibi özellikler gösteren BW30-LE ve SW30-HR membranlar seçilerek sentetik su örnekleri kullanılarak PRO prosesinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Modifikasyon işlemi ve yüzey analizleri tamamlanmış RO membranların PRO enerji üretimlerine yönelik performanslarının değerlendirilmesi için FO ve RO deneyleri gerçekleştirilmiştir. PRO deneylerinin ilk kısmında, üç farklı çekme çözeltisine (1M, 2M, 3M NaCl) karşı saf su besleme çözeltisi olarak kullanılmış ve L-DOPA ile modifiye edilmiş SW30-HR ve BW30-LE membranlar üç farklı basınç değerinde (2, 4 ve 6 bar) FO modunda işletilmiştir. En yüksek FO performansı gösteren L-DOPA + % 1wt TiO₂ nanomalzeme



kullanılarak modifiye edilen BW30-LE membran olarak belirlenmiş ve PRO sisteminde 2 M NaCl çekme çözeltisine karşı saf su kullanılarak üç farklı basınç değerinde (5, 10 ve 15 bar) işletilmiştir. %0,1wt TiO₂+L-DOPA modifiye BW30-LE membrandan 5, 10 ve 15 barda sırasıyla 0,52, 0,92 ve 1,29 W enerji elde edilebilirken %1wt TiO₂ modifiye BW30-LE membrandan 0,77, 1,34 ve 1,61W enerji elde edilmiştir. Deney sonuçları ışığında L-DOPA +%1wt TiO₂ modifiye BW30-LE en yüksek PRO enerji üretim potansiyelini göstermiştir ve gerçek su örnekleri ile gerçekleştirilen PRO deneylerinde bu membran kullanılmıştır. Bu aşamada gerçekleştirilen PRO deneylerinde Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege Denizlerinden deniz suyu ve bu denizlere dökülen Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Gediz, Susurluk, Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerinin karıştığı noktalardan örnekler alınarak ülkemizde tuzluluk gradyanı esaslı bu enerjiye ilişkin potansiyel belirlenmiştir. Gerçek su numuneleri ile gerçekleştirilen PRO deneylerinde en yüksek enerji üretim performansı 56,8 mS/cm iletkenliğe sahip Akdeniz ile 586 µS/cm iletkenliğe sahip Ceyhan nehrinin karışımında işletilen PRO prosesi uygulamasından 5 ve 10 barda sırasıyla 0,27 ve 0,68 W olarak belirlenmiştir.

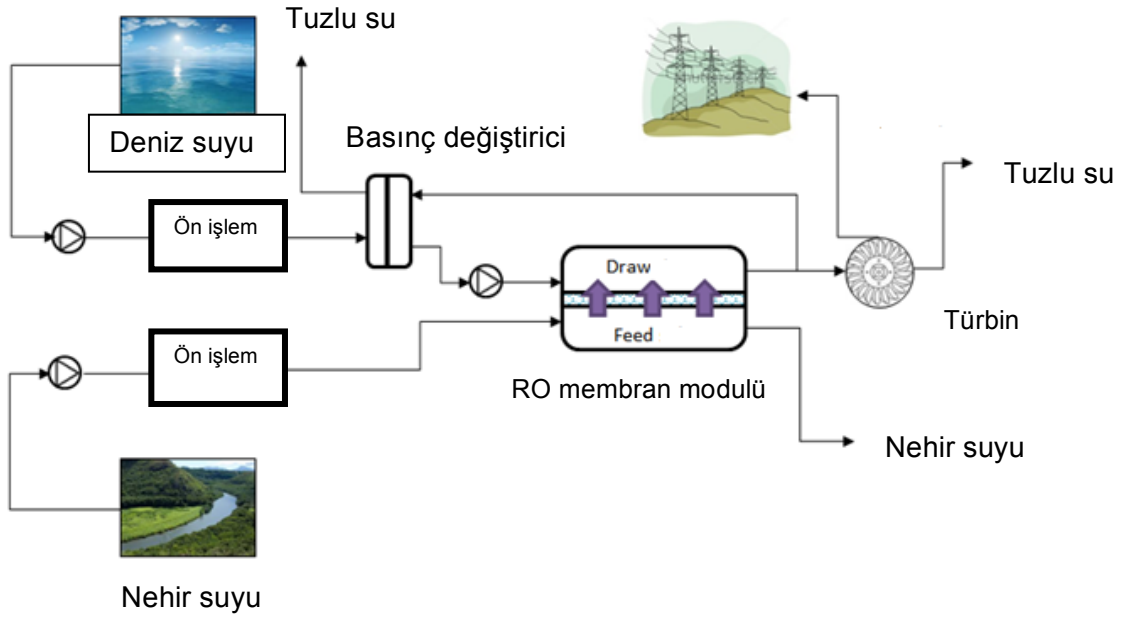
2. LİTERATÜR

Günümüzde küresel enerjinin %80'i fosil yakıtlardan elde edilmekte ve alternatif yenilenebilir enerji kaynakları fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmada en kritik rolü üstlenmektedir. Alternatif temiz kaynaklar olarak bilinen bu kaynaklardan enerji eldesi yeni bir endüstri kolu olarak ortaya çıkmış ve hızla büyüyen bir endüstri sektörü olarak büyük ilgi görmeye başlamıştır (Jia vd., 2014).

Bu kapsamda, farklı tuz konsantrasyonlarındaki suların karışması sırasında serbest enerjinin salınımı esasına dayanan tuzluluk gradyanı ile enerji üretimi, gaz emisyonlarına neden olmayan alternatif bir yenilenebilir kaynak olarak karşımıza çıkmaktadır (Pattle, 1954). Küresel ozmotik güç potansiyelinin 1,650 TWh/y olduğu tahmin edilmektedir, bu değer yıllık 3,551TWh/y olduğu bildirilen yıllık hidrolik enerji üretiminin yarısına karşılık gelmektedir (Yip vd., 2011). Basınç geciktirmeli ozmos PRO), ters elektrodializ (reverse electrodialysis, RED) (Daniel vd., 2017), kapasitif karışma (capacitive mixing) (Marino vd., 2015) ve hidrojel şişmesi (hydrogel swelling) prosesleri tuzluluk gradyanı farkından elde edilen alternatif enerji kaynakları arasındadır (Alvarez-Silva vd., 2016).

2.1. Basınç Geciktirmeli Ozmos (PRO)

1970'lerden beri bilinen basınç geciktirmeli ozmos teknolojisinde, seçici geçirgen bir zardan tatlı su ile tuzlu suyun karşılaştığı noktalarda ozmotik 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., 2017). PRO prosesinde su doğal olarak düşük basınçta ve daha düşük tuz konsantrasyonlu taraftan (nehir suyu) basınçlandırılmış yüksek tuz konsantrasyonlu (deniz suyu) tarafa seçici geçici bir membran üzerinden geçmekte ve bu durum ozmotik basınç farkının hidrostatik basınç farkından daha büyük olduğu sürece devam etmektedir (Sakai vd., 2016; Cheng vd., 2018). Sistemin basınçlanmasının 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., 2012; Altaee vd., 2017).



Şekil 1. Basınç geciktirmeli ozmos sistemi

2.2. PRO Prosesi ile Enerji Üretimi

Tuzluluk gradyanı ile enerji üretimi en iyi ozmotik basınç ile açıklanabilir. Ozmos, 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 ulaşıncaya kadar devam edecektir. Akışının olmadığı durumda basınç, çözeltinin osmotik basıncına eşit olacaktır. Belirli bir çözeltinin osmotik basıncı, çözeltinin kendisinin uyguladığı bir basınç değil, osmotik akışı engellemek için dışarıdan çözeltiliye uygulanan bir basınçtır. Osmotik basınç, daha yoğun çözeltiliye 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).

$$\pi = icRT \text{ (kPa)} \quad (1)$$

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, α 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 (ΔP , bar) ve membranın su geçirgenlik katsayısının (A , L/(m²hbar)) fonksiyonu olarak hesaplanır (Linares vd., 2014).

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

Burada, J (L/(m²h)) su akısıdır. $\Delta\pi = \pi_D - \pi_F$, burada π_D daha yoğun çözeltinin ozmotik basıncı, π_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 ozmos 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 ΔP değeri ise Denklem 5'te verilmiştir.

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

ΔP değeri Denklem 4'te 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 m³ 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 ozmos yöntemleridir (Yip ve Elimelech, 2012).

Basınç geciktirmeli ozmos 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 ozmos tesisini, 2009 yılında Norveç elektrik şirketi Statkraft tarafından devreye alınmıştır. Tesis, membranlardan 1W/m²'lik bir başlangıç membran enerji yoğunluğu elde ederek 10kW kapasite ile çalışmıştır. Bununla birlikte, ozmotik gücün ekonomik ve uygulanabilir sayılabilmesi için PRO membranların 5W/m² üretmesini ve hali hazırdaki ticari RO membranlar ile aynı aralıkta fiyatlandırılması gerekmektedir (<20 USD/m²). Çok sayıda ar-ge çalışması sonucu membranların 10W/m²'ye kadar ulaşabilmesine rağmen, günümüzde uygulamada kullanabilecek nitelikte yüksek performanslı bir PRO membranı mevcut olmaması Statkraft'ın enerji üretimini sürdürmemesine neden olmuştur (ForwardOsmosisTech, 2014).

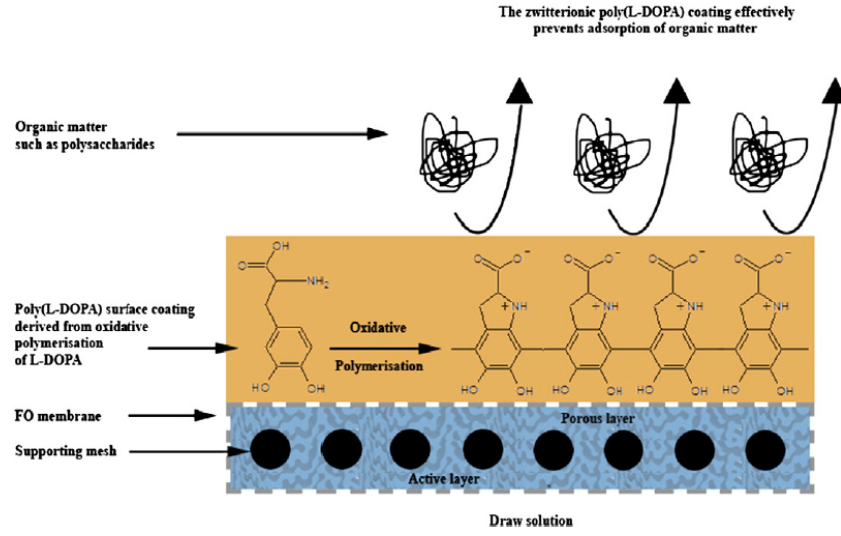
2009 yılında Norveçli enerji şirketi Statkraft'ın PRO teknolojisini ticarileştirmek için ciddi bir girişimde bulunmasına rağmen düşük güç eldesi ve ekonomik olmaması nedeniyle 2013 yılında proje rafa kaldırılmıştır (She vd., 2017; Bajraktari vd., 2017). Dünyada bu noktada enerji üretiminde daha yüksek 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.

2.3. PRO Prosesinde Enerji Üretim Performansını Etkileyen Faktörler

2.3.1. 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 (Achilli ve Childress, 2010). Yapılan bu çalışmalar, ileri ozmos membranların PRO sisteminin daha etkin bir şekilde kullanımına olanak sağladığını ve kullanılan bu membranların yapısının ve karakteristik özelliklerinin sistem performansını doğrudan etkilediğini göstermektedir (Bajraktari 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; Garravand vd., 2018).

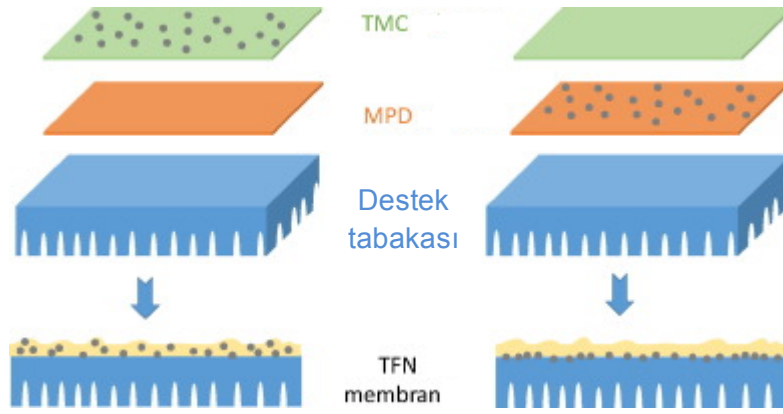
Son yıllarda dikkat çeken ve yüzey modifikasyonlarında kullanılan L-DOPA da (redox fonksiyonel aminoasit) sulu ortamlarda polimerize olabilen ve çok geniş yelpazede ürüne güçlü bağlanabilen bir kimyasaldır. Literatürde, RO membranların L-DOPA ile kaplanması sonucunda membranların hidrofilitésinin ve tıkanma direncinin artırıldığı rapor edilmektedir (Nguyen vd. 2013). Bunun yanı sıra, FO 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 gösterimi Şekil 2'de verilmektedir (Azari ve Zou 2012).



Şekil 2. L-DOPA'nın membran yüzeyinde oksidatif polimerizasyonu ve hidrate polimerik membran yüzeyinin şematik gösterimi

Membranların tıkanma problemlerinin önüne geçilmesinde son yıllarda dikkat çeken ve ümit veren alternatif uygulamalardan birisi de nanomalzemelerin membran yapısında kullanımudur. PRO sisteminde gerçekleştirilen uygulamalarda nanokompozit membranların tıkanmadaki verimliliği henüz araştırılmamış olup özellikle bu tür membranlarla ilgili olarak organik tıkanmaya yönelik araştırmalara ihtiyaç olduğu açıktır. 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.

Su akısını artırırken membranın seçiciliğini geliştirmek adına nanomalzemeler ile yüzey modifikasyonu RO membranların performansının iyileştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Nanopartiküller kullanırken dikkate alınması gereken önemli faktörler arasında maliyet, etkinlik ve çevre dostu özelliğe sahip olması sıralanabilmektedir. Nanomalzemeler 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 membranların yapısı (Liu vd. 2016)

Li vd. (2017) yaptıkları çalışmada FO membranlar için düşük yapısal parametrelere sahip olan polietersülfon (PES) ile SiO_2 nanomalzeme kullanmış, hidroflorik asitle (HF) aşındırma yönteminin uygulanması ile yüksek poroziteye sahip destek tabakası oluşmuş ve bu da tıkanmayı azaltıcı etki yaptığı gözlenmiştir. 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 hidrofiliklik kazandırarak membran performansını arttırmıştır. FO prosesi için poliamid seçici tabakası grafen oksit ve m-phenylenediamine (MPD) çözeltisi kullanarak ara yüzey polimerizasyonu ile kaplandığı başka bir çalışmada 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 vd. (2017) PVDF/ TiO_2 nanokompozit UF membranlarla PVDF membranlara göre oldukça iyi tıkanma direnci elde etmişlerdir. Su geçirgenliği ve tıkanmama özelliklerindeki iyileşmenin TiO_2 eklemesi ile membran porozitesinin ve hidrofilikliğinin 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 hidrofilikliğinin artırıldığı rapor edilmiştir.

2.3.2. Sıcaklık ve Basınç

PRO prosesinde, çekme ve besleme çözeltilerin konsantrasyonları, sıcaklık ve basınç gibi işletim parametreleri enerji üretim performansını doğrudan etkilemektedir. PRO prosesinde yaygın olarak kullanılan TFC membranların işletimi sırasında kullanılabilir çekme ve besleme çözeltileri konsantrasyonları, çekme çözeltisine uygulanana basınç değeri ve elde edilen güç Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1. TFC membranların PRO potansiyeli (Han vd. 2015)

Membran	Çekme çözeltisi	Besleme çözeltisi	$\Delta P(\text{bar})$	$W(\text{W/m}^2)$
TFC-1	1 M NaCl	DI	9,0	6,0
TFC-2	1 M NaCl	DI	9,0	5,3
TFC-3	1 M NaCl	DI	15,0	12,0
	1 M NaCl	10 mM NaCl	15,0	10,0
	1 M NaCl	40 mM NaCl	15	9,2
	0,59 M NaCl	DI	13,0	9,0
TFC-4	1 M NaCl	DI	22,0	18,1
TFC-5	1 M NaCl	DI	22,0	16,9
TFC-6	1 M NaCl	DI	22,0	15,8
TFC-7	1 M NaCl	DI	22,0	8,6
TFC-8	1,06 M NaCl	0,9 mM NaCl	15,2	21,3
	1,06 M NaCl	80 mM NaCl	15,2	15,2
TFC-9	0,5 M NaCl	DI	11,5	8,0
TFC-10	1 M NaCl	DI	20,7	14,1
	0,6 M NaCl	DI	13,8	7,5

Laboratuvar koşullarında basınç ve sıcaklık değerlerini kontrol altında tutmak mümkün olurken gerçek ölçekli PRO sistemlerinde prosesin farklı iklim koşullarında işletilmesi zorlaşmaktadır. Deniz ve nehir suyu konsantrasyonu ve sıcaklığı 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 sıcaklık ve konsantrasyonlardaki değerleri ile normalize edilmesi büyük önem taşımaktadır. Literatürde PRO sistemi ile gerçekleştirilen çalışmaların büyük çoğunluğu oda sıcaklığı olarak tanımlanan 20-25°C arasında gerçekleştirilmiştir. Çok kısıtlı sayıda çalışmada sıcaklığın ozmotik performans üzerindeki etkisi incelenmiştir. Zhao ve Zou (2011), FO deneylerinde HTI selüloz triasetat membran kullanarak sıcaklığın membran performansına olan etkisini incelemiş ve akının artan sıcaklıkla birlikte arttığını raporlamışlardır. FO modunda çalıştırılan, membranın su akısı sıcaklık değeri 25°C'den 35°C'ye yükseltilmesiyle %3,1 oranında, sıcaklığın ise 35°C'den 45°C'ye yükseldiği durumda ise % 1,2 oranında arttığı gözlenmiştir.

She vd. (2012) yine PRO prosesinde CTA membranı kullanarak farklı basınçlarda 1 M NaCl çekme çözeltisi ve 1 mM NaCl besleme çözeltisi kullanarak 25°C ve 35°C'de sıcaklık değerlerinin su akısı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık artığında su akısı % 4,1 artarken elde edilecek enerji miktarı % 3,4 artmıştır. Bu çalışmada sıcaklık etkisini artan su ve tuz geçirgenliği ile doğrudan ilişkilendirmişlerdir. Ayrıca, artan sıcaklıkla birlikte artan su akısı ile membran yüzeyinde etkili olan konsantrasyon polarizasyonunun azaldığı rapor edilmiştir.

2.3.3. 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 (ΔP) 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 yükselir 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 yansırı ters tuz akışını membranlar doğrudan etkilemektedir. Hancock vd. (2009) ters tuz akısı üzerine etkili faktörleri araştırmış ve çekme çözeltisinde çözünmüş madde boyutunun, çözelti viskozitesinin ve difüzyon katsayısının ters tuz akısı üzerine etkisi araştırmacılar tarafından raporlanmıştır (Hancock ve Cath, 2009; Hancock vd. 2011). Ters tuz akısı, konsantrasyon polarizasyonu ve buna bağlı olarak da membran kirlenmesini hızlandırarak su akısı ve membran performansını düşürmektedir. PRO sistemlerinde ters tuz akısı da sistemin verimli işletiminde etkili olmaktadır ve ters tuz akısı aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

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

Burada, J_s ters tuz akısını, B tuz geçirgenlik katsayısını, C_D ve C_F besleme ve çekme çözelti tarafındaki tuz konsantrasyonlarını göstermektedir. Bir diğer ifade ile de ters tuz akısı aşağıdaki denklemlerle 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 akısını, ve t zamanı göstermektedir. Basınç geciktirmeli ozmos sistemlerinde ters tuz akısı geleneksel ileri ozmos proseslere göre daha düşüktür. Bunun sebebi de uygulanan hidrolik basıncın membrandaki konsantrasyon farkını düşürmesi olarak açıklanmaktadır (Oh vd., 2014).

PRO'da konsantrasyon polarizasyonu su akısına bağlı olarak değişir ve çekme tarafına uygulanan basınç sistemin ozmotik basınç değerine yaklaştığında su akısında sıfıra yaklaşır. Membran yüzeyinden elde edilen su akısı 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 akısının tersine dönme potansiyeli hızlanır. Ters tuz difüzyonu doğrudan su akısına 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).

Hoek ve Elimelech (2003) konsantrasyon polarizasyonun membran yüzeyinde çözünen maddelerin birikmesi veya azalması nedeniyle membran boyunca etkili olan ozmotik basınç farkının ciddi oranda azaldığını raporlamıştır. Membrandan su hareketi sonucunda çözünmüş 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 (Lee vd., 2017).

PRO prosesinde düşük kirlenme eğilimine sahip ve yüksek seçicilikte membran kullanımına dair literatürde iki tür yaklaşım göze çarpmaktadır. İlki mevcut ticari RO membranları modifiye edilmesiyle 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 hidrofilikliğinin geliştirilmesidir. Polidopamin (PDA), membran hidrofilitliğini, akı ve tıkanma direncini arttırmak için RO membranların modifikasyonunda yaygın olarak kullanılan oldukça hidrofilik bir polimerdir (Arena vd., 2011). Yapılan çalışmalar PDA ile modifiye edilmiş RO membranları, modifiye edilmemiş saf membranlara kıyasla on kat daha yüksek su akısına sahip olduğunu göstermektedir (Rana ve Matsuura, 2010).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Teorik PRO Potansiyeli Hesaplama Metodolojisi

Ülkemiz su kaynaklarından elde edilebilecek tuzluluk gradyanı esaslı enerji kaynağına yönelik potansiyelin belirlenmesinde ilk çalışma niteliğinde olan bu projede, mevcut PRO enerji potansiyelinin ortaya konmasında iki farklı yöntem uygulanmıştır. Ülkemizde Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege denizlerine dökülen nehir sayısı 17 olup, ilk aşamada DSİ'den temin edilen nehir akış verileri ve literatürden alınan deniz tuzluluk verileri kullanılarak teorik PRO enerji potansiyelleri hesaplanmıştır. İkinci kısımda Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege bölgelerinden seçilen yedi farklı nehir (Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Gediz, Yeşilırmak, Kızılırmak ve Susurluk) ve bu nehirlerin döküldüğü denizlerden örneklemeler yapılarak gerçek su örnekleri ile laboratuvar ölçekli PRO sisteminde enerji potansiyel deneyleri gerçekleştirilmiştir. Teorik hesaplamalarda temel alınan yöntem ve nehir seçme kriterleri aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Gibbs Serbest Enerjisi Hesaplamaları

Gibbs serbest enerjisi genel olarak kimyasal bir reaksiyonun enerji potansiyelinin kullanılabilir işe dönüştürülebilmesiyle ilgilidir. Deniz ve nehir sularının karıştığı noktalarda çözeltilerin tuzluluk farkından meydana gelen karışım enerjisine bağlı olarak karışım noktalarındaki Gibbs serbest enerjisi hesaplanabilmektedir. Türkiye'nin nehir ve denizlerinin karıştığı noktalarda ortaya çıkabilecek PRO enerji potansiyelini ortaya koymaya yönelik yapılan hesaplamalarda kullanılan Gibbs serbest enerjisi aşağıda verilen denklem ile hesaplanmıştır (Yip ve Elimelech, 2012; O'Toole vd., 2016).

$$-\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{iRT} = \frac{C_m}{\phi} \ln c_m - c_f \ln c_f - \frac{(1-\phi)}{\phi} c_d \ln c_d \quad (9)$$

Verilen denklemde; R gaz sabiti (0,001987 kcal/mol), T sıcaklık (Kelvin), I Van't Hoff sabiti, C_m, C_f ve C_d sırasıyla karışımın, besleme (nehir) ve çekme (deniz) çözeltilerinin konsantrasyonudur. Φ değeri de besleme çözelti hacminin besleme ve çekme toplam çözelti hacminin oranına eşittir.

Sürdürülebilir enerji kaynaklarının en önemli özelliği çevreye zarar vermeden doğal hayata katkı sağlamalarıdır. Sucul ortamlarda fuanın korunması için suyun akış hızı, akış miktarı,

akarsuyun derinliği ve taban yapısının nehir ekosistemi için hayati öneme sahiptir. Nehirlere az oranda su bırakılması sucul canlıların yok olmasına, beslenme, üreme ve göç davranışlarında kısıtlamalara neden olur. Bunun önüne geçebilmek için derenin son on yıllık ortalama akışının en az %10'nun nehir yatağına bırakılması gerekir ve bu ekolojik akış olarak tanımlanmaktadır. Yapılan bu çalışmada literatür verileri esas alınarak teorik hesaplamalarda ekolojik akış değeri %25 olarak alınmıştır (WWFTurkey, 2018).

3.1.2. PRO Potansiyel Enerji Hesapları için Nehirlerin Seçimi

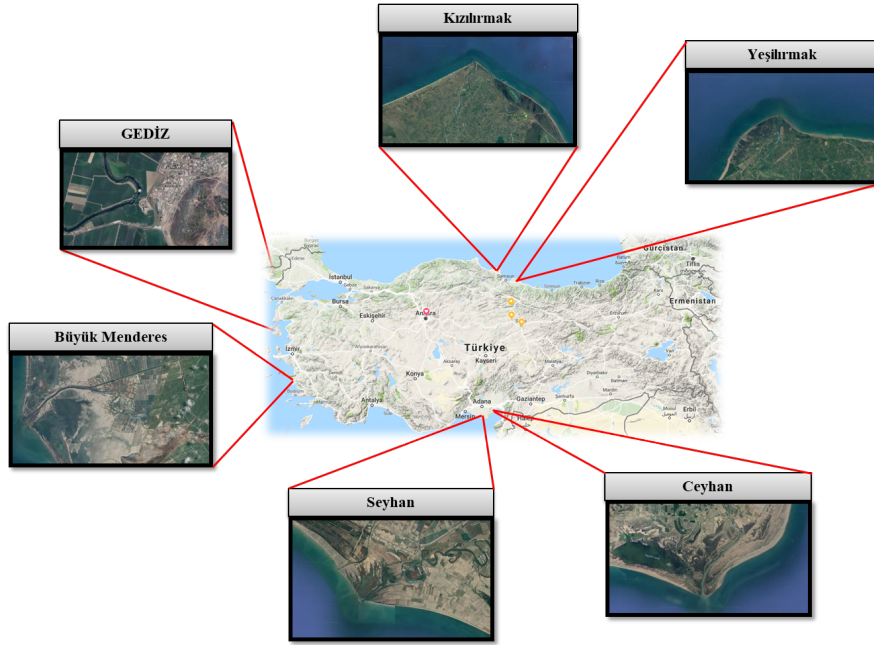
Üç tarafı denizlerle çevrili ülkemizde nehirlerle denizlerin karıştığı noktalarda ozmotik enerji potansiyelinin değerlendirilmesi gereklidir. Ülkemizdeki akarsuların akış yönü genellikle doğu-batı yönündedir. Karadeniz Bölgesi'nde yağışlar düzenli ve sürekli olduğundan buradaki akarsular her zaman bol su taşırlar. Marmara Bölgesi'ndeki akarsuların havzaları dar, boyları kısadır. Ege Bölgesi'nde eğim az olduğu için bu bölgedeki akarsular menderesleri meydana getirmişlerdir.

Proje kapsamında öncelikle, DSİ verilerine göre yüksek debi değerlerine sahip olan Akdeniz'e dökülen Ceyhan Nehri'nin Aslantaş ve Misis kolları ve Seyhan nehri, Karadeniz'e dökülen Çoruh Nehri ile Çoruh Nehri'nin Karşıköy ve Altınsu kolları, Kızılırmak ve Sakarya Nehri ve Ege Denizi'ne dökülen Meriç Nehri olmak üzere 9 farklı nehir verileri ve Akdeniz, Karadeniz (Kokkos ve Sylaios, 2016) Ege (Poulos vd., 1997) ve Marmara (Cordero, 1999) denizleri tuzluluk değerleri mevcut literatürden alınarak teorik PRO enerji potansiyeli hesaplamaları yapılmıştır. DSİ verileri değerlendirildiğinde proje önerisinde gerçek su örnekleri alınması planlanan nehirlerin akış verilerinin PRO prosesi enerji eldesi için düşük olduğu tespit edilmiş ve bu nedenle Karadeniz bölgesi için Yeşilirmak'ın yanı sıra Kızılırmak ve Çoruh nehirleri, Ege bölgesi için Küçük Menderes'in yanı sıra Büyük Menderes, Gediz ve Meriç nehirleri de seçilmiştir. Ayrıca Seyhan nehrinin yanında Ceyhan Nehri'ne yönelik teorik PRO hesaplamaları da yapılmıştır.

Proje kapsamında Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege denizlerinden deniz suyu örnekleri ile bu denizlere Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Gediz, Yeşilirmak, Kızılırmak ve Susurluk Nehirlerinin karıştığı noktalardan örnekler alınarak ülkemizde tuzluluk gradyanı esaslı bu enerjiye ilişkin potansiyel deneysel olarak belirlenmiştir.

3.1.3. Deniz ve Nehir Suyu Örnek Alma Noktaları ve Koordinatları

Türkiye, Asya ve Avrupa kıtalarını birbiriyle birleştirdiği ve üç tarafı denizlerle çevrili olan bir ülkedir. Türkiye’de yedi farklı coğrafik bölgede farklı büyüklükte akarsular mevcuttur. Kıyı bölgelerinden bu akarsular denize dökülmektedir. Ülkemizin jeopolitik durumuna bağlı deniz ve nehir karışımı coğrafik oluşumların sıkça görüldüğünden tuzluluk gradyanı esaslı enerji kaynağı potansiyelinin oldukça yüksek olduğu düşünülmektedir. PRO potansiyelinin teorik olarak belirlendiği bu projede gerçek su örnekleri kullanılarak deneysel verilerle de belirlenmiştir. Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege denizlerinden ve bu denizlere dökülen Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Gediz, Yeşilırmak, Kızılırmak ve Susurluk nehirlerin döküldüğü örnekleme noktaları ve bu noktaların koordinatları Şekil 4’de verilmiştir.



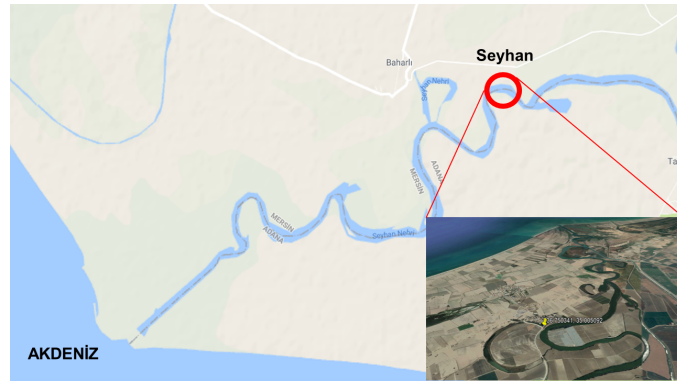
Şekil 4. Deniz ve nehir suyu örnek alma noktaları

Ceyhan nehrinin uzunluğu 509 km olup Akdeniz bölgesinin en büyük akarsularındandır. Elbistan yakınlarından doğarak İskenderun körfezine dökülür (Şekil 5). Ceyhan Nehrinin debisi sonbaharda yağmurlarının etkisiyle geçici olarak kabarıyor ve debisi $50 \text{ m}^3/\text{sn}$ 'den $380 \text{ m}^3/\text{sn}$ 'ye yükselir. Mayıs ayından itibaren ise azalmaya başlamaktadır (Wikipedia,1, 2018).



Şekil 5. Ceyhan nehri örnekleme noktası

Seyhan Nehri Türkiye'nin Akdeniz'e dökülen ırmaklarının en önemlisidir ve uzunluğu 850 km'dir. Havza alanı ise 20.600 km²'dir (Şekil 6). Sivas Kayseri bölgesinde olan Tahtalı Dağlarından doğmaktadır ve Akdeniz'e dökülmektedir (Wikipedia,2, 2018).



Şekil 6. Seyhan nehri örnekleme noktası

Kızılırmak Nehri Türkiye topraklarından doğarak yine, Türkiye topraklarından denize dökülen en uzun akarsudur ve uzunluğu 1.355 km'dir (Şekil 7). Düzensiz rejime sahip olan nehir Temmuz ve Şubat arasında düşük debideyken, Mart ayında yükselmeye başlar ve Nisan ayında en yüksek su düzeyine ulaşır. Ortalama debisi 184 m³/sn olan nehrinde sıcaklık düşük olduğundan buharlaşma azdır. İlkbaharda yağış artmasıyla karlar erir ve buna bağlı olarak debi armaktadır. Yazın orta ve yukarı havzada yağış yetersizdir ve buharlaşma şiddeti artar. Bunun sonucu olarak yaz mevsiminde nehrin debisi minimum seviyeye inmektedir (Wikipedia,3, 2018).



Şekil 7. Kızılırmak nehri örnekleme noktası

Yeşilirmak nehri 519 km uzunluğundadır ve 36.144 km²'lik su toplama havzası ile Türkiye yüz ölçümünün %5'ine karşılık gelir (Şekil 8). Sivas'ın kuzeyinde Köseadağ eteklerinden doğarak ve Çarşamba'dan Karadenize dökülür (Wikipedia,4, 2018).



Şekil 8. Yeşilirmak nehri örnekleme noktası

Büyük Menderes Batı Anadolu'nun en büyük nehridir ve Menderes Havzası'nın ana sulama kaynağıdır. Uzunluğu 548 km olan nehir Ege denizine dökülür (Şekil 9). Su toplama havzası 25000 km² olup ortalama debisi 110 m³/sn'dir (Wikipedia,5, 2018).



Şekil 9. Büyük Menderes nehri örnekleme noktası

Gediz Nehri, Anadolu'dan Ege Denizi'ne dökülen Büyük Menderes Nehri'nden sonra ikinci büyük akarsudur (Şekil 10). Ege'de denize ulaştığı noktaya kadarki uzunluğu 401 km olup su toplama havzası ise 17.500 km²'dir (Wikipedia,6, 2018).



Şekil 10. Gediz nehri örnekleme noktası

Susurluk nehri, Marmara Denizine dökülen en büyük ırmaktır. Uzunluğu 321 km olup su toplama havzası ise 22400 km²'dir (Şekil 11), (Wikipedia,7, 2018).



Şekil 11. Susurluk nehri örnekleme noktası

3.2. Membranların L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonu

3.2.1. Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda membran yüzeyinin modifikasyonunda 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.

3.2.2. Membranlar

Proje deneylerinde dört farklı ince film kompozit ticari RO membran (SW30-HR ve BW30-LE, Dow Filmtech, USA, AC, GE Osmonics, AG Toray, Japan) ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. PRO deneylerinde kullanılan ticari ince film membranların üreticileri tarafından verilen özellikleri aşağıda Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. PRO deneyleri için kullanılacak ticari ince film kompozit membranlar ve özellikleri

Membran	Tuz giderimi (%)	pH aralığı	Basınç aralığı (bar)	Veri tabanı
SW30-HR	99,5	2 – 11	16-45	DOW
BW30-LE	99,4	2-11	15-55	DOW
AG	99,5	2-11	15-44	GE Osmonics
AC	99,8	2-11	15-52	Toray

3.2.3. Membranların L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonunda Uygulanan Yöntemler

PRO teknolojisi besleme çözeltisi olarak nehirler, denizler ve okyanuslar gibi doğal kaynakların yansıra endüstriyel atık sularında kullanılabildiği yüksek enerji üretim potansiyeline sahiptir. Doğal su antropojenik atık kaynaklarının kullanılabilişliğı sayesinde PRO diğler yenilenebilir enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında dönemsel kesintilerden zarar görmemektedir (McGinnis vd.,2007). Bu kadar yüksek potansiyele sahip olmasına rağmen uygun membran eksikliğı PRO prosesinin gelişimini sınırlandırmaktadır (Yip vd., 2011). İnce yapıdaki destek tabakalarından dolayı FO membranları düşük konsantrasyon polarizasyon gösterdikleri için PRO prosesinde yaygın olarak kullanılmasına rağmen yüksek basınç değerlerinde çalışmaya olanak sunamamaktadır (Lonsdale, 1981). Diğler yandan RO membranlardan yüksek basınçla işletilen PRO proseslerinde karşılaştırılabilir güç değerleri elde edilmektedir (Yip vd., 2011).

PRO prosesinde kilit role sahip olan membranların performansı sistem performansını doğrudan etkilemektedir ve projede özellikle ticari olarak yaygın olarak kullanılan farklı RO membranların L-DOPA ile yüzey modifikasyonu ve modifiye edilmiş ve edilmemiş membranların PRO sisteminde enerji üretim performansları değerlendirilmiştir. Modifikasyon

çalışmaları tamamlanmış membranların yüzey karakterizasyon analizlerinin yanı sıra su akışı, ters tuz akışı, tuz geçirgenliği gibi PRO prosesi uygulamalarına ışık tutacak ön parametrelerin belirlenmesi çalışmaları da tamamlanmıştır.

PRO deneylerinde kullanılacak RO membranların modifikasyon deneyleri zwitteriyonik özellik taşıyan L-DOPA kimyasalı ile membranların yüzeyinin kaplanması ile gerçekleştirilmiştir. 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 üç farklı yöntemin etkisi değerlendirilmiştir. Bunlar sırasıyla, çapraz akış sistemde modifikasyon, daldırma ve yüzeye uygulama ile modifikasyon olarak özetlenebilir.

Membranlar modifikasyon işlemi öncesinde 1 gece boyunca deiyonize su içinde bekletilmiş ve çapraz akışlı ters ozmos 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 (Azari and Zou, 2012).

Yukarıda detayları verilen çapraz akış sistemde modifikasyon yöntemine alternatif olarak daldırma ve yüzeye uygulama metotları ile de modifikasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerin uygulanmasında çapraz akış sistemde yapılan modifikasyon yönteminde olduğu gibi L-DOPA çözeltisinin konsantrasyonu 2,0 g/L olacak şekilde Tris-HCl (10 mM, pH 8,0) tampon çözeltisi içinde çözülerek modifikasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Daldırma yöntemi için kesilen membranlar 1 gece deiyonize suda bekletilmiştir. Membranlar üzerleri tamamen kapanacak şekilde L-DOPA çözeltisine daldırılmış ve 6 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir ve bu uygulama yöntemi Şekil 12'de gösterilmiştir. Modifikasyonu tamamlanan membranlar 30 dk'lık sürelerde deiyonize su ile üç kez yıkanmıştır ve %25'lik izopropil alkol içinde 10 dk bekletilmiştir. Daha sonra 1 gün boyunca deiyonize su içinde bekletilerek deneylerde kullanılmıştır. Modifiye edilmiş membranlar +4°C'de saf su içinde buzdolabında saklanmıştır.



Şekil 12. Membranlarda daldırma ile modifikasyon

Yüze uygulamaya ile modifikasyon yönteminde ise membranlar 1 gece deiyonize suda bekletilmiştir. Membranlar üzerleri tamamen kapanacak şekilde L-DOPA çözeltisine daldırılmış ve 15 dk boyunca membran yüzeyine silindirik bir aparat yardımıyla L-DOPA çözeltisinin tutunması sağlanmıştır ve uygulama yöntemi Şekil 13’de gösterilmiştir. Modifikasyonu tamamlanan membranlar her 30 dk da deiyonize suyu değiştirilerek 3 sefer yıkanmıştır ve %25’lik izopropil alkol içinde 10 dk bekletilmiştir. Daha sonra 1 gün boyunca deiyonize su içinde bekletilerek deneylerde kullanılmıştır. Modifiye edilmiş membranlar +4 °C’de saf su içinde buzdolabında saklanmıştır.



Şekil 13. Membranlarda yüze uygulamaya ile modifikasyon

3.3. Membranların L-DOPA ve Nanomalzeme ile Birlikte Yüzey Modifikasyonu

3.3.1. Nanomalzemeler

Ticari ince film kompozit RO membranların yüzey modifikasyonunda kullanılan nanomalzemeler ve özellikleri Tablo 3'de verilmiştir. Membranların modifikasyonu deneylerinde L-DOPA ile birlikte kullanılan nanomalzemeler (MWCNT, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃) ile membranların hidrofilitiklik, yüksek geçirgenlik, tıkanma direncinin artırılması amaçlanmaktadır (Buonomenna, 2013)

Tablo 3. Membranların yüzey modifikasyonunda kullanılacak nanomalzemelerin özellikleri

Nanoparçacık	Boyut	RO membranlarda uygulamaları
MWCNT	9,5 nm, L:1,5 µm	(Ihsanullah, 2019)
(TiO ₂ , anatase, 99+%)	10-25 nm	(Bet-moushoul, 2016)
(SiO ₂ , 99.5+%,)	15-20 nm, P-type, amorf	(Pang ve Zhang, 2018)
(Al ₂ O ₃ , gamma, 99+,)	20 nm Hidrofilik	(Hu vd. 2018)

3.3.2. Membranlar

L-DOPA ile modifikasyon deneyleri sonucunda AC, AG membranlarla karşılaştırıldığında SW30-HR ve BW30-LE (Dow Filmtech, USA) membranlarının yüksek su akısı ve tuz giderimi performansı göstermesi nedeni ile L-DOPA ile birlikte nanomalzeme yüzey modifikasyonu deneylerine bu iki membran ile devam edilmiştir.

3.3.3. Membranların L-DOPA ve Nanomalzeme ile Yüzey Modifikasyon Yöntemi

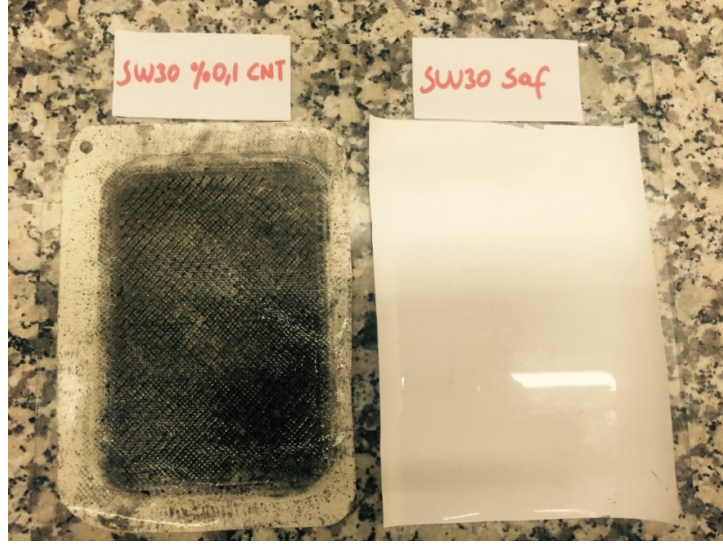
Membranların yüzey modifikasyonunda kullanılan çapraz akış sistemde, daldırma ve yüzeyden uygulama modifikasyonu yöntemleri membranlara uygulanmış ve performans değerlendirilmeleri sonucunda membran yüzey karakterizasyon analizlerinde oldukça yakın sonuçlar elde edilse de daha kararlı bir sistem olması nedeni ile çapraz akış sistemde modifikasyon, yüzey modifikasyon yöntemi olarak belirlenmiştir.

SW30-HR ve BW30-LE membranların yüzeylerinin modifikasyonu deneylerinde ilk olarak L-DOPA çözeltisi içerisinde farklı konsantrasyonlarda (%0,1, %0,5, %1) nanomalzeme (çok duvarlı nanotüp, titanyum oksit, alüminyum oksit ve silikon oksit) ilave edilmiştir. Nanomalzemelerin agregasyonunu önlemek amacı ile ultrasonik karıştırma yöntemi

kullanılmıştır (Arsuaga vd., 2013; Sotto vd., 2011; Niksefat vd., 2014). Ayrıca yine, literatürde rapor edilen verilere göre nanomalzeme miktarının artması ile agregasyonun da arttığı bilindiğinden, modifikasyon çözeltisi içinde kullanılan nanomalzeme konsantrasyonu %1wt ile sınırlandırılmıştır. Bu kapsamda; yüzey modifikasyon işleminde L-DOPA çözeltisinin konsantrasyonu 2,0 g/L olacak şekilde Tris-HCl (10 mM, pH 8,0) tampon çözeltisi içinde çözülerek; (%0,1, %0,5, %1) miktarlarında nanomalzeme eklenerek çözelti hazırlanmış ve bu çözelti ultrasonik karıştırıcı kullanılarak nanomalzemelerin tam dispersiyonu sağlanana dek karıştırılmıştır.

Membranlar modifikasyon işlemi öncesinde bir gece boyunca deiyonize su içinde bekletilmiş ve çapraz akışlı filtrasyon sisteminde yüzeylerinin modifikasyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, 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 için 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.

Modifikasyon deneylerinde kullanılan ve Tablo 3'de detaylı bilgileri verilen nanomalzemeler yukarıda belirtilen deneysel süreç takip edilerek membranların yüzeylerinin modifikasyonunda kullanılmıştır. Ancak, bu nanomalzemelerden çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) belirlenen en düşük konsantrasyon olan % 0,1wt oranında L-DOPA ile birlikte SW30-HR membran yüzeyinde denenmiş ve modifikasyon sırasında çapraz akışlı sistemde işletim sorunlarına neden olmuş ve deney yönteminde belirlenen 6 saatlik modifikasyon işlemi tamamlanamamıştır. Ayrıca, L-DOPA ile MWCNT'ün birlikte uygulaması sonucu membran yüzeyinde yüksek oranda aglomerasyon ve bozulma sorunları olduğu gözlenmiştir. Şekil 14'de saf ve %0,1 MWCNT modifiye SW30-HRmembranlar gösterilmiştir. Bu yaşanan olumsuz uygulamalar nedeni ile MWCNT ile modifikasyon deneyleri sürdürülememiş, diğer nanomalzemeler ile modifikasyon çalışmalarına devam edilmiştir.



Şekil 14. Saf ve L-DOPA+ %0,1 MWCNT ile modifiye edilmiş SW30-HR membran yüzey görüntüsü

BW30-LE ve SW30-HR membranların L-DOPA + Al₂O₃, SiO₂ ve TiO₂ nanomalzemeleri kullanılarak yüzey modifikasyonu çapraz akışlı sistemde gerçekleştirilmiştir. Ancak, projenin ilerleyen aşamalarında çapraz akış sistemde yaşanan arızadan dolayı nanomalzeme ile modifikasyon işlemlerine çapraz akış yöntemi ile devam edilememiş ve çapraz akışlı sistemde modifikasyon yöntemi ile elde edilen membran özelliklerine çok yakın ve karşılaştırılabilir sonuçlar vermesinden dolayı daldırma yöntemi uygulanmıştır.

3.4. L-DOPA ve L-DOPA+Nanomalzeme ile Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Membranların Yüzey Karakterizasyonu

Saf ve yüzey modifikasyonu zwitteriyonik malzeme olan L-DOPA ve L-DOPA + Al₂O₃, SiO₂ ve TiO₂ ile modifiye edilmiş ince film kompozit RO membranların karakterizasyonunda SEM, temas açısı, FTIR, AFM ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey karakterizasyon yöntemlerine ilaveten membranların performansının belirlenmesinde su ve tuz geçirgenliği ve tuz giderimi deneyleri RO test modülünde tamamlanırken saf ve modifiye membranların FO performansları PRO modunda lab-ölçekli FO modülünde yapılmıştır.

3.4.1. 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.

3.4.2. Yüzey Temas Açısı

Membran yüzeyinin hidrofilik özelliği membranın su geçirgenliği ile doğru orantılıdır. Malzeme yüzeyine damlatılan mikrolitre (μl) 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).

3.4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR-ATR)

FTIR-ATR analizi membran yüzey modifikasyon işlemlerinde, yüzeye eklenen yeni gruplar veya yüzeyde oluşan değişimler hakkında moleküler seviyede $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ 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 120°C 'de kurutulmuştur.

3.4.4. XRD

XRD analizleri her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, tek dalga boylu (monokromatik) X-ışınlarının atomik dizilimlerin oluşturduğu kristalografik düzlemlerden kırınımına uğraması ilkesine dayanır. Elde edilen kırınım desenleri her bir örnek için karakteristiktir. Kırınımına uğrayan bu demetlerin açılarını, şiddetlerini ve sönümlerini ölçerek incelenen yapıya ait elektron yoğunluklarının ve dağılımlarının üç boyutlu görüntüsü elde edilebilir. X-ışını kırınım ölçümünde bir açıölçerin üzerine yerleştirilen kristalin örnek, yavaş yavaş döndürülürken üzerine monokromatik X-ışınlarıyla bombardımana tabi tutulur. Membranlarda modifikasyon sonrası membran yüzey karakterizasyonu için yürütülen XRD ölçümleri Erciyes Üniversitesi TAUM merkezinde bulunan Bruker D8 Advance marka cihaz ile hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik boyutta membranların yüzey özelliklerini incelemek için kullanılmıştır. AFM yüzey pürüzlülüğünün ((average surface roughness (Ra), ortalama pürüzlülük karekökü (Rq), and profil maksimum yüksekliği (Rmax)) bulunmasını sağlamaktadır. Modifiye edilmiş membranlar 5µm x 5µm büyüklüğünde kesilerek AFM analizleri Erciyes Üniversitesi ERNAM merkezinde bulunan MultiMode 8-HR., Veeco marka cihaz ile hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir (Model: RTESP-300). AFM analizlerinde pürüzlülük değerleri membranlarda en az iki ölçümün ortalaması olarak rapor edilmiştir.

3.4.6. Membran Temel Özelliklerinin Belirlenmesi, İleri Ozmos (FO) Deneyleri

Proje kapsamında membranların L-DOPA ve nanomalzemeler ile modifikasyonu öncesi ve sonrası PRO potansiyellerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen deneyler üç temel aşamadan oluşmaktadır ve bu deneylerde uygulanan koşullar ve değişkenler Tablo 4 a ve b'de özetlenmiştir. Birinci aşamada membranların tuz giderimi, tuz ve su permeabilite değerlerinin belirlenmesine yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir (Tablo 4 a).

Tablo 4 a. RO ve FO deney koşulları ve değişkenler

	Deney koşulları	Değerler	Birimler	Notlar
RO Deneyleri	A parametresi		L/m ² hbar	Sistem 10, 15 ve 20 bar da steady state değerine gelene kadar işletildi.
	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.
	B parametresi			Membranın geçirgenliği ve tuz giderim verimine bağlı olarak hesaplandı.

Besleme çözelti sıcaklığı	25±5	°C	RO modülünün uzun süre işletilmesi sonucunda besleme çözeltisinin sıcaklığı buz kütleleri yardımıyla sabit tutulmuştur.
Besleme çözelti konsantrasyonu	DI 2 g/L NaCl 20 g/L NaCl	g/L	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.

İkinci aşamada PRO deneyleri öncesi besleme ve çekme çözelti sıcaklık ve konsantrasyonunun etkisini belirlemek üzere FO deneyleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 4 b). Son aşamada ise PRO deneyleri iki farklı sistemde (yüksek ve düşük basınçlı) gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4 b. RO ve FO deney koşulları ve değişkenler

	Deney koşulları	Değerler	Birimler	Notlar
FO Deneyleri	Besleme ve çekme çözelti sıcaklığı	25±5	°C	
	Besleme çözelti konsantrasyonu	0	g/L	1 L hacminde deionize su kullanılmıştır.
	Çekme çözelti konsantrasyonu	35 ve 50	g/L	1 L hacminde 35 ve 50 g/L NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Her konsantrasyon için sistem en az 2 saat işletilmiştir.
	Besleme ve çekme çözelti pH	5,5 5,9 6		Deionize su, 35 g/L NaCl ve 50 g/L NaCl çözeltilerinin pH değerleri sırasıyla 5.5, 6 ve 5.9 olarak ölçülmüştür.
	Membran pozisyonu	PRO modunda		Aktif yüzey çekme çözeltilinde işletilmiştir
	Çapraz akış hızı	1,64 2,45	m/sn	FO deneyleri sırasında besleme çözeltisi 2 birim pompa hızıyla çalıştırılırken 1,64 mm/sn çapraz akış hızı değeri elde edilirken 3 birim çekme çözelti pompa hızında bu değer 2,45'tir

3.4.6.1. Membran Temel Özelliklerinin Belirlenmesi Deneyleri

Membranların L-DOPA ve L-DOPA+nanomalzeme ile modifikasyonu öncesi ve sonrası tuz ve su geçirgenliği, tuz giderim performansları açısından değerlendirmelerinde 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 durağan koşullara ulaşıncaya kadar gerçekleştirilmiştir.

Membran akı değeri (L/m^2sa), membran yüzeyinde birim alanının birim zamanda geçirdiği hacim miktarıdır ve aşağıda verilen denklem ile hesaplanmaktadır.

$$J_v = V/A.t \quad (10)$$

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

Ayrıca membranların tuz giderim verimleri aşağıda verilen denklem yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Giderim (\%)} = (C_f - C_p) / C_f \cdot 100 \quad (11)$$

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



Şekil 15. Laboratuvar ölçekli çapraz akış membran filtrasyon ünitesi

RO membranların performansı membranın seçicilik ve geçirgenlik değerlerine bağlı olarak belirlenmektedir. Her iki değer yüksek olması durumunda membran verimliliğinin yüksek olduğu değerlendirilmektedir. Membranların A (su geçirgenliği katsayısı) ve B (çözünmüş madde geçirgenlik katsayısı) katsayılarının belirlenmesi deneylerinde çapraz akışlı Sterlitech (SEPA® CF II, Osmonics, Germany) marka RO membran modülü kullanılarak (Şekil 15) total recycle mode da deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu işletim sisteminde, beslenen çözeltinin bir kısmı membrandan süzülürken (permeat) bir kısmı da geri membran yüzeyinden arıtılmadan konsantre hattına geçer ve konsantre olarak sistemden ayrılarak süzülmeden tekrar besleme tankına dönmektedir.

RO deneylerinin ilk setinde A parametresinin hesaplanmasında Denklem 12 kullanılmıştır ve ölçümlerde besleme çözeltisi olarak deiyonize su kullanılmıştır. Sistem basıncı 10 bar transmembran basıncından (TMP) başlayarak her 3 saatte bir 5 bar artırılarak 20 bar'a kadar artırılarak işletilmiştir. Her deney seti için yeni bir membran ve 2 L besleme çözeltisi kullanılmıştır. Sistem işletimi sırasında sistemde oluşan süzüntü suyu düzenli periyotlarla toplanarak sistem akısı takip edilmiştir. Deney süresince sistem beslenme çözeltisi sıcaklığı $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ ' de sabit tutulmuştur.

$$A = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (12)$$

Formülde verilen J_w saf su akı değeri, A su geçirgenliği katsayısı, ΔP hidrolik basıncı ifade etmektedir.

RO deneylerinin ikinci aşamasında B parametresi belirlemek için Denklem 13 kullanılmıştır. Bu deneylerde 12 saat boyunca 20 g/L NaCl besleme çözeltisi kullanılmış ve sistem basıncı 15 bar sabit TMP'da işletilmiştir. Bu deneylerde sıcaklık $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ sabit tutulmuş ve iletkenlik değerleri takip edilmiştir.

$$B = \frac{A(1-R)(\Delta P - \Delta \pi)}{R} \quad (13)$$

ΔP ve A değerleri yukarıda verilen denklem ile aynı değerleri ifade etmektedir. $\Delta \pi$ osmotik basıncı ifade etmektedir. R (%) tuz giderim verimi ve B tuz geçirgenliği katsayısıdır.

B tuz geçirgenlik katsayısı değerini hesaplamada kullanılan $\Delta \pi$ osmotik basıncı aşağıda verilen denklem 14 kullanılarak hesaplanmıştır. Denklemde verilen i Van't Hoff sabiti, C

çözeltideki çözünmüş iyon miktarı (moles), R gaz sabiti (0,083145 Lbar/molesK), T sıcaklık (K) ve ϕ osmotik basınç sabitini ifade etmektedir.

$$\pi = i \cdot \phi \cdot C \cdot R \cdot T \quad (14)$$

3.4.6.2. FO Deneyleri

PRO prosesinin çalışma prensibini kavramak için FO teknolojisini nasıl çalıştığını bilmek oldukça önemlidir. Seçici geçirgen membran boyunca konsantrasyonu az olan besleme çözeltisinden konsantrasyonu yüksek olan çekme çözeltisine doğal yolla su moleküllerinin geçişi FO prosesinin temelini oluşturmaktadır. PRO prosesinde çekme çözeltisine geçen su miktarını arttırmak ve enerji eldesi için çekme çözeltisine basınç uygulanmaktadır (Alsvik ve Hägg, 2013). Bu kapsamda, L-DOPA kullanılarak modifiye edilen membranların PRO performanslarının ön değerlendirme aşamasında FO modunda laboratuvar ölçekli proste deneyler gerçekleştirilmiştir. FO modülü işletimi sırasında besleme çözeltisi olarak deiyonize su, çekme çözeltisi olarak da iki farklı konsantrasyonda (35g/L ve 50g/L) NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Membran aktif tabakası çekme çözeltisi tarafına gelecek şekilde işletilmiş ve besleme çözeltisindeki azalmaya karşı çekme çözeltisindeki artış hassas terazi ile takip edilmiştir. Çekme çözeltisindeki ağırlık artışının yanında çözeltilerin iletkenlik, pH ve sıcaklık değerleri her 15 dk da takip edilerek deneyler 2 saat boyunca sürdürülmüştür. PRO prosesinin işletim parametrelerinin belirlenmesi için ön deneyler Şekil 16'de gösterilen laboratuvar ölçekli ileri ozmos modülü ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 16. Laboratuvar ölçekli FO ünitesi

3.5. PRO Deneyleri

FO ve RO deneyleri sonucunda L-DOPA + TiO₂ modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranlar su geçirgenliği tuz giderimi parametreleri açısından en iyi performansı gösterdikleri için seçilerek lab-ölçekli PRO deneylerinde kullanılmıştır. PRO deneyleri yüksek ve düşük basınçlı olmak üzere ilk farklı PRO modülünde gerçekleştirilmiştir. Düşük basınçlı PRO modülünde farklı çekme çözeltilerine (1M, 2M, 3M NaCl) karşı L-DOPA modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranlar üç farklı basınç değerinde (2, 4 ve 6 bar) işletilmiştir. Bu deneyler sonucunda en iyi FO performansı membran ile yüksek basınçlı PRO sisteminde 2 M NaCl çekme çözeltisine karşı farklı basınç değerinde (5, 10 ve 15 bar) deneyler gerçekleştirilmiştir. PRO deneyi deney koşulları ve sistem parametreleri Tablo 5'de özetlenmiştir.

Tablo 5. RO filtrasyon ve FO deneyleri

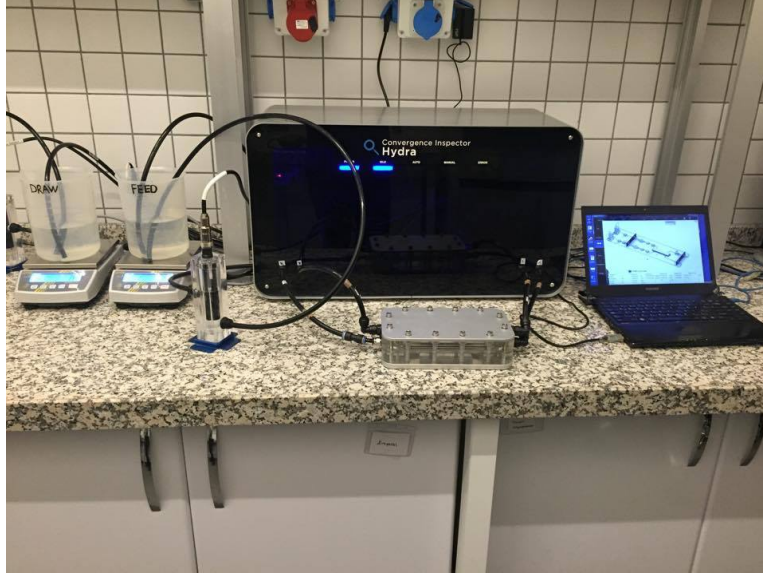
	Deney koşulları	Değerler	Notlar
PRO Deneyleri	Besleme ve çekme çözelti sıcaklığı	25±5 °C	
	Besleme çözelti konsantrasyonu	DI Nehir su örnekleri	Düşük basınçlı PRO modülünde besleme çözeltisi olarak DI su kullanılmıştır. Seçilen L-DOPA/TiO ₂ modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranların sentetik su örneklerinde yüksek ve düşük basınçlı PRO modülünde yine besleme çözeltisi olarak DI su kullanılmıştır. Yüksek basınçlı sistemede gerçek su örneklerinde % 1 TiO ₂ BW30-LE membranla nehir suyu örnekleri kullanılmıştır.
	Çekme çözelti konsantrasyonu	1 M, 2M, 3M NaCl Deniz suyu örnekleri	Düşük basınçlı PRO modülünde çekme çözeltisi olarak 1, 2 ve 3 M NaCl çözeltisi ile L-DOPA modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranların sentetik su örneklerinde düşük basınçlı PRO modülünde işletilmiştir. 2 M NaCl çekme çözeltisi çözeltisi ile yüksek basınçlı PRO modülünde L-DOPA/TiO ₂ modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranlar

			kullanılmıştır. Yüksek basınçlı sistemde gerçek su örneklerinde %1 TiO ₂ BW30-LE membranla deniz suyu örnekleri 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 çözeltilerinde işletilmiştir
Çekme çözelti basıncı	5, 10 ve 15 bar		Yüksek basınçlı PRO modülünde çekme çözeltilerine 5, 10 ve 15 bar TMP basıncı uygulanmıştır

3.5.1. Sentetik Çözeltiler ile 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 17'de gösterilmiştir. PRO modülünde besleme 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 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 17. Laboratuvar ölçekli PRO ünitesi

Düşük basınçlı PRO modülünde L-DOPA modifiye SW30-HR ve BW30-LE 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 TiO₂ ile modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranlar kullanılarak işletilmiş ve enerji performansı Denklem 14 kullanılarak hesaplanmıştır. Yüksek basınçlı PRO modülünde deiyonize su içeren besleme çözeltisi ilave bir tank ile devamlı olarak sirküle edilerek ters tuz akısı minimize edilmeye çalışılmıştır.

3.5.1.1. Besleme/ Çekme Çözelti Konsantrasyonu Etkisi

Membran yüzey modifikasyonu sonrası FO ve RO deneylerinde en iyi performansı gösteren L-DOPA ve TiO₂ nanomalzemesi ile modifiye edilen SW30-HR ve BW30-LE 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 µS/cm) olarak sabit tutulmuştur. Düşük basınçlı PRO sisteminden elde edilen veriler doğrultusunda sabit çekme çözelti konsantrasyonu (2M NaCl) ve deiyonize su içeren besleme çözeltisi L-DOPA ve TiO₂ ile modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranlar kullanılarak farklı basınç değerlerinde işletilmiştir.

3.5.1.2. Basınç Etkisi

L-DOPA+%1wt TiO₂ nanomalzemesi ve modifiye SW30-HR ve BW30-LE 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+TiO₂ ile modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranlarının PRO performansları karşılaştırılmış ve en iyi özellik gösteren %1wt TiO₂ modifiye BW30-LE membran seçilerek gerçek su örneklerinde kullanılmıştır.

3.5.1.3. Sıcaklık Etkisi

L-DOPA+%1wt TiO₂ nanomalzemesi ile modifiye edilen BW30-LE membran ile mevsimsel etkileri belirlemek üzere, 10±5⁰C ve 30±5⁰C sıcaklıklarda 5, 10 ve 15 bar olmak üzere üç farklı basınç uygulanarak sıcaklığın membranların PRO prosesinde enerji üretim performansına etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın PRO sistemi ile enerji üretim performansına etkisinin belirlenmesi deneylerinde çekme çözeltisi olarak 2M NaCl çözeltisi ve besleme çözeltisi olarak deiyonize su (25µS/cm) kullanılmıştır.

3.5.1.4. Ters Tuz Akısı

Ters tuz akısı, tuz yoğunluğu fazla olan çekme çözeltisinden tuz yoğunluğu az olan besleme çözeltisi tarafına istenmeyen bir şekilde tuz akışının olması olarak tanımlanır (Nguyen vd., 2015). FO veya PRO proseslerinin işletimi sırasında besleme çözeltisinden çekme tarafına geçen su moleküllerden dolayı gözlenen hacimsel azalma miktarı ve besleme çözeltisine geçen tuzun sebep olduğu konsantrasyon artışı takip edilerek sistemin ters tuz akısı değerleri aşağıda verilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$J_s = \frac{C_t V_t - C_o V_o}{A \Delta t} \quad (15)$$

Burada, C₀ (g/L) ve V₀ (L) sırasıyla besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu ve hacmidir. C_t (g/L) ve V_t (L) sırasıyla t süresi sonunda besleme çözeltisinin konsantrasyonu ve hacmidir. A değeri membran alanını (m²) ve Δt geçen süreyi ifade etmektedir.

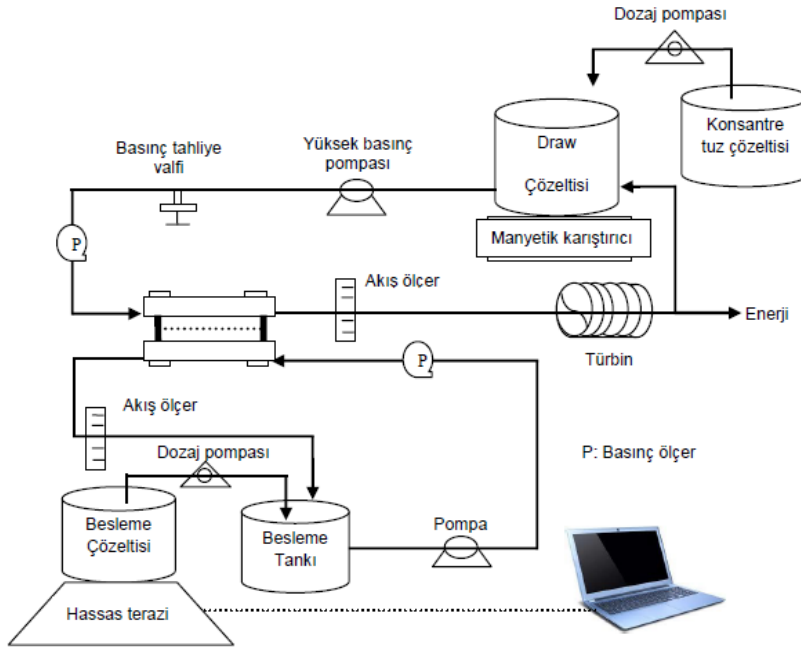
Ters tuz akısı deneylerinde 1L'lik sentetik çekme ve besleme çözeltileri kullanarak besleme çözeltilisinin hacim ve konsantrasyon değişimi düşük basınçlı PRO sisteminde takip edilerek Denklem 15 kullanılarak hesaplanmıştır.

3.5.2. Gerçek Su (Nehir ve Deniz Suyu) Örnekleri ile PRO Deneyleri

Gerçek su örneklerinde PRO prosesi ile enerji eldesine yönelik yapılan deneysel çalışmalarda Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege Denizlerinden deniz suyu ve bu denizlere dökülen Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Susurluk, Kızılırmak, Gediz ve Yeşilirmak nehirlerinin karışım noktalarını temsil eden noktalardan örnekler alınmıştır. Daha önceki deneylerde elde edilen sonuçlara göre en iyi performansı gösteren L-DOPA+%1wt TiO₂ nanomalzmesi ile modifiye edilen BW30-LE membran kullanılarak, gerçek deniz/nehir suları ile PRO deneyleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler Akdeniz, Ege, Marmara ve Karadeniz ile bu denizlere dökülen Ceyhan, Seyhan, Büyük Menderes, Gediz, Susurluk, Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerinden alınmıştır. Su numuneleri 5 L'lik PVC bidonlara alınarak, termos kaplarda laboratuvara taşınmıştır. Her bir örnekleme noktasından 50 L su numuneleri toplanmış ve her bir PRO deneyi 2 kere tekrarlanmıştır. Laboratuvarda deneyler öncesinde gerçek su örnekleri kaba filtreden geçirilerek büyük partiküllerden arındırılmıştır.

Gerçek su örnekleri ile gerçekleştirilen PRO deneyleri, basınçlandırılmış laboratuvar ölçekli PRO modülünde (Modifiye edilmiş Sterlitech çapraz akış ünite, Türkiye) gerçekleştirilmiştir. Düz tabaka, asimetrik kanallı, yüksek basınca dayanıklı, özel yapım PRO modülü kullanılmıştır (Şekil 9). Asimetrik kanal yapısı çekme ve besleme çözeltilisinin eş zamanlı membran yüzeyine teğet olarak akışı sağlamaktadır. Çekme ve besleme çözelti kanallarına denk gelen membran alanı aynıyken besleme tarafına sık gözenekli ve ince bir ayırıcı (spacer) konulurken çekme tarafına daha büyük gözenekli ve kalın bir ayırıcı yerleştirilmiştir. Besleme çözeltisi, 20 L'lik depodan deiyonize su ile beslenerek 2 L'lik besleme çözelti konsantrasyonu sabit tutularak ters tuz akısının önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Çekme çözeltisi olarak 2M NaCl çözeltisi kullanılmış ve 5 L tank hacmi sayesinde çekme tarafına geçen su çekme çözeltisinin iletkenlik değerinde ciddi bir değişime neden olmamıştır. Su akısı membranın yüzeyinde çekme çözeltisinden besleme çözeltisine geçen su miktarının çekme çözeltisindeki ağırlık artışıyla bilgisayara entegre edilen tartılar yardımıyla takip edilmiştir. Deneyler PRO modunda aktif membran yüzeyi çekme çözeltisine gelecek şekilde işletilmiş ve çekme çözeltisine sırasıyla 5, 10 ve 15 bar basınç uygulanarak her basınç değeri için sabit sıcaklıkta (25±5°C) minimum 2 saat işletilmiştir.

Belirlenen örnekleme noktalarında alınan gerçek deniz ve nehir su örneklerinin iletkenlik takipleri deneyler süresince 15 dakikada bir yapılmıştır. Sistemden geçen akı, PRO modülüne entegre olan bilgisayara bağlı hassas terazi ile ağırlık esasına dayanarak tespit edilmiştir. PRO deneysel sistemine ait detaylı akım şeması Şekil 18’de verilmiştir. PRO denemeleri sırasında zamana bağlı olarak belli aralıklarla su akışı, pH, iletkenlik, basınç değişimleri ve sıcaklık parametrelerinin takibi yapılmıştır. Enerji potansiyeli düşük basınçlı PRO sisteminde olduğu gibi hesaplanmıştır.



Şekil 18. PRO deneysel sistemine ait detaylı akım şeması

3.5.2.1. Sıcaklık Etkisi

Elde edilen sonuçlara göre en iyi performansı gösteren L-DOPA+%1wt TiO₂ modifiye BW30-LEmembran kullanılarak, PRO potansiyelini en optimum şekilde belirleyebilmek adına nehir ve deniz verilerinin PRO potansiyelinde dayanılarak en yüksek enerji potansiyeli gösteren Seyhan Nehri ve Akdenizden alınan örnekler kullanılarak, 10±5 °C ve 30±5°C sıcaklıklarda 5, 10 ve 15 bar basınç uygulanarak sıcaklığın etkisi belirlenmiştir.

3.5.2.2. Basınç Etkisi



L-DOPA+TiO₂ nanomalzemesi ile modifiye edilen BW30-LE membran kullanılarak, Akdeniz, Ege, Marmara ve Karadeniz ile bu denizlere dökülen Ceyhan, Seyhan, Büyük Menderes, Gediz, Susurluk, Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerinden alınan örnekler yüksek basınçlı PRO modülünde üç farklı basınçta (5, 10 ve 15 bar) enerji potansiyeli belirleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Basınçlandırma çekme çözeltisi tarafından yapılmış ve her basınç değeri için en az 2 saat olmak şartıyla sistem işletilmiştir.

4. SONUÇLAR

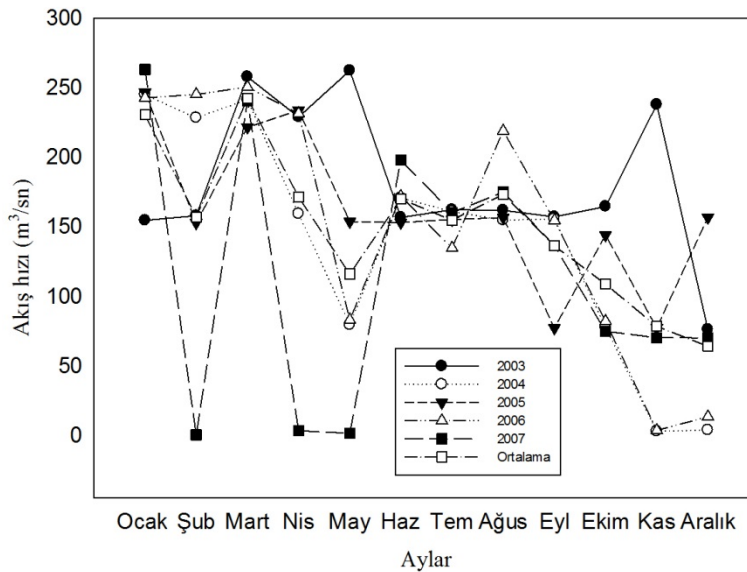
4.1. Nehirlerin Teorik PRO Enerji Potansiyelleri

Proje kapsamında DSI'den alınan verilere göre Akdeniz, Karadeniz, Ege ve Marmara denizine dökülen nehirlerin akış hızı ve tuzluluk değerleri değerlendirilmiş yüksek debi değerlerine sahip nehirler belirlenmiş bu nehirlerin teorik PRO enerji potansiyelleri hesaplanarak aşağıda özetlenmiştir.

4.1.1. Akdeniz'e Dökülen Nehirlerin Teorik PRO Enerji Potansiyel Hesaplamaları

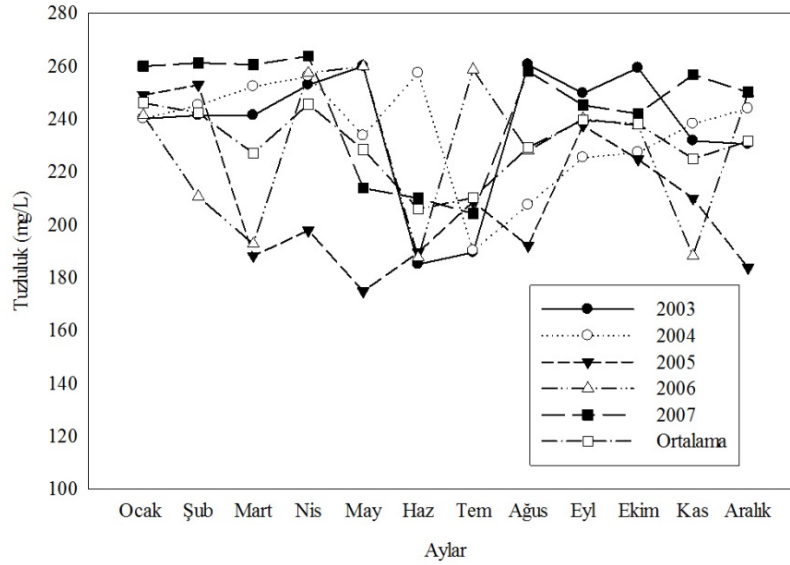
4.1.1.1. Ceyhan-Aslantaş Nehri

Ceyhan Nehri ülkemizin en önemli akarsularından birisidir. Uzunluğu 509 km'dir. Elbistan'ın 3 km Güneydoğusunda, Pınarbaşı Mevkii'nden doğar ve Akdeniz Bölgesi'nin en büyük akarsularındandır. Nehir üzerinde kaynağından denize doğru uzanan kollarından birisi olan Aslantaş nehrinin yıllara göre tuzluluk ve akış değerleri değerlendirilerek tuzluluk esaslı enerji potansiyeli hesaplamaları teorik olarak hesaplanmıştır. Aslantaş Nehri'nin 2003-2007 yılları arasında aylık bazda akış hızları Şekil 19'da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere veri analizi yapılan tüm yıllar için Aslantaş Nehri'nin yıllara göre ortalama değerlere bakıldığında en yüksek akış hızının $242 \text{ m}^3/\text{sn}$ olarak Mart ayında olduğu görülmektedir. En düşük akış hızı ise Aralık ayında $63 \text{ m}^3/\text{sn}$ olarak belirlenmiştir. Yıllık ortalamalara bakıldığında nehrin ortalama akış hızı $150 \text{ m}^3/\text{sn}$ civarında olduğu görülmektedir.



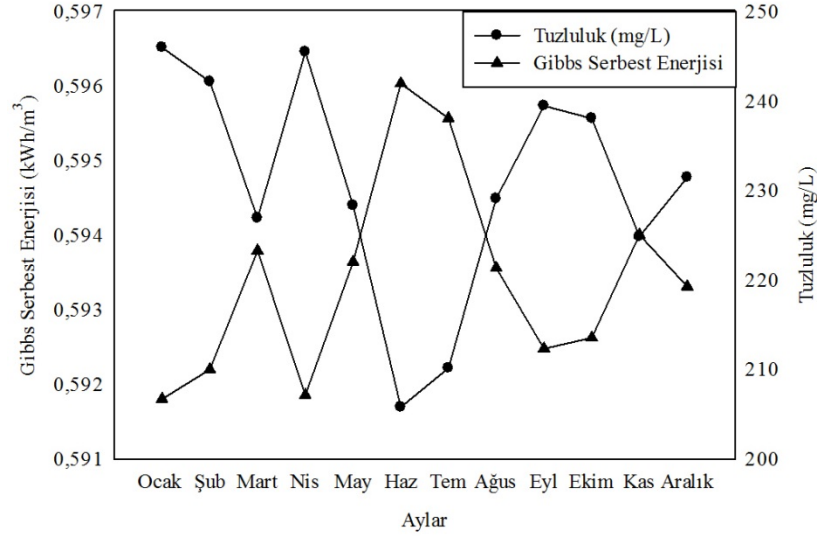
Şekil 19. Ceyhan Aslantaş Nehri'nin akış hızı değerleri (2003-2007)

Akış hızı değerlerinin yanısıra Aslantaş Nehri tuzluluk değerleri de Şekil 20’de verilmiştir. Tuzluluk değerlerinin ortalama analizine bakıldığında Haziran ve Temmuz aylarında tuzluluk değerlerinin düştüğü, Ocak, Şubat ve Nisan aylarında arttığı görülmüştür. Aslantaş Nehri tuzluluk değerlerinin tüm yıllar için ortalama olarak 200- 240 mg/L (TÇK) arasında değiştiği görülmektedir.



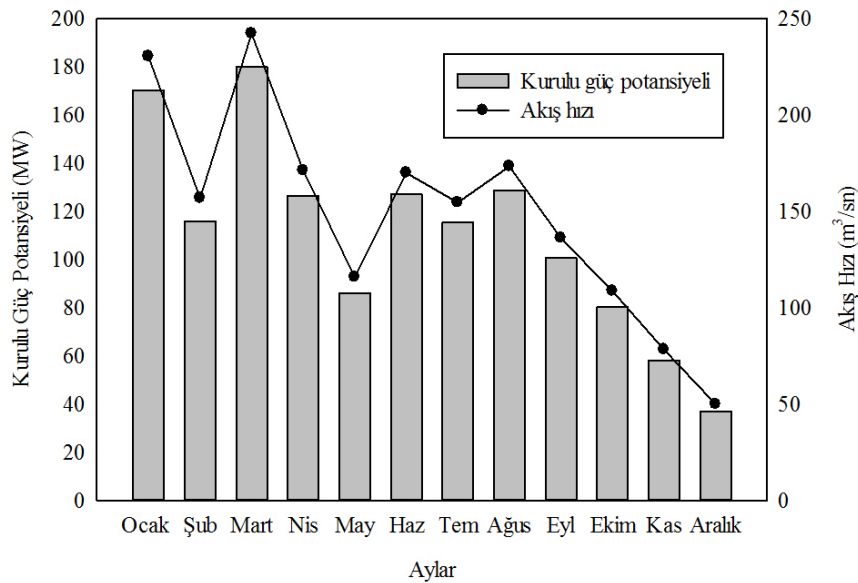
Şekil 20. Ceyhan Aslantaş Nehri'nin tuzluluk değerleri (2003-2007)

Nehir ve deniz suyunun karıştığı noktalarda teorik olarak hesaplanacak maksimum kullanılabilir iş bu iki su kaynağının karışımı noktasındaki Gibbs enerjisine eşittir. Bunun gibi geri dönüşümlü bir termodinamik porseste entropi oluşumu söz konusu değildir. Şekil 21’de Astantaş Nehri için aylara göre ortalama olarak hesaplanan Gibbs serbest enerji ve tuzluluk değerleri verilmiştir. Aslantaş Nehri için en yüksek karışım enerjisi ϕ 0,5 ve sıcaklık değeri 298 K olan koşullar için Haziran ayında $0,596 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanırken aynı koşullarda en düşük karışım enerjisi Ocak ve Nisan aylarında yaklaşık $0,592 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Aslantaş Nehri için aylık ortalama karışım enerjisi ise $0,593 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda deniz suyu tuzluluk değeri yaklaşık olarak 653 mM olarak literatürden alınmıştır (Torunoğlu ve Orhon, 2010).



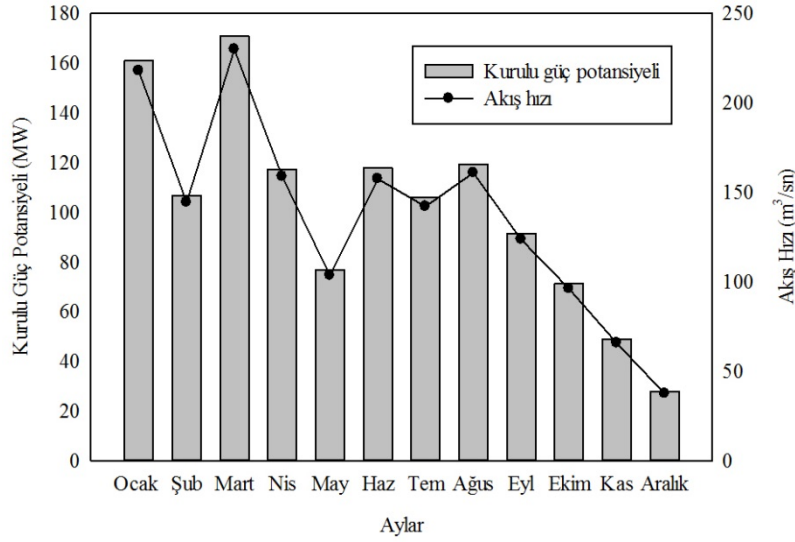
Şekil 21. Ceyhan Aslantaş Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (2003-2007)

PRO ile enerji üretim prosesinde membranlar, türbin kayıpları, besleme ve çekme çözeltilerinin ön arıtım gereksinimleri nedeni ile karışım çözeltilinin m³'ü başına üretilen güç teorik değerinin altındadır (Sarp ve Li, 2016). Şekil 22, Aslantaş Nehri için proses işletim kayıplarının %40 kabul edildiği ve ön arıtım olarak ultrafiltrasyon prosesinde 0,15 kWh/m³ enerji tüketildiği varsayımları ile aylık akış hızlarına göre kurulu güç hesaplamalarını göstermektedir. PRO prosesi için kurulu güç potansiyeli nehrin akış hızlarına bağlı olarak 37-179 MW değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 22. Ceyhan Aslantaş Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)

PRO güç santrallerinin işletilmesi sırasında en büyük sorun nehirlerin akışlarında zamana bağlı olarak gerçekleşen değişkenlik olurken, sisteme besleme suyu olarak alınan nehirde ortam fauna ve ekosistemini korumak amacı ile minimum akışın sağlanması gerekliliği de ortaya çıkmaktadır (Alvarez-Silva vd., 2016; Ortega vd., 2014). Bu nedenle hesaplamalarda, Aslantaş Nehrinin yıllara göre aylık akış değerlerinden en düşük değerinin % 25'i alınarak bu değer (12,49 m³/sn) ekolojik akış değeri olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Aslantaş Nehri'nin ekolojik akış koşulları esas alınarak hesaplanan kurulu güç potansiyeli verileri Şekil 23'de verilmiştir. Aslantaş Nehrinin ekolojik kriterlere göre nehir akış hızına bağlı olarak hesaplanan PRO güç potansiyeli değerleri 27,79-170,70 MW olarak belirlenmiştir.



Şekil 23. Ceyhan Aslantaş Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)

Ceyhan Aslantaş Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 6'da özetlenmiştir. Bu kapsamda, Ceyhan Aslantaş Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla 29,80 m³/sn, 0,8 MW/(m³/sn), 23,84 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 167,07 GWh/y olarak hesaplanmıştır.

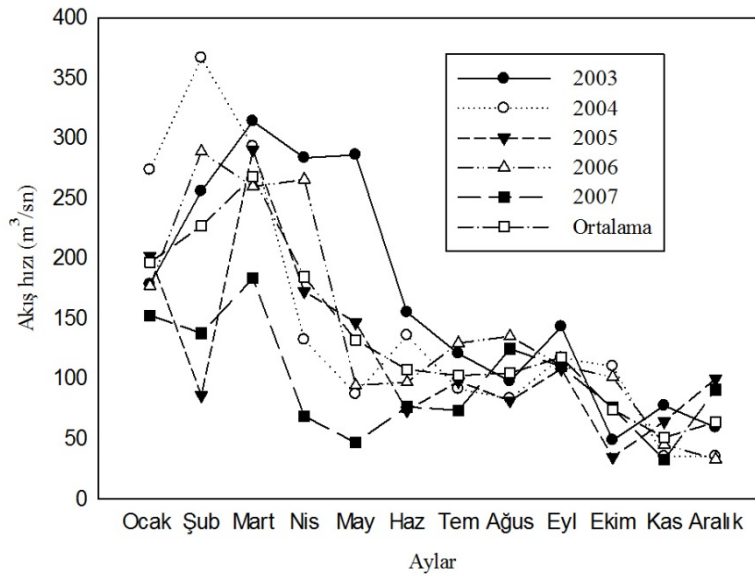
Tablo 6. Ceyhan Aslantaş Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametre	Değerler
Akış [m ³ /sn]	149,009
Dizayn akışı [m ³ /sn]	29,80171
Ekolojik akış [m ³ /sn]	12,49305

Güç faktörü [MW/(m ³ /sn)]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	23,84
Elektrik üretimi [GWh/y]	167,07

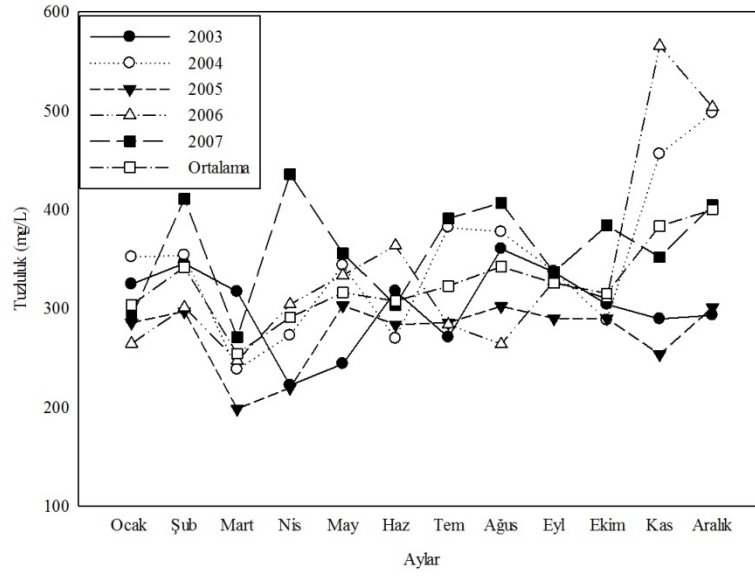
4.1.1.2. Ceyhan- Misis Nehri

Ceyhan Nehri'nin üzerinde kaynağından denize doğru uzanan kollarından biri de Misis nehridir. Misis Nehri'nin 2003-2007 yılları arasında aylık bazda akış hızları Şekil 24'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere veri analizi yapılan tüm yıllar için Misis nehrinin en yüksek akış hızının 270 m³/sn olarak Mart ayında olduğu görülmektedir. Yıllık ortalamalara bakıldığında nehrin ortalama akış hızı 140 m³/sn değerleri civarında olduğu tespit edilmiştir.



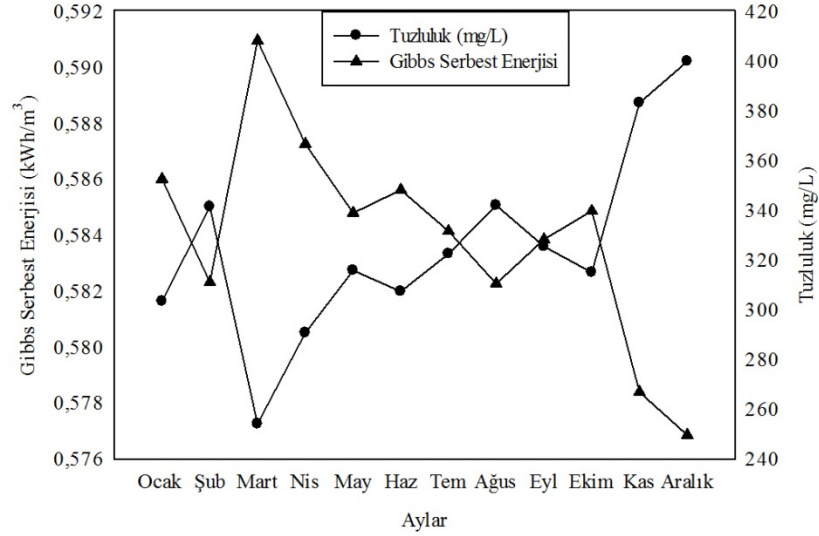
Şekil 24. Ceyhan Misis Nehri'nin akış hızı değerleri (2003-2007)

Akış hızı değerlerinin yanısıra Misis Nehri'nin tuzluluk değerleri de Şekil 25'da verilmiştir. Ortalama tuzluluk değerlerine bakıldığında Mart ayında tuzluluk değerlerinin düştüğü ve Kasım, Aralık aylarında arttığı görülmüştür. Misis Nehri tuzluluk değerlerinin tüm yıllar için ortalama olarak 250-400 mg/L (TÇK) arasında değiştiği görülmektedir.



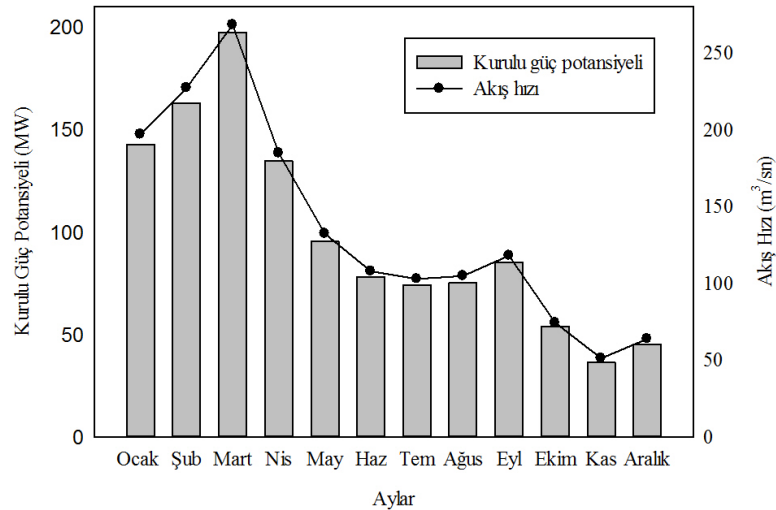
Şekil 25. Ceyhan Misis Nehri'nin tuzluluk değerleri (2003-2007)

Nehir ve deniz suyunun karıştığı noktalarda olan teorik olarak hesaplanacak maksimum kullanılabilir iş bu iki karışımın Gibbs enerjisine eşittir. Bunun gibi geri dönüşümlü bir termodinamik porseste entropi oluşumu söz konusu değildir. Şekil 26'de Misis Nehri için aylara göre ortalama olarak hesaplanan Gibbs serbest enerji ve tuzluluk değerleri verilmiştir. Misis Nehri için en yüksek karışım enerjisi ϕ 0,5 ve sıcaklık değeri (T) 298 K olan koşullar için Mart ayı için $0,591 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanırken aynı koşullarda en düşük karışım enerjisi Aralık ayında yaklaşık $0,577 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Misis Nehri için ortalama karışım enerjisi $0,5839 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda deniz suyu tuzluluk değeri yaklaşık olarak 653 mM olarak literatürden alınmıştır (Torunoğlu ve Orhon, 2010).



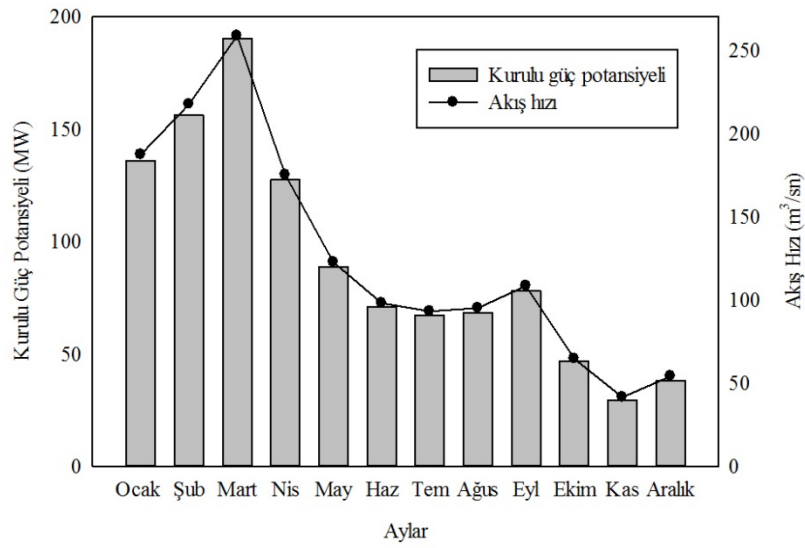
Şekil 26. Ceyhan Misis Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (2003-2007)

PRO ile enerji üretim prosesinde membranlar, türbin kayıpları, besleme ve çekme çözeltilerinin ön arıtım gereksinimleri nedeni ile karışım çözeltinin m³'ü başına üretilen güç teorik değerın altındadır (Sarp ve Li, 2016). Misis Nehri için proses işletim kayıplarının %40 kabul edildiği ve ön arıtım olarak ultrafiltrasyon prosesinde 0,15 kWh/m³ enerji tüketildiği varsayımları ile aylık akış hızlarına göre kurulu güç hesaplamaları Şekil 27'de verilmiştir. PRO prosesi için kurulu güç potansiyeli nehrin akış hızlarına bağlı olarak 36,29-197,54 MW değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 27. Ceyhan Misis Nehri'nin akış hızına karşı kurulu hesaplanan teorik güç potansiyeli (2003-2007)

PRO güç santrallerinin işletilmesi sırasında en büyük sorun nehirlerin akışlarında zamana bağlı olarak gerçekleşen değişkenlik olurken, sisteme besleme suyu olarak alınan nehirde ortam fauna ve ekosistemini korumak amacı ile minimum akışın sağlanması gerekliliği de ortaya çıkmaktadır (Alvarez-Silva vd., 2016, Ortega vd., 2014). Bu nedenle hesaplamalarda, Misis Nehrinin yıllara göre aylık akış değerlerinden en düşük değerinin %25'i alınarak bu değer ($9,66 \text{ m}^3/\text{sn}$) ekolojik akış değeri olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Misis Nehrinin ekolojik akış koşulları esas alınarak hesaplanan kurulu güç potansiyeli verileri Şekil 28'da verilmiştir. Misis Nehri'nin ekolojik kriterlere göre nehir akış hızına bağlı olarak hesaplanan PRO güç potansiyeli değerleri 29,43-190,41 MW olarak belirlenmiştir.



Şekil 28. Ceyhan Misis Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)

Ceyhan Misis Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 7'de özetlenmiştir. Bu kapsamda, Ceyhan Misis Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla $27,19 \text{ m}^3/\text{sn}$, $0,8 \text{ MW}/(\text{m}^3/\text{sn})$, $21,75 \text{ MW}$ olduğunda, yıllık elektrik üretimi $152,43 \text{ GWh/y}$ olarak hesaplanmıştır.

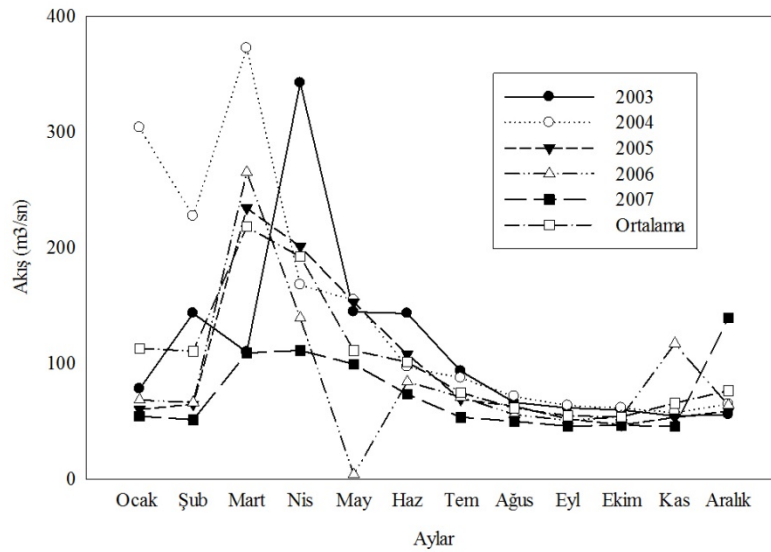
Tablo 7. Ceyhan Misis Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametre	Değerler
Akış [m^3/sn]	135,99
Dizayn akışı [m^3/sn]	27,19798
Ekolojik akış [m^3/sn]	12,49305

Güç faktörü [MW/(m ³ /sn)]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	21,75
Elektrik üretimi [GWh/y]	152,43

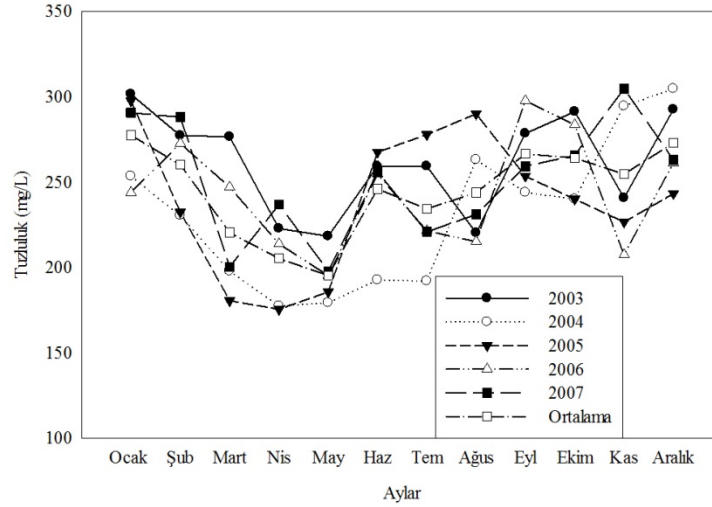
4.1.1.3. Seyhan Nehri

Türkiye'nin en önemli ve büyük ırmaklarından birisidir. Seyhan Nehri'nin uzunluğu 560 km'dir. Havza alanı ise 20.600 km²'dir. Sivas Kayseri bölgesinde olan Tahtalı Dağlarından doğmaktadır ve Akdeniz'e dökülmektedir Seyhan Nehri'nin 2003-2007 yılları arasında aylık bazda akış hızları Şekil 29'da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere veri analizi yapılan tüm yıllar için Seyhan Nehri'nin en yüksek akış hızının yaklaşık 190-220 m³/sn aralığında Mart ve Nisan aylarında olduğu görülmektedir. Yıllık ortalamalara bakıldığında nehrin ortalama akış hızı 102,57 m³/sn değerleri civarında olduğu tespit edilmiştir.



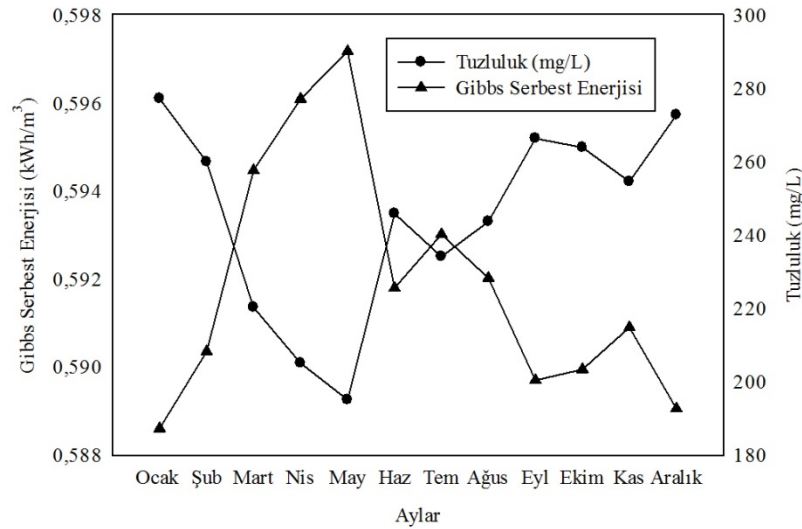
Şekil 29. Seyhan Nehri'nin akış hızı değerleri (2003-2007)

Akış hızı değerlerinin yanısıra Seyhan Nehri'nin tuzluluk değerleri de Şekil 30'de verilmektedir. Ortalama tuzluluk değerlerine bakıldığında Mart, Nisan ve Mayıs aylarında tuzluluk değerlerinin düştüğü ve Aralık, Ocak aylarında arttığı görülmüştür. Seyhan Nehri tuzluluk değerlerinin tüm yıllar için ortalama olarak 195-280 mg/L (TÇK) arasında değiştiği görülmektedir.



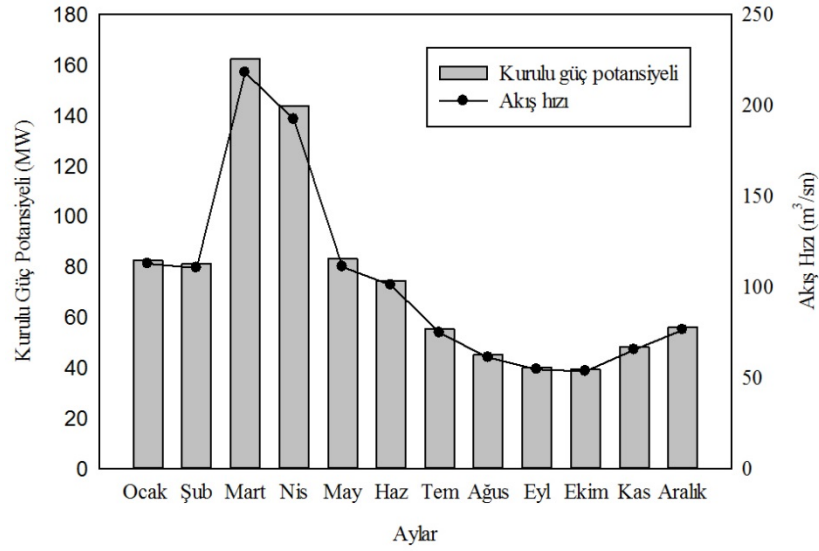
Şekil 30. Seyhan Nehri'nin tuzluluk değerleri (2003-2007)

Nehir ve deniz suyunun karıştığı noktalarda olan teorik olarak hesaplanacak maksimum kullanılabilir iş bu iki karışımın Gibbs enerjisine eşittir. Bunun gibi geri dönüşümlü bir termodinamik porseste entropi oluşumu söz konusu değildir. Şekil 31'de Seyhan Nehri için aylara göre ortalama olarak hesaplanan Gibbs serbest enerji ve tuzluluk değerleri verilmiştir. Seyhan Nehri için en yüksek karışım enerjisi ϕ 0,5 ve sıcaklık değeri (T) 298 K olan koşullar için Mayıs ayı için $0,597 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanırken aynı koşullarda en düşük karışım enerjisi Ocak ayında yaklaşık $0,589 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Seyhan Nehri'nin ortalama karışım enerjisi $0,592 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda deniz suyu tuzluluk değeri yaklaşık olarak 653 mM olarak literatürden alınmıştır (Torunoğlu ve Orhon, 2010).



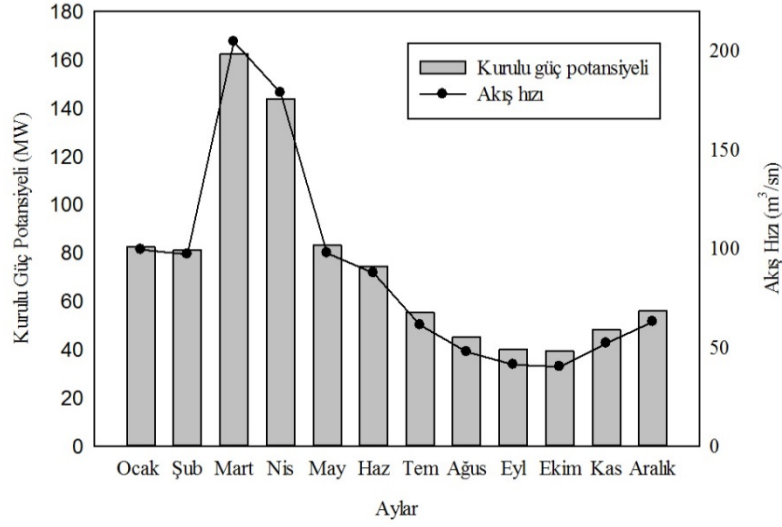
Şekil 31. Seyhan Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (2003-2007)

PRO ile enerji üretim prosesinde membranlar, türbin kayıpları, besleme ve çekme çözeltilerinin ön arıtım gereksinimleri nedeni ile karışım çözeltinin m^3 'ü başına üretilen güç teorik değerinin altındadır (Sarp ve Li, 2016). Şekil 32, Seyhan Nehri için proses işletim kayıplarının %40 kabul edildiği ve ön arıtım olarak ultrafiltrasyon prosesinde $0,15 \text{ kWh}/m^3$ enerji tüketildiği varsayımları ile aylık akış hızlarına göre kurulu güç hesaplamalarını göstermektedir. PRO prosesi için kurulu güç potansiyeli nehrin akış hızlarına bağlı olarak 39,28-162,21 MW değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 32. Seyhan Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)

PRO güç santrallerinin işletilmesi sırasında en büyük sorun nehirlerin akışlarında zamana bağlı olarak gerçekleşen değişkenlik olurken, sisteme besleme suyu olarak alınan nehirde ortam fauna ve ekosistemini korumak amacı ile minimum akışın sağlanması gerekliliği de ortaya çıkmaktadır (Alvarez-Silva vd., 2016; Ortega vd., 2014). Bu nedenle hesaplamalarda, Seyhan Nehri'nin yıllara göre aylık akış değerlerinden en düşük değerinin %25'i alınarak bu değer ($13,37 \text{ m}^3/sn$) ekolojik akış değeri olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Seyhan Nehri'nin ekolojik akış koşulları esas alınarak hesaplanan kurulu güç potansiyeli verileri Şekil 33'de verilmiştir. Seyhan Nehrinin ekolojik kriterlere göre nehir akış hızına bağlı olarak hesaplanan PRO güç potansiyeli değerleri 29,46-152,26 MW olarak belirlenmiştir.



Şekil 33. Seyhan Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)

Seyhan Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 8'de özetlenmiştir. Bu kapsamda, Seyhan Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla 20,52 m³/sn, 0,8 MW/(m³/sn), 16,41 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 115,02 GWh/y olarak hesaplanmıştır.

Tablo 8. Seyhan Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametreler	Değerler
Akış [m ³ /sn]	102,5713
Dizayn akışı [m ³ /sn]	20,5172
Ekolojik akış [m ³ /sn]	13,3738
Güç faktörü [MW/(m ³ /sn)]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	16,4137
Elektrik üretimi [GWh/y]	115,027



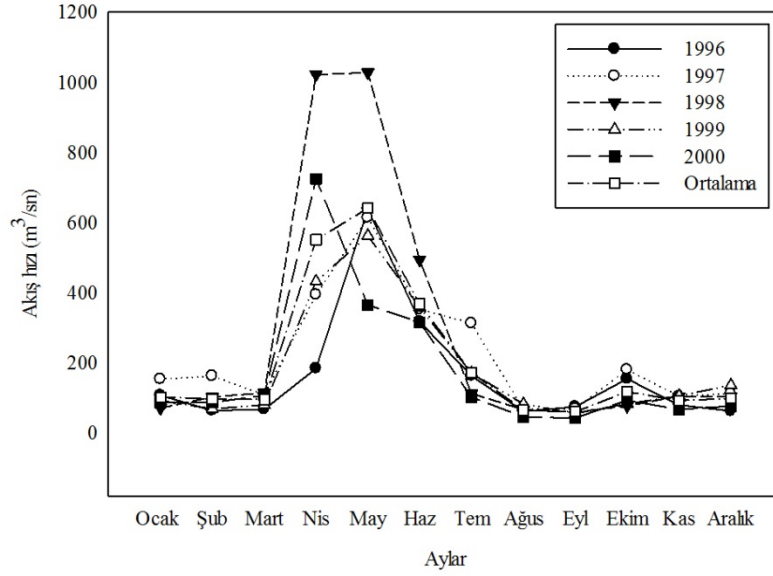
4.1.2. Karadeniz'e Dökülen Nehirlerin Teorik PRO Enerji Potansiyel Hesaplamaları

4.1.2.1. Çoruh Nehri

Artvin İli'nin en büyük akarsuyudur. Bu ildeki hemen hemen bütün çay ve dereler Çoruh'un kollarını oluştururlar. Toplam uzunluğu 431 km olan Çoruh'un 410 km'si Türkiye'de, 21 km'si Gürcistan'da bulunur. Çoruh Nehri'nin debisi Mayıs ayında (569/529 m³/sn.) zirveye çıkar. Yıl boyunca en düşük debisi ise 53,09 m³/sn'dir. Yıllık ortalama debi 192 m³/sn, yıllık ortalama su taşıma kapasitesi 6,3 milyar m³tür. Çoruh 1420 metrelik enerji üretilebilir düşü ile yüksek hidroelektrik potansiyeli barındırır. Çoruh Nehri'nin Karşıköy ve Altınsu kollarının teorik PRO potansiyel enerjileri hesaplanmıştır ve aşağıda özetlenmiştir.

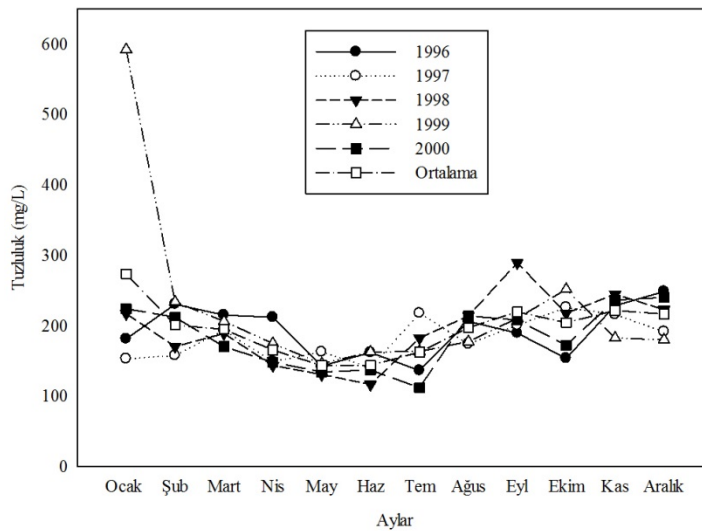
4.1.2.2. Çoruh Karşıköy

Çoruh Nehri'nin üzerinde kaynağından denize doğru uzanan kollarından biri Karşıköy Nehri'dir. Karşıköy Nehri'nin 1996-2000 yılları arasında aylık bazda akış hızları Şekil 34'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere veri analizi yapılan tüm yıllar için Karşıköy Nehri'nin en yüksek akış hızının 1.000 m³/sn olarak Mayıs ayında olduğu görülmektedir. Yıllık ortalamalara bakıldığında nehrin ortalama akış hızı 60-600 m³/sn değerleri civarında ve oldukça değişken bir debiye sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 34. Çoruh Karşıköy Nehri'nin akış hızı değerleri (1996-2000)

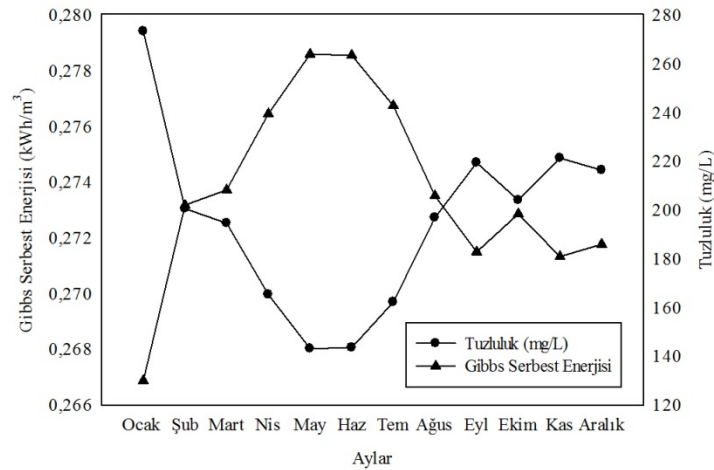
Akış hızı değerlerinin yanısıra Karşıköy Nehri'nin tuzluluk değerleri de Şekil 35'de verilmektedir. Ortalama tuzluluk değerlerine bakıldığında Mayıs ve Haziran aylarında tuzluluk değerlerinin düştüğü ve Aralık ve Ocak aylarında arttığı görülmüştür. Karşıköy Nehri'nin tuzluluk değerlerinin tüm yıllar için ortalama olarak 150-250 mg/L (TÇK) arasında değiştiği görülmektedir.



Şekil 35. Çoruh Karşıköy Nehri'nin tuzluluk değerleri (1996-2000)

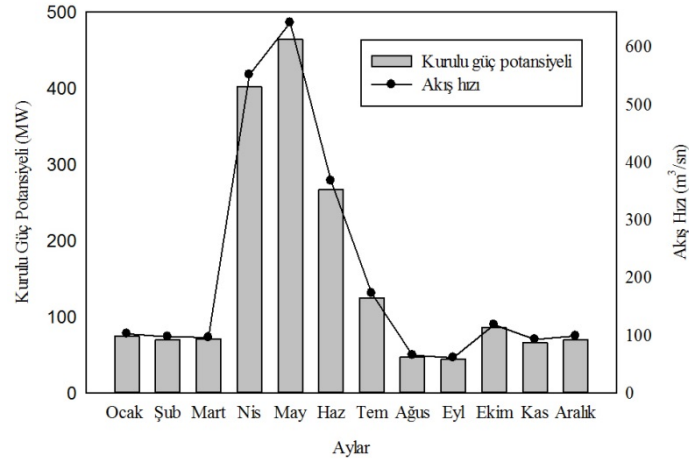
Nehir ve deniz suyunun karıştığı noktalarda olan teorik olarak hesaplanacak maksimum kullanılabilir iş bu iki karışımın Gibbs enerjisine eşittir. Bunun gibi geri dönüşümlü bir

termodinamik porseste entropi oluşumu söz konusu değildir. Şekil 36'da Karşıköy Nehri için aylara göre ortalama olarak hesaplanan Gibbs serbest enerji ve tuzluluk değerleri verilmiştir. Seyhan Nehri için en yüksek karışım enerjisi ϕ 0,5 ve sıcaklık değeri 298 K olan koşullar için Mayıs ve Haziran ayları için $0,279 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanırken aynı koşullarda en düşük karışım enerjisi Ocak ayında yaklaşık $0,266 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Karşıköy nehir için ortalama karışım enerjisi $0,273 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda deniz suyu tuzluluk değeri yaklaşık olarak 310 mM olarak literatürden alınmıştır (Azarenkov vd., 2014).



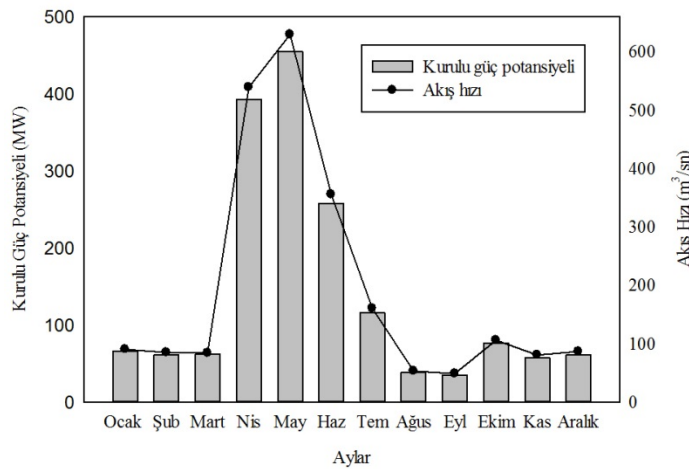
Şekil 36. Çoruh Karşıköy Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (1996-2000)

PRO ile enerji üretim prosesinde membranlar, türbin kayıpları, besleme ve çekme çözeltilerinin ön arıtım gereksinimleri nedeni ile karışım çözeltinin m^3 'ü başına üretilen güç teorik değerinin altındadır (Sarp ve Li, 2016). Şekil 37, Çoruh Karşıköy Nehri için proses işletim kayıplarının %40 kabul edildiği ve ön arıtım olarak ultrafiltrasyon prosesinde $0,15 \text{ kWh/m}^3$ enerji tüketildiği varsayımları ile aylık akış hızlarına göre kurulu güç hesaplamalarını göstermektedir. PRO prosesi için kurulu güç potansiyeli nehrin akış hızlarına bağlı olarak 43,86-463,97 MW değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 37. Çoruh Karşıköy Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1996-2000)

PRO güç santrallerinin işletilmesi sırasında en büyük sorun nehirlerin akışlarında zamana bağlı olarak gerçekleşen değişkenlik olurken, sisteme besleme suyu olarak alınan nehirde ortam fauna ve ekosistemini korumak amacı ile minimum akışın sağlanması gerekliliği de ortaya çıkmaktadır (Alvarez-Silva vd., 2016, Ortega vd., 2014). Bu nedenle hesaplamalarda, Çoruh Karşıköy Nehrinin yıllara göre aylık akış değerlerinden en düşük değerinin %25'i alınarak bu değer ($12,17 \text{ m}^3/\text{sn}$) ekolojik akış değeri olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Çoruh Karşıköy Nehrinin ekolojik akış koşulları esas alınarak hesaplanan kurulu güç potansiyeli verileri Şekil 38'de verilmiştir. Seyhan Nehrinin ekolojik kriterlere göre nehir akış hızına bağlı olarak hesaplanan PRO güç potansiyeli değerleri 29,43-190,41 MW olarak belirlenmiştir.



Şekil 38. Çoruh Karşıköy Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1996-2000)

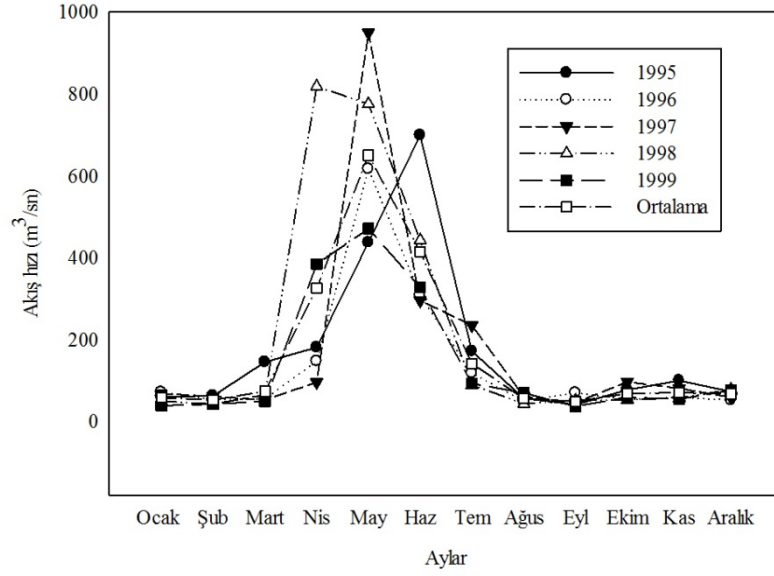
Çoruh Karşıköy Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 9'da özetlenmiştir. Bu kapsamda, Çoruh Karşıköy Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla 41,07 m³/sn, 0,8 MW/(m³/sn), 32,85 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 230,21GWh/y olarak hesaplanmıştır.

Tablo 9. Çoruh Karşıköy Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametre	Değerler
Akış [m ³ /sn]	205,3586
Dizayn akışı [m ³ /sn]	41,07172
Ekolojik akış [m ³ /sn]	12,1774
Güç faktörü [MW/(m ³ /sn)]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	32,85
Elektrik üretimi [GWh/y]	230,21

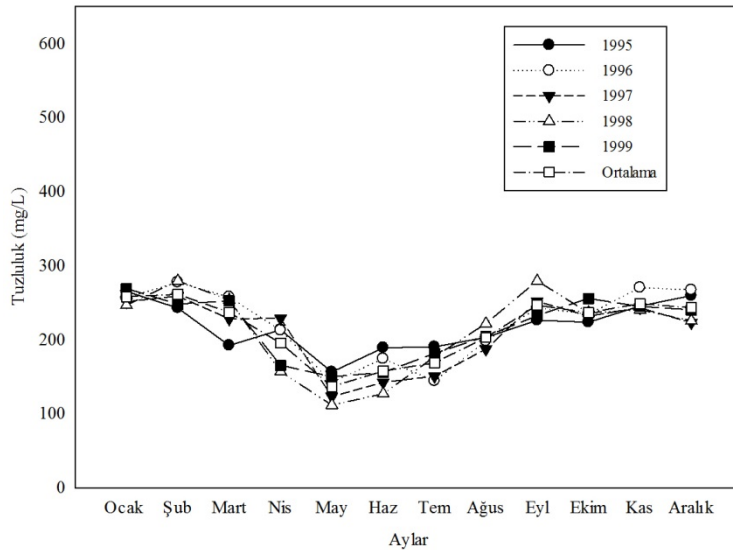
4.1.2.3. Çoruh-Altınsu Nehri

Çoruh Nehri'nin üzerinde kaynağından denize doğru uzanan kollarından biri de Altınsu Nehri'dir. Altınsu Nehri'nin 1995-1999 yılları arasında aylık bazda akış hızları Şekil 39'da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere veri analizi yapılan tüm yıllar için Altınsu Nehri'nin en yüksek akış hızının 1000 m³/sn olarak Mayıs aylarında olduğu görülmektedir. Yıllık ortalamalara bakıldığında nehrin ortalama akış hızı 50-650 m³/sn değerleri civarında ve oldukça değişken bir debiye sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 39. Çoruh Altınsu Nehri'nin akış hızı değerleri (1995-1999)

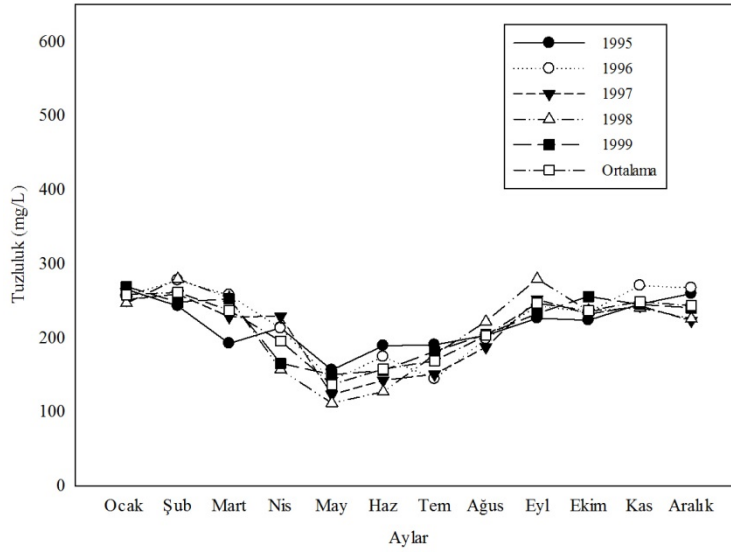
Akış hızı değerlerinin yanısıra Altınsu Nehri'nin tuzluluk değerleri de Şekil 40'da verilmektedir. Altınsu Nehri'nin ortalama tuzluluk değerlerine bakıldığında Mayıs aylarında tuzluluk değerlerinin düştüğü ve Ocak- Şubat aylarında arttığı görülmüştür. Altınsu Nehri'nin tuzluluk değerlerinin tüm yıllar için ortalama olarak 150-250 mg/L (TÇK) arasında değiştiği görülmektedir.



Şekil 40. Çoruh Altınsu Nehri'nin tuzluluk değerleri (1995-1999)

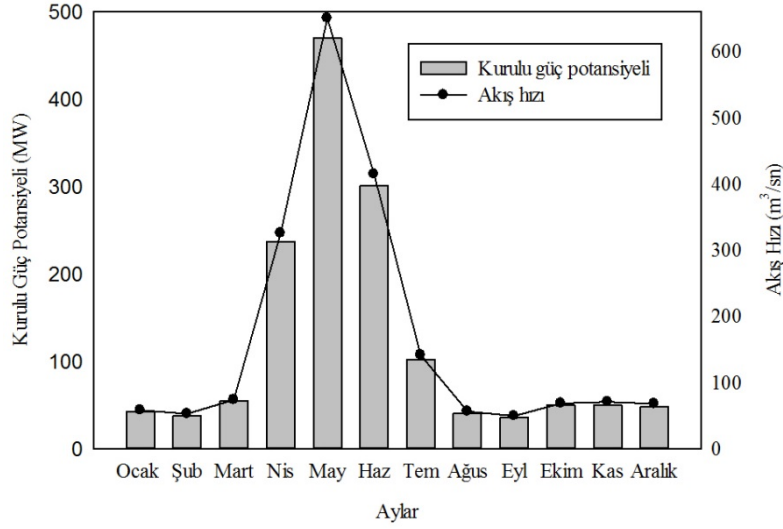
Nehir ve deniz suyunun karıştığı noktalarda olan teorik olarak hesaplanacak maksimum kullanılabilir iş bu iki karışımın Gibbs enerjisine eşittir. Bunun gibi geri dönüşümlü bir

termodinamik porseste entropi oluşumu söz konusu değildir. Şekil 41’de Altınsu Nehri için aylara göre ortalama olarak hesaplanan Gibbs serbest enerji ve tuzluluk değerleri verilmiştir. Altınsu Nehri için en yüksek karışım enerjisi ϕ 0,5 ve sıcaklık değeri (T) 298 K olan koşullar için Mayıs ayı için $0,279 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanırken aynı koşullarda en düşük karışım enerjisi Ocak ayında yaklaşık $0,268 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Altınsu Nehri için ortalama karışım enerjisi $0,272 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda deniz suyu tuzluluk değeri yaklaşık olarak 310 mM olarak literatürden alınmıştır (Azarenkov vd., 2014).



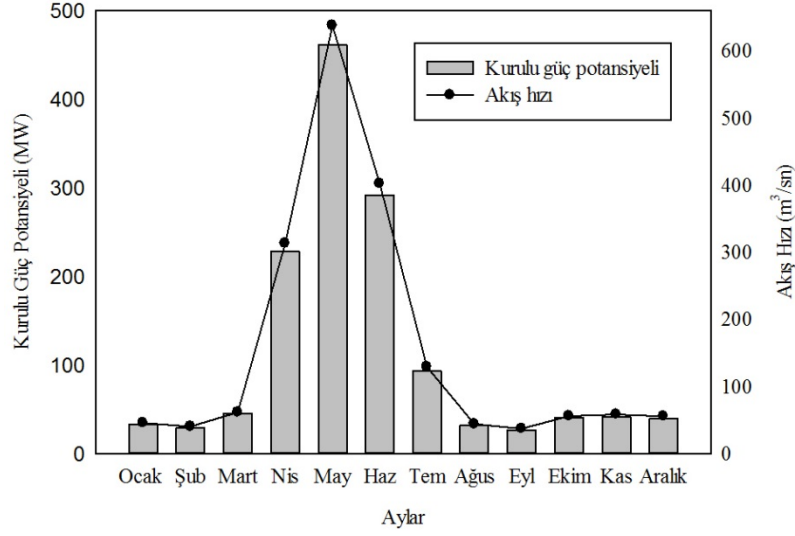
Şekil 41. Çoruh Altınsu Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (1995-1999)

PRO ile enerji üretim prosesinde membranlar, türbin kayıpları, besleme ve çekme çözeltilerinin ön arıtım gereksinimleri nedeni ile karışım çözeltinin m^3 'ü başına üretilen güç teorik değerinin altındadır (Sarp ve Li, 2016). Şekil 42, Altınsu Nehri için proses işletim kayıplarının %40 kabul edildiği ve ön arıtım olarak ultrafiltrasyon prosesinde $0,15 \text{ kWh/m}^3$ enerji tüketildiği varsayımları ile aylık akış hızlarına göre kurulu güç hesaplamalarını göstermektedir. PRO prosesi için kurulu güç potansiyeli nehrin akış hızlarına bağlı olarak 35,70-470,22 MW değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 42. Çoruh Altınsu Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1995-1999)

PRO güç santrallerinin işletilmesi sırasında en büyük sorun nehirlerin akışlarında zamana bağlı olarak gerçekleşen değişkenlik olurken, sisteme besleme suyu olarak alınan nehirde ortam fauna ve ekosistemini korumak amacı ile minimum akışın sağlanması gerekliliği de ortaya çıkmaktadır (Alvarez-Silva vd., 2016, Ortega vd., 2014). Bu nedenle hesaplamalarda, Altınsu Nehri'nin yıllara göre aylık akış değerlerinden en düşük değerinin %25'i alınarak bu değer (12,37 m³/sn) ekolojik akış değeri olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Altınsu Nehri'nin ekolojik akış koşulları esas alınarak hesaplanan kurulu güç potansiyeli verileri Şekil 43'de verilmiştir. Altınsu Nehri'nin ekolojik kriterlere göre nehir akış hızına bağlı olarak hesaplanan PRO güç potansiyeli değerleri 26,77-461,27 MW olarak belirlenmiştir.



Şekil 43. Çoruh Altınsu Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1995-1999)

Altınsu Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 10'da özetlenmiştir. Bu kapsamda, Çoruh Altınsu Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla 33,83 m³/sn, 0,8 MW/(m³/sn), 27,06 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 189,63 GWh/y olarak hesaplanmıştır.

Tablo 10. Çoruh Altınsu Nehri ozmotik enerji parametreleri

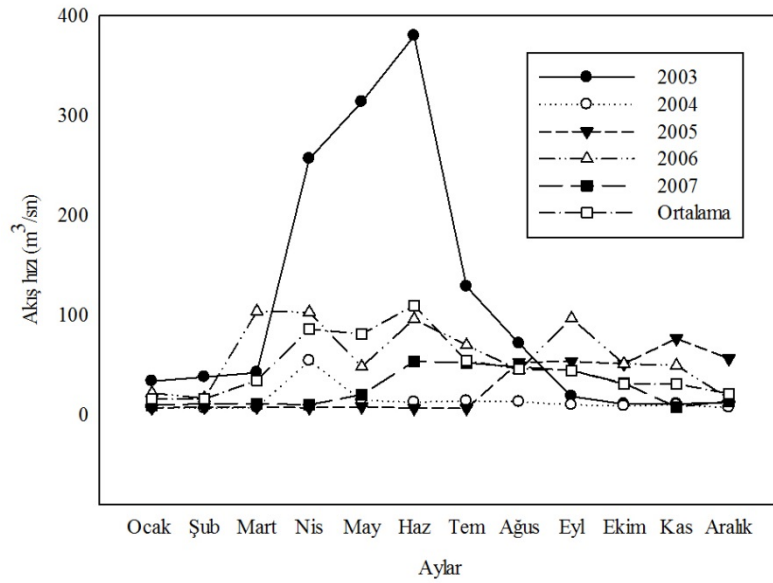
Parametre	Değerler
Akış [m ³ /sn]	169,16
Dizayn akışı [m ³ /sn]	33,83
Ekolojik akış [m ³ /sn]	12,377
Güç faktörü [MW/(m ³ /sn)]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	27,064
Elektrik üretimi [GWh/y]	189,63

4.1.2.4. Kızılırmak

Türkiye topraklarından denize dökülen en uzun akarsudur. Uzunluğu 1.355 km'dir. Kızılırmak; kuzeydoğusundan Yeşilirmak havzası, doğudan Fırat havzası, güneydoğudan

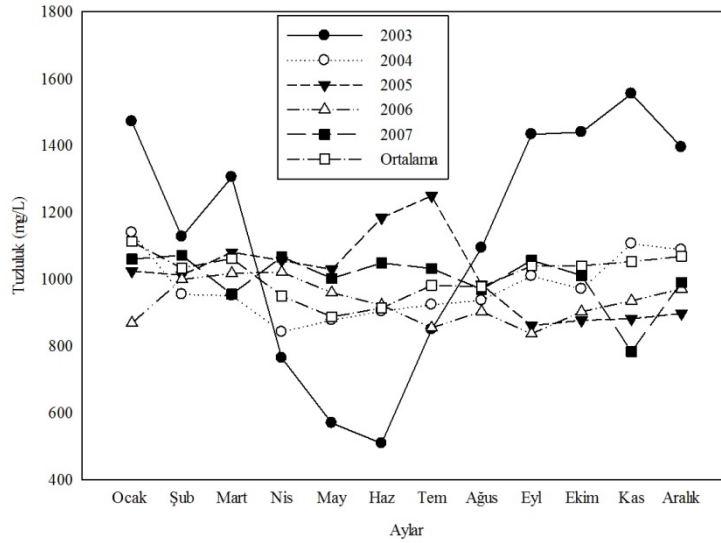
Seyhan, güneybatı ve güneyden Konya kapalı havzası, batıdan Sakarya Nehri havzası, kuzeybatıdan Yenice Batı Karadeniz akarsuları havzaları ile komşudur. Başlıca kolları Delice Irmağı, Devrez ve Gökırmak'tır.

Kızılırmak Nehri'nin 2003-2007 yılları arasında aylık bazda akış hızları Şekil 44'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere veri analizi yapılan tüm yıllar için Kızılırmak nehrinin en yüksek akış hızının 400 m³/sn olarak Haziran aylarında olduğu görülmektedir. Yıllık ortalamalara bakıldığında nehrin ortalama akış hızı 20-110 m³/sn değerleri civarında bir debiye sahip olduğu tespit edilmiştir



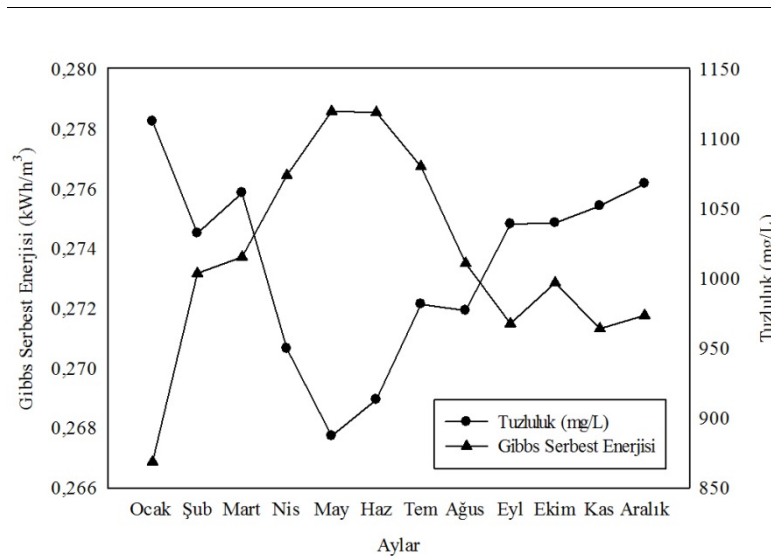
Şekil 44. Kızılırmak Nehri'nin akış hızı (2003-2007)

Akış hızı değerlerinin yanısıra Kızılırmak Nehri'nin tuzluluk değerleri de Şekil 45'de verilmektedir. Kızılırmak Nehri'nin ortalama tuzluluk değerlerine bakıldığında Mayıs aylarında tuzluluk değerlerinin düştüğü ve Eylül-Aralık ayları arasında arttığı görülmüştür. Kızılırmak Nehri'nin tuzluluk değerlerinin tüm yıllar için ortalama olarak 800-1000 mg/L (TÇK) arasında değiştiği görülmektedir.



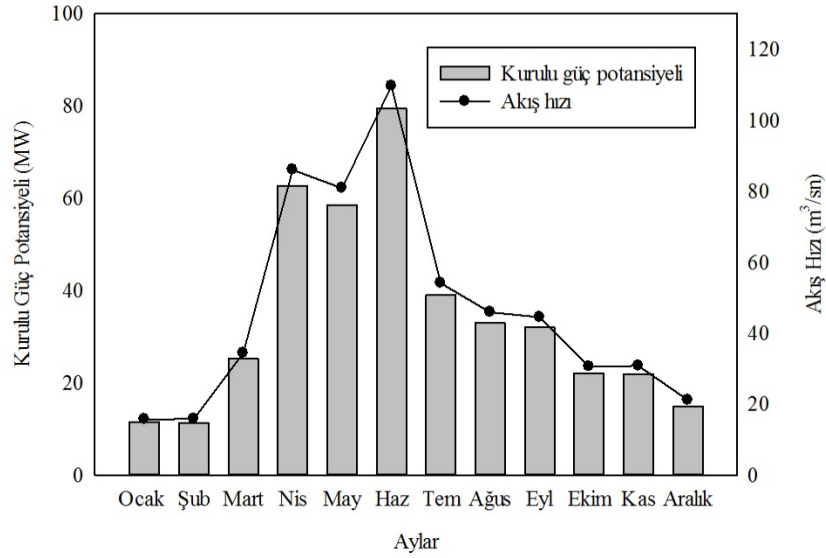
Şekil 45. Kızılırmak Nehri'nin tuzluluk değerleri (2003-2007)

Nehir ve deniz suyunun karıştığı noktalarda olan teorik olarak hesaplanacak maksimum kullanılabilir iş bu iki karışımın Gibbs enerjisine eşittir. Bunun gibi geri dönüşümlü bir termodinamik porseste entropi oluşumu söz konusu değildir. Şekil 46'da Kızılırmak Nehri için aylara göre ortalama olarak hesaplanan Gibbs serbest enerji ve tuzluluk değerleri verilmiştir. Kızılırmak Nehri için en yüksek karışım enerjisi ϕ 0,5 ve sıcaklık değeri 298 K olan koşullar için Mayıs ayı için $0,279 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanırken aynı koşullarda en düşük karışım enerjisi Ocak ayında yaklaşık $0,266 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Kızılırmak Nehri için ortalama karışım enerjisi $0,273 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda deniz suyu tuzluluk değeri yaklaşık olarak 310 mM olarak literatürden alınmıştır (Azarenkov vd., 2014) .



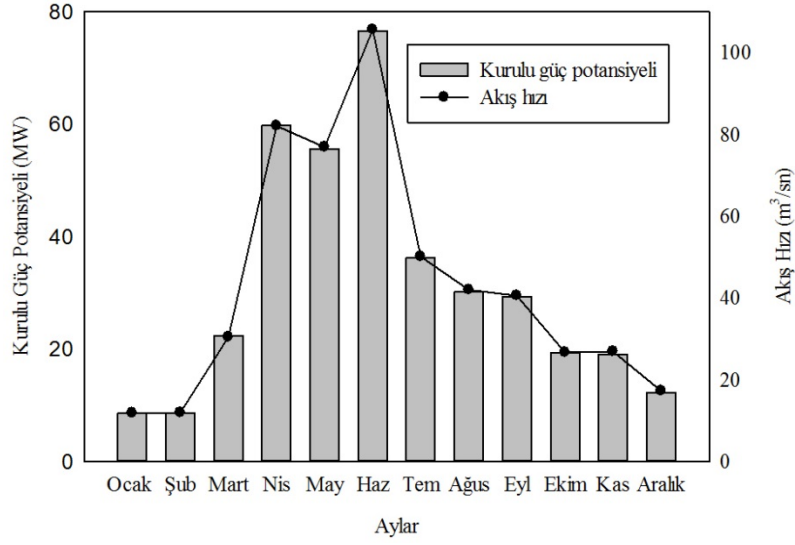
Şekil 46. Kızılırmak Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (2003-2007)

PRO ile enerji üretim prosesinde membranlar, türbin kayıpları, besleme ve çekme çözeltilerinin ön arıtım gereksinimleri nedeni ile karışım çözeltinin m^3 'ü başına üretilen güç teorik değerinin altındadır (Sarp ve Li, 2016). Şekil 47, Kızılırmak Nehri için proses işletim kayıplarının %40 kabul edildiği ve ön arıtım olarak ultrafiltrasyon prosesinde $0,15 \text{ kWh}/m^3$ enerji tüketildiği varsayımları ile aylık akış hızlarına göre kurulu güç hesaplamalarını göstermektedir. PRO prosesi için kurulu güç potansiyeli nehrin akış hızlarına bağlı olarak 11,36-62,65 MW değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 47. Kızılırmak Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)

PRO güç santrallerinin işletilmesi sırasında en büyük sorun nehirlerin akışlarında zamana bağlı olarak gerçekleşen değişkenlik olurken, sisteme besleme suyu olarak alınan nehirde ortam fauna ve ekosistemini korumak amacı ile minimum akışın sağlanması gerekliliği de ortaya çıkmaktadır (Alvarez-Silva vd., 2016, Ortega vd., 2014). Bu nedenle hesaplamalarda, Kızılırmak Nehri'nin yıllara göre aylık akış değerlerinden en düşük değerinin %25'i alınarak bu değer ($3,93 \text{ m}^3/\text{sn}$) ekolojik akış değeri olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Kızılırmak Nehri'nin ekolojik akış koşulları esas alınarak hesaplanan kurulu güç potansiyeli verileri Şekil 48'de verilmiştir. Kızılırmak Nehrinin ekolojik kriterlere göre nehir akış hızına bağlı olarak hesaplanan PRO güç potansiyeli değerleri 8,53-76,59 MW olarak belirlenmiştir.



Şekil 48. Kızılırmak Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)

Kızılırmak Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 11'de özetlenmiştir. Bu kapsamda, Kızılırmak Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla 9,49 m³/sn, 0,8 MW/(m³/sn), 7,58 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 53,14 GWh/y olarak hesaplanmıştır.

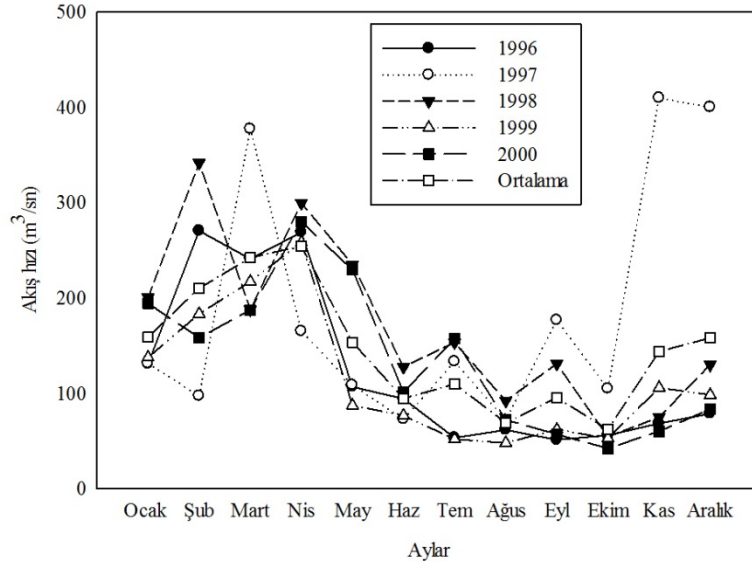
Tablo 11. Kızılırmak Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametre	Değerler
Akış [m ³ /sn]	47,447
Dizayn akışı [m ³ /sn]	9,48947
Ekolojik akış [m ³ /sn]	3,93815
Güç faktörü [MW/(m ³ /sn)]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	7,58
Elektrik üretimi [GWh/y]	53,14

4.1.2.5. Sakarya Nehri

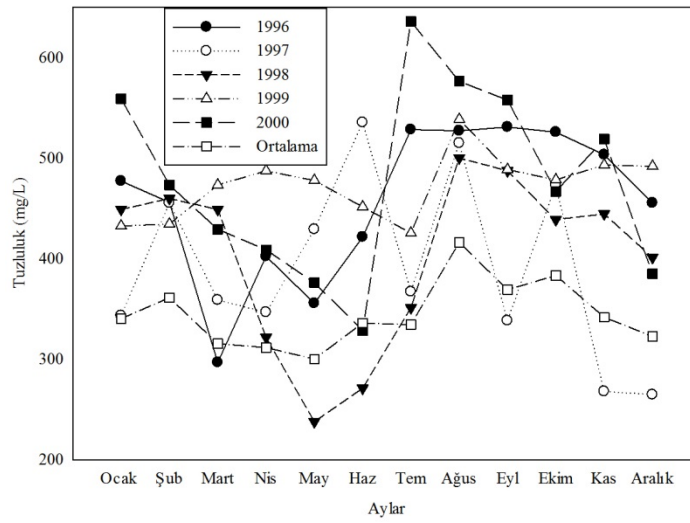
Türkiye'nin üçüncü en uzun, Kuzeybatı Anadolu'nun ise en büyük akarsuyudur. Sakarya Nehrinin uzunluğu 824 km olup, beslenme havzasının genişliği 58.160 km²'dir. Sakarya Nehri'nin 1996-2000 yılları arasında aylık bazda akış hızları Şekil 49'da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere veri analizi yapılan tüm yıllar için Sakarya nehrinin en yüksek

akış hızının 250 m³/sn olarak Nisan ayında olduğu görülmektedir. Yıllık ortalamalara bakıldığında nehrin ortalama akış hızı 50-250 m³/sn değerleri civarında bir debiye sahip olduğu tespit edilmiştir



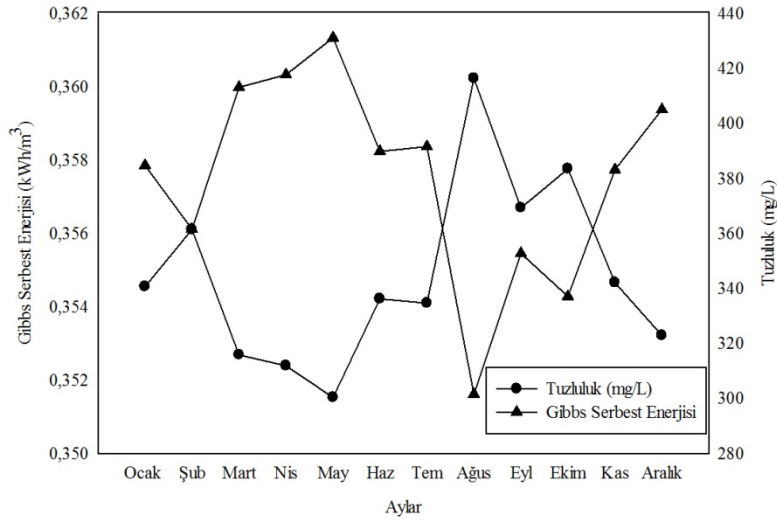
Şekil 49. Sakarya Nehri'nin akış hızı değerleri (1996-2000)

Akış hızı değerlerinin yanısıra Sakarya Nehri'nin tuzluluk değerleri de Şekil 50'de verilmektedir. Ortalama tuzluluk değerlerine Mayıs ayında tuzluluk değerlerinin düştüğü ve Ağustos ayında arttığı görülmüştür. Sakarya Nehri'nin tuzluluk değerlerinin tüm yıllar için ortalama olarak 300-400 mg/L (TÇK) arasında değiştiği görülmektedir.



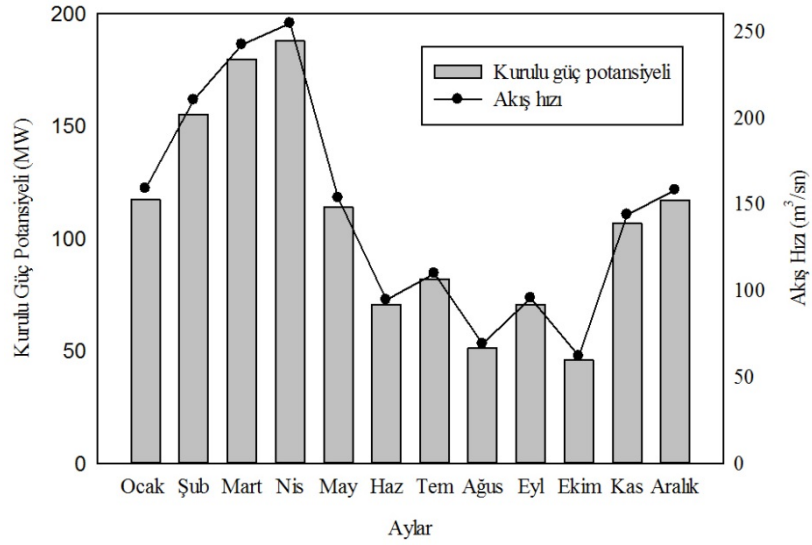
Şekil 50. Sakarya Nehri'nin tuzluluk değerleri (1996-2000)

Nehir ve deniz suyunun karıştığı noktalarda olan teorik olarak hesaplanacak maksimum kullanılabilir iş bu iki karışımın Gibbs enerjisine eşittir. Bunun gibi geri dönüşümlü bir termodinamik porseste entropi oluşumu söz konusu değildir. Şekil 51'de Sakarya Nehri için aylara göre ortalama olarak hesaplanan Gibbs serbest enerji ve tuzluluk değerleri verilmiştir. Sakarya Nehri için en yüksek karışım enerjisi ϕ 0,5 ve sıcaklık değeri (T) 298 K olan koşullar için Mayıs ayı için $0,361 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanırken aynı koşullarda en düşük karışım enerjisi Ağustos ayında yaklaşık $0,351 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Sakarya Nehri için ortalama karışım enerjisi $0,357 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda Karadeniz'in üst bölgelerinde deniz suyu tuzluluk değeri yaklaşık olarak 413 mM olarak literatürden alınmıştır (Azarenkov vd., 2014).



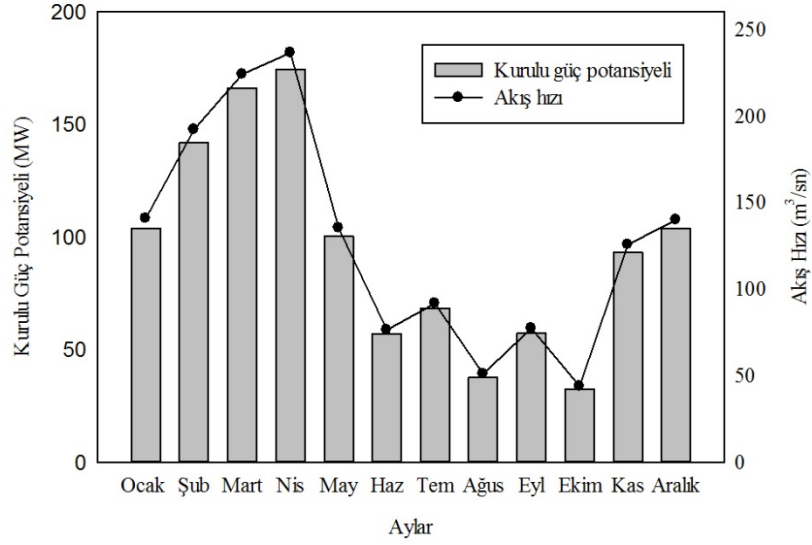
Şekil 51. Sakarya Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (1996-2000)

PRO ile enerji üretim prosesinde membranlar, türbin kayıpları, besleme ve çekme çözeltilerinin ön arıtım gereksinimleri nedeni ile karışım çözeltinin m^3 'ü başına üretilen güç teorik değerinin altındadır (Sarp ve Li, 2016). Şekil 52, Sakarya Nehri için proses işletim kayıplarının %40 kabul edildiği ve ön arıtım olarak ultrafiltrasyon prosesinde $0,15 \text{ kWh/m}^3$ enerji tüketildiği varsayımları ile aylık akış hızlarına göre kurulu güç hesaplamalarını göstermektedir. PRO prosesi için kurulu güç potansiyeli nehrin akış hızlarına bağlı olarak $45,88\text{-}187,88 \text{ MW}$ değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 52. Sakarya Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1996-2000)

PRO güç santrallerinin işletilmesi sırasında en büyük sorun nehirlerin akışlarında zamana bağlı olarak gerçekleşen değişkenlik olurken, sisteme besleme suyu olarak alınan nehirde ortam fauna ve ekosistemini korumak amacı ile minimum akışın sağlanması gerekliliği de ortaya çıkmaktadır (Alvarez-Silva vd., 2016, Ortega vd., 2014). Bu nedenle hesaplamalarda, Sakarya Nehri'nin yıllara göre aylık akış değerlerinden en düşük değerinin %25'i alınarak bu değer (18,14 m³/sn) ekolojik akış değeri olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Sakarya Nehri'nin ekolojik akış koşulları esas alınarak hesaplanan kurulu güç potansiyeli verileri Şekil 53'de verilmiştir. Sakarya Nehrinin ekolojik kriterlere göre nehir akış hızına bağlı olarak hesaplanan PRO güç potansiyeli değerleri 32,46-174,49 MW olarak belirlenmiştir.



Şekil 53. Sakarya Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (1996-2000)

Sakarya Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 12'de özetlenmiştir. Bu kapsamda, Sakarya Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla 29,19 m³/sn, 0,8 MW/(m³/sn), 23,35 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 163,65 GWh/y olarak hesaplanmıştır.

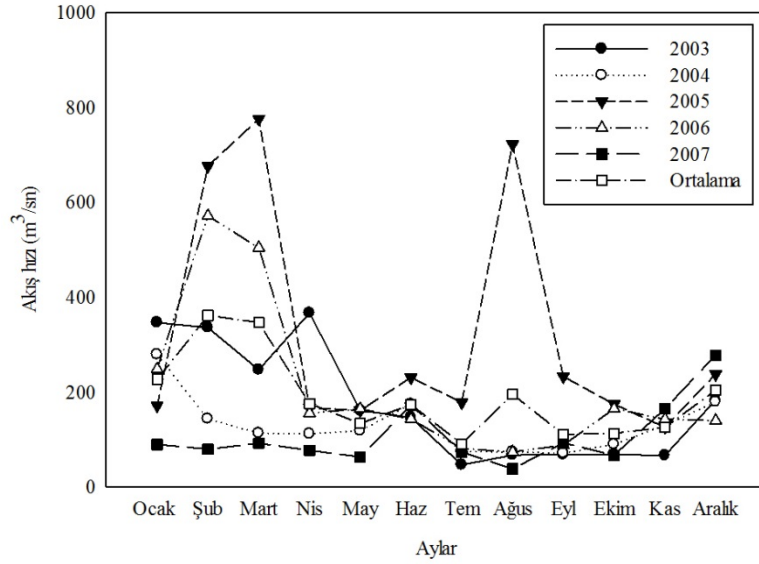
Tablo 12 .Sakarya Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametre	Değerler
Akış [m ³ /sn]	145,9621333
Dizayn akışı [m ³ /sn]	29,19242667
Ekolojik akış [m ³ /sn]	18,14125
Güç faktörü [MW/(m ³ /sn)]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	23,35
Elektrik üretimi [GWh/y]	163,65

4.1.3. Ege Denizi'ne Dökülen Nehirlerin Teorik PRO Enerji Potansiyel Hesaplamaları

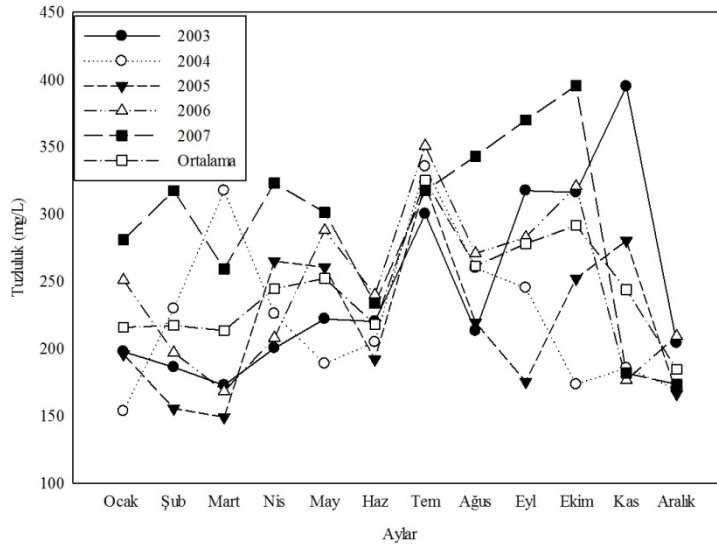
4.1.3.1. Meriç Nehri

Türkiye'ye giren ve Edirne üzerinde Ege Denizi'ne dökülen ırmaaktır. Meriç Nehri, 480 km uzunluğundadır. Meriç Nehri'nin 2003-2007 yılları arasında aylık bazda akış hızları Şekil 54'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere veri analizi yapılan tüm yıllar için Meriç nehrinin en yüksek akış hızının 800 m³/sn olarak Şubat ve Mart aylarında olduğu görülmektedir. Yıllık ortalamalara bakıldığında nehrin ortalama akış hızı 100-400 m³/sn değerleri civarında bir debiye sahip olduğu tespit edilmiştir



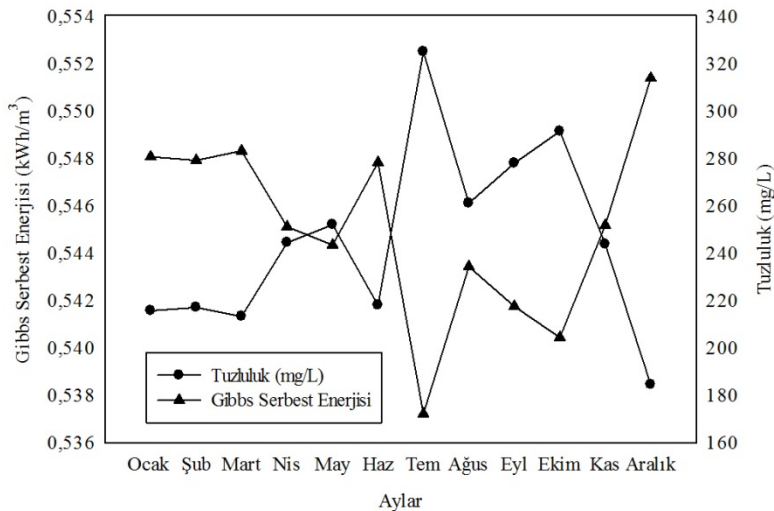
Şekil 54. Meriç Nehri'nin akış hızı değerleri (2003-2007)

Akış hızı değerlerinin yanısıra Meriç Nehri'nin tuzluluk değerleri de Şekil 55'da verilmektedir. Tuzluluk değerlerinin ortalama analizine bakıldığında Kasım Aralık aylarında tuzluluk değerlerinin düştüğü ve Temmuz ayında arttığı görülmüştür. Meriç Nehri'nin tuzluluk değerlerinin tüm yıllar için ortalama olarak 200-300 mg/L (TÇK) arasında değiştiği görülmektedir.



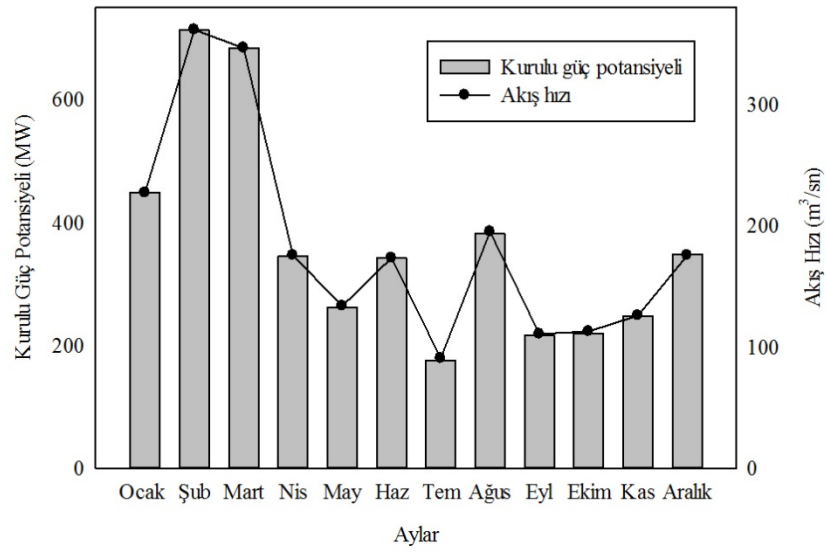
Şekil 55. Meriç Nehri'nin tuzluluk değerleri (2003-2007)

Nehir ve deniz suyunun karıştığı noktalarda olan teorik olarak hesaplanacak maksimum kullanılabilir iş bu iki karışımın Gibbs enerjisine eşittir. Bunun gibi geri dönüşümlü bir termodinamik porseste entropi oluşumu söz konusu değildir. Şekil 56'de Meriç Nehri için aylara göre ortalama olarak hesaplanan Gibbs serbest enerji ve tuzluluk değerleri verilmiştir. Meriç Nehri için en yüksek karışım enerjisi ϕ 0,5 ve sıcaklık değeri 298 K olan koşullar için Mart ayı için $0,548 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanırken aynı koşullarda en düşük karışım enerjisi Temmuz ayında yaklaşık $0,537 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Meriç Nehri için ortalama karışım enerjisi $0,545 \text{ kWh/m}^3$ olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda deniz suyu tuzluluk değeri yaklaşık olarak 603 mM olarak literatürden alınmıştır (Somay vd., 2008).



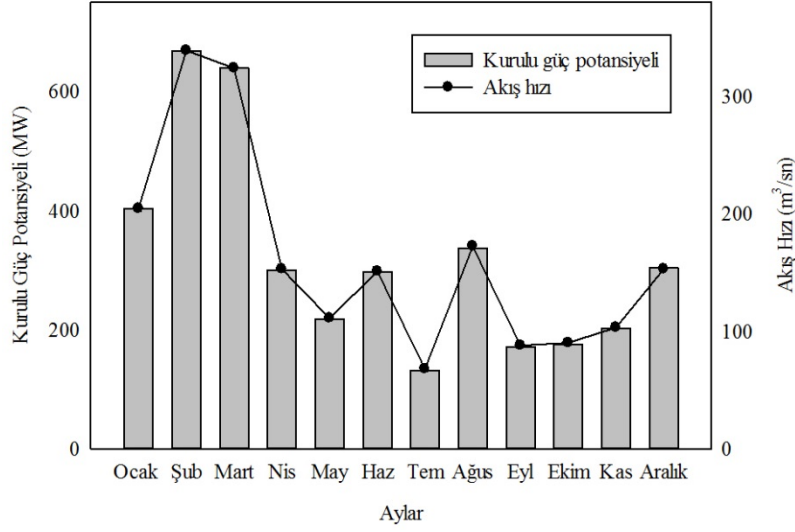
Şekil 56. Meriç Nehri'nin Gibbs serbest enerjisi (2003-2007)

PRO ile enerji üretim prosesinde membranlar, türbin kayıpları, besleme ve çekme çözeltilerinin ön arıtım gereksinimleri nedeni ile karışım çözeltinin m^3 'ü başına üretilen güç teorik değerın altındadır (Sarp ve Li, 2016). Şekil 57, Meriç Nehri için proses işletim kayıplarının %40 kabul edildiği ve ön arıtım olarak ultrafiltrasyon prosesinde $0,15 \text{ kWh}/m^3$ enerji tüketildiği varsayımları ile aylık akış hızlarına göre kurulu güç hesaplamalarını göstermektedir. PRO prosesi için kurulu güç potansiyeli nehrin akış hızlarına bağlı olarak 175,45-713,28 MW değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 57. Meriç Nehri'nin akış hızına karşı hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)

PRO güç santrallerinin işletilmesi sırasında en büyük sorun nehirlerin akışlarında zamana bağlı olarak gerçekleşen değişkenlik olurken, sisteme besleme suyu olarak alınan nehirde ortam fauna ve ekosistemini korumak amacı ile minimum akışın sağlanması gerekliliği de ortaya çıkmaktadır (Alvarez-Silva vd., 2016, Ortega vd., 2014). Bu nedenle hesaplamalarda, Meriç Nehri'nin yıllara göre aylık akış değerlerinden en düşük değerinin %25'i alınarak bu değer ($22,67 \text{ m}^3/sn$) ekolojik akış değeri olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Meriç Nehri'nin ekolojik akış koşulları esas alınarak hesaplanan kurulu güç potansiyeli verileri Şekil 58'de verilmiştir. Meriç Nehrinin ekolojik kriterlere göre nehir akış hızına bağlı olarak hesaplanan PRO güç potansiyeli değerleri 131,59-668,54 MW olarak belirlenmiştir.



Şekil 58. Meriç Nehri'nin akış hızına karşı ekolojik akış şartlarındaki hesaplanan teorik kurulu güç potansiyeli (2003-2007)

Projenin ilk aşamasında teorik olarak hesaplamaları tamamlanan nehirlere ek olarak deneysel çalışmalarda PRO prosesinde kullanılan nehirler Meriç Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 13'de özetlenmiştir. Bu kapsamda, Meriç Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla 37,16 m³/sn, 0,8 MW/(m³/sn), 29,72 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 208,33 GWh/y olarak hesaplanmıştır.

Tablo 13. Meriç Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametre	Değerler
Akış [m ³ /sn]	185,8
Dizayn akışı [m ³ /sn]	37,1
Ekolojik akış [m ³ /sn]	22,7
Güç faktörü [MW/(m ³ /sn)]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	29,72
Elektrik üretimi [GWh/y]	208,3

Projenin ilk aşamasında teorik hesaplamaları yapılan nehirlere ek olarak PRO prosesinde lab-ölçekli deneylerde kullanılan nehirlerin teorik hesaplamaları tamamlanmıştır. Yeşilirmak Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 14'de özetlenmiştir. Bu kapsamda, Yeşilirmak Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç

sırasıyla 29,12 m³/sn, 0,8 MW/(m³/sn), 23,3 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 163,29 GWh/y olarak hesaplanmıştır.

Tablo 14. Yeşilirmak Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametreler	Değerler
Akış [m ³ /sn]	145.62
Dizayn akışı [m ³ /sn]	29.12
Ekolojik akış [m ³ /sn]	11.74
Güç faktörü [MW/(m ³ /sn)]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	23,3
Elektrik üretimi [GWh/y]	163,29

Büyük Menderes Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 15'de özetlenmiştir. Bu kapsamda, Büyük Menderes Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla 6,8 m³/sn, 0,8 MW/(m³/sn), 5,46 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 38,27 GWh/y olarak hesaplanmıştır.

Tablo 15.Büyük Menderes Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametreler	Değerler
Akış [m ³ /sn]	34,14
Dizayn akışı [m ³ /sn]	6,83
Ekolojik akış [m ³ /sn]	2,36
Güç faktörü [MW/(m ³ /sn)]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	5,46
Elektrik üretimi [GWh/y]	38,27

Susurluk Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 16'da özetlenmiştir. Bu kapsamda, Susurluk Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla 6,73 m³/sn, 0,8 MW/(m³/sn), 5,38 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 37,7 GWh/y olarak hesaplanmıştır.

Tablo 16.Susurluk Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametreler	Değerler
Akış [m^3/sn]	33,6
Dizayn akışı [m^3/sn]	6,73
Ekolojik akış [m^3/sn]	1,4
Güç faktörü [$MW/(m^3/sn)$]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	5,38
Elektrik üretimi [GWh/y]	37,70

Gediz Nehri'nin tuzluluk esaslı enerji üretim potansiyeli ve ozmotik enerji parametreleri Tablo 17'de özetlenmiştir. Bu kapsamda, Gediz Nehri'nin dizayn akış hızı, güç faktörü ve kurulu güç sırasıyla 3,15 m^3/sn , 0,8 $MW/(m^3/sn)$, 2,52 MW olduğunda, yıllık elektrik üretimi 17,66 GWh/y olarak hesaplanmıştır.

Tablo 17.Gediz Nehri ozmotik enerji parametreleri

Parametreler	Değerler
Akış [m^3/sn]	15,77
Dizayn akışı [m^3/sn]	3,15
Ekolojik akış [m^3/sn]	1,43
Güç faktörü [$MW/(m^3/sn)$]	0,8
Kapasite faktörü	0,8
Kurulu güç [MW]	2,52
Elektrik üretimi [GWh/y]	17,66

Yukarıda detaylı hesaplamaları verilen nehlere ait teorik PRO enerjisi potansiyellerinin karşılaştırmaları aşağıda Tablo 18'de özetlenmiştir. Ortalama akış hızı 205,35 m^3/sn değeri ile en yüksek nehir Çoruh Karşıköy Nehri iken en düşük ortalama akış hızı 47,44 m^3/sn değeri ile Kızılırmak Nehri'dir. Bunun yanında yüksek debisi nedeni ile en yüksek elektrik üretim potansiyeli yine Çoruh Karşıköy Nehri için 230,21 GWh/y olarak belirlenmiştir.

Tablo 18. Nehirlerin teorik PRO enerji potansiyellerinin ve ozmotik parametrelerinin karşılaştırması

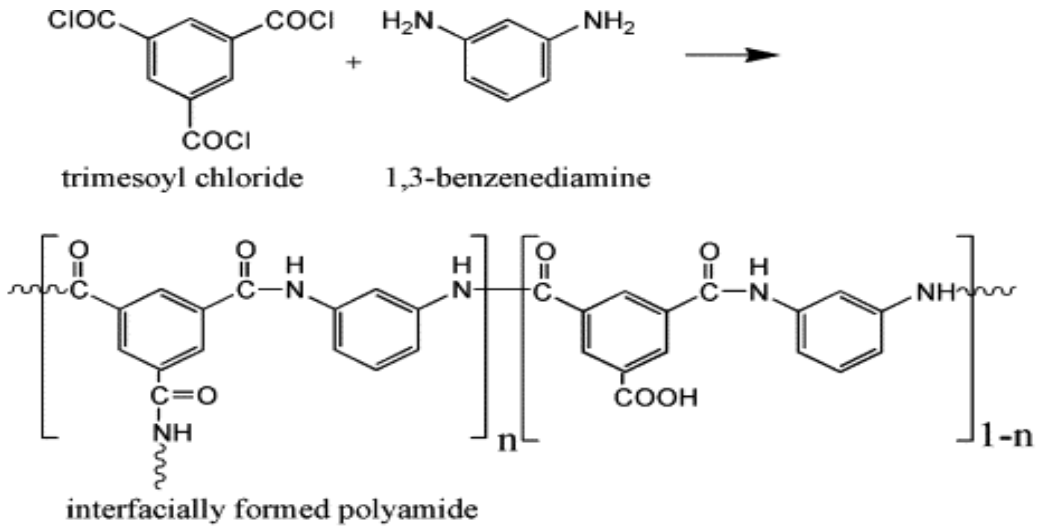
Deniz	Nehir Adı	Akış hızı (m ³ /sn)	Hesaplanan Teorik	
			Kurulu güç (MW)	Elektrik üretimi (GWh/y)
Akdeniz	Seyhan	102,57	16,41	115
	Ceyhan Aslantaş	149	23,84	167
	Ceyhan Misis	135,9	21,75	152,4
	Büyük Menderes	34.14	5,46	38.27
Karadeniz	Çoruh Altınsu	169,16	27,06	189,6
	Çoruh Karşıköy	205,35	32,85	230,2
	Kızılırmak	47,44	7,58	53,1
	Sakarya	145,96	23,35	163,6
	Yeşilirmak	145.62	23,3	163.29
Ege	Meriç	185,8	29,72	208,3
	Gediz	15,77	2,52	17,66
Marmara	Susurluk	33,6	5,38	37,70

Ülkemizin jeopolitik durumuna bağlı olarak Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege denizlerine boşalan nehirler ve bu nehir ve denizlerin birleşim noktalarındaki tuzluluk gradyanı esaslı enerji kaynağı potansiyelinin oldukça yüksektir. Bu kapsamda, ülkemizdeki bu yüksek potansiyelin tuzluluk gradyanı esaslı enerji üretim potansiyelinin teorik değerlendirilmesi DSİ'den alınan nehirlerin debi ve tuzluluk değerlerine dayanarak Türkiye'nin teorik PRO potansiyeli ortaya konulmuştur. Bu sonuçlara dayanarak proje çıktıları olarak bilimsel toplantılarda sunulan ve bilimsel dergi yayınları Ek-1'de verilmiştir.

4.2. Membranların L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

PRO enerji performansının belirlenmesi deneylerinde 4 farklı ticari RO membran (SW30-HR, BW30-LE, AC ve AG) 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 akışı analizleri ile incelenmiş olup buna ilişkin karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.

Deneysel olarak kullanılan ticari membranların üretici verilerine göre aktif yüzeyleri poliamid yapıdadır. Bu aktif tabaka trimesoyl chloride ve 1,3-benzenediamine (*m*-phenylene-diamine) kimyasallarının çapraz bağlanması sonucunda oluşmakta ve genel kimyasal yapısı Şekil 59'da verilmiştir (Freger, 2013; Kimura vd., 2003). Bu membranların teorik hesaplamaları sonucunda elemental içerikleri yaklaşık olarak %12,5 N, %12,5 O ve %75 C olarak belirtilmektedir (Petersen ve Cadotte, 1990).



Şekil 59. Ara yüzey polimerizasyon mekanizması

Polamid tabaka membran yüzeyinde görünür şekilde por yapıları oluşturmuştur. Oluşan ince film poliamid tabakası membranın permeabilitesini ve enerji üretim performansını belirlemektedir (Lee vd., 2007). Membran modifikasyon yöntemine bağlı olarak oluşan poliamid tabakasının kalınlığı değişmekte ve bu kalınlık farkı membran performansını etkilemektedir. Yeteri kadar poliamid tabakanın oluşmaması durumunda ilk önce porların tıkanmasına rağmen, yeteri kadar poliamid tabakası oluştuğunda membran performansı artmaktadır (Han vd., 2012a).

4.2.1. Membranların L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonunda Etkin Yöntemin Belirlenmesi

Ticari dört farklı RO membran arasından (SW30-HR, BW30-LE, AG, AC), SW30-HR ve BW30-LE membranlara L-DOPA ile çapraz akışlı, yüzey ve daldırma olmak üzere üç farklı yöntem uygulanmış ve en etkin modifikasyon yöntemi belirlenmiştir. Membran yüzey modifikasyon yönteminin belirlenmesinde BW30-LE ve SW30-HR ticari RO

membranın temas açısı ve saf su akısı değerlerinin karşılaştırması yapılmıştır. Tablo 19’da BW30-LE ve SW30-HR membranlara uygulanan üç farklı modifikasyon yönteminin temas açısı ve saf su akısı değerleri özetlenmiştir. Membranların yüzeyinin L-DOPA ile modifikasyonu sonrası uygulanan yöntemler arasında elde edilen akı ve hidrofilitik değerlerine bakıldığında değerlerinin çapraz akışlı sistemle modifikasyonda diğer yöntemlere göre daha yüksek olduğu, daldırma yönteminde ise en yüksek hidrofilitiğin sağlandığı görülmüştür. Çapraz akışlı sistemde modifikasyon ve daldırma metodu ile modifikasyon membran performansı açısından karşılaştırıldığında birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Ancak daha kararlı bir sistem olması neden ile projenin ilerleyen aşamalarında Çapraz akışlı sistemde modifikasyon yöntemi ile modifikasyon süreçlerinin yürütülmesine karar verilmiştir.

Tablo 19. Membranların L-DOPA ile modifikasyonunda uygulanan daldırma, yüzey ve çapraz akış sistemde uygulama yöntemlerinin BW30-LE ve SW30-HR membranlara etkisi

Modifikasyon yöntemi	Parametreler	BW30-LE	SW30-HR
Daldırma	Temas açısı (°)	45	28
	Saf su akıları (L/m ² sa)	47	19
Yüzey	Temas açısı (°)	32	40
	Saf su akıları (L/m ² sa)	49	21
Çapraz akışlı	Temas açısı (°)	42	33
	Saf su akıları (L/m ² sa)	35	25

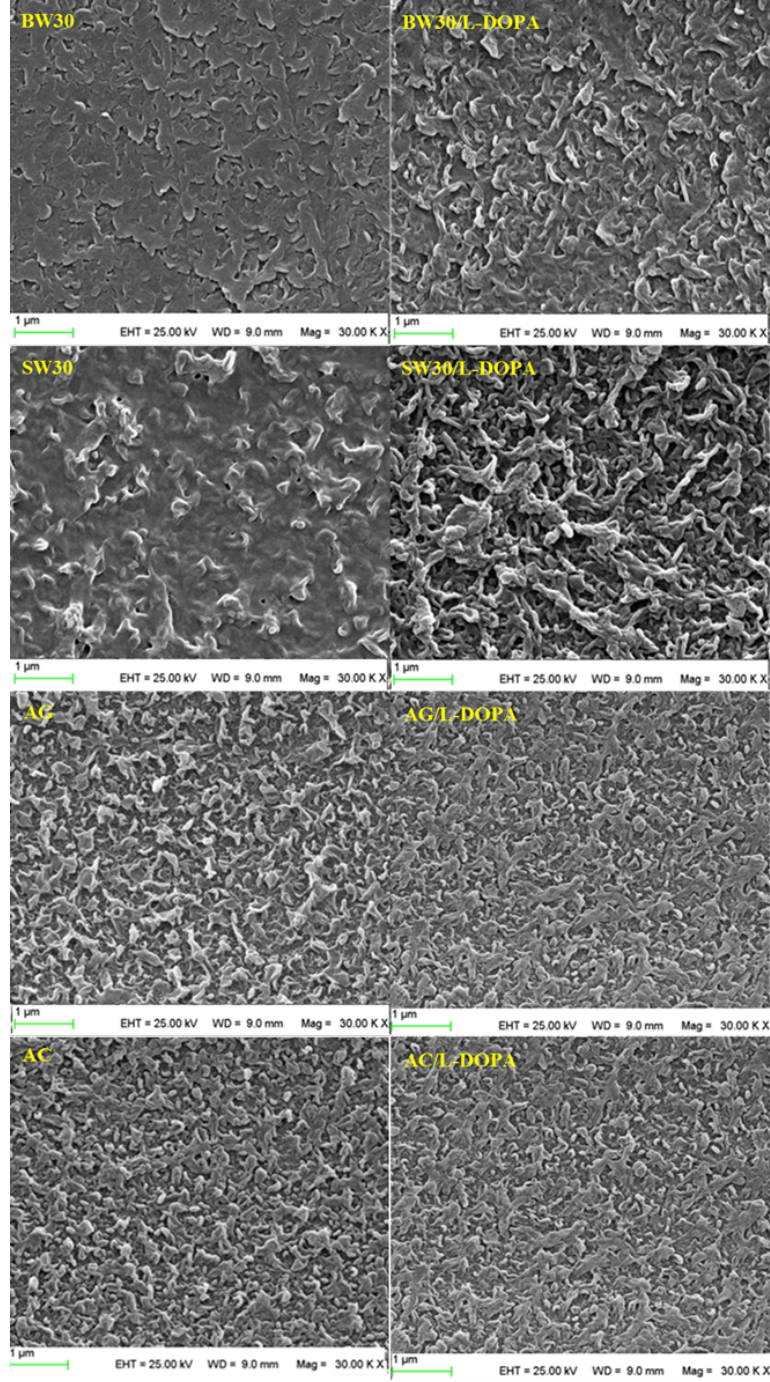
SW30-HR ve BW30-LE RO membranların L-DOPA ile farklı yüzey modifikasyon yöntemleri sonrasında aktif yüzeylerinde meydana gelen yapısal değişikliklerin belirlenmesinde temas açısı ve saf su akısı deneylerine ek olarak SEM, FTIR, XRD ve AFM analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonunun Membran Morfolojisine Etkisi

4.2.2.1. SEM

Ticari membranların L-DOPA ile modifikasyonu sonrasında aktif tabakada meydana gelen değişimin belirlenmesinde kullanılan SEM analizleri Şekil 60’da verilmiştir. Saf membranların modifiye membranlar ile SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, SW30-HR membranının çok

daha poroz ve büyük gözenek çaplarına sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın, BW30-LEmembran daha az makropor yapıya sahip ve daha küçük porlar içermektedir. Yine, AG membranların saf ve modifiye formları daha çıkıntılı yapıya sahip olmasına karşın AC membranlar daha pürüzsüz yüzey özelliklerine sahiptir. Üretici firmaların da raporladığı üzere AG membranların saf su akıları uygulanan proses ve basınç değerlerine göre 26-225 L/m²sa (Saglea vd., 2009) arasında değişirken AC membranlar için bu değer 50-600 L/m²sa arasında değişebilmektedir (Xu vd., 2010). L-DOPA tabakası sadece yüzeyde 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.

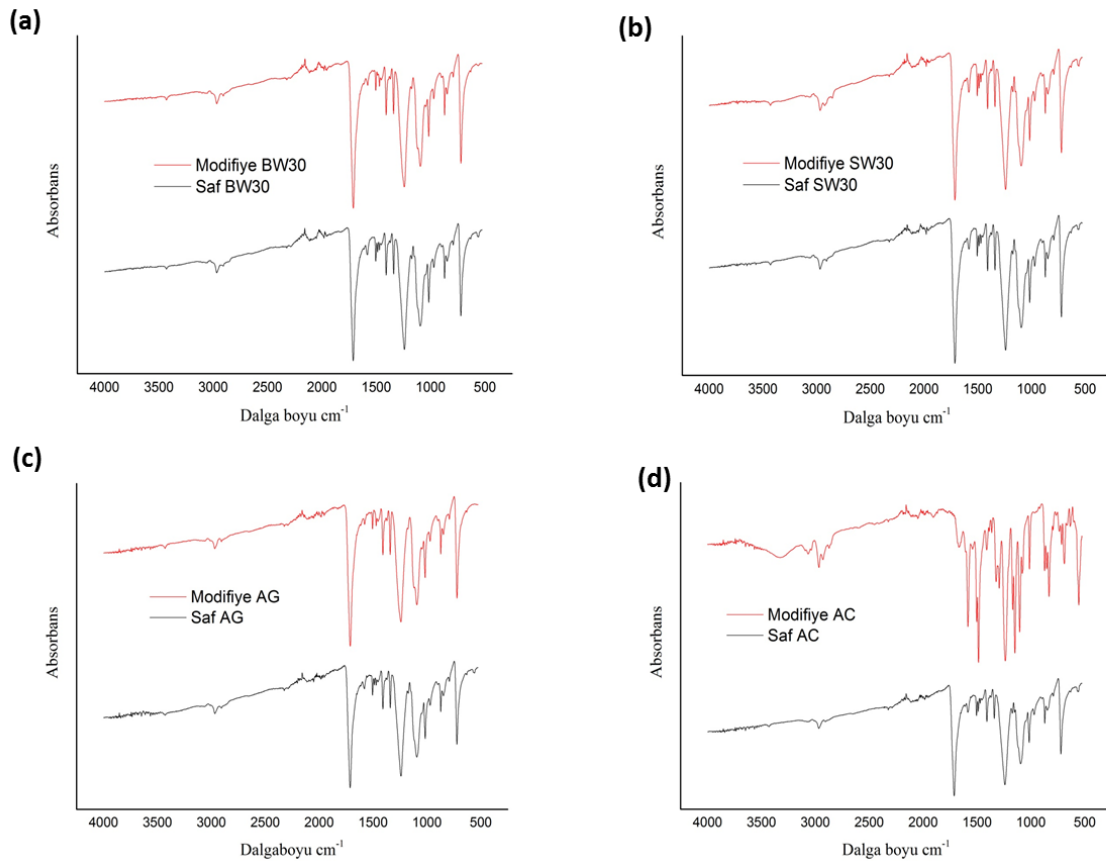


Şekil 60. Saf ve L-DOPA modifikasyonu yapılmış BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların SEM görüntüleri

4.2.2.2. FTIR

BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC saf ve modifiye membranlarının, L-DOPA modifikasyonuna bağlı olarak yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 61’de 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 gözlemlenmektedir. Ancak en dikkat çekici değişim AC modifiye membranda gözlenmiştir (Şekil 62d). Polimerizasyon sırasında oluşan poliamid tabakasında 1.663, 1.609, ve 1.541 cm^{-1} dalga boyunda kendine özgü pik değerleri gözlenmiştir (Belfer 1998; Kwon ve Leckie, 2006). Membranların modifikasyonu sonrasında oluşan 1.663, 1.609, ve 1.541 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ve bu piklerdeki değişim modifikasyonun başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir. Saf ve modifiye membranların FTIR eğrilerine bakıldığında AC membranının yüzeyinde L-DOPA ile çok farklı farklı pikler oluştugu görülmektedir. Diğer ticari RO membranların saf ve L-DOPA ile modifiye hallerinin FTIR verileri ise benzer poliamid tabakalarından dolayı FTIR analizlerinde benzer dalga boylarında pik değerleri (650–2.000 cm^{-1}) göstermiştir (Tang vd. 2007).



Şekil 61. Saf ve L-DOPA modifikasyonu tamamlanmış a) BW30-LE, b) SW30-HR, c) AG ve d) AC membranların FTIR eğrileri

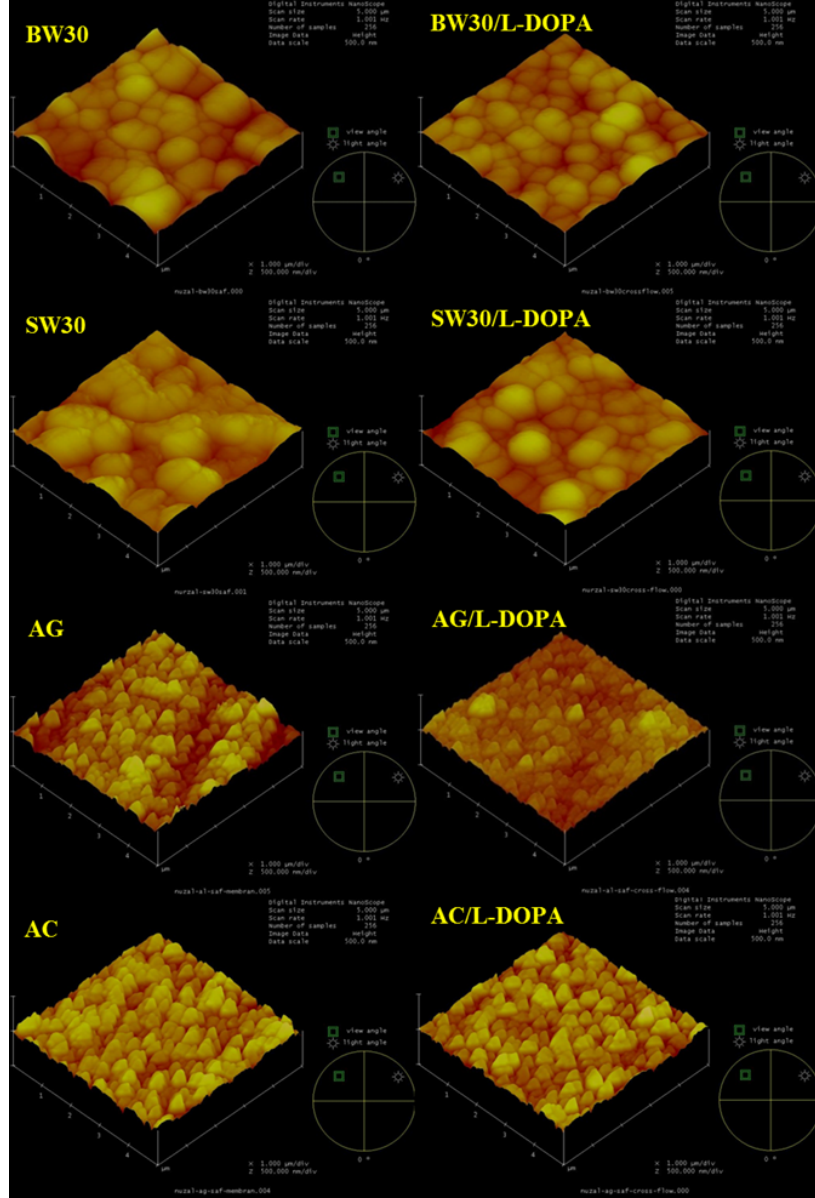
4.2.2.3. AFM

BW30-LE, SW30-HR, AC ve AG membranların AFM analizlerinde L-DOPA ile modifikasyon sonrası membran yüzeyinde meydana gelen pürüzlülük değişikliği ve yüzey topografileri incelenmiştir. Tablo 20’de saf ve L-DOPA ile modifiye edilmiş membranların yüzey pürüzlülük özellikleri verilmiştir. Analizler sonucunda, L-DOPA kimyasalının membranın pürüzlülüğünü azaltma konusunda AG membranda en iyi sonuç gözlenmiştir. Modifikasyon sonucu membran yüzeyinde oluşan zwitteriyonik tabakanın deneylerde kullanılan TFC RO membranların ortalama yüzey pürüzlülük değerini (Ra) azalttığı tespit edilmiştir. BW30-LE membranın modifikasyonu ile Ra (16 nm) en düşük değerine ulaşırken, SW30-HR membranda ise büyük bir değişim olmayıp saf membrana çok yakın değerler elde edilmiştir.

Tablo 20. Saf ve modifiye membranların yüzey pürüzlülük değerleri

Membran	Ra (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)
BW30-LE	23	30	191
BW30-LE/L-DOPA	16	20	145
SW30-HR	22	28	186
SW30-HR/L-DOPA	25	31	202
AG	35	44	332
AG/L-DOPA	23	29	219
AC	20	24	180
AC/L-DOPA	22	28	207

Membranın L-DOPA ile modifikasyonu sonrasında membran hidrofiliği ve pürüzsüz yapısının arttığı, saf membranlarla kıyaslandığında daha küçük por yapıları ve birbirine yakın por çapı dağılımları gözlenildiği belirtilmektedir (Han vd. 2012b). Poliamid tabakada oluşan yeni yüzey yapılarının gelişimiyle PRO enerji üretim potansiyelinin etkilenmesi beklenmektedir. PRO prosesinde kullanılacak saf ve L-DOPA modifikasyonu tamamlanan BW30-LE, SW30-HR, AC ve AG membranların yüzey topografileri sırasıyla Şekil 62’de verilmiştir.

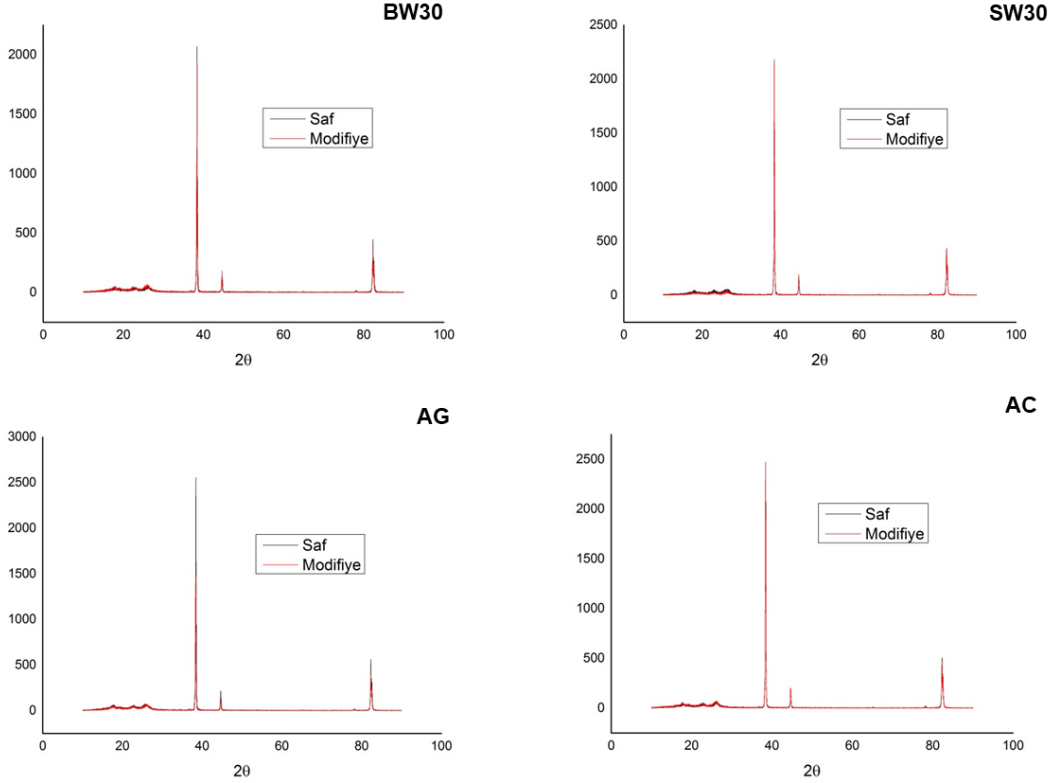


Şekil 62. Saf ve L-DOPA ile modifiye edilmiş BW30-LE, SW30-HR, AC ve AG membranların atomik kuvvet mikroskopisi görüntüsü

4.2.2.4. XRD

TFC RO membranlarda düşük kristalizasyon dereceleri yani amorf polimer yapıları direk membran performansı ile ilişkilidir. Genel olarak, polimerde kristal yapı ne kadar fazlaysa geçirgenliği o kadar azdır; bundan dolayı, yarı-kristal yapıların su geçirgenliği amorf polimerlere göre daha düşüktür. Bu kapsamda suyun amorf yapılar arasındaki boşluklardan dolayı kolayca difüzyonu gerçekleştirebilirken, kristal yapılarda bu geçiş sınırlanmaktadır (Khulbe vd., 2000). Şekil 63'de görüldüğü gibi, saf ve modifiye membranların kristal yapıları

birbirine çok yakın değer göstermesine rağmen, saf AG membranlarının kristalinitesi L-DOPA modifiyesine göre daha yüksektir.



Şekil 63. Saf ve L-DOPA ile modifiye edilmiş BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların XRD verileri

4.2.2.5. Temas Açısı

Saf membranlar ile karşılaştırıldığında L-DOPA ile modifiye edilen tüm ticari TFC RO 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-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların saf ve L-DOPA ile modifikasyonu sonrasında elde edilen temas açısı değerleri Tablo 16'da özetlenmiştir.

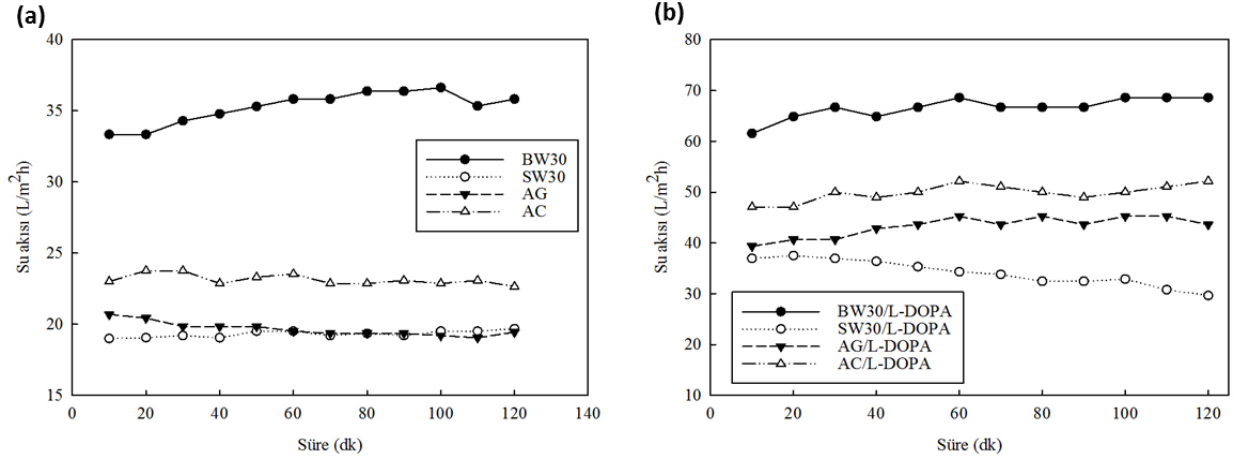
Tablo 21. Modifiye membranların temas açısı değerleri

Membran	Saf	L-DOPA
BW30-LE	49	42
SW30-HR	47	33
AG	78	62
AC	75	61

4.2.3. L-DOPA ile Yüzey Modifikasyonunun Membran Temel Ayırma Özelliklerine Etkisi

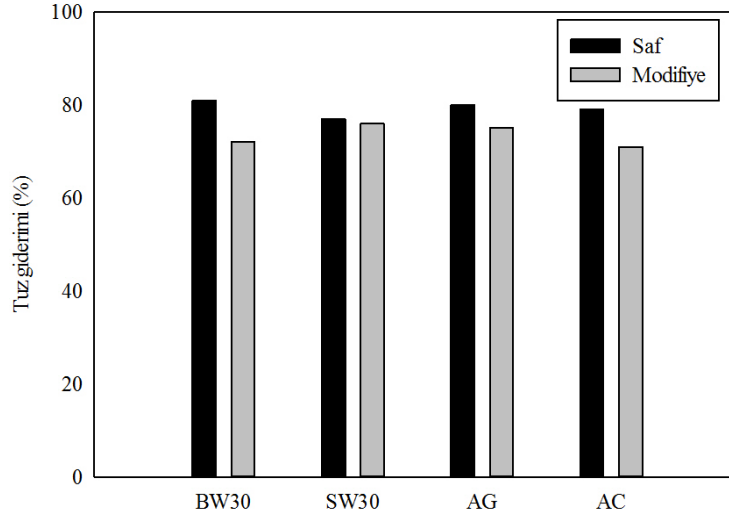
4.2.3.1. RO Deneyleri

Membranların performansının belirlenmesinde en önemli parametre su akısı değerleridir ve bu parametre membranın yapısal özellikleri ve hidrofiliği ile doğrudan ilişkilendirilmektedir. Deneylerde kullanılan ticari RO membranların saf su akısı üzerinde L-DOPA modifikasyonun etkinliğini değerlendirmek için 15 barda çapraz akış sistemde RO filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir (Sahebia vd., 2017). Modifiye edilmemiş ve L-DOPA ile modifiye edilmiş BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların kararlı hal saf su akı değerlerinde zamana karşı değişimi Şekil 64'de verilmiştir. Şekil 65'de görülebileceği gibi, L-DOPA modifikasyonu ile saf su akısı değerleri tüm membranlar için artmıştır. Test edilen tüm membranlar için temas açısı değerlerinde gözlenen düşüş, saf su akılarındaki artışı desteklemektedir (Tablo 16). L-DOPA modifikasyonundan sonra, AG ve AC membranların su akı oranlarındaki artış sırasıyla % 55 ve % 57 ile en yüksek değerdedir. L-DOPA modifiye AG ve AC membranlar daha yüksek su akışı artışı göstermiştir. Buna rağmen, test edilen diğer ticari RO membranlarla karşılaştırıldığında yüksek hidrofiliği ve daha küçük gözenekli yapısı ile modifiye edilmemiş ve L-DOPA modifiye edilmiş BW30-LE membran sırasıyla 33,3 ve 61,5 L/m²h ile en yüksek su akı değerlerini göstermiştir.



Şekil 64. BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC saf ve modifiye membranların saf su akıları ($T=25\pm 5^\circ\text{C}$, $\Delta P=15$ bar)

Membran performanslarının belirlenmesinde uygulanan RO filtrasyon deneylerin ikinci aşamasında, saf ve modifiye membranların tuz giderim verimleri hesaplanmıştır. Bu deneyler çapraz akışlı filtrasyon sistemi 12 saat boyunca 20 g/L NaCl besleme çözeltisi kullanılarak, sistem basıncı 15 bar sabit transmembran basıncında işletilerek gerçekleştirilmiştir (Sahebta vd., 2017). Saf ve çapraz akış sistemde modifiye edilmiş BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların tuz giderim verimleri (%) Şekil 65’de verilmiştir. Saf olan BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların 20 g/L NaCl besleme çözeltisinde tuzlu su akı değerleri sırasıyla 6,62; 2,35; 2,5 ve 4,5 L/m²sa iken modifiye membranların tuzlu su akı değerleri 4,2; 3,9; 4,7 ve 1,2 L/m²sa’dır ($\Delta P=15$ bar). Saf BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranlar için tuz giderimi sırasıyla %81, 77, 80 ve 79 iken L-DOPA modifiye olanlarda %72, 76, 75 ve 71’dir.



Şekil 65. BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC saf ve modifiye membranların tuz giderimleri ($T=25\pm5^{\circ}\text{C}$, $\Delta P=15$ bar)

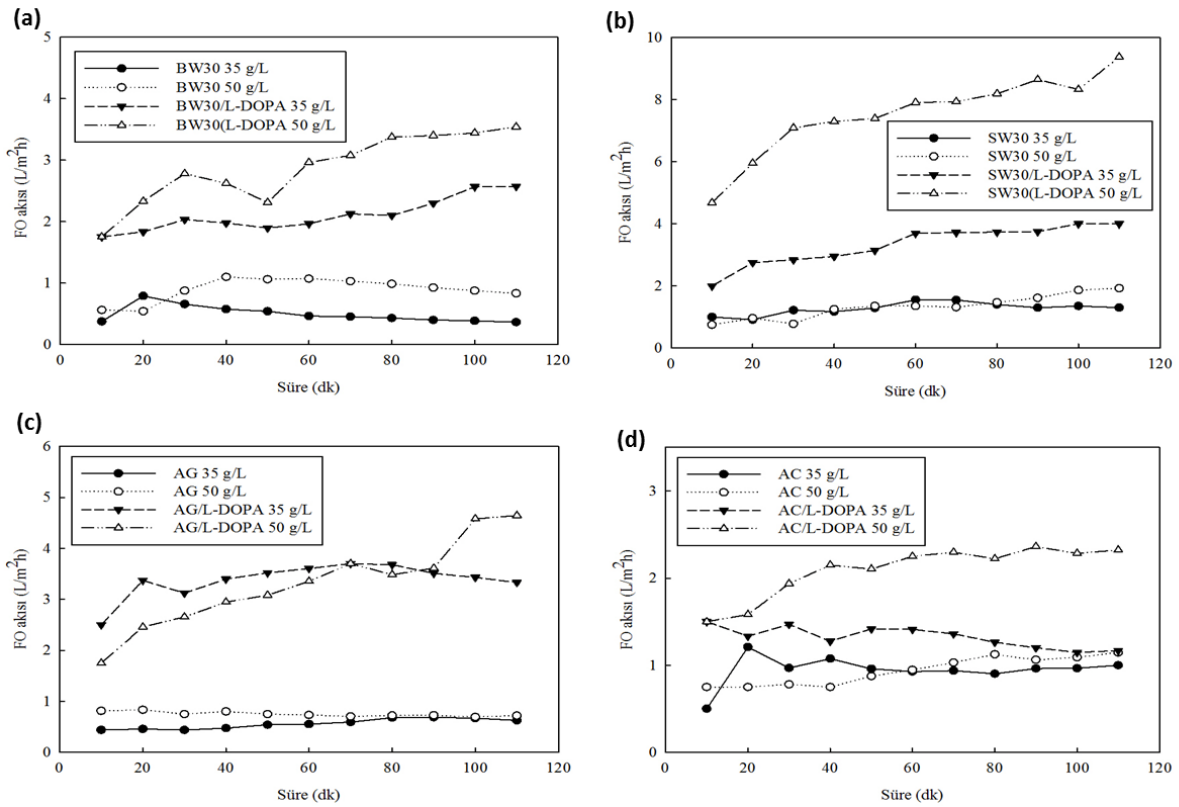
RO filtrasyon deneyleri sonucunda saf ve L-DOPA modifiye membranların A ve B faktörleri hesaplanmış ve Tablo 22’de verilmiştir. Modifikasyon işlemi sonrasında membranların A ve B parametrelerinin ve tuz giderim verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. RO filtrasyon performansı açısından değerlendirildiğinde test edilen TFC RO membranlar arasında en iyi performansı en yüksek A (3,8 L/m²hbar) ve B parametresi (0,8 L/m²hbar), ve yüksek su akı değerleri (61.5 L/m²hbar) ile BW30-LE membranının gösterdiği tespit edilmiştir. Deneylerde kullanılan RO membranların literatürde özellikleri verilen benzer membranlarla kıyaslandığında L-DOPA modifikasyonu sonrası filtrasyon özelliklerindeki iyileşmenin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (Achilli vd., 2009).

Tablo 22. Saf ve L-DOPA modifiye membranların özellikleri

Membrane	Jw (L/m ² h)	A (L/m ² hbar)	R (%)	B (L/m ² h)
BW30-LE	33,3	2,3	81	0,8
BW30-LE/L-DOPA	61,5	3,8	72	0,8
SW30-HR	19,5	1,3	77	0,2
SW30-HR/L-DOPA	30,8	2,3	76	0,4
AG	20	1,6	78	0,2
AG/L-DOPA	45	2,8	75	0,5
AC	21,4	1,4	80	0,2
AC/L-DOPA	50	3,5	71	0,7

4.2.3.2. FO Deneyleri

PRO sisteminde gerçekleştirilecek enerji potansiyeli belirleme deneyleri öncesinde BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC saf membranların FO deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler laboratuvar ölçekli FO modülünde 50 g/L ve 35 g/L NaCl çekme çözeltisine karşı deiyonize su besleme çözeltisi kullanılarak 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Saf ve L-DOPA modifiye BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların 35 g/L ve 50 g/L NaCl çekme çözelti için saf su akıları Şekil 66'de verilmiştir. Tüm membranlar için her iki çekme çözelti için de L-DOPA modifikasyonu sonrası akı değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Sistemde kullanılan çekme çözeltisi konsantrasyonunun artmasıyla saf BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların akı değerleri de artmıştır. Test edilen membranla için de SW30-HR membran 50 g/L NaCl çekme çözelti için FO sisteminde yaklaşık 9,4 L/m²sa ile en yüksek akı değerlerini göstermiştir.



Şekil 66. Saf ve L-DOPA modifiye BW30-LE, SW30-HR, AG ve AC membranların 35 g/L ve 50 g/L NaCl çekme çözelti için saf su akıları (T= 25±5°C)

Çekme çözeltisinin konsantrasyonu saf ve modifiye membranların her ikisi içinde akı değerlerini artırmıştır

4.3. Membranların Yüzeyinin L-DOPA+ Nanomalzeme ile Modifikasyonu

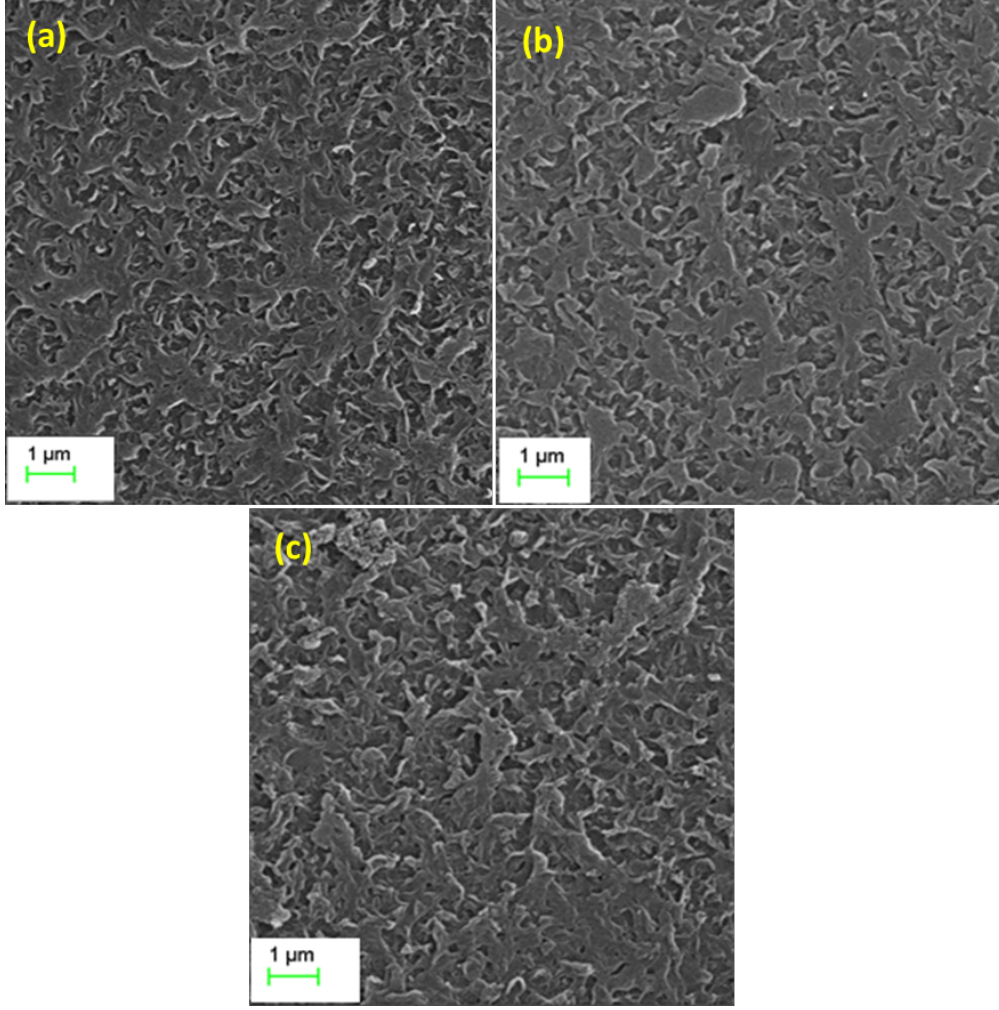
Ticari dört farklı RO membranın L-DOPA ile modifikasyonu deneyleri sonucunda yüksek akı hidrofilitiklik, yüksek FO performansı gibi özellikler gösteren SW30-HR ve BW30-LE membranlar seçilerek bu membranlarda L-DOPA + TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ nanomalzemelerinin farklı konsantrasyonlarda (%0,1 %0,5, %1 w/w) çapraz akış sistemde modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonucu membranlarda oluşan kimyasal ve fiziksel değişimler SEM, FTIR, AFM, temas açısı, saf su akısı, tuz giderim verimi, su ve tuz geçirgenliği ve FO analizleri ile incelenmiş olup, buna ilişkin karakterizasyon sonuçları her bir nanomalzeme için ayrı başlık altında aşağıda verilmiştir.

4.3.1. L-DOPA+SiO₂ Yüzey Modifikasyonu

4.3.1.1. L-DOPA+SiO₂ Yüzey Modifikasyonunun Membran Morfolojisine Etkisi

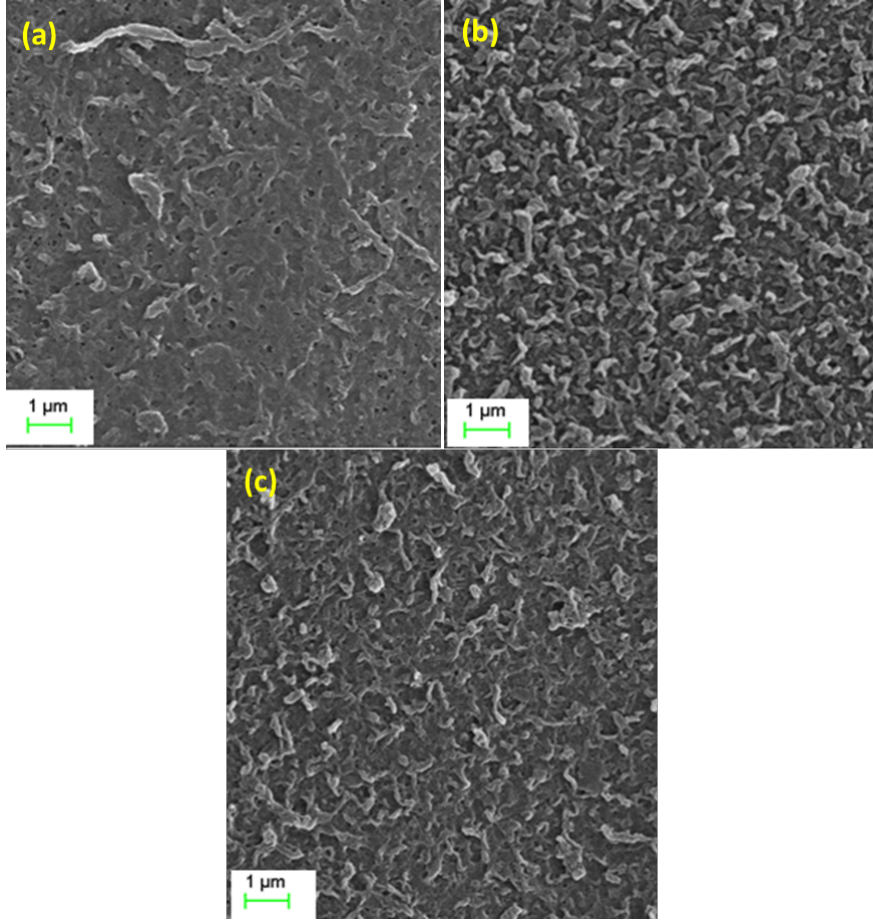
SEM

BW30-LE ve SW30-HR membranların L-DOPA+SiO₂ 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 67 ve 68'de verilmiştir. L-DOPA modifiye BW30-LE membranlarının yüzeyi daha pürüzsüz formdayken, SiO₂ modifikasyonlu membranların daha çıkıntılı yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 67). L-DOPA + SiO₂ nanomalzeme modifikasyonun membran yüzeyinde yeni oluşumlar meydana getirirken nanomalzeme konsantrasyonundaki artışın yüzey SEM görüntüleri üstünde ciddi bir etkisi gözlenmemiştir.



Şekil 67. BW30-LE membranının L-DOPA + SiO₂ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 SiO₂, b) %0,5 SiO₂, c) %1 SiO₂

L-DOPA+SiO₂ modifikasyonlu SW30-HR membranların SEM görüntüleri Şekil 69'da verilmiştir. L-DOPA modifiye SW30-HR membranlarının yüzeyi pürüzlü yapıdayken %0,1 SiO₂ konsantrasyonunda yüzey daha pürüzsüz bir yapı kazanmıştır. Ancak, SiO₂ nanomalzeme konsantrasyonu %0,5 ve %1'e çıktığında L-DOPA ile modifiye edilmiş SW30-HR membranların SEM görüntülerine benzer yüzey görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 68b ve Şekil 68c). L-DOPA ile birlikte SiO₂ modifikasyonu SW30-HR membran yüzeyinde değişime neden olurken, BW30-LE membranda bu modifikasyonun ciddi bir etkisi gözlenmemiştir.

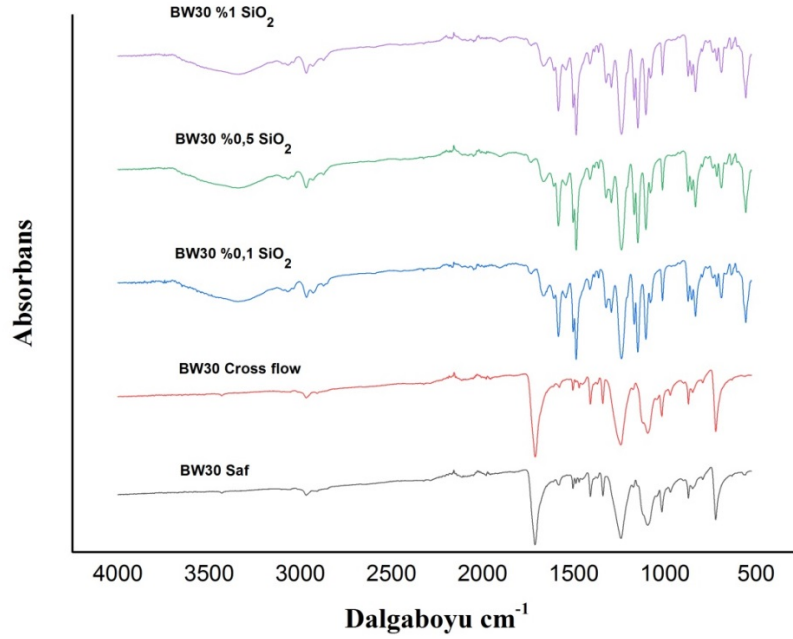


Şekil 68. SW30-HR membranının L-DOPA + SiO₂ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 SiO₂, b) %0,5 SiO₂, c) %1 SiO₂

FTIR

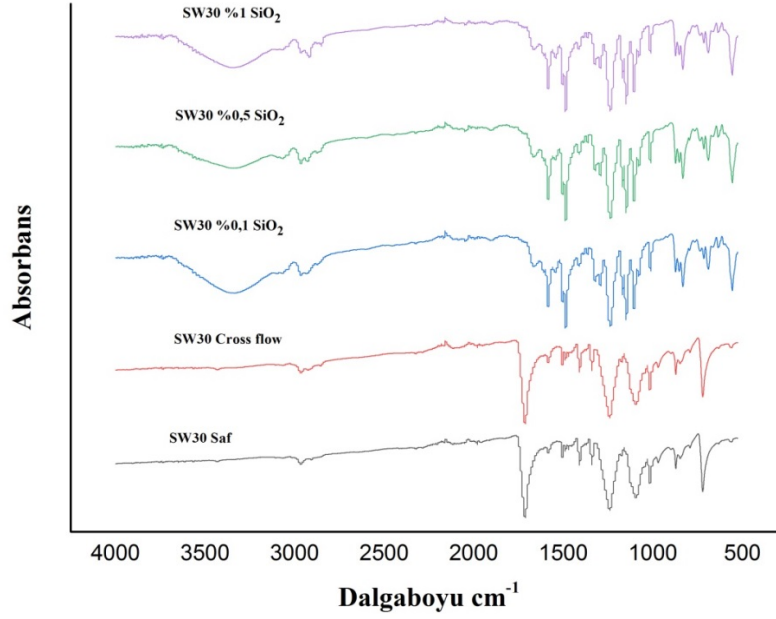
BW30-LE ve SW30-HR membranlarının saf, L-DOPA ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme çapraz akış sistemde modifikasyonuna bağlı olarak yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Her iki membran da SW30-HR ve BW30-LE düşük dalga boylarında ($650\text{--}2.000\text{ cm}^{-1}$) benzer pik değerlerini göstermiştir. Yüksek geçirgenlik derinliği nedeni ile poliamid ve polisülfon tabakalar bu pik değerleri arasında belirlenebilmektedir (Tang vd., 2007). SW30-HR ve BW30-LE membranların L-DOPA modifikasyonu sonrasında oluşan poliamid tabakasında 1.663 , 1.609 , ve 1.541 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-LE membranlarının L-DOPA modifikasyonu ile beraber farklı konsantrasyonlarda SiO₂ ile modifikasyonu sonrasında yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 69'da verilmiştir. Karakteristik –Si–O–Si– gerilme bandı $\sim 1.100\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundadır (Jin vd, 2012) ve Şekil

69'da benzer oluşumlar gözlenmiştir. SiO₂ ile modifikasyon sonrası 500-1.600 cm⁻¹ dalga boyunda elde edilen yeni pikler SiO₂ nanomalzemesinin BW30-LE membran yüzeyine tutunduğunu açıkça göstermekte olup ve literatürde verilen pik verileri ile uyumludur (Musić vd., 2011).



Şekil 69. BW30-LE membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + SiO₂ nanomalzeme ile yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri

SW30-HR membranlarının L-DOPA ile beraber farklı konsantrasyonlarda SiO₂ ile modifikasyonu sonrasında yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 70'de verilmiştir. Karakteristik –Si–O–Si– gerilme bandı ~1.100 cm⁻¹ dalga boyundadır (Jin vd., 2012) ve BW30-LE membranları ile benzer oluşumlar gözlenmiştir.



Şekil 70. SW30-HR membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA +SiO₂ nanomalzeme ile yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri

AFM

AFM analizi literatürde de vurgulandığı üzere membranların yüzey fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi konusunda yol gösterici bir analizdir (Boussu et al. 2005). Bu özelliklerden ilki, modifikasyon sonrasında membran yüzeyinde oluşan tabakanın homojenitesini belirlemede mikron düzeylerde 3 boyutlu görüntü imkânı sunmaktadır ve modifikasyonun başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Kang vd., 2007; Kang vd., 2011). Aşağıda verilen AFM görüntüleri modifikasyon sonrasında membran yüzeylerinin üniform şekilde kaplandığını açıkça ortaya koymaktadır. İkinci olarak da, tüm membran proseslerde olduğu gibi PRO deneylerinin ön çalışması olan RO ve FO deneylerinde de yüksek tıkanma direncine sahip membranlar istenmektedir. Membranların tıkanma direnci yüzey pürüzlülük parametreleri (Ra, Rq ve Rmax) ile doğrudan alakalıdır ve AFM analizi ile bu değerler belirlenmektedir (Akin ve Temelli 2011; Louie vd., 2006; Vrijenhoek vd., 2001). Modifikasyon sonrasında membran yüzeylerinin pürüzlülük parametreleri membranın 3 farklı noktasında alınıp, ortalama değeri rapor edilmiştir. Proje kapsamında gerçekleştirilen L-DOPA ile modifikasyon sonrası membran yüzey pürüzlülük değerleri azalırken, nanomalzemelerin L-DOPA ile birlikte uygulanması ve nanotaneçiklerin yüzeye tutunması ve mevcut parçacık boyutlarından dolayı yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır (Emadzadeh vd., 2014).

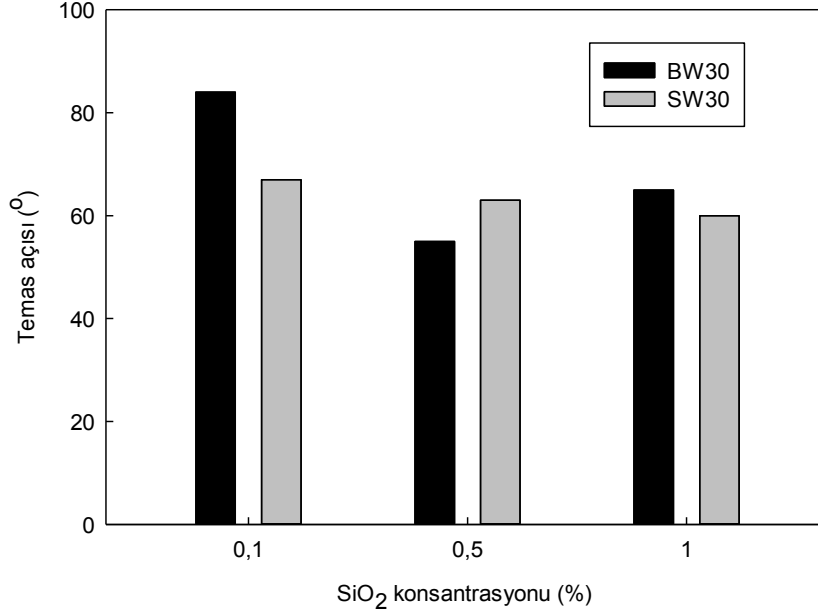
BW30-LE ve SW30-HR membranların AFM analizlerinde membran yüzeyinde L-DOPA +SiO₂ nanomalzemesi ile modifikasyon sonrası meydana gelen pürüzlülük değişikliği ve yüzey topografileri incelenmiştir. L-DOPA+SiO₂ nanomalzeme modifikasyonu tamam BW30-LE ve SW30-HR membranların yüzey pürüzlülüğü parametrelerinden Ra, Rq ve Rmax değerleri Tablo 23'de verilmiştir.

Tablo 23. BW30-LE ve SW30-HR membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + SiO₂ nanomalzeme ile modifikasyonuna ait yüzey pürüzlülük değerleri

Saf membran ve L-DOPA modifiye			
Membran	Ra (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)
BW30-LE	23	30	191
BW30-LE-DOPA	16	20	145
SW30-HR	22	28	186
SW30-HRL-DOPA	25	31	202
BW30-LE/SiO₂+ L-DOPA			
%0,1 SiO ₂	37	44	278
%0,5 SiO ₂	35	46	330
%1 SiO ₂	39	48	317
SW30-HR/SiO₂+L-DOPA			
% 0,1 SiO ₂	22	29	227
% 0,5 SiO ₂	53	66	475
% 1 SiO ₂	36	44	295

Temas Açısı

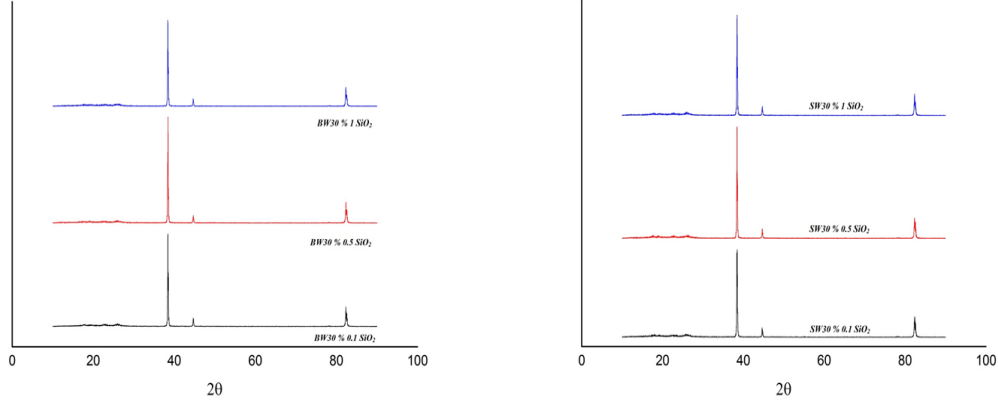
BW30-LE ve SW30-HR membranlarının L-DOPA + SiO₂ nanomalzemeli çapraz akış sistemde modifikasyon sonrası elde edilen temas açısı değerleri Şekil 71'de verilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere farklı nanomalzemeler BW30-LE ve SW30-HR membranlar üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Nanomalzeme türünün ve konsantrasyonunun membran hidrofiliğini değiştirdiği tespit edilmiştir. L-DOPA+SiO₂ modifikasyonlu membranlarda nanomalzeme konsantrasyonu arttıkça temas açısı değerlerinde azalma gözlenerek membran hidrofiliği artmıştır. L-DOPA ile birlikte BW30-LE ve SW30-HR membranların L-DOPA ile birlikte nanomalzemelerin kullanılması ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu sonuçlarına göre temas açısı değerleri karşılaştırıldığında, SiO₂ nanomalzemelerinin modifikasyon işlemi membran hidrofiliği açısından SW30-HR membranlarda daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.



Şekil 71. BW30-LE membranının L-DOPA + SiO₂ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen temas açısı değerleri

XRD

XRD analizi ile polimerik membranların kristal yapıları belirlenmektedir (Lin vd., 2006). Membranlarda düşük kristalizasyon dereceleri, yani amorf polimer yapıları direk membran performansıyla ilişkilidir. Kristal yapı ne kadar fazlaysa geçirgenliği o kadar azdır ki, amorf yapılar arasındaki boşluklardan dolayı yük taşınımı sırasında difüzyon kolayca gerçekleştirilmektedir (Bao vd., 2013). Ticari olarak temin edilen ve proje deneylerinde kullanılan RO membranların kristal yapılarının belirlenmesinin yanı sıra L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda nanomalzeme modifikasyonu ile nanomalzemelerin kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılmıştır (Kim vd., 2003; Saleh ve Gupta 2012). Nanomalzemelerin kristal yapılarına ek olarak, membran yüzeyinde meydana gelen çapraz bağlanmalar sonucunda daha sıkı yapıda yarı kristal bölgeler oluşmaktadır (de Lannoy vd., 2012). L-DOPA+SiO₂ nanomalzemesi ile modifiye edilmiş SW30-HR ve BW30-LE membranların XRD sonuçları Şekil 72’de verilmiştir. Şekil 72’de görüldüğü gibi L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SiO₂ modifikasyonu membranların kristal yapılarında bir değişim görülmemiştir.



Şekil 72. BW30-LE ve SW30-HR membranlarının L-DOPA +SiO₂ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen XRD verileri

4.3.1.2. L-DOPA+SiO₂ Yüzey Modifikasyonunun Membran Temel Ayırma Özelliklerine Etkisi

RO Deneyleri

Membranların performansının belirlenmesinde en önemli parametre su akısı değerleridir ve membranın yapısal özellikleri ve hidrofiliği ile doğrudan ilişkilidir. PRO prosesinde enerji potansiyelinin değerlendirilmesinde kullanılacak membranların çapraz akış membran ünitesinde RO filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. RO deneylerinde; L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, % 0,5 ve %1) SiO₂ nanomalzemesi ile çapraz akış sistemde modifikasyonuna bağlı olarak BW30-LE ve SW30-HR 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-LE ve SW30-HR membranların çapraz akışlı filtrasyon modülünde deiyonize su besleme çözeltisinde basınç artışına bağlı olarak durağan koşullarda alınan su akıları Tablo 24'de verilmiştir.

Tablo 24. L-DOPA + SiO₂ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı basınçlarda RO filtrasyon deneyleri

	TMP (bar)	Akı (L/m ² h)	
		BW30-LE	SW30-HR
L-DOPA +% 0,1 SiO ₂	10	21,1	43,7
	15	43,3	73,9
	20	66,8	69,5

L-DOPA +% 0,5 SiO₂	10	16,3	24,2
	15	37,8	34,6
	20	62,4	53,8
L-DOPA +% 1 SiO₂	10	23,2	6,3
	15	43,5	12,0
	20	65,2	20,1

RO filtrasyon deneylerin ikinci aşamasında saf ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme modifikasyonu yapılan membranların tuz giderim verimleri belirlenmiştir. 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) SiO₂ nanomalzemeleri ile çapraz akışlı sistemde modifikasyonuna bağlı olarak BW30-LE ve SW30-HR membranların tuz giderim verimleri (%) Tablo 20' de verilmiştir. Membranların fiziksel yapısı veya morfolojisi membran boyunca taşınan kimyasal bileşenin taşınım modunu belirler ve bu yüzden taşınım hızını etkilemektedir. Membranın yapısal parametrelerinden olan A (su geçirgenliği katsayısı) ve B (çözünmüş madde geçirgenlik katsayısı) katsayılarının yüksek olması membran performansının yüksek olduğunu göstermektedir.

Tüm bu veriler sonucunda saf, L-DOPA modifiye ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme modifikasyonu tamamlanmış membranların A ve B faktörleri ve tuz giderim verimleri (%) hesaplanmış ve Tablo 25'de verilmiştir. Bu iki membranın SiO₂ modifikasyonu sonucunda en yüksek A ve B değeri %0,1 SiO₂ konsantrasyonda nanomalzeme ile modifiye edilmiş SW30-HRmembranı için sırasıyla 4,7 ve 1,37 L/m²hbar şeklinde bulunmuştur.

Tablo 25. L-DOPA + SiO₂ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE membranın özellikleri

Modifikasyon	Jw (L/m²h)	A (L/m²hbar)	R (%)	B (L/m²h)
BW30-LE				
L-DOPA + % 0,1 SiO₂	43,3	2,79	79	1,38
L-DOPA + % 0,5 SiO₂	37,8	2,43	47	1,36
L-DOPA + % 1 SiO₂	43,5	2,80	60	1,37
SW30-HR				
L-DOPA + % 0,1 SiO₂	74,0	4,70	55	1,37
L-DOPA + % 0,5 SiO₂	34,6	2,23	-	0,7
L-DOPA + % 1 SiO₂	11,9	0,76	65	0,37

FO Deneyleri

PRO sisteminde gerçekleştirilecek enerji potansiyeli belirleme öncesinde FO deneyleri, BW30-LE ve SW30-HR membranların L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, %0,5 ve %1) SiO₂ nanomalzemeleri ile modifikasyonuna bağlı gerçekleştirilmiştir. Çekme çözeltisindeki kütleli artışa bağlı olarak su akı değerleri 35 ve 50 g/L NaCl için takip edilmiştir. Tablo 26'da BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı konsantrasyonlarda L-DOPA+SiO₂ nanomalzeme modifikasyonu sonucunda 35 ve 50 g/L NaCl çekme çözeltisi kullanıldığında kütleli artışa bağlı olarak su akı değerleri verilmiştir. FO modülünde deiyonize su besleme çözeltisine karşı daha yüksek tuz konsantrasyonu içeren çekme çözeltisiyle işletilmesi sonucunda modülde oluşan akı değerlerinde artış tespit edilmiştir.

Tablo 26. BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı konsantrasyonlarda L-DOPA+SiO₂ modifikasyonu sonucunda 35 ve 50 g/L NaCl çekme çözeltisi kullanıldığında su akı değerleri

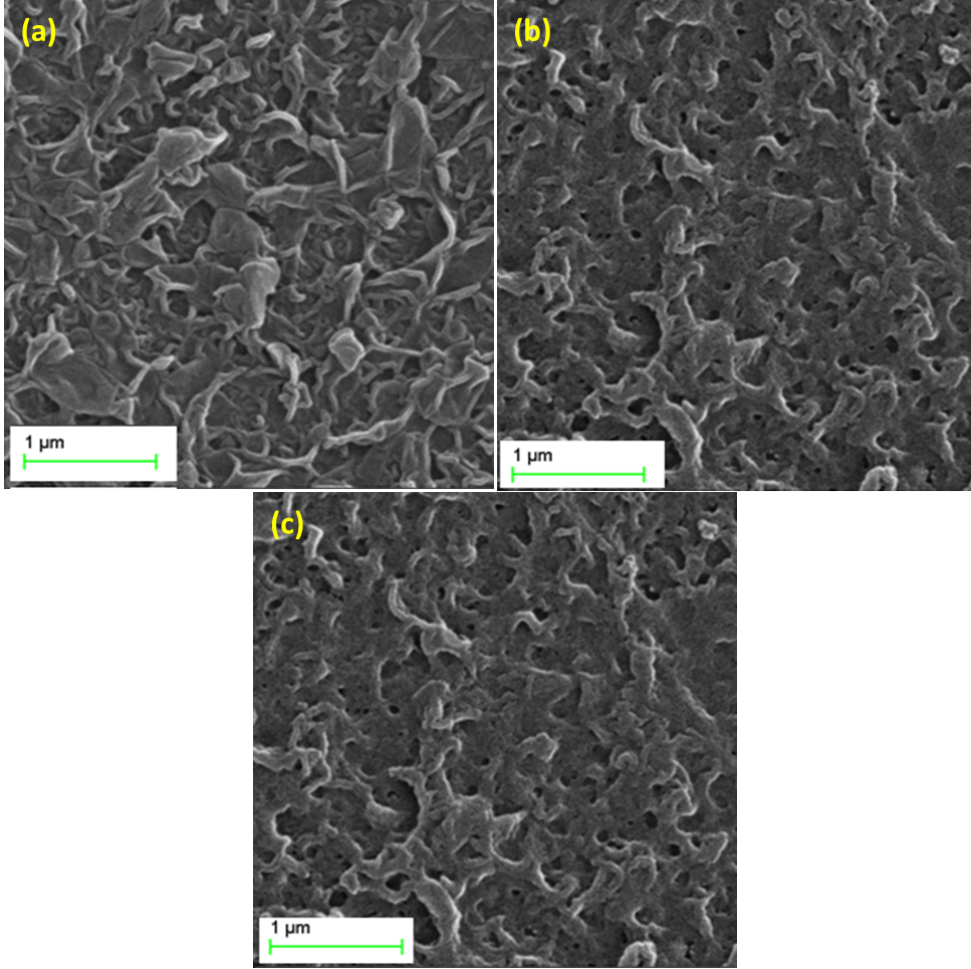
	L-DOPA+ % 0,1 SiO ₂		L-DOPA+ % 0,5 SiO ₂		L-DOPA+ % 1 SiO ₂	
	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L
NaCl						
BW30-LE	4,9	5,2	5,9	6,8	2,1	2,2
SW30-HR	5	5,5	6,8	10,3	3,2	4

4.3.2. L-DOPA+ TiO₂ Yüzey Modifikasyonu

4.3.2.1. L-DOPA+ TiO₂ Yüzey Modifikasyonunun Membran Morfolojisine Etkisi

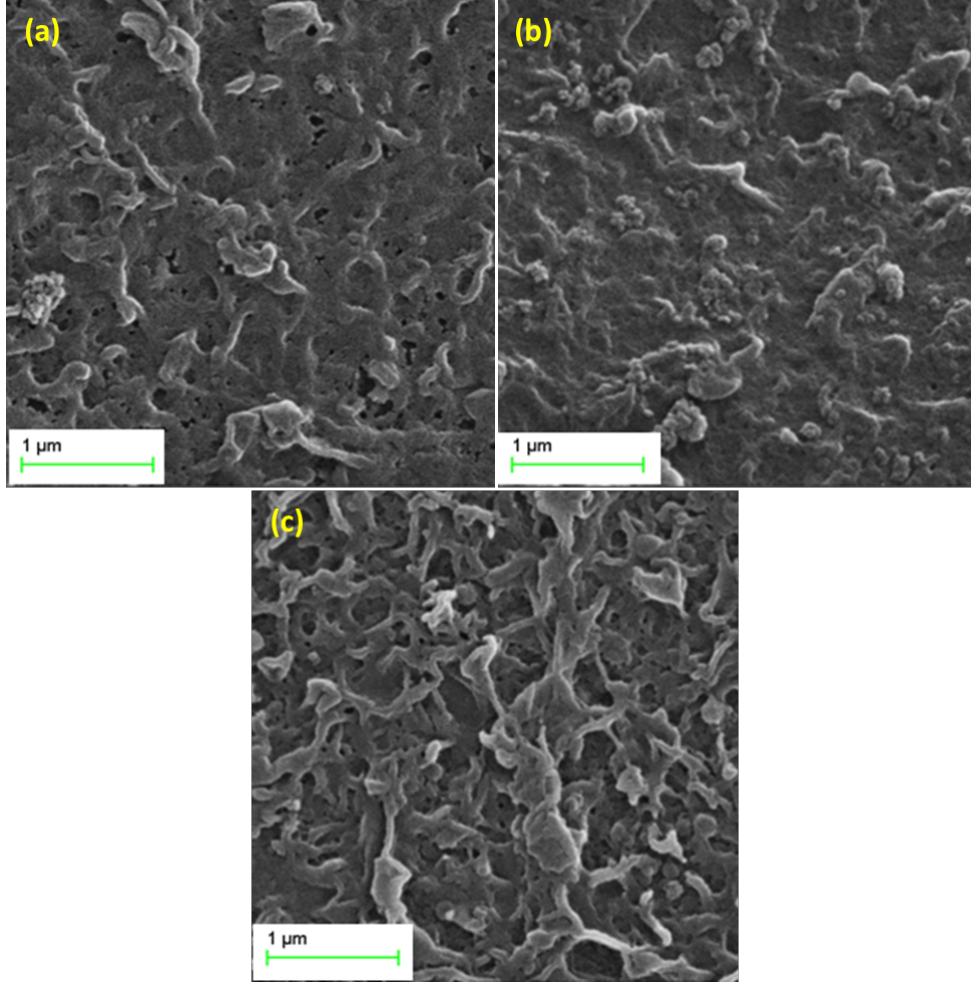
SEM

BW30-LE ve SW30-HR membranların L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1 %0,5, %1 w/w) TiO₂ nanomalzemeyle modifikasyonu sonrasında aktif tabakada meydana gelen değişimin belirlenmesinde kullanılan SEM analizleri sırasıyla Şekil 73 ve 74'de verilmiştir. L-DOPA+TiO₂ modifikasyonlu BW30-LE membranlarının yüzeyi L-DOPA modifiye BW30-LE membran ile karşılaştırıldığında daha pürüzlü yapıya sahiptir ve bu sonuçlar Tablo 27'de verilen membranların pürüzlülük değerleri ile de örtüşmektedir. TiO₂ nanomalzeme konsantrasyonu artıkça membran yüzeyindeki çıkıntılı yapıda artma gözlenmektedir.



Şekil 73. BW30-LE membranının L-DOPA + TiO₂ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 TiO₂, b) %0,5 TiO₂, c) %1 TiO₂

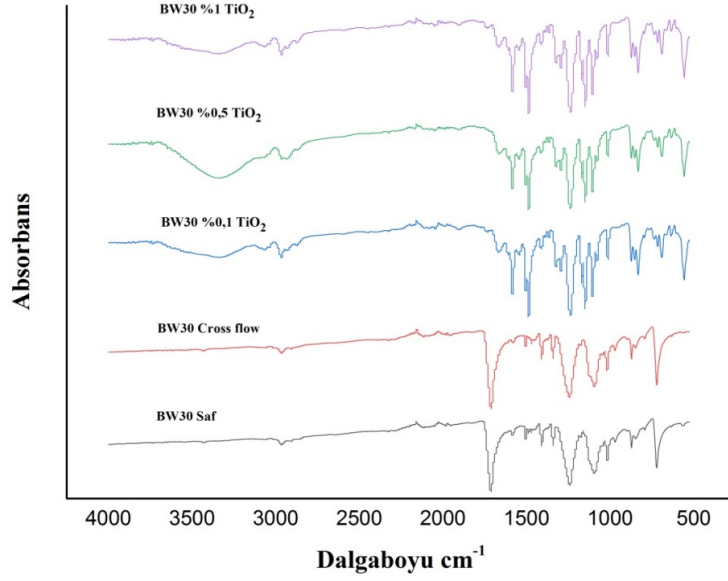
L-DOPA + TiO₂ modifikasyonlu SW30-HR membranların SEM görüntüleri Şekil 75'de verilmiştir. TiO₂ konsantrasyonu %0,5'e ulaştığında membran yüzeyinde nanomalzeme agregasyonu açıkça görülmektedir (Şekil 75b). BW30-LE membranda TiO₂ modifikasyonu yüksek konsantrasyonlarda herhangi bir agregasyon göstermeden etkin şekilde çalışırken, SW30-HRmembranda düşük konsantrasyonlarda bile agregasyon oluşumu gözlemlenmiştir.



Şekil 74. SW30-HR membranının L-DOPA + TiO₂ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 TiO₂, b) %0,5 TiO₂, c) %1 TiO₂

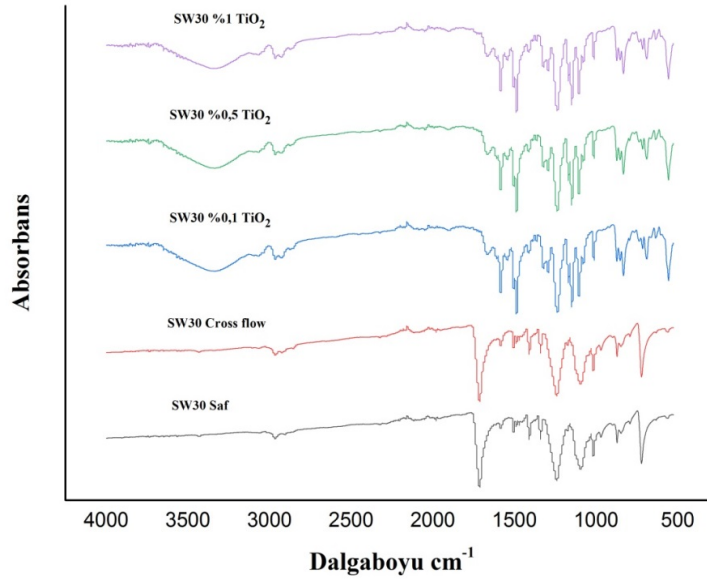
FTIR

BW30-LE membranlarının L-DOPA ile beraber farklı konsantrasyonlarda TiO₂ ile modifikasyonu sonrasında yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 75'da verilmiştir. TiO₂ nanomalzemesinin eklenmesiyle OH⁻ esnemesi 3.200–3.400 cm⁻¹ dalga boyunda asimetric salınım yapmakta ve bu dalga boyu arasında yeni pik oluşumları gözlenmiştir. Yüksek yoğunlukta oluşan bu band aralığı TiO₂ nanoparçacığının membran yüzeyine etkin şekilde tutunduğunu göstermektedir (Rahimpour vd., 2011). Şekil 76'da BW30-LE membranının L-DOPA ve L-DOPA+%1 TiO₂ nanomalzemesi ile yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri verilmiştir. TiO₂ ile modifikasyon sonrası ~ 3.300 cm⁻¹ (Erdem vd., 2001) ve ~ 850, 1.110 ve 1.450 cm⁻¹ (Bensaha ve Bensouy 2012) dalga boyunda elde edilen yeni pikler TiO₂ nanomalzemesinin membran yüzeyine tutunduğunu açıkça göstermektedir ve literatürde verilen pik verileri ile uyumludur.



Şekil 75. BW30-LE membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA +TiO₂ nanomalzeme ile modifikasyonuna ait FTIR verileri

SW30-HR membranlarının L-DOPA ile beraber farklı konsantrasyonlarda TiO₂ ile modifikasyonu sonrasında yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 76'de verilmiştir. TiO₂ nanomalzemesinin eklenmesiyle OH eklenmesi 3.200–3.400 cm⁻¹ dalga boyunda asimetric salınım yapmakta ve bu dalga boyu arasında yeni pik oluşumları gözlenmiştir. Yüksek yoğunlukta oluşan bu band aralığı TiO₂ nanoparçacığının membran yüzeyine etkin şekilde tutunduğunu göstermektedir (Rahimpour vd., 2011).



Şekil 76. SW30-HR membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + TiO₂ nanomalzeme ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait FTIR verileri

AFM

BW30-LE ve SW30-HR membranların AFM analizlerinde membran yüzeyinde L-DOPA +TiO₂ nanomalzemesi ile modifikasyon sonrası meydana gelen pürüzlülük değişikliği ve yüzey topoğrafileri incelenmiştir. L-DOPA + TiO₂ nanomalzeme modifikasyonu tamamlanan BW30-LE ve SW30-HR membranların yüzey pürüzlülüğü parametrelerinden Ra, Rq ve Rmax değerleri Tablo 27’de verilmiştir. L-DOPA modifikasyonu sonucu azalan pürüzlülük değerleri TiO₂ nanomalzeme modifikasyon basamağının eklenmesi ile her iki membranda da artış göstermiştir.

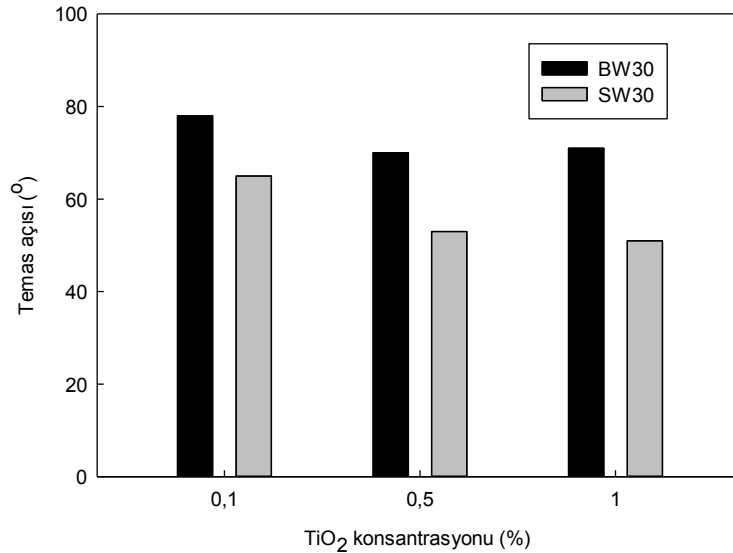
Tablo 27. BW30-LE ve SW30-HR membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + TiO₂ nanomalzeme ile çapraz akış sistemde modifikasyonuna ait yüzey pürüzlülük değerleri

Saf membran ve L-DOPA modifiye			
Membran	Ra (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)
BW30-LE	23	30	191
BW30-LEL-DOPA	16	20	145
SW30-HR	22	28	186
SW30-HRL-DOPA	25	31	202
BW30-LE/ TiO₂+ L-DOPA modifiye membran			

%0,1 TiO ₂	42	52	390
% 0,5 TiO ₂	27	34	251
% 1 TiO ₂	37	46	330
SW30-HR/TiO₂+L-DOPA modifiye membran			
% 0,1 TiO ₂	33	39	231
% 0,5 TiO ₂	36	44	303
% 1 TiO ₂	36	43	267

Temas Açısı

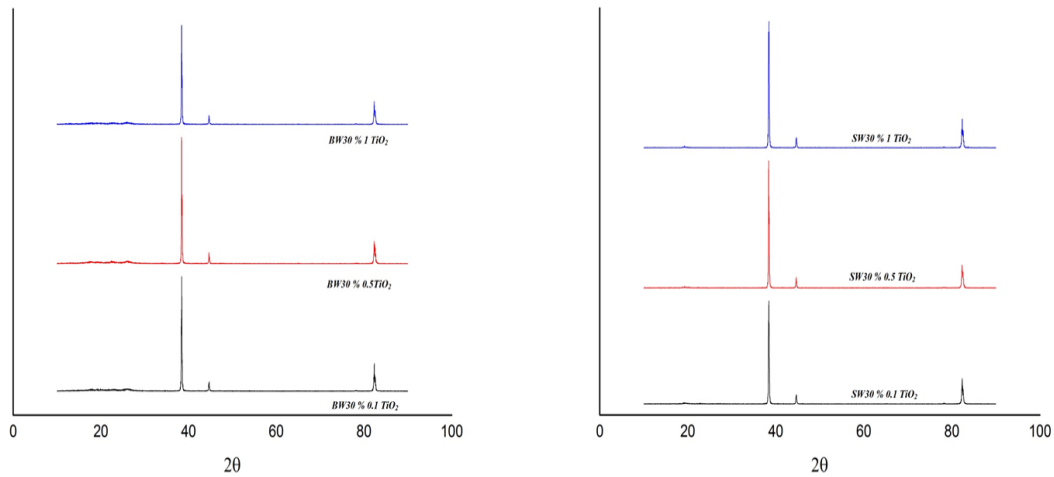
BW30-LE ve SW30-HR membranlarının L-DOPA + TiO₂ nanomalzemesi ile modifikasyonu sonrası elde edilen temas açısı değerleri Şekil 77’de verilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere farklı nanomalzemeler BW30-LE ve SW30-HR membranlar üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Nanomalzeme türünün ve konsantrasyonunun membran hidrofilitliğini değiştirdiği tespit edilmiştir. L-DOPA + TiO₂ modifikasyonlu membranlarda nanomalzeme konsantrasyonu arttıkça temas açısı değerlerinde azalma gözlenerek membran hidrofilitliği artmıştır. BW30-LE ve SW30-HR membranların L-DOPA ile birlikte nanomalzemelerin kullanılması ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu sonuçlarına göre temas açısı değerleri karşılaştırıldığında TiO₂ nanomalzemesinin modifikasyon işleminde membran hidrofilitliği açısından SW30-HR membranlarda daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.



Şekil 77. BW30-LE membranının L-DOPA + TiO₂ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen temas açısı değerleri

XRD

XRD analizi ile polimerik membranların kristal yapıları belirlenmektedir (Lin vd., 2006). Ticari olarak temin edilen ve proje deneylerinde kullanılan RO membranların kristal yapılarının belirlenmesinin yanı sıra L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda nanomalzeme modifikasyonu ile nanomalzemelerin kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılmıştır (Kim vd., 2003; Saleh ve Gupta, 2012). Nanomalzemelerin kristal yapılarına ek olarak membran yüzeyinde meydana gelen çapraz bağlanmalar sonucunda daha sıkı yapıda yarı kristal bölgeler oluşmaktadır (de Lannoy vd., 2012). Bu sayede L-DOPA ile nanomalzeme modifiye membranlarda nanomalzemelerin kristal yapılarıyla bağlantı olarak membran performansı üzerine etkisinin incelenmesi hedeflenmektedir. L-DOPA + TiO₂ nanomalzemesi ile modifiye edilmiş SW30-HR ve BW30-LE membranların XRD sonuçları Şekil 78'de verilmiştir ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda TiO₂ modifikasyonu membranların kristal yapısını değiştirmedeği tespit edilmiştir.



Şekil 78. BW30-LE ve SW30-HR membranının L-DOPA + TiO₂ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen XRD verileri

4.3.2.2. L-DOPA+ TiO₂ Yüzey Modifikasyonunun Membran Temel Ayırma Özelliklerine Etkisi

RO Deneyleri

RO filtrasyon deneylerinde; L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, % 0,5 ve %1) TiO₂ nanomalzemesi ile çapraz akış sistemde modifikasyonuna bağlı olarak BW30-LE ve SW30-HRmembranlara 10 bar transmembran basıncından (TMP) başlayarak her 3 saatte

bir 5 bar artırılarak 20 bara kadar artırılarak işletilmiş ve su akıları değerlendirilmiştir. L-DOPA + TiO₂ modifikasyonlu BW30-LE ve SW30-HR membranların RO modülünde deiyonize su besleme çözeltisinde sistemde uygulanan basınç artışına bağlı olarak su akıları sırasıyla Tablo 28’de verilmiştir. Nanomalzeme ile modifikasyonu gerçekleştirilen tüm membranlar için sistemde TMP arttırıldıkça membranların saf su akısında artış tespit edilmiştir.

Tablo 28. L-DOPA + TiO₂ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı basınçlarda RO performansları

	TMP (bar)	Akı (L/m ² h)	
		BW30-LE	SW30-HR
L-DOPA +% 0,1 TiO₂	10	28,3	32,2
	15	61,7	45,5
	20	79,6	67,1
L-DOPA +% 0,5 TiO₂	10	18,2	16,3
	15	37,7	29,4
	20	57,8	46,8
L-DOPA +% 1 TiO₂	10	20,2	14,3
	15	36,2	26,2
	20	65,8	42,4

Tablo 29’da BW30-LE membranın farklı konsantrasyonlarda L-DOPA+ TiO₂ modifikasyonu sonucunda tuz giderim verimleri (%), A ve B parametreleri verilmiştir. BW30-LE membranın TiO₂ modifikasyonu sonucunda en yüksek A ve B değeri %0,1 TiO₂ konsantrasyonunda gözlenmiştir.

Tablo 29. L-DOPA + TiO₂ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların özellikleri

Modifikasyon	Jw (L/m ² h)	A (L/m ² hbar)	R (%)	B (L/m ² h)
BW30-LE				
L-DOPA + % 0,1 TiO ₂	61,7	3,9	47	1,36
L-DOPA + % 0,5 TiO ₂	37,7	2,43	59	1,37
L-DOPA + % 1 TiO ₂	36,2	2,34	64	1,37
SW30-HR				
L-DOPA + % 0,1 TiO ₂	45,5	2,9	49	1,37
L-DOPA + % 0,5 TiO ₂	29,4	1,9	37	1,36
L-DOPA + % 1 TiO ₂	26,2	1,7	48	1,37

FO Deneyleri

L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, % 0,5 ve %1) TiO₂ nanomalzemesi ile modifiye edilen BW30-LE ve SW30-HR membranların laboratuvar ölçekli FO modülünde 35 g/L ve 50 g/L NaCl çekme çözeltisine karşı deiyonize su besleme çözeltisi kullanılarak FO deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 30'da BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı konsantrasyonlarda TiO₂ modifikasyonu sonucunda elde edilen su akı değerleri verilmiştir. Artan tuz konsantrasyonu içeren çekme çözeltisinin akı değerlerinde artışa neden olduğu tespit edilmiştir. FO modülünde deiyonize su besleme çözeltisine karşı daha yüksek konsantrasyonlu çekme çözeltisiyle işletilmesi sonucunda modülde oluşan akı değerleri artmıştır.

Tablo 30. L-DOPA+ TiO₂ modifikasyonu yapılan BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı çekme çözeltilerinde su akı değerleri

	L-DOPA +% 0,1 TiO ₂		L-DOPA +% 0,5 TiO ₂		L-DOPA +% 1 TiO ₂	
	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L
NaCl						
BW30-LE	3	3,3	4,3	4,8	14,2	14,1
SW30-HR	5,6	5,9	3,1	3,8	7,9	7,2

4.3.3. L-DOPA+ Al₂O₃ Yüzey Modifikasyonu

4.3.3.1. L-DOPA+ Al₂O₃ Yüzey Modifikasyonunun Membran Yüzeyindeki Fiziksel Etkisi

Ticari RO membranların yüzeyinin L-DOPA ile birlikte nanomalzemeler ile modifikasyonuna yönelik bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu kapsamda gerçekleştirilen L-DOPA ve L-DOPA+nanomalzeme modifikasyonu sonrasında membranların yüzeylerinde meydana gelen değişim, membran yüzeyinde renk değişimi ile gözle görülebilecek düzeydedir (Şekil 79). Bu durumda, L-DOPA ile birlikte nanomalzeme modifiyeli membranlar aktif yüzeylerinde nanomalzemelerin yüksek yüzey alanlarından dolayı zwitterionik L-DOPA ile etkileşimiyle daha koyu renkli tabaka oluşumu gözlenmiştir. Aşağıdaki şekilde, SW30-HR membranın saf, L-DOPA kaplanmış ve L-DOPA+%1 Al₂O₃ nanomalzeme modifikasyonu sonrası görüntüleri verilmiş olup ve görüntüler literatür ile uyumludur (Nguyen vd., 2013)

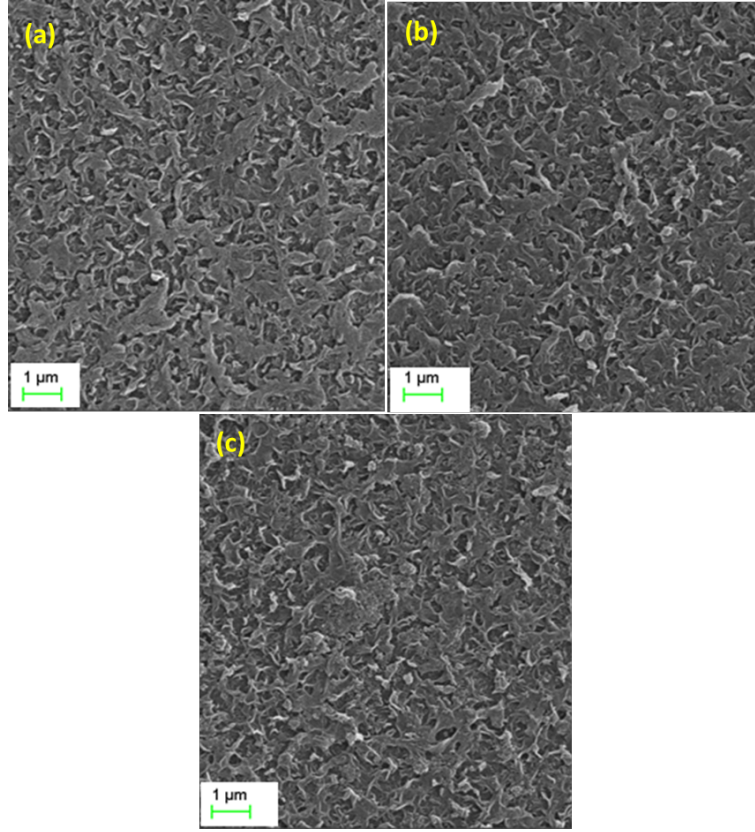


Şekil 79. SW30-HR membranının saf, L-DOPA modifiye, L-DOPA + %1 Al₂O₃ nanomalzemesi ile modifikasyonuna ait SEM görüntüleri

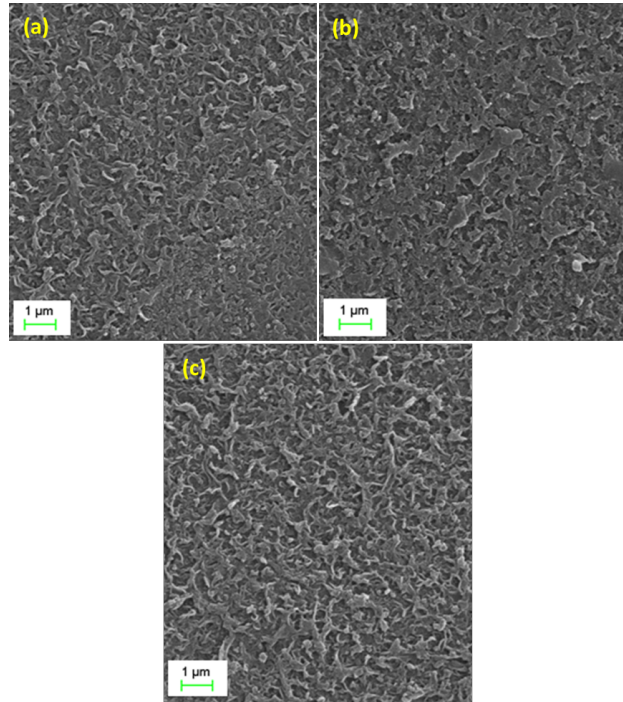
4.3.3.2. L-DOPA+ Al₂O₃ Yüzey Modifikasyonunun Membran Morfolojisine Etkisi

SEM

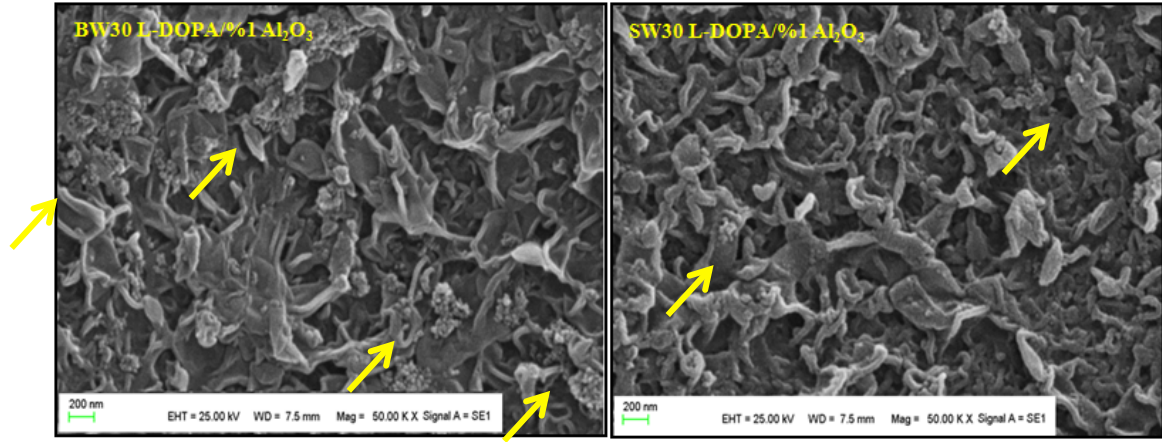
BW30-LE ve SW30-HR membranların L-DOPA ile farklı konsantrasyonlarda (%0,1 %0,5, %1 w/w) Al₂O₃ nanomalze kullanılarak modifikasyonu sonrasında aktif tabakada meydana gelen değişimin belirlenmesinde kullanılan SEM analizleri Şekil 80 ve 81’de özetlenmiştir. L-DOPA + Al₂O₃ modifikasyonlu BW30-LE membranların SEM görüntüleri Şekil 81’da verilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere Al₂O₃ konsantrasyonu %1’e (Şekil 80c) ulaştığında BW30-LE membranının yüzeyinde ve Al₂O₃ konsantrasyonu %0,5’e (Şekil 82b) ulaştığında L-DOPA + Al₂O₃ nanomalzeme modifikasyonlu SW30-HR membranının yüzeyinde nanomalzemenin agregasyonu açıkça görülmektedir.



Şekil 80. BW30-LE membranının L-DOPA + Al₂O₃ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 Al₂O₃, b) %0,5 Al₂O₃, c) %1 Al₂O₃



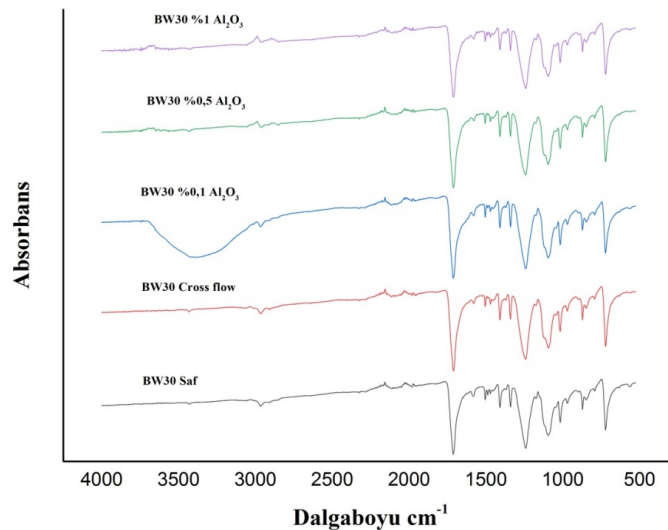
Şekil 81. SW30-HR membranının L-DOPA + Al₂O₃ ile modifikasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüleri: a) %0,1 Al₂O₃, b) %0,5 Al₂O₃, c) %1 Al₂O₃



Şekil 82. SW30-HR ve BW30-LE membranların L-DOPA + %1 Al₂O₃ nanomalzemesi ile çapraz akış sistemde yüzey modifikasyonuna ait SEM görüntüleri

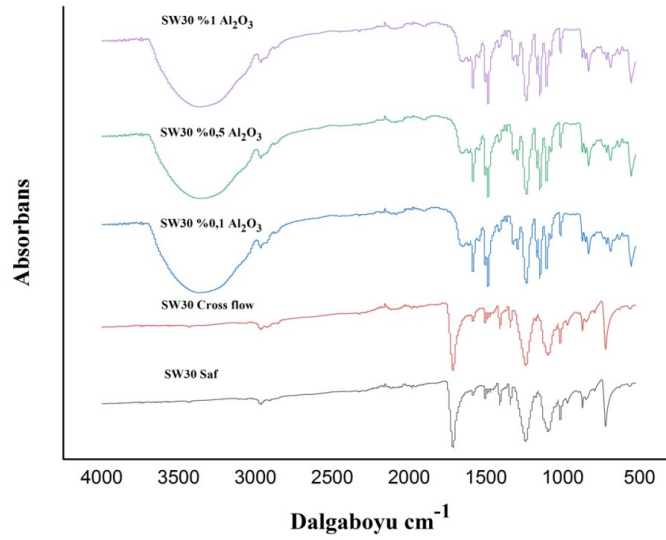
FTIR

BW30-LE membranlarının L-DOPA + Al₂O₃ ile modifikasyonu sonrasında yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 83'de verilmiştir. Al₂O₃'ün yapısındaki Al—O bandı 3.749 cm⁻¹ dalga boyunda salınım yapmaktadır (Babapoor vd., 2016). Şekil 84'de membran matrisine Al₂O₃ nanomalzemesi eklenmesiyle oluşan yeni pikler gözlenmektedir. L-DOPA + Al₂O₃ ile modifikasyon sonrası 3.300-3.500 cm⁻¹ ve 1.000 – 1.600 cm⁻¹ dalga boyunda elde edilen yeni pikler Al₂O₃ nanomalzemesinin membran yüzeyine tutunduğunu açıkça göstermekte ve literatürde verilen pik verileri ile uyumludur (Adamczyk ve Długoń 2012).



Şekil 83. BW30-LE membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + Al₂O₃ nanomalzeme ile modifikasyonuna ait FTIR verileri

SW30-HR membranlarının L-DOPA ile beraber farklı konsantrasyonlarda Al₂O₃ ile modifikasyonu sonrasında yüzeyde yeni oluşan fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılan FTIR grafikleri Şekil 84’de verilmiştir. Al₂O₃’ün yapısındaki Al—O bandı 3.749 cm⁻¹ dalga boyunda salınım yapmaktadır (Babapoor vd., 2016). BW30-LE membranların FTIR grafiği ile karşılaştırıldığında Al₂O₃’ün SW30-HR membran yüzeyine daha etkin şekilde tutunduğu 3.500- 3.900 cm⁻¹ dalga boylarında yoğun absorbands değerleri ile tahmin edilebilmektedir.



Şekil 84. SW30-HR membranının saf, L-DOPA ve L-DOPA + Al₂O₃ nanomalzeme ile modifikasyonuna ait FTIR verileri

AFM

Saf, L-DOPA modifiye ve L-DOPA + Al₂O₃ nanomalzeme modifikasyonu tamamlanan BW30-LE ve SW30-HR membranın pürüzlülük değerleri Tablo 31’de verilmiştir. Ortalama yüzey pürüzlülük değeri (Ra) L-DOPA ile modifikasyonu yapılan membranlar için saf membrana göre azalma göstermektedir. Bu da L-DOPA’nın membran yüzeyinde pürüzlülüğü azaltıcı bir etki yaptığını göstermektedir. Al₂O₃ nanomalzeme modifikasyonu sonrası BW30-LE membranlarında ortalama yüzey pürüzlülük değeri (Ra) beklenildiği üzere artış göstermiş, 16 nm değerinden 21-42 nm değerleri arasında bir yükseliş göstermiştir. Bu durum nanomalzemelerin yüzeyde tutunmasının bir kanıtı olarak değerlendirilmekte birlikte, pürüzlülüğün artması ile su akısında azalma söz konusu olabilecektir. Ortalama yüzey

pürüzlülük değeri (Ra) L-DOPA ile modifikasyonu yapılan membranlar için saf membrana göre artış göstermektedir. Al_2O_3 nanomalzeme modifikasyonu sonrası SW30-HR membranlarında ortalama yüzey pürüzlülük değeri (Ra) beklenildiği üzere artış göstermiş, 25 nm değerinden 22-53 nm değerleri arasında bir yükseliş değişimi göstermiştir. Bu durum nanomalzemelerin yüzeyde tutunmasının bir kanıtı olarak değerlendirilmekle birlikte, yine pürüzlülüğün artması ile su akısında azalma söz konusu olabilecektir.

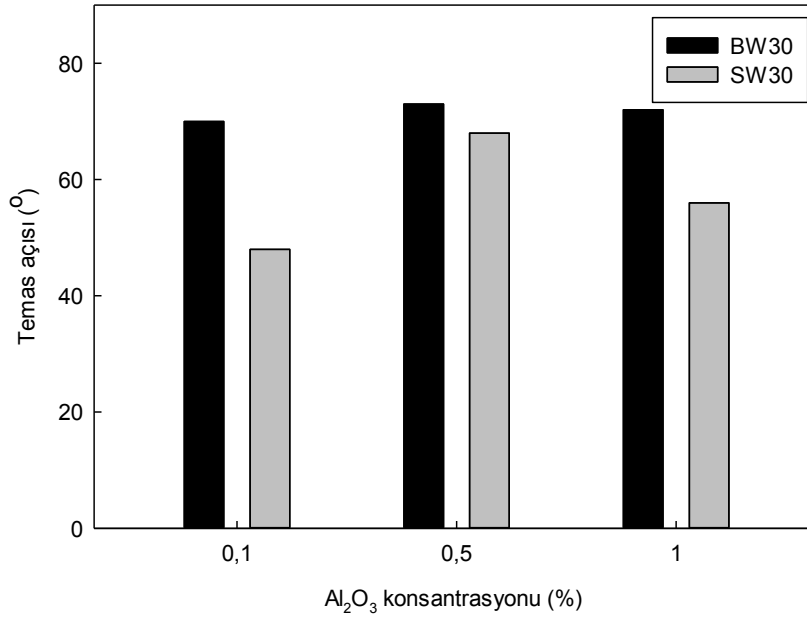
Tablo 31. BW30-LE ve SW30-HR membranların saf, L-DOPA ve L-DOPA + Al_2O_3 nanomalzemesi ile modifikasyonuna ait yüzey pürüzlülük değerleri

Saf membran ve L-DOPA modifiye			
Membran	Ra (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)
BW30-LE	23	30	191
BW30-LE-DOPA	16	20	145
SW30-HR	22	28	186
SW30-HRL-DOPA	25	31	202
BW30-LE/Al_2O_3+ L-DOPA modifiye membran			
% 0,1 Al_2O_3	31	25	197
% 0,5 Al_2O_3	21	26	194
% 1 Al_2O_3	29	37	253
SW30-HR/Al_2O_3+L-DOPA modifiye membran			
% 0,1 Al_2O_3	29	37	260
% 0,5 Al_2O_3	29	37	270
% 1 Al_2O_3	35	44	313

Temas Açısı

BW30-LE ve SW30-HR membranlarının L-DOPA + Al_2O_3 nanomalzemesi çapraz akış sistemde modifikasyon sonrası elde edilen temas açısı değerleri Şekil 85'de verilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere farklı nanomalzemeler BW30-LE ve SW30-HR membranlar üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Nanomalzeme türünün ve konsantrasyonunun membran hidrofiliğini değiştirdiği tespit edilmiştir. L-DOPA + TiO_2 ve SiO_2 modifikasyonlu membranlarda nanomalzeme konsantrasyonu arttıkça temas açısı değerlerinde azalma gözlenerek membran hidrofiliği artırılmıştır. Ancak, L-DOPA+ Al_2O_3 modifikasyonlu BW30-LE membranlarda çözeltideki nanomalzeme konsantrasyonu arttıkça temas açısı değerleri artış göstermiştir. L-DOPA + TiO_2 ve SiO_2 modifikasyonlu membranlarda nanomalzeme konsantrasyonu arttıkça temas açısı değerlerinde azalma

gözlenerek membran hidrofiliği artmıştır. Ancak, L-DOPA + Al₂O₃ modifikasyonlu BW30-LE membranlarda çözültideki nanomalzeme konsantrasyonu arttıkça temas açısı değerleri de artmıştır. BW30-LE ve SW30-HR membranların L-DOPA ile birlikte nanomalzemelerin kullanılması ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu sonuçlarına göre temas açısı değerleri karşılaştırıldığında Al₂O₃ nanomalzemelerinin modifikasyon işleminin membran hidrofiliği açısından SW30-HR membranlarda daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

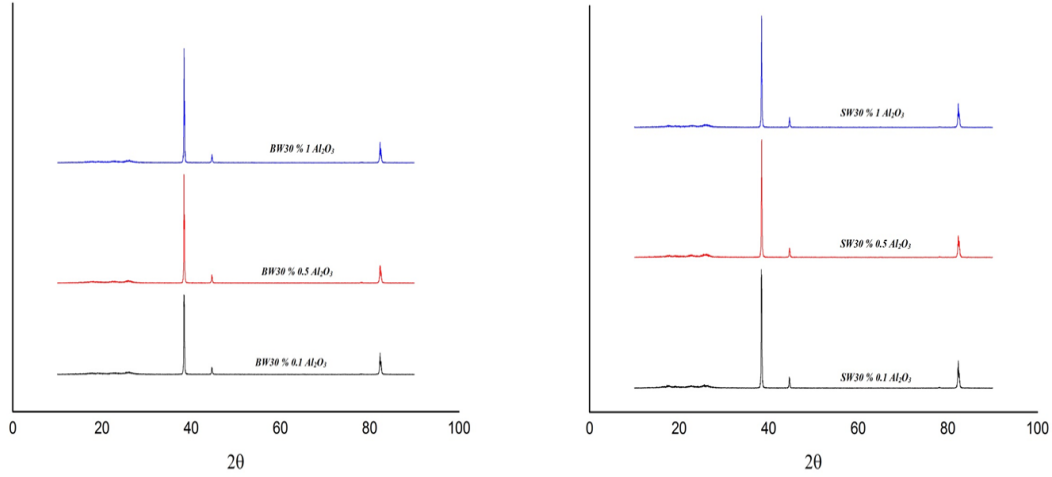


Şekil 85. BW30-LE membranının L-DOPA + Al₂O₃ nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen temas açısı değerleri

XRD

XRD analizi ile polimerik membranların kristal yapıları belirlenmektedir (Lin vd., 2006). Ticari olarak temin edilen ve proje deneylerinde kullanılan RO membranların kristal yapılarının belirlenmesinin yanı sıra L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda nanomalzeme modifikasyonu ile nanomalzemelerin kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılmıştır (Kim vd., 2003; Saleh ve Gupta 2012). Nanomalzemelerin kristal yapılarına ek olarak membran yüzeyinde meydana gelen çapraz bağlanmalar sonucunda daha sıkı yapıda yarı kristal bölgeler oluşmaktadır (de Lannoy vd., 2012). Bu sayede L-DOPA ile nanomalzeme modifiye membranlarda nanomalzemelerin kristal yapılarıyla bağlantı olarak membran performansı üzerine etkisinin incelenmesi hedeflenmektedir. L-DOPA + Al₂O₃ nanomalzemesi ile modifiye edilmiş SW30-HR ve BW30-LE membranların XRD sonuçları Şekil 86'da verilmiştir. Şekil

87’da görüldüğü gibi L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda Al_2O_3 modifikasyonu membranların kristal yapılarında değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 86. BW30-LE ve SW30-HR membranının L-DOPA + Al_2O_3 nanomalzeme ile modifikasyonu sonucu elde edilen XRD verileri

4.3.3.3. L-DOPA+ Al_2O_3 Yüzey Modifikasyonunun Membran Temel Ayırma Özelliklerine Etkisi

RO Deneyleri

RO filtrasyon deneylerinde; L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, % 0,5 ve %1) Al_2O_3 nanomalzemesi ile modifiye edilen BW30-LE ve SW30-HR membranların su akıları değerlendirilmiştir ve su akıları Tablo 32’de verilmiştir.

Tablo 32. L-DOPA + Al_2O_3 nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı basınçlarda RO performansları

	TMP (bar)	Akı (L/m^2h)	
		BW30-LE	SW30-HR
L-DOPA +% 0,1 TiO_2	10	25,1	17,2
	15	49,1	19,8
	20	91,3	34,8
L-DOPA +% 0,5 TiO_2	10	25,3	5,5
	15	45,4	10,4
	20	62,8	17,3
L-DOPA	10	28,4	10,6

+% 1 TiO ₂	15	52,8	20,1
	20	77,5	36,0

Saf, L-DOPA modifiye ve L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, % 0,5 ve %1) Al₂O₃ nanomalzemesi ile modifiye edilen BW30-LE ve SW30-HR membranların tuz giderim verimleri (%) Tablo 33'de verilmiştir. Membranların fiziksel yapısı veya morfolojisi membran boyunca taşınan kimyasal bileşenin taşınım modunu belirler ve bu taşınım hızını etkilemektedir. Membranın yapısal parametrelerinden olan A (su geçirgenliği katsayısı) ve B (çözünmüş madde geçirgenlik katsayısı) katsayılarının yüksek olması membran performansının yüksek olduğunu göstermektedir.

Tüm bu veriler sonucunda saf, L-DOPA modifiye ve L-DOPA ile birlikte nanomalzeme modifikasyonu tamamlanmış membranların A ve B faktörleri hesaplanmış ve Tablo 33'de verilmiştir. BW30-LE ve SW30-HR membranın Al₂O₃ modifikasyonu sonucunda en yüksek A ve B değeri %0,1 Al₂O₃ konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Tablo 33. L-DOPA + Al₂O₃ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE membranın özellikleri

Modifikasyon	Jw (L/m ² h)	A (L/m ² hbar)	R (%)	B (L/m ² h)
BW30-LE				
L-DOPA + % 0,1 Al ₂ O ₃	49	3,16	76	1,38
L-DOPA + % 0,5 Al ₂ O ₃	45,4	2,9	61	1,4
L-DOPA + % 1 Al ₂ O ₃	52,8	3,4	69	1,37
SW30-HR				
L-DOPA + % 0,1 Al ₂ O ₃	19,8	1,27	30	1,35
L-DOPA + % 0,5 Al ₂ O ₃	10,4	0,67	82	1,38
L-DOPA + % 1 Al ₂ O ₃	20,1	1,3	45	1,36

FO Deneyleri

PRO sisteminde gerçekleştirilecek enerji potansiyeli belirleme öncesinde FO deneyleri kapsamında L-DOPA ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%0,1, % 0,5 ve %1) Al₂O₃ nanomalzemesi ile modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranlar ile 35 g/L ve 50 g/L NaCl çekme çözeltileri kullanılarak FO deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çekme çözeltisindeki kütleli artışa bağlı olarak su akı değerleri 35 ve 50 g/L NaCl için takip edilmiştir. FO modülünde deiyonize su besleme çözeltisine karşı daha yüksek tuz konsantrasyonu içeren

çekme çözeltisiyle işletilmesi sonucunda modülde oluşan akı değerlerinde artış tespit edilmiştir.

Tablo 34'de BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı konsantrasyonlarda Al_2O_3 modifikasyonu sonucunda 35 ve 50 g/L NaCl çekme çözeltisi kullanıldığında kütleli artışa bağlı olarak su akı değerleri verilmiştir. FO modülünde deiyonize su besleme çözeltisine karşı daha yüksek konsantrasyonlu çekme çözeltisiyle işletilmesi sonucunda modülde oluşan akı değerleri artmıştır.

Tablo 34. BW30-LE ve SW30-HR membranların L-DOPA+ Al_2O_3 modifikasyonu sonucunda 35 ve 50 g/L NaCl çekme çözeltisi kullanıldığında su akı değerleri

NaCl	L-DOPA +% 0,1 Al_2O_3		L-DOPA +% 0,5 Al_2O_3		L-DOPA +% 1 Al_2O_3	
	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L
BW30-LE	5,9	6,3	1,2	0,9	1,4	0,6
SW30-HR	5,7	7,2	5,6	6,6	2,7	4,9

SW30-HR ve BW30-LE membranlar L-DOPA + TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 nanomalzemeleri farklı konsantrasyonlarda (%0,1 %0,5, %1 w/w) modifiye edilmiş ve PRO'nun ön değerlendirme analizi olan FO performansı değerlendirilmiş ve sonuçlar Tablo 35'de özetlenmiştir.

Tablo 35. BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı konsantrasyonlarda TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 modifikasyonu sonucunda 35 ve 50 g/L NaCl çekme çözeltisi kullanıldığında kütleli artışa bağlı olarak su akı değerleri

NaCl	L-DOPA+ % 0,1 SiO_2		L-DOPA+ % 0,5 SiO_2		L-DOPA+ % 1 SiO_2	
	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L
BW30-LE	4,9	5,2	5,9	6,8	2,1	2,2
SW30-HR	5	5,5	6,8	10,3	3,2	4

NaCl	L-DOPA +% 0,1 TiO_2		L-DOPA +% 0,5 TiO_2		L-DOPA +% 1 TiO_2	
	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L
BW30-LE	3	3,3	4,3	4,8	14,2	14,1
SW30-HR	5,6	5,9	3,1	3,8	7,9	7,2

NaCl	L-DOPA +% 0,1 Al_2O_3		L-DOPA +% 0,5 Al_2O_3		L-DOPA +% 1 Al_2O_3	
	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L	35 g/L	50 g/L
BW30-LE	5,9	6,3	1,2	0,9	1,4	0,6
SW30-HR	5,7	7,2	5,6	6,6	2,7	4,9

FO deneyleri sonucunda; farklı çekme çözeltileri ile yürütülen FO deneylerinde en iyi akı performansını gösteren TiO_2 nanomalzemesi olarak belirlenmiştir. Projenin ilerleyen deneylerinde L-DOPA+ TiO_2 modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranlar kullanılarak PRO sisteminde enerji üretim performansları incelenmiştir.

4.4. PRO Sisteminde Sentetik Besleme/Çekme Çözeltisi İle Enerji Üretimi

Proje kapsamında gerçekleştirilen PRO teknolojisi ile enerji potansiyelinin belirlenmesi çalışmalarının ilk aşamasında nehir ve denizlere ait veriler ile modelleme tahminlerine dayalı teorik enerji potansiyeli belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 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 farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde performansları da değerlendirilmiştir.

Sentetik besleme/çekme çözeltileri ile gerçekleştirilen PRO deneyleri kapsamında ilk olarak FO deneyleri gerçekleştirilmiş olup, FO deney sonuçlarına göre en iyi performansı gösteren TiO_2 nanomalzemesi ile modifiye edilmiş SW30-HR ve BW30-LE membranları ile deneyler sürdürülmüştür. SW30-HR ve BW30-LE membranların üç farklı konsantrasyonda L-DOPA+ TiO_2 modifikasyon işlemi sonrasında su ve tuz geçirgenliği ve tuz giderim verimi açısından analizleri bu kısımda tekrarlanarak iki kez gerçekleştirilmiştir (Tablo 36). L-DOPA+ TiO_2 ile modifiye edilen SW30-HR ve BW30-LE membranlar 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 çözeltisi kullanılarak durağan koşullara gelene kadar işletilmiş ve 15 dk aralıklarla toplanan süzüntülerin iletkenlik takibi yapılmıştır. L-DOPA+ TiO_2 modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranların su ve tuz geçirgenlikleri ve tuz giderim verimleri Tablo 36'de verilmiştir.

Tablo 36. BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı konsantrasyonlarda TiO₂ modifikasyonu sonucunda su geçirgenliği, tuz geçirgenliği ve tuz giderim değerleri

Membran	A (L/m ² hbar)	R (%)	B (L/m ² h)
BW30-LE	3,75	97	2,14
BW30-LE/ L-DOPA	3,43	97	1,95
BW30-LE/L-DOPA/0,1%TiO ₂	7,06	57	98,31
BW30-LE/L-DOPA/0,5%TiO ₂	3,53	97	2,01
BW30-LE/L-DOPA/1%TiO ₂	3,75	95	3,64
SW30-HR	0,49	97	0,27
SW30-HR/ L-DOPA	1	98	0,37
SW30-HR/L-DOPA/0,1%TiO ₂	0,95	88	2,39
SW30-HR/L-DOPA/0,5%TiO ₂	0,94	90	1,92
SW30-HR/L-DOPA/1%TiO ₂	0,95	97	0,54

4.4.1. Çekme Çözelti Konsantrasyonunun Enerji Üretim Performansına Etkisi

Çekme çözeltisinin saf ve L-DOPA modifiye BW30-LE ve SW30-HR membranların enerji üretiminde performansına etkisini incelemek için üç farklı konsantrasyonda (1M, 2M ve 3M) NaCl çözeltileri ile PRO deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çekme çözeltisi tuz konsantrasyonunun artırılması, enerji üretim potansiyeli olumlu yönde etkilenmiştir. Tablo 37’de farklı çekme çözeltilerine karşı elde edilen akı ve güç değerleri verilmiştir. Ozmotik basınç FO prosesinde olduğu gibi PRO işlemlerinde itici güç olarak kullanıldığından, NaCl tuz konsantrasyonundaki artış su akışını ve dolayısıyla güç potansiyelini artırmıştır. 3M NaCl çekme çözeltisinde 4 barda L-DOPA modifiye SW30-HR ve BW30-LE membranlar sırasıyla 3,26 L/m²h ve 3,25 L/m²h su akısında 0,36 W/m² güç elde edilmiştir. Arena vd. (2011) saf SW30-HR ve BW30-LE’un 1,5 M NaCl çekme çözeltisinde 1,4 L/m²h ile benzer akı değerini gösterdiğini bildirmiştir. L-DOPA modifiye edilmiş membranlarda su akı değerleri ve güç yoğunluğu saf membranlarla karşılaştırıldığında artmıştır.

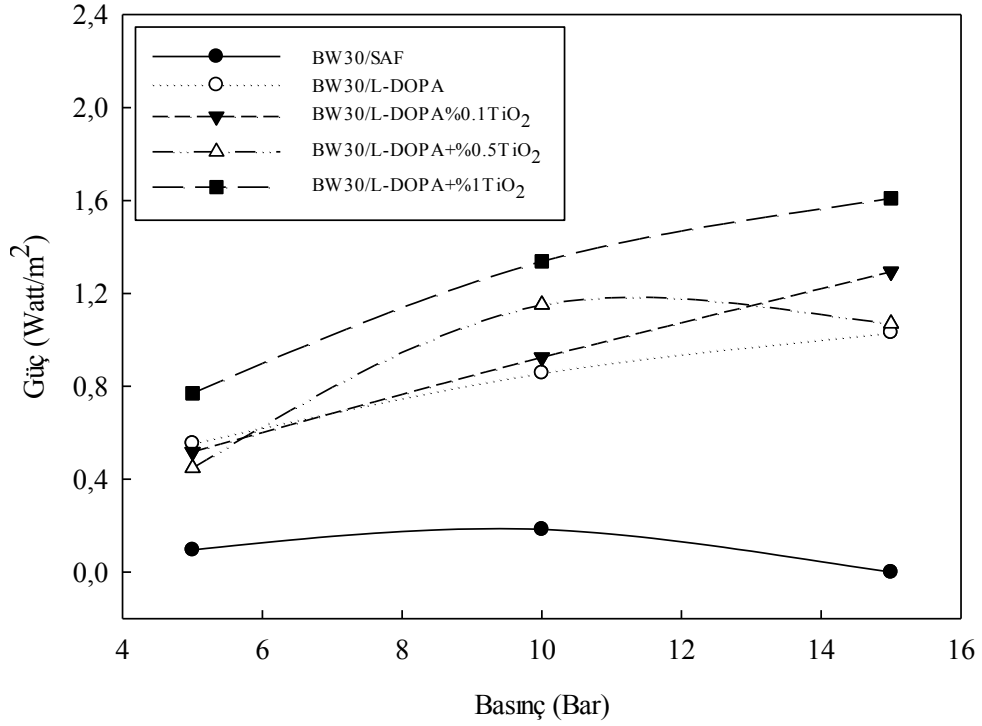
Tablo 37. Saf ve L-DOPA modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR membranların farklı çekme çözelti konsantrasyonlarında su akı ve güç değerleri (4bar, 25±5°C)

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

*: 5 barda işletilmiştir

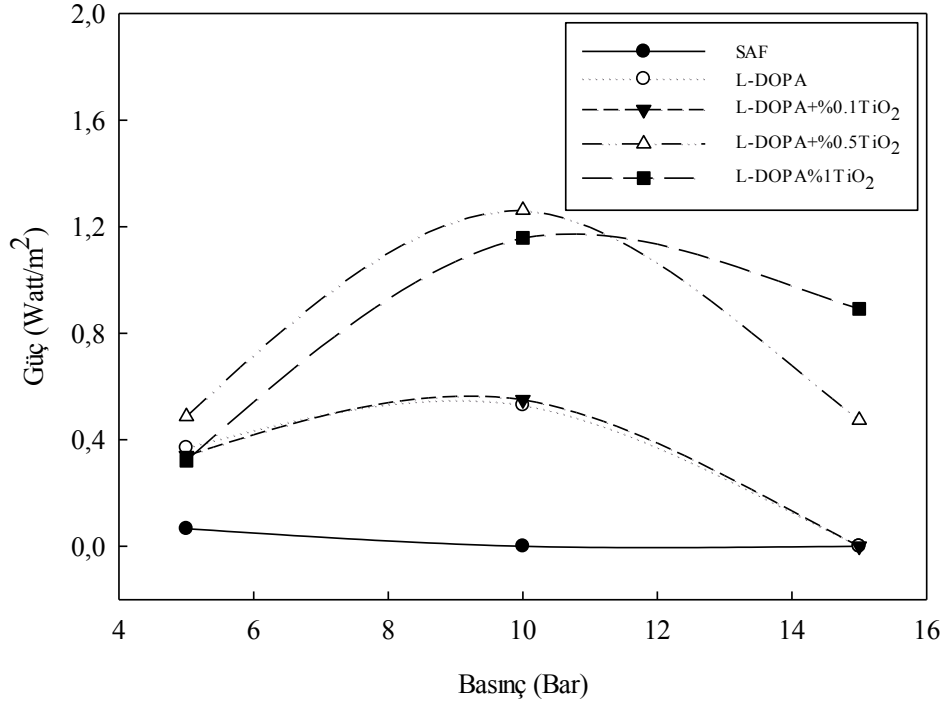
4.4.2. PRO sistemi Enerji Üretim Performansına Basıncın Etkisi

Yüksek basınçlı PRO modülünde L-DOPA+%1 TiO₂ nanomalzemesi ile modifiye edilen BW30-LE ve SW30-HR membran kullanılarak, üç farklı basınçta (5, 10 ve 15 bar) PRO denemeleri gerçekleştirilmiştir. L-DOPA+TiO₂ modifiye BW30-LE membraların farklı basınçlarda güç değerleri Şekil 87'de verilmiştir. L-DOPA+TiO₂ modifiye BW30-LE membranlar arasında en yüksek enerji potansiyeli L-DOPA+%1 TiO₂ ile modifiye edilmiş BW30-LE membran için 1,6 W/ m² olarak 15 bar basınç altında elde edilmiştir. Ayrıca PRO enerji üretim performans değerlendirme sonuçlarına göre tes edilen tüm mmebrnalr içinde en iyi performansı da L-DOPA+%1 TiO₂ ile modifiye edilmiş BW30-LEmembran göstermiştir.



Şekil 87. L-DOPA+ TiO₂ modifiye BW30-LE membranın farklı basınçlarda PRO sisteminde elde edilen güç değerleri

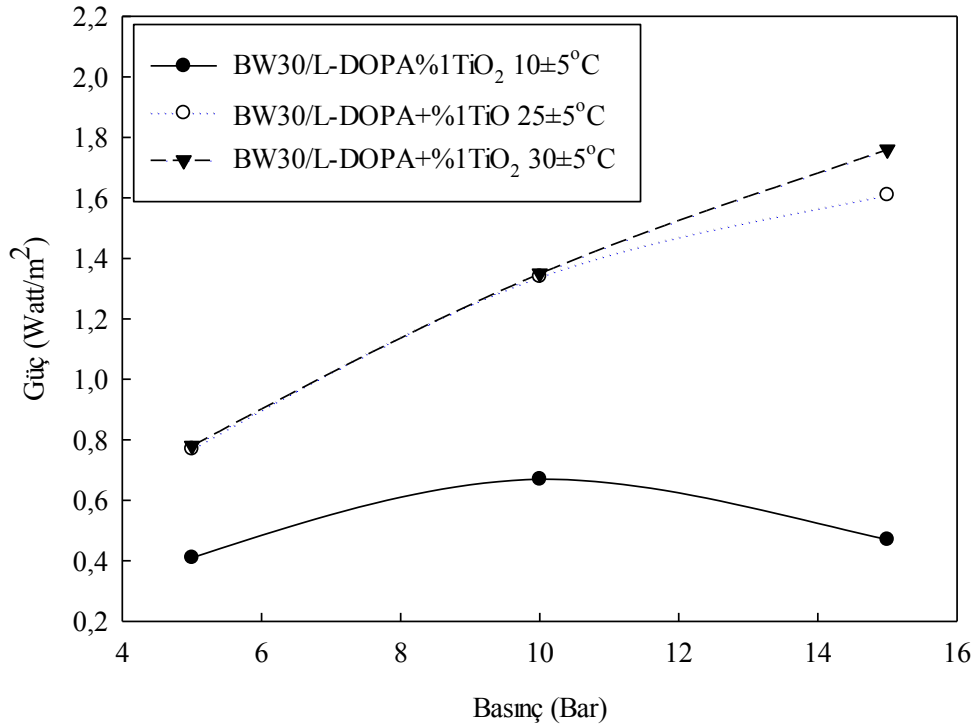
L-DOPA+ TiO₂ modifiye SW30-HR membranın farklı basınçlarda güç değerleri Şekil 88'de verilmiştir. L-DOPA+TiO₂ modifiye SW30-HR membralar arasında en yüksek enerji potansiyeli L-DOPA+%0,5 TiO₂ ve L-DOPA+%1 TiO₂ ile modifiye edilmiş membranlar için yaklaşık 1,2 W/ m² olarak 10 bar basınç altında elde edilmiştir.



Şekil 88.L-DOPA+ TiO₂ modifiye SW30-HR membranın farklı basınçlarda PRO sisteminde elde edilen güç değerleri

4.4.3. PRO sistemi Enerji Üretim Performansına Sıcaklığın Etkisi

L-DOPA+%1 TiO₂ nanomalzemesi ile modifiye edilen BW30-LE membran ile 10±5⁰C ve 30±5⁰C 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 89'da L-DOPA+%1 TiO₂ modifiye BW30-LE membranın sentetik su örnekleri kullanılarak farklı sıcaklıklardaki güç değerleri verilmiştir.



Şekil 89. L-DOPA+ %1 TiO₂ modifiye BW30-LE membranının farklı sıcaklıklarda güç değerleri

Sentetik su örnekleri kullanılarak 2M çekme çözeltisi kullanılarak basıncın etkisi saf, L-DOPA ve L-DOPA+TiO₂ modifiye BW30-LE ve SW30-HR membranların enerji üretiminde performansına etkisini incelemek için üç farklı basınç (5, 10 ve 15 bar) değeri ile PRO deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 38’da farklı basınç değerlerine karşı PRO sisteminde elde edilen akı ve güç değerleri verilmiştir.

Tablo 38. Saf ve L-DOPA + TiO₂ modifiye edilmiş BW30-LE ve SW30-HR 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 ² h)	Güç (W/m ²)	Akı (L/m ² h)	Güç (W/m ²)	Akı (L/m ² h)	Güç (W/m ²)
BW30-LE						
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 ₂	3,70	0,52	3,30	0,92	3,08	1,29

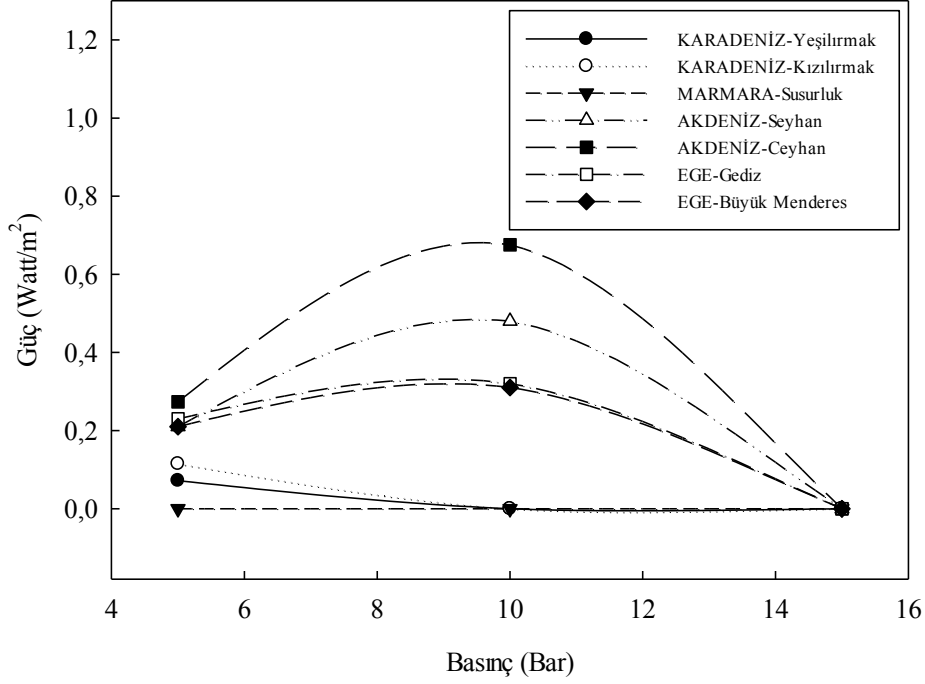
%0,5 TiO ₂	3,20	0,45	4,11	1,15	2,55	1,07
%1 TiO ₂	5,52	0,77	4,78	1,34	3,83	1,61
SW30-HR						
Saf	0,47	0,07	-	-	-	-
L-DOPA	2,64	0,37	1,90	0,53	-	-
%0,1 TiO ₂	2,42	0,34	1,96	0,55	-	-
%0,5 TiO ₂	3,48	0,49	4,51	1,26	1,13	0,47
%1 TiO ₂	2,30	0,32	4,14	1,16	2,12	0,89

4.5. PRO Sisteminde Gerçek Nehir ve Deniz Suyu Örnekleri ile Enerji Üretimi

Gerçek su örneklerinde PRO prosesi ile enerji eldesine yönelik yapılan deneysel çalışmalarda Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege Denizlerinden deniz suyu ve bu denizlere dökülen Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Susurluk, Kızılırmak, Gediz ve Yeşilirmak nehirleri ile L-DOPA+%1TiO₂ nanomalzmesi ile modifiye edilen BW30-LE membran kullanılarak, gerçek deniz/nehir suları ile PRO deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. PRO sistemi ile Enerji Üretim Performansına Basıncın Etkisi

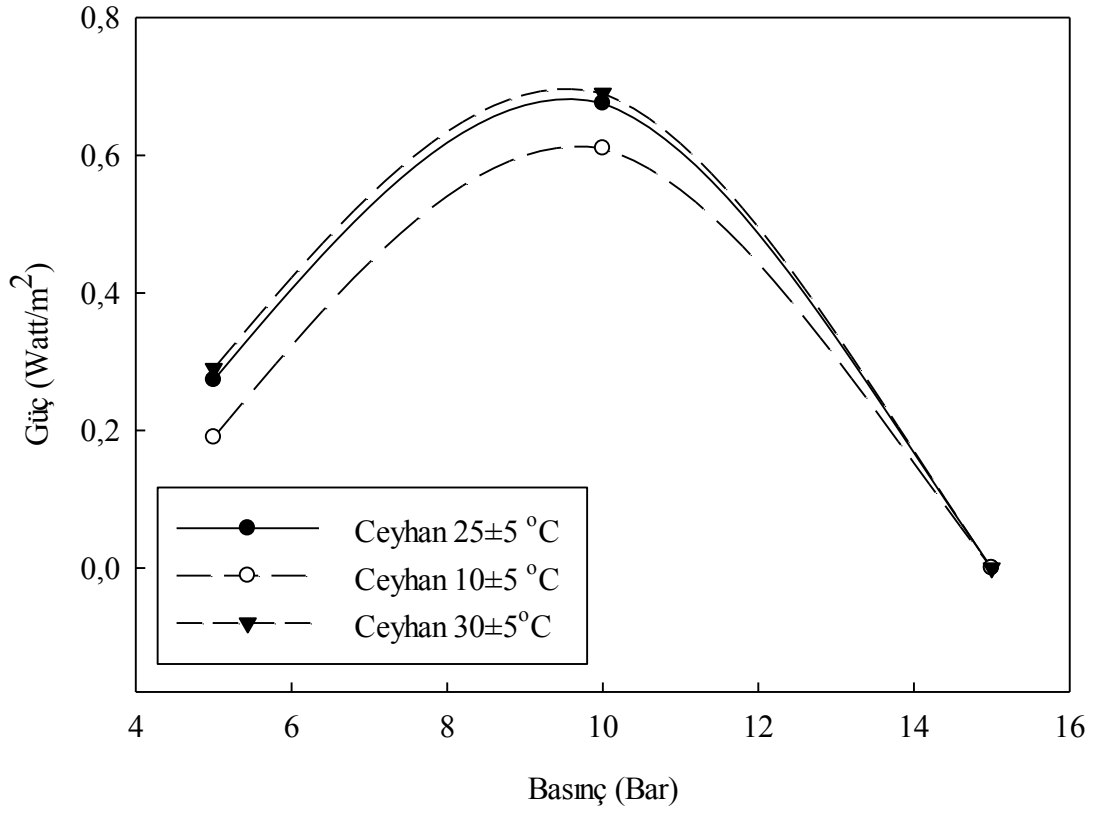
L-DOPA+%1 TiO₂ nanomalzemesi ile modifiye edilen BW30-LE membran kullanılarak Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege Denizlerinden deniz suyu ve bu denizlere dökülen Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Susurluk, Kızılırmak, Gediz ve Yeşilirmak nehir suları kullanılarak 5, 10 ve 15 barda PRO prosesinde güç potansiyeli belirleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler PRO modunda sabit sıcaklıkta (25±5°C) yürütülmüştür ve sonuçlar Şekil 90'da verilmiştir. PRO sisteminde enerji üretim potansiyelinin Ceyhan Nehri ve Akdeniz'den alınan örnekler ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu deniz nehir karışım noktasını yine Akdeniz ve Seyhan nehri deneylerinden elde edilen sonuçlarının takip ettiği görülmektedir.



Şekil 90. L-DOPA+ %1 TiO₂ modifiye BW30-LE membranın gerçek deniz ve nehir örnekleri ile gerçekleştirilen PRO deneylerinden elde edilen güç değerleri

4.5.2. PRO sistemi ile Enerji Üretim Performansına Sıcaklığın Etkisi

L-DOPA/%1 TiO₂ modifiye BW30-LE membran kullanılarak, PRO sisteminde enerji üretim potansiyelini en optimum şekilde uygulayabilmek adına nehir ve deniz verilerinin PRO sisteminde enerji üretim miktarı esas alınarak en yüksek enerji potansiyeli gösteren Ceyhan Nehri ve Akdeniz'den alınan örnekler kullanılarak, 10±5°C ve 30±5°C sıcaklıklarda 5, 10 ve 15 bar basınç uygulanarak sıcaklığın etkisini belirlemek üzere deneyler gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 91'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın artışı ile PRO sisteminde enerji üretim potansiyelinin de arttığı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda enerji üretim performansının azaldığı görülmektedir.



Şekil 91. Akdeniz ve Ceyhan Nehrinin L-DOPA+ %1wt TiO₂ modifiye BW30-LE membranının farklı sıcaklıklarda güç değerleri

REFERANSLAR

- Abbasi-Garravand E., Mulligan C.N., Laflamme C.B., Clairet G., 2018. "Investigation of the fouling effect on a commercial semi-permeable membrane in the pressure retarded osmosis (PRO) process", *Separation and Purification Technology*, 193, 81-90.
- Achilli A., Cath T.Y., Marchand E.A., Childress A.E., 2009. "The forward osmosis membrane bioreactor: a low fouling alternative to MBR processes", *Desalination*, 239, 10-21.
- Achilli, A., Childress, A.E. 2010. "Pressure retarded osmosis: from the vision of Sidney Loeb to the first prototype installation", *Desalination*, 261 (3), 205-211.
- Adamczyk A., Długoń E., 2012. "The FTIR studies of gels and thin films of Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ systems", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 89, 11-17.
- Akin, O., Temelli, F. 2011. "Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM", *Desalination*, 278 (1-3), 387-396.
- Alsвик, I., Hägg, M.B. 2013. "Pressure retarded osmosis and forward osmosis membranes: materials and methods", *Polymers*, 5 (1), 303-327.
- Altaee A., Zaragoza G., Drioli E., Zhou J., 2017. "Evaluation the potential and energy efficiency of dual stage pressure retarded osmosis process", *Applied Energy*, 199, 359-369.
- Alvarez-Silva, O.A., Osorio, A.F., Winter, C. 2016. "Practical global salinity gradient energy potential", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 1387-1395.
- Arena J.T., McCloskey B., Freeman B.D., McCutcheon J.R., 2011. "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, 55-62.
- Arzuaga J.M., Sotto A., del Rosario G., Martínez A., Molina S., Teli S.B., de Abajo J., 2013. "Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 428, 131-141
- Azari, S., Zou, L. 2012. "Using zwitterionic amino acid I-DOPA to modify the surface of thin film composite polyamide reverse osmosis membranes to increase their fouling resistance", *Journal of Membrane Science*, 401, 68-75.
- Bajraktari N., Hélix-Nielsen C., Madsen H.T., 2017. "Pressure retarded osmosis from hypersaline sources—A review", *Desalination*, 413, 65-85.

- Bao M., Zhu G., Wang L., Wang M., Gao C., 2013. "Preparation of monodispersed spherical mesoporous nanosilica–polyamide thin film composite reverse osmosis membranes via interfacial polymerization", *Desalination*, 309, 261-266.
- Bensaha, R., Bensouyad, H. 2012. "Synthesis, characterization and properties of zirconium oxide (ZrO₂)-doped titanium oxide (TiO₂) thin films obtained via sol-gel process", In *Heat Treatment-Conventional and Novel Applications*. InTech.
- Bet-Moushoul E., Mansourpanah Y., Farhadi K., Tabatabaei M., 2016. "TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes", *Chemical Engineering Journal*, 283, 29-46.
- Boussu K., Van der Bruggen B., Volodin A., Snauwaert J., Van Haesendonck C., Vandecasteele C., 2005. "Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM", *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 632-638.
- Cheng, Z. L., Chung, T.S. 2017. "Mass transport of various membrane configurations in pressure retarded osmosis (PRO)", *Journal of Membrane Science*, 537, 160-176.
- Cheng, Z. L., Li, X., Chung, T.S. 2018. "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, 63-74.
- Chung, T.S., Zhang, S., Wang, K.Y., Su, J., Ling, M.M. 2012. "Forward osmosis processes: yesterday, today and tomorrow", *Desalination*, 287, 78-81.
- Cordero, S.G. 1999. "The use of thermal satellite data in dense water formation studies in the Mediterranean Sea", *Journal of Marine Systems*, 20 (1-4), 175-186.
- de Lannoy C.F., Jassby D., Davis D.D., Wiesner M.R., 2012. "A highly electrically conductive polymer–multiwalled carbon nanotube nanocomposite membrane", *Journal of Membrane Science*, 415-416, 718-724.
- Emadzadeh D., Lau W.J., Matsuura T., Ismail A.F., Rahbari-Sisakht M., 2014. "Synthesis and characterization of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with hydrophilic nanocomposite support to reduce internal concentration polarization", *Journal of Membrane Science*, 449, 74-85.
- Erdem B., Hunsicker R.A., Simmons G.W., Sudol E.D., Dimonie V.L., El-Aasser M.S., 2001 "XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation", *Langmuir*, 17, 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: 22.11.2018

- Gong H., Anastasio D.D., Wang K., McCutcheon J.R., 2017. "Finding better draw solutes for osmotic heat engines: Understanding transport of ions during pressure retarded osmosis", *Desalination*, 421, 32-39.
- Han, G., Chung, T.S., Toriida, M., Tamai, S. 2012a. "Thin-film composite forward osmosis membranes with novel hydrophilic supports for desalination", *Journal of membrane science*, 423, 543-555.
- Han, G., Zhang, S., Li, X., Chung, T.S. 2015. "Progress in pressure retarded osmosis (PRO) membranes for osmotic power generation", *Progress in Polymer science*, 51, 1-27.
- Han, G., Zhang, S., Li, X., Widjojo, N., Chung, T.S. 2012b. "Thin film composite forward osmosis membranes based on polydopamine modified polysulfone substrates with enhancements in both water flux and salt rejection", *Chemical Engineering Science*, 80, 219-231.
- Helfer, F., Lemckert, C., Anissimov, Y.G. 2014. "Osmotic power with pressure retarded osmosis: theory, performance and trends—a review", *Journal of Membrane Science*, 453, 337-358.
- Hickenbottom, K.L., Vanneste, J., Elimelech, M., Cath, T.Y. 2016. "Assessing the current state of commercially available membranes and spacers for energy production with pressure retarded osmosis", *Desalination*, 389, 108-118.
- Hoek, E. M., Elimelech, M. 2003. "Cake-enhanced concentration polarization: a new fouling mechanism for salt-rejecting membranes" *Environmental science & technology*, 37 (24), 5581-5588.
- Hu, X., Yu, Y., Lin, N., Ren, S., Zhang, X., Wang, Y., Zhou, J. 2018. "Graphene oxide/Al₂O₃ membrane with efficient salt rejection for water purification", *Water Science and Technology: Water Supply*, 18, 2162-2169.
- Idarraga-Mora J.A., Ladner D.A., Husson S.M., 2018. "Thin-film composite membranes on polyester woven mesh with variable opening size for pressure-retarded osmosis", *Journal of Membrane Science*, 549, 251-259.
- Ihsanullah, 2019, "Carbon nanotube membranes for water purification: Developments, challenges, and prospects for the future", *Separation and Purification Technology*, 209, 307-337.
- Jia, Z., Wang, B., Song, S., Fan, Y. 2014. "Blue energy: Current technologies for sustainable power generation from water salinity gradient", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 91-100.
- Kang G., Liu M., Lin B., Cao Y., Yuan Q., 2007. "A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting poly(ethylene glycol)", *Polymer*, 48, 1165-1170.

- Kang G., Yu H., Liu Z., Cao Y., 2011. "Surface modification of a commercial thin film composite polyamide reverse osmosis membrane by carbodiimide-induced grafting with poly(ethylene glycol) derivatives", *Desalination*, 275, 252-259.
- Kim, S.H., Kwak, S.Y., Sohn, B.H., Park, T.H. 2003. "Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem", *Journal of Membrane Science*, 211 (1), 157-165.
- Kimura K., Amy G., Drewes J.E., Heberer T., Kim T.-U., Watanabe Y., 2003. "Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes", *Journal of Membrane Science*, 227, 113-121.
- Kokkos N., Sylaios G., 2016. "Modeling the buoyancy-driven Black Sea Water outflow into the North Aegean Sea", *Oceanologia*, 58, 103-116.
- Lee E.S.H., Xiong J.Y., Han G., Wan C.F., Chong Q.Y., Chung T.-S., 2017. "A pilot study on pressure retarded osmosis operation and effective cleaning strategies", *Desalination*, 420, 273-282.
- Li, X., Cai, T., Amy, G. L., Chung, T. S. 2017. "Cleaning strategies and membrane flux recovery on anti-fouling membranes for pressure retarded osmosis", *Journal of Membrane Science*, 522, 116-123.
- Li, X., Sotto, A., Li, J., Van der Bruggen, B. 2017. "Progress and perspectives for synthesis of sustainable antifouling composite membranes containing in situ generated nanoparticles", *Journal of Membrane Science*, 524, 502-528.
- Li, Y., Zhao, S., Setiawan, L., Zhang, L., Wang, R. 2018. "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, 163-172.
- Lin D.-J., Chang C.-L., Lee C.-K., Cheng L.-P., 2006. "Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions", *European Polymer Journal*, 42, 2407-2418.
- Long, R., Lai, X., Liu, Z., Liu, W. 2018. "A continuous concentration gradient flow electrical energy storage system based on reverse osmosis and pressure retarded osmosis", *Energy*, 152, 896-905.
- Louie J.S., Pinnau I., Ciobanu I., Ishida K.P., Reinhard A. Ng, M., 2006. "Effects of polyether-polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes", *Journal of Membrane Science*, 280, 762-770.
- Marino M., Misuri L., Ruffo R., Brogioli D., 2015. "Electrode kinetics in the "capacitive mixing" and "battery mixing" techniques for energy production from salinity differences", *Electrochimica Acta*, 176, 1065-1073.

- McGinnis, R.L., McCutcheon, J.R., Elimelech, M. 2007. "A novel ammonia-carbon dioxide osmotic heat engine for power generation", *Journal of membrane science*, 305(1-2), 13-19.
- Musić, S., Filipović-Vinceković, N., Sekovanić, L. 2011. "Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28 (1), 89-94.
- Nguyen A., Azari S., Zou L., 2013. "Coating zwitterionic amino acid L-DOPA to increase fouling resistance of forward osmosis membrane", *Desalination*, 312, 82-87.
- Nguyen H.T., Nguyen N.C., Chen S.-S., Ngo H.H., Guo W., Li C.-W., 2015. "A new class of çekme solutions for minimizing reverse salt flux to improve forward osmosis desalination", *Science of The Total Environment*, 538, 129-136.
- Niksefat N., Jahanshahi M., Rahimpour A., 2014. "The effect of SiO₂ nanoparticles on morphology and performance of thin film composite membranes for forward osmosis application", *Desalination*, 343, 140-146.
- O'Toole G., Jones L., Coutinho C., Hayes C., Napoles M., Achilli A., 2016. "River-to-sea pressure retarded osmosis: Resource utilization in a full-scale facility", *Desalination*, 389, 39-51.
- Oh, Y., Lee, S., Elimelech, M., Lee, S., Hong, S. 2014. "Effect of hydraulic pressure and membrane orientation on water flux and reverse solute flux in pressure assisted osmosis", *Journal of Membrane Science*, 465, 159-166.
- Pang, R., Zhang, K. 2018. "Fabrication of hydrophobic fluorinated silica-polyamide thin film nanocomposite reverse osmosis membranes with dramatically improved salt rejection", *Journal of Colloid and Interface Science*, 510, 127-132.
- Pattle, R.E. 1954. "Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile", *Nature*, 174, 4431-660.
- Poulos, S.E., Drakopoulos, P.G., Collins, M.B. 1997. "Seasonal variability in sea surface oceanographic conditions in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean): an overview", *Journal of Marine Systems*, 13 (1-4), 225-244.
- Rahimpour A., Jahanshahi M., Rajaeian B., Rahimnejad M., 2011. "TiO₂ entrapped nanocomposite PVDF/SPES membranes: Preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties", *Desalination*, 278, 343-353.
- Rajaei, M., Wang, D.Y., 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, 381-390.
- Sakai, H., Ueyama, T., Irie, M., Matsuyama, K., Tanioka, A., Saito, K., Kumano, A. 2016. "Energy recovery by PRO in sea water desalination plant", *Desalination*, 389, 52-57.

- Saleh, T.A., Gupta, V.K. 2012. "Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance", *Separation and Purification Technology*, 89, 245-251.
- She, Q., Zhang, L., Wang, R., Krantz, W. B., Fane, A.G. 2017. "Pressure-retarded osmosis with wastewater concentrate feed: Fouling process considerations", *Journal of Membrane Science*, 542, 233-244.
- Shen L., Xiong S., Wang Y., 2016. "Graphene oxide incorporated thin-film composite membranes for forward osmosis applications", *Chemical Engineering Science*, 143, 194-205.
- Sotto A., Boromand A., Zhang R., Luis P., Arsuaga J.M., Kim J., Van der Bruggen B., 2011. "Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO₂ on the hydrophilicity, morphology, and fouling resistance of PES–TiO₂ membranes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 540-550.
- Tang C.Y., Kwon Y.-N., Leckie J.O., 2007. "Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes—A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements", *Journal of Membrane Science*, 287, 146-156.
- Teow, Y.H., Ooi, B.S., Ahmad, A.L. 2017. "Fouling behaviours of PVDF-TiO₂ mixed-matrix membrane applied to humic acid treatment", *Journal of Water Process Engineering*, 15, 89-98.
- Vrijenhoek E.M., Hong S., Elimelech, 2001. "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 188, 115-128.
- Wan C.F., Li B., Yang T., Chung T.-S., 2017. "Design and fabrication of inner-selective thin-film composite (TFC) hollow fiber modules for pressure retarded osmosis (PRO)", *Separation and Purification Technology*, 172, 32-42.
- Wan C.F., Yang T., Gai W., Lee Y.D., Chung T.-S., 2018. "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, 388-397.
- Wikipedia, 1, 2018, "Ceyhan Nehri" (https://tr.wikipedia.org/wiki/Ceyhan_Nehri) Son erişim tarihi: 22.11.2018
- Wikipedia, 2, 2018, " Seyhan Nehri" (https://tr.wikipedia.org/wiki/Seyhan_Nehri) Son erişim tarihi: 22.11.2018
- Wikipedia, 3, 2018, "Kızılırmak" (<https://tr.wikipedia.org/wiki/K%C4%B1z%C4%B1r%C4%B1mak>) Son erişim tarihi: 22.11.2018

- Wikipedia, 4, 2018, “Yeşilirmak” (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Ye%C5%9Fil%C4%B1rmak>)
Son erişim tarihi: 22.11.2018
- Wikipedia, 5, 2018, “Büyük Menderes Nehri” (https://tr.wikipedia.org/wiki/B%C3%BCy%C3%BCk_Menderes_Nehri) Son erişim tarihi: 22.11.2018
- Wikipedia, 6, 2018, “Gediz Nehri” (https://tr.wikipedia.org/wiki/Gediz_Nehri) Son erişim tarihi: 22.11.2018
- Wikipedia, 7, 2018, “Simav Çayı Havzası” (https://tr.wikipedia.org/wiki/Simav_%C3%87ay%C4%B1_Havzas%C4%B1) Son erişim tarihi: 22.11.2018
- WWF, 2018, “Çevresel Akış” (http://www.wwf.org.tr/ne_yapiyoruz/ayak_izinini_azaltilmasi/su/yenilenebilir_enerjinin_surdurulebilirliigi/cevresel_akis_nedir/) Son erişim tarihi: 22.11.2018
- Xi, Z. Y., Xu, Y. Y., Zhu, L.P., Wang, Y., Zhu, B.K. 2009. “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(1-2), 244-253.
- Yip N.Y., Tiraferri A., Phillip W.A., Schiffman J.D., Hoover L.A., Kim Y.C., Elimelech M., 2011. “Thin-film composite pressure retarded osmosis membranes for sustainable power generation from salinity gradients”, *Environmental Science & Technology*, 45, 4360-4369.
- Yun, S., Im, H., Heo, Y., Kim, J. 2011. “Crosslinked sulfonated poly (vinyl alcohol)/sulfonated multi-walled carbon nanotubes nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, 380(1-2), 208-215.
- Zhao, S., Zou, L. 2011. “Relating solution physicochemical properties to internal concentration polarization in forward osmosis”, *Journal of membrane science*, 379 (1-2), 459-467.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. NİĞMET UZAL
Proje No:	115Y617
Proje Başlığı:	İnce Film Kompozit Membranlar ile Basınç Geciktirmeli Ozmoz (PRO) Prosesi Kullanılarak Sürdürülebilir Enerji Üretimi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	NURAY ATEŞ, MURAT GÖKÇEK
Danışmanlar:	İSMAİL KOYUNCU, YONGSHENG CHEN (Yurt Dışı)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ABDULLAH GÜL Ü. MÜHENDİSLİK. İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/04/2016 - 01/10/2018
Onaylanan Bütçe:	544977.0
Harcanan Bütçe:	514535.64
Öz:	<p>Fosil yakıtlara bağımlılığın azalması için alternatif yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının bulunmasına yönelik araştırmalar gün geçtikçe artmakta ve önem kazanmaktadır. Son yıllarda oldukça ilgi çeken tuzluluk gradyanı esaslı ozmotik enerji? veya mavi enerji? olarak da bilinen enerji kaynağı, artan enerji ihtiyacını karşılamada farklı bir yenilenebilir kaynak olarak ortaya çıkmıştır. Ülkemizdeki tuzluluk gradyanı esaslı enerji potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik ilk çalışma niteliğine olan bu projede öncelikle Devlet Su İşlerinden (DSİ) elde edilen nehir debi ve tuzluluk değerleri esas alınarak teorik enerji potansiyeli hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Teorik hesaplamalar tamamlandıktan sonra, enerji potansiyelinin deneysel olarak belirlenmesi için sentetik ve gerçek su örnekleri kullanılarak basınç geciktirmeli ozmoz (PRO) prosesinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla dört farklı (BW30-LE, SW30-HR, AG, AC) ticari ince film kompozit (TFC) ters osmoz membran 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanine (L-DOPA) ve L-DOPA ile birlikte nanomalzemeler (MWCNT, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃) kullanılarak modifiye edilmiş ve PRO sisteminde işletilerek enerji üretim performansı lab-ölçekli deneyler ile belirlenmiştir. TFC yapıdaki RO membranların modifikasyonu sonrası aktif yüzeylerinde meydana gelen yapısal değişikliklerin belirlenmesinde SEM, FTIR, temas açısı, ve AFM analizleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçları ışığında L-DOPA ile birlikte %1wt TiO₂ nanomalzeme ile modifiye edilmiş BW30-LE membranını 1.61 W/ m² en yüksek PRO güç üretim potansiyelini göstermiştir. Gerçek su örnekleri ile gerçekleştirilen PRO deneylerinde Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve Ege Denizlerinden deniz suyu ve bu denizlere dökülen Seyhan, Ceyhan, Büyük Menderes, Gediz, Susurluk, Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerinin karıştığı noktalardan örnekler alınarak ülkemizde tuzluluk gradyanı esaslı bu enerjiye ilişkin potansiyel belirlenmiştir. Gerçek su numunelerinde en yüksek enerji üretim performansı 56,8 mS/cm iletkenliğe sahip Akdeniz ile 586 µS/cm iletkenliğe sahip Ceyhan ve Seyhan nehrinin PRO prosesi uygulamasından 5 ve 10 barda sırasıyla 0,47 ve 0,68 W/m² olarak bulunmuştur.</p>
Anahtar Kelimeler:	Basınç geciktirmeli ozmoz, ince film kompozit membran, mavi enerji, yenilenebilir enerji
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Salinity Gradient Energy Potential of High Saline Industrial Wastewaters in Pressure Retarded Osmosis (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 2- Pressure retarded Osmosis (PRO) potential for sustainable power generation in Seyhan River, Turkey (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 3- SURFACE MODIFICATION OF COMMERCIAL RO MEMBRANES FOR FORWARD OSMOSIS APPLICATIONS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),