T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOBOYUTLU MALZEME DOLGULU HİDROFİLİK MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

BERK TIRNAKÇI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. YAVUZ SALT

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOBOYUTLU MALZEME DOLGULU HİDROFİLİK MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Berk TIRNAKÇI tarafından hazırlanan tez çalışması 09.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Yavuz SALT

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yavuz SALT

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

İstanbul Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın hazırlanması ve sunulması esnasında hiçbir yardımı esirgemeyen, Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana her anlamda yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yavuz Salt'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. İnci Salt'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında yardımını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Seyfullah Keyf'e ve Arş. Gör. Dr. Eren Figen'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün bu süreç boyunca hep yanımda olan Duygu Özel'e teşekkür ederim.

Mayıs, 2017

Berk Tırnakçı

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ iii

İÇİNDEKİLER v

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 5
1.3 Hipotez 5

BÖLÜM 2

MEMBRAN 6

2.1 Membran Tanımları 6
2.2 Membranlarda Ayırma Mekanizması 7
2.3 Membranların Sınıflandırılması 10
2.3.1 Membranların Malzeme Özelliklerine Göre Sınıflandırılması 11
2.3.2 Membranların Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırılması 13
2.4 Membranların Karakterizasyonu 16
2.4.1 Membran Seçiciliği 17
2.4.2 Membran Geçirgenliği 17
2.4.3 Mekanik Kararlılık 17

2.4.4 Isıl Kararlılık 18
2.4.5 pH'a Dayanıklılık 18
2.4.6 Kimyasal Direnç 18
2.4.7 Sorpsiyon 18
2.4.8 Gözenek Boyutu Dağılımı 19
2.5 Membran Performansını Etkileyen Faktörler 19
2.5.1 Sıcaklık 19
2.5.2 Basınç 20
2.5.3 Organik Kirlenme 20
2.5.4 İnorganik Kirlenme 21
2.5.5 Mikrobiyolojik Kirlenme 22
2.5.6 Hidroliz 22
2.5.7 Oksidasyon 22
2.5.8 Konsantrasyon Polarizasyonu 22

BÖLÜM 3

MEMBRAN PROSESLERİ 24

3.1 Mikrofiltrasyon 25
3.2 Ultrafiltrasyon 26
3.3 Nanofiltrasyon 27
3.4 Ters Osmoz 27
3.5 Gaz Karışımlarının Ayrılması 28
3.6 Pervaporasyon 29
3.7 Elektrodiyaliz 30
3.8 Membran Reaktörler 31

BÖLÜM 4

MEMBRAN MODÜL TİPLERİ VE SEÇİMİ 33

4.1 Plaka-Çerçeve Modülü 33
4.2 Spiral Sargı Modülü 35
4.3 İçi Boş Lif (Hollow Fiber) Modülü 35
4.4 Borusal Modül 36
4.5 Kapiler Modül 37
4.6 Membran Modülünün Seçimi 38

BÖLÜM 5

NANOMALZEMELER VE NANOKOMPOZİTLER 41

5.1 Nanokompozitlerde Kullanılan Nanomalzemeler 42
5.2 Polimer Nanokompozit Membranlar 45

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR 49

6.1 Malzemeler 49
6.2 Membranların Hazırlanması 49

6.3 SEM Analizi Sonuçları 51
6.4 FT-IR Sonuçları 53
6.5 TGA Sonuçları.....55
6.6 Sorpsiyon Deneyleri 56
6.6.1 Homojen PVA Membranın Saf Su Sorpsiyonu 57
6.6.2 Nanoparçacık Dolgulu PVA Membranın Saf Su Sorpsiyonu 58
6.7 Pervaporasyon Deneyleri 59

BÖLÜM 7

SONUÇ ve ÖNERİ 62

KAYNAKLAR 64

ÖZGEÇMİŞ 67

SİMGE LİSTESİ

W_s	Membranın sorpsiyon dengesinde ağırlığı
W_d	Membranın kuru ağırlığı
x_{sp}	Çözücü-polimer etkileşimi
ϕ_p	Polimerin hacim kesri
Φ_s	Çözücünün hacim kesri
ρ	Yoğunluk

KISALTMA LİSTESİ

CA	Selüloz Asetat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ED	Elektrodiyaliz
FTIR	Fourier Transform Infrared
GA	Glutaraldehit
GS	Gaz Karışımların Ayrılması
MF	Mikrofiltrasyon
MR	Membran Reaktör
NF	Nanofiltrasyon
PV	Pervaporasyon
PVA	Polivinilalkol
RO	Ters Osmoz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UF	Ultrafiltrasyon
VP	Buhar Karışımların Ayrılması

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Membranlarda ayırmanın şematik gösterimi 6
Şekil 2. 2 Fazlarına göre membranların sınıflandırılması.....10
Şekil 2. 3 Gözenekliliklerine göre membranların sınıflandırılması.....11
Şekil 2. 4 Yapılarına göre membranların sınıflandırılması 11
Şekil 2. 5 Seramik yapılı bir membranın SEM görüntüsü 12
Şekil 2. 6 Gözenekli bir membranın SEM görüntüsü 13
Şekil 2. 7 Şematik olarak tipik bir kompozit membranın gösterimi 16
Şekil 2. 8 Membran kirlenmesinin şematik gösterimi.....21
Şekil 2. 9 Konsantrasyon polarizasyonu mekanizması 23
Şekil 3. 1 Ultrafiltrasyon prosesinin şematik gösterimi.....26
Şekil 3. 2 Ters Osmoz prosesinin şematik gösterimi 28
Şekil 3. 3 Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi 30
Şekil 3. 4 Elektrodiyaliz işleminin şematik gösterimi.....30
Şekil 4. 1 Plaka-Çerçeve modülünün şematik gösterimi 34
Şekil 4. 2 Plaka-Çerçeve modülünün çeşitli kesitlerdeki şematik gösterimleri 34
Şekil 4. 3 Spiral Sargı Modülü.....35
Şekil 4. 4 İçi boş lif modülü 36
Şekil 4. 5 Borusal modül şematik gösterimi.....37
Şekil 4. 6 Kapiler modülün şematik gösterimi 37
Şekil 5. 1 Nanoboyutlu Si partiküllerinin SEM görüntüsü 41
Şekil 5. 2 Nanosilika dolgulu PVA membranın SEM görüntüleri.....46
Şekil 5. 3 Polimer matrise iyi dağılmış nanomalzemenin şematik gösterimi 47
Şekil 6. 1 Nanokompozit membran hazırlama adımları 50
Şekil 6. 2 Homojen PVA membranın SEM görüntüleri 51
Şekil 6. 3 Nanodolgulu PVA membranın SEM görüntüleri 52
Şekil 6. 4 Homojen PVA membranın FT-IR spektrumu.....53
Şekil 6. 5 Nanodolgulu PVA membranın FT-IR spektrumu 53
Şekil 6. 6 Homojen PVA membran için TGA, DTG, DTA sonuçları.....55
Şekil 6. 7 Nanodolgulu PVA membran için TGA, DTG, DTA sonuçları 55
Şekil 6. 8 Homojen PVA membranın farklı sıcaklıklardaki su sorpsiyonu.....58
Şekil 6. 9 Nanodolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki su sorpsiyonu 58
Şekil 6. 10 Pervaporasyon deney düzeneği 60
Şekil 6. 11 Homojen PVA membranın akı ve alıkoyma değerleri.....59

Şekil 6. 12 Nanodolgulu PVA membranın akı ve alıkoyma değerleri 61
Şekil 6. 13 Homojen ve dolgulu PVA membranların akı değerleri 61

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1 Akı ifadeleri ve kanunları 8
Çizelge 2. 2 Bazı membran sistemlerinin sürücü kuvvetleri 9
Çizelge 2. 3 Gözenek tipleri ve genişlikleri 14
Çizelge 2. 4 Bazı membran malzemeleri için çalışma sıcaklıkları 20
Çizelge 3. 1 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri 25
Çizelge 3. 2 Bazı membran ayırma prosesleri 31
Çizelge 4. 1 Bazı membran modüllerinin farklı yönlerden karşılaştırılması 39
Çizelge 4. 2 Membran modüllerinin avantaj/dezavantajları ve kullanıldığı prosesler ...40
Çizelge 5. 1 Literatürde kullanılan bazı polimer nanokompozit örnekleri 44
Çizelge 5. 2 Polimerlere nanomalzeme katkısının avantaj/dezavantajları 45
Çizelge 6. 1 PVA ve PVA/GA'nın en karakteristik frekansları gösterilmektedir. 54

ÖZET

NANOBOYUTLU MALZEME DOLGULU HİDROFİLİK MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Berk TIRNAKÇI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yavuz SALT

Membran teknolojisi birçok avantajı sayesinde diğer ayırma işlemlerine alternatif olabilmektedir. Bu avantajlar; düşük enerji tüketimi, kolay kapasite artışı, sürekli ayırma, diğer ayrılma işlemlerine kolay adaptasyon olarak sıralanabilir. Su arıtımı alanında kullanıma uygun, mevcut membranlar; düşük geçirgenlik ve seçicilik seviyesi ile kirliliğe karşı düşük direnç gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Polimerik malzemeleri nanomalzemelerle birleştirerek üretilen yeni bir membran sınıfı olan nanokompozit membranlar bu zorluklara umut verici çözümler sunabilmektedir. Polimer nanokompozit membranlar, polimer matrise dağıtılmış nanomalzemeler ile geliştirilmiş membranlardır. Gelişmiş nanokompozit membranlar, yapı ve fizikokimyasal özellikleri (hidrofiliklik, gözeneklilik, yük yoğunluğu ve termal kararlılık) ayarlayarak ve benzersiz işlevler (antibakteriyel, fotokatalitik veya adsorpsiyon özellikleri) sağlayıp belirli su arıtma uygulamalarında ortaya çıkabilecek olan olumsuzlukları giderme kapasitesine sahiptir.

Bu çalışma kapsamında; sentetik deniz suyunun tuzdan arındırılması için poli (vinil alkol) polimer nanokompozit membranlar, çözelti-döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Çeşitli nanomalzeme dolgulu membranlar hazırlanarak, farklı sıcaklıklarda sorpsiyon verileri elde edilmiş, bu veriler homojen PVA membran ile karşılaştırılmıştır. Çapraz

bağlayıcı olarak glutaraldehit kullanı lmış olup, desalinasyon çalışmaları pervaporasyon sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Desalinasyon, polimerik membran, nanomalzeme, nanokompozit, pervaporasyon

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF NANOSIZED MATERIAL-FILLED HYDROPHILIC MEMBRANE

Berk TIRNAKÇI

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Yavuz SALT

Membrane technology can be an alternative to other separation processes due to its many advantages. These advantages are; low energy consumption, easy capacity increase, continuous separation, easy adaptation to other separations in hybrid uses, no special requirements. Existing membranes for water treatment, typically polymeric in nature, are still restricted by several challenges including the trade-off relationship between permeability and selectivity and low resistance to fouling. Nanocomposite membranes, a new class of membranes fabricated by combining polymeric materials with nanomaterials, are emerging as a promising solution to these challenges. The advanced nanocomposite membranes could be designed to meet specific water treatment applications by tuning their structure and physicochemical properties (e.g. hydrophilicity, porosity, charge density, and thermal and mechanical stability) and introducing unique functionalities (e.g. antibacterial, photocatalytic or adsorptive capabilities). Polymer-matrix nanocomposite membranes are advanced membranes with nanomaterials dispersed in their polymer matrices. Sodium alginate, a hydrophilic natural polymer has been extensively studied for a wide variety of biological applications due to its low cost, biocompatibility, biodegradability, and ease of chemical derivatization.

In this study, polymer nanocomposite membranes were prepared by solution-casting method. Various nanomaterials were used. Sorption studies for pervaporative desalination were carried out at different temperatures. And the sorption data compared with homogeneous PVA membranes. Glutaraldehyde was used as a cross-linking agent and desalination was carried out in the pervaporation system.

Keywords: Desalination, polymeric membrane, nanomaterial, nanocomposite, pervaporation

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Ayırmanın seçici ve geçirgen engeller olarak tanımlanan membranlar tarafından yapıldığı işlemler membran prosesleri olarak adlandırılır. Membran prosesleri diğer ayırma işlemlerine göre önemli birçok avantaja sahiptir. Bunlar: düşük enerji tüketimi, diğer işlemlere kolay adaptasyon ve katkı ihtiyacının olmaması olarak sıralanabilir [1].

Deniz suyu desalinasyonu, tuzlu suyu iki akıma ayırır: düşük konsantrasyonda çözünmüş tuzları içeren taze su akımı ve konsantre tuzlu suyu içeren bir diğer akım. Bu işlem, tuzdan arındırma için bir miktar enerji gerektirir ve ayırma için birkaç farklı teknolojiden faydalanır. Termal damıtma, membran ayırma, dondurma, elektrodiyaliz vb. temelinde yıllar boyunca çeşitli desalinasyon teknolojileri geliştirilmiştir [3].

Yüksek saflıkta ürün elde etmek amacıyla; sıvı organik yapılı malzemelerin susuzlaştırılması, organik malzemelerin sudan ayrılması ve organik-organik karışımların birbirinden ayrılması istendiğinde, pervaporasyon en önemli membran proseslerinden birisidir. Pervaporasyon işlemi ekonomik olmasının yanısıra, çevre dostu bir membran prosesidir ve önemli bir uygulama alanına sahiptir [4].

Santoshkumar D. Bhat, Tejraj M. Aminabhavi tarafından yapılan çalışmada [5], zeolit 4A dolgulu kompozit membranlar hazırlanmıştır. Ağırlıkça %0-10 arasında 4A zeolit dolgulaması yapılarak, dolgu yoğunluğunun membran performansına etkileri incelenmiştir. Membranlar glutaraldehit ile çapraz bağlanarak, asetik asit/etanol karışımlarının ayrılması işlemi pervaporasyon prosesi ile 30-70^{o}C sıcaklar arasında gerçekleştirilmiş, sıcaklık değişiminin performansa etkisi de gözlenmiştir. Yüksek zeolit

4A yüklemelerinde, hem akı hem seçicilik değerlerinde artış görülmüştür. Artan sıcaklık ile birlikte, akı artmış ancak seçicilik değeri düşüş göstermiştir.

2004 yılında Toti, U. S., tarafından yapılan bu çalışma kapsamında; farklı viskozite değerlerine sahip sodyum aljinat ve modifiye edilmiş sodyum aljinat kullanılarak, çözelti-döküm yöntemi ile membranlar hazırlanmıştır [6]. Hazırlanan membranlar belirli oranlarda metanol-su karışımları içinde, glutaraldehit yardımıyla çapraz bağlanıp, pervaporasyon prosesi ile performansları incelenmiştir. Su/asetik asit ve su/izopropanol karışımları ile 30^{o}C besleme sıcaklığında çalışmalar yürütülmüştür. Düşük viskozite değerine sahip sodyum aljinat ile hazırlanan membranlar en yüksek seçicilik değerini vermiştir. Yüksek viskoziteli sodyum aljinat ile hazırlanan membranlar ile küçük de olsa daha yüksek akı değerlerine sahiptir.

Modifiye membranlar sodyum aljinat membranlara, çeşitli oranlarda PEG ve PVA katılarak hazırlanmıştır. Pervaporasyon deneylerinde kütlece %10 PEG ve %5 PVA ile modifiye edilmiş sodyum aljinat membranlarda, akıda düşüş gözlenmeksizin, seçicilik değerlerinde kayda değer bir artış görülmüştür.

2012 yılında, Filiz Uğur Nigiz, Nilufer Durmaz Hilmioğlu tarafından yapılan çalışmada, sodyum aljinat membranlar, homojen ve zeolit 4A dolgulu olarak hazırlanmıştır. Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan membranlar, çapraz bağlanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak fosforik asit kullanılmıştır. Zeolit dolgulu membranlarda akı değerlerinin arttığı görülmüş, seçicilik değerleri ise düşüş göstermiştir. Bunun sebebi olarak zeolit ve polimer arasında oluşan boşluklar olduğu ortaya konmuştur. Beslemedeki su oranı arttırıldıkça akı artmış ancak seçicilik değerleri düşüş göstermiştir [7].

Aynı ekip tarafından 2014 yılında tarafından yapılan bir diğer çalışmada PVA membranlar hazırlanarak desalinasyon çalışmaları yapılmıştır [8]. Homojen, zeolit dolgulu ve PVA-sodyum aljinat blend membranlar, çözelti döküm ve çapraz bağlama yöntemleri ile hazırlanmıştır. Zeolit 3A, PVA membranı farklı çalışma koşullarına uyumlu hale getirmek amacıyla kullanılmıştır. Sodyum aljinat; güçlü hidrofilik yapısı dolayısıyla, akıyı arttırmak için PVA ile karıştırılmıştır. Akı ve tuz alıkoyma değerleri 20-30^{o}C sıcaklıklarında incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda, bütün membranlar için, %100

tuz alıkoyma değeri elde edilmiş, sıcaklık yükseltildiğinde alıkoyma verilerinde ani düşüşler gözlemlenmiştir. Zeolit dolgulamasının artması, akıya olumlu yönde etki etmiştir. Ayrıca PVA-NaAlg membranın akı değerleri homojen PVA'ya göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmüştür.

2011 yılında, Xie vd. tarafından yapılan bir diğer çalışmada [9] PVA, maleik asit ve inorganik silika kullanılarak, sol-jel yöntemi ile hibrid membranlar hazırlanmıştır. Tetraoksi-silan silika için öncü malzeme olarak, maleik asit ise ek çapraz bağlayıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar desalinasyona yönelik pervaporasyon işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanıp, kullanılan silika nanoparçacıklarının boyutu 10 nm'den küçüktür. %20 MA, %10 silika içeren, PVA/MA/silika membranın en yüksek difüzyon katsayısına ve en yüksek tuz alıkoyma oranına sahip olduğu görülmüştür. Akı 6,93 kg/m^2h olarak, tuz alıkoyma değeri de %99,5 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler 6 Torr vakum ve 22°C'de elde edilmiştir.

1997 yılında, Yeom tarafından yapılan çalışmada sodyum aljinat membranlar hazırlanarak, glutaraldehit ile çapraz bağlanmıştır. Kütlece %2,5 aljinat miktarına sahip membranlar, hacimce %0-20 arasında glutaraldehit ile çapraz bağlandıktan sonra kurutulmuş ve kullanıma hazır hale getirilmişlerdir. Glutaraldehit oranı %5'ten yüksek olan çapraz bağlayıcı ile hazırlanmış membranların kararlı yapılara sahip olduğu görülmüştür. Çapraz bağlama işlemi; membranı su içinde kararlı hale getirirken, bu kararlı hal aynı zamanda membranın suya karşı seçici-geçirgen yapısını da bozmakta olduğu gözlenmiştir. Kütlece %70-90 etanol içeriğine sahip karışımlara, 40-80^oC arası sıcaklıklarda, pervaporasyon uygulandığında 60–1000 g $m^{-2}h^{-1}$ değerleri arasında akı elde edilmiştir [10].

Filiz Uğur Nigiz, Nilufer Durmaz Hilmioğlu tarafından 2012 yılında yapılan bir diğer çalışmada, zeolit 4A ve klinoptilolit dolgulu sodyum aljinat membranlar, çözelti-döküm yöntemine göre hazırlanmıştır. Membranlar glutaraldehit ile çapraz bağlanmış, daha sonra etanol-su karışımlarını ayırmaya yönelik pervaporasyon uygulaması ile çalışmalar yapılmıştır. Kompozit yapıda zeolit miktarının artması ile akı ve seçicilik değerlerinde artışlar görülmüş; beslemede su içeriği arttırıldığında akının arttığı, seçicilik değerinin

ise düştüğü ortaya konmuştur. Elde edilen performans verilerine göre zeolit 4A'nın klinoptilolite göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [11].

Guo vd. tarafından 2007 yılında, etilen glikol-su karışımlarının pervaporasyon ile ayrılması üzerine yapılan çalışmada [12], PVA-silika içeren nanokompozit membranlar kullanılmıştır. Membranlar, PVA ve g-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) ile in situ sol-jel metodu yardımıyla hazırlanmıştır. Yapıya katılan silika parçacıkları, membranın termal dayanımını arttırdığı görülmüştür. 70^{o}C'de, %80 EG sulu çözeltisi ile yapılan pervaporasyon sonucu 67 g $m^{-2}h^{-1}$ akı değeri elde edilmiştir.

Zhang vd. tarafından 2008 yılında yapılan bir diğer çalışmada, nanosilika katkılı polisülfon kompozit membranlar hazırlanmıştır. Nanosilika; membranın mekanik dayanımını arttırmak, hidrofilik özellikler katmak, kirlenmeye karşı direnç kazandırmak amacıyla yapıya katılmıştır. Kullanılan nanosilika Ce-katkılı olarak modifiye edilmiştir. Yağ-su odaklı bir ayırma işlemi, hazırlanan membranlar ile gerçekleştirilmiş ve yağ alıkoymasının %98,89 olduğu görülmüştür. 90 dakikalık çalışma süresinden sonra dahi 80 L/(m^2h) akı değerleri görülmüştür [13].

1992 yılında Lee vd. tarafından yapılan diğer bir çalışmada, etanol-su karışımlarının pervaporasyon ile ayrılmasına yönelik PVA-chitosan membranlar, çözelti-döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar glutaraldehit ile çapraz bağlandıktan sonra, pervaporasyon deneylerine hazır hale geitirilmiştir. Yapılan pervaporasyon deneyleri sonucu seçicilik ve akı için sırasıyla, 450 ve 0,47 kg/m^2h değerleri elde edilmiştir [14].

Lokesh vd. tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada ise polianilin kaplı TiO_2 katkılı sodyum aljinat nanokompozit membranlar, 1,4-dioksan/su karışımının pervaporasyon ile ayrılmasına yönelik olarak, çözelti-döküm tekniği ile hazırlanmıştır. %4'lük sodyum aljinat karışımına belirli oranlarda (ağırlıkça %0,25, 0,5 ve 1) modifiye TiO_2 dolgusu yapılmıştır. Membranlar glutaraldehit ile çapraz bağlanmış ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Farklı oranlarda dolgulamaya sahip membranlar farklı su-1,4-dioksan bileşimlerinde pervaporasyon deneylerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre ise nanomalzeme dolgusu akıda düşüşlere neden olmuş, seçicilik değerlerinde kayda değer artışlar sağlamıştır [15].

1.2 Tezin Amacı

Membran teknolojisi düşük enerji ihtiyacı, kolay kapasite artışı, sürekli ayırma sağlanabilmesi ve hibrid ayırma sistemlerine uygunluğu sayesinde birçok uygulama alanında tercih edilebilir bir teknolojidir. Özellikle desalinasyon işleminde, temiz su eldesi amacıyla kullanılmaktadır. Polimerik nanokompozit membranlar, polimer matrise iyi bir şekilde dağıtılmış nanomalzemeleri içeren yapılardır. Nanomalzemeler polimer matrisin fizikokimyasal özelliklerini değiştirerek, polimer yapıya eşsiz özellikler katabilirler. Bu çalışmada farkli tip nanomalzemeler kullanılarak, PVA membranlar hazırlanmış olup; hazırlanan membranlar pervaporasyon işlemine tabi tutularak sentetik deniz suyunun arındırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar farklı sıcaklık değerlerinde yapılmış ve elde edilen sonuçlar homojen PVA membran ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler ile karşılaştırılmıştır.

1.3 Hipotez

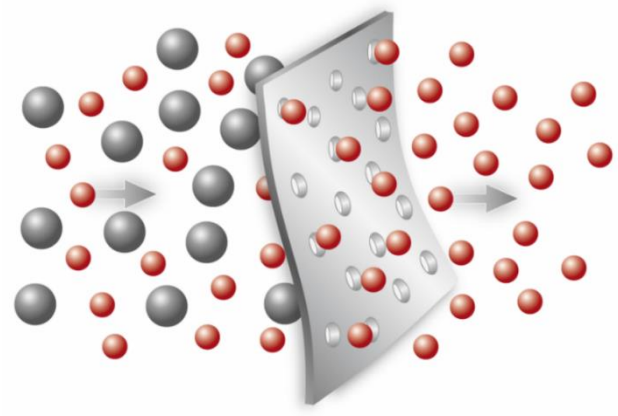
Polimer matrise dağıtılmış silika esaslı nanomalzemeler ile hazırlanan membranların, sentetik deniz suyunun tuzdan arındırılmasına yönelik homojen membrana göre daha iyi seçicilik ve akı değerleri ortaya koyması beklenmektedir.

BÖLÜM 2

MEMBRAN

2.1 Membran Tanımları

Membranların ayırma özellikleri yüz yıldan fazladır bilinmesine rağmen, ayrıntılı çalışmalar son elli yılda ortaya çıkmıştır. J.K Mitchell 1831 yılında, incelediği gazların kauçuk balonlardan farklı hızlarda geçtiğini farketmiş ve membranlar üzerine ilk bilimsel gözlemleri yapmıştır. İlk polimerik membranlar, Schönbein tarafından 1846 yılında selüloz nitrat ile sentetik olarak üretilmiştir. I. Fick Kanunu olarak bilinen gaz difüzyon ilkesi; Adolf Fick'in yaptığı, nitroselüloz membranlardan gaz geçişi çalışmaları doğrultusunda ortaya çıkmıştır. Sir Thomas Graham 1866 yılında membrandan madde geçişi ile ilgili "çözünme-difüzyon" modelini öne sürmüş ve kompozit membanların ilk örneğini hazırlamıştır. Bechold ise 1900'lü yıllarda membran prosesleri üzerine ilk sistematik çalışmaları yaparak "ultrafiltrasyon" terimini ortaya koymuştur [15].



Şekil 2. 1 Membranlarda ayırmanın şematik gösterimi [2]

1950'li yıllara kadar birkaç özel uygulama ile sınırlı ve ekonomik olmayan membran sistemleri ile ilgili asıl gelişmeler bu tarihten sonra ortaya çıkmıştır [16].

Loeb ve Surirajan'ın 1960'lı yıllarda, yüksek geçirgenlikli asimetrik ters osmoz membranlarının üretilmesi ve bu membranlarla içilebilir su eldesi üzerine yaptıkları çalışmalar sonucunda membran uygulamaları; günümüzde birçok alanda kullandığımız halini almıştır. 1950'lerin sonlarına doğru, Kaliforniya Üniversitesi'nden Sidney Loeb ve S.Sourirajan ile Florida Üniversitesi'nden Charles Flerid, deniz suyunu deminarelize etmek amacıyla selüloz asetatı ve ters osmozu geliştirmişlerdir. Ancak membranın oldukça kalın olması nedeniyle denemeler istenildiği kadar başarılı olamamıştır. Membran teknolojisi ile ilgili ilk başarı Loeb ve Sourirajan'ın ilk asimetrik membranı üretmesiyle kazanılmış ve membran proseslerinin endüstriyel ölçekli uygulamalarda kullanımı sağlanmıştır. Loeb ve Sourirajan'ın membran teknolojisi ile 1960'dan 1980'e kadar 20 yıllık dönemde daha yüksek performanslı, daha dayanıklı ve daha yüksek akımlı membranların geliştirilmesi için ilk adım atılmıştır [17].

Membranlar iki farklı ortamı birbirinden ayıran ve itici bir kuvvet yardımıyla ayırdığı fazlar arasında madde geçişine izin veren malzemelerdir. Membranlar en genel haliyle "seçiçi – geçirgen" engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma süreci membranın özelliklerine bağlıdır ve ayırmanın gerçekleşmesi için basınç farkı, konsantrasyon farkı, sıcaklık farkı, elektrik potansiyel farkı gibi bir itici kuvvete ihtiyaç duyulur [15].

2.2 Membranlarda Ayırma Mekanizması

Membranlar yarı geçirgen bir yapıya sahiptirler ve membran besleme karışımındaki bileşenlerden birine diğer bileşenden ya da bileşenlerden daha seçiçi özellik gösterdiği için membranda taşınım gerçekleşir. Membrandan geçen akım "permeat", membrandan geçmeyen akım ise "retentat" olarak adlandırılır. Membrandan geçiş süreci "gözenek-akış" ve "çözünme-difüzyon" modeli olmak üzere iki farklı model ile açıklanmaktadır. Gözenek-akış modelinde maddelerin konvektif akış ile gözeneklerden taşındığı kabul edilir. Burada ayrılması istenen maddelerden bir kısmı gözeneklerden geçerken, bir kısmı gözeneklerde kalır. Çözünme-difüzyon modeli ise besleme karışımından ayrılması istenen maddenin, membran materyalinde çözünerek konsantrasyon değişimi yardımıyla membrandan geçmesi sürecidir. Çözünürlüklerin ve

difüzyon hızlarının farklı olması maddelerin membran yardımıyla birbirinden ayrılmasını sağlar [18].

Membranların performansını belirlememizi sağlayan iki temel parametre vardır. Bunlar akı ve seçiciliktir. Akı; birim alandan birim zamanda geçen madde miktarı olarak tanımlanır. Akı genellikle hacimsel olarak ifade edilir. Birimi genelllikle L/m^2sa, L/m^2gün ve cm^3/cm^2sa olarak ifade edilir. Akı basınca, sıcaklığa, çözeltideki madde miktarına, ortamın içeriğine ve akış hızına bağlıdır. Membranlarda taşınma, bir sürücü kuvvet yardımıyla gerçekleşir. Bundan dolayı;

Akı, sürücü kuvvete bağlı olarak Eşitlik 2.1'e göre hesaplanır [19];

$$J = -A\frac{dX}{dx} \qquad (2.1)$$

dX/dx; sürücü kuvveti ifade eder.

A; akı ve sürücü kuvvete bağlı bir katsayıdır ve Çizelge 2.1'e göre değişiklik gösterir.

Çizelge 2. 1 Akı ifadeleri ve kanunları [19]

Akı	Eşitlik	Kanun
Kütlesel Akı	$J_m = -D.\,dC/dx$	Fick
Hacimsel Akı	$J_v = -L_P.\,dP/dx$	Darcy
Isısal Akı	$J_h = -\lambda.\,dT/dx$	Fourier
Momentum Akısı	$J_n = -\nu.\,dV/dx$	Newton
Elektriksel Akı	$J_i = -1/R.\,dE/dx$	Ohm

Çeşitli membran sistemlerindeki sürücü kuvvetler ile çözelti ve süzüntü fazları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 Bazı membran sistemlerinin sürücü kuvvetleri [19]

Membran Sistemi	**Fazlar**		**Sürücü Kuvvet**
	Çözelti	**Süzüntü**	
Mikrofiltrasyon (MF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ultrafiltrasyon (UF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Nanofiltrasyon (NF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ters Osmoz (RO)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Gaz ayırımı (GS)	Gaz	Gaz	ΔP
Buhar süzme (VP)	Gaz	Gaz	ΔP
Pervaporasyon (PV)	Sıvı	Gaz	ΔP
Elektrodiyaliz (ED)	Sıvı	Sıvı	ΔE
Membran elektroliz	Sıvı	Sıvı	ΔE
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔC
Difüzyon diyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔC
Membran kontaktörler (MR)	Sıvı Gaz Sıvı	Sıvı Sıvı Gaz	ΔC ΔC/ΔP ΔC/ΔP
Termo osmoz	Sıvı	Sıvı	ΔT/ΔP
Membran distilasyonu (MD)	Sıvı	Sıvı	ΔT/ΔP

Seçicilik ise membrandan geçen maddelerin bir ölçüsüdür. Seçicilik genel olarak, alıkoyma (R) ya da ayırma faktörü (α) parametreleri ile ifade edilir. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik ya da alıkoyma ile yüksek geçirgenlik özelliklerine sahip olması beklenir. A ve B bileşenlerini içeren bir karışım için seçicilik faktörü 2.2'deki eşitlik ile ifade edilir.

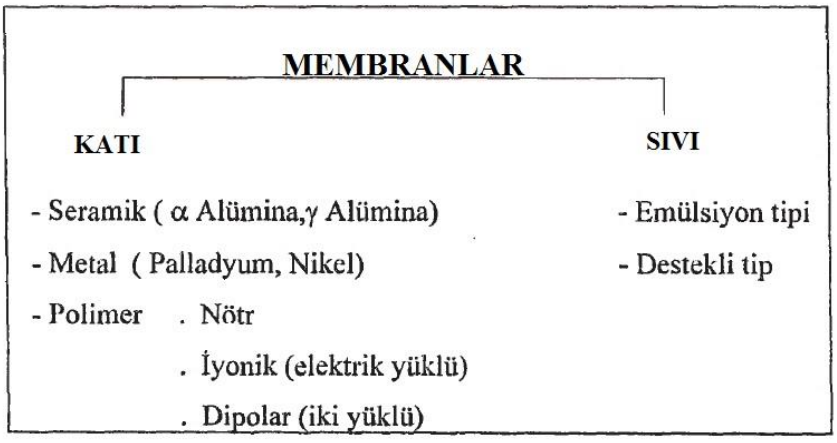
$$\alpha_{A/B} = \frac{yA/yB}{xA/xB} \qquad (2.2)$$

Burada yA ve yB permeattaki A ve B bileşenlerinin konsantrasyonları iken; xA ve xB, beslemedeki bileşenlerin konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

2.3 Membranların Sınıflandırılması

Membran; temel olarak iki sistemi birbirinden ayıran ve bu iki ortam arasında, belirli tür maddelere seçici bir geçirgenlik gösteren, ince yapıda bir interfazdır [18]. Membranlar yapılarına göre, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre birçok farklı şekilde sınıflandırılabilirler.

Membranlar fiziksel olarak incelendiğinde membran yapılarının çeşitlilik gösterdiği anlaşılır. İşlem sırasında göz önünde bulundurulması gereken mekanik özellikler, proses gereksinimleri ve bunlar birçok faktör, membran malzemesinin ve membran hazırlama şeklinin belirlenmesi konusunda dikkate alınması gereken ayrıntıları belirler. Membranlar fazlarına, gözenekliliklerine ve yapılarına göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmalar Şekil 2.2, 2.3 ve 2.4'te gösterilmiştir [20].



Şekil 2. 2 Fazlarına göre membranların sınıflandırılması [20]

$\phi_{pore} < 1\ nm = 10^{-9}\ m$	Gözeneksiz membran
$1\ nm \leq \phi_{pore} \leq 50\ nm$	Mikrogözenekli membran
$\phi_{pore} > 50\ nm$	Gözenekli membran

Şekil 2. 3 Gözenekliliklerine göre membranların sınıflandırılması [20]

MEMBRANLAR

Simetrik Membranlar	Asimetrik Membranlar
- Gözeneksiz (dense)	- Gözeneksiz
- Mikrogözenekli	- Mikrogözenekli

Şekil 2. 4 Yapılarına göre membranların sınıflandırılması [20]

Membranlar genel olarak ise şu şekilde sınıflandırılabilir;

- Malzeme Özelliklerine göre;
  - I.Doğal Membranlar
  - II.Sentetik Membranlar
    - ➢Organik Membranlar
    - ➢İnorganik Membranlar
- Fiziksel Yapılarına göre;
  - I.Gözenekli Membranlar
  - II.Homojen Membranlar
  - III.Asimetrik Membranlar
  - IV.İyon Değiştirici Membranlar
  - V.Kompozit Membranlar

2.3.1 Membranların Malzeme Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Membranlar malzeme özelliklerine göre; doğal ve sentetik membranlar olmak üzere iki ana başlıkta sınıflandırılabilir.

Doğal membranlar; biyolojik membranlar olarak da adlandırılabilen, doğada kendiliğinden var olan, insan yaşamı için önem arz eden membranlardır. Sentetik membranlar ile doğal membranlar arasında gerek yapısal ve işlevsel olarak büyük farklar bulunmaktadır. Örneğin biyomembranlar kovalent olmayan bağlarla bağlanmış biyolojik yapılardır ve canlılar açısından önemli görevleri vardır. Genellikle asimetrik yapıdadırlar.

Sentetik Membranlar; sentetik yollarla, organik veya inorganik yapılarda ya da bu yapıların kombinasyonları ile hazırlanan membranlardır.

- **Organik Membranlar**

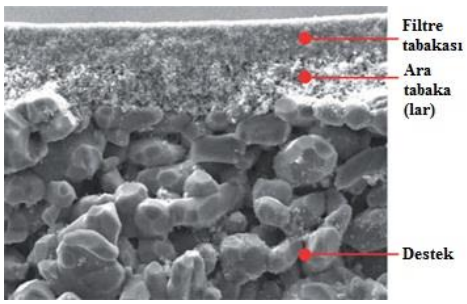
Polimerler organik ya da inorganik monomerlerden oluşan kimyasal yapılardır. Polimerler; ucuz olması, kimyasal ve mekanik özellikleri sayesinde membran malzemesi olarak yoğun bir şekilde tercih edilmektedir. Polimerler içinde en fazla kullanım alanına sahip olup, tercih edilen grup organik yapılardır [21].

Genelde herhangi bir polimer yapı membranlar hazırlanırken kullanılabilir. Ancak proses gereksinimleri, membran özellikleri ve diğer birçok parametre göz önünde bulundurulduğunda her polimer ayırma işlemi için tercih edilmeyebilir [15].

En çok kullanılan ve bilinen organik polimerler arasında polietilen, polipropilen, polibütilen, poliizobütilen, polibütadien, poli(vinil klorür), poli(vinil alkol), polistiren, poli(akrilik asit), poliakrilonitril yer almaktadır [21].

- **İnorganik Membranlar**

Ticari membranların oldukça büyük bir kısmı polimerler temellidir. Ancak son yıllarda inorganik malzemelerin kullanıldığı membranlara ilgi artmıştır [22]. Şekil 2.5'te seramik bir membranın SEM görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 2. 5 Seramik yapılı bir membranın SEM görüntüsü [23]

İnorganik yapılı membranlar genellikle yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığa sahip olsa da, polimerik malzemeler ile karşılaştırıldığında, uygulamalarında çeşitli sınırlamalar bulunmaktadır. [24].

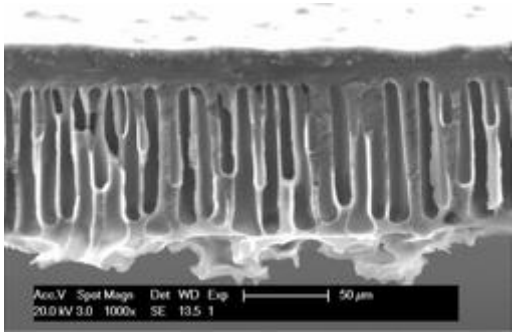
Membran malzemesi olarak kullanılan inorganik yapılar genellikle cam, seramik, metal ve zeolitleri içermektedir. Sinterleme ve sol-jel metodu ile hazırlanabilen seramik membranlar genellikle UF ve MF uygulamalarında kullanılır. Cam membranlar da silisyum içerdiğinden seramik malzeme olarak düşünülebilir ve katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile hazırlanmaktadır. Metalik membranlar toz halindeki metallerin sinterlenmesi işlemi ile elde edilir. Bir diğer inorganik yapı olan Zeolitler ise, alkali ve toprak alkali yapıları içeren, sulu alüminyum silikat malzemelerdir. Zeolitler moleküler elek, iyon değişimi, seçici adsorpsiyon ve kataliz gibi özelliklere sahiptir. Bu gibi özellikleri sayesinde yüksek performansa sahip membranların hazırlanmasında önemli bir yer tutar. Zeolitler üzerine son 40 yılda birçok araştırma ortaya konmuştur [25].

2.3.2 Membranların Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Membranlar uygulama alanına göre birçok farklı fiziksel özellikte hazırlanabilir. Membranların fiziksel yapılarına göre bir sınıflandırma yapılmak istenirse, membranlar; gözenekli, homojen, asimetrik, iyon değiştirici ve kompozit olmak üzere beşe ayrılabilir.

- **Gözenekli membranlar**

Bu tür membranlar polimer, seramik, grafit, metal, metal oksit gibi pek çok malzemeden yapılabilirler. Mikrogözenekli membranlar en çok kaba filtrasyon, MF ve UF uygulamalarında kullanılırlar. Kimyasal veya ısıya karşı dirençli ancak mikroorganizma aktivitesine karşı hassas değildirler [26].



Şekil 2. 6 Gözenekli bir membranın SEM görüntüsü [27]

Gözenekli membranlar fonksiyonel olarak filtrelere benzer şekilde çalışır. Çeşitli kimyasal türlerin ayrılması gözenek çaplarına ve parçacık büyüklüklerine bağlı olarak eleme mekanizması üzerinden yürür. Filtrelerden ayrıldıkları nokta mikro boyutlardaki (0,01-10 μm) gözenekleridir. Polimer, seramik, metal gibi birçok farklı malzeme ile hazırlanabilirler. Genellikle filtrasyon, MF ve UF işlemlerinde kullanılırlar [28]. Çizelge 2.3'te gözenek tipleri, genişlikleri ve kullanıldığı bazı uygulamalar gösterilmektedir.

Çizelge 2. 3 Gözenek tipleri ve genişlikleri [29]

Gözenek	**Genişlik (nm)**	**Önemli Uygulamaları**
Makrogözenek	>50	UF, MF
Mezogözenek	2-50	UF, NF
Mikrogözenek	<2	NF
Süpermikrogözenek	0,7-2	NF
Ultramikrogözenek	<0,7	RO, GS, Diyaliz
Ultragözenek	<0,35	RO, GS, Diyaliz

- **Homojen Membranlar**

Mikro gözenekler içermeyen yapılardır. Yoğun membranlar olarak da adlandırılırlar. Tüm hacim zincir segmentleri arasındaki boşluklardan oluşur. Bu membranlar taşınım kimyasalların membran yapısındaki çözünürlükleri ile de alakalıdır. Membranın doğası, yapısı, kalınlığı ve birçok özelliği taşınımı etkileyen ana faktörlerdir. Homojen membranlar basınç, konsantrasyon, elektrik potansiyel farkı gibi sürücü kuvvetler yardımıyla ayırma işlemini gerçekleştiren yoğun yapıda filmlerdir. Birçok GS ve RO işleminde kullanılan membranlar yoğun membaranlardır [15].

- **Asimetrik membranlar**

Günümüzde membran ayırma işlemlerinde kullanılan en önemli membranlar asimetrik membranlardır. Yüksek akıya ve mekanik kararlılığa sahiptirler. Asimetrik membranlar kalın bir gözenekli tabakanın üzerinde ince bir kabuk tabakayı içeren yapılardır. Kabuk tabaka gerçek membranı temsil eder. Gözenekli tabaka ise destek görevi görür.

Asimetrik membranlar ,RO, UF, GS gibi birçok farklı membran prosesinde kullanılmaktadır. Genellikle faz dönüşümü yöntemi ile hazırlanırlar [30].

Kompozit asimetrik ve integral asimetrik membranlar olarak ikiye ayrılırlar. Yüksek akı istendiğinde mümkün olduğunca ince bir kabuk tabakaya sahip membranlar hazırlanmalıdır. Taşınma hızı membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Üst tabaka ve destek tabaka tek bir işlemle veya ayrı olarak hazırlanabilir. Kompozit bir membranlarda tabakalar genellikle farklı polimerlerden hazırlanır [18].

- **İyon değiştirici membranlar**

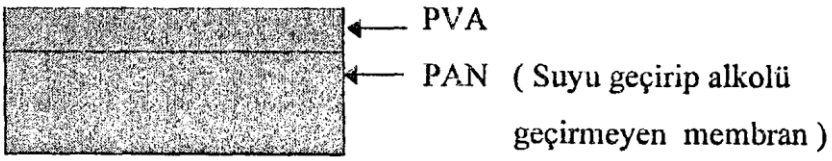
Bu tip membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik ya da katyonik olarak adlandırılırlar [22]. Katyon değiştirici membranlar, katyonların geçişine izin verip, $–SO_3^-$, $–COO^-$, $–PO_3^{2-}$, $–PO_3H^-$, $–C_6H_4O$ gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise, anyonları geçirip, $–NH^{3+}$, $–NRH^{2+}$, $–NR^{3+}$, $–PR^{3+}$, $–SR^{2+}$ gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir.

İnorganik membranlar mikrogözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikrogözenekli membranlar gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir [31].

Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır [32].

- **Kompozit membranlar**

Kompozit membran, seçici ayırıcı tabaka ile destek tabakasının iki farklı malzemeden yapıldığı membran şekli olup, tipik bir kompozit membran Şekil 2.7'de görülmektedir [33].



Şekil 2. 7 Şematik olarak tipik bir kompozit membranın gösterimi [33]

Asimetrik membranlar ince, seçici-geçirgen bir kabuk (ayırıcı) tabaka ve bu tabaka destek olan gözenekli yapılardan oluşan membranlardır. Bu iki tabaka birbirinden farklı malzemeler ve farklı yöntemler ile hazırlanarak kompozit membranlar üretilir. Kimyasal ve ısıl dayanım, seçicilik ve geçirgenlik gibi önemli parametreler göz önüne alındığında, kompozit membranların bir avantaja sahip olduğu görülür. Bu avantaj ise birbirinden farklı iki tabakanın optimum bir performans ortaya koyabilmek için ayrı ayrı optimize edilebilmesi sayesinde ortaya çıkar. Asimetrik kompozit membranlar genellikle faz dönüşümü yöntemi ile hazırlanır. Günümüzde yüksek seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip kompozit membranlar farklı polimerler ve farklı yöntemler ile hazırlanmaktadır [34].

2.4 Membranların Karakterizasyonu

Gerek doğal gerek sentetik yapılar ile hazırlanan membranların kullanılacağı herhangi bir membran prosesi ortaya konulurken, göz önünde bulundurulması gerek bazı karakteristik membran özellikleri vardır [20]. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- Membran Seçiciliği
- Membran Geçirgenliği
- Mekanik kararlılık
- Isıl kararlılık
- pH'a dayanıklılık
- Kimyasal direnç
- Sorpsiyon
- Gözenek boyutu ve dağılımı

Bu özellikler yardımıyla membranlar ve membran prosesleri birbirleri ile karşılaştırılarak optimum performansı verecek olan membranın hazırlama yöntemleri ve uygulama parametreleri ile ilgili daha sağlıklı bilgiler ortaya konabilir.

2.4.1 Membran Seçiciliği

Membranlar bazı molekülleri yüzeyde tutarken bazı moleküllerin geçişine izin vermelidirler. Yüksek seçicilik membrandan istenen asıl niteliklerdendir [35].

2.4.2 Membran Geçirgenliği

Membranlardaki en önemli karakteristik parametrelerden bir diğeri de geçirgenlik değeridir. Membranlarda geçirgenlik değerleri; membran yapısına, hazırlama tekniğine ve ayırma yöntemine göre farklılık gösterir. Membran proseslerinde istenilen maddeler membrandan bir sürücü kuvvet altında geçirilirken, belirli boyutlardaki yapılar tutulabilir. Membranda geçirgenlik itici kuvvet ile orantılıdır. Aşağıda gösterilen bağıntı yardımıyla, standart bir geçirgenlik katsayısı hesaplanabilir.

$$Js = \frac{Ls \times \Delta p}{\eta s} \qquad (2.1)$$

Ls: Standart geçirgenlik katsayısı ($mLcm^{-2}$)

Js: Akı ($mLcm^{-2}s^{-1}$)

ΔP: Basınç farkı ($gcm^{-1}s^{-2}$)

ηs: Saf suyun viskozitesi ($gcm^{-1}s^{-1}$)

2.4.3 Mekanik Kararlılık

Membranların ayırmak istenen malzemelere, uygulanacak membran prosesine göre, farklı sıcaklık, pH, basınç değeri altında çalışmasına ihtiyaç duyulabilir. Bu durumda membranların mekanik olarak kararlı olması istenir.

Kullanılacak her membranın farklı basınçlarda çalışması istenir. Örnek vermek gerekirse MF prosesinde 2 bardan düşük basınçlarda çalışılırken bu basınç değeri UF için 1-8 bara NF için 10-30 bara, RO için ise 10-100 bara kadar çıkabilir [36].

2.4.4 Isıl Kararlılık

Membranlar genellikle 80°C'a kadar ulaşan sıcaklıklarda kullanılabilir. En yoğun kullanılan CA membranları 40°C'a kadar dayanıp çalışabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmak istendiğinde ise 800°C'lara kadar ulaşabilen sıcaklıklarda çalışan seramik membranlar tercih edilebilir. Uygun olan sıcaklık değerlerinden daha yüksek sıcaklıklarda çalışılması durumunda membranda çeşitli deformasyonlar ortaya çıkabilir [37].

2.4.5 pH'a Dayanıklılık

Çalışılan pH değeri membran ömrü açısından oldukça önemlidir. Membran prosesleri genellike 2-8 pH aralığında uygulanır. Spesifik uygulamalarda bu aralık çeşitlilik gösterebilir [36].

2.4.6 Kimyasal Direnç

Hazırlanan membranlarda kullanılan malzemeler uygulanacağı karışımlara uygun ve dayanıklı olmalıdır. Eğer membran ve ayırması istenen karışım birbiri ile uyumlu olmaz ise, membran performansında düşüş görülebilir [36].

2.4.7 Sorpsiyon

Membranların su çekme özelliği membranın yapısına göre farklılık gösterir. Membranların sorpsiyon değerleri membran performansı ile ilgili fikir edinmemizi sağlayabilir. Bir membranın sorbe ettiği madde miktarı şu şekilde tanımlanır:

$$Hw = \frac{W - W0}{W0} \times 100 \qquad (2.2)$$

Hw: Membranın sorpladığı yüzde madde miktarı

W0: Kuru membranın kütlesi

W: Islak membranın kütlesi

2.4.8 Gözenek Boyutu Dağılımı

Hazırlanan gözenekli membranların gözenek boyutu ve dağılı membran performansını doğrudan etkileyer ve membran karakterizasyonunda önemli bir rol oynar. Hazırlanan membranlar SEM cihazı yardımıyla analiz edilerek gözenek boyutları ve dağılımı belirlenir.

2.5 Membran Performansını Etkileyen Faktörler

Membran prosesleri ile çalışılırken, membran anahtar faktördür. Bir membrandan istenen çalışılan koşullarda optimum performansı sağlamasıdır. Bu ise doğru membran malzemesi seçimi ile mümkündür. Yapılacak uygulama için doğru membran malzemesinin seçimi o uygulamanın "başarılı" olabilmesi yolundaki ilk adımdır. Gerektiğinde spesifik, uygun polimerlerin seçimi; kullanım ömrünü, bakım karakteristiklerini ve verimi etkileyerek, membran performansına doğrudan etki eder. Membran performansına etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir:

- Sıcaklık
- Basınç
- Organik kirlenme
- İnorganik kirlenme
- Mikrobiyolojik kirlenme
- Hidroliz
- Oksidasyon
- Konsantrasyon polarizasyonu

2.5.1 Sıcaklık

Membranlar ile çalışılırken sıcaklık birçok proses için en önemli parametredir. Çalışılan her proses ve her malzeme için farklı bir optimum sıcaklık aralığı vardır. Bu sıcaklık değerinin iyi belirlenip, ona göre hücre ve membran tasarımı yapılması gerekir. Belirli bir değerden daha yüksek sıcaklıklarda membran zarar görür ve performansta düşüşlere sebep olur. Bazı membran malzemeleri için çalışma sıcaklıkları Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2. 4 Bazı membran malzemeleri için çalışma sıcaklıkları [36]

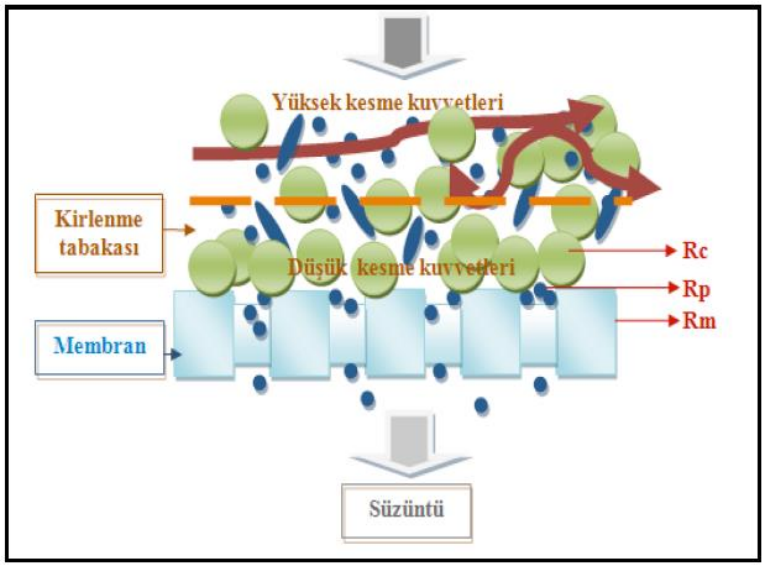
Malzeme Tipi	Uygulama Alanları	Çalışma Sıcaklığı	Zararlı Madde
EPDM	Tipik evsel ve endüstriyel atık sular	175°C'ye kadar	Hidrokarbonlar
Poliüretan	Endüstriyel atık sular	-30°C ile 80°C	Asit, Keton ve Esterler
Nitril	Yağlı ve gresli atık sular	-40°C ile 120°C	Polar Solventler
Hidrin	Özel kimyasal uygulamalar	-50°C ile 108°C	Keton, Ester ve Aldehitler
Silikon	Yüksek sıcaklık veya özel kimyasal uygulamalar	-150°C ile 230°C	-
Neopren	Petrokimya atık suları	-50°C ile 120°C	Ester, Keton ve Asitler
Viton	Petrokimya atık suları	-10°C ile 600°C	-

2.5.2 Basınç

Membran proseslerinde çalışılan basınçların önemli bir yeri vardır. Uygulanan basınç farklı ile akı artar. Ancak uygulanabilecek basınç sınırlıdır. Belirli bir seviyeden sonra membran zarar görebilir ve performans düşüşleri gözlenebilir.

2.5.3 Organik Kirlenme

Membranlarda organik malzemeler ile çalışırken tıkanmalar meydana gelebilir. İnce film kompozit membranlar, selülozik membranlara göre daha geniş bir pH aralığında çalışabilirler. Dolayısıyla tıkanan membran, deterjan ile ya da kostik soda yardımı ile temizlenebilir. Membran kirlenmesinin şematik gösterimi Şekil 2.8'de görülmektedir [38].



Şekil 2. 8 Membran kirlenmesinin şematik gösterimi [38]

Kirlenmenin adımları şu şekilde belirtilmiştir;

- ***Adsorbsiyon;*** Membran ile çözünen yada partiküler madde arasındaki spesifik etkileşimler nedeniyle gerçekleşir. Partiküller, membran yüzeyinde tabaka oluştururlar ve hidrolik direnci artırırlar. Eğer adsorbsiyon konsantrasyona bağlı gerçekleşiyorsa konsantrasyon polarizasyonu, adsorbsiyonun miktarını artırır.
- ***Gözenek tıkanması;*** Filtrasyonun başında, partiküller uygulanan sürücü kuvvet ile temiz membranın gözeneklerine doğru hızlı bir şekilde hareket ederler. Membran gözeneklerinin tamamen ya da kısmen kapanması nedeniyle akı azalır.
- ***Birikme;*** Filtrasyon ilerledikçe, partiküllerin birikmesi membran yüzeyinde devamlı gelişen bir tabaka yaratır. Bu mekanizma genellikle kek direnci olarak ifade edilir.
- ***Jel oluşumu;*** Membran yüzeyindeki birikim devam ettikçe, konsantrasyon polarizasyonu, membran yüzeyinde jel oluşumuna sebep olur [38].

2.5.4 İnorganik Kirlenme

Aynı şekilde inorganik malzemeler ile çalışılırken inorganik kirlenme problemi ortaya çıkabilir. Uygun bir ön arıtım işlemi ile bu sorun ortadan kaldırılabilir.

2.5.5 Mikrobiyolojik Kirlenme

Bazı membranlar mikrobiyolojik üremeyi desteklerken bazıları desteklemez. Ancak bütün membranlar mikrobiyolojik kirlenme problemi ile karşılaşabilir. Kullanılan membran malzemesine göre uygun bir işlem ile bu problemin giderilmesi mümkündür.

2.5.6 Hidroliz

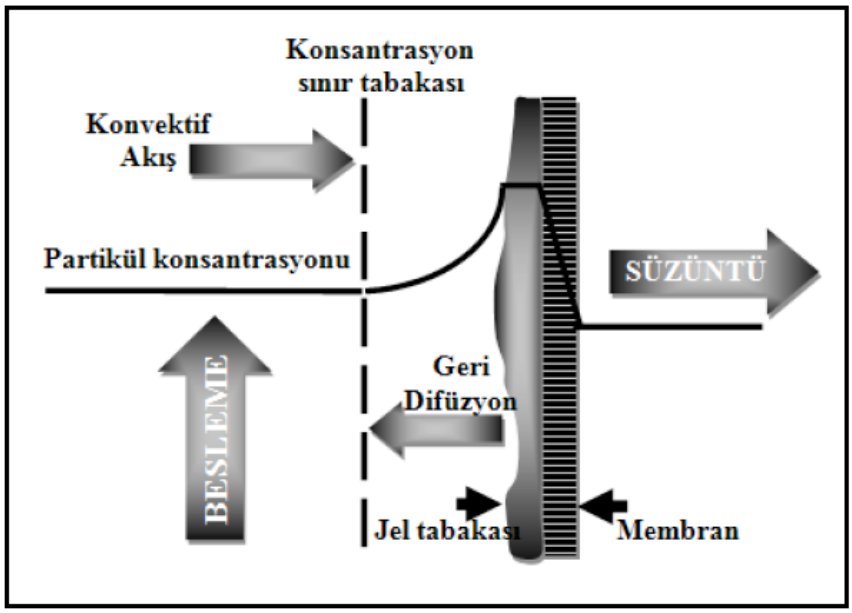
Selülozik membranlar ile çalışılırken ortaya çıkabilecek hidroliz problemi, beslenen suyun pH'ı ayarlanarak ortadan kaldırılabilir. Aksi takdirde hidroliz sistemi olumsuz etkileyerek performans düşüşüne yol açacaktır.

2.5.7 Oksidasyon

Membranlar aşırı şekilde okside edici kimyasallara maruz bırakılırsa olumsuz durumlar ortaya çıkar. Ancak her oksitleyici aynı etkiye sahip değildir.

2.5.8 Konsantrasyon Polarizasyonu

Membranlar konsantrasyonu farklı iki karışımı birlikte bulundurur. Bu konsantrasyon polarizasyonu olarak adlandırılır ve maksimum süzme yardımıyla membranın tasarlayıcısı tarafından düzenlenir. Bu polarizasyon ne kadar uzun sürerse, akış o kadar fazla olur. "Konsantrasyon polarizasyonu" olarak bilinen polarize olmuş moleküllerin kısa bir zaman aralığında membran üzerinde birikerek daha fazla akışa geçiş vermesi gibi sorunların önüne geçilmesi için membranların sistematik olarak basınç altında özel kimyasal maddelerle yıkanabilecek bir sisteme sahip olması gerekir [39]. Konsantrasyon polarizasyonunun mekanizması Şekil 2.9'da gösterilmiştir [40].



Şekil 2. 9 Konsantrasyon polarizasyonu mekanizması [40]

BÖLÜM 3

MEMBRAN PROSESLERİ

Membran prosesleri günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir ve yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkan gelişmeler ile bu ilerleme devam etmektedir. Farklı mekanizmalara ve uygulama alanlarına dayalı birçok membran prosesi bulunmaktadır. Bu farklılıklara rağmen "membran" bütün proseslerde ortak ve anahtar noktadır.

Membranlar seçici-geçirgen engellerdir. Membran, itici kuvvetler yardımıyla membrandan çeşitli kimyasalların geçişini dengeleyen bir engeldir. Ve bu taşınma işlemi membran ile doğrudan ilişkilidir. Membranlar, ayırma işlemi gerçekleştirilecek bileşenler ile membran malzemesi arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklar ve uygunluklar yardımıyla ayırmayı gerçekleştirir. Ve bu işlem bir itici güç yardımıyla sağlanır. Akı(J) ve itici güç arasındaki bağıntı şu şekildedir;

$$J = -A \times \frac{dX}{dx} \qquad (3.1)$$

Burada A, katsayı ve dX/dx itici güçtür ve bu itici güç taşınım boyunca dik bir x koordinatı boyunca X -sıcaklık, basınç ya da konsantrasyon- gradyeni olarak tanımlanır [18].

Başlıca membran ayırma prosesleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, elektrodializ, gaz ayırma ve pervaporasyondur. Bu prosesler hızla gelişmekte olup, birçok uygulama alanında kullanımı hızla artmaktadır.

3.1 Mikrofiltrasyon

MF membranlar, minimum alıkoyma kapasitesine sahiptirler, genellikle 0,1-1 mikrometre aralığındaki parçacıkları ayırabilirler. Bu membranlar koloidal partiküller, bakteriler ve askıda katı maddeleri uzaklaştırılması sağlanabilir [41]. Çözünmüş maddeler ve makromoleküller membrandan geçer. Uygulanan basınç 0,2-3 bar arasındadır.

Mikrofiltrasyon, itici kuvveti basınç olan bir prosestir. Teorik olarak MF ve UF'nin temelleri aynıdır ve bu iki uygulama arasındaki tek fark ayrıştırılan malzemelerin boyut aralığıdır. MF kolloidler, yağ parçacıkları ve hücreler gibi dağılmış parçacıkları ayrıştırırken UF çözünmüş makromoleküllerin ayrıştırıldığı bir prosestir.

MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır [42]. Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri Çizelge 3.1'de listelenmiştir.

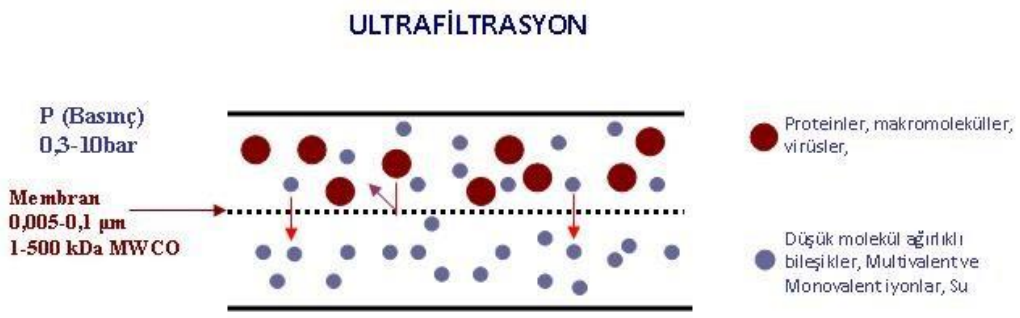
Çizelge 3. 1 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri [42]

Membran Prosesi	**Ayırma Prosesi**	**İtici Kuvvet**	**Tercihen Geçen Bileşen**
Ters Osmoz	Organik çözelti	Basınç Farkı≤100 bar	Çözücü
Ultrafiltrasyon	Makromoleküler çözeltiler ve emülsiyonlar	Basınç Farkı ≤ 10 bar	Çözücü
Mikrofiltrasyon	Süspansiyonlar Emülsiyonlar	Basınç Farkı ≤ 5 bar	Sürekli faz
Gaz Permeasyonu	Gaz karışımları	Basınç Farkı ≤ 80 bar	Tercihli geçen bileşen
Pervaporasyon	Organik Karışımlar	Kısmi Basınç Farkı	Tercihli geçen bileşen
Sıvı Membranlar	Sulu veya sulu organik çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Osmoz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Diyaliz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen iyonlar
Elektrodiyaliz	Sulu çözeltiler	Elektrik alanı	Çözünen iyonlar

3.2 Ultrafiltrasyon

UF terimi 1907 yılında Bechhold tarafından bu prosesin daha büyük parçacıkların (>1 µm) ayrıştırıldığı filtrasyon tekniğinden ayrılması amacıyla kullanılmıştır. UF yüksek molekül ağırlıklı bileşenleri ısı uygulaması ve faz değişimine uğratmadan konsantre etme imkanı sunar.

UF, işletme açısından MF'ye benzer. UF membranları iki tabakalıdır. Üst tabakada gerçek filtrasyon olayı meydana gelir. Alt tabaka üst tabakaya destek oluşturur. Akışkandan çözünmüş molekülleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılır. Ayırmada temel etken moleküler büyüklüğü olmakla beraber, moleküler şekli ve yükü de rol oynar. İyonik olmayan materyalleri de alıkoyar [43]. Ultrafiltrasyon prosesinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3. 1 Ultrafiltrasyon prosesinin şematik gösterimi [43]

Ultrafiltrasyon, ters osmoz ile aynı prensiplere dayanan bir prosestir. İkisi arasındaki temel fark, ultrafiltrasyon membranları, ters osmoz membranlarından daha büyük delik boyutuna sahiptirler. Ultrafiltrasyon membranlar, 0,001-0,1 um aralığındaki makromolekülleri ve partikülleri uzaklaştırmak için kullanılırlar. Ultrafiltrasyon membranın reddetme karakteristikleri için, gözenek büyüklüğü ile ilgili olmayan, miktar kriteri olarak MWCO (molecular weight cut-off) kullanılır. MWCO, membran tarafından çözünen maddelerin %90'ının reddedildiği moleküler ağırlık olarak tanımlanır [44]. MWCO ile maddelerin iyonize olma seviyeleri ifade edilir. Her bir membran için bu değer belirtilmiştir [43].

3.3 Nanofiltrasyon

Yaklaşık 1 nm (10 Å) büyüklüğündeki maddeleri uzaklaştırır. Bu yüzden "nano" olarak adlandırılır. NF, ters osmozun benzeri olarak, yüksek sodyum geri kazanımının gerekmediği, fakat Mg^{2+} ve Ca^{2+} gibi iki değerlikli tuzların tutulması gerektiği durumlarda kullanılır [36]. Tipik işletme basıncı 3,5-15 bar arasındadır.

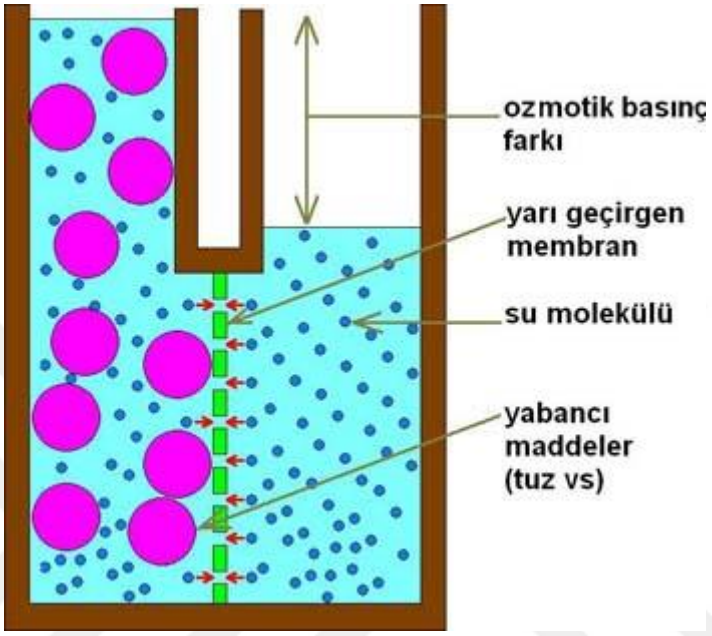
3.4 Ters Osmoz

RO, yüksek basınçta yarı geçirgen membran arasından su geçirilerek istenmeyen maddeleri filtre etme işlemidir. RO sistemleri, su kalitesini iyileştirmek amacı ile uygulanmaktadır. RO sistemleri ile,

- Çok tuzlu deniz suyunu veya hafif tuzlu suyu içme suyuna dönüştürmek,
- Endüstriyel işletmelerde çözünmüş tuzları geri kazanmak,
- Sanayide ve içme suyunda istenen kalitede su elde etmek,
- Buhar kazanlarında kazan taşı oluşumunu önlemek,
- Sulardaki sertliği gidermek,
- Atık suları arıtmak,
- Konsantre meyve suyu ve salça elde etmek,
- Toksik maddeleri ve mikroorganizmaları bertaraf etmek,
- Kimyasal işletmelerde daha kaliteli su kullanmak amacı ile geniş olarak kullanılmaktadır.

Özellikle içme suyunda koku, tat, renk, çözünmüş maddeleri ve sertliği gidermek amacı ile RO işlemi son yıllarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. RO sistemleri, laboratuarlar, kozmetik ve ilaç sanayi, akü üretimi, diyaliz merkezleri, fotoğrafçılık endüstrisi, batarya sanayi, buz yapımı, metal kaplama sanayi, hemodiyaliz, biomedikal uygulamalar, alkolsüz ve alkollü içecek sanayi, cam sanayi, elektronik sanayi, tekstil sanayi, hastanelerde işletme suyu ve son yıllarda ise daha kaliteli içme suyu üretiminde uygulanmaktadır. Son zamanlarda atık su arıtımında (bitkisel yağ sanayi ve tekstil atık suları gibi) ve metal sanayinde bazı metallerin geri kazanılmasında ve konsantre meyve

suyu, asetik asit, fosforik asit, salça gibi maddelerin konsantre olarak elde edilmesinde kullanılmaktadır. RO sistemleri kurulmadan önce su içersinde çözünmüş istenmeyen maddelerin ne kadar miktarda olduğu önceden tespit edilmelidir. RO işleminden önce ve sonra sular sürekli olarak izlenmeli, ölçülmeli ve istenen kaliteye uygun üretilip üretilmediği karşılaştırılmalıdır. Şekil 3.2'de RO işleminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3. 2 Ters osmoz prosesinin şematik gösterimi [2]

RO tekniğinde su RO membranı yüzeyine paralel olarak hareket eder, membranın iki tarafındaki basınç farkı ile mineralli suyun bir kısmı mineralleri terk ederek ve saf olarak membranın diğer tarafına geçer. Mineralli sular RO membranı boyunca hareket ederken su miktarı gittikçe azalır, ancak kalan suyun mineral miktarı gittikçe artar, bu kalan su, sudan ayrılması istenen mineraller ile beraber RO cihazını terk eder.

3.5 Gaz Karışımlarının Ayrılması

Gazların geçirgenliği gazın boyutunun küçülmesi ve çözünürlüğünün yükselmesi ile artış gösterir. Gözenekli membranlar ile çalışılırken gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu gözenek çapından daha büyük olduğunda Knudsen akışı ile ayırma gerçekleşir ve yüksek akı-düşük seçicilik görülür. Gözeneksiz membranlarda ise ayırma, çözünme–difüzyon yolu ile gerçekleşir.

Ve gözenekli membranların tam tersi olarak, düşük akı- yüksek seçicilik değeri verir. Gözeneksiz membranların avantajı çözünürlük farklı yardımıyla ayırımın gerçekleştirilebilecek olmasıdır. Gaz ayırmanın başlıca uygulamaları şu şekilde sıralanabilir [45]:

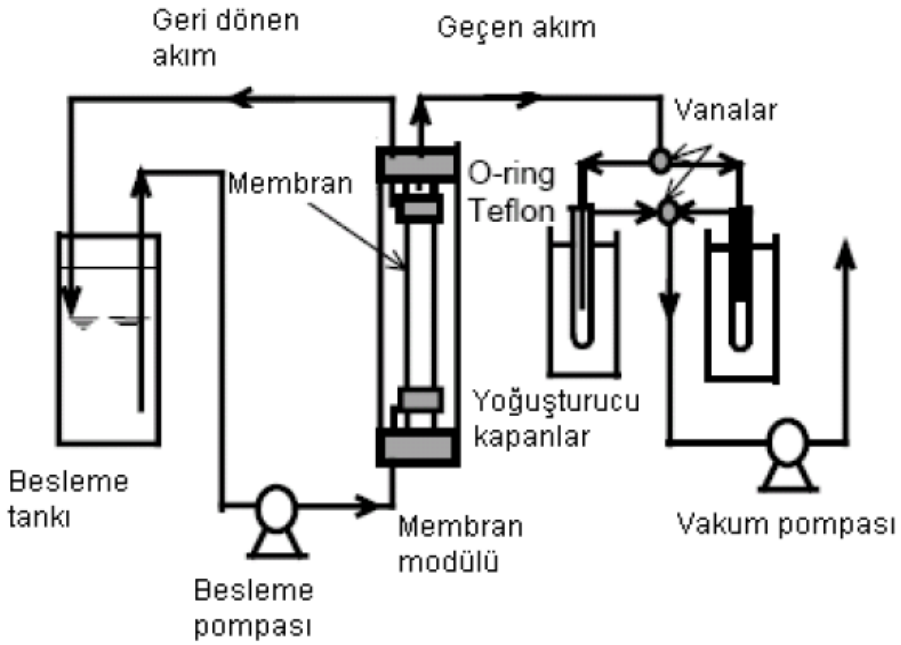
- H_2, He geri kazanımı
- CH_4/CO_2 ayırılması
- O_2/N_2 ayırımı
- Kurutma (su uzaklaştırması)
- Havadan organik buharların uzaklaştırılması
- Biyogazlardan metanın geri kazanımı

3.6 Pervaporasyon

Pervaporasyon (PV) sistemi gerekli olan faz dönüşümü ve membran seçici geçirgenliği düşünülerek, seçici geçirgenlik (permselective) ve buharlaştırma (evaporation) kelimelerinden türetilmiştir.

Pervaporasyon sıvı karışımların ayrılmasında kullanılan bir membran prosesidir. Bu teknik; yüksek seçicilik, düşük enerji kullanımı, fiziksel ayırma mekanizması, orta derecede çalışma sıcaklığı, başka kimyasalların kullanılmaması gibi avantajlar sağlamaktadır. Pervaporasyon prosesinde, sıvı karışımı seçici ve geçirgen bir membranın üst yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve diğer yüzeyinden ürün buhar fazında ayrılmaktadır.

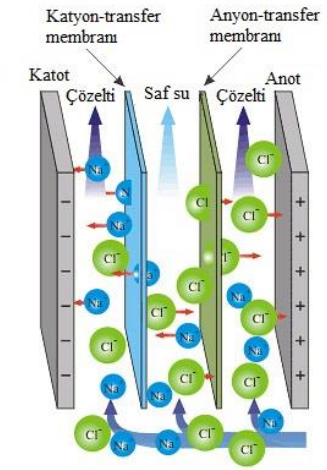
Şekil 3.3'te gösterildiği gibi standart vakumlu bir PV sisteminde besleme tankından membran hücresine gelen çözelti, membran ile temas eder ve membranın seçiciliğine göre maddelerden birinin sorpsiyonu gerçekleşir. Konsantrasyon farkına bağlı olarak membran içinde difüze olan madde, vakum basıncı etkisi ile diğer tarafa buhar olarak geçer ve buhar kapanlarda yoğuşturularak sıvı olarak elde edilir. Dolayısı ile işlemin performansı membranın fiziksel ve kimyasal kararlılığına bağlıdır.



Şekil 3. 3 Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi [2]

3.7 Elektrodiyaliz

Elektrik potansiyel farkı yardımıyla, sudan inorganik iyonların uzaklaştırıldığı bir membran prosesidir. Bu proseste iyonları seçici bir şekilde geçiren bir membran kullanılır. Bir tür membran anyonları geçirip katyonları tutar; bir diğer membran ise katyonları geçirip anyonları tutar. Üzerinden elektrik akımının geçirildiği sıralı membranlar yardımıyla elektrodiyaliz hücreleri oluşturulur. Şekil 3.4 elektrodiyaliz prosesinin şematik gösterimidir.



Şekil 3. 4 Elektrodiyaliz işleminin şematik gösterimi [2]

Elektrodiyaliz, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, pH kontrolü ve ağır metal geri kazanımı, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır [46].

3.8 Membran Reaktörler

MR; ürünlerin ayrılması, derişiklendirilmesi ve saflaştırılması, reaksiyonu katalizlemek veya engellemek, ya da dengeyi istenen yöne çevirmek için bünyesinde membran bulunduran sistemlerdir. Kullanılan membranlar katalitik/katalitik olmayan, polimer/inorganik, iyonik/iyonik olmayan olabilir ve farklı fiziksel/kimyasal özelliklere sahiptir. Membran reaktörlerin; biyokimya, kimya, çevre ve petrokimya alanlarını kapsayan geniş bir uygulama alanı mevcuttur [15]. Çizelge 3.2'de membran prosesleri ve bu proseste uygulanan itici güç, ayırma mekanizması ve geçen-kalan fazlar özetlenmiştir.

Çizelge 3. 2 Bazı membran ayırma prosesleri [15]

Membran Prosesi	İtici Güç	Retentat	Permeat	Ayırma Mekanizması
Mikrofiltrasyon	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut
Ultrafiltrasyon	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut
Nanofiltrasyon	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut/Afinite
Ters Osmoz	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut/Afinite
Gaz Ayırma	ΔP	Gaz	Gaz	Boyut/Afinite
Pervaporasyon	ΔP	Sıvı	Buhar	Afinite
Sıvı Membranlar	ΔC	Sıvı	Sıvı	Kimyasal Özellik
Dializ	ΔC	Sıvı	Sıvı	Boyut
Elektrodializ	ΔE	Sıvı	Sıvı	Yük

BÖLÜM 4

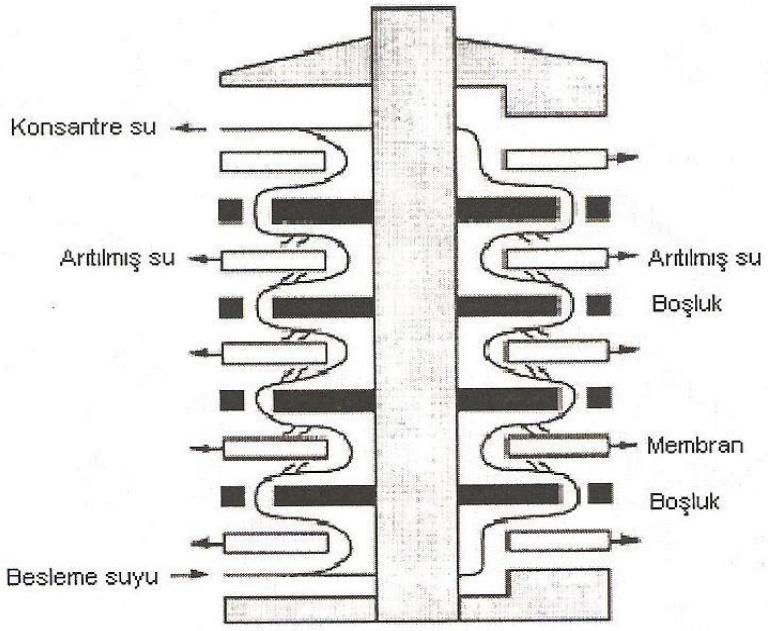
MEMBRAN MODÜL TİPLERİ VE SEÇİMİ

Endüstriyel uygulamalarda membranlar, modüller haline getirilerek kullanılır. Endüstriyel gereksinimleri karşılamak amacıyla, yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip 5 farklı tip membran modülü geliştirilmiştir [47]:

- Plaka(levha)-Çerçeve Modülü
- Spiral Sargı Modülü
- İçi Boş Lif Modül
- Borusal Modül
- Kapiler (kılcal) Modül

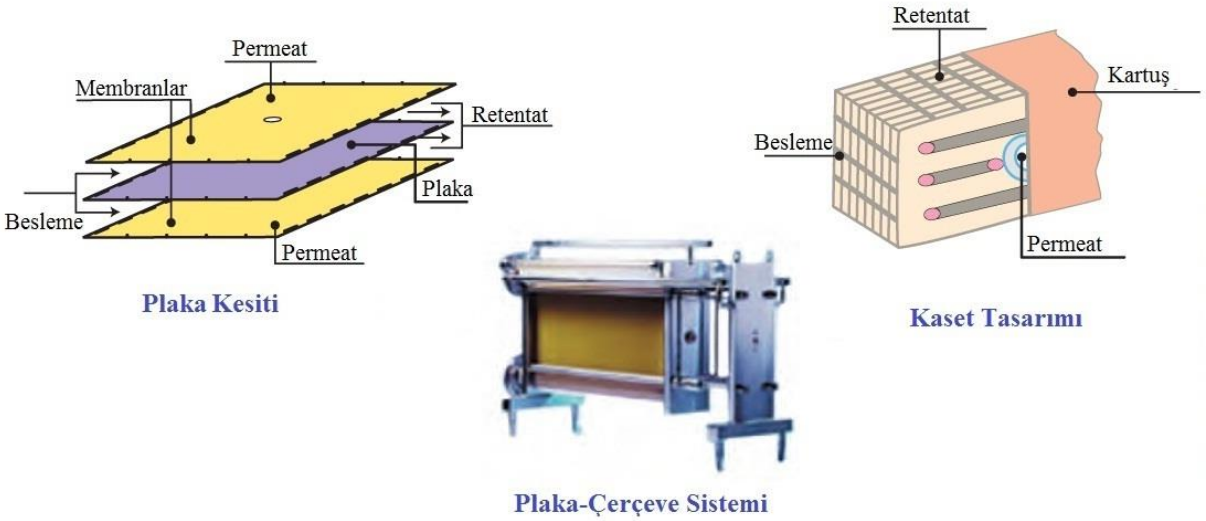
4.1 Plaka-Çerçeve Modülü

Bu modül tipinde bir dizi membran, plakalar arasına (sandviç tasarım) yerleştirilir. Şekil 4.1, plaka-çerçeve modülünün şematik gösterimini içermektedir. Membranların besleme yüzeyleri birbirine bakacak şekildedir. Birçok membran teknolojisi için endüstriyel ölçekte kullanım alanı mevcuttur. İki plaka arasında membranlar, destek tabakaları ve besleme akış kanalı bulunur [48].



Şekil 4. 1 Plaka-Çerçeve modülünün şematik gösterimi [48]

Bu modül tasarımı, gaz karışımlarının ayrılması haricindeki bütün membran teknolojilerine uygulanabilir. Ancak en yaygın uygulaması elektrodiyaliz prosesindedir. Plaka-çerçeve modüller pervaporasyon uygulamalarında kullanılan tek modül tipidir [49]. Plaka-Çerçeve modülünün çeşitli kesitlerdeki şematik gösterimleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



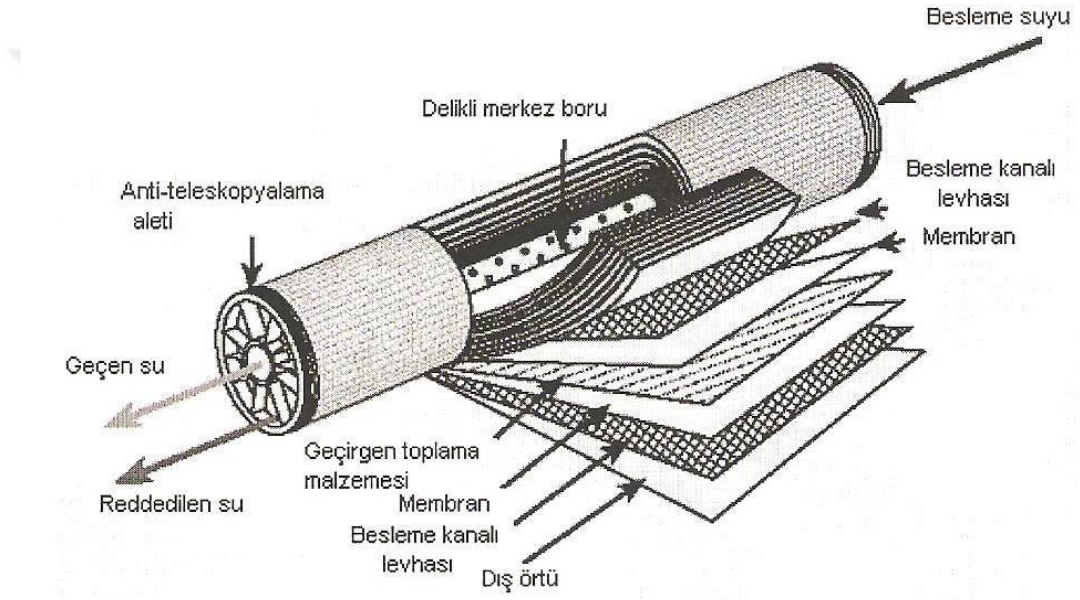
Şekil 4. 2 Plaka-Çerçeve modülünün çeşitli kesitlerdeki şematik gösterimleri [2]

Bu modül tipinde membran maliyeti modül maliyetine göre en düşük seviyededir (<%5). Bu da modülün ekonomik açıdan çok cazip olmadığının bir göstergesidir. Bu

modül tasarımının en avantajlı yönü; hasar gören ya da kirlenen membranı söküp, takmanın kolay olmasıdır. Özellikle küçük ölçekli uygulamalarda kullanışlıdır. Gıda ve ilaç sektöründe kullanımı yaygındır [22].

4.2 Spiral Sargı Modülü

Spiral sargı modülü merkezi bir permeat tüpü çevresine sarılı halde bulunan membran tabakalarından oluşur. Gövde başına, uygulanacak alana göre, bir ya da birden fazla membran kullanılabilir. Şekil 4.3'de spiral sargı modülü kesitleri ile birlikte gösterilmektedir [47].



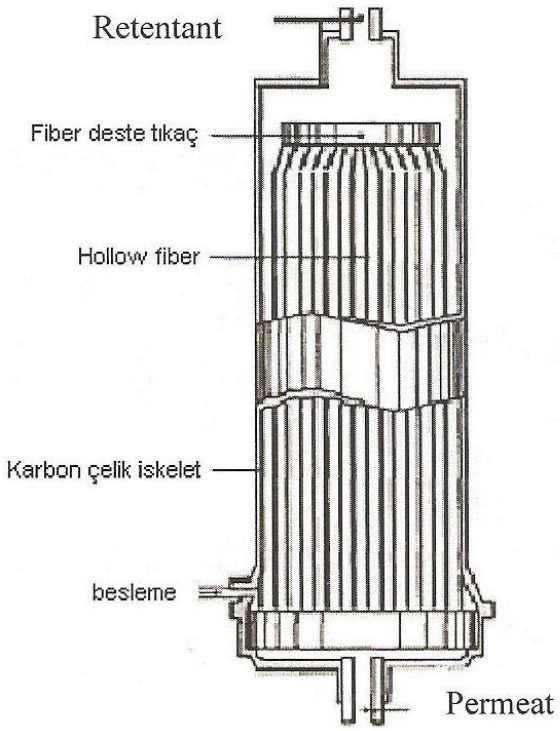
Şekil 4. 3 Spiral Sargı Modülü [47]

Spiral sargı modülü yüksek yüzey alanı paketlemesi için uygun bir çözümdür. Karmaşık bir tasarımı olmasına rağmen kontrolü nispeten kolaydır. Birçok farklı biçimde, farklı malzemeleri le çalışma imkanı sağlar. Düşük maliyete sahiptir. Ancak Spiral sargı diğer membran modülleri ile karşılaştırıldığında karmaşık tasarımı ile ayrılır. Bir modül yaklaşık 11 kadar farklı malzemenin bir araya gelmesi ile oluşturulur [50].

4.3 İçi Boş Lif (Hollow Fiber) Modülü

İçi boş lif membranlar iç kısımlarına gözenekli membranı, dış taraflarında gözeneksiz kabuk tabakayı bulundurur. Yarıçap yönünde asimetrik bir yapıya sahip membranlardır.

Şekil 4.4'te içi boş lif membran modülü gösterilmiştir. Bu tip tasarımlar birim hacimde geniş bir membran alanı içerir [51].

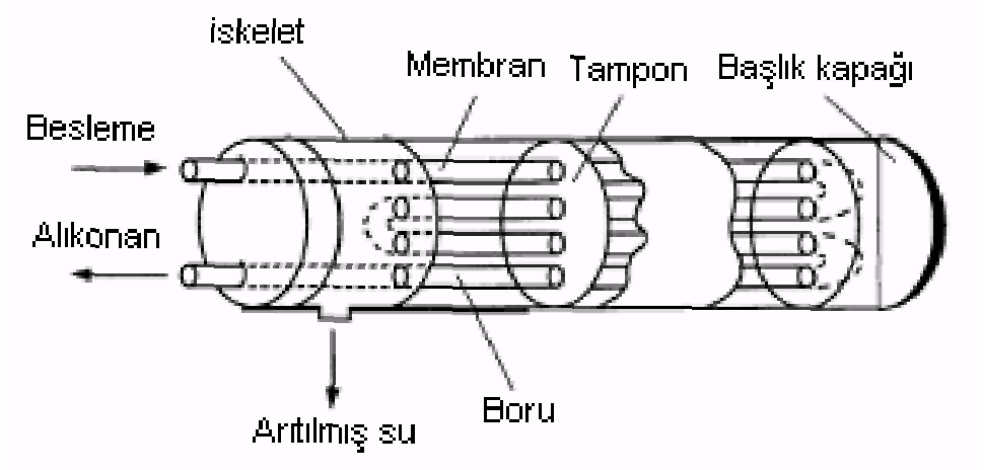


Şekil 4. 4 İçi boş lif modülü [50]

İçi boş lif membran modülleri birçok alanda birçok farklı uygulamaya sahiptir. Ters osmoz ile deniz suyu arıtımında, ultrafiltrasyon uygulaması ile biyolojik çözeltilerin ve meyve sularının konsantre edilesinde, diyaliz işleminde ve gaz ayırma proseslerinde kullanım alanına sahiptir.

4.4 Borusal Modül

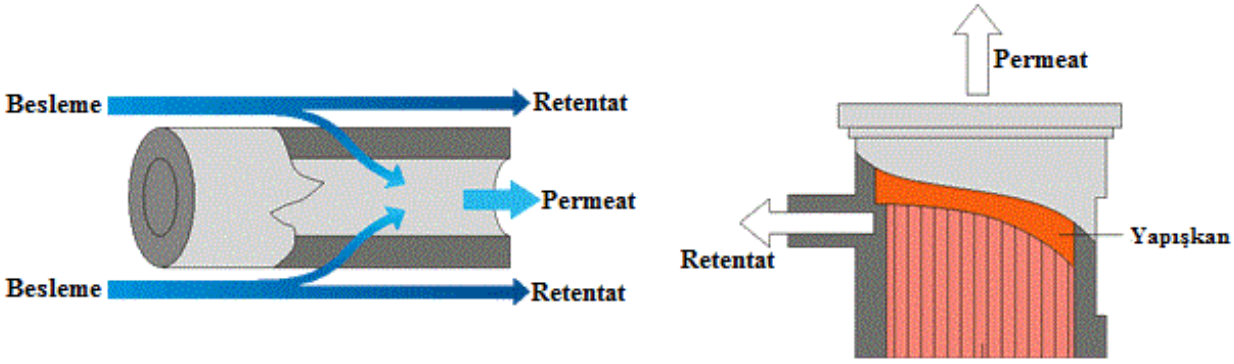
Belirli sayıda membranın gözenekli sert destek tüplerinin içerisine tutturularak oluşturulan modül tipi borusal modül olarak adlandırılır (Şekil 4.5). Kullanım koşullarına göre membran malzemesi değişebilir. Tüp biçimindeki membran sarımlarının çapları 1-2.5 cm arasında değişir. Besleme tüpün merkezine doğru hareket ederken permeat duvarlardan geçerek modülün kenarlarına doğru hareket eder [15].



Şekil 4. 5 Borusal modül şematik gösterimi [15]

4.5 Kapiler Modül

Kapiler modüller içi boş lif modüllere göre daha büyük çaplı lifleri içeren modüllerdir. Şekil 4.6'da kapiler modül resmedilmiştir.



Şekil 4. 6 Kapiler modülün şematik gösterimi [2]

Bu modül tipinde belirli kalınlıklara sahip membran boruları bir demet haline getirilip tüp içerisine yerleştirilir. Besleme bu boruların içerisinden akar, permeat boru dıvarlarından geçerek dış tüpte toplanır.

Genellikle filtrasyon uygulamalarında kullanılır. Membranlar birçok farklı malzeme ile hazırlanabilir. Bütün uygulama seçeneklerinde proses akımları, gözenekleri tıkayan büyük parçacıklar ve polimerik lifleri bozan şişmelere ve sızıntılara sebep olabilecek kimyasalları uzaklaştırmak için ön muameleye tabi tutulmaktadır [47].

4.6 Membran Modülünün Seçimi

Bir membran modülünün verimini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlardan biri ve en önemlisi membranın kendisidir. Bir diğer ise modüle ait geometrik faktörlerdir. Bu geometrinin önde gelen kriteri membran yüzey alanıdır. Bir sistemin performansı temel olarak beslemenin temas ettiği membran alanı ile orantılıdır. Modül tasarımında amaç küçük bir hacme yüksek membran yüzey alanı sığdırılmasıdır. Bu sayede verimli ve ekonomik ürün elde edilir. Endüstride farklı uygulamalara göre farklı modül tipleri ve çalışma koşulları ile işlemler yapılır.

Membran modülü seçiminde, dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler şu şekilde sıralanabilir;

- Membran kullanılabilirliği
- Beslemenin nitelikleri (konsantrasyon, viskozite)
- Maliyet (kurma ve yenileme)
- Cihazın ve prosesin esnekliği
- Bakım ve temizleme kolaylığı

Membran modüllerine ait bir karşılaştırma Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Bazı membran modüllerinin farklı yönlerden karşılaştırılması Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Bazı membran modüllerinin farklı yönlerden karşılaştırılması [52]

	Spiral Sargı	**Borusal**		**Plaka-Çerçeve**	**İçi Boş Lif**	**İçi Boş İnce Lif**	**Seramik**
		Yüksek Fiyatlı	**Yüksek Fiyatlı**				
Membran Yoğunlugu [m^2/m^3]	Yüksek	Düşük		Orta	Orta	Çok Yüksek	Düşük
Tesis Yatırımı	Düşük	Yüksek	Düşük	Çok Yüksek	Çok Yüksek	Orta	Çok Yüksek
Kirlenme Eğilimi	Orta	Düşük		Orta	Düşük	Çok Yüksek	Orta
Temizlenebilme	İyi	İyi		İyi	Kötü	Olanaksız	İyi
Çeşitli Masraflar	Düşük	Yüksek	Düşük	Orta	Orta	Düşük	Yüksek
Çalışma Akışı	Orta	Yüksek	Orta	Orta	Yüksek	Düşük	Çok Yüksek
Lüzumlu Ön Filtreleme Düzeyi	<50 µm	Kaba Süzme		<100 µm	<100 µm	<5 µm	Kaba Süzme

Membran modülleri uygulama alanıan göre farklı birçok avantaj ve dezavantaja sahiptir. Buna rağmen her tasarımın kendine özgü üstünlükleri vardır. Çizelge 4.2'de başlıca beş membran modülünün getirdiği avantajlar, dezavantajlar ve tercih edildiği prosesler gösterilmiştir [52].

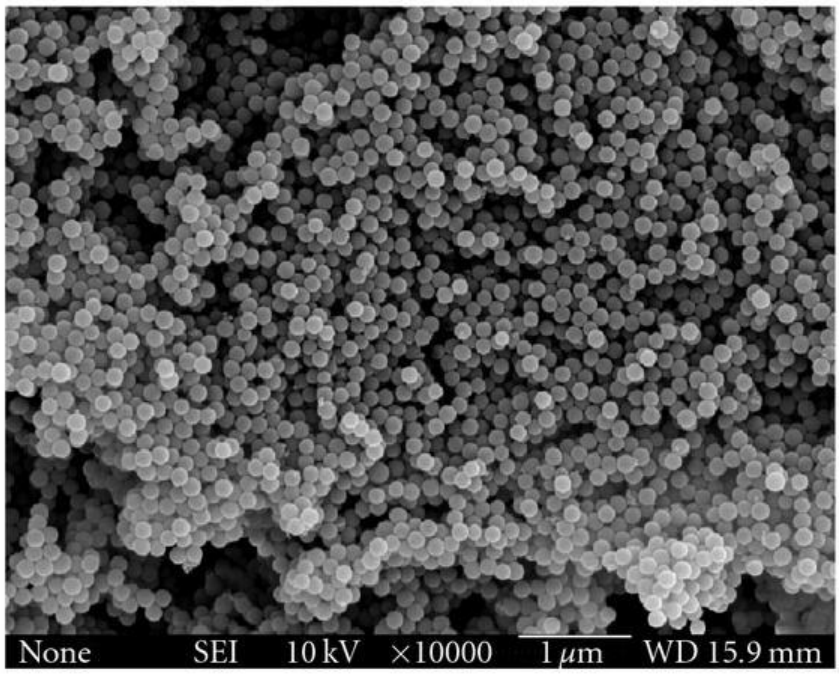
Çizelge 4. 2 Membran modüllerinin avantaj/dezavantajları ve kullanıldığı prosesler [22]

Membran modülü	Avantajları	Dezavantajları	Ayırma prosesi
Düz Plaka	- Geniş membran seçeneği - Sökülerek temizlenebilme - Düşük enerji gereksinimi	- Yüksek maliyet - Zaman alıcı membran değişimi - Sızıntı problemi çıkarabilme	D, ED, MF, UF, PV
Spiral Sargı	- Az yer kaplayan sistem - Geniş malzeme seçeneği - Geniş yüzey alanı - Düşük sermaye maliyet	- Ölü noktalar içerebilme - Geri yıkanamama	RO, NF, GS, UF
İçi Boş Lif	- Az yer kaplayan sistem - Düşük kapital maliyet - Kolay geri yıkanabilme	- Kolay kirlenme - Viskoz sistemler için uygun değildir - Sınırlı sayıda ürün için geliştirilmiştir	GS, HD, UF, MF, RO
Borusal	- Asılı parçacık konsantrasyonlu besleme toleransı - Newtonian olmayan ve viskoz sıvılarla çalışabilme - Mekanik olarak kolayca yıkanabilme	- Yüksek enerji gereksinimi - Yüksek kapital maliyet - Geniş yer gereksinimi - Yüksek alıkoyma zamanı	MF, UF, NF, RO
Kapiler	- Düşük yatırım ve operasyon maliyeti - İyi akış kontrolü - Ters akış ile kolay yıkanabilme	- Sınırlı operasyon basıncı - Dar ve ince membranlar kolayca tıkanabilir	UF,MF

BÖLÜM 5

NANOMALZEMELER VE NANOKOMPOZİTLER

Metrenin milyarda biri (10^{-9} m) değerindeki büyüklük 1 nanometre olarak adlandırılır. 1 nanometre bir atomun çapının yaklaşık dört katı kadardır. Toyota araştırmacıları tarafından 70'li yıllarda ortaya atılıp, ilk çalışmaları yapılmış olan "nanokompozit"ler; on yıllardaki teknolojik gelişmeler ile küçük boyutlarda çalışmalar yapabilmemizi mümkün kılmıştır. Bu ilerlemeler nanoölçekli çalışmalar yapılabilmesinin önünü açmış olup; bu çalışmalar sonucunda, ortaya eşsiz özelliklere sahip malzemeler koyabilmemize olanak sağlamıştır [53].



Şekil 5. 1 Nanoboyutlu Si partiküllerinin SEM görüntüsü [53]

Nanoteknoloji, güncel araştırma ve geliştirme çalışmaları için, en popüler alanlardan biri olarak çekiciliğini sürdürmektedir. Polimerik biyomalzemeler, ilaç salınımı, yakıt hücreleri, katalizörler, nanofiberler, polimer harmanları bu alanlar içinde sayılabilir. Polimer bilimi ve teknolojisi de bu alanlar içinde, belki de en önemlilerinden biri olarak, yer almaktadır. Nanokompozitler kendi içlerinde dahi; kompozit takviye, bariyer özellikler, alev direnci, elektro-optik özellikler, kozmetik uygulamalar, antibakteriyel özellikler gibi birçok farklı özellik ve dolayısıyla konu mevcuttur. Nanomalzemelerin benzersiz özellikleri ve geliştirilmiş performansı boyutları, yüzey yapıları ve parçacıklar arası etkileşimleriyle belirlenir. Parçacık boyutunun oynadığı rol parçacığın kimyasal bileşiminin rolü ile karşılaştırılabilir ve parçacık davranışını tasarlamak ve kontrol etmek için başka bir parametre ekler [55].

Şimdiye kadar gerçekleşen gelişmelere rağmen; nanoölçekli bilim ve teknoloji, neredeyse bilim ve mühendislik disiplininin tamamını kapsayan genç bir alandır. Nanofaz ve nanoyapılı materyal araştırmaları, elektronik, optik, kataliz, seramik, manyetik veri depolama ve polimer nanokompozit gibi alanlarda potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [55].

5.1 Nanokompozitlerde Kullanılan Nanomalzemeler

Son yıllarda gelişimi hızla devam eden nanokompozitler iki temel bileşenden oluşur: taşıyıcı matris ve nanodolgu malzemesi. Taşıyıcı matris olarak polimerler; sahip oldukları mekanik-kimyasal özellikleri, kolay işlenebilmeleri, ucuz ve ulaşılabilir olmaları sayesinde yoğun olarak tercih edilir. Polimer matris olarak birçok farklı polimer, birçok farklı uygulamaya göre kullanım alanı bulmaktadır [55].

Nanokompozit yapılarda kullanılan nanomalzemeler ise genel olarak 4 temel sınıfa ayrılabilir [56];

- Karbon bazlı nanomalzemeler
- Metalik nanomalzemeler
- Dendrimerler
- Kompozit nanomalzemeler

Karbon bazlı nanomalzemeler: Bu nanomalzemeler çoğunlukla karbondan oluşur ve en sıklıkla içi boş küreler, elipsoitler veya tüpler olarak kullanılırlar. Küresel ve elipsoidal karbon nanomalzemeleri fulleren olarak anılırken, silindirik olanlara nanotüpler denir. Bu parçacıklar, geliştirilmiş filmler ve kaplamalar, daha güçlü ve daha hafif malzemeler ve elektronikteki uygulamalar da dahil olmak üzere birçok potansiyel uygulamaya sahiptir.

Metalik nanomalzemeler: Bu nanomalzemeler arasında, kuantum noktalar, nanoaltın, nanogümüş, silisyum dioksit ve titanyum dioksit gibi metal oksitler bulunur. Bir kuantum nokta, yüzlerce veya binlerce atomdan oluşan ve bir kaç nanometreden birkaç yüz nanometrenin boyutuna sahip, yakından paketlenmiş bir yarı iletken kristaldir. Kuantum noktalarının boyutunun değiştirilmesi optik özelliklerini değiştirir.

Dendrimerler: Bu nanomalzemeler, dallı birimlerden inşa edilmiş nanoboyutlu polimerlerdir. Bir dendrimerin yüzeyi, belirli kimyasal işlevleri yerine getirecek şekilde uyarlanabilen çok sayıda zincir ucuna sahiptir. Bu özellik kataliz için de yararlı olabilir. Ayrıca, üç boyutlu dendrimerler içerisine diğer moleküllerin yerleştirilebileceği iç boşluklar içerdiğinden ilaç sektöründe kullanım alanı bulabilirler.

Kompozit nanomalzemeler: Kompozitler nanomalzemeler, farklı nanopartiküllerin birlikte bulunduğu malzemelerdir. Nano boyutlu killer gibi nanoparçacıklar, mekanik, termal, bariyer ve alev geciktirici özellikleri arttırmak için otomobil parçalarından ambalajlama malzemelerine kadar değişen birçok alanda kullanılmaktadır.

Nanometre ölçekli yapılar oluşturarak, malzemelerin kimyasal bileşimlerini değiştirmeden, erime sıcaklığı, manyetik özellikler, şarj kapasitesi ve hatta renkleri gibi malzemelerin temel özelliklerini kontrol etmek mümkündür. Bu potansiyelin kullanılması, daha önce mümkün olmayan yeni, yüksek performanslı ürünler ve teknolojilere yol açacaktır. Nanoparçacıklar ve nanotabakalar gibi nano ölçekli yapılar çok yüksek yüzey aktif hacim ve en-boy oranlarına sahiptir ve bu da onları polimerik malzemeler için ideal hale getirir [53].

Aşağıdaki Çizelge 5.1'de, literatürde kullanılmış olan bazı polimer matrisler ve nanomalzemelere birkaç örnek gösterilmiştir [55].

Çizelge 5. 1 Literatürde kullanılan bazı polimer nanokompozit örnekleri [55]

Polimer	**Nanomalzeme**	**Referans**
Polistiren	SWCNT	[56]
Polikarbonat	SiC	[57]
Poli (vinil klorür)	Montmorillonit (MMT)	[58]
Poli (dimetil siloksan)	Silika	[59]
Poli (propilen karbonat)	Nanokil	[60]
Poli (metil metakrilat)	Nanokil	[61]
Poliimid	MWCNT	[62]
Polistiren	Nanokil	[63]
Doğal Kauçuk	Nanokil	[64]
Poli (bütilen tereftalat)	Mika	[65]
Polilaktik asit	Nanokil	[66]

Polimer matrislere dolgulanarak onlara eşsiz özellikler katan birçok farklı nanomalzeme vardır. Çizelge 5.2'de, nanomalzemelerin avantaj ve dezavantajlarına dair bilgiler verilmiştir.

Çizelge 5. 2 Polimerlere nanomalzeme katkısının avantaj/dezavantajları [53]

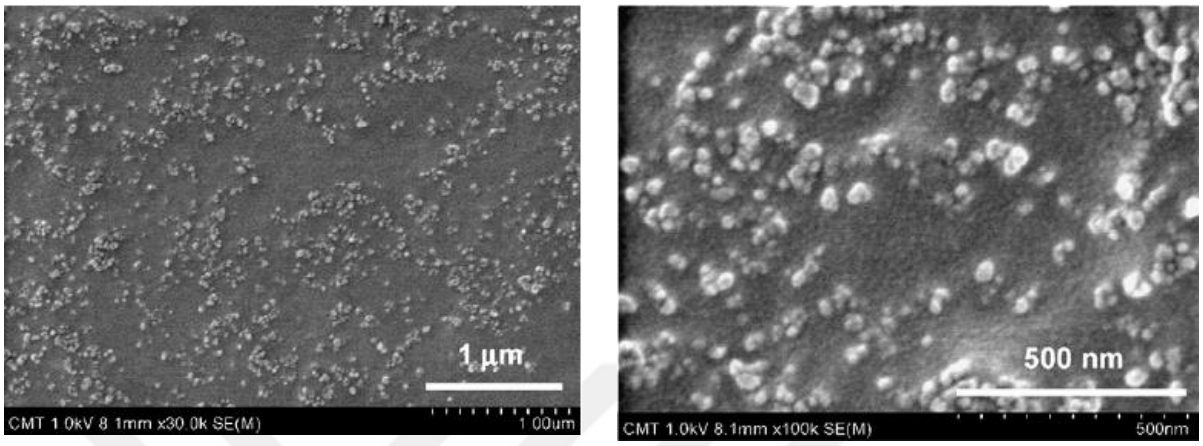
Avantaj	**Dezavantaj**
Mekanik özellikler	Viskozite artışı (işleme zorluğu)
Gaz geçirgenliği	Dağıtma zorluğu
Alev geciktirici katkı	Optik problemler
Boyutsal kararlılık	Çökelme (faz ayrılması)
Isıl genişleme	Karbon bazlı nanoparçacıklarda siyah renk
Isıl iletkenlik	-
Kimyasal kararlılık	-
Dayanıklılık	-

Spesifik olarak üretilebilen nanomalzemeler kendilerine özgü birçok özelliğe sahiptir. Bu özellikler genel olarak; elektrik, katalitik, manyetik, mekanik, termal ve optik özellikler olarak sıralanabilir. Sahip oldukları bu özellikler sayesinde, ürün performanslarında kayda değer gelişimler elde edilmesine olanak sağlayan nanomalzemeler bu sayede; tıp, askeri, çevresel alanlardaki gerek akademik gerek endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Nanomalzemelerin özellikleri araştırılmaya ve geliştirilmeye devam etmekte olup, uygulama alanları da büyümeye devam etmektedir.

5.2 Polimer Nanokompozit Membranlar

Bir membran prosesinin kalbi membranın kendisidir. Sıvı, gaz ayırma alanındaki büyüyen fırsatların yanı sıra enerji ve tıp alanındaki uygulamaları tam olarak kullanmak için mevcut gereksinimler ve gelecekteki potansiyel ile uyumlu yeni membran materyalleri ortaya koymak için çalışmalar sürmektedir. Dayanıklılık, mekanik kararlılık, çalışma koşullarının etkileri, membran akışı belirli bir ayırma işlemi için membran malzemesi seçilirken dikkate alınması gereken önemli parametrelerdir. Bunların dışında; seçicilik, geçirgenlik değerlerinin; nüfuz etme oranı, konsantrasyon

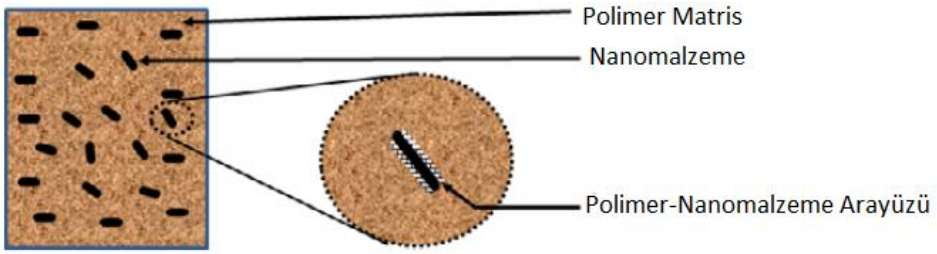
polarizasyonu, kirlenme etkilerinin membranın kullanım sırasında göz önünde bulundurulması gerekir. Membranlar için, geçirgenlik ve seçicilik değerleri için bir üst limit; ve bu iki parametre arasında ters bir orantı mevcuttur [68]. Şekil 5.2 nanosilika dolgulu PVA membranın SEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 5. 2 Nanosilika dolgulu PVA membranın SEM görüntüleri [69]

Geçirgenlik, seçicilik, mukavemet ve diğer fonksiyonel özellikleri geliştirmek için mevcut polimer membran matrisinin yapısal modifikasyonu ile yeni kompozit polimerik membranın hazırlanması, membran biliminde ve teknolojide önemli bir rol oynamaktadır. Polimerik nanokompozit membranlar, saf polimerik matris membranlara kıyasla mükemmel kirlenme direncinin sonucu olarak yüksek seçici-geçirgenlik, akı değerleri ve uygun yüzey morfolojisi gibi performansları arttırmak için nano boyutlu dolgu maddelerinin ve polimer matrisinin karıştırılmasıyla hazırlanır [70]. Membranlar yoluyla ayrılma, genellikle, moleküllerin membran matrisi üzerinden seçici aktarım fenomenine dayanır. Bu fenomenin önemi, ilgi moleküllerini ayırırken membran matrisindeki moleküler akışları arttırmak için yeni membran materyalleri geliştirmesine yol açmıştır [71]. Belirli bir orandaki benzer özelliklere sahip olmayan iki veya daha fazla malzeme bir bileşik oluşturmak için birlikte karıştırılarak kompozit membranlar hazırlanır. Bileşenler, bazı fiziksel veya kimyasal etkileşimlerle birbirlerine yapışmış olarak kalırken fiziksel veya kimyasal kimliklerini korurlar. Genel olarak, kompozit materyallerin özellikleri, birçok bakımdan bireysel saf komponentlerin özelliklerine göre daha üstündür. Kompozitlerin çoğu sentetik polimer (matris fazı olarak) ve sentetik, metalik, silika veya cam dolgu maddesi (dağınık faz olarak) kullanılarak hazırlanır. Nanopartiküller, çok düşük konsantrasyonda (genellikle matris

polimerine kıyasla bir kesir) yığın polimerik malzemenin işlevsel performansını artırmak için kullanılan nanoölçekli dolgu maddeleridir [72]. Polimer nano-kompozitler, membran bilimi ve teknolojisi de dahil olmak üzere ileri malzeme uygulamalarında ilgi görmeye devam etmektedir.



Şekil 5. 3 Polimer matrise iyi dağılmış nanomalzemenin şematik gösterimi [73]

Bir nanomalzemenin membran malzemesi olarak kullanımı ile gelişmiş akı, makul seçicilik ve diğer istenen özelliklere sahip ideal bir membranın geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bir polimerik nanokompozit membranın nihai özellikleri, nano-dolgulu dolgu maddesi yüzeyi ile polimer matrisi arasındaki ara yüzey etkileşiminin yanı sıra, sürekli fazdaki takviye edici nano dolgunun dağılımına ve dağılımına çok bağımlıdır [72]. Membran hazırlanmasından önce polimer çözeltisine nano boyutlu dolgu maddeleri katılarak, çözelti reolojisi değiştirilebilir ve membran morfolojisi kontrol edilebilir. Polimer nano-kompozit membran imalatı için ileriye dönük nano-dolgu maddeleri, karbon nanotüpler, grafen oksit, TiO_2, SiO_2, $Mg(OH)_2$, Al_20_3, ZnO, kil vb .'dir. Ayrışma sırasında moleküler türler için hem membran geçirgenliği hem de seçiciliğin şaşırtıcı bir şekilde arttırılması, polimer membran matrisindeki nanodolguların takviye edilmesi ile başarılabilir [74].

Nanokompozit membranlar, geleneksel membranlara kıyasla sayısız eşsiz avantaj sağlar. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Seçicilik ve geçirgenlik değerlerinin artırılması
- Düşük basınç gereksinimi
- Kompakt sistem tasarımı
- Düşük enerji gereksinimi
- Daha düşük membran yüzey alanı
- Yüksek mekanik ve ısıl kararlılık

Polimer özelliklerini etkili bir şekilde iyileştirmek için, nanokompozitler ile yapılan birçok araştırma çeşitli polimer sistemlerine genişletilmektedir. Son yıllarda gelişmekte olan nanokompozit malzemeler ile ilgili çalışmalar gerek endüstriyel gerek akademik olarak hızla devam etmektedir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR

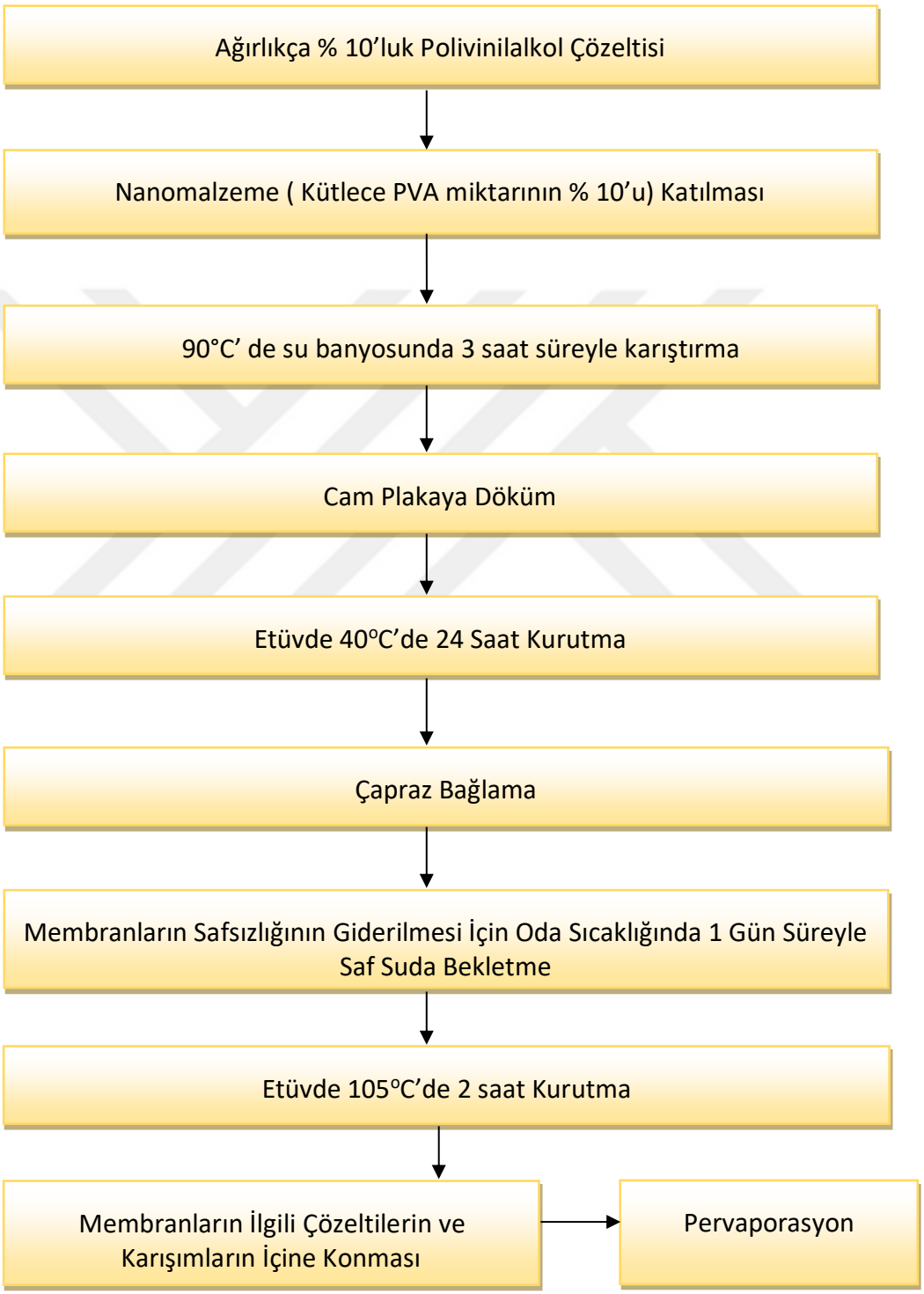
6.1 Malzemeler

- % 98-99 hidrolize edilmiş yüksek molekül ağırlıklı Polivinilalkol, Alfa Aesar
- Glutaraldehit (%25 sulu çözelti), Alfa Aesar
- Sülfürik Asit (%95-97), J.T. Baker
- Metanol
- SiO_2 (%99,65), P Type, 13-23 nm
- Sodyum Klorür

6.2 Membranların Hazırlanması

Nanomalzeme dolgulu PVA membran hazırlama adımları Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Nanomalzeme dolgulu PVA membran hazırlanırken öncelikle; %10'luk PVA çözeltisi, 90^{o}C'ye ayarlanmış su banyosu içine yerleştirilmiş reaktörde, 2 saat boyunca orta seviyede karıştırma hızında karıştırılarak hazırlanmıştır. 2 saatin sonunda su banyosunda 90^{o}C'de bulunan PVA çözeltisine su içerisinde dağıtılmış nanomalzeme eklenerek 1 saat daha karıştırma sağlanmıştır. Nanomalzeme belirli sürelerde manyetik karıştırıcıda ve ultrasonik banyoda tutularak su içerisine dağıtılmıştır. Toplam 3 saatlik karıştırma sonunda çözelti döküme hazır hale gelmiştir. Hazırlanan çözelti plakalara ince film halinde dökülmüş ve etüvde 40^{o}C'de 1 gün boyunca kurutulmuştur. 1 gün kurutma sonunda plakalardan sökülen membranlar glutaraldehit (GA) karışımına 24 saat daldırılmış ve çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Glutaraldehit karışımı belirli

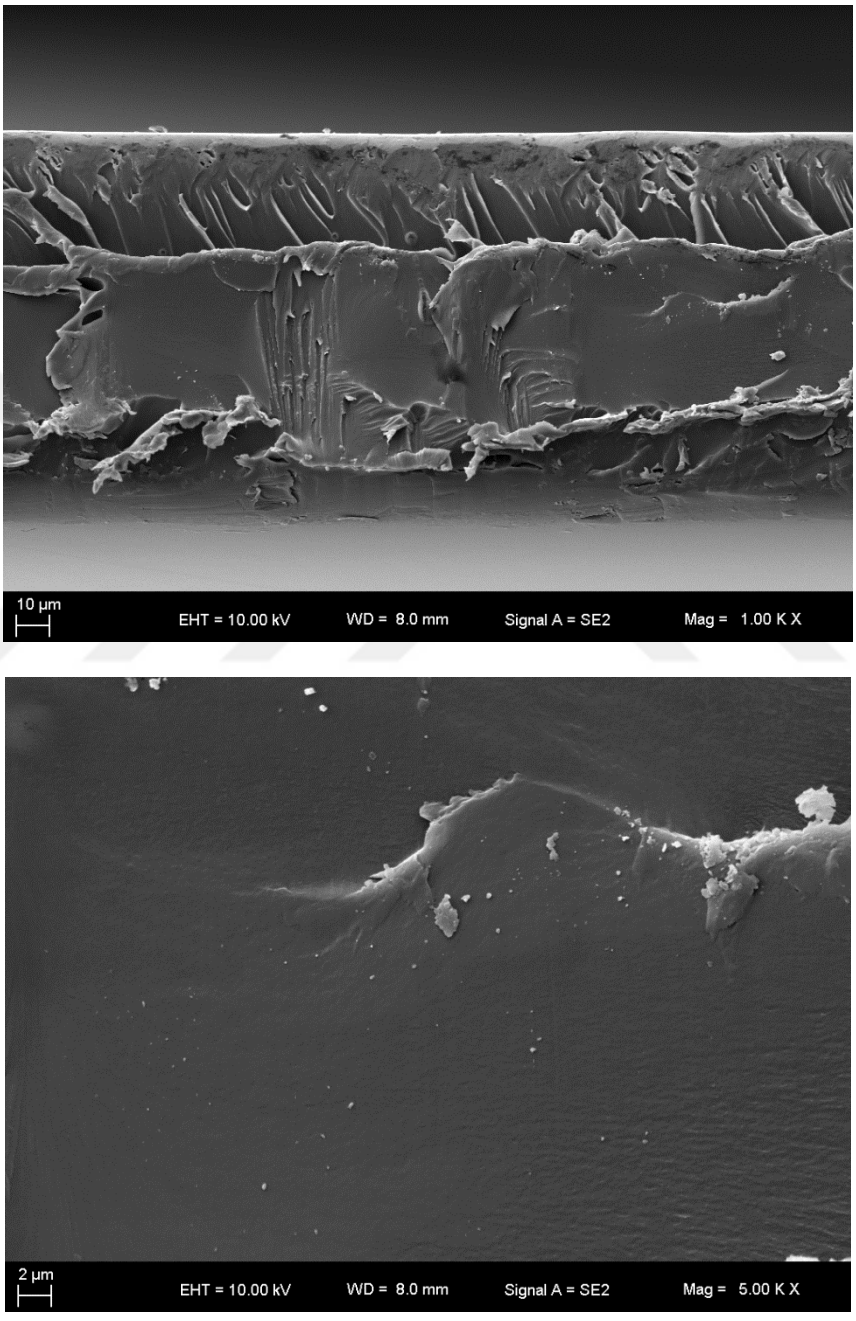
oranlarda metanol-su karışımına kütlece %3 GA ve %5 HCl eklenerek hazırlanmıştır. Çapraz bağlanan membranlar, çapraz bağlama karışımından çıkarılıp, saf su ile yıkandıktan sonra, saf su içerisinde 1 gün bekletilmiştir. Saf sudan çıkarılan membranlar etüvde 105°C'de 2 saat kurutulup kullanıma hazır hale getirilmiştir.



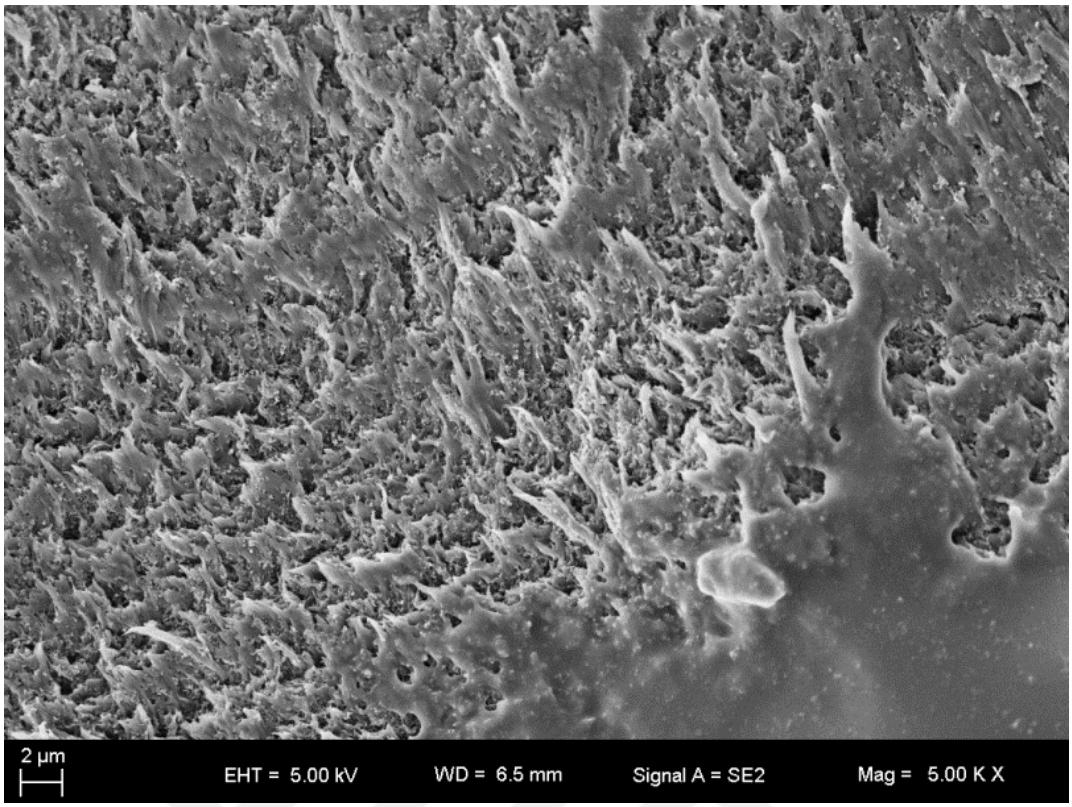
Şekil 6. 1 Nanokompozit membran hazırlama adımları

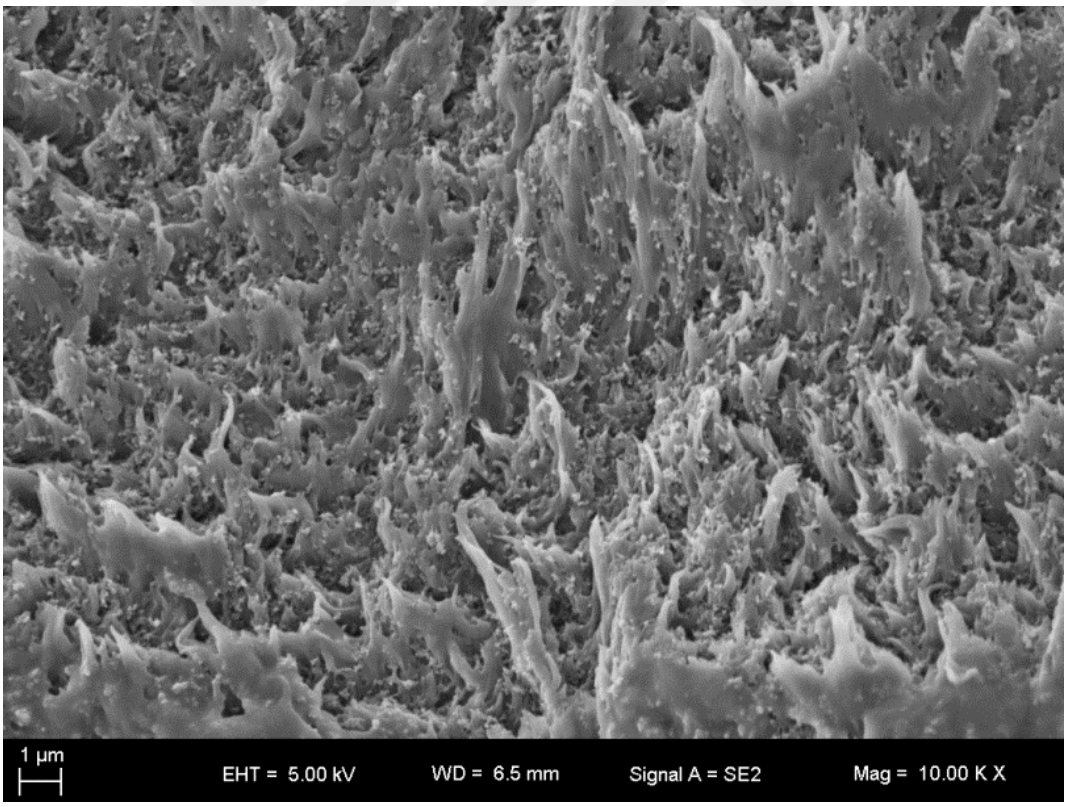
6.3 SEM Analizi Sonuçları

Hazırlanan homojen ve dolgulu PVA membranların fiziksel yapısının incelenmesi, hazırlanan nanoparçacık dolgulu PVA membrandaki nanomalzeme dağılımının gözlenebilmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.2 ve 6.3'de sırasıyla homojen PVA ve nanodolgulu PVA membranların SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 6. 2 Homojen PVA membranın SEM görüntüleri



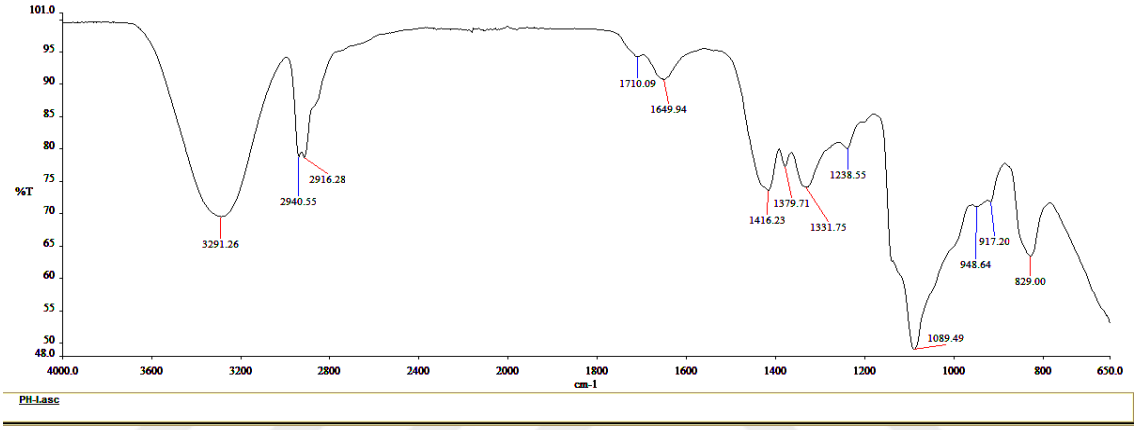


Şekil 6. 3 Nanodolgulu PVA membranın SEM görüntüleri

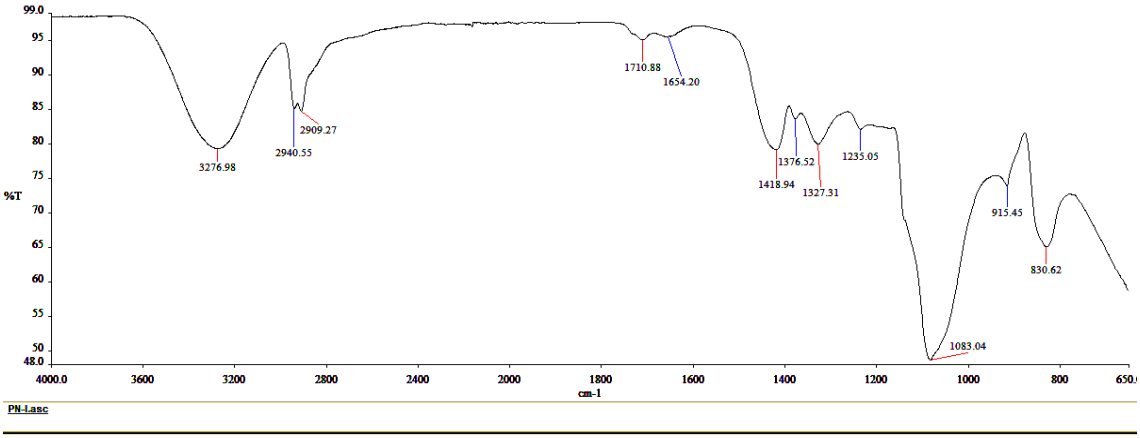
Yapılan analizler sonucu elde edilen görüntülerde homojen membranın gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Nanomalzeme dolgulaması yapılmış olan PVA membranın SEM görüntülerinde, nanomalzemenin polimer matrise dağılımı iyi bir şekilde dağılımının sağlandığı görülmektedir.

6.4 FT-IR Sonuçları

Şekil 6.4 ve 6.5'de sırasıyla homojen PVA membranın ve nanodolgulu PVA membranın FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 6. 4 Homojen PVA membranın FT-IR spektrumu



Şekil 6. 5 Nanodolgulu PVA membranın FT-IR spektrumu

Çizelge 6. 1 PVA ve PVA/GA'nın en karakteristik frekansları [80]

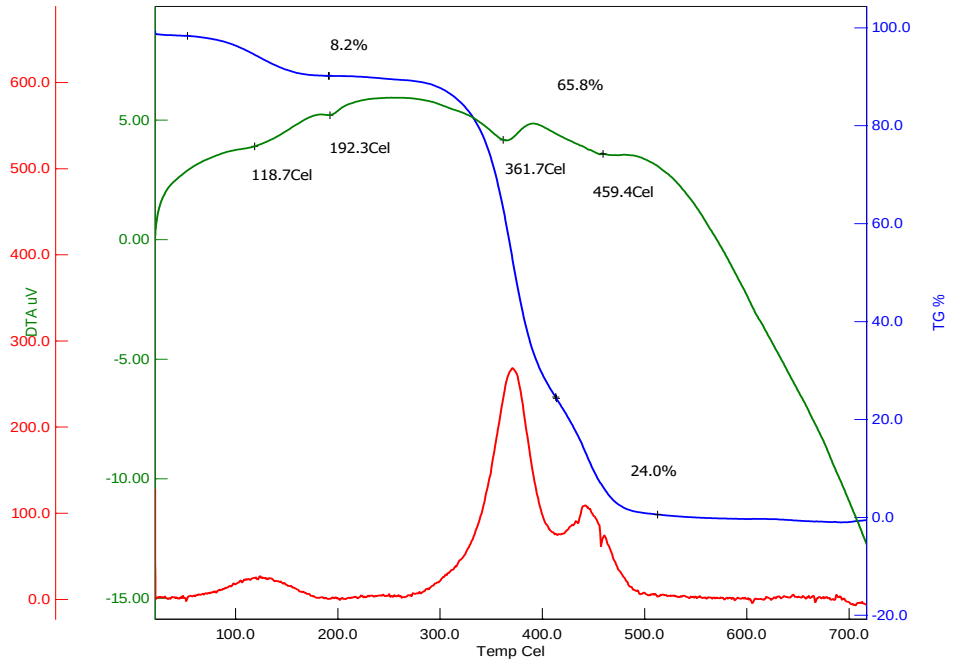
Kimyasal Grup		Dalgaboyu(cm^{-1})	Referans
PVA	O-H (Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları)	3550–3200	[75-78]
PVA/GA	O-H (Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları)	3550–3200	-
PVA	C-H (Alkil grupları)	2840–3000	-
PVA/GA	C-H (Aldehit)	2830–2695	-
PVA	C=O	1750–1735	-
PVA/GA	C=O	1750–1735	-
PVA	C-O	1141	[79]
PVA	C-O-C	1150–1085	[75-78]
PVA/GA	C-O-C	1150–1085	-
PVA	CH_2	1461–1417	[75-78]

FT-IR analizleri sonucu elde edilen grafiklerde 3200-3600 cm^{-1} dalgaboyları arasındaki geniş bant, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından gelen O-H gerilmesi sonucu oluşmuştur. GA ve PVA reaksiyonu bu gerilimin yoğunluğunu azaltmıştır. 2800 ve 2900 cm^{-1} arasında gözlemlenen titreşim bandı, alkil gruplarından gelen C-H gerilmesi sonucu ortaya çıkar. 1650-1710 cm^{-1} aralığındaki gerilme asetat gruplarından gelen C=O ve C-O titreşimleri sonucu oluşmaktadır. Buradaki gerilme yüksek hidroliz derecesine sahip PVA kullanılan malzemelerde, asetat gruplarının daha az olması sebebiyle, düşük hidroliz derecesine sahip PVA'ya göre daha küçüktür [80]. 1000-1150 cm^{-1} arasındaki pikin yoğunluğu polimer zincirinin kristalin oranı ile belirlenmektedir. Bu pik simetrik C-C gerilmesi sonucu ya da karbon zincirinin aynı tarafında bulunan

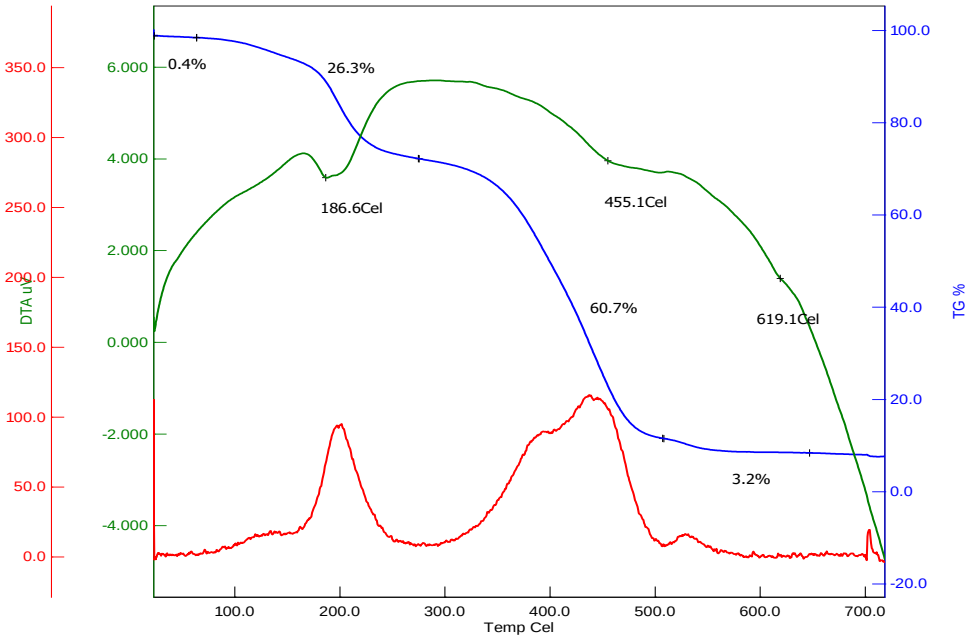
komşı OH grupları arası moleküller içi hidrojen bağlarının oluşması sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir [81].

6.5 TGA Sonuçları

Şekil 6.6 ve 6.7, sırasıyla, homojen ve nanodolgulu PVA membranın TGA, DTG, DTA analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 6. 6 Homojen PVA membran için TGA, DTG, DTA sonuçları



Şekil 6. 7 Nanodolgulu PVA membran için TGA, DTG, DTA sonuçları

Şekillerdeki grafikler incelendiğinde kütle kaybının olduğu 3 farklı adım görülmektedir. Bu adımlar sırasıyla; hazırlanan nanokompozit membranların yapılarında bulunan suyun uzaklaşması (80-100°C), hidroksil gruplarının eterifikasyonu (160-170°C) ve PVA molekül zincirlerinin bozunması (>250°C) olarak açıklanabilir. Nanodolgulu membranın yapısındaki SiO_2, 600°C'nin altında bozunmayacağı için kalıntının kütlesi örneklerdeki yaklaşık SiO_2 miktarıdır. Şekiller incelendiğinde nanodolgulu PVA'nın grafiğindeki sıcaklıkların daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Bunun dışında nano-SiO_2 dolgusu PVA'nın bozunma sıcaklığını küçük oranda da olsa arttırdığı görülmektedir. Ayrıca nanokompozit membranın bozunma hızı, homojen membrana göre daha düşük seviyelerdedir. Bu sayede nano-SiO_2 dolgusunun, ısıl açıdan daha dayanıklı ve kararlı bir yapının oluşmasına yardımcı olduğu ortaya çıkmaktadır

6.6 Sorpsiyon Deneyleri

Membran proseslerinde anahtar membranın kendisidir. Membran malzemesinin seçimi, membran proseslerindeki en önemli faktördür. Çözücü-polimer arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi de membran malzemesi seçiminin kritik noktasıdır. Bu etkileşimlerin belirlenebilmesi amacıyla farklı teoriler öne sürülmüştür. Bunlardan ilki Flory-Huggins teorisi, bir diğer ise çözünürlük parametresi teorisidir. Çözünürlük parametresi teorisi genellikle tek bir çözücü ve polimerin olduğu sistemlerde kullanılırken, Flory-Huggins teorisi ikili sıvı karışımları içeren sistemler ile ilgili hesaplamalarda daha çok tercih edilir. Flory-Huggins teorisine göre, polimer ve çözücü arasındaki ilişki *x* ile gösterilir. Eğer polimer, çözücü içerisinde tamamen çözünürse x, 0,5'den daha küçük bir değere sahip olacaktır. Polimer ile çözücü arasındaki ilgi azaldıkça x değeri artar. Çözücü ve polimer etkileşimi, x_{sp}, sorpsiyon verileri yardımı ile hesaplanabilir. Polimer (*p*) ve çözücüden (*s*) oluşan ikili sistemde etkileşim parametresi *x* şöyle ifade edilir;

$$x = - [\ln(1-\phi_p) + \phi_p] / \phi_p^2 \qquad (6.1)$$

ϕ_p, polimerin hacim kesri olup sorpsiyon deneylerinden saptanır. Sorpsiyon verilerinden ϕ_p, aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanır.

$$Q= (W_w-W_d)/W_d \quad (6.2)$$

$$\Phi_{s=} (Q/\rho_s)/(Q/\rho_s +1/ \rho_p) \quad (6.3)$$

$$\phi_p =1-\phi_s \quad (6.4)$$

W_w ve W_d , sırasıyla şişmiş ve kuru membran ağırlıklarıdır. Bu veriler kullanılarak (2) denkleminden 1 gr kuru polimerin sorpladığı çözücü miktarı, Q bulunur. (3) denkleminden yoğunluk (ρ) ve Q'nun yardımıyla çözücünün hacim kesri, ϕ_s hesaplanır. Çözücünün hacmi kesrinden (4) denkleminin yardımı ile polimerin hacim kesrine geçilir.

Çözelti içerisindeki bileşenlerin membrandan geçişi sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarını içermektedir. Bu nedenle, pervaporasyon deneylerinde kullanılacak olan membranların çalışma sıcaklığı ve bileşiminde denge durumunda hangi bileşeni, ne oranda tutabildiği tespit etmek önemli bilgiler vermektedir. Sorpsiyon deneyleri için şu adımlar izlenmektedir.

- Ağırlığı belli membranın, çalışma sıcaklığında tutulan konsantrasyonu bilinen çözeltiye daldırılması,
- Dengeye ulaşana kadar belli aralıklarla membranın karışım içinden alınıp tartılması (ıslaklık filtre kağıdıyla dikkatli şekilde kurulanarak alınır),
- Ağırlık değişimi olmadığı görüldüğünde (sorpsiyon dengesi) membranın alınarak tartılması

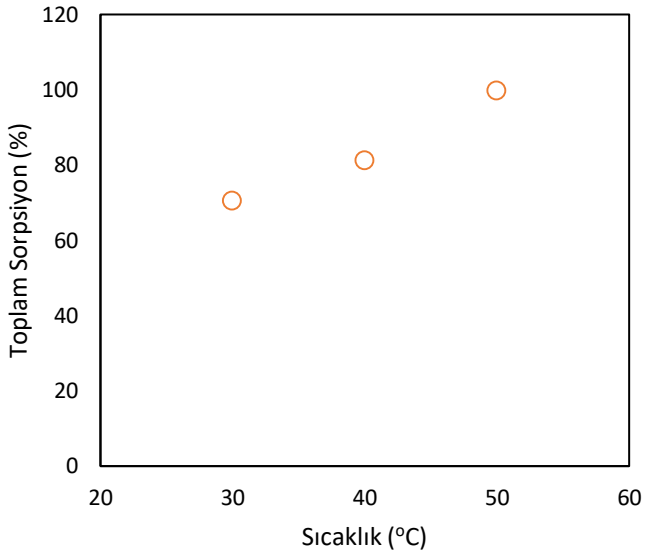
% Sorpsiyon=$[(W_s-W_d)/W_d].100$

W_s= Sorpsiyon dengesine gelen membranın ağırlığı

W_d= Kuru membran ağırlığı

6.6.1 Homojen PVA Membranın Saf Su Sorpsiyonu

Homojen PVA membranın 30, 40, 50 ^oC'deki saf su sorpsiyon değerleri Şekil 6.8'de gösterilmektedir.

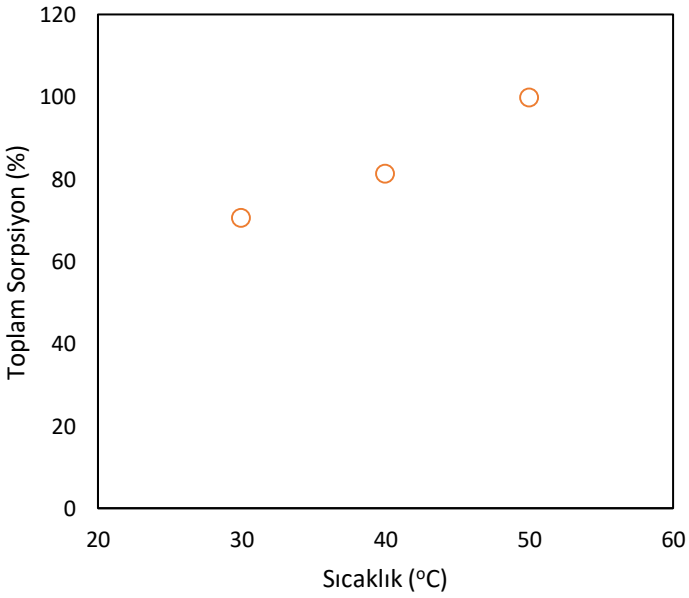


Şekil 6. 8 Homojen PVA membranın farklı sıcaklıklardaki su sorpsiyonu

Şekilden de görülmekte olduğu gibi homojen PVA membranın saf su sorpsiyonu sıcaklık ile birlikte artış göstermektedir.

6.6.2 Nanoparçacık Dolgulu PVA Membranın Saf Su Sorpsiyonu

Nanodolgulu PVA membranın 30, 40, 50 °C'deki saf su sorpsiyon değerleri Şekil 6.9'da gösterilmektedir.



Şekil 6. 9 Nanodolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki su sorpsiyonu

Sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler, nanoparçacık dolgulu PVA membranın saf su sorpsiyonu artan sıcaklık ile artış göstermiştir.

6.7 Pervaporasyon Deneyleri

Pervaporasyon deneyleri 30, 40, 50 ^{o}C sıcaklıklarda, Şekil 6.10'da gösterilen düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan düzenek;

- Membran hücresi (Efektif membran alanı,
- Numune toplama bölümü
- Vakum sistemi

Olmak üzere 3 ana bölümden oluşmaktadır.

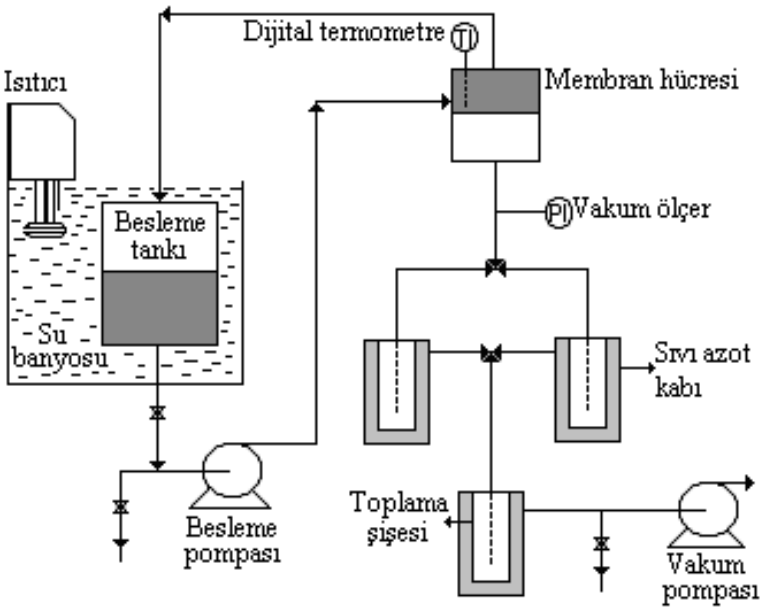
Pervaporasyon işlemi gerçekleştirilebilmek için, kullanılacak membranlar önce farklı sıcaklıklarda, saf suda bekletilerek sorpsiyon dengesine gelmesi sağlanır. Dengeye gelen membranlar membran hücresine yerleştirilerek, sisteme adapte edilir. Sisteme yerleştirilen hücreye, deneyin yapılacağı sıcaklıkta besleme karışımı peristaltik pompa yardımı ile beslenerek membranın besleme karışımı ile teması sağlanır. Besleme karışımı literatürde mevcut benzer çalışmalar göz önünde bulundurularak 35 g/L NaCl çözeltisi olarak hazırlanmıştır. Daha sonra vakum uygulanarak işlem başlatılır ve permeat kısmına geçen buhar fazı, içinde sıvı azot bulunan dewar kaplarına yerleştirilmiş toplama kapları yardımıyla toplanır. Belirli aralıklarla toplama kapları yardımı ile alınan numuneler tartılarak buhar geçiş hızı, akı hesapları yapılır. Desalinasyon çalışmalarında, akı membran verimliliğini, tuz alıkoyma değeri ise seçiciliği ifade eder. PV deneyleri sonucu alınan numunelerin pH ve iletkenlik verileri İnoLab 730 marka pH ve iletkenlik cihazı ile alınarak, alıkoyma değerleri hesaplanmıştır. Akı ve alıkoyma şu şekilde hesaplanır;

$$\text{Akı, } J = \frac{m}{A*t}\frac{l}{li} \qquad (6.1)$$

Burada; m, toplanan permeat miktarı; A, efektif membran alanı; t, pervaporasyon süresi; l, membran kalınlığı; li ise istenilen membran kalınlığıdır (100 µm).

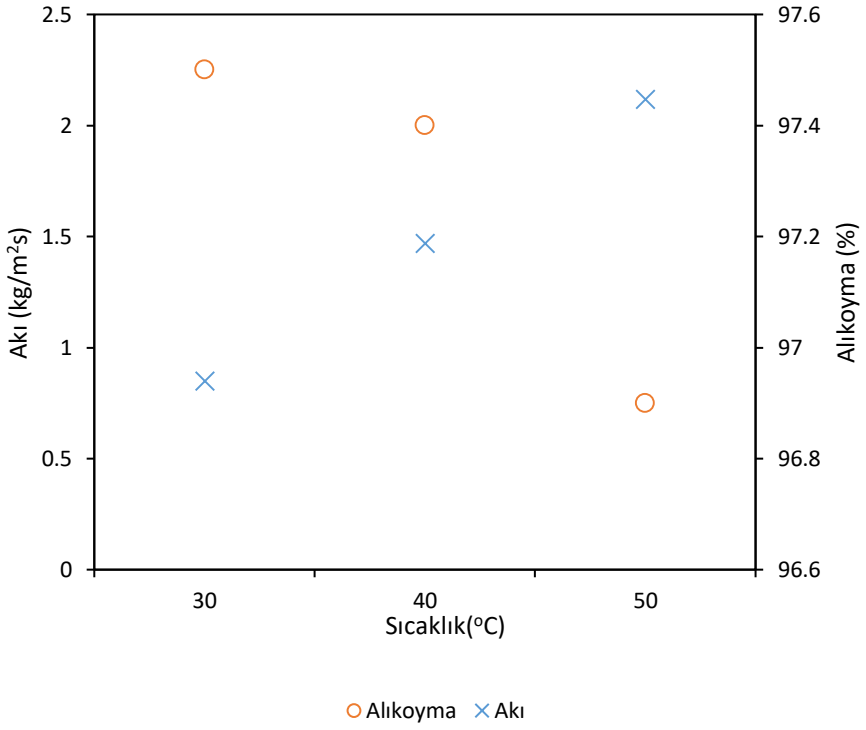
$$\text{Alıkoyma (\%)} = [(C_f - C_p)/C_f]*100 \qquad (6.2)$$

Burada C_f ve C_p, sırasıyla, beslemedeki ve permeattaki tuz konsantrasyonu değerleridir.

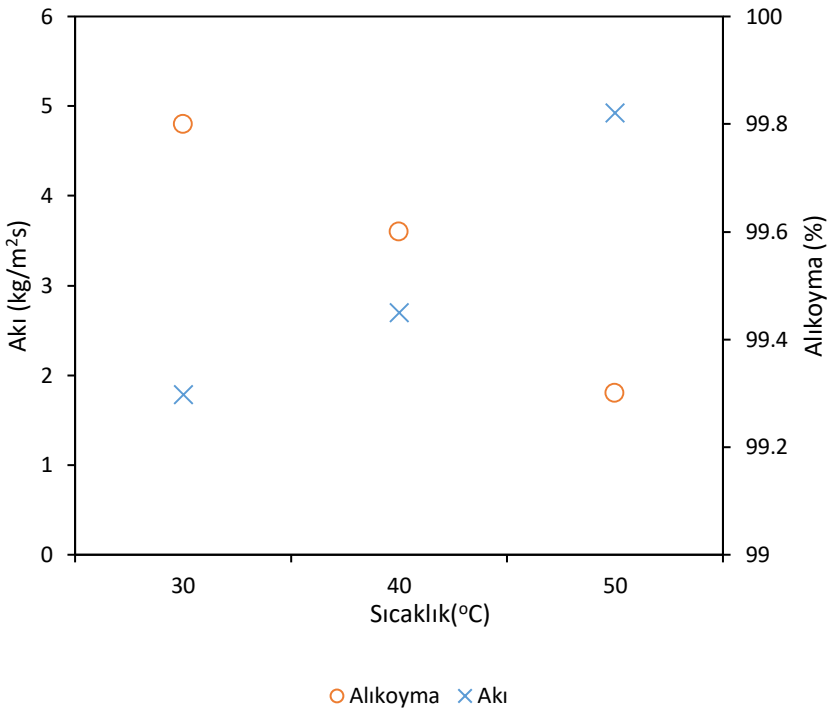


Şekil 6. 10 Pervaporasyon deney düzeneği [82]

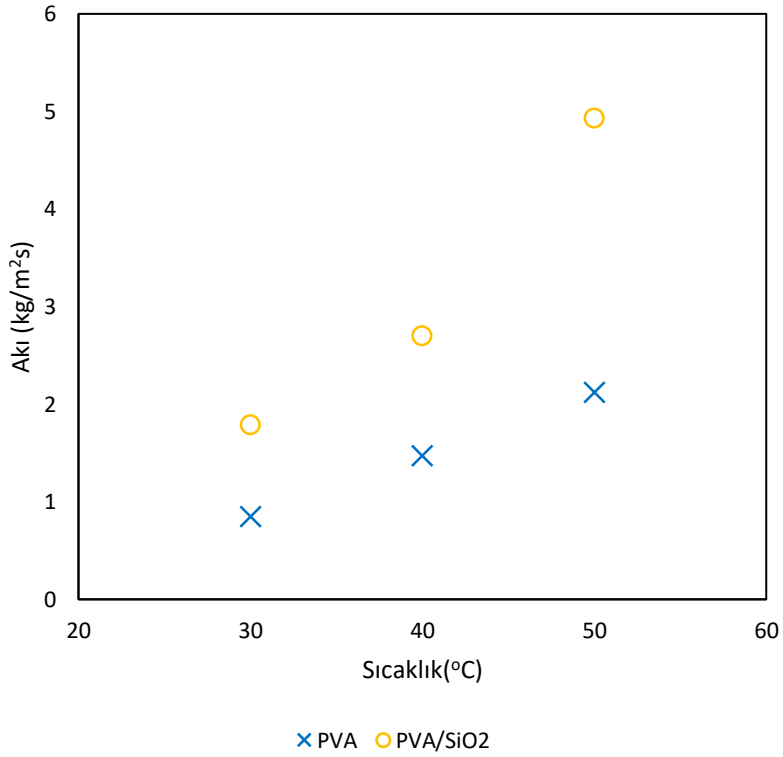
Şekil 6.11, 6.12 ve 6.13'te hazırlanan homojen PVA ve nanodolgulu PVA ile yapılan farklı sıcaklıkardaki pervaporasyon deneyleri sonucu elde edilen akı ve alıkoyma değerleri gösterilmektedir.



Şekil 6. 11 Homojen PVA membranın akı ve alıkoyma değerleri



Şekil 6. 12 Nanomalzeme dolgulu PVA membranın akı ve alıkoyma değerleri



Şekil 6. 13 Homojen ve dolgulu PVA membranların akı değerleri

BÖLÜM 7

SONUÇ ve ÖNERİ

Membran teknolojisi, birçok farklı alanda kullanım alanı bulmasına karşın, su arıtımında önemli bir yere sahiptir. Bu birçok alan dışında, temiz su ihtiyacı doğrultusunda da gelişmekte olan membran teknolojisi ile ilgili çalışmalar sürmekte, ve bu çalışmalar sonucunda yüksek performansa sahip membranların üretimi amaçlanmaktadır.

Membranların performansını arttırmaya yönelik farklı çalışmalar literatürde mevcuttur. Ancak bu çalışmalarda, nanomalzeme dolgulu nanokompozit membranların farklı bir yeri vardır. Nanomalzemeler dolgulandığı membranlara eşsiz özellikler katarak performanslarında önemli iyileşmelere olanak sağlar.

Bu çalışma kapsamında nano- SiO_2 dolgulu PVA membranlar hazırlanarak, sentetik deniz suyunun pervaporasyon ile desalinasyonuna yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ön denemeler ve literatür çalışmaları sonucunda, ideal dolgu oranı %10 olarak belirlenerek, çalışmalar farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50°C) yapılmıştır.

Yapılan SEM analizi sonucu nano-SiO_2 dolgusunun polimer matrise iyi bir şekilde dağılımının sağlandığı görülmüştür. TGA, DTA, DTG analizleri sonucu nano-SiO_2 dolgusunun membranın ısıl özelliklerine etki ederek, membranı termal olarak daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği ortaya konmuştur.

Sorpsiyon deneyleri sonucu; hem homojen PVA membranın hem de nano-SiO_2 dolgulu PVA membranın sorpsiyon değerleri, sıcaklığın artışı ile birlikte artık göstermiştir. Gerçekleştirilen PV deneylerinde de aynı sonuç görülmüş, artan sıcaklığın membran akısını arttırdığı ortaya konmuştur. Beklendiği gibi, nano-SiO_2 dolgulu PVA membranın

akısı homojen PVA membrana göre daha yüksek değerlerdedir. Nano-SiO_2 dolgusu membranın tuz alıkoyma değerlerinde de artış sağlamıştır. Ancak bu artış, işlem sıcaklığının, dolayısıyla akının artması ile düşüş göstermiştir.

Bu çalışma kapsamında yapılan deneyler sonucunda, hazırlanan nano-SiO_2 dolgusunun, homojen PVA performansını kayda değer bir biçimde arttırdığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] Ulbricht, M., (2006). "Advanced Functional Polymer Membranes", Polymer, 47: 2217–2262

[2] Tırnakçı, B., Özdemir C.Ç., (2013). Kompozit Membran Hazırlanması ve Karakterizasyon Çalışmaları, YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi, İstanbul.

[3] Howe, E.D., (1974). Fundamentals of Water Desalination, Marcel Dekker.

[4] Devi, D.A., Smitha, B., Sridhar, S. ve Aminabhavi, T.M., (2006). "Novel Crosslinked Chitosan/poly(vinylpyrrolidone) Blend Membranes for Dehydrating Tetrahydrofuran by the Pervaporation Technique", Journal of Membrane Science, 280:45–53

[5] Bhat, S.D., Aminabhavi, T.M., (2009). "Pervaporation-Aided Dehydration and Esterification of Acetic Acid with Ethanol Using 4A Zeolite-Filled Cross-linked Sodium Alginate-Mixed Matrix Membranes", Journal of Applied Polymer Science, 113: 157-168

[6] Toti, U.S., Aminabhavi, T.M., (2004). "Different viscosity grade sodium alginate and modified sodium alginate membranes in pervaporation separation of water + acetic acid and water + isopropanol mixtures", Journal of Membrane Science, 228: 199-208

[7] Nigiz, F.U., Hilmioğlu N.D., (2012). "Pervaporation of ethanol/water mixtures by zeolite filled sodium alginate membrane", Desalination and Water Treatment, 51: 637-643

[8] Nigiz, F.U., Hilmioğlu N.D., (2014). "Pervaporative desalination of seawater by using composite and blended poly (vinyl alcohol) membranes", Desalination and Water Treatment, 57: 4749-4755

[9] Xie, Z., Hoang, M., Duong, T., Ng, D., Dao, B. ve Gray, S., (2011). "Sol-gel Derived Poly(vinyl alcohol)/Maleic Acid/Silica Hybrid Membrane for Desalination by Pervaporation", Journal of Membrane Science, 383: 96-103

[10] Yeom, C.K. ve Lee, K.H., "Characterization of Sodium Alginate Membrane Crosslinked with Glutaraldehyde in Pervaporation Separation", Journal of Applied Polymer Science, 67: 209-219

[11] Nigiz, F.U., Hilmioğlu N.D. ve Doğan, H., (2012). "Pervaporation of ethanol/water mixtures using clinoptilolite and 4A filled sodium alginate membranes", Desalination, 300: 24-31

[12] Guo, R., Ma, X., Hu, C. ve Jiang, Z., (2007). "Novel PVA/silica nanocomposite membrane for pervaporative dehydration of ethylene glycol aqueous solution", Polymer, 48: 2939–2945

[13] Zhang, Y., Shan, L., Tu, Z. ve Zhang, Y., (2008). "Preparation and characterization of novel Ce-doped nonstoichiometric nanosilica/polysulfone composite membranes", Separation and Purification Technology, 63: 207–212

[14] Lee, Y.M., Nam, S.Y. ve Kim, J.H., (1992). "Pervaporation of water-ethanol through poly(vinyl alcohol)/ chitosan blend membrane", Polymer, 29: 423–429

[15] Lokesh, B.G, Krishna Rao, K.S.V., Reddy, K.M., Rao, K.M., Rao, P.S., (2008). "Novel nanocomposite membranes of sodium alginate filled with polyaniline-coated titanium dioxide for dehydration of 1,4-dioxane/water mixtures", Desalination, 233: 166-172

[16] Salt, Y. ve Dinçer S., (2006). "Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri", Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Sigma, 2006/4, İstanbul.

[17] Paul, D.R. ve Yampolskii, Y.P., (1994). "Polymeric Gas Seperation Membranes", CRC Press, USA.

[18] Nath, K., (2008). "Membrane Seperation Process", Prestice-Hall of India Private Limited, New Delhi.

[19] Baker, R.W., (2004). "Membrane Technology and Applications", Second Edition, John Wiley&Sons, Ltd., England.

[20] Mulder, M., (1996). "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

[21] Rautenbach R., Albrecht R., (1989). "Membrane Processes", John Wiley and Sons, New York.

[22] Cardew, P.T. ve Le, M.S., (1998). Membrane Processes; A Technology Guide, Athenacum Press Ltd., England.

[23] Pall, Food and Beverage, http://www.pall.com/main/food-and-beverage/product.page?id=54838, Mayıs 2012

[24] Doğan, H., (2007). Zeolit Katkılı Polimerik Membranların Pervaporasyon Uygulamaları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

[25] Breck, D.W., (1974). Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York.

[26] Ösmen, G., Fındıcak, S., (2006). Su ve Atık Suların İşlenmesinde Membran Prosesleri, Kimya Mühendisliği Uygulamaları, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[27] Vandezande, P., Gevers, L.E.M. ve Vankelecom, I.F.J., (2008). "Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level" 37: 365-405

[28] Fain, E.D., (2000). "Mixed Gas Seperation Technology Using Inorganic Membranes", Membrane Technology, 120: 9-13.

[29] Nath, K., (2008). Membrane Seperation Process, Prestice-Hall of India Private Limited, New Delhi.

[30] Değirmenci, E., (2006). Poli(vinil alkol) Membranlara İtakonik Asit Aşılanması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[31] Xu, T., (2005), "Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective", Journal of Membrane Science, 263:1-29

[32] Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordero, B.M., (1999), "Analytical Applications of Seperation Techniques through Membranes", Laboratory Automation and Information Management, 34: 115-130

[33] Tutkun, O., (1995), Membran Prosesleri Ders Notları, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

[34] Demirciyeva, F., (2007). Karbondioksit Gaz Karışımından Metanın Ayrıştırılması, Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.

[35] Arçevik, E., (2010). Dehidrasyona Yönelik Zeolit Dolgulu Membranların Saf Çözücülerdeki Sorpsiyon Davranışın ve Pervaporasyon Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[36] Mulder, M., (1991). Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, s. 357.

[37] Scott, K., (1995). Handbook of Industrial Membranes, 1st Ed, Elsevier, England.

[38] Field, R., (2010). Membranes for water treatment Vol.4. Wiley-VCH, Great Britain.

[39] Gürbüz, Ö., (2008). Membran Modülleri, Akış Diyagramları, ve Tasarım Kriterleri, Kimya Mühendisliği Uygulamaları, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[40] Judd, S., Jefferson, B., (2003). Membranes For Industrial Wastewater Recovery and Re-us, Elsevier, England.

[41] Taylor, J.S., Wiesner, M. (1999). Membranes. In: Water Quality and Treatment. R.D. Letterman (Ed.) McGraw Hill, Inc., New York.

[42] Cheremisinoff, N.P., (2002). Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies, Butterworth-Heinemann, USA.

[43] Koyuncu İ., (1997). Membran Teknolojisinin Çevre Mühendisliğinde Kullanım Potansiyeli ve Ters Osmoz ile Amonyum İyonu Giderimi, M.S., İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[44] Singh, A., (1997). Membrane materials with enhanced selectivity, an entropic interpretation. Ph.D. Dissertation, University of Texas, Austin, TX. [44]Basan, S., (2001). Polimer Kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.

[45] Şafakoğlu, M., (2007). Yeni Silika Modifiye Membranların Hazırlanması, Fiziksel Gaz Geçirme Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

[46] Paul, D., Sikdar, S.K., (1998). "Clean Production with Membrane Technology", Clean Products and Processes, 1: 39–48

[47] Fried, J.R., (2003). Polymer Science and Technology, Prentince-Hall PTR, 2nd Ed.

[48] Matsuura, T., (1994), Synthetic Membranes and Membrane Seperation Process, CRC Press, USA.

[49] Topaç, F.O., (1996). Membranlar ve Membranların Hazırlanması, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[50] Uzun, İ.P., Keleşler, S., (2002). Polimerik Membranlar ve Uygulama Alanları, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[51] Tsujita, Y., (1992). The Physical Chemistry of Membranes, Membrane Science and Technology, New York. [51]Breck, D.W., (1974). Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York.

[52] Wagner, J., (2001). Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints, Osmonics Inc., Second Edition, USA.

[53] Koo J.H., (2006). Polymer Nanocomposites, McGraw-Hill, USA.

[54] Bergman, L., Rosenholm, J., Öst, A.B., Duchanoy, A., Kankaanpaa, P., Heino, J., Linden, M., (2008). "On the Complexity of Electrostatic Suspension Stabilization of Functionalized Silica Nanoparticles for Biotargeting and Imaging Applications", Journal of Nanomaterials, 2008 [54]Breck, D.W., (1974). Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York.

[55] Paul, D.R., Robeson, L.M., (2008). "Polymer nanotechnology: Nanocomposites", Polymer, 49: 3187–3204

[56] U.S. Environmental Protection Agency, (2007). "Classification of Nanomaterials"

[57] Pham J.Q., Mitchell C.A., Bahr J.L., Tour J.M., Krishanamorrti R., Green P.F., (2003). Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics, 41: 3339–45

[58] Bohning M., Goering H., Hao N., Mach R., Oleszak F., Schonhals A., (2003). Rev Adv Mater Science, 5: 155–9

[59] Xu W., Ge M., Pan WP., (2004). Journal of Therm Anal Calorim, 78 :91–9

[60] Fragiadakis D,, Pissis P., (2007). J Non-Cryst Solids, 353: 4344–52

[61] Shi X., Gan Z., (2007). Eur Polym J, 43: 4852–8

[62] Huskic M., Zigon M., (2007). Eur Polym J, 43: 4891–7

[63] Yuen S.M., Ma C.C.M., Lin Y.Y., Kuan H.C., (2007). Composite Science Technology 67: 2564–73

[64] Uthirakumar P., Nahm K.S., Hahn Y.B., Lee Y.S., (2004). Eur Polym J, 40: 2437–44

[65] Sun Y., Luo Y., Jia D., (2004). J Appl Polym Sci 107: 2786–92

[66] Chang J.H., Mun M.K., Kim J.C., (2007). J Appl Polym Sci, 106: 1248–55

[67] Pluta M., Jeszka J.K., Boiteux G., (2007). Eur Polym J, 43: 2819–35

[68] Tewari, P.K., (2016). Nanocomposite Membrane Technology Fundamentals and Applications, CRC Press, USA.

[69] Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Nakamura, N., Komine, T., (1988). "Applied and Environmental Microbiology, 54: 1330-1333

[70] Reddy, A.V.R., Mohan, D.J., Bhattacharya, A., Shah, V.J., Ghosh, P.K., (2003). "Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer. I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties", Journal of Membrane Science, 214: 211-221

[71] Kubaczka, A., (2014). "Prediction of Maxwell-Stefan diffusion coefficients in polymer-multicomponent fluid systems", Journal of Membrane Science, 470: 389-398

[72] Mondal, S., Hu, J.L., (2008). "Microstructure and Water Vapor Transport Properties of Functionalized Carbon Nanotube Reinforced Segmented Polyurethane Composite membranes", Polym Eng Sci 48: 1718-1724

[73] Mondal, S., (2015). "Polymer Nano-Composite Membranes", Journal of Membrane Science and Technology, 5

[74] Hinds, B.J., Chopra, N., Rantell, T., Andrews, R., Gavalas, V., (2004). "Aligned multiwalled carbon nanotube membranes", Science 303: 62-65

[75] Silverstein, R.M., (1994). Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro.

[76] Coates, J., (2000). Interpretation of Infrared Spectral, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.

[77] Andrade, G., Barbosa-Stancioli, E.F., Mansur, A.A.P., Vasconcelos, W.L., Mansur, H.S., (2006) . Biomed. Mater, 221

[78] Andrade, G., Barbosa-Stancioli, E.F., Mansur, A.A.P., Vasconcelos, W.L., Mansur, H.S., "Small-angle X-ray Scattering and FTIR Characterization of Nanostructured Poly (vinyl alcohol)/Silicate Hybrids for Immuno assay Applications", Journal of Materials Science (in press).

[79] Mallapragada, S.K., Peppas, N.A., (1996). Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 34: 1339

[80] Mansur, H.S., Sadahira, C.M., Souza, A.N., Mansur, A.A.P., (2008). "FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde", Materials Science and Engineering, 28: 539-548

[81] Peppas, N.A., (1986). Hydrogels in Medicine and Pharmacy 2, CRC Press, Florida.

[82] Salt, Y., (2002). İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Berk Tırnakçı

Doğum Tarihi : 2.2.1991

Doğum Yeri : İlkadım/Samsun

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : berktirnakci@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Fen Bilimleri	Samsun Atatürk Anadolu Lisesi	2009