T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SU ARITIMINA YÖNELİK YÜKSEK GEÇİRGENLİK VE SEÇİCİLİĞE SAHİP YENİLİKÇİ MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI

Berk TIRNAKÇI

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yavuz SALT

Mart, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SU ARITIMINA YÖNELİK YÜKSEK GEÇİRGENLİK VE SEÇİCİLİĞE SAHİP YENİLİKÇİ MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI

Berk TIRNAKÇI tarafından hazırlanan tez çalışması 26.03.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yavuz SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yavuz SALT, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emel AKYOL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Seyfullah KEYF, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Prof. Dr. Lutfullah Muhammed SEVGİLİ, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Yavuz SALT sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Su Arıtımına Yönelik Yüksek Geçirgenlik ve Seçiciliğe Sahip Yenilikçi Membran Geliştirilmesi, Karakterizasyonu ve Uygulaması” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Berk TIRNAKÇI

Canım Duygum'a

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanması ve sunulması esnasında benden hiçbir yardımı esirgemeyen, eğitimim boyunca bana her anlamda yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yavuz SALT ve Sayın Dr. Öğretim Üyesi İnci SALT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün bu süreç boyunca hep yanımda olan kıymetli eşim Duygu ÖZEL'e sonsuz teşekkür ederim.

Berk TIRNAKÇI

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xii

TABLO LİSTESİ xiv

ÖZET xv

ABSTRACT xvii

1 GİRİŞ 1

1.1 Dünyada Su Problemi 1

1.2 Desalinasyon 2

1.3 Desalinasyonda Membran Prosesleri 4

1.3.1 Mikrofiltrasyon (MF) ve Ultrafiltrasyon (UF) 5

1.3.2 Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Osmoz (RO) 7

1.3.3 Membran Distilasyonu (MD) 12

2 PERVAPORASYON 15

2.1 Pervaporasyonun Tarihi 15

2.2 Pervaporasyonun Temel Karakteristikleri 16

2.2.1 Çözünme-Difüzyon Modeli 16

2.2.2 Performans Parametreleri 17

2.3 Pervaporasyon Performansına Etkisi Olan Parametreler 18

2.3.1 Besleme Sıcaklığı 18

2.3.2 Besleme Konsantrasyonu 18

2.3.3 Besleme Akış Hızı 18
2.3.4 Permeat Basıncı 19
2.4 Pervaporasyon için Teorik Modeller 19
2.4.1 Gözenek-Akış Modeli 19
2.4.2 Seri Dirençler Modeli 19
2.4.3 Çözünme-Difüzyon Modeli 20
2.4.4 Tek Komponent için Çözünme-Difüzyon Modelleme Çalışmaları 23
2.5 Pervaporasyon ile Desalinasyon 33
3 KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLAR 36
3.1 Karışık Matrisli Membranlar 36
3.2 Karışık Matrisli Membranlarda Kullanılan Malzemeler 37
3.2.1 Organik Dolgu Malzemeleri 38
3.2.1.1 Grafen Oksit (GO) 39
3.2.1.2 Karbon Nanotüpler (CNT) 40
3.2.2 Seri Dirençler Modeli 40
3.2.2.1 Zeolitler 41
3.2.2.2 Metaller ve Metal Oksitler 42
3.2.2.3 Metal Organik Çerçeveler 43
3.2.2.4 Nanokiller 44
3.3 Karışık Matrisli Membran Hazırlama Yöntemleri 45
3.3.1 Çözelti-Döküm Tekniği 45
3.3.2 Yerinde Polimerizasyon 46
3.3.3 Sol-Jel Yöntemi 46
3.3.4 Ara Yüzey Polimerizasyonu 46
3.4 Karışık Matrisli Membranlar ile İlgili Temel Zorluklar 47
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 49

4.1 Malzemeler 49
4.2 Membranların Hazırlanması 50
4.3 Karakterizasyon Çalışmaları 51
4.3.1 FTIR Analizi 51
4.3.2 TGA Analizi 51
4.3.3 FESEM Analizi 51
4.3.4 Mekanik Testler 51
4.3.5 Sorpsiyon Deneyleri 51
4.4 Çözünürlük Parametresi 52
4.5 Etkileşim Parametreleri 52
4.6 Geçirgenlik Testleri 53
5 BULGULAR **57**
5.1 FTIR Analizi Sonuçları 57
5.2 TGA Analizi Sonuçları 58
5.3 Mekanik Test Sonuçları 59
5.4 FESEM Analizi Sonuçları 59
5.5 Sorpsiyon Testleri Sonuçları 60
5.6 Pervaporasyon Deneylerinin Sonuçları 62
5.7 Teorik ve Deneysel Akı Verilerinin Karşılaştırılması 64
6 SONUÇ **67**
6.1 Sonuçlar ve Yorumlar 67
KAYNAKÇA **69**
TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR **79**

SİMGE LİSTESİ

p_{i_l}	Membranın permeat tarafındaki buhar basıncı
p_{i_o}	Membranın besleme tarafındaki buhar basıncı
P_i^0	Buhar basıncı
v_i^G	i bileşeninin gaz molar hacmi
w_d	Kuru membran ağırlığı
w_e	Sorpsiyon dengesindeki membran ağırlığı
x_i	i komponentinin beslemedeki molar fraksiyonu
γ_i	i komponentinin aktivite katsayısı
ρ_m	Membran yoğunluğu
ρ_p	Polimerin yoğunluğu
ρ_s	Solvent yoğunluğu
K_i^L	Sıvı fazdaki sorpsiyon katsayısı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
p_i^G	Gaz geçirgenlik katsayısı
v_f	Serbest hacim
A	Efektif membran alanı
A_{di}	Komponentlerin boyutunu ifade eden birim
a_i	Flory-Huggins yaklaşımı ile çözümlenebilen aktivite katsayısı
B_{di}	Sorpsiyon bölgelerinin boyutunu ifade eden birim
C_f	Besleme karışımındaki tuz konsantrasyonu
C_i	i komponentinin membrandaki konsantrasyonu
C_p	Permeattaki tuz konsantrasyonu

D_i	Difüzyon katsayısı
$D_{T,i}$	Termodinamik difüzyon katsayısı
E_a	Aktivasyon enerjisi
H_i	Henry Sabiti
J	Akı
J_i	i bileşeninin kütle akısı
K_i^G	i komponentinin sorpsiyon katsayısı
L	Membran kalınlığı
m_i	i bileşeninin molekül ağırlığı
n_i	i bileşeninin mol fraksiyonu
P_c	Kritik basınç
P_i	Permeabilite
P_p	Permeat tarafındaki toplam basınç
Q_p	Permeat miktarı
R	Alıkoyma
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık
t	Zaman
T_c	Kritik sıcaklık
v_0	Mutlak sıfırda hacim
V_c	Kritik hacim
v_{iL}	Membran ile retentat arasındaki hacim kesri
w	Permeat ağırlığı
w_i	i komponentinin kütle fraksiyonu
w_j	j komponentinin kütle fraksiyonu
α	Seçicilik
β(T)	Serbest hacimde retentat payı
ρ	Molar hacim
ρ_0	Mutlak sıfırda yoğunluk
ρ_c	Kritik yoğunluk
Φ	Retentat hacim kesri
χ_{ip}	Membran ile besleme arasındaki hacim kesri

KISALTMA LİSTESİ

CA	Selüloz Asetat
CNT	Karbon nanotüp
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen Oksit
GOQD	Grafen Oksit Kuantum Noktalar
LK	Lerf-Klinowski Modeli
MD	Membran Distilasyonu
MED	Çok İşlemli Distilasyon
MF	Mikrofiltrasyon
MMM	Karışık Matrisli Membranlar
MMT	Montmorillonit
MOF	Metal-Organik Çerçeve
MSF	Çok Aşamalı Ani Distilasyon
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCO	Molekül Ağırlığı Ayırma Sınırı
NF	Nanofiltrasyon
PA	Poliamid
PBI	Polibenzimidazol
PBIL	Polibenzimidazolin
PDMS	Polidimetilsiloksan
PI	Poliimid
POD	Poliokzadiazol
PPA	Polipiperazinamid
PV	Pervaporasyon
PVA	Poli (vinil alkol)
PVP	Polivinilpirolidon
RO	Ters Osmoz

SD	Şişme Derecesi
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMB	Trans Membran Basıncı
UF	Ultrafiltrasyon
ZIF	Zeolit Imidazolat Çerçeveler

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Birleşmiş Milletler küresel sürdürülebilir kalkınma amaçları **2**
Şekil 1.2 Dünyada desalinasyon proseslerinin hacimleri ve dağılımı **2**
Şekil 1.3 Desalinasyon çalışmalarında kullanılan teknolojilerin dağılımı **4**
Şekil 1.4 2010-2023 arası yıllara göre ScienceDirect makale sayılar **4**
Şekil 1.5 Membran filtrasyon prosesinin şematiği ve temel kütle dengesi **6**
Şekil 1.6 Basınç sürücülü membran proseslerinin su arıtımında kullanım alanları ve gözenek boyutları **6**
Şekil 1.7 Membran filtrasyon işlemleri şematik gösterimi **7**
Şekil 1.8 Osmoz ve ters osmozun şematik gösterimi **8**
Şekil 1.9 Yıllara göre desalinasyon uygulamalarının kapasite değişimi **11**
Şekil 1.10 Membran distilasyonunun şematik gösterimi **13**
Şekil 2.1 Kober'in pervaporasyon sistemi **15**
Şekil 2.2 Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi **16**
Şekil 2.3 Membrandan taşınım gradientlerinin (a) gözenek-akış ve (b) çözünme difüzyon modeli için şematik gösterimi **24**
Şekil 2.4 Çözünme-difüzyon modeline göre pervaporasyon membranı üzerinden (a) basınç ve (b) konsantrasyon profillerinin gösterimi **27**
Şekil 3.1 Karışık matrisli membranların şematik gösterimi **36**
Şekil 3.2 Geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ilişkiye dair Robeson limitleri **37**
Şekil 3.3 Farklı tipte nanomalzemeler **38**
Şekil 3.4 Grafen oksitin kimyasal yapısı (LK Modeli) **39**
Şekil 3.5 Karbon nanotüp **40**
Şekil 3.6 Farklı zeolit özelliklerinin şematik gösterimi **41**
Şekil 3.7 Metal-organik çerçevelerin fiziksel yapısı **44**
Şekil 4.1 Pervaporasyon sisteminin şematik gösterimi **54**
Şekil 5.1 PVA ve PVA/5A membranların FT-IR spektrumları **57**
Şekil 5.2 PVA ve PVA/5A membranların TGA profilleri **58**
Şekil 5.3 PVA ve PVA/5A membranların mekanik test sonuçları **59**
Şekil 5.4 PVA membranın FESEM görüntüleri (a, b) **60**
Şekil 5.5 PVA/5A membranın FESEM görüntüleri (a, b) **60**

Şekil 5.6 PVA ve PVA/5A membranların farklı sıcaklıklarda toplam sorpsiyon verileri **61**

Şekil 5.7 PVA ve PVA/5A membranların farklı sıcaklıklarda akı verileri **62**

Şekil 5.8 PVA ve PVA/5A membranların tuz alıkoyma verileri **63**

Şekil 5.9 PVA ve PVA/5A membranlar için lnJ'ye karşılık T^{-1} Arrhenius grafikleri **63**

Şekil 5.10 PVA ve PVA/5A membranların permeans değerleri **64**

Şekil 5.11 Zeolit 5A dolgulu PVA membranların teorik ve deneysel akılarının karşılaştırılması **65**

Şekil 5.12 PVA membranların teorik ve deneysel akılarının karşılaştırılması **65**

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Basınç sürücülü membran prosesleri ve özellikleri **8**

Tablo 1.2 Bazı RO membranları ve performans parametreleri **9**

Tablo 1.3 RO'nun endüstriyel uygulama alanları **10**

Tablo 1.4 Bazı büyük RO desalinasyon tesisleri **12**

Tablo 2.1 Su tipleri ve özellikleri **33**

Tablo 2.2 Literatürde pervaporasyon ile desalinasyon çalışmaları **34**

Tablo 3.1 Karışık matrisli membran hazırlama metotlarının avantajları ve dezavantajları **46**

Tablo 4.1 Deneylerde kullanılan malzeme listesi **49**

Tablo 4.2 Su ve PVA için çözünürlük parametreleri **52**

Tablo 4.3 Su için Antoine katsayıları **56**

Tablo 5.1 Farklı sıcaklıklarda membranlar ve su için hesaplanan etkileşim parametreleri **61**

ÖZET

Su Arıtımına Yönelik Yüksek Geçirgenlik ve Seçiciliğe Sahip Yenilikçi Membran Geliştirilmesi, Karakterizasyonu ve Uygulaması

Berk TIRNAKÇI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yavuz SALT

Hızla artan nüfus, kontrolsüz endüstriyelleşme ve bunun sonucunda oluşan çevresel etkiler sonucu; dünya üzerindeki kullanılabilir temiz su kaynakları hızla tükenmektedir ve yapılan projeksiyonlar sonucu önümüzdeki birkaç yıl içinde dünya nüfusunun yarısından fazlasının su kıtlığı çekeceği öngörülmektedir. Bu durumun önüne geçebilmek için mevcut su kaynaklarının daha dikkatli kullanılması ve sürekli artan ihtiyacın karşılanabilmesi için yeni ve sürdürülebilir su kaynaklarının ortaya konması gerekmektedir.

Dünya yüzeyinin büyük bir alanının denizler ile kaplı olması ve nüfusun büyük bir çoğunluğunun kıyı bölgelerine yerleşik olarak yaşamakta olması, deniz suyu desalinasyonu bu su problemin çözümü doğrultusunda umut vadetmektedir. Desalinasyon çalışmaları göz önüne alındığında membran teknolojisinin düşük enerji tüketimi, kolay kapasite artışı, sürekli ayırma, diğer ayırma işlemlerine kolay adaptasyon gibi avantajları sayesinde, mevcut diğer ayırma işlemlerine önemli bir alternatif olduğu görülmektedir.

Bu tez kapsamında yüksek ayırma performansına sahip poli(vinil alkol) (PVA) membranlar, zeolit 5A dolgulaması ile hazırlanmış ve mevcut teknolojilere alternatif olacak şekilde pervaporasyon membran prosesi kullanılarak farklı sıcaklıklarda, sentetik deniz suyu (35g/L) ile test edilmiştir. Çözelti-döküm tekniği ile hazırlanan inorganik malzeme dolgulu polimerik membranlar alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), termogravimetrik analiz (TGA), Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve mekanik testler ile karakterize edilmiştir. Membranların sorpsiyon özellikleri ve ayırma performansı farklı sıcaklıklarda (30, 45, ve 60°C) incelenmiştir. Sorpsiyon verileri kullanılarak membran-çözücü ilişkisi araştırılmıştır. Bu tez kapsamında hazırlanan membranların 60°C'de yapılan pervaporasyon deneyleri sonucu 5,82 kg/m^{2}h permeat akısına ve %99,9'un üzerinde tuz alıkoyma oranlarına sahip olduğu görülmüş ve hazırlanan membranların pervaporasyon ile desalinasyon uygulamalarında yüksek ayırma performansının yanında yüksek dayanıma sahip ve umut vadedici olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Desalinasyon, pervaporasyon, polivinil alkol, zeolit 5A, sorpsiyon

ABSTRACT

Development, Characterization and Application of Innovative Membrane With High Permeability and Selectivity for Water Treatment

Berk TIRNAKÇI

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Yavuz SALT

The clean water resources are rapidly depleting as a result of the negative environmental impacts of the increasing population and uncontrolled industrialization and projections predict that many regions will face water scarcity in the next few years. To prevent this problem, the existing water sources must be treated more carefully and new and sustainable water sources must emerge to meet the ever-increasing growth.

Because a large part of the world is covered with water and most of the population is distributed to the coastal regions, seawater desalination is promising as a solution to this water scarcity problem. Considering desalination studies, membrane technology appears to be an important alternative to the existing traditional separation processes, thanks to its low energy consumption, easy capacity increase, continuous separation, and easy adaptation to other separation processes.

Within this thesis, poly(vinyl alcohol) (PVA) membranes with high separation performance were prepared with zeolite-5A incorporation and tested with synthetic seawater (35g/L) at different temperatures by pervaporation membrane process. Polymeric membranes with inorganic material incorporation were prepared by solution-casting method and characterized by field emmission scanning electron

microscopy (FESEM), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and mechanical tests. Sorption properties and separation performance of the membranes were investigated at 30, 45 and 60°C. Membrane-solvent relationships were investigated using sorption data. As a result of pervaporation experiments conducted at 60°C, the membranes have a permeate flux of 5.82 kg/m^{2}h and salt retention rates of over 99.9%. Membranes have high stability as well as high separation performance.

Keywords: Desalination, pervaporation, polyvinyl alcohol, zeolite 5A, sorption

1
GİRİŞ

1.1 Dünyada Su Problemi

21. yüzyılın en büyük problem başlıklarından birisi, gün geçtikçe etkisini daha da çok hissetmeye başladığımız su krizidir. Hızla artan nüfus, kontrolsüz endüstrileşme ve iklim değişiklikleri nedeniyle içilebilir ve kullanılabilir su kaynakları hızla tükenirken geri döndürülemez etkilere sebep olmaktadır ve 2050 yılı itibarı ile global su ihtiyacının 2000 yılı seviyesinin 1,5 katına vararak stabil ve güvenli seviyeyi aşacağı öngörülmektedir [1]. Dünya Ekonomi Forumu 2024 global risk raporunda da iklim değişimine dikkat çekilmekte olup, su güvenliğinin kısa vadede ciddi etkilere neden olacağına atıfta bulunulmuştur [2].

Son yıllarda yapılan tahminlere göre küresel nüfusun %40'ı su kıtlığı çekmekte ve bu oranın 2025 yılı itibariyle %60'a çıkacağı öngörülmektedir. Bunun dışında dünya popülasyonunun %66'sının yılın en azından bir ayında şiddetli su kıtlığı yaşadığı düşünülmektedir. Bu veriler göstermektedir ki yıllar öncesinden kendisini gösteren su krizi ciddi ve geri dönülmez bir hal almakta ve gezegenin doğal dengesi sonucu oluşmuş geleneksel su kaynakları, özellikle suya ulaşımı kısıtlı olan bölgelerde, ihtiyacı karşılayamamaktadır.



Şekil 1.1 Birleşmiş Milletler küresel sürdürülebilir kalkınma amaçları [3]

Bu durum Birleşmiş Milletler'in Ocak 2016 yılında yürürlüğe girmiş olan Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları'nın altıncı maddesi (Şekil 1.1) [3] ile doğrudan çakışmakta olup gezegenimiz üzerindeki hayatı da ciddi bir riske sokmaktadır.

1.2 Desalinasyon

Gezegenimizdeki en kıymetli temel doğal kaynak olarak suyun, ekonomik gelişim ve nüfus artışı ile doğrudan ilişkili olan iklim değişimi sonucunda ciddi bir problem haline gelmesi sonucu birçok ülke yeni su kaynakları oluşturmak amacıyla çeşitli arayışlara girmiştir (Şekil 1.2) [4].

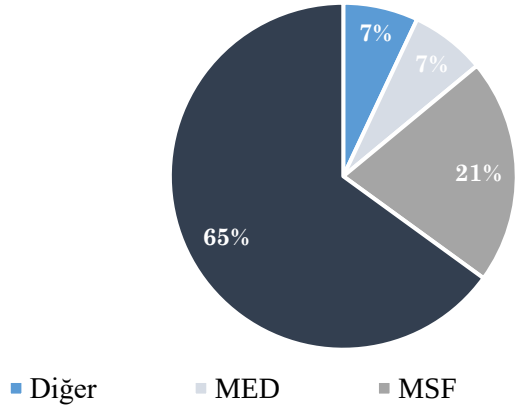


Şekil 1.2 Dünyada desalinasyon proseslerinin hacimleri ve dağılımı

Gezegenimizin yüzeyinin önemli bir bölümünü tuzlu suların kaplaması ve bu doğal kaynağın temiz ve kullanılabilir su eldesinde kullanılabilme potansiyeli dikkat çekmektedir ancak artan su ihtiyacını karşılayabilmek amacıyla su kaynaklarının "sürdürülebilir" şekilde kontrol altına alınması gerekmektedir. Bunun için de yeni ve daha verimli arıtma sistemlerinin geliştirilmesi kritik bir önem taşımaktadır. Su kalitesine çeşitli yöntemlerle istenen özellikler kazandırılması "desalinasyon" olarak isimlendirilir. Deniz suyu desalinasyonun doğal su döngüsünden bağımsızlığı birçok sahil bölgesinde kullanıma uygun olmasını sağlarken; son yıllardaki teknolojik gelişmeler sayesinde temiz su üretim maliyetinin düşüş göstererek geleneksel yöntemlerle yarışabilir hale gelmesi ve desalinasyon sistemlerinin hızlı kurulumu ve adaptasyonun yapılabilmesi gibi avantajları sayesinde mevcut su problemine ciddi bir çözüm olabileceği düşünülmektedir [6].

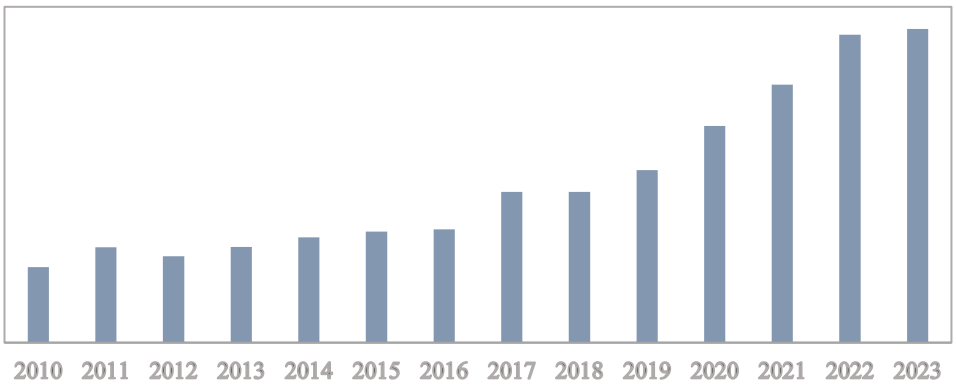
Deniz suyunun işlenerek kullanıma hazır hale getirilmesi, artan su ihtiyacının karşılanabilmesi sürecinde, tedarik portfolyosunun önemli bir elemanı olabilir ancak günümüzde dünya üzerindeki suyun yalnızca %1 kadarı tuzdan kirliliklerden arındırılarak desaline edilmektedir.

Mevcut yöntemler düşünüldüğünde günümüzde birçok farklı desalinasyon teknolojisi kullanılmaktadır ve temel olarak en çok uygulanan metotlar ısıl işlemler, basınç ve elektrik potansiyel kullanılarak gerçekleştirilen yöntemleri kapsamaktadır. Desalinasyon genellikle termal işlemler olan çok işlemli distilasyon (MED) ve çok aşamalı ani distilasyon (MSF) ile membran prosesleri ters osmoz (RO) ve nanofiltrasyon (NF) ile gerçekleştirilmektedir. Desalinasyon işlemleri membran proseslerini barındırmaktadır ve ters osmoz (RO) ve nanofiltrasyon (NF) bu noktada öncü durumdadır. Şekil 1.3'te desalinasyon uygulamalarında kullanılan mevcut teknolojilerin dağılımı verilmiştir [7, 8].



Şekil 1.3 Desalinasyon çalışmalarında kullanılan mevcut teknolojilerin yüzde olarak dağılımı [9]

Desalinasyon işleminin gerçekleştirilebilmesi için ihtiyaç duyulan itici kuvvet düşünüldüğünde bu teknolojiler 4 temel gruba ayrılabilir: (i) basınç-sürücülü; NF ve RO gibi, (ii) ısıl-sürücülü; evaporasyon ve membran distilasyonu (MD) çok aşamalı ani distilasyon (MSF) ve çok işlemli distilasyon (MED), (iii) elektrokimyasal temelli, (iv) fizikokimyasal temelli; adsorpsiyon, iyon değiştirme. Son yıllarda desalinasyon literatürün de ilgisini çekmektedir (Şekil 1.4) [10].



Şekil 1.4 2010-2023 arası yıllara göre ScienceDirect makale sayıları [10]

1.3 Desalinasyonda Membran Prosesleri

Yapılan projeksiyonlar sonucu, 2030 yılına kadar su ve enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %30 oranında artacağı öngörülmektedir [11]. Su arıtımı konusunda mevcut teknolojiler ile her gün yaklaşık 90 milyon m^3 desaline su üretimi yapılmaktadır ve bu üretimin yapılabilmesi için her gün 2,37 milyon ton ham petrol kullanılmakta ve atmosfere birim (m^3) su başına 23 kg CO_2 salımı gerçekleşmektedir. Bunun önüne

geçebilmek için desalinasyon sistemleri güneş enerjisi, rüzgâr ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynakları ile entegre edilebilir. Bu sayede hem çevreye duyarlı, "yeşil" sürdürülebilir sistemler ortaya konarken; hem de daha kaliteli ve daha uygun maliyetlerde temiz su elde edilebilir [12].

20. yüzyılın başlarında literatürdeki yerini bulan ve 1960lardaki ilk önemli endüstriyel uygulaması ile membran teknolojisi 60 yıldan fazladır hızla ilerleme göstererek hem literatürde hem de endüstriyel alanda önemli bir yer kazanmıştır. Günümüzde birçok farklı membran prosesi; gıda ve enerji sektörü, gaz ayrımı, enerji dönüşümü, hava kirliliği kontrolü, zararlı endüstriyel atıkların işlenmesi, çözücü geri kazanımı, hemodiyaliz, ilaç endüstrisi ve tuzlu ve acı su desalinasyonu gibi çeşitli teknolojik ve sektörel başlıkta uygulama alanı bulmaktadır. Membran teknolojisi toplum ve çevre sağlığını korumak ve mevcut üretim proseslerinin daha verimli, daha etkili hale getirilmesi sürecinde önemli bir rol oynamakta ve gelişimini sürdürmektedir [13].

Membran prosesleri görece olarak düşük enerji ihtiyacı, mevcut endüstriyel sistemlere entegrasyonunun kolay olması, yüksek ayırma performansı ve olumsuz çevresel etkisinin daha düşük olması gibi birçok özelliği sayesinde desalinasyon göz önüne alındığında geleneksel işlemler ile karşılaştırıldığında önemli avantajlara sahiptir [14].

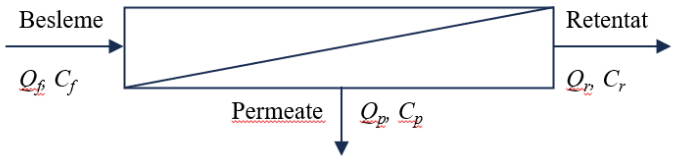
Membranlar prosesleri ile deniz suyu desalinasyonu sürecinde tuzlu su iki temel akıma ayrılır; konsantre edilmiş tuz ve su içeren akım ve büyük oranda tuzdan arındırılmış, temiz su içeren bir diğer akım. Bu işlemin gerçekleştirilebilmesi için ise basınç sürücülü mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF) ve termal sürücülü membran distilasyonu (MD) yaygın olarak kullanılan membran prosesleridir [15].

1.3.1 Mikrofiltrasyon (MF) ve Ultrafiltrasyon (UF)

Membran prosesleri yüksek kalitede ürün elde edilebilmesi, sürekli proses olarak uygulanabilmesi ve görece olarak düşük sıcaklıklarda ayırma gerçekleştirilebilmesi gibi avantajları sayesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Filtrasyon uygulamalarında membran üzerindeki kütle dengesi Şekil 1.5'te verilmiştir.

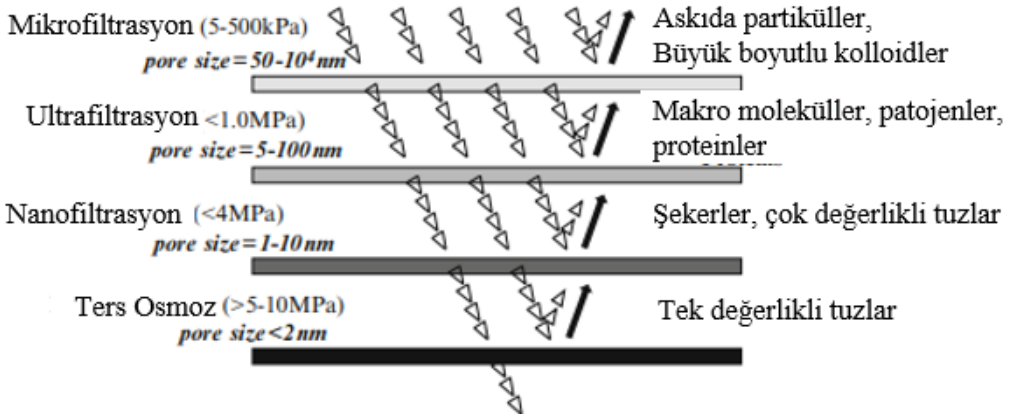
Membran ile filtrasyon prosesleri endüstride birçok uygulama alanı bulmaktadır ve su arıtımı göz önüne alındığında şu temel amaçlar için kullanılır;

1. Konsantre etmek (örneğin; makromoleküllerin geri kazanımı)
2. Filtrasyon (örneğin; içme suyundan patojenik mikroorganizmaların temizlenmesi)
3. Konsantrasyon ve filtrasyon (örneğin; atık sulardan kıymetli maddelerin geri kazanımı)



Şekil 1.5 Membran filtrasyon prosesinin genel şematiği ve temel kütle dengesi

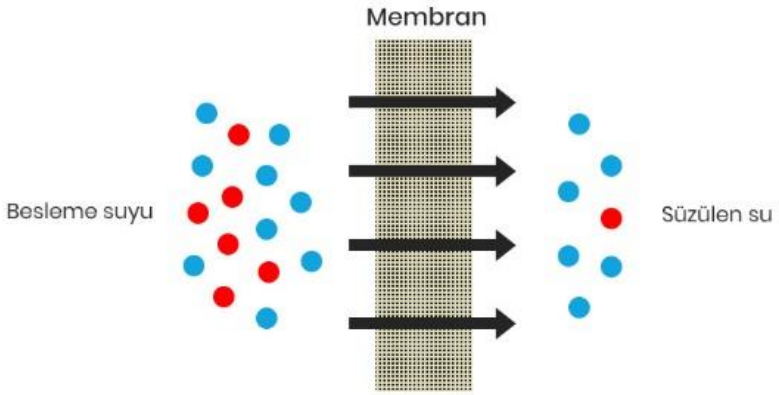
Ayırmanın gerçekleştirilebilmesi için gerekli olan itici kuvvet düşünüldüğünde basınç sürücülü membran prosesleri ve bu işlemlerin özellikleri ile gözenek boyutları Şekil 1.6'da verilmektedir.



Şekil 1.6 Basınç sürücülü membran proseslerinin su arıtımında kullanım alanları ve gözenek boyutları [17]

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon basınç sürücülü filtrasyon prosesleridir ve trans membran basıncı (TMB) yardımıyla membran üzerinden taşınım sağlanır. Trans membran basıncı membran üzerindeki basınç gradientini tanımlar ve ortalama besleme basıncı ile permeat basıncı arasındaki fark ile hesaplanır. MF ve UF'de diğer basınç sürücülü (RO ve NF gibi) membran proseslerine göre görece olarak daha az TMB'ye ihtiyaç duyulur. MF ve UF proseslerinde gözenekli membranlar kullanılarak membran üzerinden temiz suyun taşınımı sağlanırken, tuz ve diğer kirlilikler membran tarafından alıkoyulur ve ayırım membranın elek (partikül

boyutuna göre alıkoyma) özelliklerine bağlı olarak gerçekleşir [18, 19]. Membran filtrasyon proseslerinin şematik gösterimi Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.7 Membran filtrasyon işlemleri şematik gösterimi

Mikrofiltrasyon membranları genel olarak 0,1 µm'den büyük gözeneğe sahiptir ve bakteriler ve parçacıklar MF prosesi ile alıkoyulabilir [20]. Ultrafiltrasyon membranları ise 0,1 µm'den de daha küçük gözenek boyutuna sahiptir ve kolloidleri, proteinleri ve virüsleri alıkoyabilir. Membran ile filtrasyon uygulamalarında molekül ağırlığı ayırma sınırı (MWCO) ilgili membranın ayırma performansını tanımlamak amacıyla kullanılır [21].

Mikro- ve ultrafiltrasyonun geleneksel desalinasyon yöntemlerine göre çeşitli avantajları mevcuttur ve en önemli kullanım alanı diğer ayırma proseslerinden önce bir ön filtrasyon olarak uygulanabilmesidir. Bunun yanında görece olarak daha düşük karbon ayak izine sahip olması bu teknolojileri dikkat çekici hale getirmektedir [18].

1.3.2 Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Osmoz (RO)

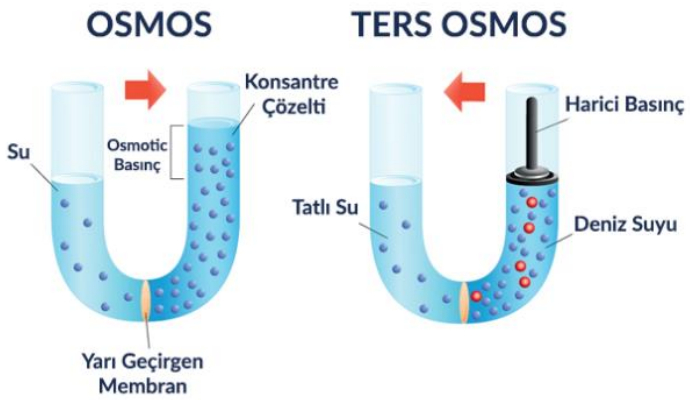
Ters osmoz ve nanofiltrasyon ise diğer basınç sürücülü membran prosesleridir ve suyun membran üzerinden filtre edilebilmesi besleme basıncının osmotik basıncın üzerine çıkarılması ile gerçekleştirilir [22].

Nanofiltrasyonda 1-10 nm arası gözenek boyutuna sahip membranlar kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir ve NF ile bakteriler, virüsler, proteinler, şekerler ve arsenik, kurşun, krom gibi ağır metaller alıkoyulabilir. Bu gibi özellikleri sayesinde nanofiltrasyon yüzey sularının arıtımı, deniz suyunun saflaştırılması, atık su geri dönüşümünün yanında gıda ve ilaç sektöründe uygulama alanı bulmaktadır. Tablo 1.1'de farklı filtrasyon proseslerinin detayları verilmiştir [22].

Tablo 1.1 Basınç sürücülü membran prosesleri ve özellikleri [22]

Boyut	Örnekler	Proses	Basınç (bar)
1-100 µm	**Polen, nişasta, kan hücreleri, bakteri**	**MF**	**0,2-2**
10-1000 Å	**Albümin, pepsin, vitamin B-12**	**UF**	**1-10**
1-10 Å	**Glikoz**	**NF**	**5-20**
1 Å	**Su, sodyum, klor**	**RO**	**10-150**

Bir doğal fenomen olarak osmoz 18. yüzyıl ortalarında ortaya konmuş olup, bir sıvının (genellikle su) yüksek konsantrasyonda olduğu ortamdan (çözünen maddelerin az olduğu), yarı geçirgen bir membran yardımıyla, düşük konsantrasyonda olduğu (çözünen maddelerin daha konsantre olduğu) ortama, membranın iki tarafında denge haline ulaşılıncaya kadar, hareketi olarak tanımlanır [23]. Membranın iki tarafındaki basınç farkı ise bu karışımın osmotik basıncı olarak adlandırılır. Osmozda, membran iki tarafı arasındaki kimyasal potansiyel farkı, kütle aktarımı için gereken itici kuvveti yaratır. Ters osmozda ise suyun düşük konsantrasyonda olduğu tarafa (çözünen madde açısından daha konsantre) osmotik basıncı aşacak şekilde bir basınç uygulanarak suyun yüksek çözünen konsantrasyonuna sahip taraftan düşük çözünen konsantrasyonuna sahip tarafa aktarımı sağlanır. Bu sayede suyun karışımdan ayrılarak saflaştırılması sağlanır. Şekil 1.8'de osmoz ve ters osmoz işlemlerinin şematik gösterimleri verilmiştir.



Şekil 1.8 Osmoz ve ters osmozun şematik gösterimi [24]

Polimerik malzemeler birçok membran prosesinde olduğu gibi ters osmoz göz önüne alındığında da membran malzemesi olarak tercih edilmektedir [25, 26]. İdeal olarak bir ters osmoz membranı mekanik olarak dayanıklı, yüksek termal stabiliteye sahip, kimyasal ve biyolojik degradasyona karşı dayanımlı ve yüksek ayırma performansına sahip olmalıdır. Selüloz asetat (CA) ve poliamid (PA) kullanılarak hazırlanan sentetik RO membranları mevcut RO uygulamalarında yoğun şekilde tercih edilmektedir [27-30]. Bunun dışında polibenzimidazol (PBI), poliimid (PI) ve polipiperazinamid (PPA) gibi farklı polimerik malzemeler kullanılarak hazırlanan ters osmoz membranları da mevcuttur ve hem literatürde hem de endüstride uygulama alanı bulmaktadır [31-33]. Tablo 1.2'de farklı polimer malzemeler ile hazırlanmış ve farklı özelliklere sahip bazı RO membranlarının performans verileri verilmiştir.

Tablo 1.2 Bazı RO membranları ve performans parametreleri

Membran	**Test koşulları**	**Akı (m^3/m^2 gün)**	**Alıkoyma (%)**	**Kaynak**
Selüloz Asetat (CA)	**100 bar; 40 g/L NaCl**	**0,35**	**99**	**[34]**
Poliamid (PA)	**27,6 bar; 5 g/L NaCl**	**0,05**	**99**	**[35]**
Polibenzimidazol (PBI)	**5,89 bar; 1,05 g/L NaCl**	**0,13**	**95**	**[36]**
Polibenzimidazolin (PBIL)	**18,3 bar; 5 g/L NaCl**	**0,61**	**90**	**[37]**
Poliimid (PI)	**28,6 bar; 5 g/L NaCl**	**0,49**	**97**	**[38]**

Tablo 1.2 Bazı RO membranları ve performans parametreleri (devamı)

Poliokzadiazol (POD)	**44,1 bar; 5 g/L NaCl**	**$1,5*10^{-7}$**	**92**	**[39]**
Polipiperazinamid (PPA)	**80 bar; 3,6 g/L NaCl**	**0,67**	**97,2**	**[33]**
Polivinilklorür (PVC)/CA	**40 bar; 38,5 g/L deniz suyu**	**0,96**	**99**	**[40]**
CA/polivinilpirolidon (PVP)	**0,35 bar; saf su**	**0,6-1,5**	**-**	**[41]**

Ters osmoz membran prosesi literatüre girdiğinden itibaren birçok farklı sektör ve alanda kendine uygulama alanı bulmuştur. RO'nun endüstriyel uygulamalarını gösteren liste Tablo 1.3'te verilmiştir.

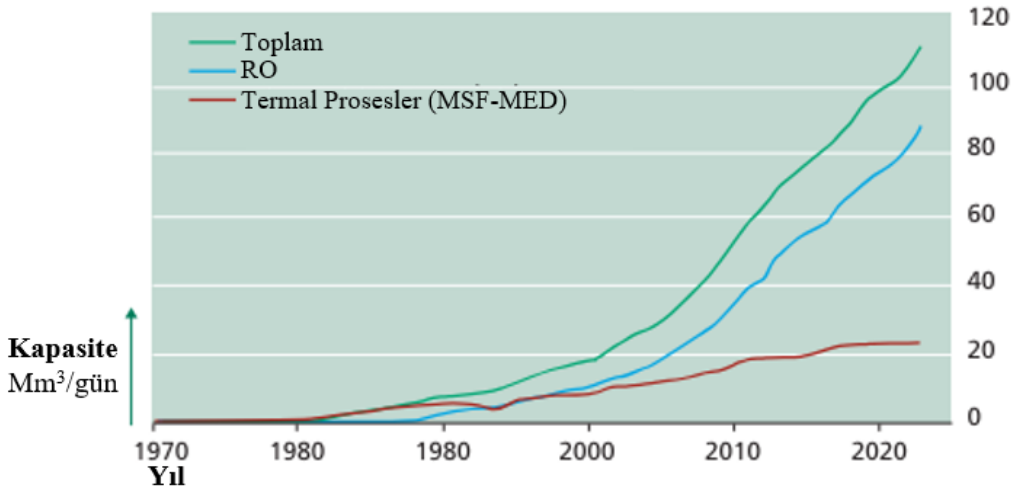
Tablo 1.3 RO'nun endüstriyel uygulama alanları [42]

Endüstri	**Uygulama**
Desalinasyon	**İçilebilir su eldesi** **Deniz suyu** **Acı su**
Ultrasaf su eldesi	**Yarı iletken üretimi** **İlaç sektörü**
Güç üretimi	**Sıcak kazan suyu** **Soğutma kuleleri**
Kimyasal prosesler	**Proses suyu geri kazanımı** **Organik/su ayrımı** **Organik karışımların ayrılması**

Tablo 1.3 RO'nun endüstriyel uygulama alanları [42] (devamı)

Metal İşleme	**Madencilik atıklarının işlenmesi** **Metal geri kazanımı**
Gıda	**Süt ürünleri** **Tatlandırıcı konsantre edilmesi** **Meyve suyu üretimi** **Atık suların işlenmesi**
Tekstil	**Tekstil boyalarının işlenmesi** **Kimyasal geri kazanımı** **Su geri kazanımı**
Biyoteknoloji	**Partiküllerin izolasyonu ve konsantre edilmesi**

Desalinasyon uygulamalarında ise ters osmoz membran teknolojisi yoğun olarak tercih edilmekte ve desalinasyon marketini domine ederek, market payının yaklaşık %50'sini elinde tutmaktadır [43]. Şekil 1.9'da küresel desalinasyon uygulamalarının yıllara göre artışı verilmiştir.



Şekil 1.9 Yıllara göre desalinasyon uygulamalarının kapasite değişimi [44]

Bu ters osmoz tesislerinin birçoğu halkın genellikle kurak ya da yarı kurak bölgelerde yaşadığı orta doğu ülkelerinde olduğu görülmektedir. Aşağıdaki Tablo 1.4'te dünyadaki en büyük birkaç RO tesisinin listesi verilmiştir.

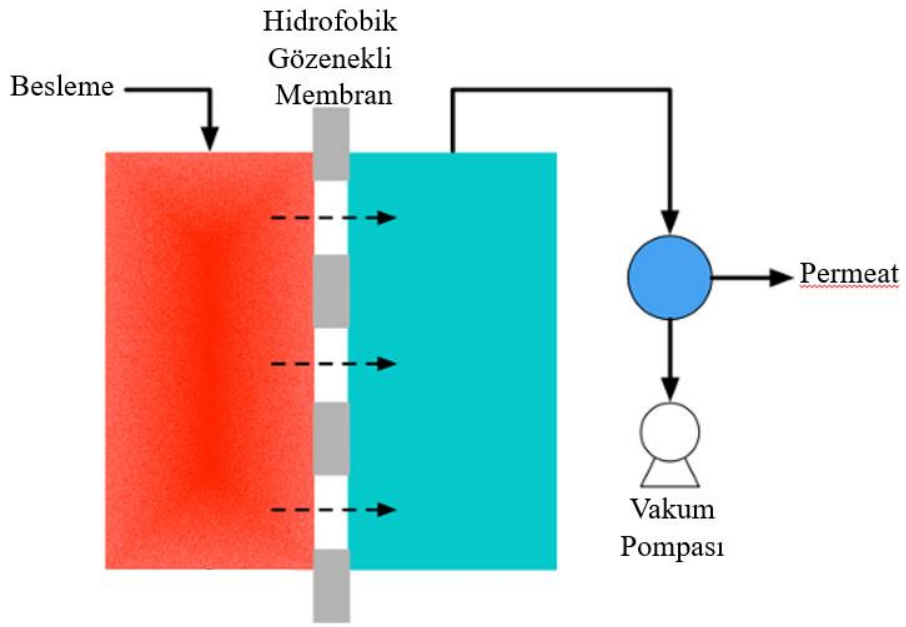
Tablo 1.4 Bazı büyük RO desalinasyon tesisleri [45]

Tesis	Ülke	Teknoloji	Kapasite (m^3/gün)	Kuruluş
Ras Al Khair	**Suudi Arabistan**	**RO**	**1036000**	**2018**
Sorek	**İsrail**	**RO**	**640000**	**2015**
Magtaa	**Cezayir**	**RO**	**200000**	**2014**

Ters osmoz teknolojisi her ne kadar çok büyük market dominasyonuna sahip olsa da ön arıtma ihtiyacı, yüksek yatırım ve bakım maliyetleri, düşük filtrasyon hızı, yüksek enerji ihtiyacı ve su kalitesi ile ilgili bazı teknolojik sorunlar nedeniyle çeşitli teknolojik gelişimlere ihtiyaç duymaktadır.

1.3.3 Membran Distilasyonu (MD)

Membran distilasyonu izotermal olmayan bir membran prosesidir ve MD'de hidrofobik yapıda, gözenekli membranlar kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. MD prosesinde besleme karışımı ısıtılarak membran modülüne beslenir ve permeat bölgesi soğutularak membranın iki tarafında bir sıcaklık farkı oluşturulur. Bu sıcaklık farklı besleme ve permeat kısımları arasında bir buhar basıncı farkı oluşmasını sağlar ve membranın hidrofobik yapısı sayesinde beslemedeki su membran üzerindeki gözeneklerden geçemezken, ısıtma işlemi sonucu oluşan buhar bu buhar basıncı farkının oluşturduğu itici kuvvet sayesinde membran üzerinden taşınarak kütle aktarımı sağlanır. Şekil 1.10'da MD prosesinin genel şematik gösterimi verilmektedir [46].



Şekil 1.10 Membran distilasyonunun şematik gösterimi [47]

MD karakteristik yapısı gereği membran filtrasyon işlemleri ile karşılaştırıldığında daha büyük gözenek yapısı sayesinde oluşan yüksek ayırma performansı, kaynama noktasından daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi ve operasyon basıncının RO ve NF ile karşılaştırıldığında daha düşük olması gibi avantajlara sahip olması nedeniyle desalinasyon uygulamalarında da tercih edilmektedir [47, 48, 49].

Mevcut teknolojik durum göz önüne alındığında membran teknolojisindeki araştırmaların temel noktası daha yüksek ayırma performansına, daha yüksek termal, kimyasal ve fiziksel dayanıma sahip yeni nesil membran geliştirmek üzerine odaklanmaktadır. Özellikle dünyadaki su krizinin daha net hissedilmeye başlandığı günümüzde yeni ve inovatif desalinasyon teknolojilerinin ortaya konması kritik önem taşımaktadır.

Bugüne kadar RO büyük ölçekte kurulu deniz suyu desalinasyonu uygulamaları bulunan tek membran prosesidir [50]. Ancak, RO prosesin doğası gereği 5,5 ila 6,8 MPa gibi yüksek basınçlara ihtiyaç duyar [51]. Yüksek geçirgenliğe sahip RO membranları yıllar boyu geliştirilmiş olsa da toplam maliyetin en büyük kalemi olan, prosesin enerji ihtiyacı, hala en büyük problemdir [52]. MD ve PV prosesleri RO'ya alternatif olarak desalinasyon uygulamalarında kullanılabilse de RO ile ticari olarak rekabet etmeleri, permeat akıları (30-60 kg/m^2h) göz önüne alındığında pek mümkün görünmemetekdir. PV ve MD'de görece daha az enerji harcasa da

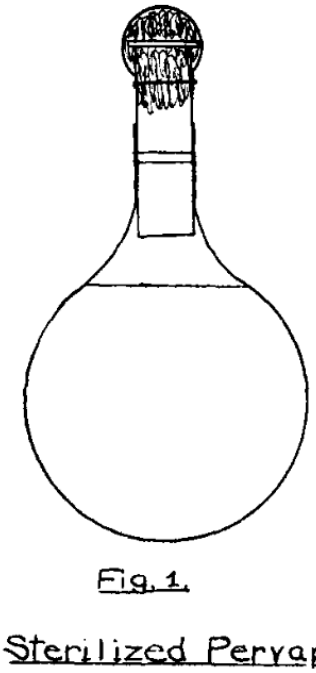
(PV için 2,0; MD için 0,6-1,75 kWh/m^3), akı değerleri (PV için 0,05-15; MD için 2-30 kWh/m^3) de RO'ya göre daha düşük seviyede kalmaktadır. Bu nedenle PV ve MD'nin ters osmoz ile rekabet edebilmesi için atık ısı kullanımı, yenilenebilir enerji entegrasyonu gibi yöntemlerle enerji maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir [53, 54].

Bu çalışma kapsamında bir diğer membran prosesi olan pervaporasyon ile zeolit 5A dolgulu polimerik membranlar hazırlanarak deniz suyu desalinasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiş ve pervaporasyon ile desalinasyon uygulamasının performans ölçümleri yapılarak literatür ile karşılaştırılmıştır.

2
PERVAPORASYON

2.1 Pervaporasyonun Tarihi

Pervaporasyon ilk kez olarak 1917 yılında Philip Adolph Kober tarafından maddeleri filtrelemek için kullanılan bir kolodyum torbasındaki sıvının belirli bir süre sonunda buharlaştığını görmesi sonucu, "permeasyon" ve "evaporasyon" kelimelerinin bir araya getirilmesi ile oluşturulmuştur. Şekil 2.1'de Kober tarafından kurulan ilk pervaporasyon sisteminin şematik gösterimi verilmiştir [55].



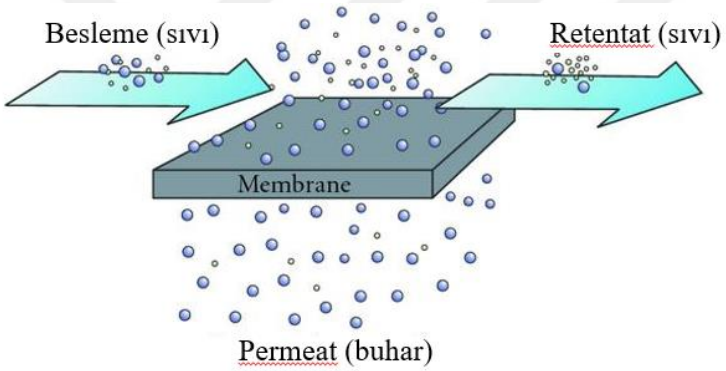
Şekil 2.1 Kober'in pervaporasyon sistemi [55]

20.yy'ın başlarında literatüre giren pervaporasyon teknolojisi teknolojik gelişmelerden nasibini almış ve 1950lerin ortasında American Oil şirketi için çalışan Binning ve arkadaşları, polimerik membranlar yardımıyla sıvı hidrokarbon karışımlarının ayrımı kullanılarak bu konudaki teknolojik gelişmelerin ve

endüstriyelleşme sürecinin öncülüğünü yapmışlardır [56]. Bu çalışmalardan sonra pervaporasyon teknolojisi ilerlemesine devam ederek birçok farklı alanda uygulama alanı bulmuştur.

2.2 Pervaporasyonun Temel Karakteristikleri

Pervaporasyon kütle aktarımının ve ayırmanın yoğun (gözeneksiz) membranlar tarafından gerçekleştirildiği bir membran prosesidir ve ayırma işlemi membran malzemesi ile besleme karışımından ayrılması istenen bileşenler arasından etkileşime doğrudan bağlıdır. Bu nedenle pervaporasyon prosesinde membranın fiziksel yapısı ve kimyasal doğası "başarılı" prosesler ortaya koyabilmek için kritik önem taşımaktadır. Şekil 2.2'de pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.2 Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi

Pervaporasyon prosesinde ayırma sistemi membran tarafından bölünen, besleme ve permeat bölgesi olmak üzere iki temel kısma ayrılabilir. Besleme bölgesinde retentat ve besleme karışımı arasında bir sirkülasyon sağlanırken, sistemin permeat kısmı bir vakum pompası ya da süpürücü gaz yardımıyla düşük basınçta tutulur. Membranın besleme ve permeat olmak üzere bu iki bölgesi arasındaki basınç farkı, membranın iki tarafında membran üzerinden taşınması istenen bileşen için bir buhar basıncı ve dolayısıyla bir kimyasal potansiyel gradienti oluşturur ve bu gradient membran üzerinden kütle aktarımını sağlayan itici kuvvetin ortaya çıkmasını sağlar [57].

2.2.1 Çözünme-Difüzyon Modeli

Pervaporasyonda membran üzerinden kütle aktarımı çözünme-difüzyon modeline göre tanımlanır ve bu model şu üç temel adımda gerçekleşir [58]:

1. Çözünme
2. Difüzyon
3. Desorpsiyon

Çözünme-difüzyon modelinin ilk adımı ayrılması istenen besleme bileşenlerinin membran malzemesi tarafından sorbe edilmesini içerir. Sorpsiyon adımında besleme karışımı ilk kez zenginleştirilmiş olur ve bu sorpsiyon işleminin oluşabilmesi için itici kuvvet olan kimyasal potansiyel farkına ihtiyaç vardır. Sorpsiyon adımından sonra ikinci adım, membran tarafından absorbe edilen bileşenlerin membran üzerinden permeat tarafına difüze olmasıdır. Bu adım genel pervaporasyon performansının belirlenmesinde kritik önem taşımaktadır, çünkü bu difüzyon adımının toplam kütle aktarımı üzerinde limitleyici bir etkisi vardır. Farklı besleme komponentleri membran üzerinde farklı difüzyon hızlarına sahip olacağı için genel pervaporasyon seçiciliği bu adımda belirlenir. Çözünme-difüzyon modelinin son adımı membran üzerinden difüzyon ile permeat tarafına geçiş yapan bileşenlerin membran üzerinden aniden buharlaşarak, permeat olarak elde edilmesini kapsar ve bu adımın toplam membran performansına doğrudan etkisi olmadığı düşünülmektedir [59].

2.2.2 Performans Parametreleri

Diğer membran proseslerinde olduğu gibi pervaporasyonda da ayırma performansı iki temel parametre ile tanımlanır [59]. Bunlar akı (J) ve seçiciliktir (α). Akı, membran üzerinden birim zamanda birim alanda taşınan madde miktarını ölçen, permeatın miktarı ile alakalı bir parametredir.

$$J = \frac{Q_p}{A \times t} \tag{2.1}$$

Yukarıdaki akı eşitliğinde Q_p, belirlenen süre aralıklarında permeat olarak toplanan madde miktarını (g); t işlem süresini (sa); A ise besleme karışımı ile temasta olan efektif membran alanını (m^2) ifade etmektedir.

Seçicilik ise permeatın kalitesinin bir ölçümü olan performans parametresidir.

$$\alpha_{ij} = \frac{(w_i/w_j)_{permeat}}{(w_i/w_j)_{besleme}} \tag{2.2}$$

Burada w_i ve w_j sırasıyla i ve j komponentinin kütle fraksiyonlarını ifade etmektedir.

2.3 Pervaporasyon Performansına Etkisi Olan Parametreler

PV prosesinde sıvı karışım membran ile doğrudan temas halinde olduğu için, membran ile sıvı arasındaki etkileşim ayırma performansı düşünüldüğünde kritik önem taşır. Sıcaklık, permeat basıncı, besleme konsantrasyonu ve akış hızı pervaporasyon prosesinin performansını kontrol eder.

2.3.1 Besleme Sıcaklığı

Sıcaklığın artması membran üzerinden permeasyonu aşağıdaki 3 adımda etkileyebilir.

Kütle transfer katsayısında artış: daha yüksek sıcaklık değerleri, membran üzerinden taşınan bileşenlerin kütle transfer katsayısını artırarak daha yüksek permeasyon değerleri ortaya çıkabilir.

Polimer zincir esnekliği: polimer zincirinin hareketliliği daha yüksek sıcaklıklarda artacağı ve membran içerisinde boşluk hacmi artacağı için membran akısı artar.

Doymuş Buhar Basıncı: permeasyonun doymuş buhar basıncı, membranın akışındaki çalışma sıcaklığıyla artarken, beslemedeki buhar basıncı neredeyse hiç etkilenmez [60]. Bu nedenle, membranın besleme ve permeat tarafları arasındaki buhar basıncı farklılığındaki artış, geçirgenlik için güçlendirilmiş bir itici güçle sonuçlanır [61]. Sonuç olarak, besleme sıcaklığı ve geçirgenlik akışındaki artışla birlikte, membran şişmesi nedeniyle seçicilik azalır.

2.3.2 Besleme Konsantrasyonu

Çözünme-difüzyon modelinde toplam ayırma performansı, ayrılması istenen bileşenlerin membran malzemesi üzerinde çözünürlüğü ve taşınım özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Spesifik bazı malzemelerin konsantrasyonu, çözünme ve difüzyon adımlarını etkileyerek, ayırma performansına tesir eder [62].

2.3.3 Besleme Akış Hızı

Pervaporasyon prosesinde hem sınır tabakası direnci hem de kütle taşınması sıvının akış hızından etkilenebilir. Besleme oranları arttıkça, polar konsantrasyon arttıkça akış ve zenginleştirme faktörleri azalır. Besleme akış oranındaki artışla ortaya çıkan

polar konsantrasyondaki azalma, hedef maddenin membran yüzeyine yakın konsantrasyonunun bir yığın durumuna yaklaştığını gösterir. Daha sonra bileşiklerinin emilimi ve şişmesi membranda kolaylaşır ve bunu geçirgenlikte bir artış izler [63].

2.3.4 Permeat Basıncı

Pervaporasyon prosesinde hem sınır tabakası direnci hem de kütle taşınması sıvının akış hızından etkilenebilir. Besleme oranları arttıkça, polar konsantrasyon arttıkça akış ve zenginleştirme faktörleri azalır.

Membran üzerinden geçiş yapan bileşenlerin membranın her iki tarafındaki kimyasal potansiyelleri arasındaki fark, PV prosesinin kütle ve ısı transferini etkileyebilir. Bu fark pervaporasyonda ayrımın gerçekleşmesi için itici kuvveti sağlar ve bir vakum ya da süpürücü gaz yardımıyla sağlanır. Permeat basıncı membran bileşenlerin aktiviteleri üzerinde doğrudan etkilidir [64].

2.4 Pervaporasyon için Teorik Modeller

2.4.1 Gözenek-Akış Modeli

Pervaporasyonda taşınım için yıllar içerisinde farklı modeller geliştirilmiş olup, bunlardan birisi gözenek-akış modelidir. Okada ve Matsuura tarafından [65] 1991 yılında önerilen bu modele göre membran birbirine paralel olacak şekilde bir seri halinde gözeneklerden oluştuğu düşünülerek, bu gözenekler içerisinden taşınımın gerçekleştiği öngörülmüştür. Gözenek-akış modeli her bir gözenek için aşağıdaki üç adımı takip eder:

1. Membran yüzeyinden gözeneklere sıvı taşınımı
2. Gözenek içerisinde sıvının evaporasyonu
3. Buhar haldeki bileşenlerin gözeneklerden membran yüzeyine taşınımı

2.4.2 Seri Dirençler Modeli

2002 yılında Jiraratananon ve arkadaşları tarafından tanımlanan bir diğer modele [66] göre aşağıdaki adımlar takip edilerek membran üzerinden taşınım sağlanır:

1. Sıvı sınır katmanından bileşenlerin taşınımı
2. Bileşenlerin membranın aktif katmanına sorpsiyon
3. Bileşenlerin membranın aktif katmanında difüzyonu

4. Bileşenlerin aktif katmandan buhar faza desorpsiyonu
5. Buhar haldeki bileşenlerin destek katmanından taşınımı
6. Bileşenlerin buhar sınır katmanı üzerinden taşınımı

Bu teorik modele göre, genellikle vakum uygulandığından, desorpsiyona bağlı direnç ve buhar fazındaki direnç önemsizdir ve ihmal edilebilir. Bu nedenle, bu model kapsamında dikkate alınması gereken temel dirençler sıvı sınır tabakasında, membranın aktif tabakasına emilim ve sıvının membranın aktif tabakasından difüzyonudur.

2.4.3 Çözünme-Difüzyon Modeli

Çözünme-difüzyon modeli literatürde en çok dikkat çeken ve tercih edilen modeldir. Bu modele göre sıvı bileşenlerin membran materyali içerisinde çözünür ve bunun ardından bileşenlerin membran üzerinden difüzyonu sonucu, membranın permeat tarafında buhar faza desorpsiyonu sonucu kütle aktarımı gerçekleştir [67]. Bu modele göre ayırma işlemi farklı bileşenlerin farklı hızlarda çözünmesi ve difüzyonu sonucu gerçekleştir [68]. Membran üzerinden difüzyon, permeasyonu gerçekleşen bileşenlerin polimer içerisindeki mikroboşluklar arası ardısıra taşınımları sonucu gerçekleşir. Bu mikroboşluklar polimer moleküllerinin rastgele hareketleri sonucu zaman içerisinde oluşur ve yok olur. Küçük moleküller hem büyük hem de küçük mikroboşluklar üzerinden taşınabileceği için, küçük boyutlu moleküllerin daha fazla hareket ihtimali ortaya çıkar ve bu sayede büyük moleküllere göre daha hızlı difüze olurlar [13].

$$J_i = \frac{D_i K_i^G}{l}(p_{io} - p_{il}) \tag{2.3}$$

Burada J_i, i bileşeninin kütle akısını (kg/m^{2}s); D_i, i bileşeninin membran üzerinden difüzyon katsayısını (cm^2/s); K_i^G ise i komponentinin sorpsiyon katsayısını (cm^3(STP)/cm^{3}cmHg) belirtir.

Bu eşitlik aynı zamanda aşağıdaki gibi de yazılabilir:

$$J_i = \frac{P_i^G}{l}(p_{io} - p_{il}) \tag{2.4}$$

Ortalama gözenek uzunluğu membranın kalınlığıyla orantılıdır, dolayısıyla her üç modelde de membran içindeki akışa karşı direnç membranın aktif tabakasının kalınlığıyla orantılıdır.

Gözenek-akış modeli, geçirgen moleküllerin geçebileceği daha büyük kalıcı boşlukların olduğu membranlar için daha uygun olarak kabul edilir. Çözünme-difüzyon modeli ise daha küçük boşluklara sahip membranlar için daha uygundur [68]. Endüstriyel pervaporasyon membranları gözeneksiz yapıda oldukları için genellikle bu kategoridedir ve çözünme-difüzyon modeli pervaporasyon uygulamalarında daha yaygın olarak kabul edilir [69].

Pervaporasyon prosesinde membran üzerinden kütle aktarımı kolaylığı ve güçlü yaklaşımı ile çözünme-difüzyon modelidir ve gözeneksiz bir film üzerinden konveksiyon ile değil difüzyon ile taşınımın olduğu kabul edilir. Bu kütle aktarımı için itici kuvvet ise membranın iki tarafı arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır ve bu itici kuvvet bileşenlerin kısmi basınçları ile orantılıdır.

Çözünme-difüzyon modelinde membran üzerindeki basınç sabit kabul edilir ve kimyasal potansiyel gradienti bileşenlerin konsantrasyonu üzerinden tanımlanır. Proses boyunca membran akısının kimyasal potansiyel gradientine orantılı olduğu kabul edilerek model oluşturulur. Pervaporasyon prosesinde kütle aktarımı temel olarak şu şekilde modellenir ve pervaporasyon teorisi oluşturulur [70]:

I. *Membran geçirgenliğinin (permeans) hesaplanması:* Aşağıdaki adımlar izlenerek, yoğun yapılı bir membran üzerinden kütle aktarımına ait akı hesaplanabilir.

$$J_i = \frac{D_i \times C_i}{a_i} \cdot \frac{1}{l} \cdot (a_{F,i} - a_{P,i}) \tag{2.5}$$

Burada D_i, i bileşeninin membran üzerinden diffüzyon katsayısını (m^2/s) belirtirken; C_i ise i komponentinin membrandaki konsantrasyonudur (kg/m^3). L membran kalınlığı (m), a_i, $a_{F,i}$ ve $a_{P,i}$ ise sırasıyla i bileşeninin membran, besleme ve permeattaki aktivitelerini belirtmektedir. Permeabilite (P_i) ise aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$P_i = \frac{D_i \cdot C_i}{a_i} \tag{2.6}$$

Bu tanımlama sayesinde akı eşitliği daha basit bir hale getirilebilir.

$$J_i = \frac{P_i}{l} \cdot (a_{F,i} - a_{P,i}) \tag{2.7}$$

$$J_i = J \cdot y_i \cdot \frac{v_i^G}{m_t} \tag{2.8}$$

Burada J deneysel olarak hesaplanan toplam akıyı, v_i^G ise i bileşeninin gaz molar hacmini belirtmektedir.

İki denklem birleştirilerek aşağıdaki eşitlik yardımıyla permeans hesaplanabilir.

$$\frac{P_i}{l} = \frac{J_i}{x_i \gamma_i P_i^0 - y_i P_p} \tag{2.9}$$

Burada γ_i, i komponentinin aktivite katsayısını; x_i, besleme karışımındaki molar fraksiyonu; P_i^0 ve P_p ise sırasıyla buhar basıncını ve permeat tarafındaki toplam basıncı belirtmektedir.

II. *Ayırma performansının hesaplanması*: Ayırma faktörü bileşenlerin besleme karışımında (y_i) ve permeattaki (x_i) molar konsantrasyonları göz önünde bulundurularak hesaplanır.

$$\beta_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{y_i/(1-y_i)}{x_i/(1-x_i)} \tag{2.10}$$

Membran seçiciliği bileşenlerin permeansları arasındaki oran ile de hesaplanabilir.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i/l}{P_j/l} = \frac{P_i}{P_j} \tag{2.11}$$

Membran seçiciliği molar temelde hesaplandığından ve $\alpha_{i/j} = 1$ olması membranın ilgili besleme komponentlerine herhangi bir seçici geçirgenliğe sahip olmadığını gösterir. Bunun yanında, yukarıdaki eşitlikler bir araya getirilerek ve maksimum itici kuvvetin permeat tarafındaki basıncın sıfıra yakın olduğunda ($P \approx 0$) elde edilebileceğinin kabulü ile seçicilik ve ayırma faktörü arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilir [70].

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i/(1-y_i)}{x_i/(1-x_i)} \cdot \frac{\gamma_j P_j^0}{\gamma_i P_i^0} \cdot \frac{v_i^G}{v_j^G} = \beta_{i/j} \cdot \frac{\gamma_j P_j^0}{\gamma_i P_i^0} \cdot \frac{v_i^G}{v_j^G} \quad (2.12)$$

Seçicilik ve ayırma faktörü arasındaki temel fark bu eşitlik yardımıyla gözlemlenebilir. Temel olarak ayırma faktörü, ayırmadaki genel performansı değerlendirirken; öte yandan seçicilik, sırasıyla buhar basınçları ve aktivite katsayıları oranı yoluyla bileşenlerin uçuculuğunu ve bunların çözelti içindeki etkileşimlerini de dikkate alır. Bu nedenle, membranın neden olduğu ayırma derecesini belirlemek için seçicilik hesaplanırken, genel ayrımı değerlendirmek için ayırma faktörünün kullanılması daha uygun olacaktır.

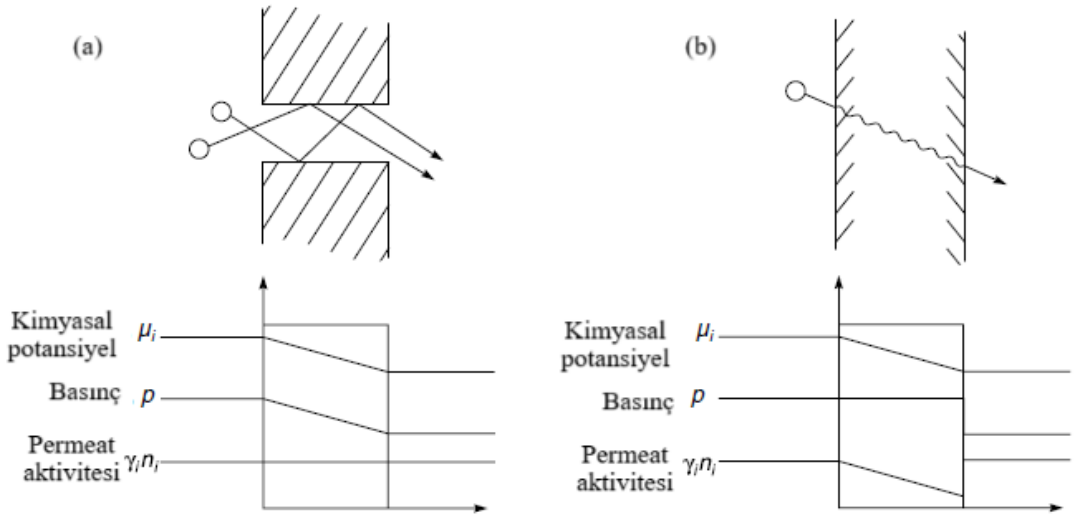
III. *Sıcaklık etkisi:* Permeansın sıcaklık ile ilişkisi Arrhenius tipi bir ilişkidir ve şu şekilde analiz edilebilir.

$$\frac{P_i}{l} = \frac{P_{i,\infty}}{l} \cdot \exp\left(-\frac{1000 \cdot E_a}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Burada P_i/l i bileşeninin permeansını belirtirken, $P_{i,\infty}/l$ permeansın preeksponansiyel faktörünü ifade eder. R, gaz sabiti (J/kmolK); T, sıcaklık (K); E_a ise aktivasyon enerjisini (kJ/kmol) belirtir [70].

2.4.4 Tek Komponent İçin Çözünme-Difüzyon Modelleme Çalışmaları

Membranlar için; büyük molekülleri küçük moleküllerden bir filtreye benzer şekilde ayıran ve gözeneklerden oluşan bir ağ içeren gözenekli bir yapı olacak şekilde kolay ve anlaşılabilir bir betimleme yapılabilir. Bu tanım; özellikle mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gibi 1000Å ve buna yakın büyüklüklerde gözenek çapına sahip filtrasyon prosesleri göz önüne alındığında oldukça geçerli bir açıklamadır. Ancak, membran üzerinden kütle aktarımını tanımlarken kullanılan gözenek-akış modeli, özellikle 5Å ve daha küçük gözenek boyutlarına sahip membranlar için uygun ve uygulanabilir değildir. Bu boyuttan küçük gözeneklere sahip sistemlerde kütle aktarımı, artık gözenekler içerisinden değil, membran malzemesi olan polimer zincirlerinin termal hareketliliği sonucu oluşmuş boşluklar üzerinden gerçekleştirilen difüzif bir süreçtir.



Şekil 2.3 Membrandan taşınım gradientlerinin (a) gözenek-akış ve (b) çözünme-difüzyon modeli için şematik gösterimi [68]

Bu noktada, gözeneksiz membranların kullanıldığı pervaporasyon prosesinin modellenmesi sürecinde, çözünme-difüzyon modeli ortaya konmuştur. Çözünme-difüzyon modeli pervaporasyon uygulamalarında sadeliği ve güçlü yaklaşımları ile en yaygın uygulanan modeldir. Bu modele göre membran üzerinden taşınımın konveksiyon ile değil, yalnızca difüzyon ile gerçekleştiği kabul edilir ve bu taşınımın itici kuvveti membranın üzerindeki kısmi basınç veya aktivite farklılığı sonucu ortaya çıkan, membranın iki tarafındaki kimyasal potansiyel farkıdır. Çözünme-difüzyon modeline göre, pervaporasyon üç ardışık adımda gerçekleşir: (1) bileşenlerin besleme sıvısından membrana sorpsiyonu; (2) membran üzerinden difüzyon; (3) bileşenlerin membran üzerinden permeat tarafındaki buhar fazına desorpsiyonu.

Membran proseslerinde permeasyonun matematiksel tanımı için başlangıç noktası, permeat akısını içerecek şekilde aşağıdaki gibi yapılabilir [68]:

$$J_i = c_i v_i = c_i U_i \frac{d\mu_i}{dx} \tag{2.14}$$

Burada $(d\mu_i)/dx_i$ komponentinin kimyasal potansiyel gradientini; U_i kimyasal potansiyel ile i bileşeninin hızını ilişkilendiren katsayıyı belirtir. Bu hız birimi, i bileşeninin konsantrasyonu ile çarpıldığında bize, i komponentinin akısını verir.

Kütle aktarımı için gerekli olan; basınç, konsantrasyon, sıcaklık gradientleri gibi bütün itici kuvvetler göz önüne alındığında bu etken kimyasal potansiyel gradienti

olarak adlandırılabilir. Birçok proses farklı itici kuvvetlerin etkisini aynı anda barındırdığı için bu yaklaşım oldukça kullanışlıdır. İtici kuvvetin konsantrasyon ve basınç üzerinden ortaya çıktığı varsayılarak, kimyasal potansiyel farkı aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$d\mu_i = RTdln(\gamma_i n_i) + v_i dp \tag{2.15}$$

Burada n_i, i bileşeninin mol fraksiyonunu (mol/mol), γ_i ise konsantrasyon ve aktiviteyi ilişkilendiren aktivite katsayısıdır. P, basıncı belirtirken, v_i ise i komponentinin kısmi molar hacmini gösterir.

Bu denklem sıkıştırılamaz ve sıkıştırılabilir fazlar için, sırasıyla aşağıdaki biçimde yazılabilir:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RTln(\gamma_i n_{i)+} v_i(p - p_{i_{sat}}) \tag{2.16}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RTln(\gamma_i n_{i)+} RTln(\frac{p}{p_{i_{sat}}}) \tag{2.17}$$

Permasyon modellemeleri üzerine çalışmalar gerçekleştirilirken, bazı ön kabullerin yapılması gerekmektedir. İlk varsayım, genellikle, membranın her iki tarafındaki akışkanlar, arayüzeydeki membran malzemesi ile dengede olduğudur. Bu varsayım, membranın kütle aktarımının gerçekleştiği hat boyunca, sürekli bir kimyasal potansiyel gradientine sahip olduğunu belirtir. Bu varsayım ile, membran arayüzündeki sorpsiyon ve desorpsiyon oranlarının membrandan difüzyon oranından çok daha yüksek olduğu ima edilmektedir [68].

Çözünme-difüzyon modeli, bir membran içindeki basıncın değişmediğini ve tekdüze olduğunu, ayrıca membran boyunca bir geçirgenin kimyasal potansiyel gradyanının sadece bir konsantrasyon gradienti olarak gösterildiğini varsayar.

Çözünme-difüzyon modeli sürecinde yapılan varsayımlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Çözünme-difüzyon teorisi geçerlidir.
2. Membrandaki türler arasında reaksiyon yoktur.
3. Sıcaklık membran boyunca sabittir.
4. Basınç membran boyunca sabittir ve besleme tarafı basıncına eşittir.
5. Besleme ve permeat taraflarıyla temas halinde olan membranın her iki yan yüzeyinde termodinamik bir denge vardır.

6. Sistem sabit durumdadır ve bileşenlerin penetrasyonu membran kalınlığı boyunca tek boyutta gerçekleşir.
7. Membrandan geçiş yapan bileşenler, besleme tarafı sınır tabakasına ve eğer mevcut ise mikro gözenekli destek tabakasına taşırken ortaya çıkabilecek direnç ihmal edilebilir düzeydedir.

Çözünme-difüzyon modelinde, membran içerisindeki basınç (p_0) sabittir ve kimyasal potansiyeldeki fark (γ_i n_i), düzgün bir gradient olarak ifade edilir. Bu gradient üzerinden taşınım, basınç gradienti ihmal edilerek şu şekilde ifade edilebilir [68]:

$$J_i = \left(\frac{-RTc_iU_i}{\gamma_i n_i}\right)\left[\frac{d(\gamma_i n_i)}{dx}\right] \tag{2.18}$$

Bu denkleme göre, i bileşeninin membran boyunca değişimi, i bileşeninin mol fraksiyon gradienti olarak kabul edilebilir ve daha pratik bir şekilde aşağıdaki eşitlik kullanılarak, konsantrasyon (g/cm^3) cinsinden yazılabilir.

$$c_i = m_i \rho n_i \tag{2.19}$$

Burada m_i, i bileşeninin molekül ağırlığını (g/mol) ifade ederken, ρ ise molar hacmi (mol/cm^3) belirtir. Bu durumda eşitlik şu şekilde düzenlenebilir:

$$J_i = \left(\frac{-RTU_i}{\gamma_i}\right) \times \left[\frac{d(\gamma_i c_i)}{dx}\right] \tag{2.20}$$

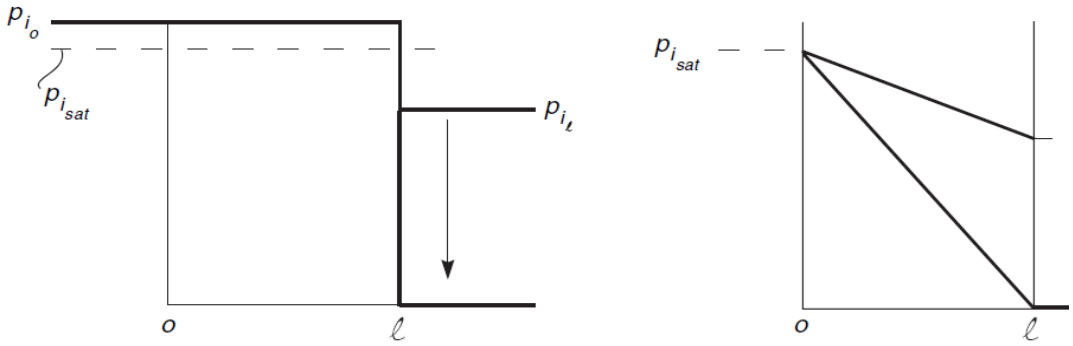
Denklem incelendiğinde görülebileceği gibi bu eşitlik Fick Kanunu ile benzerlik göstermektedir. Aktivite katsayısının (γ_i) sabit olduğu kabul edilerek, RTU_i çarpımı difüzyon katsayısı (D_i) ile değiştirilirse eşitlik aşağıdaki hali alır:

$$J_i = \frac{D_i dc_i}{dx} \tag{2.21}$$

Bu denklem membran kalınlığı üzerine integre edildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$J_i = \frac{D_i(c_{i_{o(m)}} - c_{i_{l(m)}})}{l} \tag{2.22}$$

Pervaporasyon prosesinde, membranın besleme tarafındaki arayüzü doymuş buhar basıncından daha büyük bir basınçta, sıvı fazda membran ile temas halindeyken; permeat kısmında, doymuş buhar basıncından daha düşük bir basınçta, gaz fazında permeat membran ile temas eder. Pervaporasyonda membran boyunca basınç ve konsantrasyon profilleri Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Çözünme-difüzyon modeline göre pervaporasyon membranı üzerinden (a) basınç ve (b) konsantrasyon profillerinin gösterimi [68]

Membranın içindeki basınç, besleme basıncıyla aynı olarak kabul edilir. Permeat tarafı arayüzünde, basınç daha sonra doyma buhar basıncının altındaki bir değere düşer. Membranın her iki tarafındaki basınçlar şu ifadeyle birbirine bağlanabilir:

$$J_i p_{i_o} \geq p_{i_{sat}} \geq p_{i_l} \tag{2.23}$$

Membrandan geçen akı, membrandaki iki arayüzdeki konsantrasyonun hesaplanmasıyla belirlenebilir. Besleme tarafı sıvı çözeltisi/membran arayüzünde, besleme sıvısının kimyasal potansiyeli, aynı basınçtaki membrandaki kimyasal potansiyel ile aynıdır. Bu şu şekilde verilebilir:

$$\begin{aligned} \mu_i^0 + RTln(\gamma_{i_o}^L n_{i_0}) + v_i\left(p_0 - p_{i_{sat}}\right) \\ = \mu_i^0 + RTln\left(\gamma_{i_{0(m)}} n_{i_{0(m)}}\right) v_i\left(p_0 - p_{i_{sat}}\right) \end{aligned} \tag{2.24}$$

Membranın besleme tarafındaki konsantrasyon şu eşitlik ile ifade edilebilir:

$$c_{i_{o(m)}} = K_i^L c_{i_o} \tag{2.25}$$

Burada K_i^L sıvı fazdaki sorpsiyon katsayısını ifade eder. Geçirgen gaz/membran arayüzünde basınç, membrandaki p_o'dan geçirgen buhardaki p_l'ye düşer. Her fazdaki kimyasal potansiyeller için eşdeğer ifade şu şekildedir:

$$\mu_i^0 + RTln(\gamma_{i_l}^G n_{i_l})_+ RTln(\frac{p_l}{p_{i_{sat}}}) = \mu_i^0 + RTln\left(\gamma_{i_{l(m)}} n_{i_{l(m)}}\right) + v_i(p_0 - p_{i_{sat}}) \quad (2.26)$$

Bu denklem yeniden düzenlenerek aşağıdaki hale getirilebilir:

$$n_{i_{l(m)}} = (\frac{\gamma_{i_l}^G}{\gamma_{i_{l(m)}}})(\frac{p_l}{p_{i_{sat}}}) n_{i_l} \exp\left[\frac{-v_i(p_0 - p_{i_{sat}})}{RT}\right] \quad (2.27)$$

Üstel terim birliğe yakındır; dolayısıyla, geçirgen taraftaki arayüzdeki konsantrasyon şu şekildedir:

$$n_{i_{l(m)}} = (\frac{\gamma_{i_l}^G}{\gamma_{i_{l(m)}}}) n_{i_l} (\frac{p_l}{p_{i_{sat}}}) \quad (2.28)$$

$n_{i_l} p_l$ kısmi basınç terimi p_{i_l} ile değiştirilebilir ve böylece:

$$n_{i_{l(m)}} = (\frac{\gamma_{i_l}^G}{\gamma_{i_{l(m)}}}) n_{i_l} (\frac{p_l}{p_{i_{sat}}}) \quad (2.29)$$

Bu denklemdeki konsantrasyon mol fraksiyonu ile değiştirilirse:

$$n_{i_{l(m)}} = (\frac{\gamma_{i_l}^G}{\gamma_{i_{l(m)}}}) n_{i_l} (\frac{p_l}{p_{i_{sat}}}) \quad (2.30)$$

Burada K_i^G, gaz fazı sorpsiyon katsayısını nitelendirir. Membran akısı ise aşağıdaki halde ifade edilebilir:

$$J_i = \frac{D_i(K_i^L c_{i_0} - K_i^G p_{i_l})}{l} \quad (2.31)$$

Denklemler incelendiğinde iki farklı (sıvı faz ve gaz fazı) sorpsiyon katsayısı içerdiği görülmektedir. Bu iki katsayının karşılıklı dönüşümü, besleme çözeltisiyle dengede olan varsayımsal bir buhar düşünülerek ele alınabilir. Buhar-sıvı dengesi daha sonra şu şekilde yazılabilir [68,70]:

$$\mu_i^0 + RTln(\gamma_i^L n_{i_o}^L) + v_i(p_0 - p_{i_{sat}}) = \mu_i^0 + RTln(\gamma_{i_o}^G n_{i_o}^G) + RTln(\frac{p_0}{p_{i_{sat}}}) \quad (2.32)$$

$$n_i^L = (\frac{\gamma_{i_l}^G}{\gamma_{i_l}^L})(\frac{p_{i_l}}{p_{i_{sat}}}) \tag{2.33}$$

Burada mol fraksiyonu konsantrasyona dönüştürülürse:

$$c_i^L = m_i\rho(\frac{\gamma_i^G p_i}{\gamma_i^L p_{i_{sat}}}) \tag{2.34}$$

$$c_i^L = (\frac{K_i^G}{K_i^L})p_i \tag{2.35}$$

Bu ifade, sıvı fazdaki bileşen i'nin konsantrasyonunu, sıvı ile dengede olan i'nin kısmi buhar basıncı olan p_i ile ilişkilendirir.

$$J_i = \frac{D_i K_i^G (p_{i_o} - p_{i_l})}{l} \tag{2.36}$$

Burada p_{i_o} ve p_{i_l} membranın her iki tarafındaki bileşen i'nin kısmi buhar basınçlarıdır ve bu denklem şu şekilde de yazılabilir:

$$J_i = (\frac{p_i^G}{l})(p_{i_o} - p_{i_l}) \tag{2.37}$$

Burada p_i^G gaz geçirgenlik katsayısıdır. Sıvı bir fazda absorbe edilen bir buharın konsantrasyonunu buharın denge kısmi basıncıyla ilişkilendirir. Bu ilişki Henry yasası olarak bilinir ve şu şekilde yazılır:

$$H_i c_i^L = p_i \tag{2.38}$$

Burada H_i, Henry katsayısı olarak adlandırılır ve şu şekilde yazılabilir:

$$H_i = \left(\frac{K_i^G}{K_i^L}\right) = \frac{\gamma_i^L p_{i_{sat}}}{m_i p \gamma_i^G} \tag{2.39}$$

Bununla birlikte akı denkliği şu şekillerde ifade edilebilir:

$$J_i = (\frac{p_i^G}{l})(c_{i_o} H_i - p_{i_l}) \tag{2.40}$$

$$J_i = (\frac{p_i^L}{l})(c_{i_o} - p_{i_l}/H_i) \tag{2.41}$$

Yukarıda verilen çözünme-difüzyon modelinin dışında, hazırlanan membranların teorik akı değerlerinin hesaplayabilmek için aşağıdaki yöntem kullanılabilir. İlgili karışımlarda, komponentlerin difüzyon katsayısı aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenebilmektedir [71]:

$$D_i = D_{T,i}(\frac{dlna_i^m}{dlnv_i}) \tag{2.42}$$

Burada $D_{T,i}$ termodinamik difüzyon katsayısıdır. Bu ifadede v_i komponentlerin hacim kesrini, a_i ise Flory-Huggins yaklaşımı ile çözümlenebilen aktivite katsayını belirtir. Doolittle [72] tarafından aşağıdaki eşitlik ile tanımlanan, serbest hacim modelinin temel varsayımlarından biri şu şekilde ifade edilebilir:

$$D_i^T = RTA_{di}\exp(-\frac{B_{di}}{v_f}) \tag{2.43}$$

Yukarıdaki eşitlikte karşımıza çıkan A_{di} ve B_{di}, membrandan taşınımı karakterize ederken, sırasıyla, komponentlerin ve sorpsiyon bölgelerinin boyutunu ifade eden birimlerdir. Serbest hacim teorisine göre, polimerik yapıda bir membranın serbest hacmi şu şekilde hesaplanabilir:

$$v_f = A + BT \tag{2.44}$$

Polimerik malzemeler, membran malzemesi olarak tercih edildiğinde, membran üzerinden kütle aktarımı sürecinde, camsı geçiş sıcaklığı önemli bir parametre olarak dikkat çekmektedir. Camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda zincir hareketliliği artarken, daha düşük sıcaklıklarda hareket sınırlıdır. Camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda serbest hacim şu şekli alır:

$$v_f = v_T + v_0 \tag{2.45}$$

$$v_0 = \frac{1}{\rho_0} = \frac{1}{\rho_c \frac{RT_c}{P_c v_c}} \tag{2.46}$$

Burada v_0, ρ_0, ρ_c, T_c, P_c, ve V_c sırasıyla, mutlak sıfırda hacim, mutlak sıfırda yoğunluk, kritik yoğunluk, kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik hacmi ifade etmektedir.

Fraksiyonel hacim aşağıdaki eşitlik yardımıyla tanımlanabilir:

$$V_f = \frac{v_f}{v_T} \tag{2.47}$$

$$v_f = v_{f,Tg} + \Delta a(T - T_g) \tag{2.48}$$

$$v_f(\varphi, T) = v_f(\varphi, T) + \beta(T)\varphi \tag{2.49}$$

Burada β(T) mevcut serbest hacimde retentat kısmının payını derecelendiren bir sabittir. Φ ise retentat hacim kesrini ifade eder. Retentat konsantrasyonunun sıfır olduğu durumda difüzyon katsayısı şu eşitlik ile hesaplanabilir:

$$D_0 = RTA_d \exp\left(-\frac{B}{v_{f(0,T)}}\right) \tag{2.50}$$

Geçmişte boşluk hacmi kavramı, özellikle polimerler olmak üzere birçok malzemenin dinamik ve mekanik özelliklerini karakterize edebilmek amacıyla dikkat çekmiştir. Polimerik malzeme matrislerinin, moleküller tarfından işgal edilmemiş fraksiyonlarının deneysel olarak doğrudan hesaplanabilmesi mümkün olmadığından ve sıcaklık ile doğrudan bağlantılı olduğundan boşluk hacminin kestiriminin yapılabilmesi için farklı modeller ortaya çıkmıştır ve bu değerler, ilgili modellere göre değişiklik gösterebilmektedir [73].

Burada WLF modeline göre bu oran %2,5 olarak belirlenmişken, başka bir modele [74] göre bu oran %11,3 olarak kabul edilmiştir. Burada net bir oran belirleme olasılığı teknolojik olarak mümkün olmadığından farklı boşluk hacimleri teorik olarak değerlendirilmektedir.

$$v_f(0, T) = 0.12 - 0.12\frac{(T_g - T)}{2T_g} \tag{2.51}$$

(2.42) denkleminde ifade edilen kısmi türev aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenebilir:

$$\left(\frac{dlna_i^m}{dlnv_i}\right) = 1 - \left(1 - \frac{V_i}{V_p}\right)V_i - 2\chi_{ip}V_iV_p \tag{2.52}$$

Bu denklemde χ_{ip} polimer ve saf madde arasında ikili etkileşim parametresini ifade ederken, sırasıyla V_i ve V_p, saf madde ve polimerin molar hacimlerini belirtir. Burada aşağıdaki denklem yardımıyla etkileşim parametresi hesaplanabilir:

$$\chi_{ip} = -[\ln(1 - v_{ip}) + v_{ip}]/v_{ip}^2 \tag{2.53}$$

Yukarıdaki iki denklem bir araya getirildiğinde ve $t = f(0,T) + \beta_i(T)v_i$ eşitliği de göz önüne alındığında aşağıdaki ifade elde edilebilir:

$$\frac{\partial lna_i}{\partial lnv_i} = a + bt + ct^2 \tag{2.54}$$

Yukarıdaki ifadede mevcut olan a, b ve c sabitlerinin hesaplanabilmesi için ihtiyaç olan eşitlikler ise sırasıyla, aşağıda verilmiştir.

$$a = 1 + \frac{f(0,T)(2\chi_{ip} + 1)}{\beta_i(T)} + \frac{2\chi_{ip}f^2(0,T)}{\beta_i^2(T)} \tag{2.55}$$

$$b = -\left[\frac{2\chi_{ip} + 1}{\beta_i(T)}\right] - \frac{4\chi_{ip}f(0,T)}{\beta_i^2(T)} \tag{2.56}$$

$$c = 2\chi_{ip}/\beta_i^2(T) \tag{2.57}$$

Akı değerlerinin kestirimi aşağıda verilen ve akı (J_i) ve geçirgenlik (P_i) değerlerinin bağlantısını ifade eden aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$P_i = \int_0^L J_i dz = J_i L \tag{2.58}$$

Burada L membran kalınlığı ifade ederken, çeşitli düzenlemeler yardımıyla aşağıdaki eşitlik elde edilebilir:

$$c_i = \rho_i v_i \tag{2.59}$$

$$P_i = \rho_i \int_{v_{iL}}^{v_{io}} (D_T)_i \frac{dlna_i}{dlnv_i} dv_i \tag{2.60}$$

Burada v_{i0} ve v_{iL} sırasıyla membran ile besleme arasındaki ve membran ile retentat arasındaki hacim kesirlerini belirtmektedir. Düzenlemeler yapıldığında aşağıda verilen, temel eşitlik yardımıyla akı kestirimleri yapılabilir.

$$P_i = \int_0^L J_i dz = \frac{\rho_i R A_{di}}{\beta_i(T)} \int_{t_1}^{t_2} \exp\left(-\frac{B_i}{t}\right)(a + bt + ct^2)dt \qquad (2.61)$$

Bu denklem kullanılarak; A_{di}, B_i, $\beta_i(T)$'nin bilindiği durumda, geçirgenlik ve akı değerleri hesaplanabilir [75].

2.5 Pervaporasyonun ile Desalinasyon

Pervaporasyon membran prosesi, desalinasyon uygulamalarında başta ters osmoza ve membran distilasyonuna olmak üzere, yüksek tuzluluğa sahip suların tuzdan arındırılarak kullanıma hazır hale getirilmesinde umut verici bir teknoloji olarak düşünülmektedir. Tuzlu suların kategorizasyonu Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2**.1** Su tipleri ve özellikleri [76]

Su Tipi	**İletkenlik (dS/m)**	**Tuz konsantrasyonu (mg/L)**	**Su Özellikleri**
Tuzsuz Su	**<0,7**	**<500**	**İçme ve sulama suyu**
Hafif Tuzlu Su	**0,7-2**	**500-1500**	**Sulama suyu**
Orta Tuzlu Su	**2-10**	**1500-7000**	**Birincil drenaj ve yeraltı suyu**
Tuzlu Su	**10-25**	**7000-15000**	**İkincil drenaj ve yeraltı suyu**
Çok Tuzlu Su ve Deniz Suyu	**25-45** **>45**	**15000-35000**	**Çok tuzlu yüzey suyu ve deniz suyu**

Pervaporasyon ile desalinasyon uygulamalarında, hidrofilik özelliğe sahip membranlar kullanılarak, yüksek permeat kalitesine sahip arıtma sistemlerinin tasarımı mümkündür. Pervaporasyon, ayırma işleminin mekanizması gereği membran distilasyonu ile benzeştirilebilir ve membran distilasyonu gibi yüksek tuzluluk oranına sahip beslemelere de uygulanabilir. Ancak, pervaporasyonun membran kirlenmesine karşı dayanımı ve membran distilasyonu prosesine karşılaşılan gözenek ıslanması (pore wetting) gibi sorunların pervaporasyonda görülmemesi sayesinde önemli bir alternatif olarak uygulama alanı bulmaktadır. Günümüzde ticari uygulamalarda kullanılan pervaporasyon membranları, membran distilasyonu ile karşılaştırıldığında görece olarak daha düşük akıya sahiptir ve bu durum pervaporasyon ile desalinasyonun büyük ölçekte kullanımını sınırlamaktadır. Ancak literatür incelendiğinde pervaporasyon ile desalinasyon çalışmalarının son yıllarda dikkat çekmekte olduğu ve daha yüksek dayanıma ve ayırma performansına sahip pervaporasyon ile desalinasyon membranlarının geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir [77]. Tablo 2.2'de son yıllarda literatürde yapılan bazı pervaporasyon ile desalinasyon çalışmaları verilmiştir.

Tablo 2.2 Literatürde pervaporasyon ile desalinasyon çalışmaları

Membran	**T (°C)**	**P (mbar)**	**Kalınlık (µm)**	**J (kg/m^2h^1)**	**R (%)**	**Kaynak**
PVA/GOQD	**80**	**4**	**14,5**	**17,09**	**99,6**	**[78]**
PVA/CNT	**45**	**4-6**	**1**	**14,5**	**99,96**	**[79]**
PVA	**75**	**4-7**	**100**	**3,86**	**99,91**	**[80]**
PVA/SiO_2	**50**	**5**	**10**	**4,93**	**99,3**	**[81]**
PVA/Silika	**60**	**10**	**30**	**12,3**	**99,9**	**[82]**

Tablo 2.2 Literatürde pervaporasyon ile desalinasyon çalışmaları (devamı)

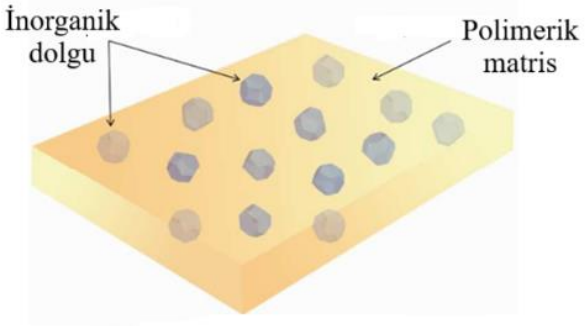
PVA/CNT/MA	**22**	**8**	**19**	**6,96**	**99,91**	**[83]**
PVA/5A (bu çalışma)	**30** **60**	**5**	**100**	**1,61** **5,82**	**99,96** **99,94**	**-**

Pervaporasyon ile desalinasyon uygulamalarında, ayırma işleminin mekanizması gereği, suyu tuzdan arındırarak permeat olarak elde edebilmek amacıyla hidrofilik membran malzemeleri tercih edilir. Poli (vinil alkol) (PVA) hidrofilik pervaporasyon uygulamalarında tercih edilen en yaygın polimer matristir. PVA'nın kolay ulaşılabilmesi ve işlenebilmesi, yüksek dayanımı ve yüksek hidrofilik özelikleri ile dikkat çekici bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır [84]. Bunun dışında silikon, silikalite ve zeolitler gibi inorganik malzemeler de hidrofilik pervaporasyon için membran matrisi olarak seçilebilmekte ve daha sert operasyon koşullarında tercih edilebilmektedir. Bunun dışında inorganik parçacıklar polimerik membran matrislerine katkı maddesi olarak dağıtılarak hem polimerin özelliklerini hem de inorganik malzemenin faydalarını bünyesinde aynı anda bulundurabilen karışık matrisli membranlar (MMM) da hazırlanabilir [85].

3
KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLAR

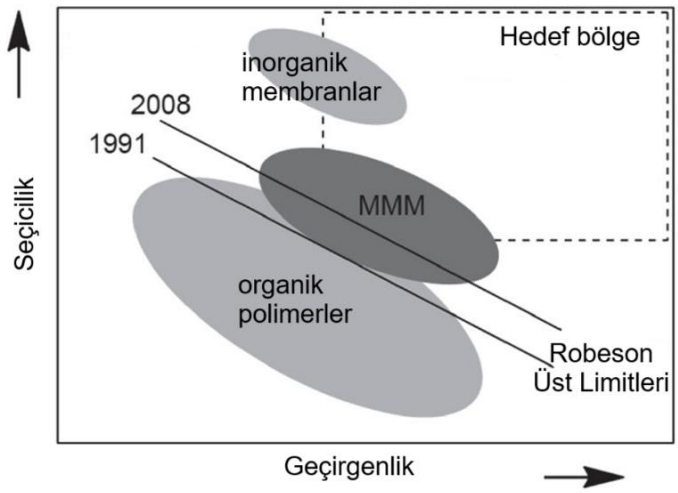
3.1 Karışık Matrisli Membranlar

Karışık matrisli membranlar heterojen yapıda, sürekli bir polimerik matrisin içerisinde inorganik fazları içeren bir membran kategorisidir. Şekil 3.1'de karışık matrisli membranların şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1 Karışık matrisli membranların şematik gösterimi

İnorganik faz genellikle nano ya da mikro boyutta katkıları içerir [62, 86-89]. Karışık matrisli membranlar ilk olarak 1973 yılında zeolit-5A'nın PDMS matriks içerisine dağıtılması ile elde edilmiş ve gaz ayrımı konusunda test edilmiştir [90, 91]. Robeson limitlerine göre farklı membran özelliklerine göre geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ilişkiye dair grafik Şekil 3.2'de verilmiştir [92].



Şekil 3.2 Geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ilişkiye dair Robeson limitleri (1991 ve 2008 yılı olmak üzere her ikisi dahil edilmiştir) [92].

Karışık matrisli membranlar kullanılan malzemeler arasında sinerjetik bir etki ortaya çıkarır ve yüksek permeabilite ve seçicilik gibi avantajlar sağlayabilir. Bunun yanında polimerik matrisin fiziksel stabilitesini arttırarak, daha uzun ömürlü membranlar hazırlanabilir. Eğer katkı malzemesi nanoboyutta ise, bu tip membranlar nanokompozit membranlar olarak adlandırılır. Bu tip membranlar, nanomalzemelerin sağladığı yüksek yüzey alanı sayesinde dikkat çekici özellikler gösterebilir [93].

3.2 Karışık Matrisli Membranlarda Kullanılan Malzemeler

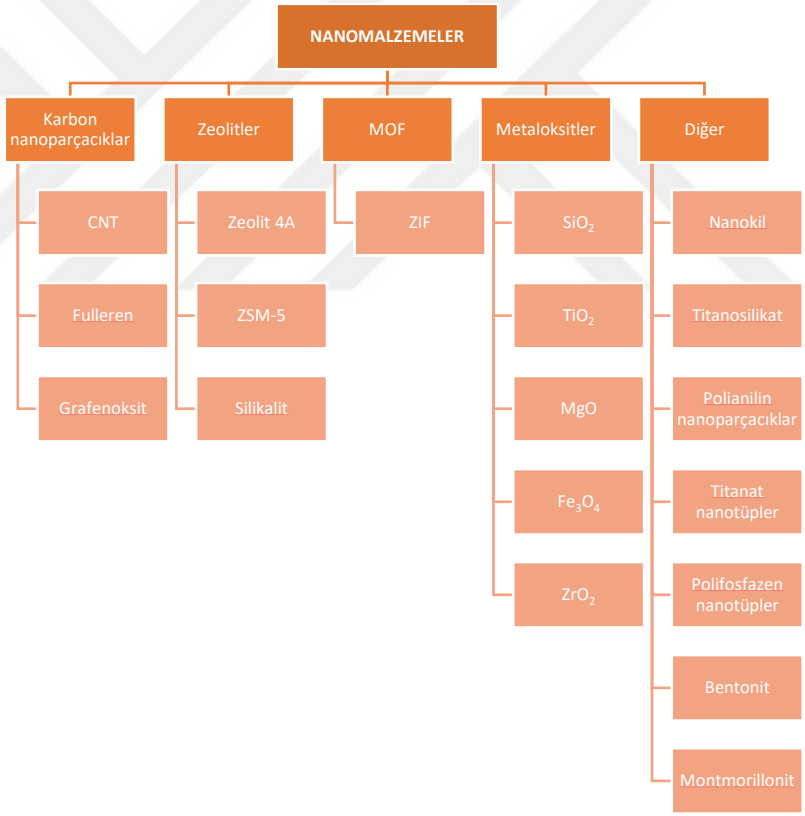
Bugüne kadar karışık makro ve mikro boyutta birçok farklı dolgu malzemesi kullanılarak karışık matrisli membranlar hazırlanmış ve çeşitli alanlarda uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Bunların yanı sıra, nanomalzemelerin membran hazırlanması sürecinde kullanılması, ayırma işlemlerinde membran performansının artırılmasında umut vadetmektedir. Nanomalzeme ile polimerik matris arasındaki etkileşim, membranın ayırma özelliklerini olumlu yönde etkilerken, seçiciliğin ve akının artırılmasını, membranın hidrofilik özelliklerini güçlendirilmesi, daha yüksek mekanik ve termal dayanım ve kirlenme karşıtı özellikler göstermesini sağlayabilir [94].

Son yıllarda, PV uygulamalarında nanokompozit membranlar birçok farklı nano katkı malzemesi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu alanda gözeneksiz yapıda metal

oksitler (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3), gözenekli yapıda zeolitler ve MOFlar gibi birçok farklı nanoparçacık kullanılmıştır [95].

Membran proseslerinde akı ve seçicilik parametreleri, membran performansının değerlendirilmesinde en temel ve önemli iki faktördür. Daha yüksek performansa sahip, daha verimli ayırma sistemleri üretebilmek için, yüksek performansa sahip membranların hazırlanması öncelik taşımaktadır. Karışık matrisli membranlar bu konuda umut vadetmektedir ve çeşitli fiziksel ve kimyasal yapıda dolgu malzemeleri tercih edilerek, farklı özelliklere sahip membranlar hazırlanabilir. Literatür incelendiğinde organik ya da inorganik, gözenekli ya da gözeneksiz yapıda, çeşitli büyüklüklerinde parçacıklar bu doğrultuda kullanılabilmektedir. Nanokompozit pervaporasyon membranlarının hazırlanmasında kullanılan farklı tipli nanodolgular ve kategorizasyonu Şekil 3.3'te verilmektedir.



Şekil 3.3 Farklı tipte nanomalzemeler [94]

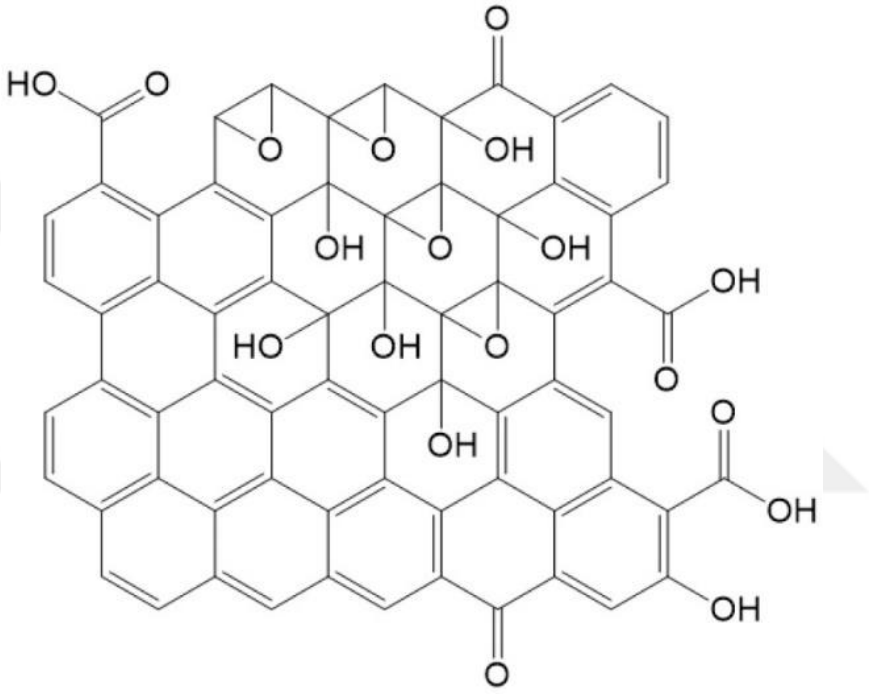
3.2.1 Organik Dolgu Malzemeleri

Farklı özelliklerde ve genelde karbon bazlı organik dolgu malzemeleri, karışık matrisli membranların hazırlanmasında tercih edilmektedir. Son yıllarda karbon bazlı, grafenoksit, karbon nanotüpler ve fullerenol gibi dolgu malzemeleri

kullanılarak membranlar hazırlanmış ve çeşitli membran uygulamalarında tercih edilmiştir.

3.2.1.1 Grafen Oksit (GO)

Grafen oksit (GO), doğal grafitin ya da karbon nanoliflerin güçlü oksidanlar yardımıyla, kimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen karbon bazlı bir nanomateryaldir. Grafen oksitin kimyasal yapısı, en yaygın ve kabul edilmiş şekliyle Lerf-Klinowski (LK) modeli ile görselleştirilmiştir. LK modeli ile grafen oksiti kimyasal yapısı Şekil 3.4'te verilmektedir.



Şekil 3.4 Grafen oksitin kimyasal yapısı (LK Modeli) [96]

GO; yüksek iletkenlik ve yüzey alanı, elektromanyetik özellikler, mekanik ve stabil dayanım gibi özelliklerinin yanında güçlü hidrofilik yapısıyla, kompozit membranların hazırlanmasında tercih edilmektedir.

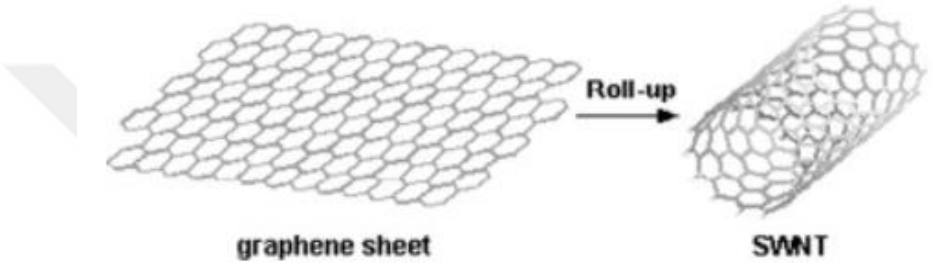
Xia ve ark., tarafından 2015 yılında gerçekleştirilen çalışmada [97], poliamid ince film kompozit membranlar, GO modifikasyonu ile hazırlanmış ve organik giderimi üzerine test edilmiştir. GO membranlar yüksek hidrofilik özelliklerinin yanında, kirlenme karşıtı özellikler gösterdiği ve su akısını arttırdığı ortaya konmuştur.

Sun ve ark., tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada [98] ise GO içeren PVA membranlar hazırlanmış ve yüksek tuzluluk oranında (ağırlıkça %10) desalinasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 85°C'de gerçekleştirilen desalinasyon

uygulamaları sonucu, PVA/GO membranlar 98 kg/m^{2}h akı ve %99,99 alıkoyma değerleri hesaplanmıştır.

3.2.1.2 Karbon Nanotüpler (CNT)

Karbon nanotüpler karışık matrisli membran hazırlanmasında kullanılan başka bir organik dolgu malzemesidir. Yuvarlanarak silindir hale getirilmiş grafen tabakalarından oluşur ve literatür incelendiğinde son yıllarda farklı alanlarda uygulama alanı bulduğu görülmektedir. Tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı (MWCNT) olmak üzere farklı fiziksel yapıda karbon nanotüplere rastlamak mümkündür. Şekil 3.5'te karbon nanotüplerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5 Karbon nanotüp [83]

Yang ve ark., tarafından gerçekleştirilen çalışmada [83] karbon nanotüp dolgulu PVA membranlar hazırlanarak desalinasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve CNT dolgulamasının desalinasyon performansına olumlu etkiler yaptığı ortaya konmuştur. Ortalama performans değeri olarak 6,96 kg/m^{2}h akı, %99,9'un üzerinde alıkoyma değerleri elde edilmiştir.

Yilman ve ark., tarafından yapılan bir diğer çalışmada [99] ise, MWCNT dolgulu polivinil alkol membranlar hazırlanmış ve pervaporasyon ile desalinasyon uygulaması gerçekleştirilmiştir. 40°C'de gerçekleştirilen çalışmalarda, %0,3 MWCNT dolgulu PVA membranların en yüksek akı ve seçicilik (%98,8) değerlerine sahip olduğu ortaya konmuştur.

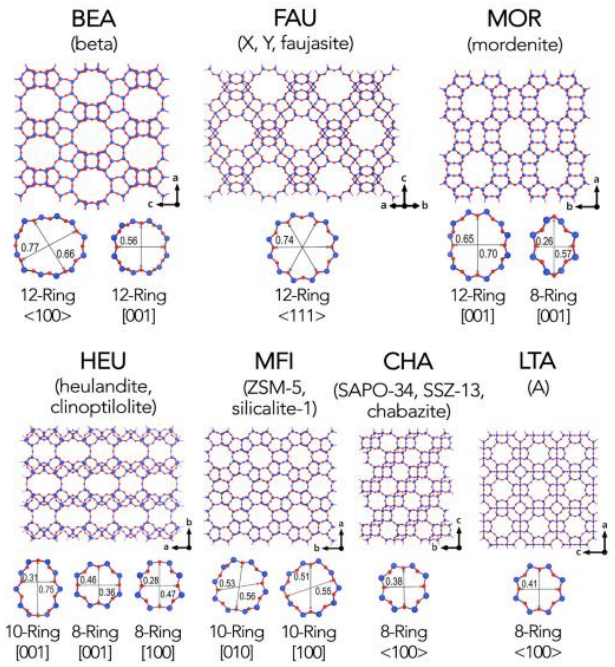
3.2.2 İnorganik Dolgu Malzemeleri

İnorganik dolgu malzemeleri, karışık matrisli membranlar göz önüne alındığında, yıllar içerisinde geniş bir çalışma alanına sahip olmuş ve hala aktif olan bir çalışma alanıdır. Bu kapsamda kullanılan dolgu malzemelerine; zeolitler, metal/metal oksit parçacıklar, metal-organik çerçeveler (MOF), zeolit imidazolat çerçeveler (ZIF) ve nanokiller sayılabilir.

3.2.2.1 Zeolitler

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin birbirinin yerine geçebilen katyonlarını içeren kristalin ve hidratlı alüminosilikatlar grubudur. Doğada kendiliğinden oluşan bu yapılar, yaklaşık 250 yıldır bilinmekte ve birçok farklı akademik ve endüstriyel alanda kullanım alanı bulmaktadır [100].

Oksijen ve silikon yer kabuğunda en yaygın bulunan iki elementtir, bu ikisini aluminyum, demir, kalsiyum, sodyum, magnezyum ve potasyum takip eder. Bu elementlerin farklı koşullarda, farklı kombinasyonları ise zeolitleri oluşturur. 50'den fazla mineral grubu bugüne kadar tanımlanmış ve bunlara her geçen gün yenileri eklenmektedir. Zeoliter morfolojik özelliklerine, kristal yapılarına, kimyasal kompozisyonlarına ve gözenek boyutlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Şekil 3.6'da farklı zeolit tipleri verilmiştir.



Şekil 3.6 Farklı zeolit özelliklerinin şematik gösterimi [100]

Si/Al oranı, zeolitlerin özelliklerinin belirlenmesi noktasında önemli bir karakteristiktir. Zeolit iskeletinde alüminyumun varlığı nedeniyle oluşan yük dengesizliği, zeolitlerin iyon değişim karakterlerini belirler ve potansiyel asidik bölgeleri tetiklemesi beklenir. Si/Al oranı, katyon içeriğiyle ters orantılıdır, ancak termal kararlılıkla doğru orantılıdır. Oran arttığında yüzey seçiciliği hidrofilikten hidrofobiğe değişir. Bu sebeple doğru zeoliti doğru uygulamada kullanmak kritik önem taşır [101]. Zeolitlerin sahip olduğu, yüksek termal ve kimyasal stabilite,

güçlü adsorpsiyon ve moleküler elek özellikleri, uniform yapıları ve uniform gözenek boyutları ile membran proseslerinde ciddi avantajlar sağlayabilecek özelliklere sahiptir. Bu nedenle karışık matrisli membranların hazırlanmasında tercih edilmektedir [102].

Tirnakci ve Salt tarafından 2024 yılında gerçekleştirilen çalışmada [103], zeolit 5A dolgulu PVA membranlar hazırlanarak 35 g/L NaCl içeren sentetik deniz suyu karışımı ile desalinasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde, zeolit 5A katkılamasının membran ayırma performansına olumlu etki yaptığı görülmüş, 60°C'de 5,82 kg/m^{2}h akı, %99,9'un üzerinde alıkoyma değerleri elde edilmiştir.

Aynı ekip tarafından 2020 yılında yapılan bir diğer çalışmada [104], klinoptilolit dolgulu PVA membranlar hazırlanmış ve desalinasyon uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Klinoptilolit dolgusunun hem akı hem de seçicilik değerlerine olumlu etki ettiği görülmüş, %99'un üzerinde tuz alıkoyma değerleri hesaplanmıştır.

Nigiz ve Hilmioglu tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada [105], zeolit 3A dolgulu PVA membranlar hazırlanmış ve farklı sıcaklıklarda desalinasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon deneyleri sonucu zeolit dolgulaması ile akı değerlerinin 1,98 kg/m^{2}h'ten 3,75 kg/m^{2}h'e çıktığı ortaya konmuştur.

Jafarian ve ark., tarafından 2023 yılında gerçekleştirilen deneylerde [106], zeolit NaA dolgulu PVA/poliakrilik asit membranlar hazırlanarak, PV ve RO ile desalinasyon çalışmaları yapılmıştır. PV deneyleri sonucu elde edilen sonuçlara göre 7,1 kg/m^{2}h akı ve %99 oranında tuz alıkoyma değerleri elde edilmiştir. Veriler sonucunda kompozit membranların kullanıldığı desalinasyon uygulamalarında olumlu sonuçlar elde edildiği ortaya konmuştur.

3.2.2.2 Metaller ve Metal Oksitler

Metaller ve metal oksitler, karışık matrisli membranların hazırlanmasında son yıllarda sıklıkla tercih edilen dolgu malzemelerindendir. Özellikle Si, MgO, TiO_2, SiO_2 gibi metal oksitlerin membran performansına olumlu etki yaptığı, yüksek seçicilik ve geçirgenlik sağladığı, ortaya konmuştur. Metal oksitler kullanılarak hazırlanan nanokompozit membranlar, nanodolguların membranlara daha güçlü

hidrofilik özellikler kazandırılabilmesi sayesinde, özellikle dehidrasyon ve desalinasyon uygulamalarında umut vadetmektedir.

2020 yılında Tirnakci ve Salt tarafından gerçekleştirilen çalışmada [81], SiO_2 dolgulu nanokompozit PVA membranlar hazırlanarak, deniz suyu desalinasyonu uygulamaları yapılmıştır. 50°C'de gerçekleştirilen deneylerde, 4,93 kg/m^{2}h akı değeri elde edilirken, deneylerin gerçekleştirildiği tüm çalışmalarda %99'un üzerinde tuz alıkoyma değerleri hesaplanmıştır. Veriler incelendiğinde, SiO_2 dolgulamasının su akısını iki kata yakın olacak şekilde arttırdığı ortaya konmuştur.

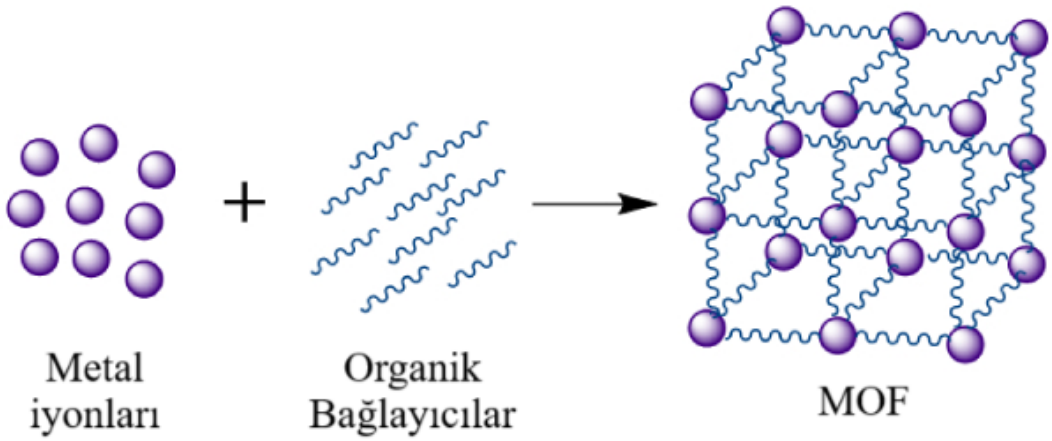
Da Silva ve ark., tarafından 2021 yılında yapılan çalışmada [107], silisyum dolgulu PVA membranlar hazırlanarak pervaporasyon ile desalinasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 60°C'de %99'un üzerinde alıkoyma değerleri elde edilirken, 10 kg/m^{2}h'in üzerinde permeat akısı elde edilmiştir.

Nanoparçacıkların polimerik matrislerle bir araya getirilmesi süreci bazı dezavantajlar da barındırmaktadır. Sınırlayıcı faktörlerden belki de en önemlisi, nanoparçacıkların matris içerisine homojen bir şekilde dağılımının sağlanmasıdır. Bu zorlukların aşılması ve daha verimli ve daha yüksek performansa sahip membran sistemlerinin ortaya çıkarılabilmesi için çalışmalar sürmektedir.

3.2.2.3 Metal Organik Çerçeveler

Son yıllarda gözenekli malzemeler ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmekte ve önemli gelişmeler gerçekleştirmiştir. Bu kapsamda, mikro ve mezogözenekli göz önüne aldındığında, metal-organik çerçeveler (MOF) dikkat çekmektedir.

Ilk olarak 1995 yılında Amerikalı araştırmacı Yaghi ve çalışma arkadaşları tarafından literature kazandırılan MOF'lar üç boyutlu bir çerçevede güçlü metal-ligand etkileşimleri aracılığıyla birbirine bağlı çok dişli organik moleküllerden ve metal iyonlarından oluşan gözenekli yapılardır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Metal-organik çerçevelerin fiziksel yapısı [108]

MOF'lar yüksek yüzey alanına sahip (4500-500 m^2/g), kontrol edilebilir gözenek yapılı, polimerler ile güçlü bağ kurabilen ve karışık matrisli membranlarda kullanıldığında seçici özellikler gösterebilen kristalin malzemelerdir.

Tang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada [108], kitosan matris içerisine MOF parçacıkları yerleştirilerek, ultrafiltrasyona yönelik membranlar hazırlanmış ve tuz alıkoyma değerlerinde olumlu yönde etkiler ortaya çıktığı gösterilmiştir.

2021 yılında Xie ve arkadaşları tarafından yayınlanan çalışmada [109], MOF katkılı PVA membranlar hazırlanmış ve bu dolgulamanın su buhar basıncını ve ıslanma direncine olumlu yönde etki yaptığı ortaya konmuştur. Ayrıca, uzun süreli uygulamalarda ise MOF'un membran dayanımını arttırdığı görülmüştür.

3.2.2.4 Nanokiller

Çeşitli dolgu malzemeleri, pervaporasyon ile desalinasyon uygulamalarında nanokiller karışık matrisli membranların hazırlanması konusunda uygulama alanı bulmaktadır [110]. Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, Laponite, montmorillonit (MMT), klinoptilolit ve bentonit nanokiller kullanılarak çeşitli pervaporasyon membranları hazırlanmış ve desalinasyon, organiklerin dehidrasyonu gibi farklı alanlarda literatürdeki yerini almıştır. Nanokil dolgulaması ile, akı ve seçicilik göz önüne alındığında, membran ayırma performansının artış gösterdiği; daha yüksek su adsorpsiyonuna ve hidrofilik özelliklere ve daha güçlü fiziksel dayanıma sahip olan membranların hazırlanabildiği ortaya konmuştur.

Literatürde sunulan farklı çalışmalarda nanokiller tercih edilmiş ve pervaporasyon uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Choudhari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [111], izopropanol dehidrasyonunda kullanılmak üzere %10 nanokil dolgulu membranlar kullanılarak yüksek seçiciliğe sahip membranlar hazırlanmış olup, 14,23 kg/m^2h akı, 14,9 seçicilik değerleri elde edilmiştir.

Jose ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada, PVA temelli nanokompozit membranlar %1 nanokil dolgulu olacak şekilde hazırlanmış ve izopropanol-su karışımlarının ayrımında kullanılmıştır. Nanokil tipi olarak bentonit tercih edilmiş ve azeotropik koşullarda izopropanol dehidrasyonunda etkili olduğu ortaya konmuştur [112].

3.3 Karışık Matrisli Membranlar Hazırlama Yöntemleri

Karışık matrisli kompozit membranlar; çözelti döküm tekniği, yerinde polimerizasyon, sol-jel yöntemi ve ara yüzey polimerizasyonu gibi farklı yöntemler ile hazırlanabilir.

3.3.1 Çözelti-Döküm Tekniği

Çözelti-döküm tekniği karışık matrisli membranların hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde tercih edilen nanomalzemenin polimer matris içerisine, çeşitli yöntemler ile dağıtılması sağlanır. Bu sayede birçok farklı dolgu malzemesinin konsantrasyonu kolayca kontrol altında tutularak kompozit membranlar hazırlanabilir. Bu yöntemin en büyük problemi, nanoparçacıklar aglomerasyonu sonucu polimer matrise homojen bir şekilde dağıtılamamasıdır. Hazırlanacak kompozit malzemeden en yüksek performansın alınabilmesi için dolgu malzemesinin matris içerisine homojen dağılımı sağlanmalıdır.

Çözelti-döküm tekniğinde ilk adım polimer ve nanomalzemeyi içeren membran karışımının, uygun bir çözücü kullanılarak hazırlanmasıdır. Daha sonra hazırlanan membran karışımının, pürüzsüz ve temiz yüzeye sahip plakalara dökümü gerçekleştirilerek, ilgili solventin uzaklaştırılması sağlanır. Daha sonra membranlar plakalardan sökülerek, ileri işlemlere ve kullanıma hazır hale getirilir [113].

3.3.2 Yerinde Polimerizasyon

Bu yöntem monomerleri ve öncü kimyasalları içeren bir polimerizasyon sürecidir ve polimer malzemesi ile dolgu arasında daha güçlü fiziksel ve kimyasal etkileşimler sağlanarak, karışık matrisli membranlar hazırlanabilir.

İnorganik malzemenin çeşitli fonksiyonel grupları üzerinde polimerizasyon gerçekleştirilir ve bu nanomalzemenin polimerik matris içerisinde daha dengeli bir dağılıma sahip olmasını sağlar. Bu teknik sayesinde kullanılan nanomalzemenin aglomerasyonunu önüne geçmek mümkündür. Bu yöntemin en büyük dezavantajı uygun öncü bileşenlerin ve monomerlerin yaygın olmamasıdır [114].

3.3.3 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel tekniği nanomalzeme sentezinde kullanılan popüler bir yöntemdir ve aynı zamanda karışık matrisli membranların hazırlanması sürecinde de uygulanabilir. Bu yöntemde, organik yapıda polimer ya da oligomerler inorganik öncü kimyasallar ile bir araya getirilir ve iki faz arasında morfolojik bir devamlılık sağlanır. Bu süreci inorganik fazın hidrolizi ve kondenzasyonu takip ederek, polimerik matris içerisinde küçük parçacıkların sentezi ve dağılımı sağlanır [115].

3.3.4 Ara Yüzey Polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonu ince film kompozit membranların hazırlanması sürecinde kullanılan önemli bir yöntemdir ve mikrogözenekli bir yüzey üzerinde reaktif monomerler yardımıyla polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Membran yüzeyinde, aktif bir çoklu ayırma katmanı geliştirilir ve bu katmana nanomalzemenin dolgusu sağlanır [116, 117].

Karışık matrisli membranların hazırlanmasında tercih edilen farklı metodların avantajları ve dezavantajları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Karışık matrisli membran hazırlama metotlarının avantajları ve dezavantajları [118].

	Avantajlar	**Dezavantajlar**
Çözelti-Döküm	**Polimer ve nanomalzeme konsantrasyonlarının kontrolünün kolay olması**	**Nanoparçacıkların aglomerasyonu**

Tablo 3.1 Karışık matrisli membran hazırlama metotlarının avantajları ve dezavantajları [118] (devamı)

Yerinde polimerizasyonu	**Yüksek mekanik, kimyasal ve termal stabilite** **Homojen dağılım**	**Uygun başlangıç kimyasallarının zor bulunması**
Sol-Jel	**Uniform morfoloji ve kimyasal dağılım** **Uygun reaksiyon koşulları**	**Büzülme** **Düşük boşluk alanı**
Yüzey polimerizasyonu	**Yüksek kimyasal dayanım** **Termal stabilite** **Uzun süreli dayanım**	**Yüksek enerji maliyeti**

3.4 Karışık Matrisli Membranlar ile İlgili Temel Zorluklar

Karışık matrisli membranlar son yıllarda çeşitli membran proseslerinde yaygın şekilde kullanılsa da MMMlerin hazırlanması sürecinde bazı zorluklar mevcuttur. En temel problem, polimer matris ile inorganik dolgu malzemesi arasındaki doğru etkileşim ve nanomalzemenin matris içerisine homojen şekilde dağılımıdır. Membran malzemesi ile dolgu malzemesi arasındaki güçlü ve doğru etkileşim, membran performansının ve dayanımının korunmasını sağlar. Bu noktada ikili etkileşimin arttırılabilmesi amacıyla, nanodolgulara çeşitli yöntemlerle yüzey modifikasyonları sağlanarak daha güçlü kompozit malzemeler hazırlamak mümkündür [119].

Bunun yanında, tercih edilen dolgu bileşenlerinin matris içerisine dağılımı da yüksek performansa sahip membranların hazırlanması sürecinde kritiktir. Kötü dağılım ve parçacık aglomerasyonu seçici geçirgenliği olumsuz etkileyerek membran performansında düşüşlere yol açabilir. Bunun önüne geçebilmek için dağılımı daha güçlü hale getirebilmek için yüzey aktif maddeler kullanılabilir ya da çeşitli fiziksel yöntemler tercih edilebilir. Aynı zamanda kullanılan dolgu malzemesinin parçacık büyüklüğü de düzgün dağılım için önem teşkil eder.

Bu tez kapsamında üretim prosesinin kolay olması ve konsantrasyon kontrolünün rahat yapılabilmesi nedeniyle çözelti-döküm tekniği tercih edilmiştir. Zeolit 5A kullanılarak karışık matrisli membranlar desalinasyona yönelik pervaporasyon çalışmaları için hazırlanmıştır.

4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Malzemeler

Bu tez kapsamında deniz suyu desalinasyonuna yönelik PVA polimerik matrisine zeolit-5A dolgulaması ile çözelti-döküm yöntemi yardımıyla, karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların karakterizasyon çalışmaları alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), termogravimetrik analiz (TGA), Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve mekanik testler ile gerçekleştirilmiştir. Membran-çözücü etkileşimini inceleyebilmek için sorpsiyon testleri ve desalinasyon performansını ölçebilmek amacıyla pervaporasyon deneyleri farklı sıcaklıklarda (30, 45, ve 60°C) gerçekleştirilmiştir. Deneysel süreç boyunca kullanılmış olan malzemeler ve özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Deneylerde kullanılan malzeme listesi

Malzeme	Özellikleri
PVA	**%+99 hidrolize edilmiş**
Zeolit-5A	**ρ_{bulk} = ~0.7 g cm^{-3}** **Ortalama parçacık boyutu; 10 µm**
NaCl	**≥%99,0**
Tartarik Asit	**≥%99,5**

PVA Sigma Aldrich'ten. Zeolit 5A Alfa Aesar'dan, NaCl ve tartarik asit ise Merck'ten temin edilmiştir. Zeolit dışında temin edilen malzemeler herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. Zeolit 5A ise kullanımdan önce 300°C'de 4 saat boyunca termal işleme maruz bırakılıp, aktivasyonu sağlanmıştır. Deneylerde kullanılan sentetik deniz suyu 35 g/L NaCl konsantrasyonda olacak şekilde, laboratuvarda hazırlanmıştır.

4.2 Membranların Hazırlanması

Bu tez kapsamında kullanılan membranlar çözelti-döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Bu yönteme göre belirlenen miktarda (ağırlıkça %10) PVA saf su içerisinde, 90°C'de, orta hızda sürekli karışım altında, 3 saat boyunca, çözündürülerek homojen bir membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu süre içerisinde karıştırma işleminin 2. Saati sonunda, belirlenen miktarlarda zeolit 5A (kuru membranda, ağırlıkça %5 olacak şekilde) 10 dakikalık zaman aralıklarında üç seferde ana karışıma eklenmiş ve karışım 30 dakika daha orta-yüksek hızda karıştırılmıştır. Bu 30 dakikanın sonunda belirlenen miktarda tartarik asit (%10'luk saf su içerisinde çözelti halinde) ana membran karışımına eklenerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. 3 saatin sonunda, membran çözeltisi döküm işlemine hazır hale getirilmiştir.

Daha sonra hazırlanan membran çözeltisinin, pleksiglas kalıplar üzerinde dökümü gerçekleştirilmiş ve dökümü tamamlanan kalıplar etüv içerisinde 40°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işlemi tamamlanan membranlar kalıplardan sıyrılarak, 150°C'de 1 saat boyunca tutularak çapraz bağlanma işleminin tamamlanması sağlanmıştır. Çapraz bağlanan membranlar 24 saat boyunca saf su içerisinde tutularak kalıntılardan temizlenmeleri sağlanmış ve daha sonra tekrar 105°C'de 2 saat boyunca kurutularak sorpsiyon ve pervaporasyon uygulamalarında kullanıma hazır hale gelmiştir. Hazırlanan membranların kalınlıkları ortalama olarak 140 μm'dir. Aynı yöntem zeolit 5A eklenmesi adımı olmadan, dolgusuz membranların hazırlanmasında da izlenmiştir. Hazırlanan membranlardan zeolit 5A dolgulu olan PVA/5A membran, dolgulama yapılmamış saf membran ise PVA membran olarak adlandırılmıştır.

4.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Bu tez kapsamında hazırlanan membranlar alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), termogravimetrik analiz (TGA), Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve mekanik testler ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.1 FTIR Analizi

PVA ve PVA/5A membranların fonksiyonel gruplarının ve kimyasal yapılarının analizi Perkin-Elmer Spectrum 100 marka ve modele sahip ekipman ile 4000-650 cm^{-1} dalgaboyu arasında gerçekleştirilmiştir.

4.3.2 TGA Analizi

Hazırlanan membranların termal karakteristikleri Exstar TG/DTA 6300 marka model cihaz ile, 10ºC/dakika ısıtma hızı ile 30 to 820°C sıcaklıklar arasında, sürekli azot akışı ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.3 FESEM Çalışmaları

PVA ve PVA/5A membranların kesitsel morfolojileri FESEM Thermo Scientific Apreo 2S cihazı kullanılarak incelenmiştir.

4.3.4 Mekanik Testler

PVA ve PVA/5A membranların mekanik testleri INSTRON 5982 cihazı ile 20-25°C arasında incelenmiştir. Deneyler 10 mm/dakika uzama oranı ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.5 Sorpsiyon Deneyleri

Pervaporasyon prosesinde ayırma süreci ve membran üzerinden kütle aktarımı, çözünme-difüzyon mekanizması ile tanımlanır ve gözeneksiz bir membrandan madde taşınımı üç adımda gerçekleşir: sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon [120]. Pervaporasyonun bu karakteristik yapısı gereği, membran malzemesi ile besleme karışımı arasındaki etkileşim ve ilişki membranın ayırma performansını doğrudan etkiler. Eğer membran ile membran üzerinden seçici olarak taşınması amaçlanan besleme bileşeninin ilişkisi güçlü ise daha yüksek sorpsiyon ve dolayısıyla daha yüksek ayırma performansı ortaya çıkacaktır. Bu sebeple sorpsiyon (şişme) testleri membran-çözücü etkileşimlerini anlamamızı sağlarken, hazırlanan membranların ayırma performansı ile ilgili bir ön fikir verebilir. PVA ve PVA/5A membranların

şişme testleri için membranlar, cam şişeler içerisinde bulunan saf su ve 35 g/L NaCl çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Sıvılara daldırılan membranlar 30, 45, ve 60°C'de belirli süre tutulmuş ve sorpsiyon dengesine ulaşılana kadar 24 saat aralıklar ile tartılmıştır. Membranların şişme derecesi (SD) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$SD\ (\%) = \frac{w_e - w_d}{w_d} \times 100 \tag{3.1}$$

Burada w_e ve w_d, sırasıyla, membranların sorpsiyon dengesindeki ağırlığı ve kuru ağırlığını ifade etmektedir.

4.4 Çözünürlük Parametresi

Sorpsiyon süreci membran malzemesi ile çözücü arasında gerçekleşen etkileşimlerin bir sonucu ortaya çıkar ve bu süreç, çözünürlük parametresi teorisi kullanılarak açıklanabilir. Eğer membran malzemesi olarak kullanılan polimerin ve solventin çözünürlük parametresi birbirine yakın değerlerde ise, bu solvent ve polimer arasında kimyasal benzeşim olduğu şeklinde yorumlanabilir. PVA ve su için çözünürlük parametreleri [121, 122] Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 Su ve PVA için çözünürlük parametreleri

Malzeme	**Çözünürlük Parametresi**			
	δ	**δ_d**	**δ_p**	**δ_h**
Su	**23,4**	**7,6**	**7,8**	**20,7**
PVA	**25,2**	**14,7**	**14,1**	**14,9**

Değerler incelendiğinde bu iki malzemenin çözünürlük parametrelerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu, dolayısıyla aralarında güçlü bir etkileşim olduğu şeklinde yorumlanabilir.

4.5 Etkileşim Parametreleri

Farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak, su ve membran arasındaki ilişkiye dair fikir verebilecek etkileşim parametresi (χ_{wm}) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir:

$$\chi_{wm} = \frac{\ln(1 - v_m) + v_m}{v_m^2} \tag{3.2}$$

Burada v_m, membranın hacimsel fraksiyonunu belirtir ve şu şekilde hesaplanabilir:

$$v_m = [\left(\frac{\rho_m}{\rho_s}\right) \cdot \left(\frac{w_e - w_d}{w_d}\right) + 1]^{-1} \tag{3.3}$$

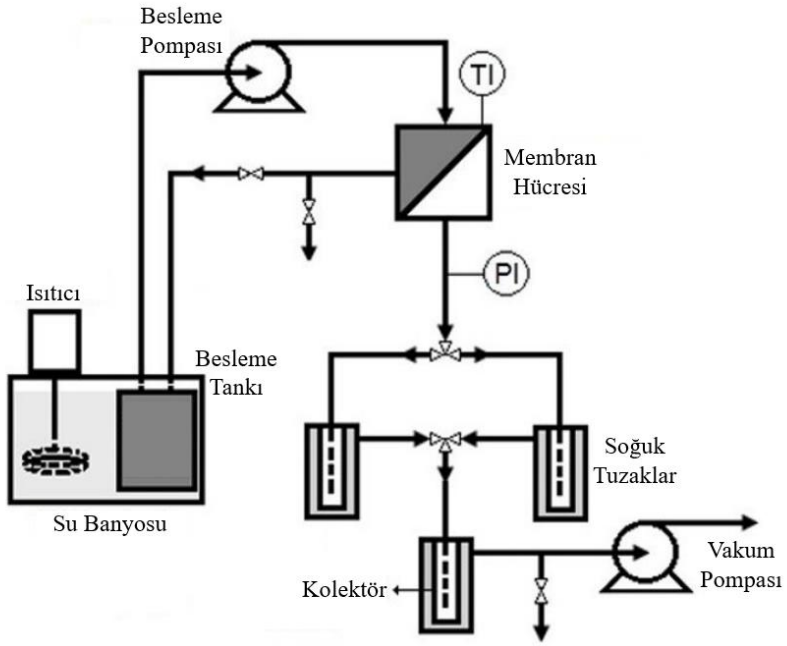
Burada w_e ve w_d, sırasıyla, membranların sorpsiyon dengesindeki ağırlığı ve kuru ağırlığını (g) ifade ederken, ρ_m ve ρ_s, sırasıyla, membran ve solvent yoğunlunu belirtmektedir. Aşağıdaki formül kullanılarak PVA/5A membranın yoğunluğu 1,2466 g/cm^{-3} olarak hesaplanmıştır.

$$\rho_m = \frac{1}{\frac{1 - w_f}{\rho_p} + \frac{w_f}{\rho_f}} \tag{3.4}$$

Burada ρ_p polimerin yoğunluğunu (1,3 g/cm^{-3}) [123] belirtirken; w_f ve ρ_f, sırasıyla dolgu malzemesinin kütle fraksiyonunu ve yoğunluğunu ifade eder.

4.6 Geçirgenlik Testleri

Hazırlanan PVA ve PVA/5A membranların desalinasyon performansını değerlendirebilmek amacıyla pervaporasyon çalışmaları laboratuvarda hazırlanan sentetik deniz suyu (35 g/L NaCl çözeltisi) ile, 30, 45, ve 60°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan pervaporasyon sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1 Pervaporasyon sisteminin şematik gösterimi [124]

Pervaporasyon deney sistemi, beslemeyi belirli sıcaklıkta tutabilmek için kullanılan bir su banyosu ve ısıtıcı, besleme tankı, besleme karışımının membran hücresine beslenebilmesi için bir peristaltik besleme pompası, ayırmanın gerçekleştiği membranı barındıran bir membran ayırma hücresi, soğuk tuzaklar ve kütle aktarımı için itici kuvveti yaratan bir vakum pompasından oluşur. Besleme karışımı besleme tankına doldurulup ısıtıcılı su banyosu içerisinde belirli sıcaklıkta tutulur. Besleme paslanmaz çelik malzemeden üretilmiş membran hücresine, peristaltik besleme pompası yardımıyla iletilir. Membran hücresindeki efektif alan 23 cm^2'dir. Vacuubrand RZ-5 vakum pompası yardımıyla membranın permeat tarafındaki bileşenler taşınarak, membranın iki tarafı arasında bir kimyasal potansiyel fark oluşturulur ve bu itici kuvvet membran üzerinden kütle aktarımının gerçekleşmesini sağlar. Permeat tarafındaki basınç Vacuubrand DVR-2 dijital vakumölçer ile izlenir ve 5 kPa'dan daha düşük seviyede tutulur. İşlem süresince elde edilen permeat; içerisinde sıvı azot bulunan soğuk tuzaklar içerisinde

yoğunlaştırılarak toplanır ve belirli zaman aralıklarında tartılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla permeat akısı hesaplanır:

$$J = \frac{w}{A \times t} \cdot \frac{l}{100} \tag{3.5}$$

Bu eşitlikte J, permeat akısını (kg/m^{2}s) belirtirken; w, permeat ağırlığını (kg); A, efektif membran alanını (m^2); t, zamanı (saat); l ise membran kalınlığını belirtir 100 μm'ye normalize edilir.

Pervaporasyon ile desalinasyon çalışmalarında önemli olan bir diğer parametre tuz alıkoyma değeri (R) ise, InoLab 730 marka ve modele sahip ekipman kullanılarak iletkenlik testleri ile, aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$R(\%) = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} \times 100 \tag{3.6}$$

C_f ve C_p, sırasıyla, besleme karışımındaki ve permeattaki tuz konsantrasyonunu (ppm) belirtir. Membran geçirgenliği (permeans) ise aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir [125]:

$$\frac{P_i}{l} = \frac{J_i}{X_i \gamma_i P_i^{sat} - y_i P^p} \tag{3.7}$$

Doygun halde buhar basıncı P_i^{sat} Antoine denklemi yardımıyla şu şekilde hesaplanır [126]:

$$\log\ (P_i^{sat}[kPa]) = A - \frac{B}{T[K] + C} \tag{3.8}$$

Burada T sıcaklığı (K) belirtirken; A, B ve C Antoine sabitleridir ve Tablo 4.3'te verilmiştir [126].

Tablo 4.3 Su için Antoine katsayıları

	Antoine Katsayıları		
	A	**B**	**C**
Su	**7,06252**	**1650,270**	**46,804**

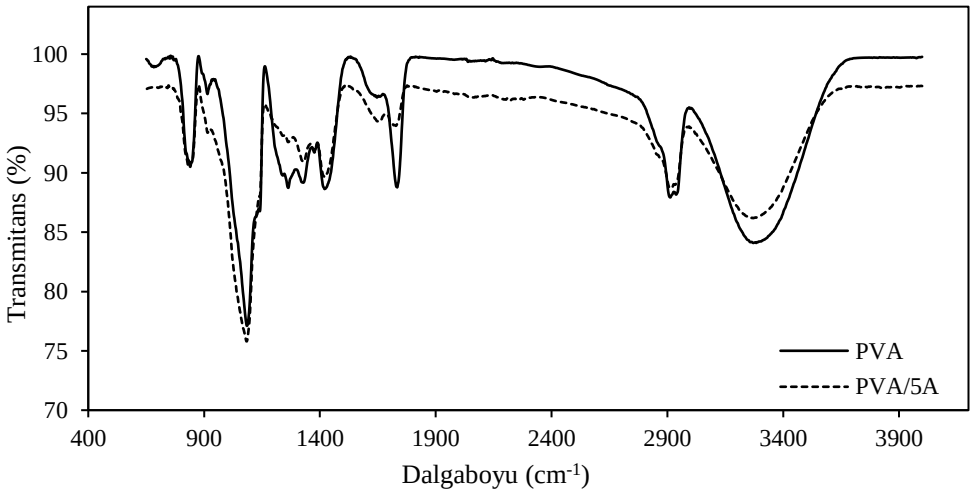
$$J = J_0 \cdot e^{-E_j/RT} \tag{3.9}$$

Endüstriyel pervaporasyon sistemleri genellikle adyabatik sistemlerdir. Permeat akısı doğrudan besleme konsantrasyonuna bağlıdır ve sıcaklık ile arasında Arrhenius tipi bir ilişki vardır [127, 128].

5
BULGULAR

5.1 FTIR Analizi Sonuçları

Bu tez kapsamında hazırlanan PVA ve PVA/5A membranların FTIR spektrumları Şekil 5.1'de verilmektedir.



Şekil 5.1 PVA ve PVA/5A membranların FT-IR spektrumları

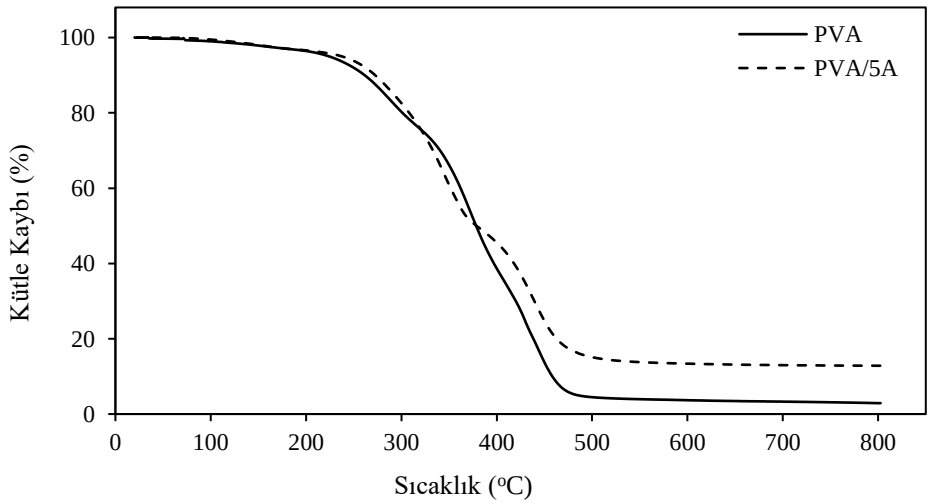
FTIR analiz sonuçlarına göre, her iki membranın spektrumları dört temel gruba ayrılabilir: (i) 3000-3600 cm^{-1} dalgaboylarına denk gelen hidroksil (-OH) grupları, (ii) 2900-3000 cm^{-1} dalgaboylarındaki metilen gruplarını ($-CH_2$) gösteren ($-CH_2$) pikler, (iii) 1650-1750 cm^{-1} arasındaki aldehit gruplarının (-CHO)varlığını gösteren pikler, (iv) 1000-1200 cm^{-1} arasındaki asetal/ether (-COC) gruplarının ortaya çıkardığı pikler.

Bunlar arasında her iki membran numunesi için 3000-3600 cm^{-1} dalgaboyları arasında ortaya çıkan pikin, molekül içi ve arası oluşan hidrojen bağları sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca, 2900-3000 cm^{-1} bandında ve 1430 cm^{-1}

dalgaboyunda ortaya çıkan pikler PVA'nın ana zinciri üzerinde bulunan metilen (-CH) gerilim titreşimleri sonucu oluşmaktadır [129]. 1700 cm^{-1} dalgaboyunda görülmekte olan keskin pikin ester gruplarındaki C=O bağlarının gerilimleri sonucu oluştuğu düşünülmektedir [130]. Bu pikin yüksek hidroliz dereceli PVA ile hazırlanmış membranlarda, asetat gruplarının sayısı daha az olduğundan da düşük olarak ortaya çıktığı bilinmektedir. Spektrumlar incelendiğinde her iki membranın analiz sonuçlarında da ortaya çıkan eter/asetal pikleri, aldehit ve polimerdeki hidroksil grupları arasında çağraz bağlanma reaksiyonunun oluştuğunu göstermektedir [83, 131, 132]. 1141 cm^{-1} dalgaboyunda ortaya çıkan pik ana zincirde bulunan C-C ve C-O arasındaki bağlar ile ilişkilidir ve bu pikin yoğunluğu polimer zincirindeki kristalin bölüm ile kontrol edilir. Bu nedenle, polimerdeki kristal oluşumları benzer olduğundan, PVA ve PVA/5A membranlardaki bu pikin yoğunluğu birbirine yakındır. Bu pikin simetrik C-C gerilim titreşimleri sonucu ya da moleküller içi hidrojen bağlarının, polimer zincirinin aynı tarafındaki komşu hidroksil (-OH) grupları ile etkileşimi sonucu olduğu düşünülmektedir [133].

5.2 TGA Analizi Sonuçları

PVA ve PVA/5A membranların TGA profilleri Şekil 5.2'de verilmektedir. Grafikler incelendiğinde, her iki membran kütle kaybının 3 adımlı bir süreç izlediği görülmektedir.



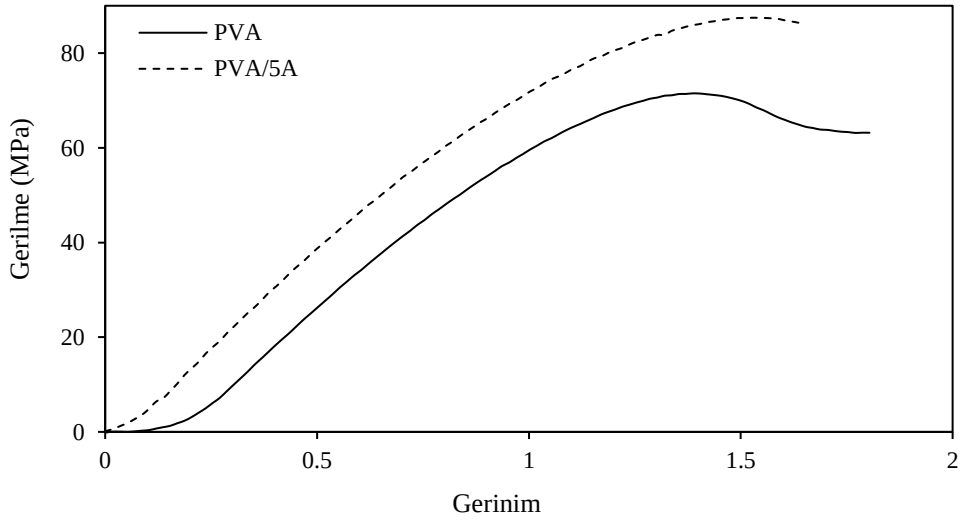
Şekil 5.2 PVA ve PVA/5A membranların TGA profilleri

80-170°C sıcaklıklar arasında gerçekleşmiş olan ilk kütle kaybı adımı polimerik matriks içerisindeki bağlı ve serbest suyun uzaklaşması sonucu ortaya çıkmıştır.

İkinci kütle kaybı adımı 250°C'de başlamıştır ve ana polimer zincirine bağlı yan zincirlerde bulunan grupların degradasyonu sonucu oluşmuştur. Bu adımı, 400-500°C arasın tamamlanan ve ana PVA zincirinin bozunması sonucu ortaya çıkan, üçüncü ve son kütle kaybı adımı takip eder. PVA ve PVA/5A membranların bozunma profillerinin birbirlerine oldukça benzer olduğu grafiklerde görünmektedir. Buna rağmen, PVA/5A membranın kütle kaybı adımlarının PVA membrana göre daha yüksek sıcaklıklarda ortaya çıktığı dikkat çekmektedir. Bu, polimer matrise yapılan zeolit 5A dolgulamasının membranın termal stabilitesini olumlu yönde etkilediği olarak yorumlanabilir [134].

5.3 Mekanik Test Sonuçları

PVA ve PVA/5A çekme gerilimi testlerinin sonuçları Şekil 5.3'te verilmiştir.



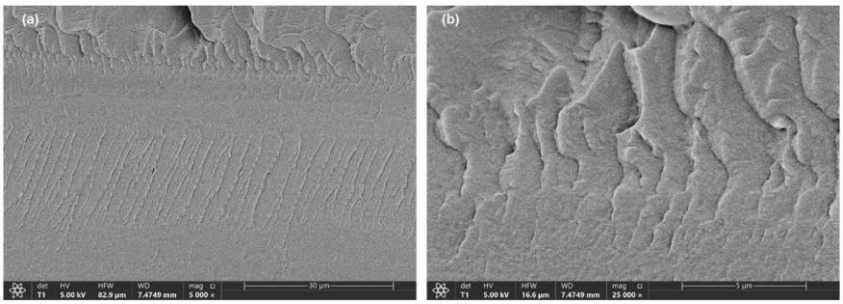
Şekil 5.3 PVA ve PVA/5A membranların mekanik test sonuçları

Sonuçlar incelendiğinde PVA membran için maksimum gerilme kuvvetinin 69,55 MPa, PVA/5A membran için ise 87,46 MPa olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda, zeolit ile polimer arasındaki yüzey adezyonu etkileri ile birlikte, zeolit 5A dolgulamasının polimerik matrisin mekanik dayanımını iyi yönde etkilediği ortaya çıkmaktadır [135].

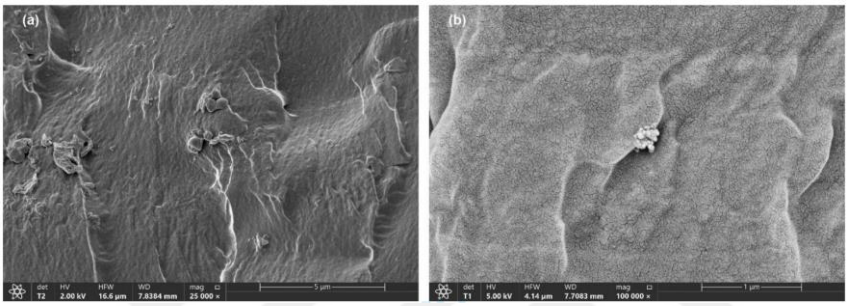
5.4 FESEM Analizi Sonuçları

Hazırlanan membranların kesit morfolojilerinin incelenebilmesi için, membranlar önce sıvı azot içerisine daldırılıp daha sonra kırılarak, FESEM analizi öncesi

paladyum ile kaplanmıştır. PVA ve PVA/5A membranların FESEM görüntüleri Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.4 PVA membranın FESEM görüntüleri (a, b)



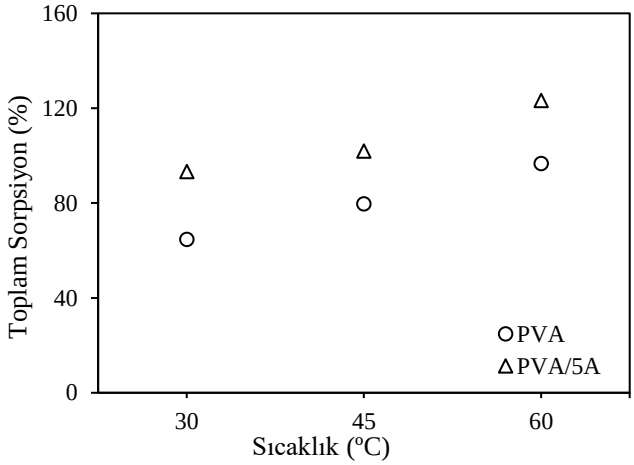
Şekil 5.5 PVA/5A membranın FESEM görüntüleri (a, b)

Her iki membran içinde farklı büyütme oranlarında (25000x ve 100000x) FESEM görüntüleri alınmış ve PVA/5A membran için homojen dağılımın sağlandığı görülmüştür. PVA ve zeolit 5A arasında herhangi bir ara boşluk oluşumuna rastlanmamış, ancak yüksek büyütme oranına sahip görüntülerde bazı zeolit partiküllerinin kendi içinde küçük aglomerasyonlar oluşturduğu görülmüştür.

5.5 Sorpsiyon Testleri Sonuçları

PVA ve PVA/5A membranların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sorpsiyon deneylerinin sonuçları Şekil 5.6'da verilmiştir. Grafiklerde de görüldüğü gibi artan sıcaklık ile membranların toplam sorpsiyon oranının da arttığı açıkça görülmektedir. Aynı zamanda PVA ve PVA/5A membranların sorpsiyon değerleri

karşılaştırıldığında zeolit dolgulamasının da membranların toplam sorpsiyonunu arttırdığı görülmektedir.



Şekil 5.6 PVA ve PVA/5A membranların farklı sıcaklıklarda toplam sorpsiyon verileri

Şişme testleri sonucu elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan, PVA ve PVA/5A membranlar için, hacim fraksiyonları (v_{wm}) ve etkileşim parametreleri (X_{wm}) Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Farklı sıcaklıklarda membranlar ve su için hesaplanan etkileşim parametreleri

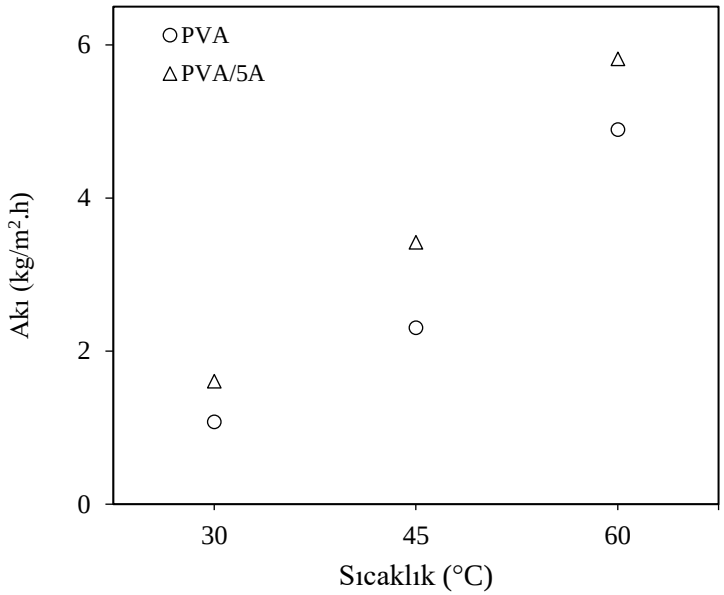
Sıcaklık (°C)	**PVA**		**PVA/5A**	
	V_{wm}	**X_{wm}**	**V_{wm}**	**X_{wm}**
30	**0,552**	**0,824**	**0,461**	**0,739**
45	**0,499**	**0,772**	**0,438**	**0,721**
60	**0,449**	**0,730**	**0,390**	**0,686**

PVA/5A membranı ile PVA membranı karşılaştırıldığında yüksek değerlerde yüksek benzerliğin olduğu görülmektedir. Artan sıcaklıkla etkileşim parametresinin

azaldığı görülmüş, bu durum ise zincir hareketliliğinin, dolayısıyla su sorpsiyonunun artmasına sebebiyet vermiştir.

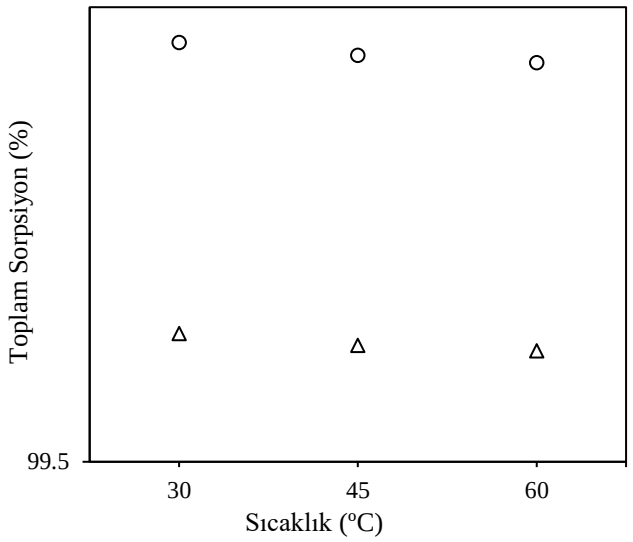
5.6 Pervaporasyon Deneylerinin Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen pervaporasyon deneyleri sonucu elde edilen su akısı ve tuz rejeksiyonu verileri Şekil 5.7'de verilmektedir.



Şekil 5.7 PVA ve PVA/5A membranların farklı sıcaklıklarda akı verileri

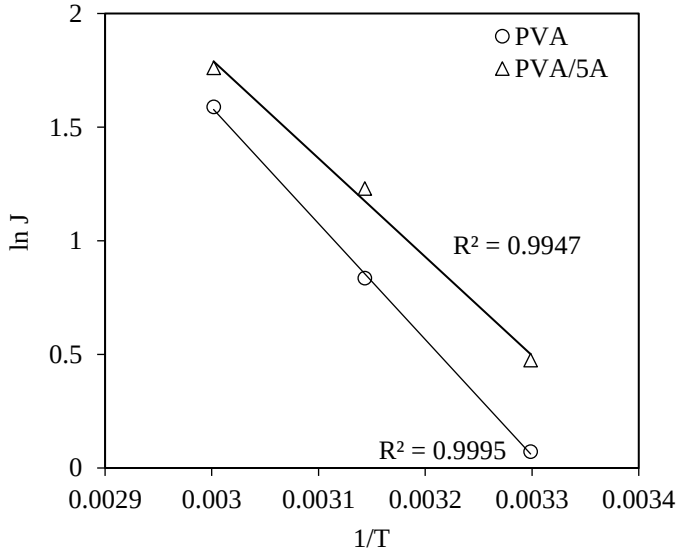
Grafikler incelendiğinde yükselen sıcaklık ile akı değerlerinin her iki membran için de artış gösterdiği dikkat çekmektedir. Ayrıca zeolit 5A dolgulamasının da membranın ayırma performansına olumlu etki yaptığı ve akı değerlerini arttırdığı görülmektedir. Şekil 5.8'de membranların tuz alıkoyma değerlerine ait grafik verilmiştir.



Şekil 5.8 PVA ve PVA/5A membranların tuz alıkoyma verileri

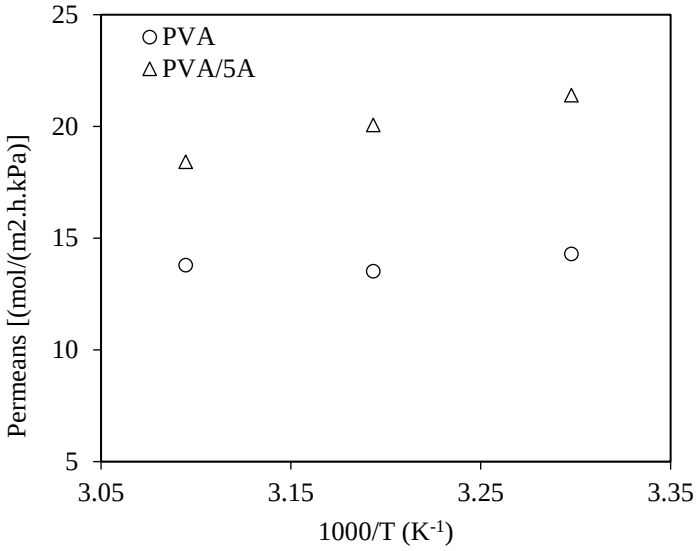
Her iki membran için de yapılan pervaporasyon deneyleri sonucu elde edilen permeat tuz içerikleri 15-500 ppm arasında değişmektedir. Şekil 4.7'de görülmekte olduğu bütün numuneler için %99,9'un üzerinde tuz alıkoyma değerleri elde edilmiştir.

Farklı sıcaklıklardaki geçirgenlik verileri kullanılarak, permeasyon akısı için ihtiyaç olan aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Şekil 5.9'da PVA ve PVA/5A membranlar için T^{-1}'in bir fonksiyonu olarak akının Arrhenius grafiği verilmiştir.



Şekil 5.9 PVA ve PVA/5A membranlar için lnJ'ye karşılık T^{-1} Arrhenius grafikleri

Elde edilen veriler doğrultusunda aktivasyon enerjileri PVA ve PVA/5A membranlar için sırasıyla 42,04 ve 35,63 kJ/kmol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjilerinin pozitif olmasıyla, artan besleme sıcaklığı ile su akısı armaktadır. PVA/5A için daha düşük olan bu aktivasyon enerjisi değeri, suyun PVA/5A membran üzerinden daha PVA membran ile karşılaştırıldığında daha kolay difüze edeceğinin bir göstergesidir. Bu da aynı şekilde dolgulama yapılmamış PVA membran için difüzyonun daha zor olacağı anlamına gelmektedir.



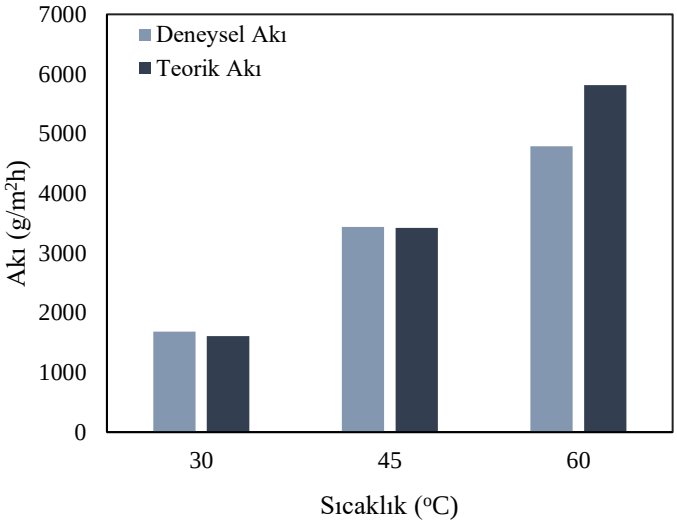
Şekil 5.10 PVA ve PVA/5A membranların permeans değerleri

Şekil 5.10'da, PVA/5A membran için, artan sıcaklıkla permeansın arttığı görülmektedir. PVA membranlar için ise bu değerlerde çok büyük bir değişim görülmemiştir ve bu sorpsiyon verileri ile örtüşmektedir. Şekil 4.5'te görülmekte olduğu gibi PVA/5A için toplam sorpsiyon verileri artan sıcaklık ile artış göstermekte ve PVA membran ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Bunun yanında, etkileşim parametresi PVA/5A membran için PVA membrana göre daha düşüktür ve artan sıcaklıkla düşüş göstermektedir (Tablo 4.2).

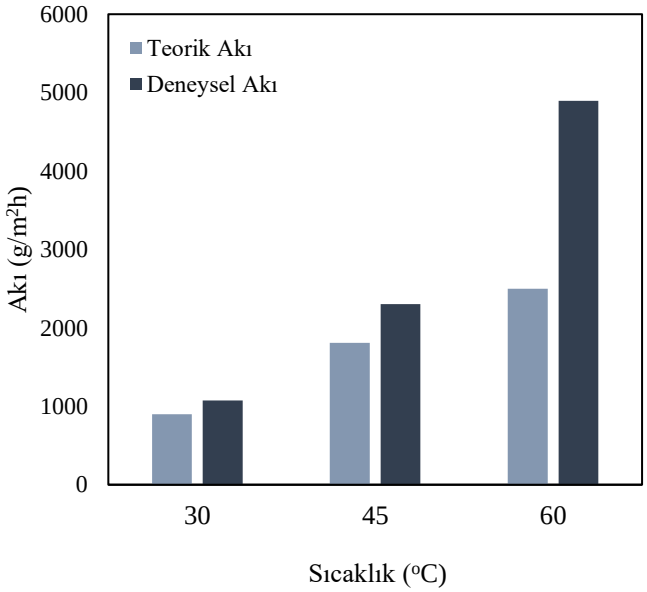
5.7 Teorik ve Deneysel Akı Verilerinin Karşılaştırılması

Bu tez kapsamında hazırlanan PVA ve zeolit 5A dolgulu membranların deneysel olarak elde edilen akı verileri, çözünme-difüzyon modeli kapsamında hesaplanan teorik akı verileri ile karşılaştırılmıştır. Çözünme-difüzyon modelinin çözümlenmesi sürecinde, serbest hacim teorisi deneysel olarak hesaplanan su sorpsiyonu verileri yardımıyla kullanılmıştır.

Teorik akı hesaplamaları 30, 45, 65°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda, Mathcad programı yardımıyla proses edilmiştir. Aşağıdaki şekillerde teorik ve deneysel olarak elde edilen toplam akı değerlerinin farklı sıcaklıklara göre karşılaştırılması verilmektedir.



Şekil 5.11 Zeolit 5A dolgulu PVA membranların teorik ve deneysel akılarının karşılaştırılması



Şekil 5.12 PVA membranların teorik ve deneysel akılarının karşılaştırılması

Veriler incelendiğinde çözünme-difüzyon modeli yardımıyla kestirimi yapılan teorik akı değerleri ile deneysel çalışmalar sonucu elde edilen akı değerleri arasında bazı farklılıklar olduğu görülmektedir. Özellikle 30 ve 45°C'de kestirimi gerçekleştirilen verilerin birbirine oldukça yakın olduğu görülürken, daha yüksek

sıcaklıklarda modelin daha yüksek bir hata payı ortaya konduğu dikkat çekmektedir. Polimerik malzemelerin zincir hareketleri, serbest hacim teorisi kapsamında dikkate alındığında, artan sıcaklık ile daha yüksek seviyelerde olabileceği dikkate alınarak, deneysel ve teorik verilerin birbirleri ile genel olarak örtüştüğü kabul edilebilir.

6
SONUÇ

6.1 Sonuçlar ve Yorumlar

Membran teknolojisi, birçok farklı alanda kullanım alanı bulmasına karşın, su arıtımında önemli bir yere sahiptir. Dünya yüzeyinin büyük oranda tuzlu ve acı sularla kaplı olması, bu kaynakların temiz su eldesi amacıyla kullanımı doğrultusunda dikkat çekmektedir. Tuzlu ve acı suların bileşimlerinin ve özelliklerinin farklı yöntemler ve yeni teknolojilerle gerek evsel gerek endüstriyel kullanıma uygun hale getirilmesi için yapılan işlemlerin tümü "desalinasyon" çalışmaları olarak isimlendirilir.

Membran proseslerinin yüksek alıkoyma oranları, daha çevreci çözümler sunması, mevcut sistemlere kolay entegre edilebilmesi gibi avantajları sayesinde desalinasyon uygulamalarında da umut vadetmektedir ve membran prosesleri arasında pervaporasyon önemli bir konumdadır. Pervaporasyon prosesi gözeneksiz membranların tercih edildiği, ayırma mekanizması gereği permeasyon ve evaporasyon adımları ile membran üzerinden kütle aktarımının gerçekleştirildiği bir membran prosesidir. PV; basınç sürücülü olmayan ayırma mekanizması, sağladığı enerji tasarrufu, kirlenmeye karşı hassas olmaması, yüksek akı ve tuz rejeksiyon seviyeleri göz önüne alındığında desalinasyon uygulamalarında önemli bir alternatif olarak tercih edilmektedir.

Bu çalışma kapsamında pervaporasyon ile deniz suyu arıtımına yönelik PVA bazlı membranlar hazırlanmış ve inorganik bir malzeme olan zeolit 5A dolgulaması ile membranların ayırma performansının artırılmasına yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler ve karakterizasyon çalışmaları sonucu %5 zeolit 5A dolgulu membranın hem ayırma performansını hem de termal ve mekanik dayanımını açık şekilde arttırdığı ortaya konmuştur. Bu tez kapsamında, 35 g/L

NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmalarda, PVA/5A membranın 60°C'de yapılan pervaporasyon deneyleri sonucu 5,82 kg/m^{2}h permeat akısına ve %99,9'un üzerinde tuz alıkoyma oranlarına sahip olduğu görülmüş ve hazırlanan membranların pervaporasyon ile desalinasyon uygulamalarında yüksek ayırma performansının yanında yüksek dayanıma sahip olduğu ve umut vadedici olduğu ortaya konmuştur.

Desalinasyon çalışmaları genellikle su temini için alternatiflerin olmadığı ya da zor olduğu durumlarda uygulanması gereken uç bir çözüm olarak kabul edilmektedir. Firmalar temelindeki yaklaşım genellikle bu teknolojik çözümün maliyetine ve karşılanabilirliğine odaklanırken, bilimsel literatür bunu genellikle teknolojik bir sorun olarak ele almaktadır. Bu problemin çözümü için desalinasyon çalışmaları hız kazanmalı, yeni yöntemler ve teknolojileri geliştirilebilmesi için yeni uygulamalar ortaya konmalıdır.

KAYNAKÇA

[1] P. Rao, W. R. Morrow, A. Aghajanzadeh, P. Sheaffer, C. Dollinger, S. Brueske, J. Cresko, "Energy considerations associated with increased adoption of seawater desalination in the United States," Desalination, no. 445, ss. 213-224, 2018.

[2] World Economic Forum, The Global Risks Report 2024, Davos, 2024.

[3] Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları, https://turkiye.un.org/tr/sdgs.

[4] Z. W. Kundzewicz, D. Gerten, "Grand Challenges Related to the Assessment of Climate Change Impacts on Freshwater Resources," Journal of Hydrologic Engineering, no. 20, 2015.

[5] P. S. G. Salinas-Rodriguez, J. C. Schippers, G. L. Amy, I. S. Kim, M. D. Kennedy, Seawater Reverse Osmosis Desalination: Assessment and Pre-treatment of Fouling and Scaling. IWA Publishing, 2021.

[6] N. Ghaffour, T. M. Missimer, G. L. Amy, "Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability," Desalination, no. 309, ss. 197-207, 2013.

[7] T. Humplik, J. Lee, S. C. O'Hern, B. A. Fellman, M. A. Baig, S. F. Hassan, M. A. Atieh, F. Rahman, T. Laoui, R. Karnik, "Nanostructured materials for water desalination," Nanotechnology, no. 22, 2011.

[8] S. Sethi, G. Wetterau, "Seawater desalination overview," American Water Works Association Manual, 2011.

[9] M. A. Al-Obaidi, R. Zuno, F. L. Rashid, H. Jawdat, "Evaluation of Solar Energy Powered Seawater Desalination Processes: A Review," Energies, no. 15, ss. 1-16, 2022.

[10] ScienceDirect 2010-2013 yılları arası membran prosesleri ile ilgili makale sayıları. https://www.sciencedirect.com/.

[11] Q. Li ve ark., "An integrated, solar-driven membrane distillation system for water purification and energy generation," Appl. Energ., no. 237, ss. 534-548, 2019.

[12] G. Gopi, G. Arthanareeswaran, ve A. F. Ismail, "Perspective of renewable desalination by using membrane distillation," Chem. Eng. Res. Des., no. 144, ss. 520-537, 2019.

[13] R. W. Baker, Membrane Technology and Applications, John Wiley and Sons, 2004.

[14] M. Ulbricht, "Advanced functional polymer membranes," Polymer, no. 47, ss. 2217-2262, 2006.

[15] M. N. Al-Mallahi, J. Mustafa, A. H. Al-Marzouqi, M. Elgendi, “Research progress and state-of-the-art on solar membrane desalination,” Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, no. 10, 2024.

[16] X. Zhang, W. Zhao, Y. Zhang, V. Jegatheesan, “A review of resource recovery from seawater desalination brine,” Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, no. 20, ss. 333-361, 2021.

[17] H. C. Duong, N. C. Nguyen, D. K. Uan, L. T. Son, “Membrane processes and their potential applications for freshwater provision in Vietnam,” Vietnam Journal of Chemistry, International Edition, no. 55, ss. 533-544, 2017.

[18] N. K. Shammas, L. K. Wang, “Membrane Systems Planning and Design,” In Membrane and Desalination Technologies, Springer, 2011.

[19] C. C. Boyd, S. J. Duranceau, “Evaluation of ultrafiltration process fouling using a novel transmembrane pressure (TMP) balance approach,” Journal of Membrane Science, no. 446, ss. 456-464, 2013.

[20] S. F. Anis, R. Hashaikeh, N. Hilal, “Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade,” Journal of Water Process Engineering, no. 32, 2019.

[21] M. Fadel, Y. Wyart, P. Moulin, “An Efficient Method to Determine Membrane Molecular Weight Cut-Off Using Fluorescent Silica Nanoparticles,” Membranes, no. 10, 2020.

[22] G. G. Oriol, “Reverse osmosis and nanofiltration,” In: Experimental Methods for Membrane Applications in Desalination and Water Treatment, IWA Publishing, 2024.

[23] J. Glater, “The early history of reverse osmosis membrane development,” Desalination, no.117, ss. 297-309, 1998.

[24] R. Bergman, “Reverse Osmosis and Nanofiltration,” American Water Works Association, 2007.

[25] R. Gayatri, E. Yuliwati, J. Jaafar, A. N. S. Fizal, M. S. Hossain, M. Zulkifli, A. N. A. Yahaya, W. Taweepreda, “Polymer-based nanocomposite membranes for industrial wastewater treatment: A review,” Journal of Environmental Chemical Engineering, no. 12, 2024.

[26] S. Karki, G. Hazarika, D. Yadav, P. G. Ingole, “Polymeric membranes for industrial applications: Recent progress, challenges and perspectives,” Desalination, no. 573, 2024.

[27] H. Zhang, H. Chen, Q. Zhou, X. Wen, J. Wang, Q. Li, H. B. Liu, “Visible light-promoted anti-biofouling performance of cellulose acetate membrane for reverse osmosis desalination,” no. 262, 2024.

[28] P. Grzybek, G. Dudek, B. van der Bruggen, “Cellulose-based films and membranes: A comprehensive review on preparation and applications,” Chemical Engineering Journal, no. 495, 2024.

[29] S. Li, B. Gao, Y. Wang, B. Jin, Q. Yue, Z. Wang, “Antibacterial thin film nanocomposite reverse osmosis membrane by doping silver phosphate loaded graphene oxide quantum dots in polyamide layer,” Desalination, no. 464, ss. 94-104, 2019.

[30] W. J. Lau, S. Gray, T. Matsuura, D. Emadzadeh, J. P. Chen, A. F. Ismail, "A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: History, applications, challenges and approaches," Water Research, no. 80, ss. 306-324, 2015.

[31] X. Wang, P. Jayaweera, R. A. Alrasheed, S. A. Aljlil, Y. M. Alyousef, M. Alsubaei, H. AlRomaih, I. Jayaweera, "Preparation of Polybenzimidazole Hollow-Fiber Membranes for Reverse Osmosis and Nanofiltration by Changing the Spinning Air Gap," Membranes, no. 8, 2018.

[32] S. Hong, I. Kim, T. Tak, Y. Kwon, "Interfacially synthesized chlorine-resistant polyimide thin film composite (TFC) reverse osmosis (RO) membranes," Desalination, no. 309, ss. 18-26, 2013.

[33] N. Misdan, W. J. Lau, A. F. Ismail, T. Matsuura, D. Rana, "Study on the thin film composite poly(piperazine-amide) nanofiltration membrane: Impacts of physicochemical properties of substrate on interfacial polymerization formation," Desalination, no. 344, ss. 198-205, 2014.

[34] K. P. Lee, T. C. Arnot, D. Mattia, "A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-development to date and future potential," J. Memb. Sci., no. 370, ss. 1-22, 2011.

[35] G. D. Mehta, S. Loeb, "Performance of permasep B-9 and B-10 membranes in various osmotic regions and at high osmotic pressures," J. Memb. Sci., no. 4, ss. 335–349, 1978.

[36] M. Senoo, S. Hara, S. Ozawa, "Permselective Polymeric Membrane Prepared From Polybenzimidazoles," 1971.

[37] R. L. Goldsmith, B. A. Wechsler, S. Hara, K. Mori, Y. Taketani, "Development of PBIL low pressure brackish-water reverse osmosis membranes," Desalination, no. 22, ss. 311–333, 1977.

[38] C. W. Alegranti, "Asymmetric Polyimide Membranes," 1974.

[39] R. L. Fox, "Process for Preparing an Asymmetric Permselective Membrane," 1980.

[40] A. El-Gendi, H. Abdallah, A. Amin, S. K. Amin, "Investigation of polyvinylchloride and cellulose acetate blend membranes for desalination," J. Mol. Struct., no. 1146, ss. 14–22, 2017.

[41] E. Saljoughi, T. Mohammadi, "Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes: preparation, morphology and performance," Desalination, no. 249, ss. 850–854, 2009.

[42] R. L. Riley, "Reverse osmosis". In Membrane Separation Systems, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, 1990.

[43] R. Valavala, J. Sohn, J. Han, N. Her, Y. Yoon, "Pretreatment in Reverse Osmosis Seawater Desalination: A Short Review," Environmental Engineering Research, no. 16, ss. 205-212, 2011.

[44] L. O. Villacorte, Y. Ekowati, A. Abushaban, P. M. Vishkaei S. G. Salinas-Rodriguez, "Feedwater Quality Guidelines and Assessment Methods for Membrane-based Desalination," In: Experimental Methods for Membrane Applications in Desalination and Water Treatment, IWA Publishing, 2024.

[45] Dünyadaki en büyük RO desalinasyon tesisleri ve özellikleri, https://www.aquatechtrade.com/news/desalination/worlds-largest-desalination-plants, 2024.

[46] M. M. A. Shirazi, C. A. Quist-Jensen, A. Ali, "Membrane Distillation," In: Experimental Methods for Membrane Applications in Desalination and Water Treatment, IWA Publishing, 2024.

[47] Y. Xie, L. Yu, Y. Yu, "Improved desalination performance of fluorinated graphene oxide blended PVDF electrospun nanofiber membrane for air gap membrane distillation," Desalination and Water Treatment, no. 317, 2024.

[48] S. Ashrafian, E. Saljoughi, S. M. Mousavi, M. Jahanshahi, "High-performance robust graphitic carbon nitride nanosheets embedded membranes for desalination through direct contact membrane distillation," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, no. 129, ss. 243-266, 2024.

[49] Y. X. Lin, Y. K. Liou, S. L. Lee, S. Y. Chen, F. T. Tao, T. W. Cheng, K. L. Tung, "Preparation of PVDF/PMMA composite membrane with green solvent for seawater desalination by gap membrane distillation," Journal of Membrane Science, no. 679, 2023.

[50] Y. M. Kim, S. J. Kim, Y. S. Kim, S. Lee, I. S. Kim, J. H. Kim, "Overview of systems engineering approaches for a large-scale seawater desalination plant with a reverse osmosis network," Desalination, no. 238, ss. 312-332, 2009.

[51] W. Kaminski, J. Marszalek, E. Tomczak, "Water desalination by pervaporation –Comparison of energy consumption," Desalination, no. 433, ss. 89-93, 2018.

[52] N. M. Mazlan, D. Peshev, A. G. Livingston, "Energy consumption for desalination-A comparison of forward osmosis with reverse osmosis, and the potential for perfect membranes," Desalination, no. 377, ss. 138-151, 2016.

[53] R. Castro-Munoz, J. Buera-Gonzalez, O. de la Iglesia, F. Galiano, V. Fila, M. Malankowska, C. Rubio, A. Figoli, C. Tellez, J. Coronas, "Towards the dehydration of ethanol using pervaporation cross-linked poly(vinyl alcohol)/graphene oxide membranes," Journal of Membrane Science, no. 582, ss. 423-434, 2019.

[54] B. Van der Bruggen, P. Luis, "Pervaporation as a tool in chemical engineering: A new era?," Curr. Opin. Chem. Eng., no. 4, ss. 47-53, 2014.

[55] P. A. Kober, "Pervaporation, perstillation and percrystallization," Journal of American Chemical Society, no. 39, ss. 944-948, 1917.

[56] R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, E. C. Martin, "Separation of liquid mixtures by permeation," Industrial Engineering Chemistry, no. 53, ss. 45-54, 1961.

[57] R. Y. M. Huang, "Pervaporation Membrane Separation Process," Elsevier, 1991.

[58] Q. Wang, N. Li, B. Bolto, M. Hoang, and Z. Xie, "Desalination by Pervaporation-A review", Desalination, no. 387, ss. 46-60, 2016.

[59] E. M. V. Hoek, V. V. Tarabara, "Encyclopedia of Membrane Science and Technology", Wiley, 2013.

[60] L. Aouinti, D. Roizard, G. H. Hu, F. Thomas, M. Belbachir, "Investigation of pervaporation hybrid polyvinylchloride membranes for the separation of toluene–n-heptane mixtures — case of clays as filler," Desalination, no. 241 (1), ss. 174-181, 2009.

[61] P. Goyal, S. Sundarrajan, S. Ramakrishna, "A review on mixed matrix membranes for solvent dehydration and recovery process," Membranes, no. 11 (6), ss. 441, 2021.

[62] R. H. Bello, O. Souza, N. Sellin, S. Medeiros, C. Marangoni, "Effect of operating variables on the pervaporation of ethanol produced by lignocellulosic residue," Procedia Eng., no. 42, ss. 512-520, 2012.

[63] I. L. Borisov, A. Kujawska, K. Knozowska, V. V. Volkov, W. Kujawski, "Influence of feed flow rate, temperature and feed concentration on concentration polarization effects during separation of water-methyl acetate solutions with high permeable hydrophobic pervaporation PDMS membrane," J. Membr. Sci., no. 564, ss. 1-9, 2018.

[64] S. Roy, N. R. Singha, "Polymeric nanocomposite membranes for next generation pervaporation process: strategies, challenges and future prospects," Membranes, no. 7 (3), 2017.

[65] T. Okada, T. Matsuura, "A New Transport Model for Pervaporation," J. Membr. Sci., no. 59, ss. 130-150, 1991.

[66] R. Jiraratananon, A. Chanachai, R. Y. M. Huang, "Pervaporation Dehydration of Ethanol-Water Mixtures with Chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) Composite Membranes: II Analysis of Mass Transport," J. Membr. Sci., no. 199, ss. 211-222, 2002.

[67] X. Feng, R. Y. M. Huang, "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review," Ind. Eng. Chem. Res., no. 36, ss. 1048-1066, 1997.

[68] J. G. Wijmans, R. W. Baker, "The Solution – Diffusion Model: A Review," J. Membr. Sci., no. 107, ss. 1-21, 1995.

[69] J. G. Crespo, C. Brazinha, Fundamentals of pervaporation in Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation, Cambridge, UK: Woodhead Pub., ss. 3-17, 2015.

[70] G. Jyoti, A. Keshav, J. Anandkumar, "Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction," Journal of Engineering, no. 2015, 2015.

[71] J. H. Rhim, "On the Prediction of Separation Factor and Permeability in the Separation of Binary Mixtures by Pervaporation," Journal of Membrane Science, no. 46, ss. 335-348, 1989.

[72] A. Doolitle, "Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space," Journal Applied Physics, no. 22, ss. 1471-1475, 1951.

[73] R. P. White, J. E. G. Lipson, "Polymer Free Volume and Its Connection to the Glass Transition," Macromolecules, no. 49, ss. 3987-4007, 2016.

[74] R. Simha, R.F. Boyer, “On a General Relation Involving Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers,” J. Chem. Phys., no. 37, ss. 1003-1007, 1962.

[75] Y. Salt, “İki Bileşenli Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması,” Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2002.

[76] X. Mayer, J. Ruprecht, M. Bari, “Stream salinity status and trends in southwest Western Australia. Department of Environment, Salinity and land use impacts series,” Rapor No. SLUI 38, 2005.

[77] Y. Li, E. R. Thomas, M. H. Molina, S. Mann, W. S. Walker, M. L. Lind, F. Perrault, “Desalination by membrane pervaporation: A review,” Desalination, no. 547, 2023.

[78] Y. Wan, L. Yao, ve P. Cui, “Graphene quantum dots doped poly(vinyl alcohol) hybrid membranes for desalination via pervaporation”, Chinese J. Chem. Eng., no. 63, ss. 226-234, 2023.

[79] C. Tseng ve Y. L. Liu, “Creation of water-permeation pathways with matrix polymer functionalized carbon nanotubes in polymeric membranes for pervaporation desalination”, J. Membr. Sci. Lett., no. 2, 2022.

[80] S. Zachariah ve Y. L. Liu, “Surface engineering through biomimicked structures and deprotonation of poly(vinyl alcohol) membranes for pervaporation desalination”, J. Membr. Sci., no. 637, 2021.

[81] B. Tirnakci, Y. Salt, “Preparation and characterization of PVA-SiO2 nanocomposite membranes for seawater desalination by pervaporation”, Chem. Ind. Chem. Eng. Q., no. 27, ss. 189-197, 2021.

[82] D. A. R. O. da Silva, L. C. B. Zuge, ve A. P. Scheer, “Preparation and characterization of a novel green silica/PVA membrane for water desalination by pervaporation”, Sep. Purif. Technol., no. 247, 2020.

[83] G. Yang, Z. Xie, M. Cran, D. Ng, ve S. Gray, “Enhanced desalination performance of poly(vinylalcohol)/carbon nanotube composite pervaporation membranes via interfacial engineering”, J. Membrane Sci., no. 579, ss. 40–51, 2019.

[84] O. Farid, F. Mansour, M. Habib, J. Robinson, S. Tarleton, “Investigating the sorption influence of poly (vinyl alcohol)(PVA) at different crosslinking content”, J. Environ. Chem. Eng., no. 4, ss. 293-298, 2016.

[85] S. D. Bhat, T. M. Aminabhavi, “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, no. 113, ss. 157-168, 2009.

[86] H. Vinh-Thang, S. Kaliaguine, “Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review,” Chem. Rev., no. 113 (7), ss. 4980–5028, 2013.

[87] R. Ramaseshan, S. Sundarrajan, R. Jose, S. Ramakrishna, “Nanostructured ceramics by electrospinning,” J. Appl. Phys., no. 102, 2007.

[88] A. Rajawat, S. Subramanian, S. Ramakrishna, “Progress on silica pervaporation membranes in solvent dehydration and solvent recovery processes,” Materials, no. 13, 2020.

[89] S. Ruthusree, S. Sundarrajan, S. Ramakrishna, “Progress and perspectives on ceramic membranes for solvent recovery,” Membranes, no. 9, 2019.

[90] M. Hussain, A. Konig, “Mixed-matrix membrane for gas separation: polydimethylsiloxane filled with zeolite,” Chem. Eng. Technol., no. 35 ss. 561–569, 2012.

[91] P. S. Goh, A. F. Ismail, S. M. Sanip, B. C. Ng, M. Aziz, “Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation,” Sep. Purif. Technol., no. 81, ss. 243-264, 2011.

[92] L. M. Robeson, “The upper bound revisited,” J. Membr. Sci., no. 320, ss. 390-400, 2008.

[93] Z. Lin, Z. Yuan, Z. Dai, L. Shao, M.S. Eisen, X. He, “A review from material functionalization to process feasibility on advanced mixed matrix membranes for gas separations,” Chem. Eng. J., no. 475, 2023.

[94] L. Y. Ng, A. W. Mohammad, C. P. Leo, N. Hilal, “Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review,” Desalination, no. 308, ss. 15–33, 2013.

[95] H. Mao, S.-H. Li, A.-S. Zhang, L.-H. Xu, J.-J. Lu, Z.-P. Zhao, “Novel MOF-capped halloysite nanotubes/PDMS mixed matrix membranes for enhanced n-butanol permselective pervaporation,” J. Membr. Sci., no. 595, 2020.

[96] R. L. Sun, “Structure and synthesis of graphene oxide,” Chin. J. Chem. Eng., no. 27, ss. 2251-2260, 2019.

[97] S. Xia, L. Yao, Y. Zhao, N. Li, Y. Zheng, “Preparation of graphene oxide modified polyamide thin film composite membranes with improved hydrophilicity for natural organic matter removal,” Chemical Engineering Journal, no. 280, ss. 720-727, 2015.

[98] J. Sun, X. Qian, Z. Wang, F. Zeng, H. Bai, N. Li, “Tailoring the microstructure of poly(vinyl alcohol)-intercalated graphene oxide membranes for enhanced desalination performance of high-salinity water by pervaporation,” Journal of Membrane Science, no. 599, 2020.

[99] B. Yilman, F. U. Nigiz, A. Aytaç ve N. D. Hilmioglu, “Multi-walled carbon nanotube doped PVA membrane for desalination,” Water Supply, no. 19, ss. 1229-1237, 2019.

[100] J. Weitkamp, “Zeolites and catalysis,” Solid State Ionics, no. 131, ss. 175-188, 2000.

[101] K. Ramesh, D. D. Reddy, “Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture,” Advances in Agronomy, no. 113, ss. 219-241, 2011.

[102] T. C. Bowen, R. D. Noble, J. L. Falconer, “Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes,” Journal of Membrane Science, no. 245, ss. 1-33, 2004.

[103] B. Tirnakci, Y. Salt, “Development of zeolite 5A-incorporated polyvinyl alcohol membrane for desalination by pervaporation,” Materials Testing, no. 66 (11), ss. 1902-1910, 2024.

[104] B. Tirnakci, Y. Salt, İ. Salt, S. Keyf, “Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Pervaporasyon ile Desalinasyon Çalışması,” no. 18, ss. 711-718, 2020.

[105] F. U. Nigiz, N. D. Hilmioglu, “Pretreatments for seawater desalination by pervaporation using the developed green silica/PVA membrane,” Desalination and Water Treatment, no. 57, ss. 4749-4755, 2014.

[106] M. Jafarian, A. Malekpour, G. A. Koohmareh, “Desalination of aqueous solutions using interpenetrating polymeric membranes-integrated zeolite through pervaporation and reverse osmosis,” Desalination and Water Treatment, no. 286, ss. 16-28, 2023.

[107] D. A. R. O. da Silva, L. C. B. Zuge, A. P. Scheer, “Pretreatments for seawater desalination by pervaporation using the developed green silica/PVA membrane,” Journal of Environmental Chemical Engineering, no. 9, 2021.

[108] X. H. Ma, Z. Yang, Z. K. Yao, Z. L. Xu, C. Y. Tang, “A facile preparation of novel positively charged MOF/chitosan nanofiltration membranes,” Journal of Membrane Science, no. 525, ss. 269-276, 2017.

[109] Z. Huang, G. Yang, J. Zhang, S. Gray, Z. Xie, “Dual-layer membranes with a thin film hydrophilic MOF/PVA nanocomposite for enhanced antiwetting property in membrane distillation,” Desalination, no. 518, 2021.

[110] A. Selim, A. J. Toth, D. Fozer, K. Süvegh, P. Mizsey, “Facile Preparation of a Laponite/PVA Mixed Matrix Membrane for Efficient and Sustainable Pervaporative Dehydration of C1–C3 Alcohols,” ACS Omega, no. 5 (50), ss. 32373-32385, 2020.

[111] S. K. Choudhari, M. Y. Kariduraganavar, “Development of novel composite membranes using quaternized chitosan and Na+-MMT clay for the pervaporation dehydration of isopropanol,” Journal of Colloid and Interface Science,” no. 338, ss. 111-120, 2009.

[112] T. Jose, S. C. George, “Induced Hydrophilicity of the Nanoclay on the Pervaporation Performance of Cross-Linked Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Membranes,” Polymer-Plastics Technology and Engineering, no. 44, ss. 1266-1281, 2016.

[113] M. Khayet, J. P. G. Villaluenga, J. L. Valentin, M. A. Lopez-Manchado, J. I. Mengual, B. Seoane, “Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) mixed matrix pervaporation membranes,” Desalination, no. 200, ss. 376–378, 2006.

[114] A. M. Marti, S. R. Venna, E. A. Roth, J. T. Culp, D. P. Hopkinson, “Simple fabrication method for mixed matrix membranes with in situ MOF growth for gas separation,” ACS Appl. Mater. Interfaces, no. 10, ss. 24784–24790, 2018.

[115] L. Mascia, M. Lavorgna, “Nanostructured Polymer Composites by Sol-Gel Method,” In: Wiley Encyclopedia of Composites, John Wiley & Sons, 2012.

[116] S. Kaur, R. Barhate, S. Sundarrajan, T. Matsuura, S. Ramakrishna, “Hot pressing of electrospun membrane composite and its influence on separation

performance on thin film composite nanofiltration membrane," Desalination, no. 279, ss. 201–209, 2011.

[117] S. Kaur, S. Sundarrajan, R. Gopal, S. Ramakrishna, "Formation and characterization of polyamide composite electrospun nanofibrous membranes for salt separation," J. Appl. Polym. Sci., no. 124, 2012.

[118] A. Abdali, S. M. Eskandarabadi, M. Mahmoudian, S. H. Kuranabadi, "Inorganic nanofillers in mix matrix membranes for pervaporation process: A review," Polymer, no. 312, 2024.

[119] Y. Hua, S. Park, H. K. Jeong, "Redefining progress, challenges, and future opportunities of mixed-matrix membranes from an engineering perspective for commercial gas separation applications: a review," J. Environ. Chem. Eng., no. 12 (5), 2024.

[120] X. Cao, K. Wang, X. Feng, "Mass transfer fundamentals in pervaporation, perstraction and sorption: A unified approach," Chemical Engineering Research and Design, no. 204, ss. 282-291, 2024.

[121] A. F. M. Barton, "Solubility parameters", Chem. Rev., no. 75, ss. 731-753, 1975.

[122] A. Rianjanu, A. Kusumaatmaja, E. A. Suyono, ve K. Triyana, "Solvent vapor treatment improves mechanical strength of electrospun polyvinyl alcohol nanofibers", Heliyon, no. 4, 2018.

[123] I. M. Low, ve Y. Dong, Composite Materials: Manufacturing, Properties and Applications. Elsevier, 2021.

[124] Y. Salt, E. Arcevik, ve B. Ekinci, "Sorption and pervaporation results of clinoptilolite filled poly(vinylalcohol) membrane prepared for dehydration of aqueous organic mixtures", Can. J. Chem. Eng., no. 92, ss. 503-510, 2014.

[125] L. M. Vane, "Effect of membrane performance variability with temperature and feed composition on pervaporation and vapor permeation system design for solvent drying", J. Chem. Technol. Biotechnol., no. 97, ss. 2706-2719, 2022.

[126] S. Kobuchi, ve K. Ishige, "Correlation of Vapor–Liquid Equilibria of Polar Mixtures by Using Wilson Equation with Parameters Estimated from Solubility Parameters and Molar Volumes", J. Chem. Eng. Jpn., no. 44, ss. 449-454, 2011.

[127] N. F. Harby, M. El Batouti, ve M. M. Eleva, "A Comparative Analysis of Pervaporation and Membrane Distillation Techniques for Desalination Utilising the Sweeping Air Methodology with Novel and Economical Pervaporation Membranes", Polymers, no. 15, 2023.

[128] R. S. Veerapur, M. B. Batil, K. B. Gudasi, ve T. M. Aminabhavi, "Poly(vinyl alcohol)–zeolite T mixed matrix composite membranes for pervaporation separation of water + 1,4-dioxane mixtures", Sep. Purif. Technol., no. 58, ss. 377-385, 2008.

[129] L. Zhu, J. Wang, L. Guo, J., ve J. Shen, "Study on the preparation and properties of the PVA/SiO2 hybrid coating on BOPP film via sol-gel process", Adv. Mat. Res., no. 239-242, ss. 1956-1959, 2011.

[130] A. Şahin, ve I. Ar, "Synthesis characterization of polyvinyl alcohol based and titaniumdioxide doped nanocomposite membrane", J. Therm. Sci. Tech., no. 34, ss. 153-162, 2014.

[131] C. K. Yeom, ve K. H. Lee, "Characterization of Sodium Alginate Membrane Crosslinked with Glutaraldehyde in Pervaporation Separation", J. Appl. Polym. Sci., no. 67, ss. 209-219, 1998.

[132] B. Smith, Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach. New York: CRC Press, 1999.

[133] E. F. Reis ve ark., "Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption", Mater. Res., no. 9, ss. 185-191, 2006.

[134] C. C. Yang, "Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO2 composite polymer membrane for alkaline DMFC", J. Membrane Sci., no. 288, ss. 51-60, 2007.

[135] Y. K. Ong ve ark., "Recent Membrane Development for Pervaporation Processes", Prog. Polym.Sci., no. 57. ss. 1-31, 2016.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. B. Tirnakci, Y. Salt, İ. Salt, “Pervaporasyon ile desalinasyona yönelik zeolit 5A dolgulu poli(vinil alkol) membranların hazırlanması ve karakterizasyonu”, Ankara 2. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi, 2020.

Makaleler

1. B. Tirnakci, Y. Salt, “Development of zeolite 5A-incorporated polyvinyl alcohol membrane for desalination by pervaporation”, Materials Testing, vol. 66, no. 11, pp. 1902-1910, 2024. https://doi.org/10.1515/mt-2024-0211