T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİLİ SIVI KARIŞIMLARIN PERVAPORASYONLA AYRILMASINA YÖNELİK ZEOLİT DOLGULU SODYUM ALJİNAT KOMPOZİT MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

TUĞÇE SAKA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. YAVUZ SALT

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİLİ SIVI KARIŞIMLARIN PERVAPORASYONLA AYRILMASINA YÖNELİK ZEOLİT DOLGULU SODYUM ALJİNAT KOMPOZİT MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Tuğçe SAKA tarafından hazırlanan tez çalışması 18.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Yavuz SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yavuz SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Tuba Gürkaynak ALTINÇEKİÇ
İstanbul Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Seyfullah KEYF
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-07-01-YL13 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışmada sodyum aljinat membranların ayırma işlemleri için hazırlanması ve karakterizasyonu ele alınmıştır. Hazırlanan sodyum aljinat membranların sorpsiyon ve pervaporasyon deneylerindeki performansı incelenmiştir.

Çalışmalarım süresince hiçbir konuda yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Yavuz SALT'a, Yrd. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK'e, labaratuvarda beraber çalıştığım arkadaşım Berk Tırnakçı'ya ve eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

T. SAKA

İSTANBUL, 2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xi

ÖZET xii

ABSTRACT xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Bulgular 3

BÖLÜM 2

MEMBRAN 4

2.1 Membran Tanımlamaları 4
2.2 Membranların Ayırma Mekanizması 6
2.3 Membran Karakteristikleri 8
2.4 Membranların Kullanım Amaçları ve Kullanım Alanları 8
2.5 Membranların Sınıflandırılması 9
2.6 Membran Tipleri 11
2.6.1 Yoğun Film Membranlar 12
2.6.2 Homojen Mikrogözenekli Membranlar 13
2.6.3 Asimetrik Membranlar 13
2.6.4 Kompozit Membranlar 15
2.6.5 İyon Değiştirici Membranlar 17

2.6.7 Seramik, Cam ve Metal Membranlar 17
2.7 Membran Performansını Etkileyen Faktörler 18
2.7.1 Sıcaklık 19
2.7.2 Basınç 20
2.7.3 İnorganik Kirlenme 20
2.7.4 Askıda Katı Maddeler 20
2.7.5 Organik Kirlenme 20
2.7.6 Mikrobiyolojik Kirlenme 20
2.7.7 Oksidasyon 20
2.7.8 Hidroliz 20
2.7.9 Konsantrasyon Polarizasyonu (Kutuplaşma) 21

BÖLÜM 3

MEMBRAN PROSESLERİ 22

3.1 Mikrofiltrasyon (MF) 22
3.2 Ultrafiltrasyon (UF) 24
3.2.1 Konsantrasyon Polarizasyonu 25
3.2.2 Kirlenme 26
3.3 Nanofiltrasyon (NF) 28
3.4 Ters Osmoz (RO) 28
3.5 Gaz Karışımlarının Ayrılması (GS) 30
3.6 Pervaporasyon (PV) 31
3.7 Buhar Permeasyonu (VP) 32
3.8 Elektrodiyaliz (ED) 32
3.9 Diyaliz (D) 33
3.10 Membran reaktörler (MR) 34

BÖLÜM 4

MEMBRAN MODÜL TİPLERİ VE SEÇİMİ 35

4.1 Membran Modül Tipleri 35
4.1.1 Plaka – Çerçeve Modülü 35
4.1.2 Spiral Sargı Modülü 37
4.1.3 İçi Boş Lif (Hollow Fiber) Modülü 38
4.1.4 Borusal (Tubuler) Modül 39
4.1.5 Kapiler Modül 40
4.2 Membran Modülünün Seçimi 41

BÖLÜM 5

KOMPOZİT MEMBRANLAR 44

5.1 Kompozit Membran Hazırlama Teknikleri 45

BÖLÜM 6

ZEOLİTLER 47

6.1 Zeolit Dolgulu Polimerik Membranlar 48
BÖLÜM 7
PERVAPORASYON 50
BÖLÜM 8
DENEYSEL ÇALIŞMA 58
8.1 Kullanılan Madde ve Malzemeler 58
8.2 Membranların Hazırlanması 58
8.2.1 Ön Denemeler 61
8.2.2 Saf sodyum aljinat membranların hazırlanması 61
8.2.3 Zeolit 5A katkılı sodyum aljinat membranların hazırlanması 61
8.2.4 Zeolit 5A ve PVA katkılı sodyum aljinat membranların hazırlanması 62
8.3 Sorpsiyon Deneyleri 65
8.4 NaAlg Membranların Pervaporasyon Deneyleri 67
BÖLÜM 9
SONUÇ VE ÖNERİLER 71
KAYNAKLAR 76
ÖZGEÇMİŞ 79

SİMGE LİSTESİ

J	Akı
Jm	Kütlesel akı
Jv	Hacimsel akı
Jh	Isısal akı
Ji	Elektriksel akı
Å	Angstrom
ΔP	Basınç farkı
Δc	Konsantrasyon farkı
x	Polimer - çözücü arası etkileşim
^oC	Santigrat
ϕ_p	Polimerin hacim kesri
ϕ_s	Çözücünün hacim kesri
W_w	Şişmiş membran ağırlığı
W_d	Kuru membran ağırlığı
W_s	Sorpsiyon dengesine gelen membranın ağırlığı
Q	1 gram kuru polimerin sorpladığı çözücü miktarı
ρ_p	Polimer yoğunluğu
ρ_s	Çözücü yoğunluğu

KISALTMA LİSTESİ

GA	Glutaraldehit
HCl	Hidroklorik Asit
NaAlg	Sodyum Aljinat
PVA	Polivinil Alkol

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Bir membran şematik gösterimi……..7
Şekil 2.2 Membran proseslerde giriş ve çıkış akımları……..7
Şekil 2.3 Yapısına göre membranların sınıflandırılması……..10
Şekil 2.4 Fazlarına göre membranların sınıflandırılması…….....11
Şekil 2.5 Gözenekliliklerine göre membranların sınıflandırılması……..11
Şekil 2.6 Yapılarına göre membranların sınıflandırılması……...11
Şekil 2.7 Simetrik ve asimetrik membranlar ……...14
Şekil 2.8 Asimetrik membran kesiti ……15
Şekil 2.9 Şematik olarak tipik bir kompozit membranın gösterimi…….....16
Şekil 2.10 İnce–film kompozit membranın kesiti……17
Şekil 2.11 Seramik membranın çekilmiş bir SEM görüntüsü……..18
Şekil 3.1 Ultrafiltrasyon prosesinin şematik gösterimi……24
Şekil 3.2 Konsantrasyon polarizasyon mekanizması……...26
Şekil 3.3 Membran kirlenmesinin şematik gösterimi……...27
Şekil 3.4 Ters Osmoz prosesinin şematik gösterimi……29
Şekil 3.5 Ters osmoz ve normal osmoz arasındaki fark……...30
Şekil 3.6 Pervaporasyon Ünitesi……..31
Şekil 3.7 Elektrodiyaliz prosesinin şematik gösterimi…….....33
Şekil 4.1 Plaka-Çerçeve Modülü……..36
Şekil 4.2 Plaka-Çerçeve modülünün çeşitli kesitlerdeki şematik gösterimleri……37
Şekil 4.3 Spiral Sargı Modülü……..38
Şekil 4.4 Spiral sargı modülü kesitsel bileşenleri…….39
Şekil 4.5 İçi boş lif modülü……..39
Şekil 4.6 Borusal Modül……...40
Şekil 4.7 Kapiler modülün şematik gösterimi……..41
Şekil 5.1 Kompozit bir membranın kesit görünümü……45
Şekil 6.1 SiO4 tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi.....47
Şekil 7.1 Pervaporasyon işleminin şematik gösterimi……..……51
Şekil 8.1 Çapraz bağlamanın şematik gösterimi (Kahya vd, 2010)……62
Şekil 8.2 Zeolit 5A Dolgulu PVA Membran Hazırlama Adımları 63
Şekil 8.3 NaAlg membranların sorpsiyon davranışı 66
Şekil 8.4 Pervaporasyon sistemi şematik gösterimi……..……..……..67
Şekil 8.5 Pervaporasyon akı sonuçları grafiği…….……68
Şekil 8.6 Pervaporasyon seçicilik sonuçları grafiği……..…...……69

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Akı ifadeleri ve kanunları…….……..…….5
Çizelge 2.2 Bazı membran sistemlerinin sürücü kuvvetleri…….……..5
Çizelge 2.3 Membran türlerinin üretim proseslerinin özetlenmesi……..……12
Çizelge 2.4 Membran malzemeleri ve çalışma sıcaklıkları…...……19
Çizelge 3.1 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri……..……..23
Çizelge 3.2 Bazı membran ayırma prosesleri…..…….....34
Çizelge 4.1 Bazı membran modüllerinin farklı yönlerden karşılaştırılması…..……...42
Çizelge 4.2 Membran modüllerinin avantajları/dezavantajları ve kullanıldığı prosesler..43
Çizelge 7.1 NaAlg ile ilgili yapılan literatür çalışmaları…..……..……52
Çizelge 8.1 Membran hazırlama ile ilgili literatür tarama sonuçları 59
Çizelge 8.2 Konsantrasyonlara göre toplam sorpsiyon değerleri……..…….64

ÖZET

İKİLİ SIVI KARIŞIMLARIN PERVAPORASYONLA AYRILMASINA YÖNELİK ZEOLİT DOLGULU SODYUM ALJİNAT KOMPOZİT MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Tuğçe SAKA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yavuz SALT

Membranlar, üzerinde sürücü bir kuvvet uygulandığında bir türün geçişine izin verirken, diğer türün geçişini engelleyen seçici geçirgen engellerdir. Membran prosesleri, geleneksel ayırma işlemlerine göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu, ortalama maliyet-performans oranı ve modülerlik gibi birçok avantaj getirirler. Polimerik membran yardımıyla ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon, organik sulu karışımların ayrılması, sudan organiklerin uzaklaştırılması ve organik organik karışımların ayrılması için kullanılabilen bir teknolojidir.

Zeolitler üniform, moleküler boyutta gözenekler ve yüksek mekanik,termal ve kimyasal kararlılıkla inorganik kristal yapılardır. Zeolit, moleküler elek olabilme, iyon değiştirebilme, seçici adsorpsiyon yapabilme ve katalizör olabilme gibi özelliklere sahiptir. Zeolit eklenmesi genellikle seçicilikte çok az bir azalış veya hiç azalma olmadan pervaporasyon akısını arttırır

veya akıda çok az bir azalış veya hiç olmadan seçiciliği arttırır. Kompozit bir membranın organik-inorganik hibrid yapısı, zeolit gibi adsorpsiyon özelliğine sahip inorganik malzemenin yüksek ayırma performansıyla organik malzemenin uygun hazırlama özelliklerini bir araya getirdiğinden; organik bir polimerik yapı içerisinde dağıtılmış gözenekli parçacıklardan oluşan dolgulu membranlar ayırma özelliklerini geliştirme potansiyeline sahiptir.

Çevre dostu ve enerji etkin bir teknoloji olarak kullanılabilen pervaporasyon prosesinin ayırma mekanizması; sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarını içermektedir. Pervaporasyon deneylerinde kullanılacak olan membranların çalışma sıcaklığı ve bileşiminde denge durumunda hangi bileşeni, ne oranda tutabildiği tespit etmek önemli bilgiler verdiğinden, bu çalışmada, zeolit 5A (sentetik) ve polivinil alkol dolgulu sodyum aljinat membran hazırlanarak karakterizyonu ve bu tip membranların öncelikle etanol-su karışımına yönelik olarak sorpsiyon ve pervaporasyon davranışı araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Membran, kompozit membran, sorpsiyon, pervaporasyon

ABSTRACT

THE DEVELOPMENT OF ZEOLITE-FILLED SODIUM ALGINATE COMPOSITE MEMBRANES FOR PERVAPORATION SEPARATION OF BINARY LIQUID MIXTURES

Tuğçe SAKA

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Yavuz SALT

A membrane is a selective barrier it allows some things to pass through but stops others when a driving force is applied across the membrane. Membrane processes offer many advantages over traditional separation processes such as high selectivity, energy savings, average cost-performance ratio and modularity. Pervaporation, which is carried out by polymeric membrane separation, is a technology that can be used to separate organic aqueous mixtures, to remove organics from water, and to separate organic/organic mixtures.

Zeolites are uniform, micropores in the molecular size and inorganic crystals with high mechanical, thermal and chemical stability. Zeolite has properties such as being able to be molecular sieve, ion exchange, selective adsorption and being a catalyst. The addition of zeolite generally increases pervaporation flow with little or no decrease in selectivity, or increases selectivity with little or no decrease in flux. Since the organic-inorganic hybrid structure of a composite membrane combines the high separation performance of inorganic materials with adsorption properties such as zeolite and the appropriate preparation

properties of organic materials, have the potential to improve the separation properties of filled membranes composed of porous particles dispersed in an organic polymeric structure.

Pervaporation process, which can be used as an environmentally friendly and energy efficient technology, contains three steps: sorption, diffusion and desorption. Therefore, it is important to determine the sorption behavior of the membranes to be used in the pervaporation tests. In this study, sodium alginate membranes filled with zeolite 5A (synthetic) and polyvinyl alcohol were prepared and the sorption and pervaporation behavior of such membranes were investigated primarily for ethanol-water mixture

Keywords: Membrane, mixed matrix membrane, sorption, pervaporation.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Membranlar 100 yılı aşkın bir süredir ayırma ajanı olarak bilinmelerine karşın geniş çaplı uygulamaları son elli yılda yaygın hale gelmiştir. 1831'de J.K. Mitchell membranlarla gaz ayırma üzerinde ilk bilimsel gözlemini doğal kauçuk balonlarından gazların farklı hızlarda geçişinden yararlanarak yapmıştır. İlk sentetik polimerik membranlar 1846'da selüloz nitrat kullanılarak Schönbein tarafından hazırlanmıştır. Günümüzde 1. Fick Yasası olarak bilinen gaz taşınım ilkesi de A. Fick'in nitroselüloz membrandan gaz geçişi çalışmalarından doğmuştur. 1866'da Sir Thomas Graham çözünme-difüzyon modelini öne sürmüş ve ilk kompozit membranı hazırlamıştır. 1900 yılların başında Bechold ilk defa üzerinde sistematik çalışmaların yürüttüğü yönteme "ultrafiltrasyon" adını vermiştir [1],[20].

Bundan sonra 1950'li yıllara kadar pek fazla bir gelişme göstermeyen membran prosesleri, o yıllarda küçük ölçekli birkaç özel ayırma uygulamasıyla sınırlı kalmış, ekonomik olmaktan uzak işlemlerdi [13],[40].

Mevcut membran uygulamalarının temeli; Loeb ve Surirajan'ın 1960'lı yılların başında yaptığı çalışmalar sonucunda yüksek geçirgenliğe sahip asimetrik ince film ters osmoz membranlarının ilk olarak üretilmesine ve bu membranın deniz suyundan içilebilir su eldesinde kullanılmasına dayanır.

Membran teknolojisi son yıllarda hızla gelişmekte olan bir teknoloji olup; kimya petrokimya eczacılık, tıp, gıda, kağıt gibi bir çok alanda kullanımı hızla artmaktadır. Membranlar enerji tüketimlerinin az olması, gaz akım hızlarının düşük olması, modüler olması ve çalışma prensiplerinin basit olması sebebiyle uygulanabildikleri durumlarda tercih edilmektedirler.

Membranlar sahip oldukları bu özellikler sayesinde geleneksel ayırma prosesleri olan destilasyon, adsorpsiyon, kristalizasyon ve diğer gaz ayırımı proseslerinin yerine ve onlarla birlikte kullanılabilmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Membranlar, ayırmanın ve taşınımın seçici bir şekilde gerçekleştiği engeller olarak tanımlanmaktadır. Membranın sahip olduğu fiziksel ve kimyasal yapı ayırma işlemini belirlemekte ve, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, basınç farkı, sıcaklık ve elektriksel potansiyel farkı farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Membrana gönderilen besleme akımı permeat ve retentant olarak adlandırılan iki akıma ayrılır. Membrandan geçen besleme akımı permeat, membrandan geçmeyen kısım retantat olarak adlandırılır. Membran kalınlıkları mikron mertebesinden milimetre mertebesine kadar değişkenlik gösterebilir.

Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon, elektrodiyaliz, pervaporasyon, buhar permeasyonu, ters osmoz ve gaz karışımlarının ayrılması gibi membran prosesleri ile de karışımlar bileşenlerine ayrılmaktadır.

Seçicilik ve geçirgenlik terimleri membran performansını belirleyen unsurlardır. Seçilen membran tipi, çalışılan parametreler ve sistem tasarımı membran performansı üzerinde etki eden ana parametrelerdir. Tüm ayırma sistemleri için membranlardan beklenen temel özelikler mevcuttur. Bunlar; seçicilik ve geçirgenliğin yüksek olması, ısıl ve kimyasal dayanımın iyi olması gibi özelliklerdir. Ayırma prosesinde kullanılacak olan membranın seçimi yapılırken dikkat edilmesi gereken özellikler;

- Sıcaklığa ve basınca dayanıklılık
- Kimyasal uygunluk
- pH’ ya dayanıklılık
- Mekanik karalılık olarak sıralanabilir.

Birçok avantaja sahip olan membran proseslerinin bazı dejavantajları da mevcuttur. Bunlar; kirlenme sebebiyle oluşan performans düşmesi ve konsantrasyon polarizasyonu sebebiyle membran yüzeyinde oluşan madde birikiminin membran ömrünü azaltması olarak sıralanabilir.

Gözenekli destek tabaka ve ayırıcı tabakanın farklı yöntemlerle farklı malzemelerden elde edildiği membranlar kompozit membranlar olarak adlandırılır. Isıl ve kimyasal dayanıklılık, seçicilik ve geçirgenlik göz önünde bulundurulduğunda en iyi membran performansı elde etmek amacıyla kompozit membranların her bir tabakası diğerinden bağımsız olarak optimize edilebilme gibi bir avantaja sahiptir. Kompozit membranlar, seçiciliği arttırırken geçirgenliği de arttırabilmek amacıyla üretilebilmektedirler.

Bu çalışmada sodyum aljinat memranlar saf NaAlg membran, zeolit 5A katkılı NaAlg membran ve zeolit 5A-PVA katkılı olmak üzere 3 farkı şekilde hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalarda; zeolit 5A ve PVA katkısının çeşitli konsantrasyonlardaki etanol ve su karşımınlarının ayrılması üzerindeki etkisi sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri ile belirlenmeye çalışılmıştır.

1.3 Bulgular

Yapılan deneyler sonucunda NaAlg'ın hidrofilik karakterine uygun olarak; su konsatrasyonu arttıkça sorpsiyon ve akı miktarının belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Zeolit ve PVA katkısının ayrı ayrı ve birlikte sorpsion ve akı değerleri üzerinde pozitif bir etki oluşturduğu belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

MEMBRAN

2.1 Membran Tanımlamaları

Membranlar sürücü kuvvet uygulanarak, akışkanlar ve sıvıları seçimli olarak ayırabilen ince bariyerlerdir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, konsantrasyon farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Membranın fonksiyonu, fiziksel anlamda bariyer gibi davranarak kütle transferini belirli seviyede tutmaktır. Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil ve yük ayrımına göre, gözeneksiz membranlar ise absorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir. Membran prosesleri distilasyon gibi geleneksel ayırma prosesleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte hibrid olarak kullanılabilen, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma prosesleridir.

Membran sistemlerinin ana bileşeni olan membranlar, yarı geçirgen bir yapıya sahiptirler. Membranın ve çalışılan çözeltinin özelliğine göre, partiküllerin bazısı membrandan geçebilmekte bazısı ise yüzeyde tutunmaktadır. Bu süreç iki model ile açıklanmaktadır; çözünme-difüzyon ve gözenek-akış modeli. Çözünme-difüzyon modeli, süzülecek olan maddelerin membran materyalinde çözünmesi ve konsantrasyon değişimiyle de membrandan geçmesi olarak açıklanır. Difüzyon hızlarının ve çözünürlüklerinin farklı olması ile maddeler birbirlerinden ayrılırlar. Gözenek-akış modelinde ise maddelerin basınç sürücülü konvektif akış ile gözeneklerden taşındığı kabul edilir. Ayırım burada süzülecek maddelerin Bir kısmının gözeneklerden geçmesi, diğer kısmının ise gözeneklerde kalması ile gerçekleşir. Günümüzde membran sistemlerinin birçoğunda gözenek-akış modeli

kullanılmaktadır. Çözünme-difüzyon modeli daha çok ters osmoz, pervaporasyon ve gazların polimerik filmlerde taşınmasının açıklanmasında tercih edilmektedir [1].

Membranın performansı iki parametre ile ifade edilir; seçicilik ve akı. Akı, birim alan ve zamanda membrandan geçen miktar olarak tanımlanır. Hacimsel olarak ifade edilen akının birimi genellikle L/m^2sa, L/m^2gün ve cm^3/cm^2sa olarak verilir. Akı genel olarak basınca, sıcaklığa, çapraz akış hızına, filtre edilecek ortamın içeriğine ve çözeltideki partikül madde miktarına bağlıdır [2]. Membran ve filtre edilecek bileşenler arasındaki fiziksel ve kimyasal ilişkilere bağlı olarak, membranlar bileşenlere göre farklı davranışlar gösterir. Membrandaki taşınma, çözeltideki bileşenlerin sürücü kuvvet ile gerçekleşir. Bundan dolayı, süzüntü akışı yani akı, sürücü kuvvete bağlı olarak Eşitlik 2.1'e göre hesaplanır [3];

$$J = -A\, dX/dx \qquad (2.1)$$

dX/dx; sürücü kuvveti ifade eder.

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

Çizelge 2.1. Akı ifadeleri ve kanunları [3].

Akı	**Eşitlik**	**Kanun**
Kütlesel Akı	J_m = -D. dC/dx	Fick
Hacimsel Akı	J_v = -Lp. dP/dx	Darcy
Isısal Akı	J_h = -ג. dT/dx	Forier
Momentum Akısı	J_n = -v. dV/dx	Newton
Elektriksel Akı	J_i = -I/R. dE/dx	Ohm

Membrandaki sürücü kuvvetler konsantrasyon, sıcaklık, basınç ve elektrik potansiyeli olabilir. Çeşitli membran sistemlerindeki sürücü kuvvetler ile çözelti ve süzüntü fazları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

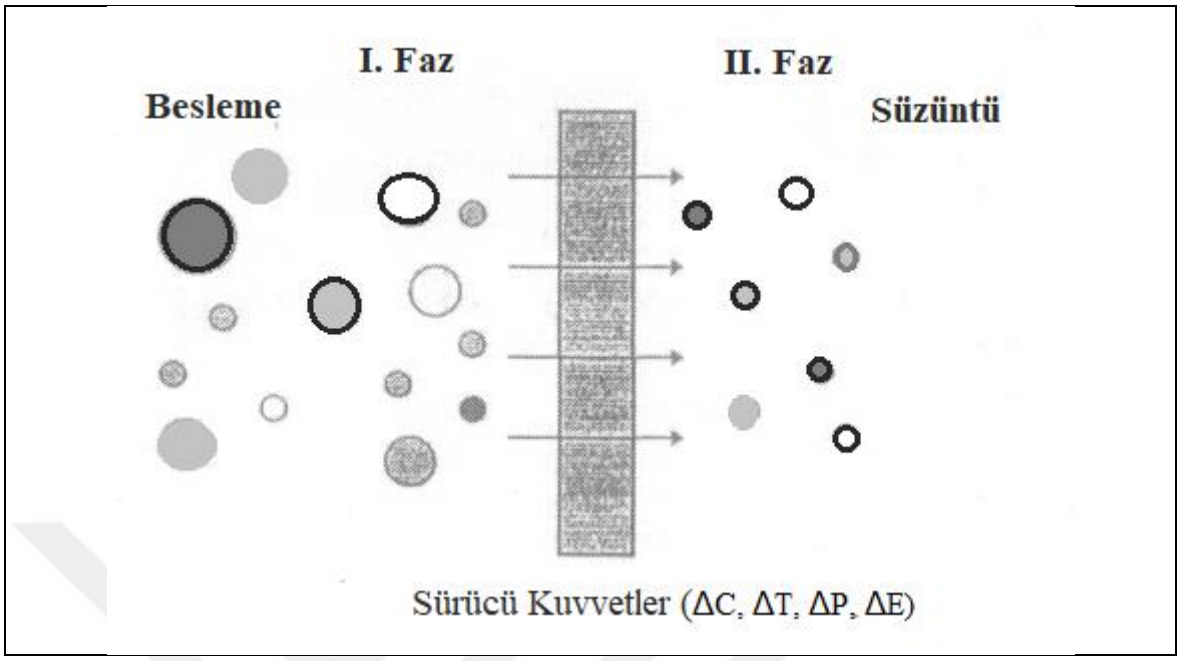
Çizelge 2.2. Bazı membran sistemlerinin sürücü kuvvetleri [3].

Membran Sistemi	Fazlar		Sürücü Kuvvet
	Çözelti	Süzüntü	
Mikrofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ultrafiltrasyon	Sıvı	Sıvı	ΔP
Nanofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ters Osmoz	Sıvı	Sıvı	ΔP
Gaz ayırımı	Gaz	Gaz	ΔP
Buhar süzme	Gaz	Gaz	ΔP
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	ΔP
Elektrodiyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔE
Membran elektroliz	Sıvı	Sıvı	ΔE
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔC
Difüzyon diyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔC
Membran kontaktörler	Sıvı Gaz Sıvı	Sıvı Sıvı Gaz	ΔC ΔC/ΔP ΔC/ΔP
Termo osmoz	Sıvı	Sıvı	ΔT/ΔP
Membran distilasyonu	Sıvı	Sıvı	ΔT/ΔP

2.2 Membranların Ayırma Mekanizması

30 yıl öncesine kadar membran prosesleri şimdiki kadar ön planda değildi. Ancak farklı ayırma prensiplerine ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesinin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar değişken çeşitli boyutlardaki maddelerin ayrılmasına çözüm getirmeleri ile birlikte, membran prosesleri birçok ayırma işleminde önemli bir konuma gelmiştir [4].

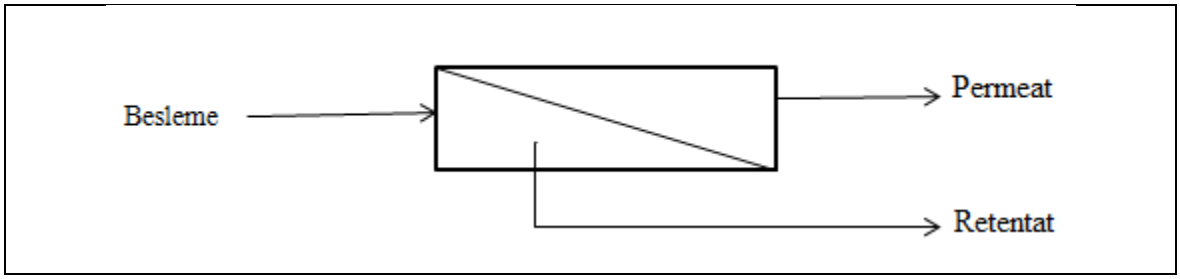
Membran, belirli türlerin hareketini kısıtlayan, metal, inorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yan geçirgen bir malzemedir. Bu membranlar, gaz ayırımı, katı/sıvı ve sıvı/sıvı ayınım gibi amaçlar için kullanılır. Şekil 2.1'de bir membran şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1 Bir membran şematik gösterimi [4].

I. faz besleme, II. faz ise süzüntü fazı olarak adlandırılmaktadır. Ayırma işlemi, membranın I. fazdaki bir bileşeni, öteki bileşen veya bileşenlerden daha kolay bir şekilde diğer tarafa geçirmesi esasına dayanır.

Membrandan geçen akım permeat (süzüntü), geçemeyen akım ise retentat (konsantrant) olarak adlandırılır. Bunların şematik gösterimi Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Membran proseslerde giriş ve çıkış akımları [4].

Membranların performansı, akı ve alıkoyma veya seçicilik olarak adlandırılan terimler ile ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda membranın birim alandan geçen akım miktarıdır. Alıkoyma, membran tarafından alıkoyulan kısmın ölçüsüdür. Seçicilik ise, membrandan geçenlerin ölçüsüdür. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik veya alıkoyma ile yüksek akı veya geçirimlilik istenir. Akı, m^3/m^2*gün veya l/m^2*saat gibi birimlerle ifade edilebilir [5].

2.3 Membran Karakteristikleri

Sentetik ve doğal polimerlerden üretilen her türlü membran prosesleri üretilirken, göz önünde bulundurulması gereken önemli membran karakteristikleri vardır. Bunlar, membran seçiciliği, membran geçirgenliği, mekanik dayanıklılık, pH'a dayanıklılık, kimyasal direnç ve sıcaklığa dayanıklılıktır [6].

Sıcaklılığa dayanıklılık: 0°C'den 82°C'ye kadar olan sıcaklıklarda membran teknolojisi kullanılabilmektedir. En çok kullanılan membran türü olan ve maliyeti diğerlerine göre daha düşük olan selüloz asetat membranlarının 40°C'ye kadar dayanıklılığı vardır. Seramik membranlara uygulanan sıcaklık ise, 800°C'ye kadar çıkabilmektedir [7].

Kimyasal uygunluk: Membran polimerleri kimyasal olarak çözeltiye uygun ve dayanıklı olmalıdır. Çözelti içindeki kimyasal maddelere göre, membranda performans düşüklüğü meydana gelebilir. Selüloz asetat membranlar, özellikle klora karşı dayanıksızdırlar [7].

Basınca dayanıklılık: Her bir membran türü için ayrı basınçlar uygulanmaktadır. En düşük basınç, mikrofiltrasyonda (<2 bar) uygulanmaktadır. Daha sonra ultrafiltrasyonda (1-8 bar), nanofiltrasyon (10-30 bar), en son olarak ters osmoz (10-100 bar) basınç uygulanmaktadır. Normalden yüksek basınç uygulamaları, membranların yapılarını bozmaktadır [5].

pH'ya dayanıklılık: pH, membran ömrü açısından önemlidir. Genelde kullanılan pH aralığı 2-8 dir. Selüloz asetat membranları pH'ya karşı çok hassastırlar [7],[8].

Mekanik kararlılık: Yüksek basınçların kullanıldığı membranların mekanik dayanıklılığının da yüksek olması gerekir.

2.4 Membranların Kullanım Amaçları ve Kullanım Alanları

Membran prosesler, filtrasyon, konsantre etme ve saflaştırma maksatları ile kullanılırlar. Teknolojinin gelişmesi ile birlikte bu sistemlerde gelişmiş ve büyük ölçekli uygulamalarda çekici hale gelmişlerdir. Bunda son zamanlarda geliştirilen membranların düşük enerjiye ve ilk yatırım maliyetine ihtiyaç göstermesi etkili olmuştur [9].

Membranların saflaştırmadaki rolünün tipik bir örneği olarak; mamüllerin, ilaç sektöründe ve yüksek kalitede ürün gereksinimi duyulan diğer kimya alanlarında, membranlar yardımıyla düşük molekül yapılı kirliliklerden arıtılması gösterilebilir. Bunun tersi bir örnek

ise gıda sektöründe membranların ağır kolloidal bileşenlerinin saklanması ve temiz süzülmüş bir ürün eldesidir. Bu sayede mamül daha uzun raf ömrüne sahip olmaktadır. Atık sıvı operasyonlarında ise membranlar konsantrasyon arttırıcı özellikleri ile kullanılırlar. Bu sayede atıklar daha kolay taşınabilir ve giderilebilir [10].

Membranlar bunların dışında;

- Kimya
- Süt ve süt ürünleri
- Elektronik
- Çevre
- Sağlık
- Kağıt
- Petrokimya
- Petrol
- Tekstil gibi bir çok farklı endüstriyel sektörde kullanılmaktadır.

2.5 Membranların Sınıflandırılması

Bir membranın öncelikli rolü seçici bir bariyer gibi davranmasıdır. Membranlar bir karışımın belirli bileşenlerinin geçişine izin verirken diğer bileşenleri alı koyar. Böylelikle ya süzüntü yada tutulan faz bir veya birkaç bileşence zenginleştirilmiş olur. En genel anlamıyla membran ‘iki faz arasındaki devamsızlık rejimi’ veya ‘yığın hareketine karşı bariyer gibi davranan fakat bir veya daha fazla türün kısıtlı ve/veya düzenli geçişine izin veren fazdır.’ Bu tanımlara göre bir membran gaz, sıvı katı veya bunların kombinasyonlarından oluşabilir. Membranlar söyle sınıflandırılabilir [11]:

a) Özelliklerine göre

- Doğal
- Sentetik

b) Uygulanmalarına göre

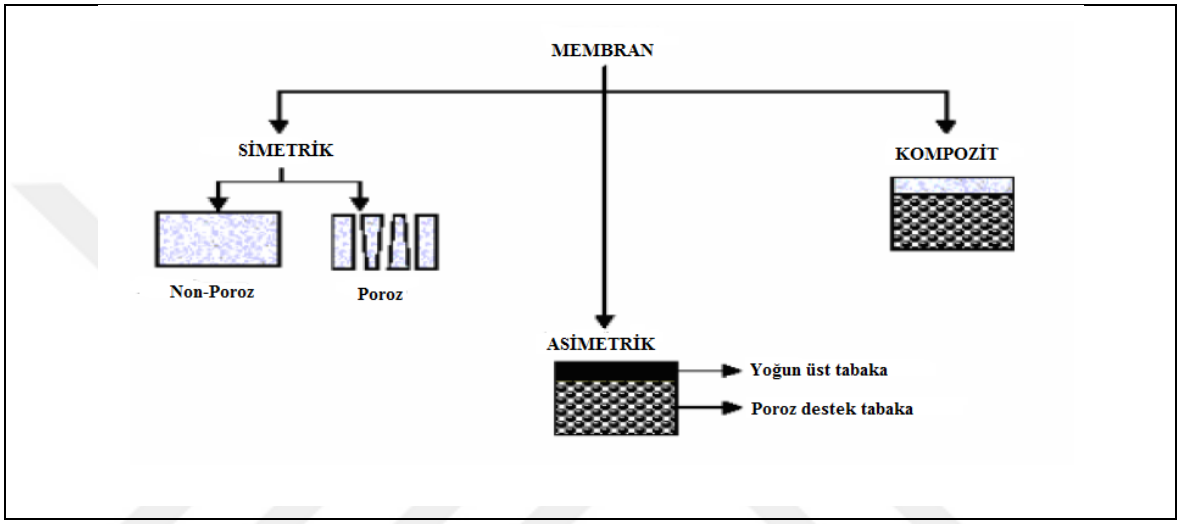
- Gaz-faz ayırma
- Gaz-sıvı ayırma

c) Membran davranış mekanizmasına göre

- Adsorpsiyon-Yayınım

- İyon değiştirici
- Osmotik
- Seçici olmayan membranlar

Membranlar genel olarak yapılarına göre simetrik, asimetrik veya kompozit membranlar olmak üzere ayrılır (Şekil 2.3). Simetrik membranlar ise gözenekli membran ve gözeneksiz membran olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.



Şekil 2.3 Yapısına göre membranların sınıflandırılması [12]

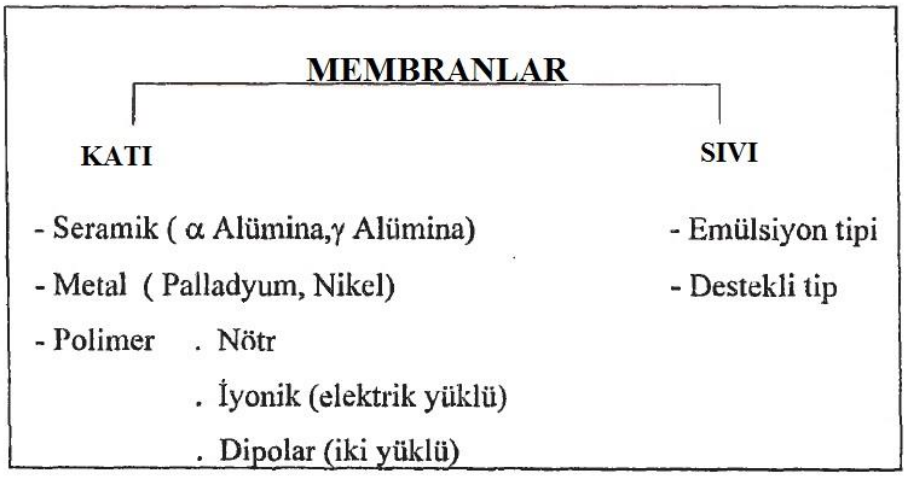
Ayrıca membranlar;

- Geçişken türlerini fiziksel veya kimyasal olarak değiştirebilirler (ör: iyon değiştiriciler, biyofonksiyonel membranlar),
- Elektrik akışını düzenlerler,
- Geçişi engellerler (ör: paketleme ve kaplamalar),
- Geçiş hızını düzenlerler (ör: kontrollü salınım teknolojisi).

Yani membranlar geçişken türlerin kimyasal özelliklerini etkilemelerine bağlı olarak pasif veya reaktif olabilirler. Membranın yapısındaki iyonik gruplar ve gözenekler membranlara seçici geçirgenlik veya yarı-geçirgenlik gibi özellikler kazandırırlar.

Membranların fiziksel özellikleri incelendiğinde membran yapılarının çeşitlilik gösterdiği anlaşılır. Operasyonun yürütülmesi sırasında dikkate alınan mekaniksel kaygılar ve imalat prosesinin gereksinimleri membran malzemesinin seçilmesindeki ayrıntıları meydana

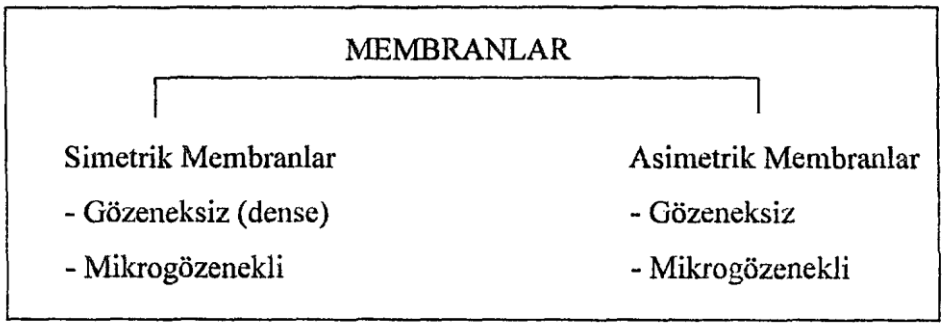
getirir. Fazlarına, gözenekliliklerine ve yapılarına göre sınıflandırılan membranlar Şekil 2.4, 2.5 ve 2.6'te gösterilmiştir [6].



Şekil 2.4 Fazlarına göre membranların sınıflandırılması [6]

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

Şekil 2.5 Gözenekliliklerine göre membranların sınıflandırılması [6]



Şekil 2.6 Yapılarına göre membranların sınıflandırılması [6]

2.6 Membran Tipleri

Membranların fiziksel yapısı ve üretim prosesleri de aşağıdaki Çizelge 2.3'te özetlenmiştir [13].

Çizelge 2.3 Membran türlerinin üretim proseslerinin özetlenmesi [13]

Fiziksel Yapı		**Membran Prosesi**	**Üretim Prosesi**
Yoğun	Homojen	ED, ES, GS	Döküm Ekstrüzyon
	Heterojen	ED,ES	Laminasyon Reaksiyon
Mikrogözenekli	Homojen	MF, UF, HD, MD	Germe Sinterleşme Yüzey Aşındırma
	Asimetrik	MF,UF, RO, GS, HD	Çözelti faz dönüşümü Isıl faz dönüşümü
	Kompozit	RO, GS, PV	Kaplama Yüzey Polimerizasyon Plazma Laminasyon

Çizelge 2.3'den de anlaşılacağı gibi membranları fiziksel yapılarına göre çeşitli sınıflara ayırabiliriz.

- Yoğun Film Membranlar
- Homojen Mikrogözenekli Membranlar
- Asimetrik Membranlar
- Kompozit Membranlar
- Sıvı Membranlar
- İyon Değiştirici Membranlar
- Seramik, Cam ve Metal Membranlar

Bu sınıflandırma kesin bir sınıflandırma değildir. Birçok membran yapısı yukarıdaki membranlardan birden fazlasına uyar [14].

2.6.1 Yoğun Film Membranlar

Bu tip membranlar delik ya da gözenek içermemektedir ve kauçuksu ve camsı membranlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Gözenekli membranlarda ayırma faktörü, gazların moleküler ağırlığına bağlı iken yoğun membranlarda, polimer membran materyali boyunca

bir karışımdaki bileşenlerin çözünürlük ve difüzlenebilmelerindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Ayrıca yoğun membranlar ile benzer molekül ağırlığı, şekil ve boyuta sahip moleküller çözünürlük ve difüzlenebilmelerindeki farklılıklarına göre ayrılabilmektedirler. Yoğun membranlar boyunca transfer için itici güç besleme ve çıkış akımı arasındaki kimyasal potansiyellerindeki farklılıktan kaynaklanır ki bu da çıkış kısmındaki basıncın besleme basıncına göre daha düşük olmasıyla başarılır. Homojen yoğun membranlarda transfer çözünme-difüzyon mekanizması ile açıklanmaktadır.

Çözünme-difüzyon mekanizması polimer zincirinde ısıl değişikliklerin sebep olduğu hareketlilikten dolayı polimer matrisinde oluşan molekül boyutundaki boşluklara dayanır. Gaz molekülleri önce polimer yüzeyinde çözünür, daha sonra bu boşluklar sayesinde membran boyunca difüze olur ve membranın alt tarafında tekrar çözünerek ürün tarafına geçişi sağlanır [15].

2.6.2 Homojen Mikrogözenekli Membranlar

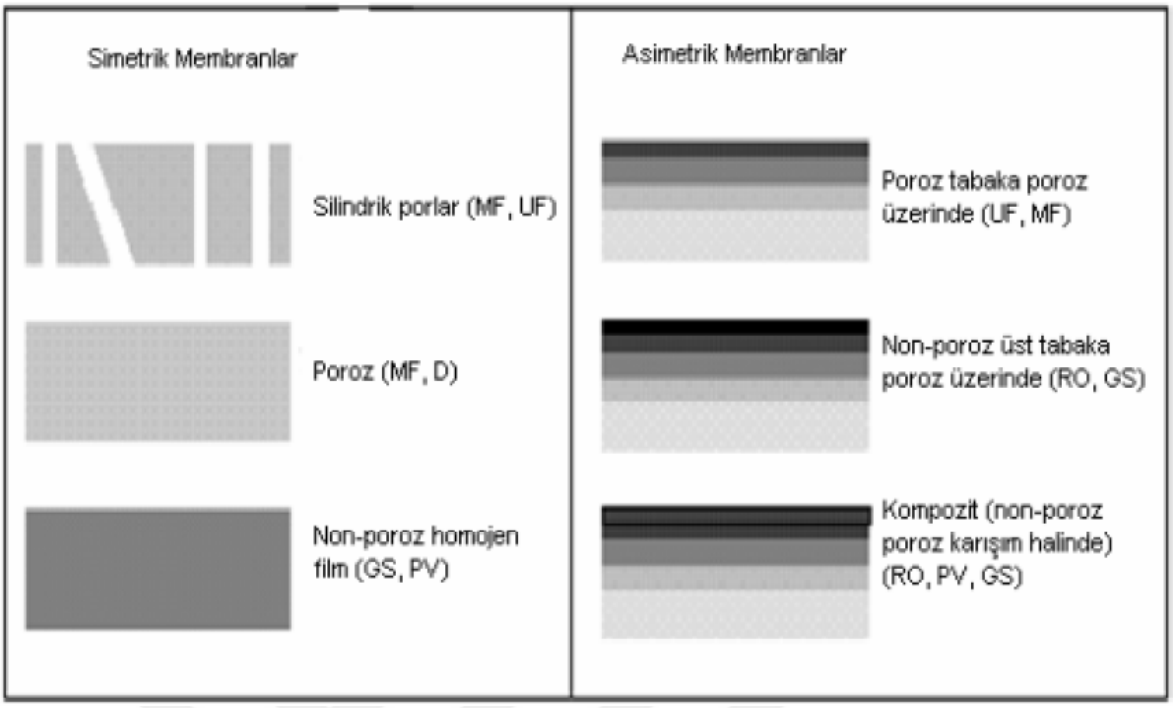
Bu tür membranlar polimer, seramik, grafit, metal, metal oksit gibi pek çok malzemeden yapılabilirler. Mikrogözenekli membranlar en çok kaba filtrasyon, MF ve UF uygulamalarında kullanılırlar. Kimyasal veya ısıya karşı dirençli ancak mikroorganizma aktivitesine karşı hassas değildirler [16].

2.6.3 Asimetrik Membranlar

Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. İntegral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir. İntegral asimetrik membran faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır [17].

Asimetrik membranlar ayırıcı aktif tabaka ve gözenekli destek tabakasından oluşur. Membranın dış kabuğundaki ince tabaka, gözenekli destek tabakası tarafından desteklenmiştir [18]. Ayırıcı tabaka taşınım özellikleriyle yakından ilgilidir [19].

Gözenek çapı membran kesiti boyunca farklı olan (uniform olmayan) membranlardır. Asimetrik membranlar 0.1 ile 0.5 μm arasında kalınlığa sahip ayırıcı tabaka ve 50 ile 150 mikrometre arasında kalınlığa sahip gözenekli destek tabakası içerirler. Kütle transferi büyük oranda ya da tamamen ince üst tabaka tarafından kontrol edilir [20]. Şekil 2.7'de simetrik ve asimetrik membranların kendi içinde sınıflandırılması gösterilmektedir.

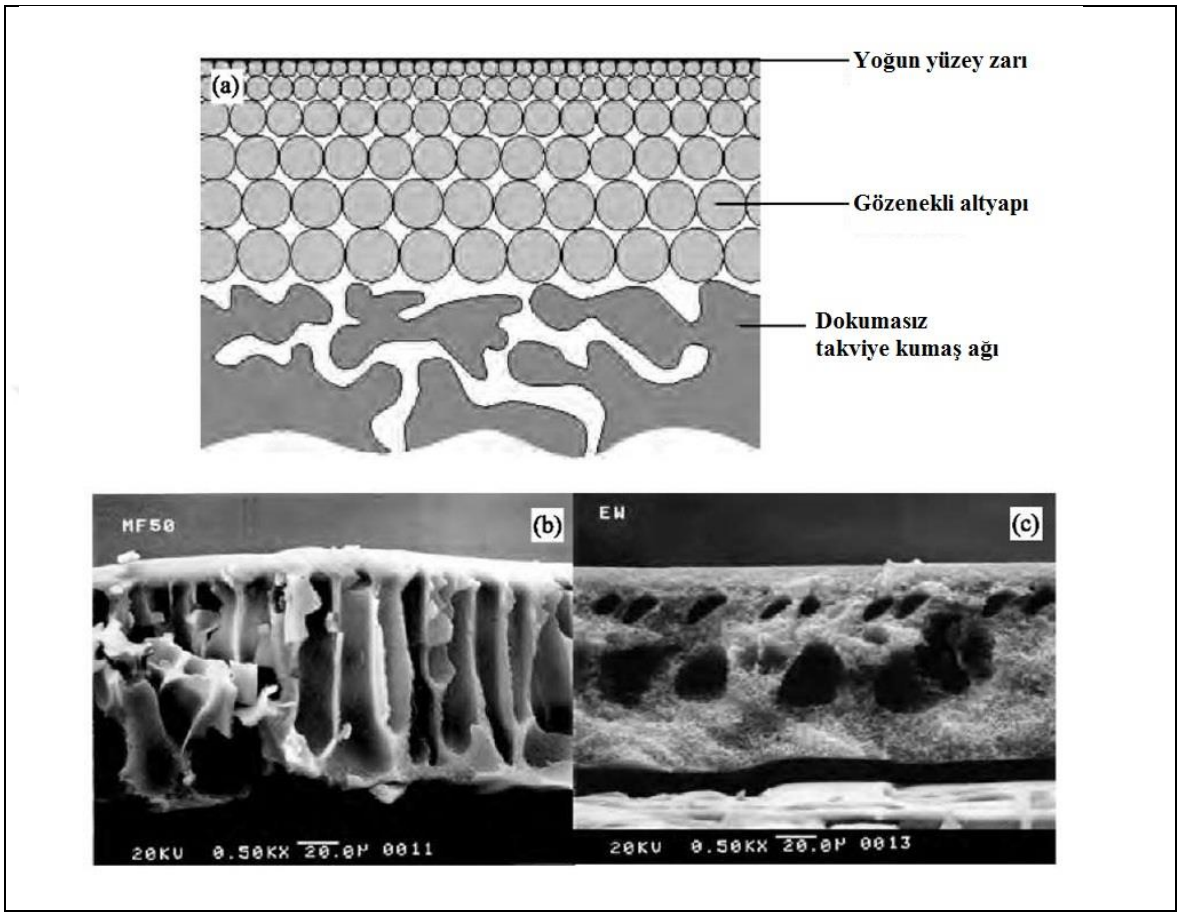


Şekil 2.7 Simetrik ve asimetrik membranlar[12]

Bir membranda taşınım hızı membran kalınlığıyla ters orantılıdır. Ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film imalat teknolojisi yaklaşık 20 μm kalınlığa kadar mekanik açıdan güçlü ve hatasız film üretimi gerçekleştirebilir. Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit asimetrik membranlar çok daha fazla kalın gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşur. Yüzey tabakası ve alt destek yapısı tek bir işlemle veya ayrı olarak gerçekleştirilebilir. Kompozit bir membranda tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Ayırma özellikleri ve permeasyon hızları yüzey tabakasında belirlenir. Alt tabaka mekanik destek işlevi görür. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır [1],[13].

Bu tip membranlar, ince yoğun bir tabaka ve kalın bir makrogözenekli substrat üreten faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanabilir. Asitmetrik membranların faz dönüşümü prensibine göre hazırlanabileceği dört yöntem vardır: kuru, yaş, ısıl ve polimer katkılı yöntemler. Bu yöntemlerin tümü ortalama derişimdeki polimer çözeltisinin faz ayrımını içerir; ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelerden çözücünün uzaklaştırılması asimetrik membranın makrogözenekli yapısını oluşturan boşluklar meydana getirir. Faz dönüşümü; membran çözeltisinin termodinamik olarak kararsız hale gelmesine ve sonuçta faz ayrımına gitmesine

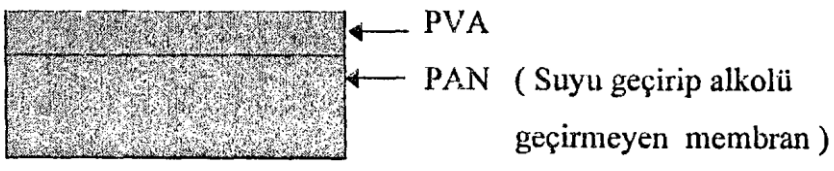
neden olan, ya su gibi çözücü olmayan bileşenin hareketi, ya da sıcaklık değişimiyle (ısıl katkı) sağlanır [21]. Şekil 2.8'de asimetrik membranın bir şematiği ve SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Asimetrik membranın kesiti ve GE-Osmonics Inc. tarafından üretilen yoğun kabuklu b) poliakrilonitril ve c) polisülfon membranlarının SEM kesitleri [22]

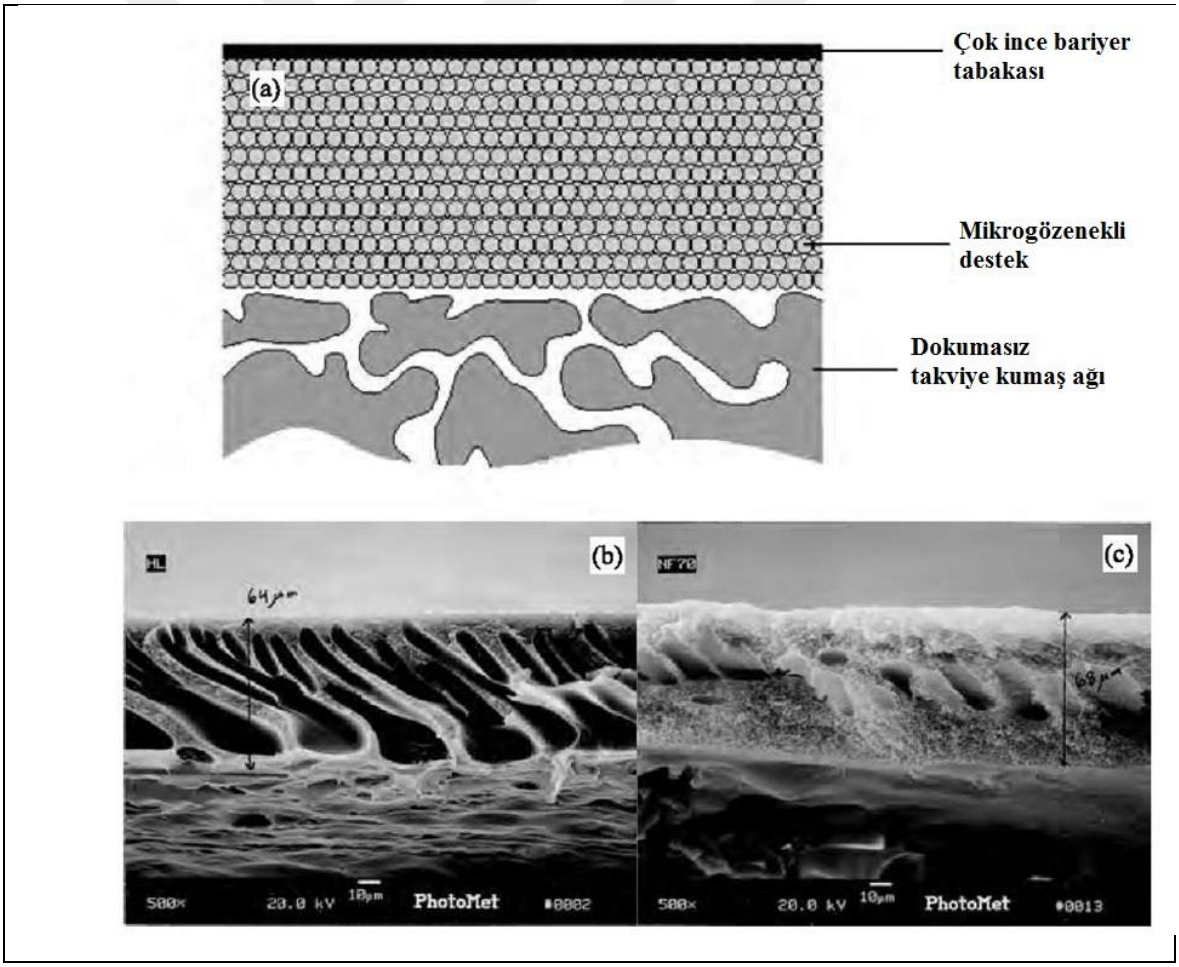
2.6.4 Kompozit Membranlar

Kompozit membran, seçici ayırıcı tabaka ile destek tabakasının iki farklı malzemeden yapıldığı membran şekli olup, tipik bir kompozit membran Şekil 2.9'da görülmektedir [6], [23].



Şekil 2.9 Şematik olarak tipik bir kompozit membranın gösterimi [23]

Asimetrik membranın genel yapısı ince bir ayırıcı tabaka ve bir gözenekli destekten oluşur. İnce tabaka ile destek tabakasının aynı polimerik malzemeden aynı hazırlama işlemi sonunda hazırlanmasında faz dönüşüm teknikleri kullanılmaktadır. Oysa ayırıcı tabaka ve gözenekli destek ayrı iki malzemeden farklı yöntemlerle ayrı ayrı hazırlanırsa elde edilen membran kompozit membran olarak adlandırılır. Seçicilik ve geçirgenlikle kimyasal ve ısıl kararlılık göz önüne alındığında, kompozit membranların avantajı optimum bir membran performansı elde etmek için her bir tabakasının diğerlerinden bağımsız olarak optimize edilebilmesidir. Destek tabakası genellikle faz dönüşüm yöntemi ile elde edilir. Günümüzde seçiciliği düşürmeden yüksek geçirgenliğe sahip (hem seçiciliği hem de geçirgenliği yükseltmek amacıyla) kompozit membranlar veya farklı polimer membranlar üretilmektedir [24]. Şekil 2.10'da ince-film kompozit membranın (TFC) bir şematiği ve iki ayrı firma tarafından üretilmiş poliamid membranın SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 2.10 a) İnce–film kompozit membranın kesiti, b) GE-Osmonics Inc. ve c) Dow-FilmTec tarafından üretilen iki ticari poliamid membranın SEM kesitleri [22]

Tipik bir kompozit membran, 50-100 μm kalınlığındaki mikrogözenekli yapı üzerinde bulunan yoğun bir polimer tabakasından oluşur. Kompozit membranların seçiciliği, üstteki aktif engel tabakasıyla, tüm performans ise ara yapıdaki gözneklerin büyüklüğüyle belirlenir [1].

2.6.5 İyon Değiştirici Membranlar

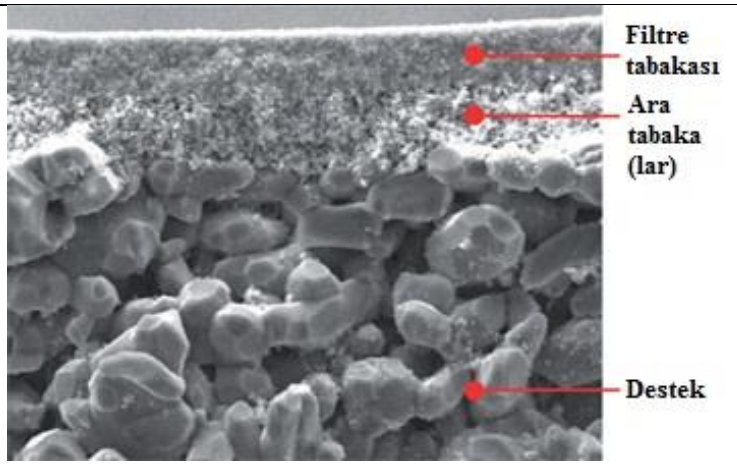
Bu tip membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik ya da katyonik olarak adlandırılırlar [13]. Katyon değiştirici membranlar, katyonların geçişine izin verip, $–SO_3^-$, $–COO^-$, $–PO_3^{2-}$, $–PO_3H^-$, $–C_6H_4O$ gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise, anyonları geçirip, $–NH^{3+}$, $–NRH^{2+}$, $–NR^{3+}$, $–PR^{3+}$, $–SR^{2+}$ gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir.

İnorganik membranlar mikrogözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikrogözenekli membranlar gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir [25].

Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır [1],[13],[17].

2.6.7 Seramik, Cam ve Metal Membranlar

Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilir. Bununla beraber son yıllarda diğer malzemelerin kullanımında artış görülmektedir [1],[13],[17]. Şekil 2.11'te seramik bir membranın SEM görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Seramik membranın bir SEM görüntüsü [26]

İnorganik membranlar mikrogözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikrogözenekli membranlar daima, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenmiş ince bir film olarak hazırlanırlar. Bazı yoğun metalik membranlar da bu şekilde hazırlanabilirler [21], [25].

Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısıl kararlılığın gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir [1], [13], [21].

2.7 Membran Performansını Etkileyen Faktörler

Bir membranın optimum performansı sağlaması, membran malzemesi seçiminin doğru olarak yapılması ile ilgilidir. Bir uygulama için doğru malzemenin kullanılması, o uygulama için başarı ve başarısızlık arasındaki farkı tanımlar. Spesifik polimerlerin tasarlanması ve üretilmesi, membran performansını, kullanım ömrünü, bakım karaktersitiklerini ve verimlerini etkiler. Çizelge 2.4'de bazı membran malzemeleri ve çalışma sıcaklıkları gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 Membran malzemeleri ve çalışma sıcaklıkları (Enviromental Dynamics Inc. Of Columbia)

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

2.7.1 Sıcaklık

Sıcaklık birçok proses için önemli parametredir. Her kimyasal prosesin belirli bir sıcaklık aralığında çalıştığı unutulmamalıdır. Sıcaklık değişimi hücreler içindeki iletkenliği etkiler. Sıcaklık artınca iletkenlik de artar, güç tüketimi ve kümelerdeki mukavemet azalır. Birçok elektrodiyaliz membranları 38 °C'ye kadar kararlıdır. Bununla birlikte, sıcaklıktaki artış ilk olarak kümeler içindeki güç tüketimini etkiler. Sıcaklığın artması yalnızca, membranın özel operasyon maksimumunun altında faydalı olur. Bunun üstüne çıkan sıcaklıklarda membran zarar görür. Bazı membran malzemeleri için çalışma sıcaklıkları Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

2.7.2 Basınç

Akı, uygulanan basınç farkı ile artar. Uygulanan basınç ne kadar fazla ise akı da o kadar fazladır. Ancak membrana uygulanabilecek basınç limitlidir. Genellikle ters osmoz uygulamalarında 27-41 bar olarak alınır.

2.7.3 İnorganik Kirlenme

En yaygın inorganik kirlenme problemleri, uygun ön arıtımın yapılması ile ortadan kaldırılabilir. Çizelge 5.2'de bazı örnekler gösterilmiştir.

2.7.4 Askıda Katı Maddeler

Tipik filtrasyon ihtiyacı, gözenekli membranda maximum 5 mikron büyüklük ve spiral sargılı membranlarda da besleme hızına bağlı olarak 25 mikron veya daha küçüktür. Bulanıklık genelde 1 NTU'dan küçük olarak düşünülür.

2.7.5 Organik Kirlenme

Membran organik maddelerden dolayı tıkanırsa, deterjanla veya kostik soda ile temizlenebilir. TFC membranlarının, selülozik membranlara göre daha geniş pH aralığı toleransına sahip olduğundan, kolay temizlenebilir oldukları düşünlür.

2.7.6 Mikrobiyolojik Kirlenme

Selüloz asetat membranları mikrobiyolojik üremeyi desteklerken, poliamid tipi membranlar desteklemez. Her ikiside mikrobiyolojik kirlenme problemi ile karşılaşabilir. Selüloz asetat membranları, besleme suyunun klorlanması ile bu kirlenmeden uzak tutulur. Poliamid membranları klorun oksidatif özelliğini tolare edemez. Klorlanmış besleme suyu, sisteme girmeden önce arıtılmalıdır.

2.7.7 Oksidasyon

Öncelikle TFC membranları ile ilgilidir ve klora karşı dayanım olduğu zaman düşünülür. Bununla birlikte her oksitleyici aynı etkiye sahip değildir. Membran aşırı okside edici kimyasala maruz bırakılırsa sistem çöker ve kabul edilemez tuz geçişleri ortaya çıkar.

2.7.8 Hidroliz

Selülozik membranları ilgilendirir ve TFC'lerin oksidasyonu ile paralellik taşır. Aynı şekilde hidroliz ile sistem zarar görebilir ve aşırı tuz geçişi ortaya çıkar. Buda oksidasyonda olduğu

gibi geri dönülemez bir zarardır. Membranın beslediği suyun pH'ı arttıkça, hidroliz daha çabuk ortaya çıkar. Genelde pH maximum 8-8.5 ile sınırlıdır.

2.7.9 Konsantrasyon Polarizasyonu (Kutuplaşma)

Membran mineral konsantrasyonu çok farklı olan durgun iki çözeltiyi yan yana bulundurur. Bu konsantrasyon polarizasyonu olarak adlandırılır ve membran tipi için yapılan maksimum süzme akışı ile membran üreticisi tarafından düzenlenir. Membran süzmesi, polarizasyon ne kadar çok sürerse o kadar çok olur. "Konsantrasyon Polarizasyonu" olarak bilinen polarize olmuş moleküllerin kısa bir zaman aralığında membran üzerinde birikerek daha fazla akışa geçiş vermesi gibi sorunların önüne geçilmesi için membranların periyodik olarak basınç altında özel kimyasal maddelerle yıkanabilecek bir düzene sahip olması gerekir [27].

BÖLÜM 3

MEMBRAN PROSESLERİ

3.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon membranlar, minimum reddetme kapasitesine sahiptirler, genellikle 0,1-1 mikron aralığındaki partikülleri ayırabilirler. Bu membranlar koloidal partiküller, bakteriler ve askıda katı maddeleri uzaklaştırabilirler [28]. Çözünmüş maddeler ve makromoleküller membrandan geçer. Uygulanan tipik işletme basıncı 0.2-3 bar arasındadır.

Mikrofiltrasyon, sürücü gücü basınç olan bir prosestir. Teorik olarak mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonun (UF) temelleri aynıdır ve bu iki uygulama arasındaki tek fark ayrıştırılan materyallerin boyut aralığıdır. MF kolloidler, yağ glonülleri, ve hücreler gibi dağılmış parçacıkları ayrıştırırken UF çözünmüş makromoleküllerin ayrıştırıldığı bir prosestir.

MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır [21], [29], [30].

Yıllarca MF oldukça küçük gözenekli simetrik membranların kullanıldığı sonlu bir derinlik filtresi tipi olmuştur. Böyle membranlar partikülleri tutar ve bir fitre keki oluşmasına neden olurlar. Bu da akış hızını düşürür ve basınç düşüşü belirli bir değere ulaştığında membranın değiştirilmesi veya rejenere edilmesi gerekir. Ayrıca filtre keki membrandan geçmesi gereken partikülleri tuttuğundan filtrasyon karakteristiklerini değiştirir. Bu nedenlerle büyük ölçekte kullanılması pratik olmamıştır. Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri Çizelge 3.1'de listelenmiştir.

Çizelge 3.1 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri [30]

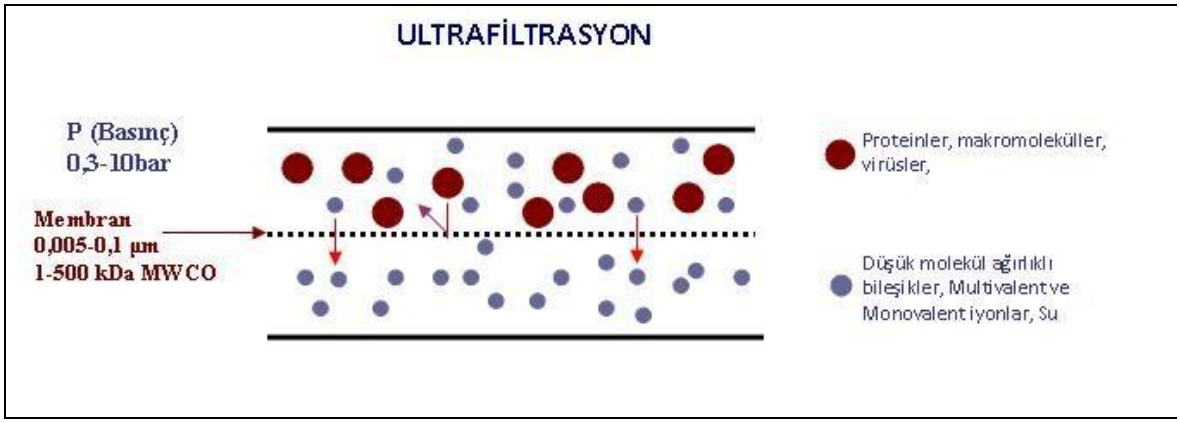
Membran Prosesi	**Ayırma Prosesi**	**İtici Kuvvet**	**Tercihen Geçen Bileşen**
Ters Osmoz	Sulu düşük M_w çözelti Sulu organik çözelti	Basınç Farkı ≤ 100 bar	Çözücü
Ultrafiltrasyon	Makromoleküler çözeltiler Emülsiyonlar	Basınç Farkı ≤ 10 bar	Çözücü
Mikrofiltrasyon	Süspansiyonlar Emülsiyonlar	Basınç Farkı ≤ 5 bar	Sürekli faz
Gaz Permeasyonu	Gaz karışımları Gaz- buhar karışımları	Basınç Farkı ≤ 80 bar	Tercihli geçen bileşen
Pervaporasyon	Organik Karışımlar Su-Organik Karışımları	Kısmi Basınç Farkı	Tercihli geçen bileşen
Sıvı Membranlar	Sulu veya sulu organik çöz. Düşük M_W sulu çöz. Sulu çözeltilerde metal iyonları	Konsantrasyon farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Osmoz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Diyaliz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen iyonlar
Elektrodiyaliz	Sulu çözeltiler	Elektrik alanı	Çözünen iyonlar

3.2 Ultrafiltrasyon (UF)

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

Ultrafiltrasyon, işletme açısından mikrofiltrasyona benzer. Ultrafiltrasyon membranları iki tabakalıdır. Üst tabakada gerçek filtrasyon olayı meydana gelir. Alt tabaka üst tabakaya destek oluşturur. Akışkandan çözünmüş molekülleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılır. Ayırmada temel etken moleküler büyüklüğü olmakla beraber, moleküler şekli ve yükü de rol oynar. İyonik olmayan materyalleri de alıkoyar [2].

Ultrafiltrasyon prosesinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Ultrafiltrasyon, ters osmoz ile aynı prensiplere dayanan bir prosestir. İkisi arasındaki temel fark, ultrafiltrasyon membranları, ters osmoz membranlarından daha büyük delik boyutuna sahiptirler. Ultrafiltrasyon membranlar, 0.001-0.1 um aralığındaki makromolekülleri ve partikülleri uzaklaştırmak için kullanılırlar. Ultrafiltrasyon membranın reddetme karakteristikleri için, gözenek büyüklüğü ile ilgili olmayan, miktar kriteri olarak MWCO (molecular weight cut-off) kullanılır. MWCO, membran tarafından çözünen maddelerin %90'ının reddedildiği moleküler ağırlık olarak tanımlanır [31]. MWCO ile maddelerin iyonize olma seviyeleri ifade edilir. Her bir membran için bu değer belirtilmiştir [2].



Şekil 3.1 Ultrafiltrasyon prosesinin şematik gösterimi [32]

Ultrafiltrasyon prosesi, genellikle borusal, kapiler ve spiral-sargı modüller kullanılır. UF membranlar, makromoleküller, kolloidal parçacıklar ve dispersiyonların ayrılarak saf ürün eldesinde veya ürünün derişiklendirilmesinde kullanılırlar. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyve suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur [29], [30].

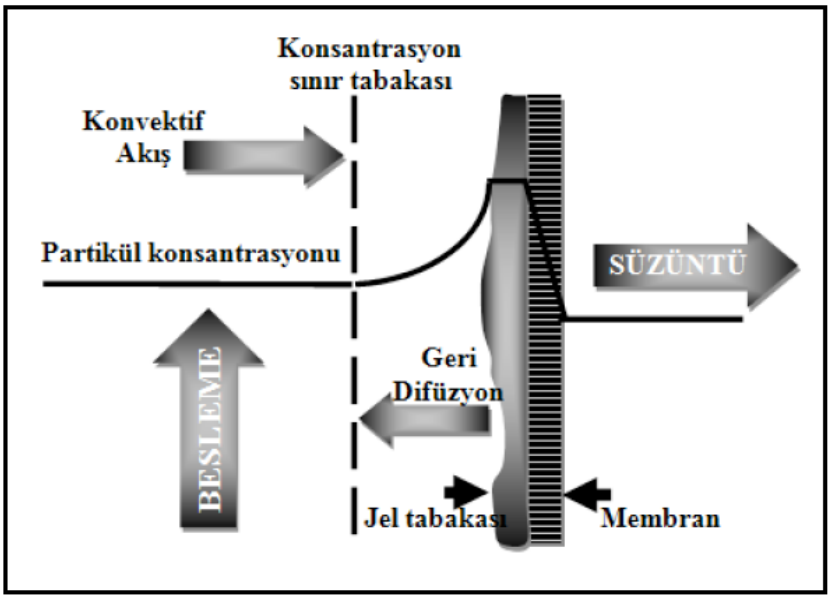
Bütün çözünmüş tuzlar ve küçük moleküller membrandan geçer. Uzaklaştırılan maddeler arasında kolloidler, proteinler, virüsler sayılabilir. Uygulanan tipik işletme basıncı l-7 bardır.

UF membranlar, polisülfon, poliakrilonitril, polivinilflorid ve selülozik polimer gibi polimerik materyallerden hazırlanır [31].

UF uygulamalarında karşılaşılan en önemli iki sorun kirlenme ve konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan basınç düşmesidir.

3.2.1 Konsantrasyon Polarizasyonu

İtici gücün basınç olduğu membran proseslerinde ayırma çözeltinin tamamında değil sadece membrana yakın olan ve sınır tabakası olarak bilinen, membranın küçük bir bölgesinde gerçekleşir. Bu da sınır tabaka üzerinde konsantrasyon polarizasyonunu arttırır. Konsantrasyon polarizasyonu bir bileşenin membran tarafından geçişine izin verilmediğinde meydana gelir. Sonuç olarak membran yüzeyinde o bileşenin konsantrasyonu artar ve sınır tabaka üzerinde bir konsantrasyon gradienti oluşur. Bu konsantrasyon artışı membran yüzeyinde önemli bir ek direnç oluşmasını destekler ve makromoleküllerin membran üzerinde jel veya kirli tabaka oluşturmasına neden olur. Konsantrasyon polarizasyonunun mekanizması Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Konsantrasyon polarizasyonunun etkileri UF'den geçirilecek solüsyon yerine su kullanıldığında akıştaki önemli düşüşten anlaşılır. Su solüsyonla yer değiştirdiğinde genellikle bir dakikadan az bir sürede akış hızı 2-20 kat azalır [12].



Şekil 3.2 Konsantrasyon polarizasyon mekanizması [33]

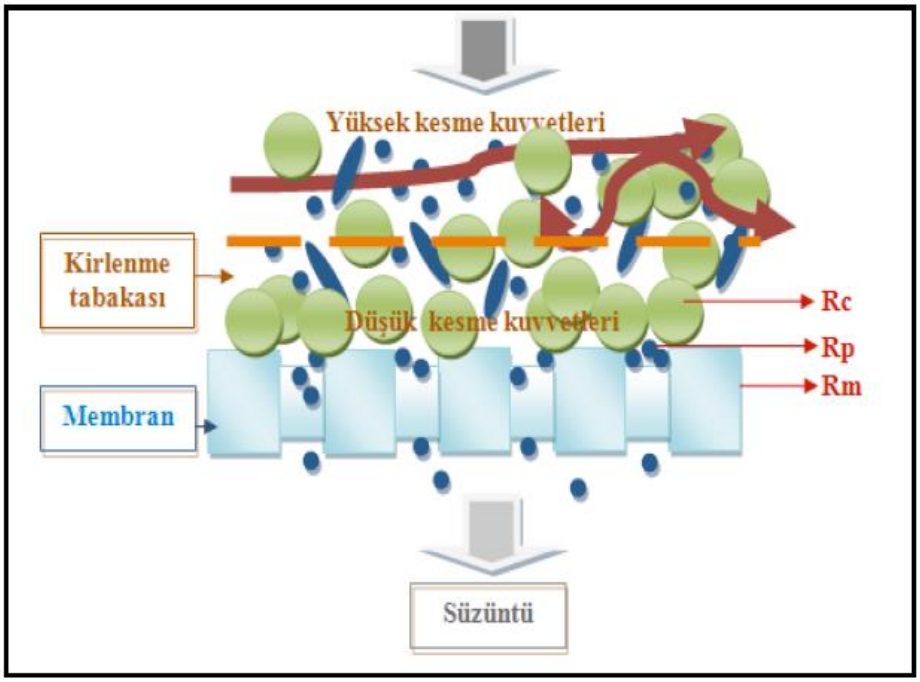
3.2.2 Kirlenme

Kirlenme, kullanılan materyalin kontrolsüz bir şekilde membran yüzeyinde birikmesi ve sistem performansını düşürmesidir. Birçok uygulamada kirlenme gerçekleşir ve bu UF' de karşılaşılan en önemli problemdir.

Kirlenmeyi oluşturan materyal membran yüzeyinde ve bazen içerisinde birikir ve ürün akışında düzenli bir azalmaya neden olur. Akış hızındaki uzun süreli düşüş yatışkın koşullardaki sürekli bir prosese büyük ölçüde zarar verir. Ayrıca daha sert bir temizleme işlemi gerektireceğinden membranın ömrünü azaltır. Kirlenme kaçınılmazdır. Proses öncesinde kolloidlerin ve partiküllerin çözeltiden uzaklaştırılması çok önemli bir önlemdir ve her zaman yapılmalıdır. Kirlenme saf su kullanıldığı durumlarda bile gözlenmiştir. Proteinler gibi daha kompleks materyaller söz konusu olduğunda membran materyaliyle protein arasında etkileşimler meydana gelebilir. Örneğin proteinler hidrofobik etkiler, hidrojen bağlanması ve elektrostatik etkilerle yük transferi veya bunların kombinasyonundan doğan etkilerle membrana bağlanabilirler. Bağlanma miktarını en aza indirgeyen koşullar kirlenmeyi de azaltmalıdır. Kirlenmeyi en çok etkilediği görülen iki önemli özellik membranın fizikokimyasal yapısıyla yüzeyin gözenekliliği ve morfolojisidir [12].

Üç çeşit kirlenme vardır. Bunlar; kek tabakası oluşumu, gözenek blokajı ve gözenek içi kirlenmedir. Kek tabakası oluşumu ve gözenek blokajı membran yüzeyindeki kirlenmeyi

ifade eder. Kek tabakası oluşumunda biriken moleküller membran yüzeyine yığılırken, gözenek blokajında geri çevrilen moleküller gözenek açıklıklarını tıkar. Gözenek içi kirlenme moleküllerin gözeneklerin içerisinde birikmesiyle oluşur ve bu membranın ortalama gözenek boyutunu azaltır. Kirlenmenin şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3 Membran kirlenmesinin şematik gösterimi [34]

Kirlenmenin adımları şu şekilde belirtilmiştir;

- ***Adsorbsiyon;*** Membran ile çözünen yada partiküler madde arasındaki spesifik etkileşimler nedeniyle gerçekleşir. Partiküller, membran yüzeyinde tabaka oluştururlar ve hidrolik direnci artırırlar. Eğer adsorbsiyon konsantrasyona bağlı gerçekleşiyorsa konsantrasyon polarizasyonu, adsorbsiyonun miktarını artırır.
- ***Gözenek tıkanması;*** Filtrasyonun başında, partiküller uygulanan sürücü kuvvet ile temiz membranın gözeneklerine doğru hızlı bir şekilde hareket ederler. Membran gözeneklerinin tamamen ya da kısmen kapanması nedeniyle akı azalır.
- ***Birikme;*** Filtrasyon ilerledikçe, partiküllerin birikmesi membran yüzeyinde devamlı gelişen bir tabaka yaratır. Bu mekanizma genellikle kek direnci olarak ifade edilir.
- ***Jel oluşumu;*** Membran yüzeyindeki birikim devam ettikçe, konsantrasyon polarizasyonu, membran yüzeyinde jel oluşumuna sebep olur [34].

3.3 Nanofiltrasyon (NF)

Yaklaşık 1 nm (10 Å) büyüklüğündeki partikülleri uzaklaştırır. Bu yüzden nanofiltrasyon olarak adlandırılır. Nanofiltrasyon, ters osmozun benzeri olarak, yüksek sodyum geri kazanımının gerekmediği, fakat Mg^{2+} ve Ca^{2+} gibi iki değerlikli tuzların tutulması gerektiği durumlarda kullanılır [2], [7]. Tipik işletme basıncı 3.5-15 bar arasındadır.

Nanofiltrasyonun en büyük uygulaması, su yumuşatma alanındadır. Ayrıca NF, renk bileşikleri ve THM (Tri Halo Metanlar) formasyonu bileşenleri uzaklaştırmak için de kullanılmaktadır. Bu alandaki diğer yeni uygulamalar, kirlenmiş yeraltı sularını temizleme, kıyıdan uzak yağ platformlarında seçici tuz uzaklaştırılması, yiyecek ve içecek prosesleri ve biyoteknoloji alanlarındadır [31].

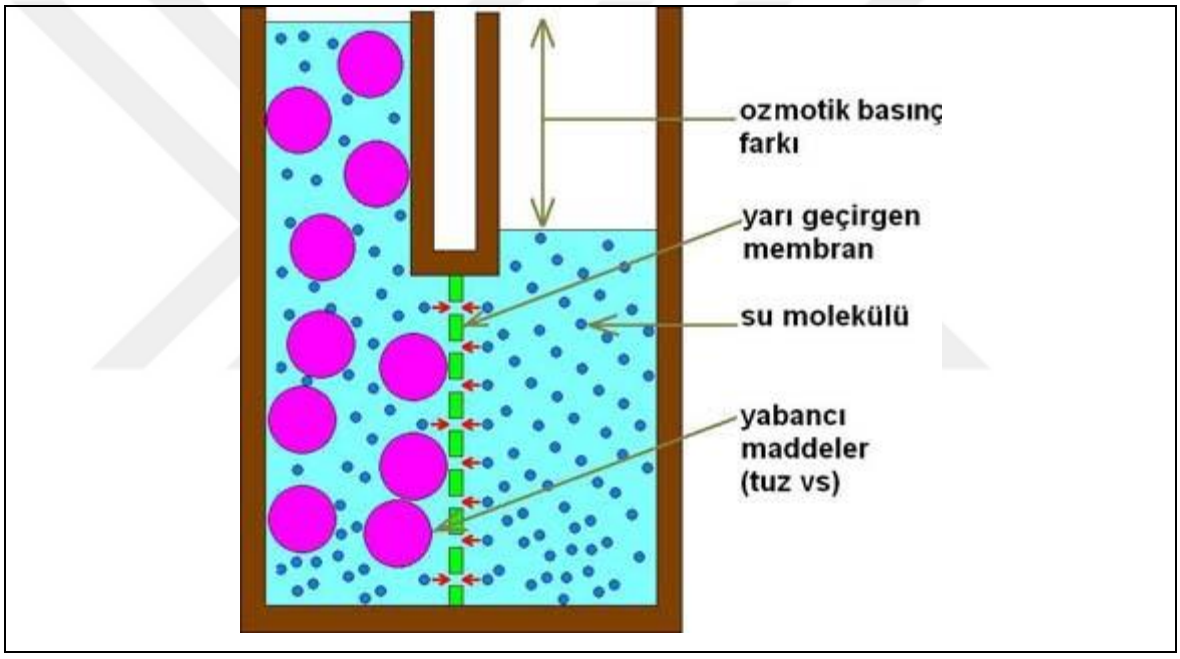
3.4 Ters Osmoz (RO)

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

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

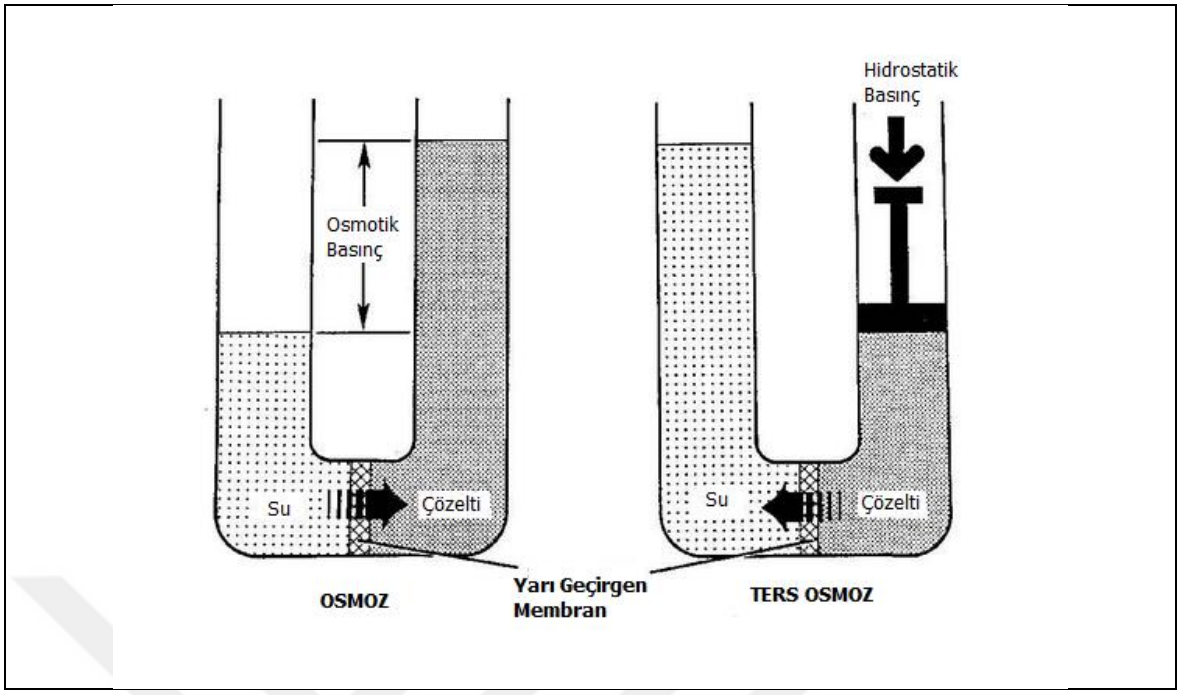
Özellikle içme suyunda koku, tat, renk, çözünmüş maddeleri ve sertliği gidermek amacı ile RO işlemi son yıllarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. RO sistemleri, laboratuarlar, kozmetik ve ilaç sanayi, akü üretimi, diyaliz merkezleri, fotoğrafçılık endüstrisi, batarya

sanayi, buz yapımı, metal kaplama sanayi, hemodiyaliz, biomedikal uygulamalar, alkolsüz ve alkollü içecek sanayi, cam sanayi, elektronik sanayi, tekstil sanayi, hastanelerde işletme suyu ve son yıllarda ise daha kaliteli içme suyu üretiminde uygulanmaktadır. Son zamanlarda atık su arıtımında (bitkisel yağ sanayi ve tekstil atık suları gibi) ve metal sanayinde bazı metallerin geri kazanılmasında ve konsantre meyve suyu, asetik asit, fosforik asit, salça gibi maddelerin konsantre olarak elde edilmesinde kullanılmaktadır. RO sistemleri kurulmadan önce su içersinde çözünmüş istenmeyen maddelerin ne kadar miktarda olduğu önceden tespit edilmelidir. RO işleminden önce ve sonra sular sürekli olarak izlenmeli, ölçülmeli ve istenen kaliteye uygun üretilip üretilmediği karşılaştırılmalıdır. Şekil 3.4'de RO işleminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.4 Ters Osmoz prosesinin şematik gösterimi [35]

RO tekniğinde su RO membranı yüzeyine paralel olarak hareket eder, membranın iki tarafındaki basınç farkı ile mineralli suyun bir kısmı mineralleri terk ederek ve saf olarak membranın diğer tarafına geçer. Mineralli sular RO membranı boyunca hareket ederken su miktarı gittikçe azalır, ancak kalan suyun mineral miktarı gittikçe artar, bu kalan su, sudan ayrılması istenen mineraller ile beraber RO cihazını terk eder. Şekil 3.5'de ters osmoz ve normal osmoz arasındaki fark gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Ters osmoz ve normal osmoz arasındaki fark [36]

Ters osmoz prosesinin en belirgin özelliği hiçbir faz değişiminin olmamasıdır. Basınç sürücülü (300-1500 psig) bir prosestir ve içi boş lif ve spiral sargı modüller tercih edilir [29], [30].

3.5 Gaz Karışımlarının Ayrılması (GS)

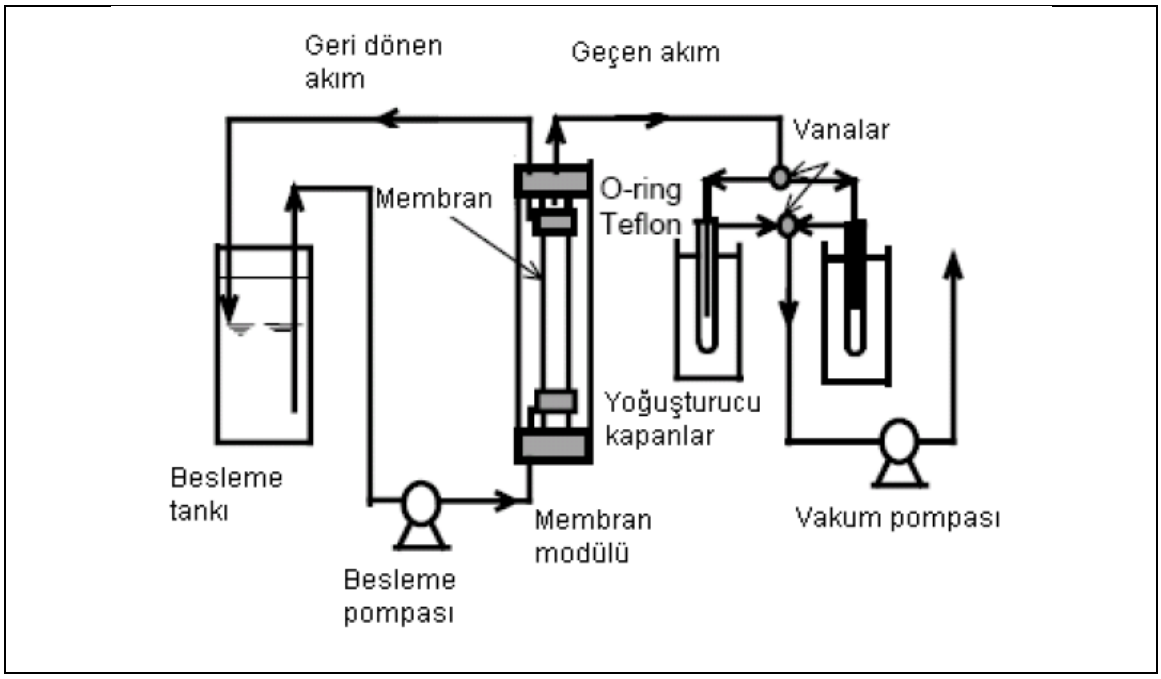
Bir gazın polimerdeki geçirgenliği, genelde gazın boyutunun küçülmesi ve gazın çözünürlüğünün yükselmesi ile artar. Akı ve seçicilik temelinde membranlar gözenekli, gözeneksiz ve asimetrik olarak sınıflandırılabilir. Gözenekli membranlarla gaz ayırımı yüksek akı ve düşük seçicilik verirken, gözeneksiz membranlar düşük akı ve yüksek seçicilik verir. Gözeneksiz membranların en büyük avantajı, permeatların boyutları aynı olsa bile membrandaki çözünürlükleri farklıysa ayrılabilmeleridir. Asimetrik membranlar ise ince bir ayırıcı üst tabaka ve çok daha kalın bir fiziksel destek tabakasından oluşur. Genellikle ince film kompozit polimerik membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etilselüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan CO_2 ve H_2S ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar) veya CH_4 veya NH_3'den H_2 ayrılması (polisülfon membranlar) gibi uygulamalar mevcuttur [15].

3.6 Pervaporasyon (PV)

Membranlar; destilasyon, adsorpsiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve fraksiyonel kristalizasyon gibi geleneksel kimyasal proseslerle yarışacak şekilde sıvı karışımlarını etkin bir biçimde ayırmak için kullanılabilir. Önemli bir membran operasyonu olan pervaporasyonda, gaz separasyonuna benzer bir şekilde; seçimli çözünürlük ve difüzivite temelinde, sıvı karışımından bileşenlerin ayrılmasında basınç düşüşünden yararlanılır [10].

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

Şekil 3.6'da gösterildiği gibi standart vakumlu bir PV sisteminde besleme tankından membran hücresine gelen çözelti, membran ile temas eder ve membranın seçiciliğine göre maddelerden birinin sorpsiyonu gerçekleşir. Konsantrasyon farkına bağlı olarak membran içinde difüze olan madde, vakum basıncı etkisi ile diğer tarafa buhar olarak geçer ve buhar kapanlarda yoğuşturularak sıvı olarak elde edilir. Dolayısı ile işlemin performansı membranın fiziksel ve kimyasal kararlılığına bağlıdır.



Şekil 3.6 Pervaporasyon Ünitesi [37]

Pervaporasyonda; inorganik, polimerik ve kompozit membranlar kullanılmaktadır. İlk ticarileşen; kimyasal, mekanik ve ısıl kararlılıklarından dolayı inorganik membranlardır ancak hazırlaması zor ve maliyetlidir. Polimerik membranlar; kolay süreçlendirilebilen, ucuz membranlardır ancak ısıl ve mekanik kararlılıkları düşüktür. Kompozit membranlar; her iki membranın avantajlarını kapsayan kararlı ve uzun ömürlü membranlardır. Uygulanan her farklı ayırma işlemi için uygun membranların kullanılması pervaporasyonun etkinliğini arttıran en önemli faktördür. Ayırma esnasında herhangi bir ısıl işlem uygulanmaz, ek kimyasallar kullanılmaz, Sonuç olarak yüksek seçicilik değerinde verimli ve ekonomik bir ayırma işlemi gerçekleştirilir.

3.7 Buhar Permeasyonu (VP)

VP, sıvı karışımların ayrılması için kullanılan başka bir membran prosesidir. Ayırma verimi, karışımı oluşturan bileşenlerin gözenekli olmayan membran içindeki çözünürlükleri ve membran boyunca taşınım hızlarındaki farklılıklarla belirlenir. Besleme akımı membrana doygun buhar olarak beslenir. Permeat membrandan buhar olarak alınır ve düşük sıcaklıklarda yoğuşturulur [38].

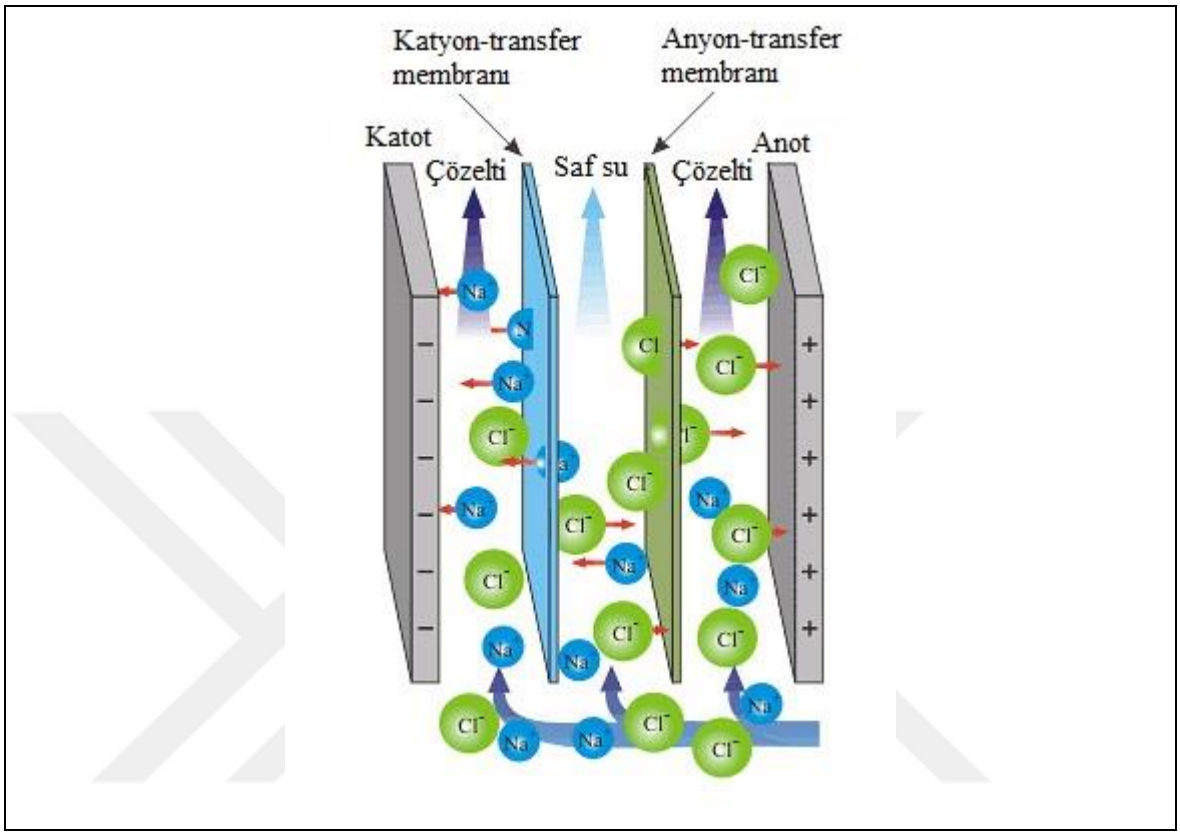
Metanol ve trimetilborat karışımlarının ayrılmasına yönelik olarak Sulzer Chemtech tarafından geliştirilen ve destilasyon ve buhar permeasyonunu içeren hibrid bir buhar permeasyon prosesinin ticari uygulaması mevcuttur [39].

Buhar permeasyonunda besleme karışımı membranla temas etmeden önce buharlaştırılır ve membran içinde faz değişimi yoktur. Membran boyunca bir sıcaklık düşüşü meydana gelmez. İtici kuvvet besleme ve permeat tarafları arasındaki kısmi buhar basıncı farkıdır. Alkol, ester, eter ve keton gibi çözücülerden suyun ayrılmasında uygulanabilmektedir [38].

3.8 Elektrodiyaliz (ED)

Elektrik potansiyelinin etkisiyle sudan inorganik iyonları gideren prosestir. Elektrodiyaliz prosesinde iyonları seçici olarak geçiren bir seri membran kullanılmaktadır. Bir membran katyonları geçirip anyonları tutarken,diğer membran anyonları geçirip katyonları tutar. İçersinden elektrik akımının geçtiği birbiri ardına sıralanan membranlarla paralel bölmeler oluşturularak elektrodiyaliz hücreleri oluşturulur. Katyonlar katyon seçici membrandan geçerek katoda yönelirken anyon seçici membranlar katyonların geçişini engeller. Karşıt etki

anyonlar içinde gözlenir. İyonlar bir hücrede giderilirken diğer hücrede konsantre olurlar. Şekil 3.7'de elektrodiyaliz prosesinin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.7 Elektrodiyaliz prosesinin şematik gösterimi [9]

Elektrodiyaliz, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, pH kontrolü ve ağır metal geri kazanımı, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır [1], [40].

3.9 Diyaliz (D)

Dializ iki sıvı faz arasında derişim farkı sonucu; membran yardımı ile çözünen maddelerin seçici olarak ayrılmasıdır. İki sıvı arasında basınç farkının çok az olduğu diyalizde amaç çözeltiyi saflaştırmaktır. Çözünen moleküller arasında ayırma, moleküler boyut farkından dolayı farklı difüzyon hızları sonucunda elde edilir. İnsan kanının metabolik atıklardan temizlendiği hemodiyaliz, diyalizin en önemli uygulamasıdır [41].

3.10 Membran reaktörler (MR)

MR; ürünlerin ayrılması, derişiklendirilmesi ve saflaştırılması, reaksiyonu katalizlemek veya engellemek, ya da dengeyi istenen yöne çevirmek için bünyesinde membran bulunduran sistemlerdir. Kullanılan membranlar katalitik/katalitik olmayan, polimer/inorganik, iyonik/iyonik olmayan olabilir ve farklı fiziksel/kimyasal özelliklere sahiptir. Membran reaktörlerin; biyokimya, kimya, çevre ve petrokimya alanlarını kapsayan geniş bir uygulama alanı mevcuttur [20]. Çizelge 3.2'de membran prosesleri ve bu proseste uygulanan itici güç,ayırma mekanizması ve geçen-kalan fazlar özetlenmiştir.

Çizelge 3.2 Bazı membran ayırma prosesleri [20]

Membran Prosesi	**İtici Güç**	**Retentat**	**Permeat**	**Ayırma Mekanizması**
Mikrofiltrasyon (MF)	ΔP	sıvı	sıvı	boyut
Ultrafiltrasyon (UF)	ΔP	sıvı	sıvı	boyut
Nanofiltrasyon (NF)	ΔP	sıvı	sıvı	boyut/afinite
Ters osmoz (RO)	ΔP	sıvı	sıvı	boyut/afinite
Gaz ayırma (GS)	ΔP	gaz	gaz	afinite/boyut
Pervaporasyon (PV)	ΔP	sıvı	buhar	afinite
Sıvı Membranlar (LM)	ΔC	sıvı	sıvı	kimyasal özellik
Dializ (D)	ΔC	sıvı	sıvı	boyut
Elektrodializ (ED)	ΔE	sıvı	sıvı	yük

BÖLÜM 4

MEMBRAN MODÜL TİPLERİ VE SEÇİMİ

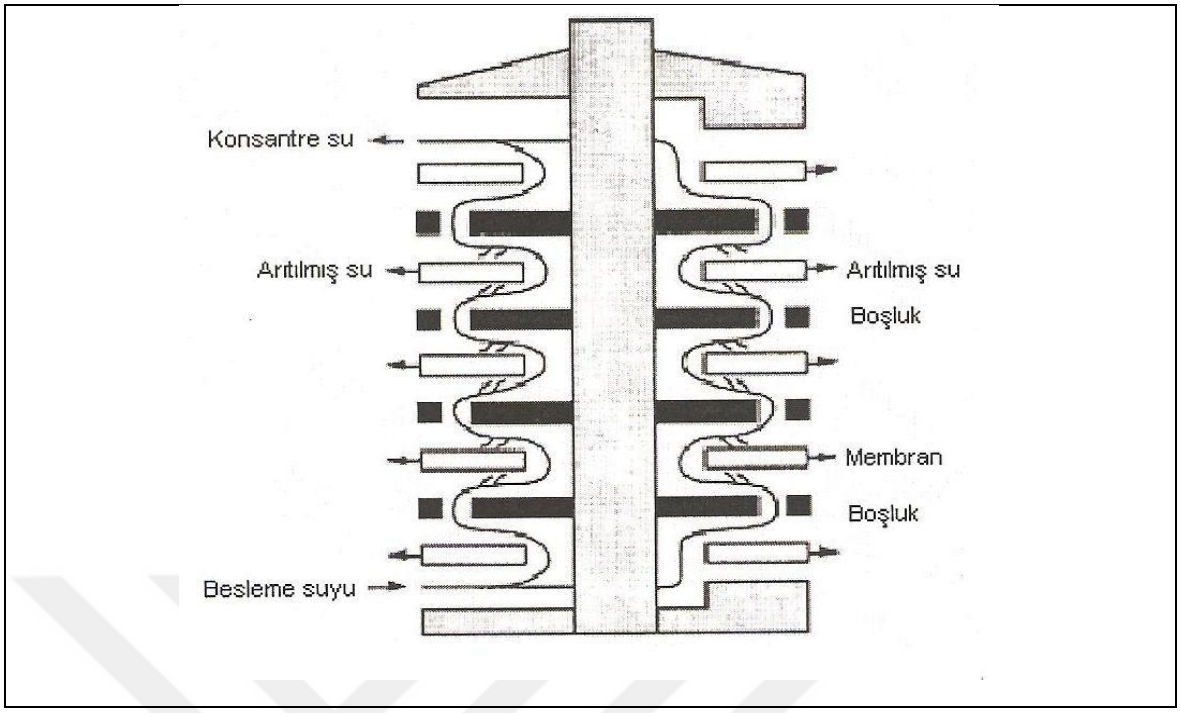
4.1 Membran Modül Tipleri

Endüstriyel gereksinimleri karşılayacak yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip 5 tip membran modülü geliştirilmiştir [13], [21]:

- Plaka(levha)-Çerçeve [Plate and Frame]
- Spiral Sargı [Spiral Wound]
- İçi Boş Lif [Hollow Fiber]
- Borusal [Tubular]
- Kapiler (kılcal) [Capillary]

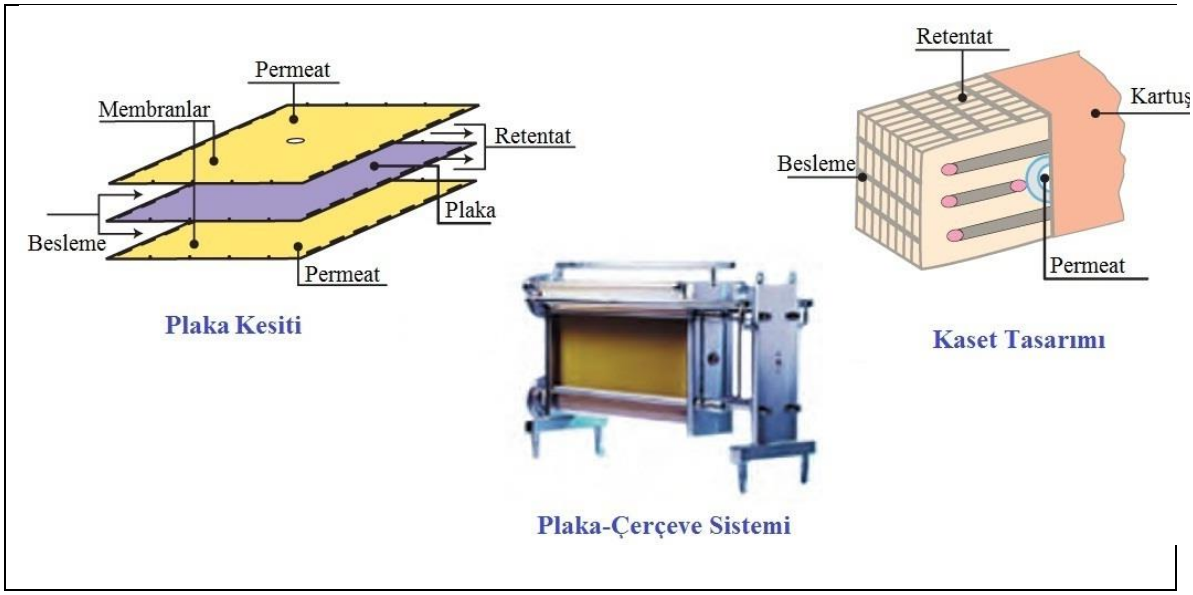
4.1.1 Plaka – Çerçeve Modülü

Bu modülde bir dizi membran, plakalar arasına besleme yüzeyleri birbirine bakacak ve plakalar arasında akış kanalı bırakacak (sandviç tasarım) biçimde yerleştirilmiştir (Şekil 4.1). Levha-Çerçeve modülü ultrafiltrasyon, ters osmoz ve gaz ayırma gibi çeşitli membran ayırma işlemleri için endüstriyel ölçekte kullanılan bir modüldür. Membranlar gözenekli membran destek plakaları ve besleme akış kanalını oluşturan ara parçalar iki uç plakalar arasında yer almaktadır [41].



Şekil 4.1 Plaka-Çerçeve Modülü [42]

Bu modül tipi, gaz ayırma dışındaki tüm membran proseslerinde uygulama alanı bulmaktadır; ancak en yaygın uygulaması elektrodiyaliz hücresi kullanılan proseslerdir (süt endüstrisinde olduğu gibi). Elektrik etkisi ile yürüyen prosesler için plaka-çerçeve geometrisi elektrik alanı gereksinimini en ideal biçimde karşılamaktadır. Plaka-çerçeve modülleri pervaporasyon uygulamalarında kullanılan tek modül tipidir [14]. Plaka-Çerçeve modülünün çeşitli kesitlerdeki şematik gösterimleri Şekil 4.2'de verilmiştir.

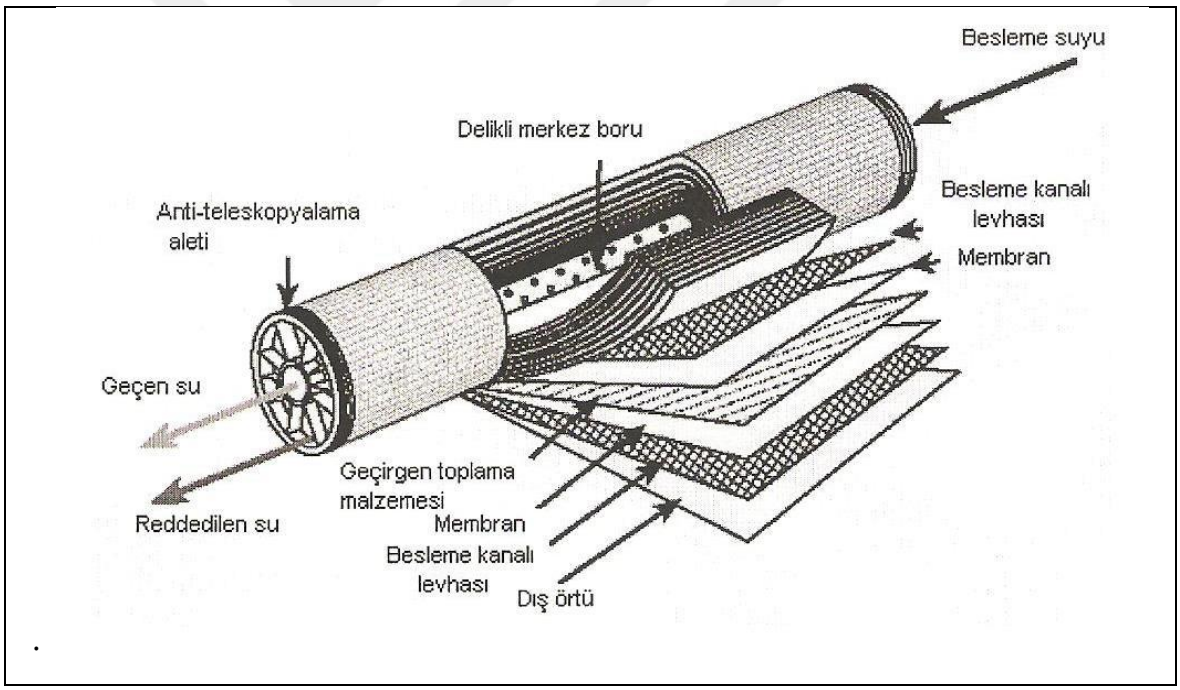


Şekil 4.2 Plaka-Çerçeve modülünün çeşitli kesitlerdeki şematik gösterimleri [43]

Plaka-çerçeve modüllerinde membran maliyeti tüm modülün maliyetine oranla minimum seviyededir (<%5). Bu da modülün ekonomik açıdan çok da cazip olmadığının göstergesidir. Bu modülün en özgül yönü, yapısı gereği hasar gören ve/veya kirlenen membranı bulmanın, sökmenin ve tekrar yerleştirmenin kolay ancak biraz zaman alıcı olmasıdır. Özellikle küçük ölçekli ancak yüksek besleme kapasiteli uygulamalarda (örneğin ilaç sanayinde) oldukça kullanışlıdır. Plaka-çerçeve modüllerinden Ar-Ge çalışmalarında ve gıda endüstrisinde faydalanılmaktadır [13].

4.1.2 Spiral Sargı Modülü

Bu modül tabaka içerisine monte edilmiş ve merkezi bir permeat tüpü çevresine sarılmış malzeme tabakalarından oluşur. Gövde başına bir veya birden fazla membran kullanılabilir. Süt uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Şekil 4.3 ve 4.4'te spiral sargı modülü kesitleriyle birlikte bileşenleri gösterilmektedir [21].

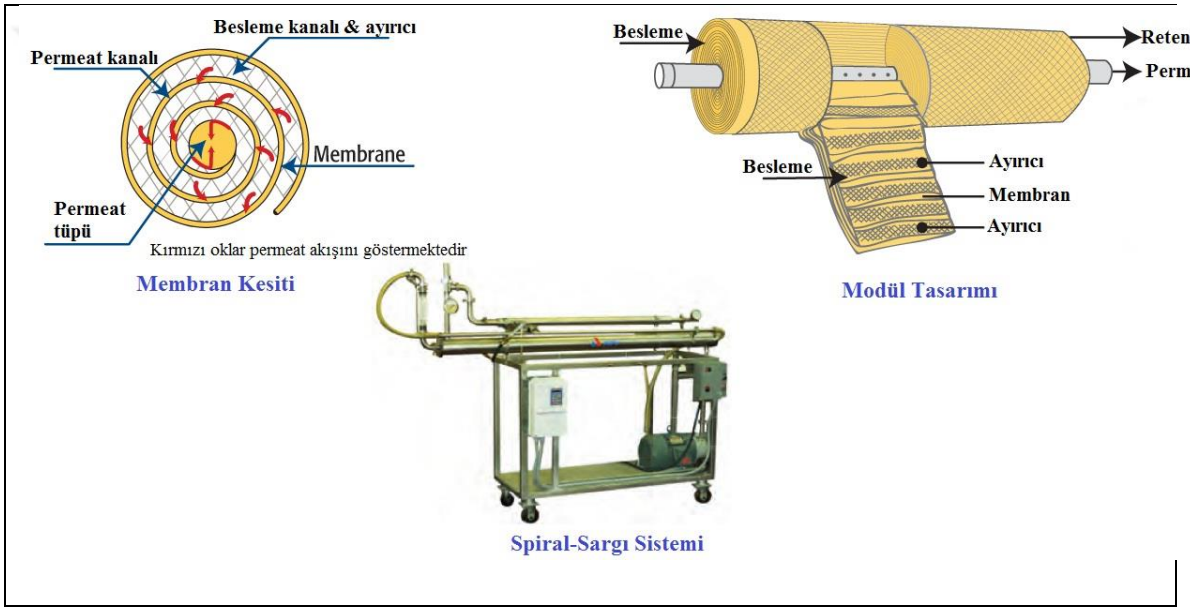


Şekil 4.3 Spiral Sargı Modülü [21]

Spiral-sargı modülünün başlıca uygulama alanları ters osmoz, ultrafiltrasyon ve gaz ayırmadır. Spiral-sargı modüller, iç gözenekli permeat toplama tüpü etrafına düz tabaka membranlar, ara plakalar (spacer) ve gözenekli tabakaların birbiriyle kaplanmasıyla meydana gelmektedir. Permeat, toplama tüpüne radyal olarak akarken, besleme ara plakalar tarafından oluşturulan kanallarda (kaplama boyunca) eksenel olarak akar [20].

Spiral sargı diğer membran modülleri ile karşılaştırıldığında karmaşık tasarımı ile ayrılır. Bir modül yaklaşık 11 kadar farklı malzemenin bir araya gelmesi ile oluşturulur (Çok yakın zamana kadar tasarım elemanları el yapımı olmak zorundaydı).

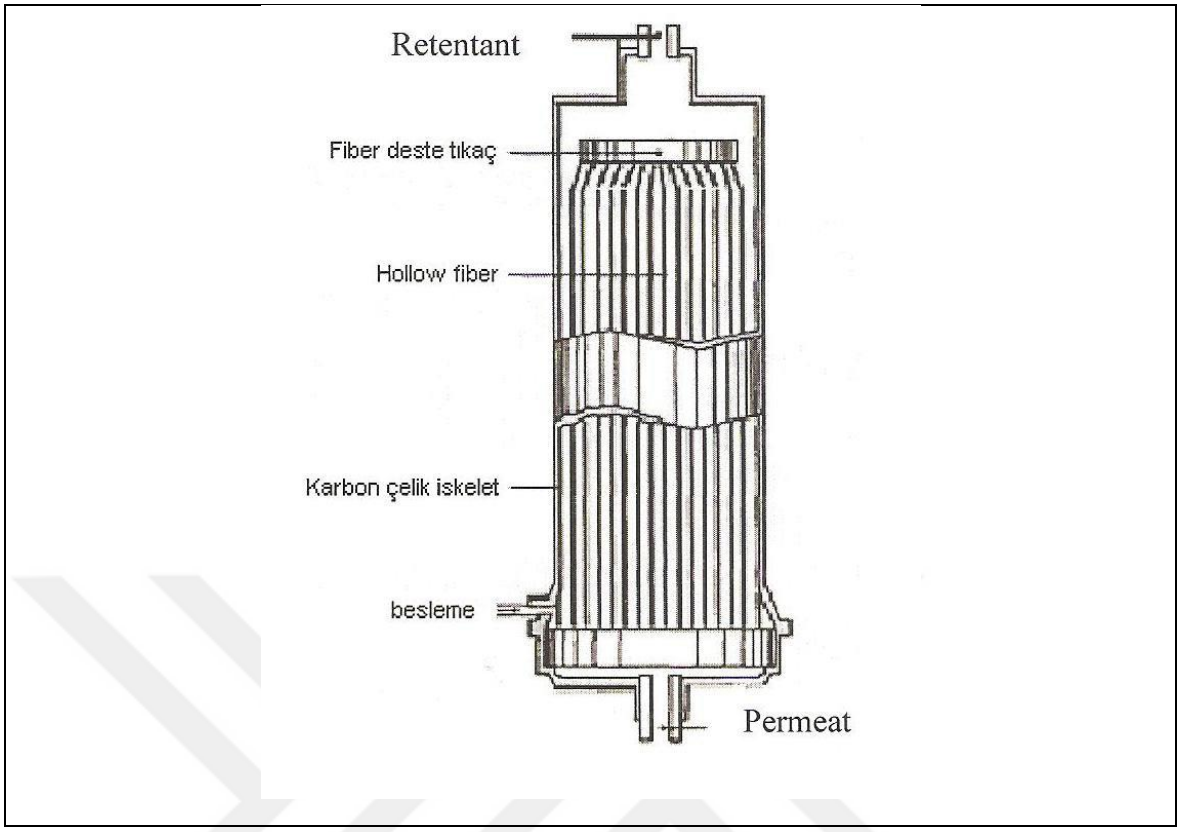
Tüm bu dezavantajlara karşı spiral sargı modülleri yüksek membran yüzey alanı paketlemesi için makul bir çözümdür. Karmaşık iç tasarımına karşın tek kişi tarafından kontrol edilebilecek kadar kolay kullanıma sahiptir ve farklı malzemeler ile çok farklı biçimde çalışma imkanı sunmaktadır. Maliyetinin düşük olmasından ve şişmeye karşı önemli ölçüde direnç göstermesinden dolayı gıda üretimi vb. bir çok uygulamada bu modül tipi tercih edilir [13], [21], [44].



Şekil 4.4 Spiral sargı modülü kesitsel bileşenleri [43]

4.1.3 İçi Boş Lif (Hollow Fiber) Modülü

İçi boş lif membranlar yarıçap yönünde asimetrik yapıya sahiptir. İç tarafında gözenekli membran ve dış tarafında gözeneksiz kabuk vardır. Fiberin çapı 50 ile 300 mm aralığındadır. Hollow fiber membranları Şekil 4.5'de resmedilmiştir. Birim hacimde çok geniş membran alanı içerir [45].



Şekil 4.5 İçi boş lif modülü [45]

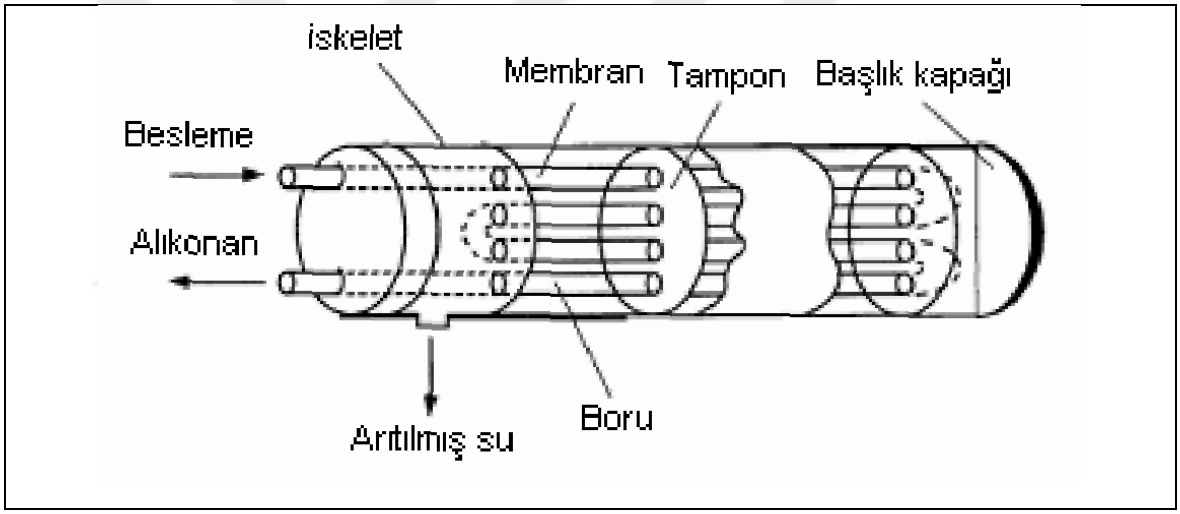
İçi boş lif membran modüllerinin hem işletmelerde kullanım ve hem de araştırma-geliştirmede birçok uygulamaları vardır. Örnek olarak ters osmozda deniz suyu ve atıksuların temizlenmesinde, ultrafiltrasyonda makromoleküler biyolojik çözeltilerin ve meyve sularının konsantre hale getirilmesinde, diyalizde (suni böbrekte) kanın temizlenmesi ve makromoleküler biyolojik çözeltilerden tuz gideriminde, gaz ayırmada farklı besleme gazlarından helyum ve hidrojenin geriye kazanımı ve CO'in saflaştırılması sayılabilir [46].

4.1.4 Borusal (Tubuler) Modül

Membran sayısı 1 ile 100 arasında değişebilen gözenekli ve sert destek tüplerinin içine boylu boyunca tutturulmuştur (Şekil 4.6). Ortam koşullarının çok sert olduğu bazı durumlarda membran organik yerine inorganik malzemelerden (seramik, paslanmaz çelik gibi) yapılabilir. Tüp biçimindeki membran sarımların çapları ise tipik olarak 1-2.5 cm aralığında değişir. Besleme aşağıya, tüpün merkezine doğru hareket ederken permeat duvarların içinden geçerek modülün kenarlarına doğru kanalize olur. Akış türbülanslıdır. Tüp kesitlerinin daima dairesel olması gerekmez; kare, dikdörtgen veya yıldız biçimli kesitler de kullanılabilir [20].

Borusal modüller uzun süredir bilinmektedir. Tasarımı basit ve kolaydır. Üniversitelerde araştırma amacı ile borusal modeller kullanılmaktadır. Çünkü bu modüllerle Reynold sayısını hesaplamak ve kütle transfer sabitleri hakkında teori kurmak kolaydır. Borusal modüller, türbülanslı şartlarda çalıştırıldığı için zamanla kirlenmeye karşı bir dereceye kadar dayanıklıdır. Membran üretimi yüksek maliyetli olduğu için büyük hacimli su arıtma tesislerinde kullanılmaz. Fakat küçük kapasiteli endüstride kullanılabilir. Borusal modüller birim hacim başına küçük membran alanına sahiptir (Şekil 4.6).

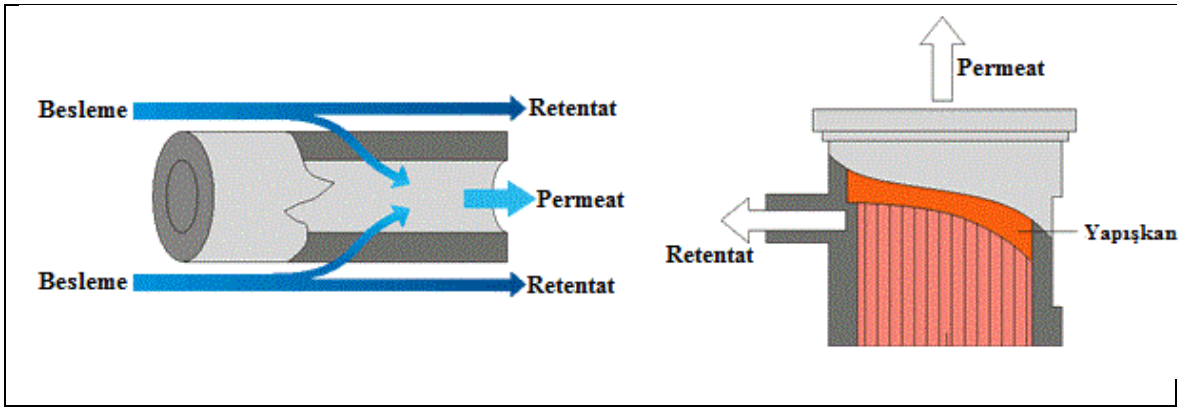
Borusal modüller askıda katı maddeler için toleranslıdır. Borusal modüllerin en büyük dezavantajları arasında çok yer gerektirmesi gelmektedir. Ayrıca membranların değişimi oldukça zor ve zaman alabilir. Büyük kapasiteliler çok enerji tüketir. Geniş iç hacminden dolayı temizlemek zor ve zahmetlidir. Borusal dizaynını değiştirmek zor ve maliyetlidir [4].



Şekil 4.6 Borusal Modül

4.1.5 Kapiler Modül

İçi boş lif modüllerine oranla daha büyük çaplı liflerden oluşan modüller kapiler modül olarak adlandırılmaktadır. Kapiler modül Şekil 4.7'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Kapiler modülün şematik gösterimi [47]

Kapiler memran modülü, iç çapı 0.2- 3 mm olan çok sayıda kılcal membran borularının bir demet haline getirilip tüp içerisine yerleştirilmesiyle hazırlanır. Besleme çözeltisi kılcal membran borular içinden akar. Permeat ise kılcal boru duvarlarından geçerek dış tüpte toplanır.

Kapiler modül genelde ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon proseslerinde kullanılır. UF kapiler modüller için kullanılan başlıca polimerler; polisülfon, poliakrilonitril ve klorlu poliolefinlerdir. Bütün uygulama seçeneklerinde proses akımları, gözenekleri tıkayan büyük parçacıklar ve polimerik lifleri bozan şişmelere ve sızıntılara sebep olabilecek kimyasalları uzaklaştırmak için ön muameleye tabi tutulmaktadır [13],[21].

4.2 Membran Modülünün Seçimi

Bir ayırma modülünün verimini etkileyen birçok etken vardır. Bunlardan biri membran malzemesinin kendine özgü geçirgenlik karakteristiği, bir diğeri ise geometrik faktörlerdir. Membran geometrisinin önde gelen kriteri membran yüzey alanıdır. Bir membran sisteminin verimi temel olarak besleme akımının temas ettiği alanla doğru orantılıdır. Burada amaç büyük membran alanlarının küçük bir hacime sığdırarak kısa çalışma süresinde verimli ve ekonomik ürün elde etmektir. Endüstride seçilen modül tipi uygulamaya ve mevcut teknolojiye göre değişir.

Membran modülü seçiminde ayırmanın tipine göre göz önüne alınan en önemli faktörler şunlardır:

• Membran kullanılabilirliği

• Beslemenin nitelikleri (konsantrasyon, viskozite)

• Maliyet (kurma ve yenileme)

• Cihazın ve prosesin esnekliği

• Bakım ve temizleme kolaylığı

Bazı membran modüllerinin farklı yönlerden karşılaştırılması Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Bazı membran modüllerinin farklı yönlerden karşılaştırılması [48]

	Spiral Sargı	**Borusal**		**Plaka-Çerçeve**	**İçi Boş Geniş Lif**	**İçi Boş İnce Lif**	**Seramik**
		Yüksek fiyatlı	**Düşük Fiyatlı**				
Membran yoğunluğu [m^2/m^3]	Yüksek	Düşük		Orta	Orta	Çok yüksek	Düşük
Tesis yatırımı	Düşük	Yüksek	Düşük	Yüksek	Çok yüksek	Orta	Çok yüksek
Kirlenme eğilimi	Orta	Düşük		Orta	Düşük	Çok yüksek	Orta
Temizlenebilme	İyi	İyi		İyi	Kötü	Olanaksız	İyi
Çeşitli masraflar	Düşük	Yüksek	Düşük	Orta	Orta	Düşük	Yüksek
Çalışma akışı	Orta	Yüksek	Orta	Orta	Yüksek	Düşük	Çok yüksek
Lüzumlu ön filtreleme yüzeyi	< 50µm	Kaba süzme		< 100µm	< 100µm	< 50µm	Kaba süzme

Pratikte her membran modülünün kanıtlanmış faydaları görüldüğünden etkin olduğu bir uygulama sektörü vardır. Buna rağmen her tasarımın kendine özgü üstünlükleri vardır ve bunlar geliştirilmeye müsaittir. Çizelge 4.2'de başlıca beş membran modülünün getirdiği avantajlar, dezavantajlar ve tercih edildiği prosesler gösterilmiştir [48].

Çizelge 4.2 Membran modüllerinin avantajları/dezavantajları ve kullanıldığı prosesler [13]

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

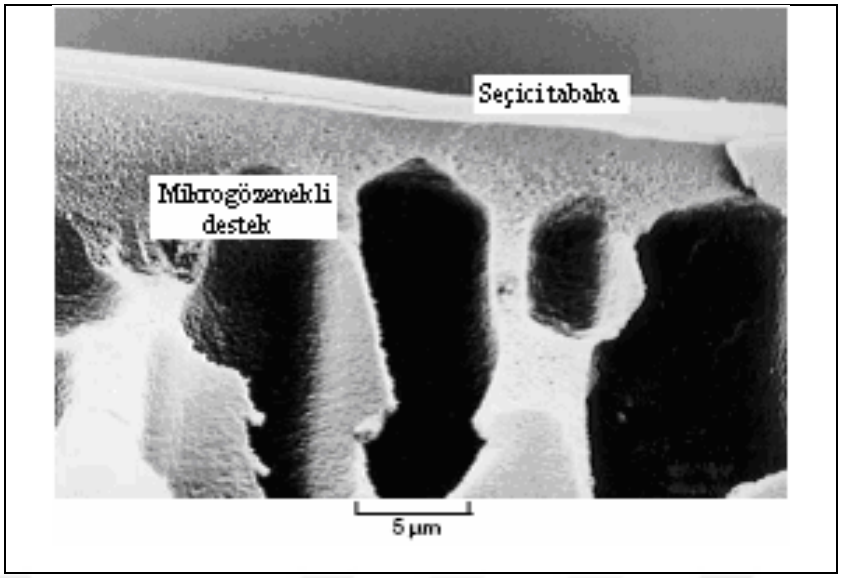
BÖLÜM 5

KOMPOZİT MEMBRANLAR

Ayırıcı aktif tabaka ile destek tabakasının farklı malzemelerden yapıldığı asimetrik membranlara kompozit membran adı verilmektedir [23]. Kompozit membranların diğer bir önemli tipi de, uygun mikrogözenekli film üzerine 0.5-2.0 μm kalınlığında ince film çözeltisinin dökülmesi ile elde edilir. Bu tip membranlar ilk kez Ward vd. tarafından sentezlenmiştir [49]. Bu tip sentez şekli suda çözünmeyen uçucu bir solventteki seyreltik polimer çözeltisi, tekneye doldurulmuş su yüzeyine dökülür. Su yüzeyinde oluşan ince mikrogözenekli polimer filmi destek üzerine kaplanır [50].

Kompozit membranlar büyük miktarlarda inorganik oksit ve hidroksit içerirler ve sinterlenip karakterize edilirler. İlk olarak bu membranlar alkali su elektrolizi ve alkali piller gibi elektrokimyasal sistemlerde kullanılmak amacıyla geliştirilmiştir. Kompozit olarak anılan membranlar bir polimer matrisin metal oksit veya hidrate metal oksit gibi inorganik maddelerle doldurulmasıyla meydana gelir. Bu oksitler polimer matriste homojen olarak yayılırlar [51].

Tipik bir kompozit membran, 50-100 μm kalınlığındaki mikrogözenekli yapı üzerinde bulunan yoğun bir polimer tabakasından oluşur. Kompozit membranların seçiciliği, üstteki aktif engel tabakasıyla, tüm performans ise ara yapıdaki gözeneklerin büyüklüğüyle belirlenir. Şekil 5.1'de kompozit bir membranın bir kesiti gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Kompozit bir membranın kesit görünümü [1]

5.1 Kompozit Membran Hazırlama Teknikleri

Yoğun homojen polimer filmler gaz veya sıvı karışımları etkili bir şekilde ayırmakla birlikte normal kalınlıklar (20-200 µm) düşük geçiş hızına neden olmaktadır. Bazı membranların mekanik dayanımları az olduğundan ve aynı zamanda bazı ince tabakalar destek gerektirdiğinden geçirgenliği arttıracak kadar ince membranlar yapılamayabilmektedir (0.1-1 µm).

Membran teknolojisinin geçmişindeki temel ilerlemelerden biri, aynı maddenin gözenekli alt tabakası ile desteklenen çok ince seçici tabakadan (0.1-1 µm) meydana gelen "asimetrik membranların" geliştirilmesi olmuştur. Bu asimetrik membranlar faz değişim tekniğine göre hazırlanmaktadır. Diğer bir önemli ilerleme ise, gözenekli alt tabaka ile desteklenmiş ince yoğun üst tabakadan oluşan ve asimetrik yapıda olan kompozit membranların gelişimi olmuştur. Bu durumda iki tabaka farklı polimerik maddelerden meydana gelmektedir. Kompozit membranların avantajı her tabakanın kimyasal ve termal dayanıklılığa, geçirgenlik oranına, seçiciliğe cevap verecek en uygun membran prosesinin seçimi için birbirinden bağımsız olarak optimize edilebilmesidir. Genel olarak gözenekli destek tabaka yine faz dönüşüm tekniği ile elde edilir. Ayrıca kompozit membranlardaki üst tabaka faz değişim tekniklerinde kullanımı zor olan elastomer vb. maddeler örneğin daldırma ile hazırlama ile de yapılabilmektedir. İlk tip kompozit membran çok seyreltik bir polimer çözeltisinin ince tabakasının bir sıvı üzerine (su, civa) üzerine yayılarak (serilerek) yapılmıştır. Çözelti buharlaşmaya izin verir ve çok ince polimerik bir film elde edilir.

Gözenekli bir substrat (alt tabaka) daha sonra bu ince polimerik filmin altına destek olarak yerleştirilir. Böyle kompozit membranların mekanik dayanıklılığı zayıftır ve bu teknik geniş çaplı üretim için elverişli değildir. Bir destek üzerine (ultra)ince üst tabaka uygulanmasında çeşitli teknikler kullanılabilmektedir.

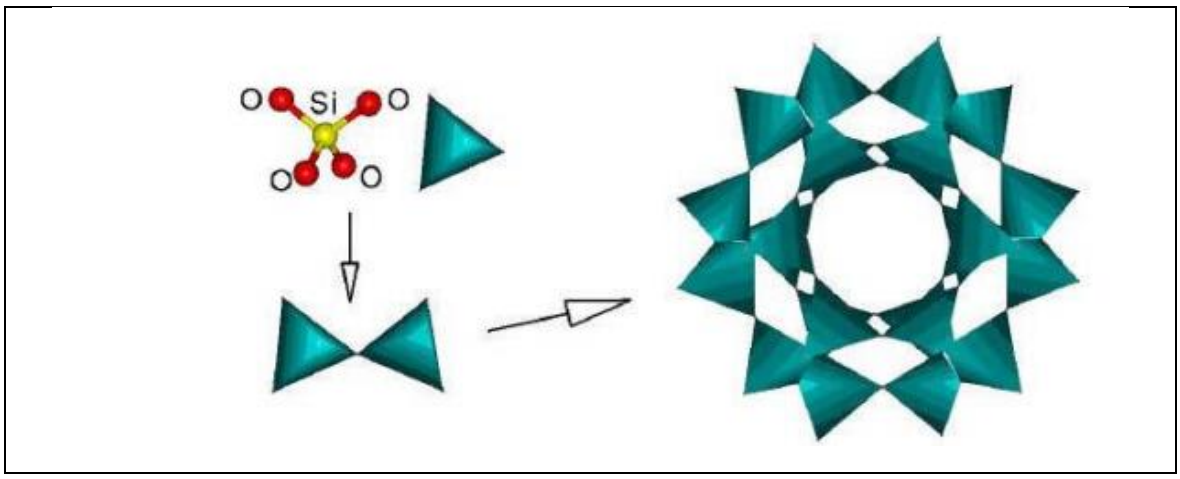
- Daldırma kaplama
- Sprey kaplama (püskürterek)
- Spin (dönme) kaplama
- Ara yüzey polimerizasyon
- Doğal durumunda – yerinde kaplama
- Plazma polimerizasyon
- Aşılama

Kaplama çözümü hariç (daldırma kaplama, spin kaplama ve sprey kaplama) diğer tüm bu teknikler çok ince tabakalar üreten polimerizasyon reaksiyonları içerir [52].

BÖLÜM 6

ZEOLİTLER

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanabilirler. SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiptirler (Şekil 6.1). Yapıları bal peteği veya kafese benzeyen, değişebilir katyonlar ve su ihtiva eden, 2 – 12 Å boyutlarında milyonlarca kanal ve boşluklardan ibarettir. Yapıdaki her oksijen, iki dörtyüzlü tarafından paylaşılırlar. Bu şekilde bir zincir oluştururlar. Bu zincirler birbirlerine aralarındaki Na, Ca, ve K iyonlarıyla bağlanarak, ortası kanal gibi açık bir yapı oluştururlar. Bu boşluk, iyonlar ve su gibi molekülleri rahatlıkla barındırabilirler. Bu boşluklar aralarında birleşerek yukarıda sözü edilen kanalları oluştururlar. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır.



Şekil 6.1 SiO_4 tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi

Zeolitler üniform, moleküler boyutta gözenekler ve yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkla inorganik kristal yapılardır. Zeolitlerin genel yapısal formülleri ;

$$M\ x/n\ [(AlO_2)_x\ (SiO_2)y]\ .\ zH_2O$$

şeklindedir. M katyon (genellikle Na, K, Li veya Ca, Mg, Ba, Sr) , n katyonunun değerliliği, z zeolit içindeki su molekülü sayısı, x/y ise Al/Si oranıdır ve zeolitin türüne göre 1-5 arasında değişmektedir.

Zeolitlerin en önemli yapısal özelliği, bu boşlukların birleşmesi ile oluşan kanallardır. Katyonlar zayıf bağla bağlı oldukları için, zeolitten süzülen çözelti hiçbir engelle karşılaşmadan geçerken içlerindeki iyonlar zeolit yapısındaki iyonlar ile yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme olayına iyon değişimi denir. Endüstride iyon değişimi oldukça çok uygulama alanı bulmaktadır.

6.1 Zeolit Dolgulu Polimerik Membranlar

Karışık matris membranlar genellikle yoğun polimerik filmlerde zeolit kristallerinin dağılımı ile elde edilir. Bu zeolit dolgulu polimerik membranlar hem gaz ayırma hem de pervaporasyon için 1990’ ların başında geliştirilmiştir.

Zeolit dolgulu polimerik membranlar birçok uygulama için umut verici görülmektedir. Doğru zeolit -polimer çifti seçildiği takdirde zeolit polimerik malzemelerin seçiciliği ve geçirgenliğini geliştirebilmektedir.

Yüksek seçicilik ve permeat akısının doğru kombinasyonunu elde etmek için, bugün pervaporasyonda kullanılan bazı membranlar karışık matris karakterlidir.

Zeolitler üniform, moleküler boyutta gözenekler ve yüksek mekanik,termal ve kimyasal kararlılıkla inorganik kristal yapılardır. İnorganik malzemeler arasındaki zeolit, moleküler elek olabilme, iyon değiştirebilme, seçici adsorpsiyon yapabilme ve katalizör olabilme gibi özelliklerinden dolayı yüksek performanslı bir membran için en önemli adaylardan biri haline gelmiştir. Polimerik esaslı membranlara zeolit gibi dolgu maddeleri ilave edildiğinde membran seçiciliğinin ve akı miktarının arttırılması sağlanabilmektedir. Zeolit gibi inorganik maddeler polimerik maddelerle karşılaştırıldığında, genellikle daha yüksek kimyasal ve ısısal kararlılığa da sahiptirler.

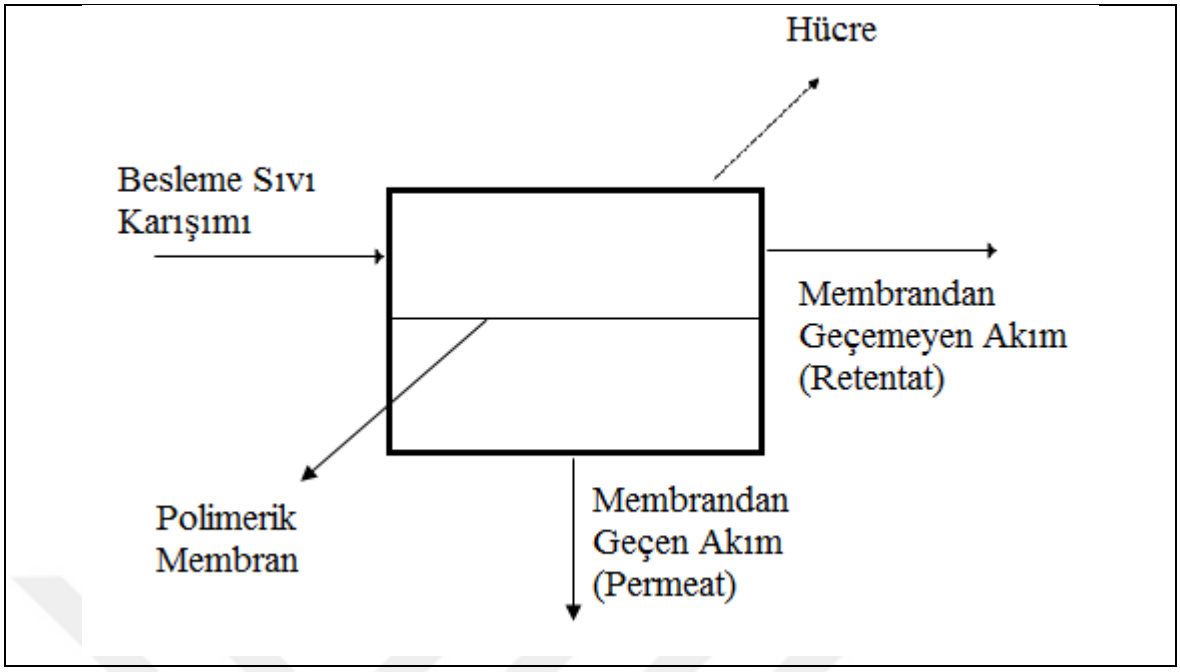
Zeolit kristalleri, zeolit membranlardan daha esnek ve çalışması daha kolay olan zeolit dolgulu polimerik membranları oluşturmak için polimer bir tabakada depolanmıştır. Zeolit-polimerik kompozit membranlar saf polimerik olanlarla karşılaştırıldığında yukarıda sayılan birkaç mekanizmadan dolayı benzersiz bir nüfuz etme davranışı gösterir.

Zeolit parçacıkları daha az geçirgen olan bileşenin hareketliliğini azaltırken, polimerde daha fazla geçirgen olan bileşenin hareketliliğini arttırır. Zeolit eklenmesi genellikle seçicilikte çok az bir azalış veya hiç azalma olmadan pervaporasyon akısını arttırır veya akıda çok az bir azalış ve ya hiç olmadan ayırma seçiciliği arttırır. Zeolit eklenmesi bazı ayırımlar için hem akıyı hem de seçiciliği artırır. Bu çalışmada dolgu malzemesi olarak kullanılan 5A zeolit kalsiyum alüminosilikat içerir ve 5Å gözenek çapına sahiptir. Kimyasal formülü $0,7CaO.0,3Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2.4,5H_2O$'dur [53].

BÖLÜM 7

PERVAPORASYON

Organik/su karışımlarını ayırmak için kullanılabilecek olan pervaporasyon ayırma prosesinde besleme karışımı, atmosferik basınçtaki yoğun bir membranın bir yüzeyi ile doğrudan temas ederken; membranın diğer yüzeyi vakum veya sürücü inert bir gaz ile düşük basınçta tutulur ve geçen bileşen buhar olarak elde edilerek yoğunlaştırılır. Pervaporasyonda ayırma mekanizması, sıvı bileşenlerin membran içine seçici çözünmesi ve membrandan farklı difüzyon hızlarında geçmesi ile açıklanırken, homojen bir membrandan bir membrandan bileşenlerin taşınımı genellikle çözünme-difüzyon modeli ile tanımlanmaktadır. Yakın gelecekte enerji problemi ile ilgili olarak biyokütleden fermentasyon ile etanol üretimi önemli bir endüstriyel proses olacak ve sulu çözeltisinin pervaporasyon ile seçici olarak ayrılması oldukça ilgi çekecektir. Sıvı karışımların özellikle de azeotropik karışımların ayrılmasında, destilasyona göre çok daha etkin ve ekonomik bir proses olan pervaporasyon araştırmalar üzerinde çok geniş ve yoğun bir şekilde sürdürülmektedir [41]. Pervaporasyon işleminin şematik gösterimi Şekil 7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1 Pervaporasyon işleminin şematik gösterimi [54]

Pervaporasyon uygulamaları genel olarak şu şekilde verilebilmektedir [54];

- Organik çözücülerin dehidrasyonu,
- Sulardan organik bileşiklerin uzaklaştırılması,
- Organik karışımların ayrılması

Pervaporasyon ayırma işlemini etkileyen besleme konsantrasyonu, besleme basıncı, permeat basıncı ve sıcaklık gibi faktörler vardır.

PV prosesinde besleme karışımı, besleme bileşenlerinden birini seçici olarak geçiren membranın bir yüzüyle temas halinde tutulmaktadır. Membranın alt tarafına vakum (vakum pervaporasyonu) veya indirgenmiş basınç (süpürücü gaz pervaporasyonu) uygulanmaktadır. Permeat buharı yoğuşturucuda yoğuşturulur ve ürün akımı olarak geri kazanılır [55]. Bileşenin kısmi basıncı denge buhar basıncının altına düştüğünden bileşen membrandan geçer ve bundan dolayı membrandan buhar olarak ayrılır. Ayırma, membrandan geçen karışım bileşenlerinin permeasyon hızıyla orantılıdır [56], [57]. Bu yüzden PV kaynama noktası yakın olan bileşenlerden oluşan karışımların veya destilasyon veya diğer ayırma işlemleriyle ayrılması güç olan karışımların ayrılmasını mümkün kılar [58], [59].

Pervaporasyon bugüne kadar kullanılan proseslerde ayrılması zor olan sıvı karışımların yüksek enerji verimiyle ayrılmasını sağlayan ve geleceği olan bir ayırma yöntemidir. Diğer geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında azeotropik karışımların yanı sıra, kaynama noktası yakın bileşenlerden oluşan karışımlarda, düşük yüzdeli bileşenin uzaklaştırılması veya geri kazanılmasında da maliyet açısından oldukça ilgi çekicidir. (Salt, 2002).

Çizelge 7.1 NaAlg membranlar ile ilgili yapılan literatür taraması

Besleme	**Membran**	**Seçicilik (α)**	**Akı ($kg.m^{-2}h^{-1}$)**	**Sıcaklık (°C)**	**Referans**
4 wt% su+ EtOH	NaAlg+ %6 $H_{14}[NaP_5W_{30}O1_{10}]$ (HPA)	59,976	0,043	30	Malagad, [60]
4 wt% su+ EtOH	NaAlg	55	0,021	30	Malagad, [60]
4 wt% su+ EtOH	NaAlg+ %8 (HPA)	21,794	0,049	30	Malagad, [60]
4 wt% su+ EtOH	NaAlg+ %10 (HPA)	6291	0,070	30	Malagad , [60]
5 wt% su+ EtOH	NaAlg+ %6 (HPA)	47,481	0,06	30	Malagad, [60]
10 wt% su+ EtOH	NaAlg+ %6 (HPA)	14,991	0,14	30	Malagad, [60]
20 wt% su+ EtOH	NaAlg+ %6 (HPA)	812	0,18	30	Malagad, [60]
30 wt% su+ EtOH	NaAlg+ %6 (HPA)	407	0,21	30	Malagad, [60]
40 wt% su+ EtOH	NaAlg+ %6 (HPA)	86	0,23	30	Malagad, [60]
%20 C_3H_7NO(DMF) + su	NaAlg+ PVA	19,60	1,12	40	Kahya, [61]

Çizelge 7.1 NaAlg membranlar ile ilgili yapılan literatür taraması (devamı)

Besleme	**Membran**	**Seçicilik (α)**	**Akı ($kg.m^{-2}h^{-1}$)**	**Sıcaklık (°C)**	**Referans**
%40 C_3H_7NO(DMF) + su	NaAlg+ PVA	24,62	1,03	40	Kahya, [61]
%60 C_3H_7NO(DMF) + su	NaAlg+ PVA	30,12	0,95	40	Kahya, [61]
%80 C_3H_7NO(DMF) + su	NaAlg+ PVA	31,27	0,91	40	Kahya, [61]
%90 C_3H_7NO(DMF) + su	NaAlg+ PVA	33,34	0,77	40	Kahya, [61]
10 wt % su + EtOH	NaAlg	23	0,039	30	Adoor, [62]
10 wt % su + EtOH	NaAlg+ %2,5 zeolit beta	256	0,052	30	Adoor, [62]
10 wt % su + EtOH	NaAlg+ %5 zeolit beta	540	0,095	30	Adoor , [62]
10 wt % su + EtOH	NaAlg+ %7,5 zeolit beta	773	0,112	30	Adoor, [62]
10 wt % su + EtOH	NaAlg+ %10 zeolit beta	1598	0,132	30	Adoor, [62]
10 wt % su+ asetik asit	NaAlg	109	0,030	30	Adoor , [62]
10 wt % su+ asetik asit	NaAlg+ %2,5 zeolit beta	612	0,050	30	Adoor, [62]
10 wt % su+ asetik asit	NaAlg+ %5 zeolit beta	1355	0,078	30	Adoor, [62]
10 wt % su+ asetik asit	NaAlg+ %7,5 zeolit beta	5991	0,091	30	Adoor, [62]
10 wt % su+ asetik asit	NaAlg+ %10 zeolit beta	12848	0,109	30	Adoor, [62]
10 wt %su + isopropanol	NaAlg	653	0,062	30	Veerapur, [63]

Çizelge 7.1 NaAlg membranlar ile ilgili yapılan literatür taraması (devamı)

Besleme	**Membran**	**Seçicilik (α)**	**Akı ($kg.m^{-2}h^{-1}$)**	**Sıcaklık (°C)**	**Referans**
40 wt %su + isopropanol	NaAlg	38	0,145	30	Veerapur, [63]
50 wt %su + isopropanol	NaAlg	25	0,117	30	Veerapur, [63]
50 wt %su + isopropanol	NaAlg- % 5MAS	163	0,146	30	Veerapur, [63]
50 wt %su + isopropanol	NaAlg- % 10 MAS	212	0,152	30	Veerapur, [63]
50 wt %su + isopropanol	NaAlg- % 15 MAS	302	0,174	30	Veerapur, [63]
10 wt % su + asetik asit	%1 $H_4SiW_{12}O_{40}$ (STA)+ NaAlg	∞	0,152	30	Teli, [64]
10 wt % su + asetik asit	%5 $H_4SiW_{12}O_{40}$ (STA)+ NaAlg	22491	0,194	30	Teli, [64]
6,7 wt % su + THF (tetrahydrofuran)	Zeolite-K-LTL (SiO2/Al2O3-10) + NaAlg	3081	0.120	30	Bhat, [65]
12,6 wt % su + izopropanol	Zeolite-K-LTL (SiO2/Al2O3-10) + NaAlg	3847	0,140	30	Bhat , [65]
18,1 wt % su + dioxan	Zeolite-K-LTL (SiO2/Al2O3-10) + NaAlg	4109	0,155	30	Bhat , [65]
10 wt % su + EtOH	HA/Alg(0,5)/PAN	1130	0,972	80	Gao, [66]
10 wt % su + EtOH	Alg(0.5)/HA/PAN	527	0,948	80	Gao , [66]

Çizelge 7.1 NaAlg membranlar ile ilgili yapılan literatür taraması (devamı)

Besleme	**Membran**	**Seçicilik (α)**	**Akı ($kg.m^{-2}h^{-1}$)**	**Sıcaklık (°C)**	**Referans**
90 wt % dioxan + su	NaAlg+Polistren Sülfonik Asit+Maleik Asit	22500	0,106	30	Rachipudi, [68]
50 wt % su + Kaprolaktam	NaAlg-%20PVP (poli vinil pirolidan)	1610,6	1,610	50	Zhu, [68]
10 wt % su+ izopropanol	10 wt % PTA (fosfotungstik asit)-NaAlg	8991	0,316	30	Adoor, [70]
10 wt % su + EtOH	10 wt % PTA (fosfotungstik asit)-NaAlg	1866	0,111	30	Adoor, [70]
10 wt % su+ izopropanol	CS- wrapped MWCNT- NaAlg	6419	0,218	30	Sajjan, [71]
3,5 wt % su + EtOH	Alg/DNA-Ca^{+2}	5500	0,01	40	Uragami, [72]
3,5 wt % su + EtOH	Alg/DNA-Mg^{+2}	6500	0,01	40	Uragami, [72]
10 wt % su+ izopropanol	NaAlg	653	0,067	30	Saraswathi, [73]
10 wt % su+ izopropanol	NaAlg - Dextrin(60:10)	8991	0,0965	30	Saraswathi, [73]
10 wt % su + asetik asit	PEC(polielektrolit kompleks)-9 wt %PW_{11}(fosfotungstik asit hidratı)	144	0,440	50	Chen, [74]
EtOH+su	1,6 wt % rGO(grafen oksit)- NaAlg	1566	1,699	76	Cao, [75]

Çizelge 7.1 NaAlg membranlar ile ilgili yapılan literatür taraması (devamı)

Besleme	**Membran**	**Seçicilik (α)**	**Akı ($kg.m^{-2}h^{-1}$)**	**Sıcaklık (°C)**	**Referans**
5 wt % su + EtOH	NaAlg- 5 % wt Zeolit 4A	15*	0,08*	25	Nigiz, [76]
5,2 wt % su + EtOH	P (fosforil)- 3 wt % NaAlg	2182	0,035	30	Kalyani, [77]
10 wt % su+ izopropanol	NaAlg- HPC-3(hidro proksil selüloz) (0,3 g PWA)	1657	0,346	30	Rao, [78]
10 wt % su+ izopropanol	NaAlg- HPC-2 (0,2 PWA)	1542	0,3253	30	Rao, [78]
2 wt % su+ EtOH	NaAlg+%10 Nano 4A	45,6	0,107	25	Nigiz, [76]
2 wt % su+ EtOH	NaAlg+%10 CL	43,45	0,123	25	Nigiz, [76]
2 wt % su+ EtOH	NaAlg+%10 4A (macun)	396,45	0,106	25	Nigiz, [76]
19,6 wt %Benzen+ siklohekzan	CMS (karboksimetil selüloz) + %25 NaAlg	57,90	2,23	30	Kuila, [79]
13,3 wt %Benzen+ siklohekzan	NaAlg	88,7	1,54	30	Kuila, [79]
88 wt % t-bütanol+ su	NaAlg- HEC (hidroksietilselüloz)	3237	0,2	30±2	Kalyani, [80]
80 wt % asetik asit +su	MPPM (mikro gözenekli polipropilen)- NaAlg	0,127	2078	40	Zhank, [81]

Çizelge 7.1 NaAlg membranlar ile ilgili yapılan literatür taraması (devamı)

Besleme	**Membran**	**Seçicilik (α)**	**Akı ($kg.m^{-2}h^{-1}$)**	**Sıcaklık (°C)**	**Referans**
80 wt % asetik asit +su	MPPM (mikro gözenekli polipropilen)- NaAlg	0,653	631	50	Zhank, [81]
10 wt % su + izopropanol	PSSA (polistiren sülfonik asit)- MA(maleik asit) +NaAlg	0,106	22488	30	Rachipudi , [82]
10 wt % su + izopropanol	NaAlg- 10 wt %PTSA	3423 GPU	5781	30	Suhas, [83]

Yapılan literatür çalışmaları sonrasında elde edilen verilere göre saf NaAlg membranlara katkı maddesinin eklenmesi akı ve seçicilik değerlerinin artmasında önemli bir rol oynamaktadır.

Kahya ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan çalışmalarda NaAlg membranlara PVA eklenmesi sonucunda farklı konsantrasyonlardaki dimetilformamid/su çözeltilerinin akı ve seçicilik değerleri incelenmiştir. NaAlg ve PVA'nın hidrofilik yapısına uygun olarak su konsantrasyonunun artmasıyla birlikte akı değerlerinin 0,77 $kg/m^2.h$'ten 1,12 $kg/m^2.h$'e yükseldiği gözlemlenmiştir. Ancak seçilik değeri 33,34'ten 19,60'a düşmüştür.

NaAlg membranlara zeolit β eklenmesinin etkilerini inceleyen Adoor ve arkadaşları 2008 yılında yaptığı çalışmalarda zeolit miktarının artmasının akı ve seçicilik üzerinde arttırıcı bir etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada pervaporasyona yönelik olarak, saf sodyum aljinat membran, zeolit 5A dolgulu sodyum aljinat membran ve zeolit 5A-polivinil alkol katkılı sodyum aljinat membran hazırlanarak bu tip membranların farklı konsantrasyonlardaki (ağırlıkça %20, 40, 60 ve 80) etanol-su karışımlarının 30ºC'deki sorpsiyon ve pervaporasyon davranışı araştırılmıştır.

8.1 Kullanılan Madde ve Malzemeler

Kullanılan malzemeler şu şekildedir:

- Düşük viskoziteli sodyum aljinat (NaAlg), Alfa Aesar
- % 99 hidrolize edilmiş yüksek molekül ağırlıklı Polivinil alkol, Sigma Aldrich
- Glutaraldehit (GA)
- Aseton
- Hidroklorik asit (HCl)
- Sentetik zeolit 5A, Alfa Aesar
- Analitik saflıkta etanol, J.T. Baker.

8.2 Membranların Hazırlanması

Katkı maddelerinin sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri üzerindeki etkilerini incelemek üzere saf sodyum aljinat membran, zeolit 5A katkılı sodyum aljinat membran ve zeolit 5A ve PVA katkılı sodyum aljinat olmak üzere üç farklı membran hazırlanmıştır.

NaAlg membran hazırlnamasına yönelik yapılan literatür tarama sonuçları Çizelge 8.1'de verilmiştir. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda NaAlg membranlar için PVA ve zeolit katkıları kullanıldığında çapraz bağlatıcı olarak Glutaraldehit ve HCl kullanılmasına karar verilmiştir [62].

Çizelge 8.1 NaAlg membran hazırlama ile ilgili literatür tarama sonuçları

Membran Tipi	**Sentez Yöntemi**	**Çapraz Bağlayıcı**	**Besleme**	**Referans**
NaAlg+ %6 $H_{14}[NaP_5W_{30}O1_{10}]$ (HPA) % wt 6, 8, 10	Çözelti Döküm	-	4 wt% su+ EtOH	Malagad, [60]
NaAlg+ PVA	Çözelti Döküm	Glutaraldehit (GA) %2,5v+ HCl %3V	%20 C_3H_7NO(DMF) + su	Adoor, [62]
NaAlg+ zeolit beta (wt % 2,5 -5- 7,5- 10)	Çözelti Döküm	Glutaraldehit (GA) 2,5 ml+ HCl 2,5 ml	10 wt % su + EtOH 10 wt % su+ asetik asit	Adoor, [62]
NaAlg+ Magnezyum Alüminyum Silika (MAS) wt% 5, 10, 15	Çözelti Döküm	Glutaraldehit (GA) 2,5 ml+ HCl 2,5 ml	su + isopropanol	Veerapur, [63]
$H_4SiW_{12}O_{40}$ (STA) (wt %1, 2, 3, 5) + NaAlg	Çözelti Döküm	GA 2 ml+ HCl 2 ml	10 wt % su + asetik asit	Teli, [64]
Zeolite-K-LTL (SiO_2/Al_2O_3-10) + NaAlg	Çözelti Döküm	GA 2,5 ml+ HCl 2,5 ml	su + THF (tetrahydrofuran)	Bhat, [65]
PVA+NaAlg (10:25, 50:50, 25:75, 20:80, 10:90)	Çözelti Döküm	2, 4, 6 wt % GA+ Sülfürik asit+ Asetik asit + Metanol	90 wt % dioxan + su	Kuila, [67]
NaAlg	Çözelti Döküm	Polistren Sülfonik Asit+Maleik Asit % wt 12.5, 50, 75	90 wt % dioxan + su	Rachipudi, [68]
NaAlg-%20PVP (poli vinil pirolidan)	Çözelti Döküm	GA + HCl	50 wt % su + Kaprolaktam	Zhu, [69]
10 wt % PTA (fosfotungstik asit)- NaAlg	Çözelti Döküm	GA 2,5 ml+ HCl 2,5 ml 30:70 su+aseton	10 wt % su+ izopropanol 10 wt % su + EtOH	Adoor , [70]
CS- wrapped MWCNT- NaAlg	Çözelti Döküm	1 ml 1 N NaOH	10 wt % su+ izopropanol	Sajjan, [71]

Çizelge 8.1 NaAlg membran hazırlama ile ilgili literatür tarama sonuçları (devamı)

Membran Tipi	**Sentez Yöntemi**	**Çapraz Bağlayıcı**	**Besleme**	**Referans**
PEC(polielektrolit kompleks)-9 wt %PW_{11}(fosfotungstik asit hidratı)	Çözelti Döküm	0.5 ml GPTEOS (glisidoksi propil trimetoksisilan)	10 wt % su + asetik asit	Chen , [74]
1,6 wt % rGO(grafen oksit)- NaAlg	Kaplama	0.5 M $CaCl_2$	EtOH+su	Cao, [75]
NaAlg- 5 % wt Zeolit 4A	Çözelti Döküm	Fosforik asit	5 wt % su + EtOH	Nigiz, [76]
P (fosforil)- 3 wt % NaAlg	Döküm ve kurutma	Fosforik asit	5,2 wt % su + EtOH	Kalyani, [77]
NaAlg- HPC-3(hidro proksil selüloz) (0,2, 0,3 g PWA)	Çözelti Döküm	GA 2,5 ml+ HCl 2,5 ml 30:70 su+aseton	10 wt % su+ izopropanol	Rao, [78]
NaAlg+ %10 4A (macun), 10 CL, %10 Nano 4A	Çözelti Döküm	GA + HCl (1 wt%karışım) su+aseton	2 wt % su+ EtOH	Nigiz, [76]
CMS (karboksimetil selüloz) + %25 NaAlg	Çözelti Döküm	GA+ Sülfürik asit+ Asetik asit + Metanol	19,6 wt %Benzen+ siklohekzan	Kuila, [79]
NaAlg- Dextrin (60:10)	Çözelti Döküm	GA 2,5 ml+ HCl 2,5 ml 30:70 su+aseton	10 wt % su+ izopropanol	Saraswathi, [73]
SBA-15 (10 wt.%)– NaAlg Fe-SBA-15 (10 wt.%)– NaAlg	Çözelti Döküm	GA 2,5 ml+ HCl 2,5 ml 30:70 su+aseton	10 wt % su+ izopropanol 10 wt % su+ 1,4 diokzan	Bhat, [65]
NaAlg- HEC (hidroksietilselüloz)	Çözelti Döküm	3.5 vol% H_3PO_4 izopropanol /su (90:10)	88 wt % t-bütanol+ su	Kalyani, [80]
MPPM (mikro gözenekli polipropilen)- NaAlg	Çözelti Döküm	$CaCl_2$ ya da $Al_2(SO_4)_3$	80 wt % asetik asit +su	Zhank, [81]
NaAlg	Çözelti Döküm	PSSA (polistiren sülfonik asit)- MA(maleik asit)	10 wt % su + izopropanol	Rachipudi, [82]
NaAlg- 10 wt % p-TSA (p-toluen sülfonik asit)	Çözelti Döküm	GA 2 ml+ HCl 2 ml 30:70 su+aseton	10 wt % su + izopropanol	Suhas, [83]

8.2.1 Ön Denemeler

Sodyum aljinat çözeltisinin hazırlanması için öncelikle çözeltinin en uygun karıştırma süresi belirlenmeye çalışıldı. Bu nedenle ilk denemede 3 saatlik bir karıştırma işlemi yapıldı. Ancak bu sürede karıştırılarak hazırlanan membranların sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri için yeterli mukavemete sahip olmadıkları gözlemlendi. 8 saat karıştırılarak hazırlanan membranlar için ufak bir iyileşme sağlanılmış olsa da, bu sürenin de yeterli olamadığına karar verildi. Son olarak membranların 24 saatlik karıştırma işlemi sonucunda hazırlanması durumunda sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri için uygun yapıda oldukları gözlemlendi.

Sodyum aljinat membranların hazırlanması için öncelikle çapraz bağlayıcı tespit edilmesi konusunda deneyler yapıldı. Yapılan Literatür çalışmaları sonucunda sodyum aljinat için CaCl2 ve glutaral aldehitin çapraz bağlayıcı olarak kullanılabileği tespit edildi. Ancak sodyum aljinat PVA karışımı için CaCl2 ortak bir çapraz bağlayıcı olmadığı için çapraz bağlayıcı olarak glutaraledhit kullanılmasına karar verildi.

Hazırlanan çözeltilerin cam petri kaplarına dökülmelerinin akabinde uygulanan etüvde kurutma sıcaklığı 40°C, 50°C ve 60°C olarak denemeler yapıldı. Yapılan gözlemlemeler sonucunda yaklaşık 24 saatlik bir süre sonunda en uygun kuruma oranının 60°C'de yapılan denemelerde elde edildiği gözlemlendi.

8.2.2 Saf sodyum aljinat membranların hazırlanması

Saf sodyum aljinat membran hazırlanmasında, öncelikle %3' lük sodyum aljinat çözeltisi, oda sıcaklığında bir reaktörde 24 saat boyunca orta dereceli karıştırma hızı ile manyetik bir karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Oluşan çözelti cam petri kaplarına dökülmüştür ve 60°C'lik etüvde bir gün boyunca bekletilerek film haline gelmesi sağlanmıştır. Çözelti film haline getirildikten sonra 30:70 su-aseton, 2,5 ml GA ve 2,5 ml HCl içeren çapraz bağlatıcı çözeltisinin içerisine daldırılarak 12-14 saat boyunca bekletilmiştir. Çapraz bağlama banyosundan çıkarılan membranar saf su ile durulanıp oda sıcaklığında kurutularak sorpsiyon deneyleri için hazır hale getirilmişlerdir.

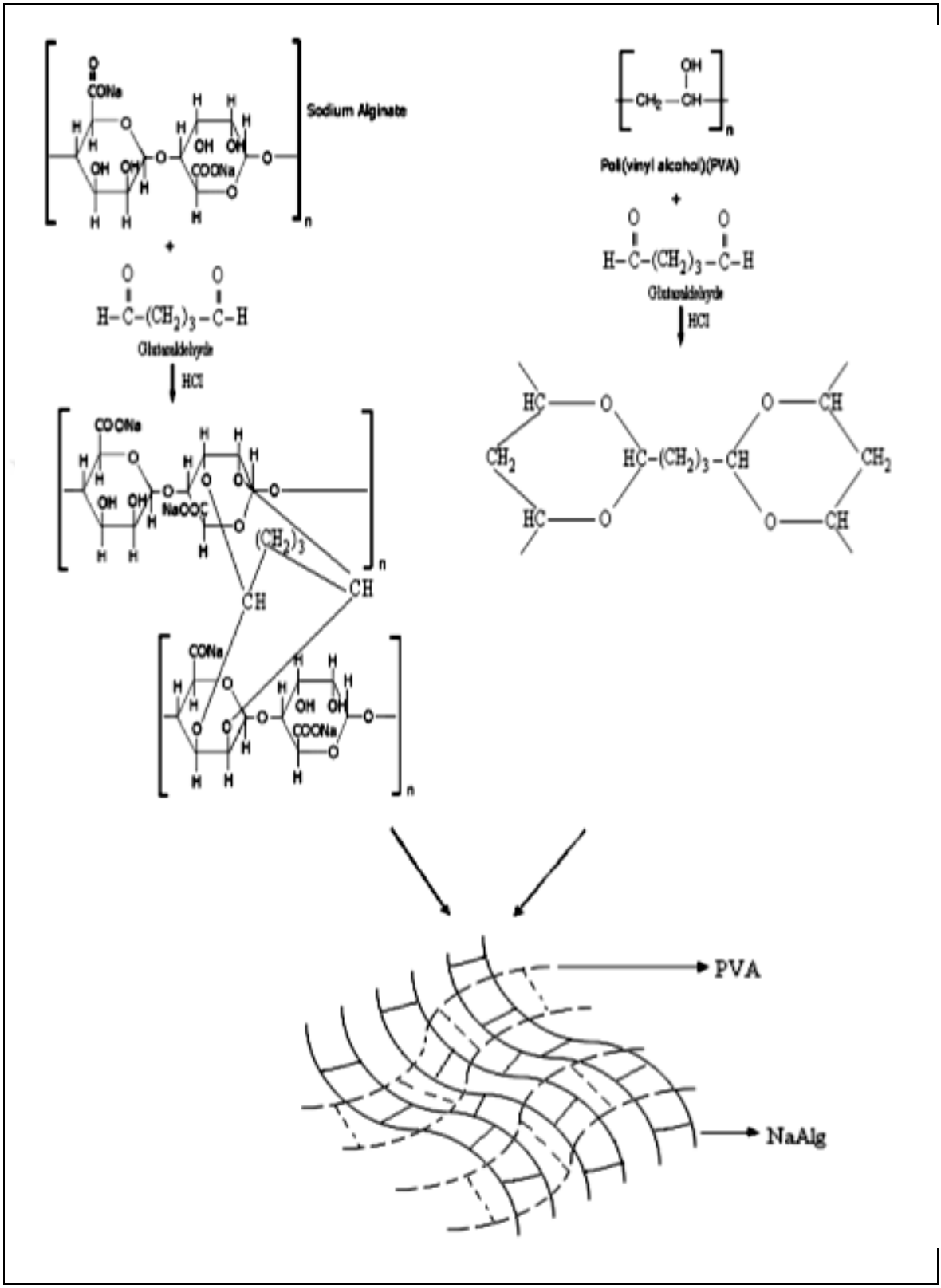
8.2.3 Zeolit 5A katkılı sodyum aljinat membranların hazırlanması

Dolgulu sodyum aljinat membran hazırlama adımları Şekil 8.1'de gösterilmiştir. Dolgulu sodyum aljinat membran hazırlanmasında, öncelikle %3' lük sodyum aljinat çözeltisi, oda

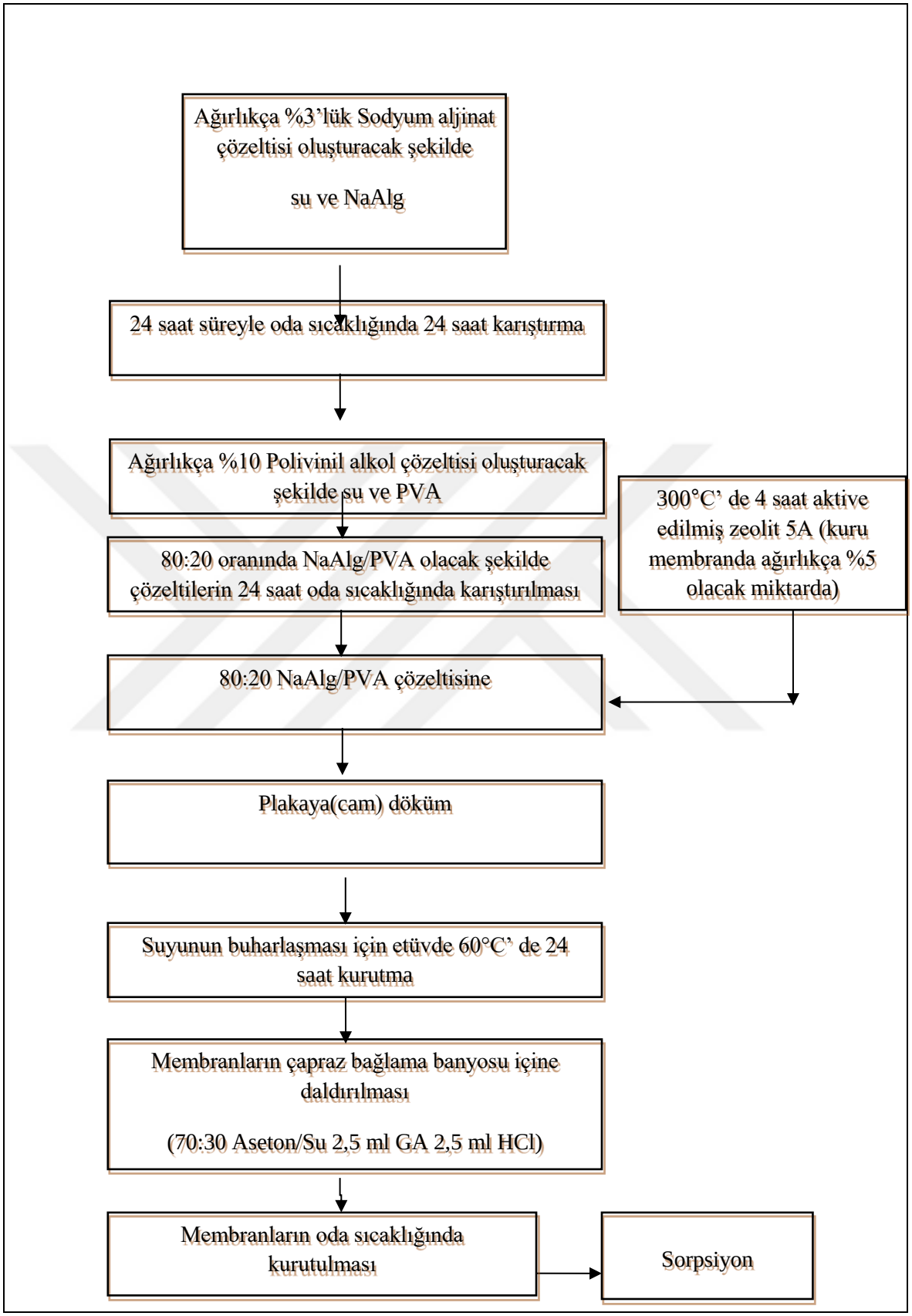
sıcaklığında bir reaktörde 24 saat boyunca orta dereceli karıştırma hızı ile manyetik bir karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Reaktör içinde elde edilen sodyum aljinat çözeltisine daha önceden belirlenen 300ºC' de 4 saat aktive edilmiş zeolit katılarak 2 saat. daha karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Oluşan çözelti döküm için hazır hale gelmiştir. Çözelti cam plakalar üzerine ince filmler şeklinde dökülmüş ve etüvde 60ºC' de 1 gün bekletilmiştir. Çapraz bağlama işlemi için 8.2.1'de anlatılan yöntem izlenmiştir.

8.2.4 Zeolit 5A ve PVA katkılı sodyum aljinat membranların hazırlanması

8.1.1'de anlatıldığı gibi 24 saat karıştırılarak homejen hale getirilmiş sodyum aljinat çözeltisi içerisine 90 ºC'lik su banyosu içerisindeki özel bir reaktörde 3 saat boyunca karıştırılarak elde edilmiş PVA çözeltisi kütlece katı madde oranı 80/20 NaAlg/PVA olacak şekilde eklenerek 22 saat boyunca manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır [61]. Reaktör içinde elde edilen sodyum aljinat ve PVA çözeltisine daha önceden belirlenen 300ºC' de 4 saat aktive edilmiş zeolit katılarak 2 saat. daha karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Oluşan çözelti döküm için hazır hale gelmiştir. 8.1.1'de yapılan işlemler tekrarlanarak çözeltilerin film hale getirildikten sonra çapraz bağlanmaları sağlanmıştır.



Şekil 8.1 Çapraz bağlamanın şematik gösterimi [61]



Şekil 8.2 Zeolit 5A-PVA Dolgulu NaAlg Membran Hazırlama Adımları

8.3 Sorpsiyon Deneyleri

Çözücü ve polimer arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi, membran malzemesi seçiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bu etkileşimlerin belirlenmesi için çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Birincisi Flory-Huggins teorisi, ikincisi ise çözünme parametresi teorisidir. Çözünme parametreleri teorisi özellikle tek bir saf çözücü ve polimer arasındaki etkileşimlerinin belirlenmesinde kullanışlı iken, Flory-Huggins teorisi ikili sıvı karışım ve polimer için yapılan hesaplamalarda daha kullanışlıdır. Flory-Huggins teorisine göre, polimer-çözücü arasındaki etkileşim *x* ile gösterilir. Eğer polimer, çözücü içerisinde tamamen çözünürse, *x* parametresi 0.5'den daha küçük bir değer alacaktır. Polimerin geçen maddeye olan ilgisinin azalması durumunda *x* değeri artar. Polimer ve çözücü arasındaki ilgi ya da etkileşim arttıkça, polimer içerisindeki sıvı miktarı artar ve *x* azalır. Çözücü-polimer etkileşimleri, yani x_{sp} değerleri sorpsiyon deneylerinden membran içinde çözünen çözücü miktarlarının deneysel olarak belirlenmesiyle hesaplanabilir. Polimer (*p*) ve çözücüden (*s*) oluşan ikili sistemde etkileşim parametresi x Eşitlik 8.1 ile şöyle ifade edilir;

$$x = -[\ln(1-\phi_p)+\phi_p]/\phi_p^2 \qquad (8.1)$$

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

$$Q=(W_w-W_d)/W_d \qquad (8.2)$$

$$\Phi_s=(Q/\rho_s)/(Q/\rho_s+1/\rho_p) \qquad (8.3)$$

$$\phi_p=1-\phi_s \qquad (8.4)$$

W_w ve W_d , sırasıyla şişmiş ve kuru membran ağırlıklarıdır. Bu veriler kullanılarak (8.2) denkleminden 1 gr kuru polimerin sorpladığı çözücü miktarı, Q bulunur. (8.3) denkleminden yoğunluk (ρ) ve Q'nun yardımıyla çözücünün hacim kesri, ϕ_s hesaplanır. Çözücünün hacmi kesrinden (8.4) denkleminin yardımı ile polimerin hacim kesrine geçilir.

Çözelti içerisindeki bileşenlerin membrandan geçişi sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarını içermektedir. Bu nedenle, pervaporasyon deneylerinde kullanılacak olan

membranların çalışma sıcaklığı ve bileşiminde denge durumunda hangi bileşeni, ne oranda tutabildiği tespit etmek önemli bilgiler vermektedir. Sorpsiyon deneyleri için şu adımlar izlenmektedir (Şenol, 2011).

- Ağırlığı belli membranın, çalışma sıcaklığında tutulan konsantrasyonu bilinen çözeltiye daldırılması,
- Dengeye ulaşana kadar belli aralıklarla membranın çözelti içerisinden alınıp ağırlığının ölçülmesi (tartımdan önce membran üzerindeki ıslaklık filtre kağıdıyla hafifçe kurulanarak alınır),
- Ağırlık değişimi olmadığında (sorpsiyon dengesi) membranın alınarak tartılması

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

W_s= Sorpsiyon dengesine gelen membranın ağırlığı

W_d= Kuru membran ağırlığı

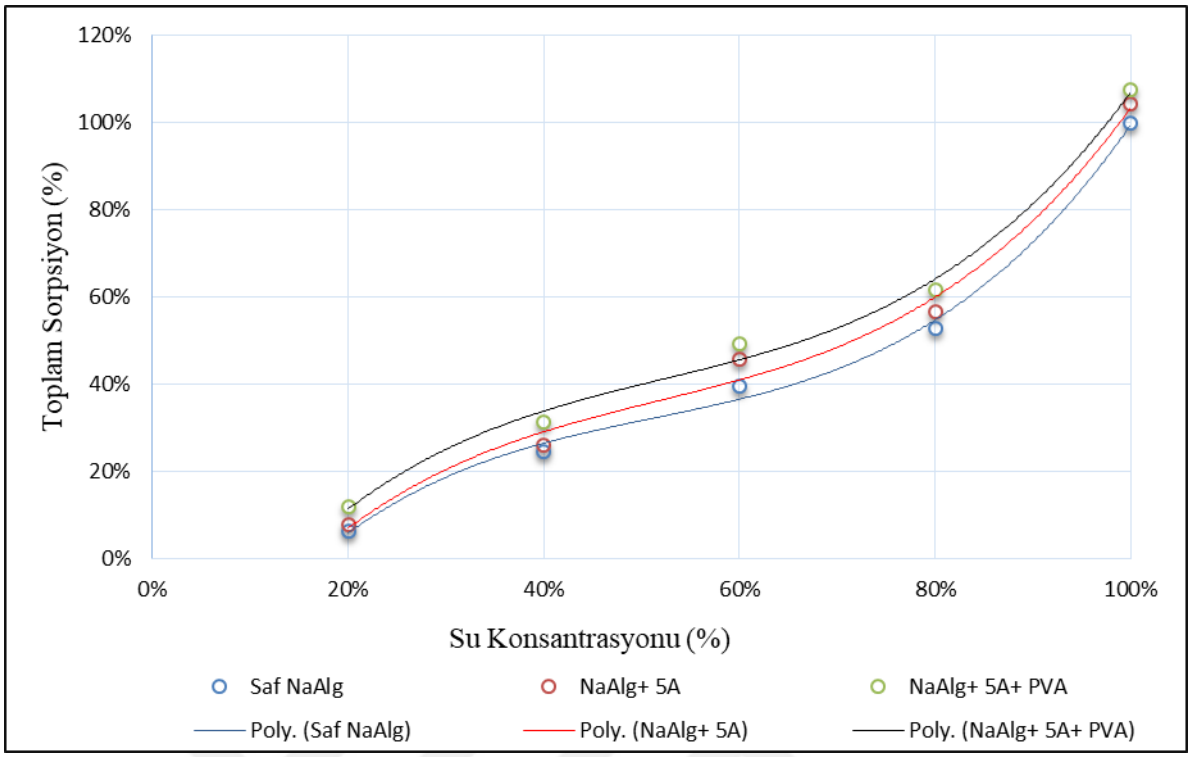
8.3.1 NaAlg Membranların Sorpsiyonu

Hazırlanan membranların farklı etanol konsantrasyonlarının toplam sorpsiyonları Çizelge 8.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.2 Konsantrasyonlara göre toplam sorpsiyon değerleri

% SORPSİYON					
	Saf Su	%80 Su	%60 Su	%40 Su	%20 Su
Saf NaAlg	100%	52,70%	39,60%	24,40%	6,30%
NaAlg+ 5A	104,20%	56,70%	45,70%	25,80%	7,70%
NaAlg+ 5A+ PVA	107,60%	61,90%	49,20%	31,30%	11,90%

Su konsantrasyonuna karşı saf, zeolit 5A dolgulu, zeleolit 5A ve PVA dolgulu NaAlg membranın 30ºC'deki sorpsiyon davranışı Şekil 8.3'de gösterilmiştir. Sodyum aljinat hidrofilik karakterde bir polimer olduğundan, karışımdaki su konsantrasyonu arttıkça toplam sorpsiyon belirgin biçimde artmıştır. Toplam sorpsiyon artışının büyük oranda suyun sorpsiyon artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla saf, zeolit 5A dolgulu, zeleolit 5A ve PVA dolgulu NaAlg membranların organik-su karışımlarının dehidrasyonunda etkili olabileceği sonucu çıkarılabilir.

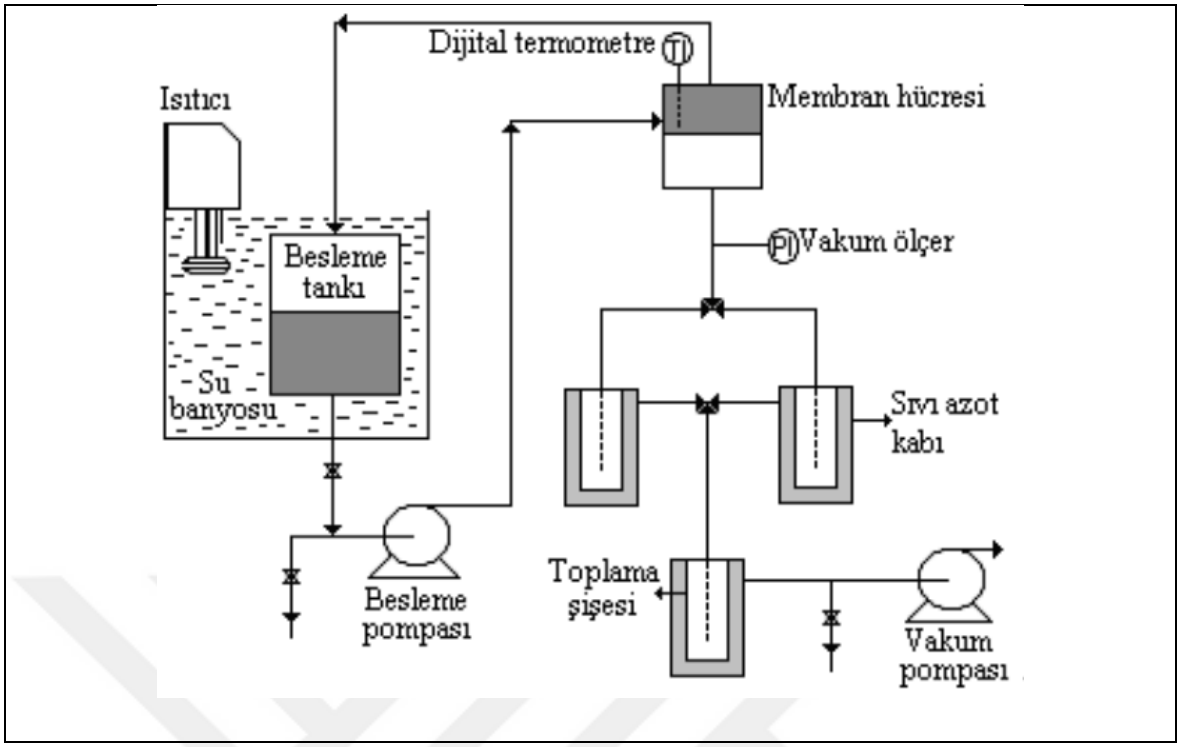


Şekil 8.3 NaAlg membranların sorpsiyon davranışı

8.4 NaAlg Membranların Pervaporasyon Deneyleri

Şekil 8.4'te gösterilen deneysel düzenek sürekli çalışan bir sistem sağlayacak şekilde;

- Besleme tankı,
- Besleme tankının içinde bulunduğu ısıtma banyosu,
- Besleme pompası (peristaltik pompa),
- Vakum pompası,
- Paslanmaz çelikten yapılan membran hücresi ve
- Dewar kapları ana kısımlarından oluşmaktadır.



Şekil 8.4 Pervaporasyon sistemi şematik gösterimi

Pervaporasyonun performansı akı ve seçicilikle belirlenmektedir.

AKI(J)

$J = m/(A*t)$

$J = [m/(A*t)]*(l/li)$

Burada l, deneyde kullanılan membran kalınlığı; li ise istenilen membran kalınlığıdır.

SEÇİCİLİK(α)

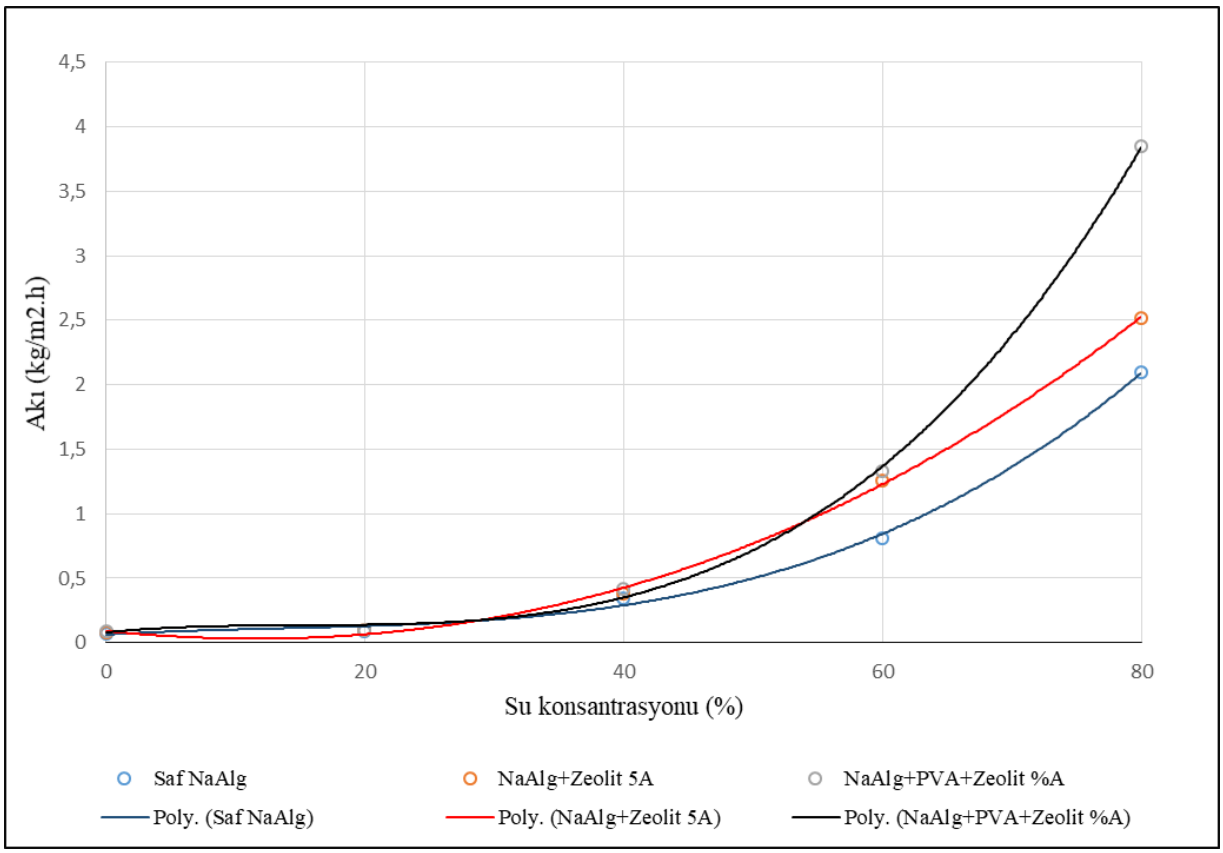
$\alpha_{i/j} = (y_i/y_j)/(x_i/x_j)$

Burada; y_i, y_j = geçen permeat buhar karışımındaki i ve j bileşenlerin konsantrasyonu,

x_i,x_j = besleme karışımındaki i ve j bileşenlerin konsantrasyonudur.

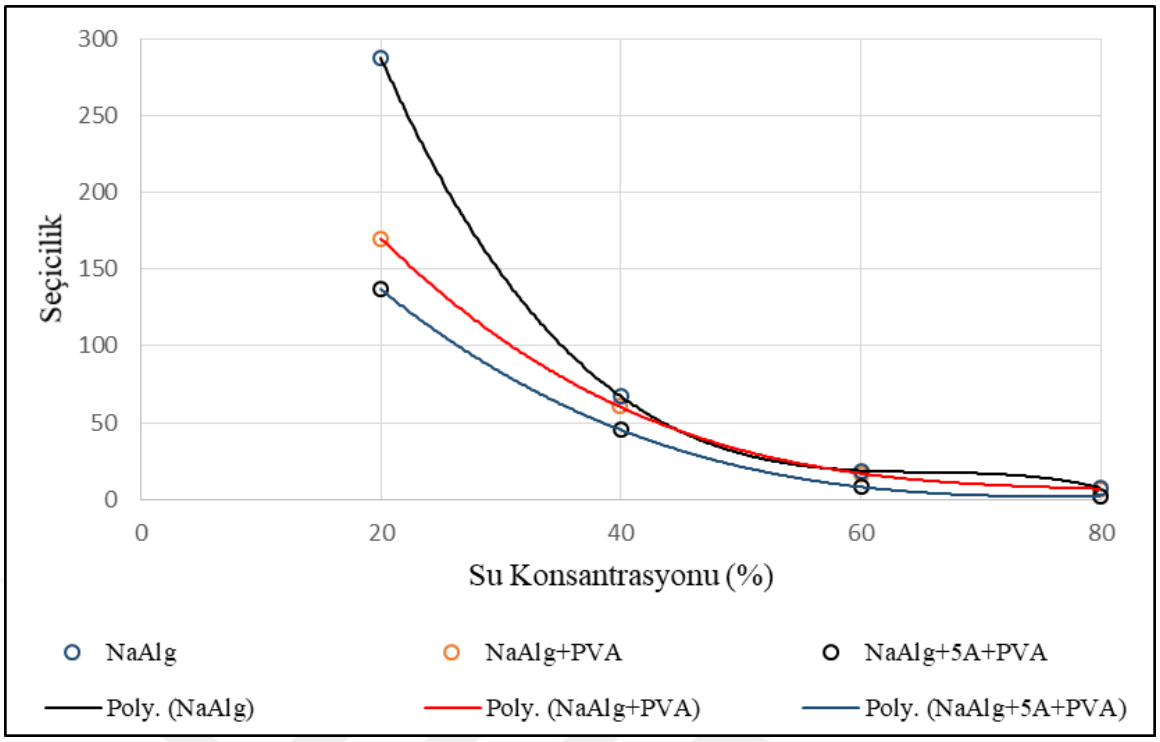
Pervaporasyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak su/etanol değerleri hesaplanmıştır.

Şekil 8.5'de görülebildiği gibi yapılan deneyler sonucunda literatür sonuçları ile uygun olarak çözeltideki su konsantrasyonu arttıkça akı değerinin arttığı gözlemlenmiştir. NaAlg'a zeolit 5A eklenmesi akı değerinin artmasını sağlarken PVA ve zeolit 5A'nın birlikte eklenmesinin daha yüksek akı değerlerine ulaşılmasını sağladığı görülmüştür.



Şekil 8.5 Pervaporasyon akı sonuçları grafiği

Şekil 8.6'da seçicililik değerlerinin grafik üzerinde gösterimi verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda besleme çözeltisindeki su konsantrasyonunun artmasının seçicilik üzerinde azaltıcı bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8.6 Pervaporasyon seçicilik değerleri grafiği

BÖLÜM 9

SONUÇ VE ÖNERİLER

Membranların düşük enerji tüketmeleri, düşük sıcaklıkta çalışmaları, modüler ve basit olmaları endüstriyel alanda kullanımını giderek arttırmıştır. Özellikle ayırma işlemlerinde membranların performansı, geleneksel ayırma işlemleri olan distilasyon, evaporasyon ve kristalizasyon gibi işlemlerin yerini alabilecek seviyededir. Bunun yanı sıra membranların sahip olduğu bir takım dezavantajlar vardır. Bunlardan bazıları; membran yüzeyinde birikim olması, maliyetinin yüksek olması, kısa ömürlü olmalarıdır. Membran proseslerin ve modüllerinin farklı işlevlerde olması membranların geniş bir kullanım alanına sahip olduklarının göstergesidir.

Bu çalışmada membranlar, membran prosesleri, membran modülleri ve kompozit membranların hazırlanması incelenmiş ve örnek bir çalışma olarak organik karışımlardan su gidermeye yönelik olarak çapraz bağlı zeolit 5A ve polivinil alkol dolgulu sodyum aljinat membranlar hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak 2,5 ml glutaraldehit, 2,5 ml hidroklorik asit, 30:70 oranında su aseton çözeltisi kullanılan membranların etanol-su karışımındaki davranışı incelenmiştir. Saf, %5 zeolit 5A ve 80:20 oranında NaAlg/PVA içeren NaAlg membranların farklı konsantrasyonlardaki etanol-su karışımındaki sorpsiyon davranışı 30ºC'de izlenmiştir. Karışımdaki su konsantrasyonu arttıkça toplam sorpsiyon belirgin biçimde arttımıştır. Artan sorpsiyon miktarına paralel olarak akı miktarı artarken, seçicilik değerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Sorpsiyon ve akı miktarı belirgin bir biçimde arttığından dolgulu NaAlg membranın organik-su karışımlarının dehidrasyonunda etkili olabileceği düşünülmektedir

Veerapur ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada NaAlg membranlar kullanılarak isopropanol-su karışımlarının ayrılması üzerine deneyler yapılmıştır. Saf NaAlg membranlar için su konsantrasyonu %10 su içeren isopropanol-su çözeltisinden %50 su içeren isopropanol-su çözeltisine arttıkça akı miktarının arttığı seçicilik miktarının ise azaltığı belirtilmiştir. Bu sonuç mevcut çalışmada elde edilen sonuçlarla uyum sağlamaktadır.

Filiz Uğur tarafından 2011 yılında yapılan yüksek lisans çalışmasında; saf NaAlg membranın akı değeri %10 su içeren etanol-su çözeltisi için yaklaşık 0,09 kg/m^2.h olarak grafikten okunmuştur. Bu değer mevcut çalışmada elde edilen değer ile benzerlik göstermektedir. Beslemedeki su konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak akı değeri artarken seçicilik değerinin artması ve NaAlg membranlara zeolit 4A ilavesinin akı değerini arttırması mevcut çalışmada elde edilen sonuçları destekleyici niteliktedir.

Sodyum aljinat membranlar üzerine Adoor ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada NaAlg ve PVA membranların isoporanol-su çözeltisi için davranışları ayrı ayrı incelenmiştir ve NaAlg'ın PVA'dan daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Glutaraledehit her iki polimer için de ortak çapraz bağlayıcı olduğundan bu çalışmada iki polimerin ortak bir çözeltisinden hazırlanacak membranların etanol-su üzerindeki etkileri incelenmiştir. Saf NaAlg membranlar ve zeolit 5A katkılı NaAlg membranlara göre NaAlg-PVA-zeolit 5A ile hazırlanan membranların daha yüksek akıya sahip oldukları belirlenmiştir. Artan akıyla birlikte membranların içerisindeki polimer zincirlerinin genişlemesi seçicilikte bir miktar düşüş yaşanmasına neden olmuştur.

Bu çalışmada yapılan deneylerde PVA ve zeolit 5A katıkısının NaAlg membranlar için sorpsiyon ve akı değerleri üzerinde arttıcı bir etkiye sahip olduğu tespit edildiğinden bu membranların etanol-su karışımlarının dehidrasyonunda kullanılmasında etkili olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

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

[2] Koyuncu I., Wiesner M.R., Bele C., Coriton G., Djafer M., ve Cavard J.(2004), "Advanced Pretreatment of a Surface Water for Nanofiltration: Impact of Various Strategies on Fouling and Rejection", 11/2004, AWWA Water Quality and Technology Conference, San Antonia, Texas, USA.

[3] Mulder, M., (1996) Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 13-17:231.

[4] Turgut, Y., Çetin, M., ve Bağ, H., (2004), Membran Proseslerle Su ve Atıksu Arıtımındaki Uygulamaları ve Membran Proseslerine Genel Bakış, Bitirme Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta.

[5] Mulder, M., (1991), “Basic Principles of Membrane Technology”, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 357

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

[7] Scott, K., (1995), Handbook of Industrial Membranes, 1st Ed, Elsevier, Oxford, UK.

[8] Mulder, M., (1991), “Basic Principles of Membrane Technology”, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 357.

[9] Membranların Kullanım Amaçları ve Kullanım Alanları, http://www.dokumen.org, 12 Şubat 2016

[10] Salt, Y., (2013), Membran ve Membran Prosesleri, Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[11] Membranların Sınıflandırılması, http://www.belgeler.com/blg/2e7j/membran-ayirma-teknikleri, 7 Mart 2016.

[12] Membranların Sınıflandırılması, http://www.kimyaevi.com.tr, 9 Mart 2016..

[13] Cardew, P.T., Le, M.S., (1998), Membran Proceesses; A Technology Guide, North West Water Ltd., Tübitak MAM, Cahit Arf Kütüphanesi, VIII, 13 Chap.

[14] Topaç, F.O., (1996), Membranlar ve Membranların Hazırlanması, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 58, İstanbul

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

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

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

[18] Koros, W.J., ve Chem, R.T., (1987), Handbook of Separation Processes Technology, John Wiley & Sons, USA, 868-869.

[19] Gaeta, S.N., Sogliano, M., ve Petrocchi, E., (1989), Future Industrial Prospects of Membrane Processes, The University Press Ltd., New York, 191.

[20] Salt, Y., ve Dinçer S., (2006) "Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri", Sigma-Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Yıldız Teknik Üniverstesi Yayınları,4;1-13, İstanbul.

[21] Fried, J.R., (2003), Polymer Science and Technology, Prentince-Hall PTR, 2ndEd.

[22] Membranların Şematik Gösterimi, http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/nanofiltration- seperations-part-1-nanotechnology, 15 Mart 2016.

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

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

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

[26] Seramik Membranın Bir SEM Görüntüsü, http://www.pall.com/main/food-and-beverage/product.page?id=54838, 15 Mart 2016.

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

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

[29] Zhu,Z., Feng, X., ve Penlidis, A., (2006), "Self-assembled Nano-structured Polyelectrolyte Composite Membranes for Pervaporation", Materials Science and Engineering C, 26: 1 –8.

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

[31] Singh, A. (1997). Membrane materials with enhanced selectivity, an entropic interpretation. Ph.D. Dissertation, University of Texas, Austin, TX.

[32] Ultrafiltrasyon Prosesinin Şematik Gösterimi, http://www.ultramembrane.com, 16 Mart 2016.

[33] Judd, S., ve Jefferson, B., (2003) Membranes for industrial wastewater recovery and re-use. Elsevier, England, 36-37.

[34] Field, R., Edited by Peinenmann, K. V., ve Nunes, S. P., (2010) Membranes for water treatment Vol.4. Wiley-VCH, Great Britain, 1.

[35] Ters Osmoz Prosesinin Şematik Gösterimi, http://www.atiksuaritma.com, 17 Nisan 2016.

[36] Ters Osmoz ve Normal Osmoz Arasındaki Fark, http://www.aquatechnology.net, 17 Nisan 2016.

[37] Pervaporasyon Ünitesi, http://www.emo.org.tr, 19 Nisan 2016.

[38] Groupe Carbone Lorraine, (1995), "Vapor Permeation", Membran Trennverfahren, GFT, November.

[39] Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M. ve Chrétien, B., (2002), "Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries", Journal of Membrane Science, 206, 87–117.

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

[41] Plaka – Çerçeve Modülü, http://www.gidadernegi.org/TR/Genel.htm, 25 Nisan 2016.

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

[43] Spiral Sargı Modülü, ,http://www.cdr.wisc.edu/programs/dairyingredients/pdf/membrane_config.pdf, 26 Nisan 2016.

[44] Uzun, İ.P. ve Keleşler, S., (2002), Polimerik Membranlar ve Uygulama Alanları, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 58, İstanbul.

[45] Tsujita, Y., (1992), The Physical Chemistry of Membranes, Membrane Science and Technology, New York, 1-58.

[46] Meares, P., (1976), Membrane Separation Processes, Amsterdam, 191.

[47] Kapiler modülün şematik gösterimi, http://www.nitto.com/product/industry/environment/membrane/cap/index.html, 28 Nisan 2016.

[48] Wagner, J., (2001), Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints, Osmonics Inc., Second Edition – Revision 2: 129, USA.

[49] Baker, R.W., Eykamp,W., Koros, W.J., Riley, R.L., Cussler, E.L.ve Strathmann, H., (1990), Membrane Separation Systems, A Research and Development Needs Assesment Final Report, Vol II, Mart, 1-40.

[50] Leysen, R., Doyen, W., (1989), Preparation and Application of Composite Membranes, (Ed) L. Cecille and J.C. Toussaint, in Future Industrial Prospects of Membrane Processes, The Universities Press Ltd., New York, 268.

[51] Bitter, J.G.A., (1991)Transport Mechanism in Membrane Separation Processes, (Ed) Dan Luss, Plenum Press, New York, 127-128.

[52] Çeliktaş, A., (2007). Ayırmada Kompozit Membranların Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.

[53] Ekinci, B., (2011), "Farklı Tip Zeolitlerle Dolgulu Membranlar Hazırlanması ve Pervaporasyon Çalışmaları", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[54] Salt, Y., (2002), "İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması", Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.

[55] Richardson, J.F., Harker, J.H., ve Backhurst, J.R., (2002), "Coulson and Richardson's Chemical Engineering", Volume 2, Fifth edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 437-474.

[56] Feng, X., ve Huang, R.Y.M., (1997), "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", Ind.Eng,Chem.Res., 36: 1048-1066.

[57] Zhang, S., ve Drioli, E. (1995), "Review: Pervaporation Membranes", Sep. Sci. And Tech., 30: 1-31.

[58] Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Keleşer, S., Özkan S., ve Dinçer, S., (2005), "Pervaporation Separation of Ethylacetate-Water Mixtures Through a Crosslinked Poly(vinylalcohol) Membrane", Vacuum, 79: 215-220.

[59] Athayde, A.L., Baker, R.w., Daniels, R., Le, M.H. ve Ly, J.H. (1997), "Pervaporation for Wastewater Treatmen", Chemtech, 34-39.

[60] Magalad, V.T., (2010). '' Preyssler type heterepolyacid-incorporated highly water selective sodium alginate based inorganic-organic hybrid membranes for pervaporation dehydration of ethanol, Chemical Engineering Journal, 159:75-83.

[61] Kahya, S., (2010). '' Sodium alginate/poly(vinyl alcohol) alloy membranes for the pervaporation, vapour permeation and vapour permeation with temperature difference separation of dimethylformamide/water mixtures: A comparative study'', Science Direct, 1092-1102.

[62] Adoor, S.G., (2007). ''Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly (vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temparatures, Science Direct, 48: 5417, 5430.

[63] Veerapur, R., (2008). '' Sodium alginate–magnesium aluminum silicate mixed matrix membranes for pervaporation separation of water–isopropanol mixtures'', Science Direct, 221-230.

[64] Teli, S.B., (2006). '' Highly water selective silicotungstic acid (H4SiW12O40) incorporated novel sodium alginate hybrid composite membranes for pervaporation dehydration of acetic acid'', Science Direct, 178-186.

[65] Bhat, S.D., (2007). '' Highly water selective silicotungstic acid incorporated novel sodium alginate hybrid composite membranes for pervaporation dehydration of acetic acid'', Science Direct, 203-229.

[66] Gao, C., (2013). '' Pervaporation dehydration of ethanol by hyaluronic acid/sodium alginate two-active-layer composite membranes'', Science Direct, 158-165.

[67] Kuila, SB., (2013). '' Dehydration of dioxane by pervaporation using filled blend membranes of polyvinyl alcohol and sodium alginate'', Science Direct, 101:1154-1165.

[68] Rachipudi, P.S., (2013). '' Solving the trade-off phenomenon in separation of water–dioxan mixtures by pervaporation through crosslinked sodium–alginate membranes with polystyrene sulfonic acid-co-maleic acid'', Science Direct, 84-92.

[69] Zhu, T., (2010). '' Study of pervaporation for dehydration of caprolactam through blend NaAlg–poly(vinyl pyrrolidone) membranes on PAN supports'', Science Direct, 242-252.

[70] Adoor, S.G., (2013). ''Exploration of nanocompasite membranes composed of phosphotungstic acid in sodium alginate for separation of aquous-organic mixtures by pervaporation'', Science Direct, 64-74.

[71] Sajjan, A.D., (2012). '' Novel approach for the development of pervaporation membranes using sodium alginate and chitosan-wrapped multiwalled carbon nanotubes for the dehydration of isopropanol'', Science Direct, 77-88.

[72] Uragami, T., (2015). '' Dehydration of an ethanol/water azeotrope through alginate-DNA membranes cross-linked with metal ions by pervaporation'', Science Direct, 38-45.

[73] Saraswathi, M., (2010). '' Pervaporation studies of sodium alginate (SA)/dextrin blend membranes for separation of water and isopropanol mixture'', Science Direct, 177-183.

[74] Chen, J.H., (2012). '' Pervaporation dehydration of acetic acid using polyelectrolytes complex (PEC)/11-phosphotungstic acid hydrate (PW11) hybrid membrane (PEC/PW11)'', Science Direct, 206-213.

[75] Cao, K., (2014). '' Enhanced water permeation through sodium alginate membranes by incorporating graphene oxides'', Science Direct, 272-283.

[76] Nigiz, F.U., (2012). ''Pervaporation of ethanol/water mixtures using clinoptilolite and 4A filled sodium alginate membranes'', Science Direct, 24-31.

[77] Kalyani, S., (2008). ''Pervaporation separation of ethanol–water mixtures through odium alginate membranes'', Science Direct, 68-81.

[78] Saraswathi, M., (2014). '' Blend membranes of sodium alginate and soya protein for pervaporation dehydration of isopropanol'', Science Direct, 12-21.

[79] Kuila, S.B., (2013). '' Separation of benzene–cyclohexane mixtures by filled blend membranes of carboxymethyl cellulose and sodium alginate'', Science Direct, 45-56.

[80] Kalyani, S., (2006), '' Separation of Ethanol−Water Mixtures by Pervaporation Using Sodium Alginate/Poly(vinyl pyrrolidone) Blend Membrane Crosslinked with Phosphoric Acid'', Science Direct, 9088-9095.

[81] Zhank, W., (2013). 'Separation of acetic acid/water mixtures by pervaporation with composite membranes of sodium alginate active layer and microporous polypropylene substrate'', Science Direct, 135-147.

[82] Rachipudi, P.S., (2012). ''Development of crosslinked sodium alginate membranes using polystyrene sulfonic acid-co-maleic acidfor pervaporation dehydration of isopropanol'', Science Direct, 884-889.

[83] Suhas, P.D., (2014). '' Functionalized Graphene Sheets Embedded in Chitosan Nanocomposite Membranes for Ethanol and Isopropanol Dehydration via Pervaporation'', Science Direct, 14474–14484.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tuğçe SAKA

Doğum Tarihi ve Yeri :15.05.1991 / Istanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : tugceesaka@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniverstesi	2017
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniverstesi	2014
Lise	Fen-Matematik	Çapa AÖL	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016-Devam ediyor	Metu Elektromekanik	Proje ve Satış Sorumlusu

Bildiri

1. Tuğçe SAKA, Yavuz SALT, İkili Karışımların Pervaporasyonla Ayrılmasına Yönelik Zeolit Dolgulu Solyum Aljinat Kompozit Membranların Geliştirilmesi, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, s. 364, 23-26, Ağustos 2016, İzmir.

2. Tuğçe SAKA, Yavuz SALT, İlknur KÜÇÜK , Characterization of Zeolite 5A Filled-Sodium Alginate Membranes Prepared for Dehydration of Aqueous Organic Mixtures by Pervaporation, 4th Internatıonal conference on materials science and nanotechnology for next generation (MSNG2017), pp. 69, 28-30 Haziran 2017, Bosna-Hersek.