

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI TİP ZEOLİTLER KULLANILARAK DOLGULU
POLİMERİK MEMBRANLAR HAZIRLANMASI VE SORPSİYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

ŞEBNEM ŞENOL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. YAVUZ SALT**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI TİP ZEOLİTLER KULLANILARAK DOLGULU POLİMERİK
MEMBRANLAR HAZIRLANMASI VE SORPSİYON DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

Şebnem ŞENOL tarafından hazırlanan tez çalışması 29.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Semra KOŞUCUOĞLU ÖZKAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü,
2010-07-01-KAP04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. İnci SALT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Ekin YILDIRIM KIPÇAK'a ve Arş. Gör. Aysel KANTÜRK FİGEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca hep yanımda olup desteğini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Elif EKİZ'e teşekkür ederim.

Haziran, 2011

Şebnem ŞENOL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	10
1.3 Hipotez	10
BÖLÜM 2	
MEMBRANLAR	11
2.1 Membran.....	11
2.2 Membran Malzemeleri	13
2.2.1 Organik Membranlar	14
2.2.2 İnorganik Membranlar.....	15
2.3 Membranların Sınıflandırılması.....	16
2.3.1 Mikrogözenekli Membranlar	16
2.3.2 Asimetrik Membranlar	17
2.3.3 Homojen Membranlar	18
2.3.4 İyon Değiştirici Membranlar	18
2.3.5 Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar	19
2.3.6 Kompozit Membranlar	19

BÖLÜM 3

MEMBRAN PROSESLERİ	21
3.1 Mikrofiltrasyon	21
3.2 Ultrafiltrasyon	22
3.3 Nanofiltrasyon	23
3.4 Ters Osmoz.....	23
3.5 Pervaporasyon.....	25
3.6 Elektrodializ.....	28
3.7 Buhar Permeasyonu	29
3.8 Gaz Karışımların Ayrılması.....	30

BÖLÜM 4

MEMBRAN MODÜLLERİ	31
4.1 Plaka- Çerçeve Modülü	31
4.2 Spiral Sargı Modülü	32
4.3 İçi Boş Lif Modülü.....	33
4.4 Borusal Modül	34
4.5 Kapiler Modül.....	35
4.6 Membran Modülünün Seçimi	36

BÖLÜM 5

MEMBRAN ÖMRÜNÜ ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	37
5.1 Sıcaklık	37
5.2 Basınç	37
5.3 İnorganik Kirlenme	38
5.4 Askıda Katı Maddeler	38
5.5 Organik Kirlenme	38
5.6 Mikrobiyolojik Kirlenme.....	38
5.7 Oksidasyon	38
5.8 Hidroliz.....	38
5.9 Konsantrasyon Polarizasyonu	39

BÖLÜM 6

ZEOLİTLER.....	40
6.1 Zeolitlerin Tarihçesi	40
6.2 Zeolit Yataklarının Oluşumu	42
6.3 Zeolitlerin Yapısı ve Genel Özellikleri	43
6.4 Zeolitlerin Sınıflandırılması	45
6.4.1 Doğal Zeolitler	45
6.4.2 Sentetik Zeolitler.....	46
6.5 Zeolitlerin Önemli Özellikleri	50
6.5.1 İyon Değişirme	50
6.5.2 Adsorbans	50
6.5.3 Dehidratasyon	50
6.6 Zeolit Dolgulu Membranlar	51

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR.....	53
7.1 Kullanılan Madde ve Malzemeler	53
7.2 Membranların Hazırlanması	53
7.3 Sorpsiyon Deneyleri.....	57
7.3.1 Homojen PVA Membranın Saf Su Sorpsiyonu	60
7.3.2 Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Sorpsiyonu.....	61
7.3.3 3A Zeolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Sorpsiyonu.....	63
7.3.4 4A Zeolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki Sorpsiyonu.....	65
7.3.5 5A Zeolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki Sorpsiyonu.....	65
7.3.6 13X Zeolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Sorpsiyonu	66
7.3.7 Homojen PVA ve Farklı Tip Zeolitlerle Dolgulu PVA Membranların Saf Su Sorpsiyonu	67
7.3.8 Homojen PDMS Membranın Saf Maddelerdeki Sorpsiyonu	68
7.3.9 13X Zeolit Dolgulu PDMS Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Sorpsiyonu	69
7.3.10 Homojen PDMS ve 13X Zeolit Dolgulu PDMS Membranların Etilasetat Sorpsiyonu	72

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGE LİSTESİ

Q	Sorpsiyon değeri
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
W_w	Şişmiş membranın ağırlığı
W_d	Kuru membranın ağırlığı
x_{sp}	Çözücü-polimer etkileşimi
ϕ_p	Polimerin hacim kesri
Φ_s	Çözücünün hacim kesri
ρ_p	Polimerin yoğunluğu
ρ_s	Çözücü yoğunluğu
δ	Çözünürlük parametresi

KISALTMA LİSTESİ

EtAc	Etilasetat
EtOH	Etanol
FAU	Fajosit
GS	Gaz Karışımların Ayrılması
HMA	2-Hidroksi 5-Metil Anilin
LTA	Linde Type A
MeOH	Metanol
MF	Mikrofiltrasyon
MFI	Mobil Five
NF	Nanofiltrasyon
NTU	Nephelometrik Bulanıklık Birimi
PAA	Poliakrilik Asit
PC	Polikarbonat
PDMS	Polidimetilsiloksan
PES	Polietersülfon
PI	Poliimid
PNA	P-nitroanilin
PVA	Polivinilalkol
PVC	Polivinilklorür
RO	Ters Osmoz
SAPO	Silika Alümina Fosfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TFC	İnce Film Kompozit
TOC	Toplam Askıda Katı Madde
UF	Ultrafiltrasyon
VP	Buhar Permeasyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	Membran esaslı ayırma prosesinin şeması	12
Şekil 2. 2	Asimetrik polisülfon membranın SEM fotoğrafı	17
Şekil 2. 3	İyon yüklü membran	18
Şekil 3. 1	RO, NF,UF VE MF proseslerinin karşılaştırılması	23
Şekil 3. 2	Osmoz işlemi	24
Şekil 3. 3	Ters osmoz işlemi	24
Şekil 3. 4	Pervaporasyonun temel prensibi	27
Şekil 3. 5	Pervaporasyon sürecinin şematik olarak gösterilmesi	27
Şekil 3. 6	İyon değiştirici membranların kullanıldığı bir elektrodializ hücresi	28
Şekil 3. 7	İçi boş lif membran modülü.....	30
Şekil 4. 1	Levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi	32
Şekil 4. 2	Spiral sargı modülü	33
Şekil 4. 3	Borusal modül.....	35
Şekil 6. 1	SiO ₄ tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi	43
Şekil 6. 2	Zeolit kristalinin temel yapı birimi	44
Şekil 6. 3	Klinoptilolit şematik ve SEM görüntüleri	45
Şekil 6. 4	Doğal Gördes klinoptilolitinin SEM fotoğrafı.....	46
Şekil 6. 5	LTA şematik görünümü	47
Şekil 6. 6	FAU şematik görünümü	47
Şekil 6. 7	Sentetik 13X zeolitinin SEM fotoğrafı.....	48
Şekil 7. 1	Zeolit dolgulu PVA membran hazırlama adımları.....	55
Şekil 7. 2	Zeolit dolgulu PDMS membran hazırlama adımları.....	56
Şekil 7. 3	Homojen PVA membranın SEM fotoğrafı.....	57
Şekil 7. 4	% 10 klinoptilolit dolgulu membranın SEM fotoğrafı	57
Şekil 7. 5	Homojen PVA membranın farklı sıcaklıklardaki su sorpsiyonu	60
Şekil 7. 6	Klinoptilolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu.....	61
Şekil 7. 7	Klinoptilolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve karışımların içindeki sorpsiyonu.....	62
Şekil 7. 8	3A zeolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu.....	63
Şekil 7. 9	3A zeolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve karışımlardaki sorpsiyonu.....	64
Şekil 7. 10	4A zeolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu.....	65

Şekil 7. 11	5A zeolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu	65
Şekil 7. 12	13X zeolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu	66
Şekil 7. 13	13X zeolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve etanol etilasetat karışımındaki sorpsiyonu	67
Şekil 7. 14	Homojen PVA ve farklı tip zeolitlerle dolgulu PVA membranların saf su sorpsiyonu	67
Şekil 7. 15	Homojen PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu	68
Şekil 7. 16	13X zeolit dolgulu PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu	69
Şekil 7. 17	13X zeolit dolgulu PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki ve etilasetat-etanol karışımı içindeki sorpsiyonu.....	70
Şekil 7. 18	13X zeolit dolgulu PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki ve etilasetat-su karışımı içindeki sorpsiyonu	71
Şekil 7. 19	13X zeolit dolgulu PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki % 20 etanol etanol-su karışımındaki sorpsiyonu.....	71
Şekil 7. 20	Homojen PDMS ve 13X zeolit dolgulu PDMS membranların etilasetat sorpsiyonu.....	72

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Gözenek tipleri ve genişlikleri	16
Çizelge 6. 1 Türkiye’de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri	42
Çizelge 6. 2 Zeolitin kimyasal yapısı	45
Çizelge 6. 3 Bazı doğal zeolitlerin kimyasal formülleri ve gözenek boyutları	49

ÖZET

FARKLI TİP ZEOLİTLER KULLANILARAK DOLGULU POLİMERİK MEMBRANLAR HAZIRLANMASI VE SORPSİYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Şebnem ŞENOL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yavuz Salt

Organik bir polimerik yapı içerisinde dağıtılmış gözenekli parçacıklardan oluşan inorganik-organik kompozit membranlar (karışık matris membranlar) ayırma özelliklerini geliştirme potansiyeline sahiptir. Kompozit bir membranın organik-inorganik hibrid yapısı, zeolit gibi adsorpsiyon özelliğine sahip inorganik malzemenin yüksek ayırma performansı ile organik malzemenin uygun hazırlama özelliklerini bir araya getirir. Klinoptilolit, tanımlanmış çok sayıda doğal zeolit arasında en çok bulunan ve en yaygın biçimde kullanılanıdır.

Bu çalışmada, çevre dostu ve enerji tasarruflu bir teknoloji olarak kullanılabilen pervaporasyon prosesinin ayırma mekanizması; sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarını içerdiğinden, dolgulu poli(vinilalkol) (PVA) ve poli(dimetilsiloksan) (PDMS) membranlarla bir sorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak PVA için tartarik asit, PDMS için ticari bir çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Farklı tip zeolit (klinoptilolit, 3A, 4A, 5A ve 13X) içeren dolgulu PVA ve PDMS membranlar hazırlanmıştır. 3A, 4A, 5A ve 13X sentetik zeolitlerdir.

Sorpsiyon deneyleri, dolgulu PVA ve PDMS membranlar kullanılarak saf su, etanol, metanol ve etilasetat içinde ve etilasetat-su, etanol-su, metanol-su ve etanol-etilasetat ikili karışımlarında 30, 40 ve 50°C’de gerçekleştirilmiştir. Dolgulu PVA membran suyu, PDMS membran ise etilasetatı tercihli olarak sorplamıştır.

Anahtar Kelimeler: Doğal zeolit, sentetik zeolit, membran, dolgulu membran, sorpsiyon

**PREPARATION OF FILLED POLYMERIC MEMBRANES USING
DIFFERENT TYPES OF ZEOLITES AND INVESTIGATION OF THE
SORPTION BEHAVIOURS**

Şebnem ŞENOL

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Yavuz SALT

Inorganic-organic composite membranes composed of porous particles dispersed in an organic polymeric matrix, namely mixed matrix membranes have potential to enhance the separation properties. Organic-inorganic hybrid structure formation of a composite membrane brings together the high separation performance of adsorptive inorganic materials such as zeolite and the convenient membrane preparation properties of organic materials. There are many natural zeolites identified in the world. Among the natural zeolites, clinoptilolite, is the most abundant natural zeolite and is widely used in the world.

In this study, since the separation mechanism of pervaporation process which can be used as an environment-friendly and energy-efficient technology consists of the sorption, diffusion and desorption steps, a sorption study was carried out with the filled poly(vinylalcohol) (PVA) and poly(dimethylsiloxane) (PDMS) membranes. Tartaric acid was used as the cross-linking agent for PVA, and a commercial cross-linking agent was used for PDMS. Zeolite (clinoptilolite, 3A, 4A, 5A and 13X) filled PVA and PDMS membranes containing different types of zeolite were prepared. 3A, 4A, 5A and 13X are synthetic zeolites.

Sorption experiments were carried out at 30, 40 and 50°C in pure substances (water, ethanol, methanol and ethyl acetate) and binary mixtures (ethylacetate-water, ethanol-water, methanol-water and ethanol-ethylacetate) using zeolite-filled PVA and PDMS membranes prepared. The PVA and PDMS membranes prepared preferentially sorb water and ethylacetate, respectively.

Key words: Natural zeolite, synthetic zeolite, membrane, filled-membrane, sorption

1.1 Literatür Özeti

Salt tarafından [1] de yapılan çalışmada organik karışımlardan su gidermeye yönelik olarak çapraz bağlı polivinilalkol membranlar hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak değişik oranlarda tartarik asit ve okzalik asit içeren membranların saf su içerisindeki davranışları incelenmiş ve tartarik asitle bağlanan membranların daha kısa sürede sorpsiyon dengesine geldiği ve daha kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle çapraz bağlayıcı olarak tartarik asit seçilmiştir. % 20 tartarik asit içeren PVA membranların saf su, etilasetat içinde ve etilasetat/su karışımlarındaki sorpsiyon davranışı 30, 40, 50°C sıcaklıklarında izlenmiştir. PVA membranın saf su ve etilasetat sorpsiyonu arasında belirgin bir fark olduğu ve etilasetat/su karışımlarının ayrılmasında kullanılabileceği görülmüştür. Organik-su karışımından organik ayrılması için çapraz bağlı PDMS membranlar hazırlanarak sorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalardan PDMS membranların etilasetat-su karışımından etilasetat ayrılması için oldukça iyi olduğu görülmüştür. Etilasetat ve su sorpsiyonunda oldukça büyük bir fark mevcuttur. Sıcaklık artışıyla birlikte etilasetat sorpsiyonunda bir artış olurken, su sorpsiyonunda düşme olmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda iyi bir ayırma işleminin olacağı düşünülmektedir. Su giderme işlemine yönelik olarak polivinilalkol membranlar kullanılarak, kurulan deney sisteminde saf su, saf etilasetat ve % 2.5 su içerikli etilasetat-su karışımı için 30, 40 ve 50°C'de yapılan pervaporasyon deneyleri sonucunda her ne kadar akı değerleri düşük olsa da, seçicilik değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

PDMS membranlar kullanılarak pervaporasyonun uygulama alanlarından organik bileşenlerin sulu çözeltilerinden organik geri kazanımı ve organik bileşenlerin birbirinden ayrılması Hasanoğlu tarafından [2] de incelenmiştir. Uçucu organik bileşenlerin sulu çözeltilerinden organik bileşenin geri kazanımına yönelik etilasetat-su karışımı, organiklerin birbirinden ayrılmasına yönelik etilasetat-etanol karışımı ele alınmıştır. Membran olarak bu tür uygulamalarda organikler için yüksek akı ve seçicilik değerleri gösteren polidimetilsiloksan (PDMS) seçilmiştir. Etilasetat su karışımı için 30, 35 ve 40°C sıcaklıklarda sorpsiyon ve pervaporasyon, 30°C ve 40°C'de desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Saf etilasetat ve saf su sorpsiyonları arasında belirgin bir fark vardır ve membran tercihli olarak etilasetatı seçmektedir. Dolayısıyla PDMS membranın bu karışımda etil asetatın geri kazanımı için kullanılabileceği görülmektedir. Etilasetat ve etanol karışımı için 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Saf etilasetat ve saf etanol sorpsiyon sonuçları incelendiğinde PDMS membranın etilasetatı etanole göre daha fazla sorpladığı belirlenmiştir.

Organik çözücülerden suyun uzaklaştırılmasına yönelik olarak homojen ve ağırlıkça değişik miktarlarda klinoptilolit dolgu içeren polivinilalkol membranlar Arçevik tarafından [3] te hazırlanmıştır. Sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri hazırlanan 100 µm kalınlığındaki çapraz bağlı PVA membranlar kullanılarak saf su, etanol ve etilasetat içinde 30, 40, 50°C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sorpsiyon sonuçları, hazırlanan membranların saf sıvıları azalan sırada sorbe ettiği ettiğini göstermiştir: su> etanol> etilasetat. Pervaporasyon sonuçları, saf madde akılarının sorpsiyon sonucu elde edilen veriler ile uyumlu olarak değiştiğini göstermiştir.

Hilmioğlu tarafından [4] te sorpsiyon ve pervaporasyon çalışmalarında metil ter-bütileter ve metanol karışımlarının ayrılmasında PVA/PAA çapraz bağlı membranlar kullanılmıştır. PVA/PAA oranının ve sıvı karışım kompozisyonunun etkileri incelenmiştir. Membranda artan PAA içeriği ile akılar azalmıştır, seçicilik artmıştır. Toplam sorpsiyon ve akılar, artan metanol konsantrasyonuyla artmış, seçicilik azalmıştır. Sorpsiyon sonuçları pervaporasyonla aynı eğimi göstermiştir.

Çapraz bağlı PVA membranlarda su-alkol ikili karışımının sorpsiyon ve permeasyon çalışmaları Burshe vd. tarafından [5] te yapılmıştır. Sıcaklığın etkisini, besleme konsantrasyonunun, çapraz bağlayıcı miktarının, pervaporasyon özelliğine etkisi araştırılmıştır.

PVA, maleik asit ve sitrik asitle çapraz bağlanmıştır. Sitrik asitle çapraz bağlı PVA membran, maleik asitle çapraz bağlı PVA'dan daha iyi seçicilik verdiği tespit edilmiştir. Çalışılan alkol-su karışımları arasında en yüksek seçicilik su-izopropanol ve su-izobütanol sistemlerinde gözlenmiştir. PVA membranlar suyun seçici olarak taşınımında önemli rol oynamıştır.

Sorpsiyon ve pervaporasyon sonuçlarından oluşan izopropil alkol/su karışımının ayrılmasına yönelik çalışma Hilmioğlu ve Tülbentçi tarafından [6] da yapılmıştır. Poliakrilik asit ve polivinilalkolün karıştırılmasıyla membranlar hazırlanmıştır ve membranlar, polivinilalkolün hidroksil grubuyla poliakrilik asitin karboksil grubu arasında ester bağının oluşumuyla kovalent olarak çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlı membranların izopropil alkol/su karışımı içindeki sorpsiyonuna PVA/PAA oranı ve su-karışımın bileşiminin etkisi araştırılmıştır. Pervaporasyon özellikleri de PVA/PAA oranının ve besleme karışımının bileşiminin bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Membrandaki PAA içeriğiyle birlikte, çözünürlük ve akılar azalmış, seçicilik artmıştır. Sorpsiyon sonuçları pervaporasyon sonuçlarıyla aynı eğilimi göstermiştir.

Okumuşoğlu vd. tarafından [7] de yapılan çalışmada, bir selüloz türevi olan selüloz asetat içine zeolit 13X ve 4A ilavesi ile elde edilmiş dolgulu membranın etil alkol/su karışımının pervaporasyonunda kullanıldığı ve toplam akıda iki kat artış sağlanırken seçicilikte azalma gözlemlendiği anlaşılmaktadır. Azalmanın nedeni olarak, zeolit ilavesi ile membranda heterojen mikromorfolojik yapının oluşması ile rastgele dağılmış zeolit parçacıklarının gözenekli bir yapı oluşması belirtilmiştir.

Zeolit T katkılı karışık matriks kompozit PVA membranın su-1,4 dioksan karışımının ayrılmasına yönelik pervaporasyon çalışmaları Veerapur vd. tarafından [8] de yapılmıştır. %5 oranında zeolit içeren PVA-1, %10 oranında zeolit içeren PVA-2, %15 oranında zeolit içeren PVA-3 membrandır. Sorpsiyon çalışmalarında katkısız PVA membran da kullanılmıştır. Bu matriks kompozit membranın sorpsiyonu katkısız PVA membrandan daha yüksektir. Sorpsiyon, artan zeolit dolgusuyla artmıştır. Su molekülleri oldukça kolay matriks membranların içine girmiştir bu da zeolit parçacıklarının oluşturduğu gözenekler sayesinde.

Guan vd. tarafından [9] da yapılan çalışmada çok katmanlı karışık matris membranlar hazırlanmıştır. Bu membranlar, üst tabakadaki seçici karışık matris membran, orta tabakada gözenekli poli(akrilonitril- ko metilakrilat) ve polifenilin sülfitten oluşan alt tabakaya sahiptir. Seçici karışık matris tabaka ise zeolit KA katkılı fumarik asitle çapraz bağlanmış PVA'dır. Bu membranın ayırma performansı, seçiciliği, pervaporasyonla etanol-su ayrımı incelenmiştir. Çok katmanlı karışık matris membranların ayırma performansı çok katmanlı homojen membrandan üstün bulunmuştur. Etkili pervaporasyon performansı zeolitle etkileşimi ve fumarik asitle çapraz bağlanmış polimer matris arasındaki iyi temastan kaynaklanmaktadır.

25°C'den 50°C' ye kadar akrilonitril katkılanmış PVA membranlar, ağırlıkça % 80 asetik asit içeren (asetik asit-su karışımı) beslemenin pervaporasyonla ayırma çalışmalarında Alghazawi vd. tarafından [10] da kullanılmıştır. Akrilonitril katkılanmış PVA membranın geçirme ve ayırma özelliklerine, membran inceliği, besleme kompozisyonu, çalışma sıcaklığı ve basıncı gibi etkiler çalışılmıştır. Membran inceliğine, besleme kompozisyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak membranlarda, ayırma faktörü 2.3-14, akı ise 0.18-1.17 kg/m².h olarak bulunmuştur. Akrilonitril katkılanmış PVA membranlarda PVA membrandan daha düşük akı ve daha yüksek seçicilik bulunmuştur.

Keleşer tarafından [11] de tartarik asitle çapraz bağlanmış PVA membranlar kullanılarak etilasetat-su sistemi için ağırlıkça %1, 1.5, 2, 2.5 su besleme konsantrasyonlarında 30, 40, 50°C'de desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Etilasetat-su karışımı için PDMS membranlar kullanılarak ağırlıkça % 2, 4, 6 etilasetat besleme konsantrasyonlarında desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Beslemedeki etilasetat içeriği arttıkça etilasetatın tercihli sorpsiyonu artmış, seçicilikte azalmıştır.

Glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosan/poli(vinilpirolidin) membranlar etilasetat/etanol/su azeotropunu pervaporasyonla ayırmak için Zhang vd. tarafından [12] de hazırlanmıştır. Permeasyon akısı, artan besleme sıcaklığıyla ve poli(vinilpirolidin) ile artmış, ayırma faktörü azalmıştır. Bununla birlikte, glutaraldehit içeriği arttıkça ayırma faktörü artmış, akı azalmıştır. Sonuçlar, ağırlıkça % 10 içeren poli(vinil pirolidin) membranlar iyi pervaporasyon özelliği gösterdiğini, ayırma faktörünün 35°C'de 746, akının 953 gm⁻² h⁻¹ olduğunu göstermiştir.

Seramik dolgulu PVA kompozit membranlar kullanılarak Xia vd. tarafından [13] te etilasetat-su karışımının dehidrasyonu, pervaporasyon yardımıyla çalışılmıştır. Besleme sıcaklığı, besleme su içeriği ve besleme akış hızı, membranın pervaporasyon performansı üzerinde incelenmiştir. 60°C’de beslemede suyun içeriği ağırlıkça % 5.1 ve besleme akış hızı 252 mL.min⁻¹, suyun seçiciliği 129 bulunmuştur.

Etilasetatın hidrolizine yönelik pervaporasyon çalışması Shaban tarafından [14] te yapılmıştır. PVA membran kullanılarak sıcaklığın ayırma faktörü, difüzyon prosesi, permeasyon hızı ve geçirgenlik katsayısı üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler, 80, 65, 50, 35°C’de yapılmıştır. Giriş beslemesinin kompozisyonu % 10 su, % 40 etil asetat, % 50 asetik asitten oluşmuştur. Besleme rezervuarındaki tüm bileşenlerin kompozisyonu zamanla azalmaktadır. Etilasetat ve asetik asit için ayırma faktörleri 35 ile 120 arasında değiştiği bulunmuştur.

Shaban tarafından [15] te PVA membran kullanılarak organik karışımlardan suyun ayrılması pervaporasyonla gerçekleştirilmiştir. Deneyler 75°C’de gerçekleştirilmiştir. Besleme karışımı % 10 su (A), % 25 etanol (B), % 20 n- propanol (C), % 10 asetik asit (D), % 15 etil asetat (E), % 20 n- bütanol (F)’den oluşmuştur. Besleme rezervuarındaki bileşenlerin kompozisyonları zamanla azalmaktadır. Asetik asit, propanol ve bütanol için ayırma faktörü 15-215 arasındadır. Reaksiyon sıcaklığının ve molekül büyüklüğünün permeasyon hızı ve ayırma faktörü üzerindeki etkisi tartışılmıştır. Su, etanol, propanol, etil asetat, asetik asit ve bütanolün difüzyon katsayıları değerlendirilmiştir ve bu değerler 1 ve 7 m² h⁻¹ arasındadır.

Nişasta ve PVA, borik asitle Yin vd. tarafından [16] da çapraz bağlanmıştır. Yapılan diğer çalışmalarda çapraz bağ ajanı olarak genellikle formaldehit seçilmiştir. Formaldehit iyi bir çapraz bağlayıcı olmasına rağmen çevre kirliliğine yol açmaktadır. Borik asit çapraz bağlayıcı olarak seçilmiştir. Çalışma sonunda borik asidin iyi bir çapraz bağlayıcı olduğu, elde edilen filmlerin iyi taşıyıcı oldukları, mekanik dirençlerinin iyi olduğu ve suya dirençli oldukları belirtilmiştir.

Pervaporasyon membranı olarak kullanılmak üzere Doğan tarafından [17] de linter selülozun normal metil morfolin normal oksitte çözünmesi sonucu selüloz esaslı membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Gözeneksiz yapıda membran elde edilmesi için selüloz çöktürme koşulları ve selüloz konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır.

Ayrıca çözme işlemini daha kısa sürede gerçekleştirebilmek için mikrodalga ısıtma işleminin başarılı bir şekilde kullanılabilmesi gösterilmiştir. Zeolit katkı ve katkısız membranların sulu organik karışımlardan suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılmasındaki etkileri incelenmiştir. Zeolit katkı membranının gliserin-su karışımından suyun uzaklaştırılmasında yüksek seçicilik (1680) ve akı ($400 \text{ g/m}^2 \cdot \text{saat}$) değeri elde edilmiştir. Etilen glikol/su karışımında ise kitosan kaplı zeolit 4A katkı membran ile yapılan pervaporasyon çalışmaları sonunda, besleme akımında su içeriğinin azalması ile seçici bir ayırım sağlandığı gözlemlenmiştir.

Şen tarafından [18] de yapılan çalışmada, polimerik membranların gaz ayırma performansını arttırmak için iki yöntem birlikte uygulanmıştır. Polikarbonat (PC) polimer zincir yapısı bir tür düşük molekül ağırlıklı katkı maddesi olan p-nitroanilin (pNA) katılmasıyla, PC membran morfolojisi de dolgu maddesi olan zeolit 4A taneciklerinin katılmasıyla değiştirilmiştir. Bu amaçla, yoğun homojen yapıya sahip saf PC ve PC/pNA membranları ile karışık matrisli PC/zeolit 4A ve PC/pNA/zeolit 4A membranları çözücü-buharlaştırma yöntemiyle, diklorometan çözücüsüyle hazırlanmıştır. Membran döküm çözeltilerinde pNA derişimi % (ağırlıkça) 1-5, zeolit 4A derişimi % (ağırlıkça) 5-30 arasında değiştirilmiştir. Membranlar taramalı elektron mikroskobu (SEM), fark taramalı kalorimetre ve H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 ve CH_4 gazlarının tek gaz geçirgenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca membranların CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 ve H_2/CH_4 gaz karışımlarını ayırma performansları farklı besleme gaz kompozisyonları için test edilmiştir. Membranların diferansiyel taramalı kalorimetri analizleri PC/pNA membranların camı geçiş sıcaklığının, T_g , zeolit 4A ilavesiyle arttığını, saf PC membrana zeolit 4A ilavesinin ise T_g ' da bir değişime neden olmadığını göstermiştir. Bu gözlem, pNA ilavesiyle PC matrisi ve zeolit 4A kristalleri arasında bir etkileşimin varlığını göstermiştir. Membranların ideal seçicilikleri PC, PC/zeolit 4A, PC/pNA/zeolit 4A sırasıyla artarken, saf PC membrana kıyasla geçirgenlikleri azalmıştır. Ağırlıkça % 1-2 pNA ve % 20 zeolit 4A içeren karışık matrisli membranların ideal seçicilikleri sırasıyla 31.9 ve 48.5 iken, 50 % CO_2 içeren CO_2/CH_4 besleme karışımını ayırma seçicilikleri 23.2 ve 22.2' ye düşmüştür. Sonuç olarak, PC membran morfolojisinin ve zincir yapısının zeolit 4A ve çok küçük derişimlerde pNA katılmasıyla değiştirilmesi PC membranın gaz ayırma performansını arttırmıştır.

Ayrıca, geliştirilen membranların endüstriyel öneme sahip gazların ayırımında kullanımlarının, besleme gaz kompozisyonunun etkisi dikkate alındığında yararları olacağı anlaşılmıştır.

Yapılan çalışmada, besleme kompozisyonunun saf polietersülfon (PES) ve farklı türde katkılı PES karışık matrisli membranlarının performansına olan etkisi Çakal tarafından [19] da incelenmiştir. Böylece, CO₂/CH₄ ayırımında kullanılacak performansı yüksek membranların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Karışık matrisli membranlar, çözücü buharlaştırma yöntemiyle, polimer matrisi olarak PES, dolgu maddesi olarak SAPO-34 tanecikleri ve düşük molekül ağırlıklı katkı maddesi olarak 2-hidroksi 5-metil anilin (HMA) kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm çalışma boyunca, sırasıyla saf PES membran, PES/HMA (4, 10% w/w) membran, PES/SAPO-34 (20% w/w) karışık matris membran, PES/SAPO-34 (20% w/w)/HMA (4, 10% w/w) karışık matris membran olmak üzere dört farklı türde membran kullanılmıştır. Besleme kompozisyonunun membranların performansına olan etkisi, 0 ile 100 % CO₂ arasında değişen geniş bir kompozisyon aralığında ayrıntılı olarak incelenmiştir. CO₂/CH₄ karışımlarının yanı sıra, membranların tek gaz geçirgenlik performansları da 35°C ve 3 bar besleme basıncı koşullarında incelenmiştir. Membranlar, ayrıca, taramalı elektron mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetre ve termal gravimetrik analiz cihazı ile karakterize edilmiştir. Farklı besleme gaz kompozisyonlarının kullanılan farklı türdeki membranların ayırım performansını etkilemediği gözlenmiştir. Bu tip membranların ayırım performansının gaz kompozisyonundan etkilenmemesi, özellikle ticari uygulamalarda kullanılacak membranların gaz kompozisyonu bağımlılığının incelenmesi gerekliliğini de ortadan kaldırmaktadır. PES/SAPO-34 (silika alümina fosfat) (20%)/HMA (10%) membranı, 40 civarındaki ayırım seçicilik değeri ve 44 olan ideal seçicilik değeri ile kullanılan membranlar arasında en yüksek performansı göstermiştir.

Jia vd. tarafından [20] de PDMS membranlara silikalit-1 katkısı çalışılmıştır ve He, H₂, O₂ ve CO₂ geçirgenlikleri artarken N₂, CH₄ VE C₄H₁₀ geçirgenliklerinin azaldığı belirtilmiştir. Silikalit-1'in moleküler elek gibi davrandığı, küçük moleküllerin geçişini kolaylaştırırken büyükleri engellediği sonucuna ulaşılmıştır. O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ seçicilikleri ağırlıkça %50 silikalit katkısıyla sırasıyla 2.15'ten 3.45'e ve 3.45'ten 5.67'ye artmıştır.

PDMS/silikalit katkılı membranlarda O₂, N₂ ve CO₂'yi içeren çeşitli gazların geçirgenlikleri Tantekin vd. tarafından [21] de incelenmiş ve zeolit boyutunun membran performansına etkisi araştırılmıştır. PDMS/silikalit katkılı membranların geçirgenlik değerlerinin saf PDMS membranların geçirgenlik değerlerinden oldukça yüksek olduğu ve geçirgenliğin silikalit kristallerinin tanecik boyutunun büyümesiyle arttığı gözlenmiştir. Ayrıca CO₂/N₂, O₂/N₂ ve CO₂/ O₂ ideal seçiciliklerinde ufak iyileşmeler belirtilmiştir.

Yapılan çalışmada, gaz ayırımı amacıyla Öztürk ve Okumuş tarafından [22] de saf poliimid (PI) ve polieterimid ve bunların zeolit dolgulu karışık malzemeli membranlar üretilmiştir. Zeolit olarak 4A, 5A ve 13X kullanılmıştır. Zeolit 4A ve 5A ile karışık malzemeli membranlar üretilebilirken 13X ile üretilmemiştir. He, H₂, O₂, N₂, CO₂ ve CH₄'ün membran geçirgenlikleri test edilmiştir. Gazların membran geçirgenlikleri üzerine tavlama sıcaklığı, zeolit türü ve oranının etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar gazların geçirgenliği ve seçiciliği üzerine tavlama sıcaklığının etkisi olduğunu ve bu etkinin tavlama sıcaklığının çözücünün kaynama noktasının üzerine çıkmasıyla azaldığını göstermiştir. PI'in polieterimide göre daha seçici olduğu görülmüştür. Polimerler içine zeolit ilave edildiğinde artan zeolit oranı ile membranların geçirgenlikleri artmış, seçicilikleri ise önce azalmış sonra artmıştır. Elde edilen sonuçlara göre saf PI ve polieterimid membranlarla biogazın metan oranını sırasıyla %90 ve %80'e ve PI içine %30 zeolit 4A ilave ederek de %95'lere çıkarılabilmektedir.

Mohammadi vd. tarafından [23] te yapılan çalışmada pervaporasyon hücresi kullanılarak PDMS membranlarda etanol/su ve metanol/su karışımlarının pervaporasyonu araştırılmıştır. PDMS membran, sulu karışımlardan organiklerin geri kazanımı için iyi bilinen hidrofobik membrandır. Deneysel sonuçlar, farklı alkol (metanol ve etanol) konsantrasyonlarında (ağırlıkça 0.3-3) ve sıcaklıklarda (30-50 °C) elde edilmiştir. PDMS membranın metanol için ayırma faktörü etanolden daha iyidir. Metanol/su ve etanol/su karışımları için toplam akı 0.37-0.56 (kg/m².h) ve 0.52-0.90 (kg/m².h) bulunmuştur. En önemli gözlem, metanol/su karışımının ayırma faktörü etanol/su karışımından daha iyidir bu da alkollerin molekül büyüklüğünden kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmada, metanol/su ve etanol/su karışımındaki membranın şişme derecesi alkol konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Etanol/su karışımındaki şişme derecesi metanol/su karışımındakinden daha fazladır.

PDMS membran ile etanol arasındaki çözünürlük parametresi farkı, metanol ve PDMS membran arasındaki farktan küçüktür. Düşük alkol konsantrasyonlarında her iki karışımda PDMS membrandaki şişme derecesi arasındaki farklılığın oldukça az olduğunu sonuçlar göstermiştir. Bununla birlikte, ağırlıkça % 1'den fazla konsantrasyonlarda, bu farklılık artan alkol konsantrasyonu ile biraz artmaktadır. Alkolün artan molekül büyüklüğü (metanolden etanole) PDMS membranın daha fazla şişmesine neden olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, daha fazla su membrana nüfuz etmiştir.

PVA, maleik asit kullanılarak Ray vd. tarafından [24] te yapılan çalışmada çapraz bağlanmıştır. Sertleştirici (maleik asit) dozu ve sertleştirme sıcaklığı değiştirilerek deneyler yapılmıştır. PVA'nın maleik asitle çapraz bağlamasında optimum şartlar %30-40 maleik asit konsantrasyonu, 140°C'de 90 dakika çapraz bağlama süresi olarak bulunmuştur. Maleik asitle çapraz bağlı PVA'nın sıcak suda çözünmediği fakat sadece ısı işlem görmüş PVA'nın çözündüğü belirtilmiştir.

Gales vd. tarafından [25] te yapılan çalışmada PDMS ile kaplı polieterimidin havadan çözünebilir organik bileşenlerin geri kazanımında kullanılmıştır. Etanol, etil asetat ve asetonun ayrılması için kullanılan içi boş lif membranın kullanılarak besleme akış oranı, besleme çözücü organik bileşenlerinin kompozisyonun ve besleme akış oranının etkilerinin değerlendirmek için deneysel ve teorik çalışmalar yapmışlardır. Sonuçlar, permeat akısına ve permeat çözünebilir organik bileşenlerin konsantrasyonuna dayalı olarak tartışılmıştır. İçi boş lif membran modülünün iyi ayırma kapasitesi sağladığı bulunmuştur.

Seramik destekli polivinilalkol- kitosan kompozit membranlar pervaporasyon amaçlı Zhu vd. tarafından [26] da hazırlanmıştır. Kompozit membranların yüzey hidrofilikliği, fizyokimyasal özellikleri ve mikroyapısı araştırılmıştır. Kompozit membranlar başarılı şekilde çapraz bağlanmıştır ve kitosan içeriği arttıkça yüzey hidrofilikliği azalmıştır. Dört organik-su karışımlarına (etanol/su, t-bütanol/su, metil asetat/su, etilasetat/su) dehidrasyon pervaporasyonla uygulanmıştır. Kompozit membranın performansını seramik dolgunun gözenek büyüklüğü oldukça etkilemiştir ve 0.2 µm büyüklüğündeki gözenek büyüklüğü olan seramik membran destek olarak kullanıma uygundur. Artan membran permeasyon akısında kitosanın önemli rol oynadığı bulunmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Zeolitler kristalin gözenekli alüminyum silikatlardır ve termal, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip inorganik maddelerdir. Zeolitlerin başlıca uygulama alanları; adsorpsiyon, iyon değiştirme, kataliz ve ayırmadır. Bir membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon yöntemi hızla gelişimine devam eden bir ayırma teknolojisidir. Son yıllarda ağırlıklı olarak sanayinin gündeminde olan pervaporasyon, organik sulu sistemlerin ayrılması, sudan organiklerin uzaklaştırılması ve organik organik karışımların ayrılması için kullanılan yeni ve çevre dostu bir teknolojidir. Bu çalışmada, pervaporasyona yönelik olarak, uygun miktarlarda farklı tip zeolit dolgular (Klinoptilolit, 3A, 4A, 5A ve 13X) içeren polimerik PVA membranlar ve 13X zeolit içeren PDMS hazırlanarak bu tip membranların farklı maddelerdeki ve karışımlardaki sorpsiyon davranışı incelenmiştir.

1.3 Hipotez

13X dolgulu poli(dimetilsiloksan) (PDMS) membranın etilasetat-su karışımından etilasetatın geri kazanılması ve etilasetat-etanol su karışımının ayrılmasında homojen PDMS membrana göre daha tercihli davranabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, 3A, 4A, 5A ve 13X sentetik zeolitleriyle ve klinoptilolit doğal zeolitiyle hazırlanacak dolgulu poli(vinilalkol) (PVA) membranlar arasından; etilasetat-su, etanol-su ve metanol-su karışımlarının pervaporasyon yöntemiyle dehidrasyonuna yönelik olarak, homojen PVA membrana göre daha iyi ayırma özellikleri verebilecek dolgulu membranın ortaya konabileceği beklenmektedir.

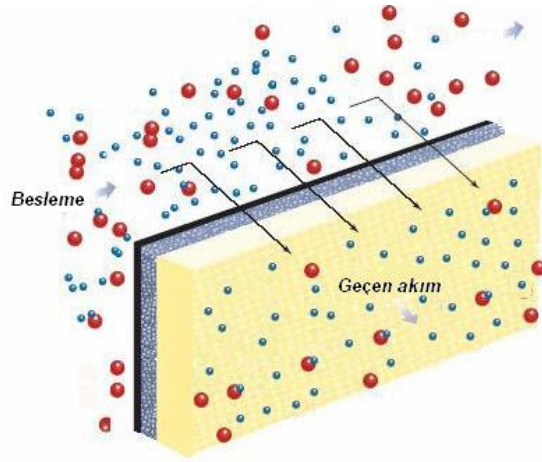
MEMBRANLAR

2.1 Membran

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Membranlar iki farklı ortamın arasında bulunan ve bazı maddelere karşı seçici davranan genellikle, ince yapıda malzemelerdir. Membranlardaki ayırma işlemi membranın hem kimyasal hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, konsantrasyon farkı, elektriksel fark ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir [27].

Membran teknolojisi birçok avantajından dolayı diğer ayırma işlerine alternatif olarak sunulmaktadır. Bu avantajlar; düşük enerji tüketimi, kolay kapasite artırımı, sürekli ayırma, hibrid kullanımlarında diğer ayırma işlemlerine kolay uyum, özel koşullar gerektirmemesi olarak sıralanabilir. Ticari uygulamalarda membranın yüksek geçirgenlik, yüksek seçicilik, ısı, kimyasal ve mekanik dayanıklılık göstermesi ve uzun ömürlü olması istenir. Membranlar 100 yılı aşkın 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 [3].

Günümüzde 1. Fick Yasası olarak bilinen gaz taşınım ilkesi de A. Fick'in nitroselüloz membrandan gaz geçiş çalışmalarından doğmuştur. 1866'da Thomas Braham çözünme-difüzyon modelini öne sürmüş ve ilk kompozit membran hazırlanmıştır. 20.yüzyılın başlarına kadar endüstriyel ya da ticari olarak kullanıma sahip olmayan membran prosesleri sadece fiziksel ve kimyasal prosesleri geliştirmek amacıyla laboratuvar araçları olarak kullanılıyordu. 1906'da Bechold tarafından gözenekli nitroselüloz membranlar üretilmiş ve Elford Zsigmondy ve Bachman bu membranlar üzerinde çalışarak 1950'de mikrogözenekli nitroselüloz membranların ticari kullanımını sağlamıştır [3]. Şekil 2.1'de membran esaslı ayırma prosesinin şeması görülmektedir.



Şekil 2. 1 Membran esaslı ayırma prosesinin şeması [28]

1950'lerin sonlarına doğru, Kaliforniya Üniversitesi'nden Sidney Loeb ve S.Sourirajan ile Florida Üniversitesi'nden Charles Flerid, deniz suyunu deminarelize etmek amacıyla selüloz asetatı ve ters osmozu geliştirmişlerdir. Ancak membranın oldukça kalın olması nedeniyle denemeler istenildiği kadar başarılı olamamıştır. Membran teknolojisi ile ilgili ilk başarı Loeb ve Sourirajan'ın ilk asimetrik membranı üretmesiyle kazanılmış ve membran proseslerinin endüstriyel ölçekli uygulamalarda kullanımı sağlanmıştır. Loeb ve Sourirajan'ın membran teknolojisi ile 1960'dan 1980'e kadar 20 yıllık dönemde daha yüksek performanslı, daha dayanıklı ve daha yüksek akımlı membranların geliştirilmesi için ilk adım atılmıştır [29].

Membranların kullanımı arasında ters osmozla içilebilir su eldesi, safsızlıkların giderilmesi için atık suların işlenmesi, gıda maddelerinin derişiklendirilmesi, ilaç endüstrisinde makromoleküler çözeltilerin konsantre edilmesi, saflaştırılması veya fraksiyonlarına ayrılması, endüstriyel gazların ayrılması yer almaktadır.

Daha özel uygulamalarda; elektrokimyasal proseslerde iyon ayrılması, kan ve idrar diyalizi, kontrollü ilaç salınımı, biyolojik moleküllerin ayrılması, gaz iyon dedeksiyonu için bazı membran sensör ve membran reaktörler şeklindedir [3].

2.2 Membran Malzemeleri

Membran prosesleri yüksek esnekliğe sahip ayırma teknikleridir. Membran proseslerinin özel karakteristikleri, üretim kolaylığı, uygulanması ve tasarımı membranları endüstriyel uygulamalarda ilgi çekici hale getirmiştir. Membranlardaki kayda değer enerji kazanımı, uygulama kolaylığı ve temiz teknolojinin yer alması, yüksek değerlikteki ürünlerin geri kazanımı, tasarım sistemindeki esnekliği membranların avantajları arasında yer almaktadır [29].

Membran yapımında her ne kadar sayısız madde kullanılsa da yukarıda bahsedilen avantajlardan faydalanılabilmesi için membran seçiminde göz önünde bulundurulması gereken kriterler vardır. Materyalin seçiciliği en önemli kriter olurken, diğer bir kriter materyalin başarılı ve ticari olarak kullanılmasıdır. Membran araştırmalarında seçilen materyaller için bu kriterlerin karşılanması ana hedefdir [28].

Membran seçiminde göz önünde bulundurulması gereken faktörlerden bazıları şunlardır:

Membran Seçicilik Yeteneği: Membranlar bazı molekülleri yüzeyde tutarken bazı moleküllerin geçişine izin vermelidirler. Yüksek seçicilik membrandan istenen asıl niteliklerdendir [3].

Ürün Akısı: Yüksek kapasiteli sanayi uygulamalarında birim membran alanından birim zamanda geçen madde, elde edilen ürün mümkün olduğunca fazla olmalıdır [3].

Kimyasal ve Mekanik Dayanımı ve Kararlılığı: Membranlar kullanım esnasında uygulanan kimyasal, mekanik ve ısıl etkilere karşı dayanıklı olmalıdır. Giriş ve çıkış akımlarının pH'ına ve sıcaklığına uyumlu olmalıdırlar. Aşırı şişmeye direnç göstermelidir [3].

Membran Malzemesinin Maliyeti: Düşük fiyat/performans oranını sağlayacak malzeme seçilmelidir. Membranlar zamanla tıkanıdığı ve değiştirildiği için maliyeti düşük olmalıdır [3].

Membran Ömrü: Membranlar zamanla tıkanır ve deforme olabilir yani ömrünü tamamlar. Uzun ömürlü membranlar daha kullanışlıdır [3].

Ayırma zamanı: Özellikle seri üretimin gerçekleştiği endüstri kollarında ayırma zamanının kısa olması istenen bir özelliktir [3].

Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir. Bütün bu kriterler göz önüne alınarak optimum özellikleri taşıyan membran tipi ve malzemesi seçimi gerçekleştirilir [27].

Membran malzemeleri organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılır.

2.2.1 Organik Membranlar

Tüm polimerler kaynağına göre organik ve inorganik polimerler olarak iki gruba ayrılabilir. Organik monomerlerden sentezlenen polimerlere organik polimerler denir. Polimerler arasında en çok üretilen ve kullanım alanı en geniş olan polimer grubu organik polimerlerdir [30].

Temelde bütün polimerler organik membranlarda kullanılabilirler. Fakat membranın ömrü ve prosesin ihtiyaçları düşünüldüğünde her polimer ayırma için tercih edilmemektedir. Tercih edilenlerin başında selüloz ve türevleri gelmektedir ve kloro karşı dirençli olmalarından dolayı su arıtımında avantajlıdır. Sıcaklığa, biyolojik ayrışmayı asit ve alkali hidrolize karşı hassas olmalarına rağmen, tuzsuzlaştırma, yumuşatma, dezenfeksiyon ve durultma işlemlerinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Diğer bir önemli grup ise poliamidlerdir. Poliamidler selüloz esterlerden daha iyi seçiciliğe, kimyasal ve termal dayanıklılığa sahiptirler [27].

En çok kullanılan ve bilinen organik polimerler arasında polietilen, polipropilen, polibütilen, poliizobütilen, polibütadien, poli(vinil klorür), poli(vinil alkol), polistiren, poli(akrilik asit), poliakrilonitril yer almaktadır [30].

Polisülfon, polietersülfon, selüloz asetat ve yeniden yapılandırılmış selüloz en çok kullanılan polimerik malzemeleridir. Ayrıca naylon, polipropilen, politetrafloroetilen, polivinildenflorür, poliakrilonitril, polyester, poliamid, poliimid, akrilik kopolimer, polikarbonat, polivinilalkol ve daha az yaygın olmakla beraber polivinilklorür önemli polimerik malzemelerdendir [27].

2.2.2 İnorganik Membranlar

İnorganik monomerlerden elde edilen inorganik polimerler arasında polisülfür ve polisiloksanlar ilk akla gelenlerdir. Genel anlamda inorganik polimerler ana zincirde karbon içermeyen, moleküler iskeleti karbona dayalı olmayan polimerlerdir. İnorganik polimerler organik polimerlere göre genellikle ısıya daha dayanıklıdırlar ve onlardan daha serttirler. Yüksek ısısal dayanımda, organik polimerlerin ana zincirini oluşturan C-C bağının enerjisi 334 kJ/mol iken inorganik polimerlerin ana zincirini oluşturan Si-O bağının enerjisininin 418 kJ/mol olması büyük rol oynamaktadır. Bazı inorganik polimerler arasında polisülfür, poli(fenilsiloksan), polisilan, poli(fosforikasil), polifosfat, poligermanyum ve poliarsenat yer almaktadır [30].

İnorganik membranlar organik membranlara göre kimyasal ve termal olarak daha dayanıklıdır. Örneğin, çoğu seramik membran 1000°C'nin üzerinde dahi kullanılabilir. İnorganik membranlar ticari kullanımda organik membranlarla yarışmaktadır. Korozif sıvılara, gazlara karşı ve yüksek sıcaklığa yüksek dayanım göstermektedirler [29].

İnorganik membranlar, endüstriyel prosesler için yeni ekonomik metotlar sağlayacağı tahmin edilmektedir. Gaz karışımlarından hidrojen, helyum ve karbondioksidin ayrılmasını sağlayacak çalışmalar yapılmaktadır. Petrol rafinelerinde hidrokarbonları ayırmak için kullanılmaktadır [31].

İnorganik membranlar cam, metal ve seramik materyallerden yapılabilir. Mükemmel dayanıklılıkla birlikte daha uzun ömürlü olmalarına rağmen, genellikle polimerik membranlardan daha pahalıdır ve oldukça kırılğındırlar. Seramik membranlar alüminyum oksit veya zirkonyum; cam membranlar ise silikon oksitten yapılırlar. Son on yılda, geleneksel polimer membranların kullanılamayacağı durumlarda yüksek sıcaklıklarda ayrıştırmada kullanılmak üzere inorganik membran üretimi ve iyileştirilmesi için çok sayıda araştırma yapılmıştır [27].

2.3 Membranların Sınıflandırılması

Membranları fiziksel yapılarına göre çeşitli sınıflara ayırabilmektedir [3].

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

2.3.1 Mikrogözenekli Membranlar

Mikrogözenekli membranlar yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelere benzemektedir. Mikrogözenekli membranlar 0,01-10 µm çapındaki gözenek boyutuyla filtrelerden ayrılırlar. Bu tür membranlar polimer, seramik, grafit, metal, metal oksit gibi pek çok malzemeden yapılabılır. Mikrogözenekli membranlar en çok kaba filtrasyon, MF ve UF uygulamalarında kullanılırlar. Kimyasal ve ısıya karşı dirençlidirler [31].

Çizelge 2.1’de gözenek tipleri ve genişlikleri görülmektedir.

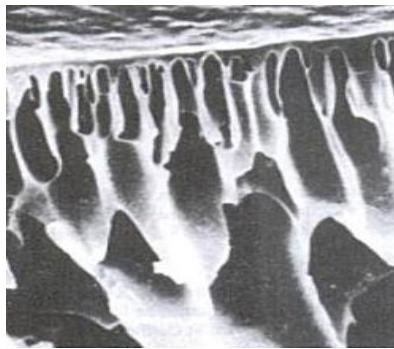
Çizelge 2. 1 Gözenek tipleri ve genişlikleri [29]

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

2.3.2 Asimetrik Membranlar

Asimetrik membranlar, membranların araştırmalarında ve gelişmesinde önemli buluşlardandır [29]. Günümüzde ayırma işlemlerinde kullanılan önemli bir membran tipidir. Yüksek gözeneklilik oranına sahip alt tabaka ve üzerinde çok ince bir kabuk tabakadan oluşan asimetrik bir yapısı vardır. İnce aktif kabuk, membranın seçicilik özelliklerini ortaya koyar ve membranın ayırma özelliklerinde belirleyici rol oynar. Destek tabaka ise membranın mekaniksel direncinin yüksek olmasını sağlar. Ayırma karakteristikleri membran malzemesinin doğası ve gözenek büyüklüğüne, kütle aktarım hızı ise daha çok kabuk kalınlığına bağlıdır. Asimetrik membranlar ters osmoz, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ya da gaz ayırma gibi membran ayırma proseslerinde kullanılırlar [3].

Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. İntegral asimetrik ve kompozit asimetrik membran olmak üzere ikiye ayrılırlar. 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 kalınlığına 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 işlemlerle veya ayrı olarak gerçekleştirilebilir. Kompozit bir membranda tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Alt tabaka mekanik destek işlevi görür. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır [32], [33]. Şekil 2.2’de asimetrik membran kesiti görülmektedir.



Şekil 2. 2 Asimetrik polisülfon membranın SEM fotoğrafı [29]

2.3.3 Homojen Membranlar

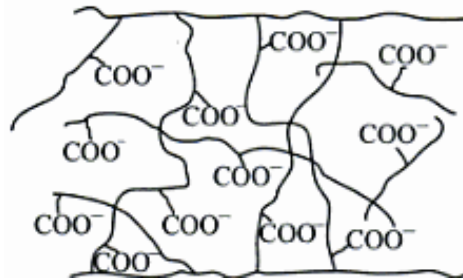
Homojen membranlar yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Mikroskopik gözenek bulunmaz ve tüm hacim makromoleküler zincirlerin segmentleri arasındaki boşluklardan oluşmuştur. Bu tip membranlar boyunca taşınım sadece difüzyonla değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığına bağlıdır. Yoğun membranlar, permatların basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filminden oluşur. Karışımı oluşturan bileşenlerin ayrılması membran içindeki difüzyon ve çözünürlükleriyle belirlenen göreceli geçiş hızlarıyla ilişkilidir. Birçok gaz ayırma, ters osmoz membranı yoğun membrandır [27].

2.3.4 İyon Değişirici Membranlar

Son yıllarda iyon değişirici membranlarla ilgili önemli gelişmeler sağlanmıştır. Günümüzde tuzlu suyun ve deniz suyunun tuzunu giderilmesi önemli uygulama alanlarıdır [34].

İyon değişirici membranlar yoğun ve mikrogözenekli olabilir, ancak çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif ve negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik ya da katyonik olarak adlandırılır [29].

Katyon değişirici membranlar, katyonların geçişine izin verip, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ gibi anyonları iten sabit yüklü gruplar içerir. Anyon değişirici membranlar ise, anyonları geçirip, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir [27]. Ayırma işleminde; konsantrasyon, pH, çözelti yapısı, iyon difüzyonu, membran yapısı (homojen yada heterojen) gibi etkenler etkilidir [35]. Şekil 2.3'de iyon yüklü membran görülmektedir.



Şekil 2. 3 İyon yüklü membran [29]

2.3.5 Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar

Seramikler, ısıl kararlılığı ve kimyasal kararlılığı olan malzemelerdir. Geniş pH aralıklarında ve organik çözücülerde uygulanabilirler [36].

İnorganik membranlar mikrogözenekli veya yoğun olabilirler. Mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir [34], [37].

İnorganik membranlar cam, metal ve seramik materyallerden yapılabilmektedir. Mükemmel dayanıklılıkla birlikte daha uzun ömürlü olmalarına rağmen, genellikle polimerik membranlardan daha pahalıdır ve oldukça kırılığandır. Seramik membranlar alüminyum oksit veya zirkonyum; cam membranlar ise silikon oksitten yapılırlar. Sıvı membranlar emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [27].

2.3.6 Kompozit Membranlar

Gaz karışımların ayrılmasında asimetric membran yapıları etkilidir. Fakat çoğu polimer asimetric membranların hazırlanmasında tam anlamıyla yeterli gelememektedir. Bu da kompozit membranların gelişmesine yol açmıştır [38].

Asimetric membranlar gaz ayırma için oldukça etkili membranlar olarak büyük potansiyele sahip olmalarına rağmen, hazırlanmaları sırasında üst tabakada bozukluklar ve delikler meydana gelebilir. Bu çok küçük delikler gaz moleküllerinin membrandan serbestçe geçmesine ve membranın ayırma kabiliyetinin azalmasına neden olur. Bu problem, ancak asimetric membranların üst yüzeyinin silikon, kauçuk gibi oldukça geçirgen polimeri ince tabaka kullanılarak açık deliklerin kapanmasıyla giderilebilir. Benzer şekilde asimetric membranların kullanıldığı ters osmoz proseslerinde ayırma, destekleme, koruma gibi tüm fonksiyonların tek malzeme tarafından üstlenilmiş olması problem teşkil etmektedir [3].

Öyleyse her fonksiyonu yerine getirmek üzere tek bir elemandan yararlanmak yerine, her fonksiyon için birbirinden farklı bileşenlerin oluşturduğu membranları kullanmak çok daha akılcı ve faydalıdır. Tipik bir kompozit membran, 50-100 µm kalınlığındaki mikrogözenekli yapı üzerinde bulunan yoğun bir polimer tabakasından oluşur. Kompozit membranın seçiciliği, üstteki aktif engel tabakasıyla, tüm performans ise ara yapıdaki gözeneklerin büyüklüğüyle belirlenir [3].

BÖLÜM 3

MEMBRAN PROSESLERİ

Gelişmiş ve gelişmekte olan membran prosesleri ayırma işlemlerinde gittikçe önem kazanmaktadır. Ters osmoz, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve elektrodiyaliz gelişimini tamamlamış prosesler arasında yer almaktadır [33].

Literatürde çeşitli tipte membran proseslerinden bahsedilmektedir. Bu prosesler, prosesde kullanılan itici güce göre sınıflandırılabilirler. Basınç farkının itici kuvvet olduğu prosesler; RO, UF, MF, pervaporasyon ve gaz karışımlarının ayrılmasıdır. Konsantrasyon değişiminin itici kuvvet olduğu proses diyalizdir, elektriksel potansiyelin itici kuvvet olduğu proses ise elektrodiyalizdir [29].

3.1 Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon, 19. yüzyılda nitroselülozun Schoenbein tarafından sentezlenmesiyle başlamıştır [3]. Mikrofiltrasyonda kullanılan membranlar selüloz nitrat veya asetat, polivinildin florür, politetrafloroetilen, polisülfon, polipropil ve poliamidler gibi doğal ya da sentetik polimerlerden yapılabilir. Metal oksitler (alümina) gibi inorganik materyallerde kullanılmaktadır. Membran materyallerinin özellikleri uygulama alanlarını doğrudan etkiler. Membran seçimindeki bazı kriterler; mekaniksel dayanıklılık, sıcaklığa dayanıklılık ve kimyasal uygunluktur [29].

Mikrofiltrasyon, partikül malzemelerin ayrılmasında kullanılan tipik prosestir [39]. Malzemelerin tipi, yüzey yükü, hidrofobikliğin derecesi, pH, oksidant toleransı, dayanıklılık ve esneklik gibi değişik özelliklere bağlıdır [40].

Mikrofiltrasyon'da boyutu 0.1'den 20 μm 'ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Çoğunlukla borusal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF'de kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen olarak dağılmış parçacıklar ayrıştırabilir. MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla beraber, süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır [37], [41], [42].

Mikrofiltrasyon bira ve şarap endüstrilerinde diğer arıtma proseslerine bir alternatiftir. Çünkü tortuları uzaklaştırır. Arıtma, stabilizasyon ve sterilizasyon ile birleştirilebilir [43].

MF'de membrandan geçemeyen kısım membran üzerinde birikerek filtre keki denilen tabakayı oluşturur. Böylece membran yüzeyinde direnç artar ve bu da membranın filtrasyon veriminin düşmesine yol açar. Filtre kekinin oluşumunu en aza indirmek için çapraz akışlı mikrofiltrasyon prosesleri kullanılır [44].

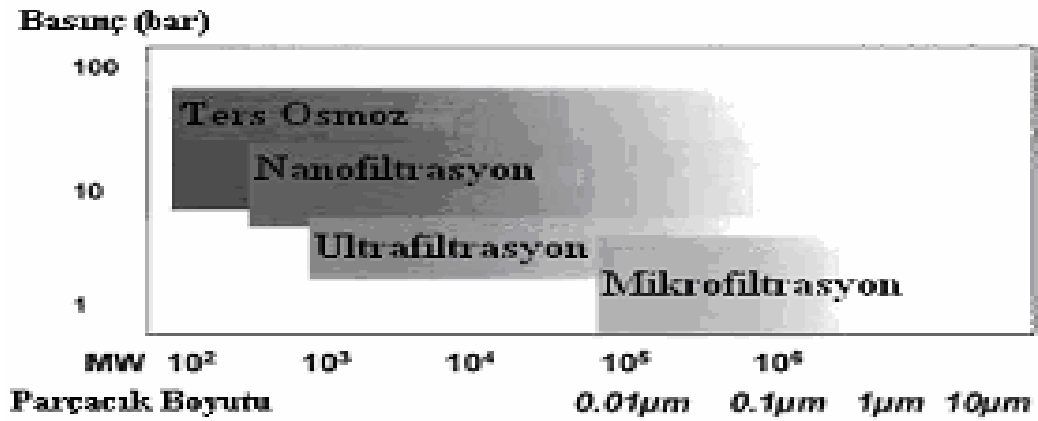
3.2 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon membranları, ters osmoz membranları için de geçerli bir ayırma prensibine sahiptir ancak gözenek boyutları çok daha büyüktür (0.001-0.1 μm). Membran boyunca kütle akışını sağlayan itici güç basınçtır ve 30-80 psig gibi düşük basınçlarda işletilebilirler. Genellikle borusal, kapiler ve spiral-sargı modüller kullanılır. UF membranlar, makromoleküller, kolloidal parçacıklar ve dispersiyonların ayrılarak saf ürün eldesinde veya ürünün derişiklendirilmesinde kullanılırlar. Ultrafiltrasyonun ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyve suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur [27].

UF, gıda proses ve fermantasyon atıklarındaki yararlı bileşenleri geri kazanmak amacıyla da kullanılır. Bu amaçla en çok süt ürünleri endüstrisinde yararlanılır. Ultrafiltrasyon, suların temizlenmesinde gittikçe kullanımı artan teknolojidir [45].

3.3 Nanofiltrasyon

RO ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar NF membranlar (gözenek boyutu 0.002 μm) olarak adlandırılırlar. Büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin (laktoz, sakroz ve glikoz gibi) karışımından uzaklaştırılmasında uygundur. NF membran şeker ve bazı multivalent tuzları (MgSO_4 gibi) tutar, ancak çoğu monovalent tuzu (NaCl gibi) geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sularındaki toplam organik bileşenlerin seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. NF cihazlarında yaygın olarak spiral sargı membran modülleri kullanılmaktadır. Şekil 3.1'de farklı proseslerin parçacık çapı ve basınca göre karşılaştırılması görülmektedir.

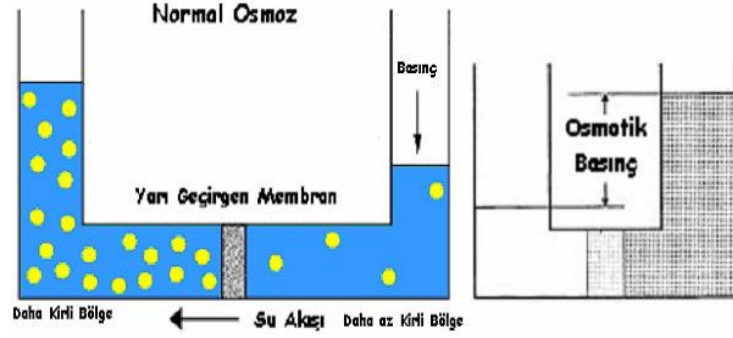


Şekil 3. 1 RO, NF, UF ve MF proseslerinin karşılaştırılması [27]

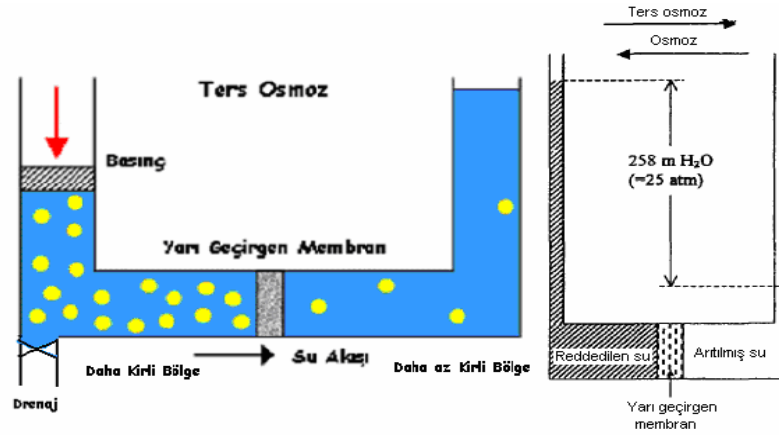
3.4 Ters Osmoz

Ters osmoz sistemi 1970'lerde geliştirilen bir prosestir. Ters osmoz sistemler özellikle suda çözünür halde bulunan sudan daha büyük moleküllü maddeleri reddeder. Ters osmoz sistemlerindeki yarı geçirgen membran suda çözünür halde bulunan safsızlıkları tutabilir. Ters osmoz işlemini tanımlamadan önce osmoz olayını anlamak gereklidir. Suda farklı miktarda çözünmüş maddeler içeren iki farklı konsantrasyondaki çözelti yarı geçirgen bir membranla ayrıldığı zaman osmoz olayı gerçekleşir. Bazı maddeler membran arasından geçerken bazıları reddedilir.

Suda çözülmüş halde bulunan maddelerin osmotik basıncı, seyreltik bölgeden konsantre bölgeye suyu geçirerek suyun seyrelmesine neden olur. Membranın iki tarafında çözeltilerin konsantrasyonu eşit olunca geçiş durur [46], [47]. Şekil 3.2 ve 3.3’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. 2 Osmoz işlemi [47]



Şekil 3. 3 Ters osmoz işlemi [47]

Ters osmoz işleminde ise konsantre bölgeye basınç uygulanarak osmoz işlemi tersine çevrilir. Yeterli basınç altında su konsantre bölgeden seyreltik bölgeye yarı geçirgen membrandan geçer. İçme suyunun kısıtlı olduğu yerlerde deniz suyundan tatlı su elde edilmesinde ve sulardaki sertliği gidermede ters osmoz yöntemi kullanılmaktadır. İlaç sanayi ve laboratuvarlar gibi sektörlerde ise daha kaliteli su elde etmek için ters osmoz yöntemi uygulanmaktadır [47].

Ters osmoz sistemleri;

- Endüstriyel işletmelerde çözünmüş tuzları geri kazanmak
- Sanayide ve içme suyunda istenen kalitede su elde etmek
- Buhar kazanlarında kazan taşı oluşumunu önlemek
- Sulardaki sertliği gidermek
- Çok kirli atık suları arıtmak
- Konsantre meyve suyu elde etmek
- Toksin maddeleri ve mikroorganizmaları bertaraf etmek
- Kimyasal işletmelerde daha kaliteli su kullanmak
- Çok tuzlu deniz suyunu veya hafif tuzlu suyu içme suyuna dönüştürmek

amacı ile geniş olarak kullanılmaktadır. Özellikle içme suyunda koku, tat, renk, çözünmüş maddeleri ve sertliği gidermek amacı ile ters osmoz işlemi son yıllarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Ham su içinde bulunan katı maddeler, bakteriler, virüsler, organik maddeler membranı aşamazlar ve mineralli su tarafında kalırlar. Ters osmoz işleminde genelde permeat akımı ürün olarak nitelendirilse de bazı durumlarda konsantrat da ürün olarak değerlendirilebilir [47].

3.5 Pervaporasyon

Pervaporasyon sıvı karışımları ayırmak için kullanılan bir membran teknolojisidir. Geçen on yıllık zaman dilimlerinde pervaporasyonun hem temel hem de uygulama açısından önemli atılımlar ve gelişmeler sağladığı görülmüştür [48].

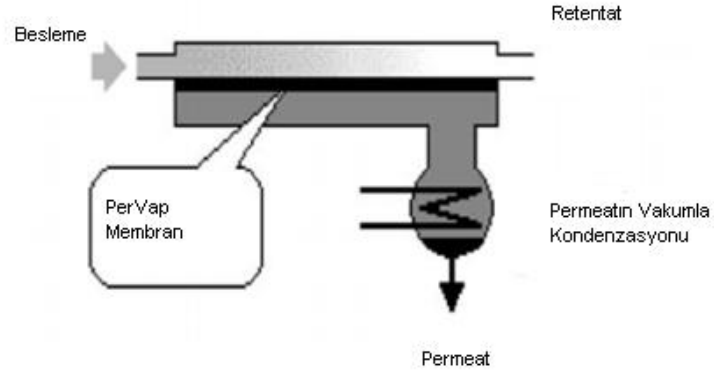
Pervaporasyon sistemi gerekli olan faz dönüşümü ve membran seçici geçirgenliği düşünülerek seçici geçirgenlik (permselective) ve buharlaştırma (evaporation) kelimelerinden türetilmiştir. Sıvı haldeki besleme, membranın bir yüzeyi ile temasa geçirilir ve itici kuvvetlerin yardımıyla diğer yüzeyden membran içinden geçen maddeler buhar olarak uzaklaştırılır. Genelde membrandan geçen buhar soğutularak yoğunlaştırılır ve uzaklaştırılır. Pervaporasyon işleminde membran kesiti boyunca kütle aktarımı için gerekli itici güç, aktivite farkıdır. (kimyasal potansiyel farkı) İtici güç beslemedeki bileşenlerin kısmi basınçları ile membrandan geçen maddelerin kısmi basınçları arasında fark oluşturulması ile sağlanmaktadır.

Bu fark, membrandan geçen akım kısmına vakum uygulanması, taşıyıcı gaz beslenmesi ya da sıcaklık farkı uygulanması ile sağlanabilir [2]. Pervaporasyonda kütle iletimi genellikle çözünme-difüzyon mekanizması ile ifade edilir [49].

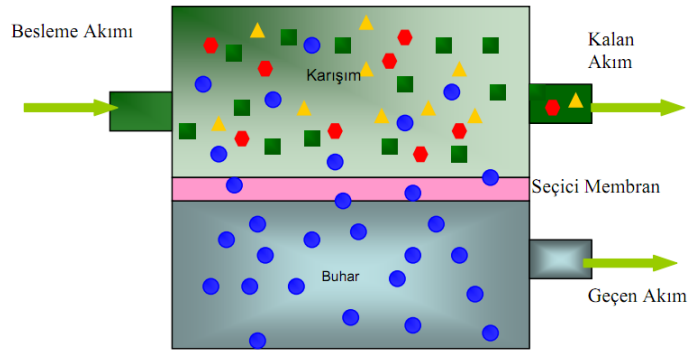
Pervaporasyon bugüne kadar kullanılan proseslerde ayrılması zor olan sıvı karışımların yüksek enerji verimiyle ayrılmasını sağlayan ve geleceği olan bir ayırma prosesidir. Diğer geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında azeotropik karışımların yanı sıra, kaynama noktası yakın bileşenlerden oluşan karışımlarda, çok düşük miktarlardaki bileşenlerin uzaklaştırılmasında veya geri kazanılmasında maliyet açısından oldukça etkileyici sonuçlar vermektedir. Pervaporasyon ile ayrılacak karışımlara bakıldığında, pervaporasyon uygulamalarının üç gruba ayrıldığı görülür; organik çözücülerden suyun ayrılması, sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması, organik karışımların birbirinden ayrılmasıdır [2]. Pervaporasyon düşük sıcaklıkta çalışma avantajı sağlar ve böylece hem enerji tasarrufu sağlanabilir hem de sıcaklığa duyarlı maddelerin etkilenmesi önlenir [50].

Son yıllarda pervaporasyon, en umut verici membran teknolojilerinden biri olarak kendini kanıtlamıştır. Pervaporasyon, tek bir proses olarak genelde distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, adsorpsiyon gibi güvenilir ve maliyeti endüstri tarafından kolayca hesaplanabilir geleneksel proseslere üstünlük sağlar [3]. Genelde hem maliyet hem de ürün saflığının optimum olması açısından pervaporasyon, geleneksel proseslerle hibrit olarak kullanılabilir [51].

Şekil 3.4'te pervaporasyon prosesinin temel prensibi, Şekil 3.5'te pervaporasyon sürecinin şematik gösterimi verilmiştir.



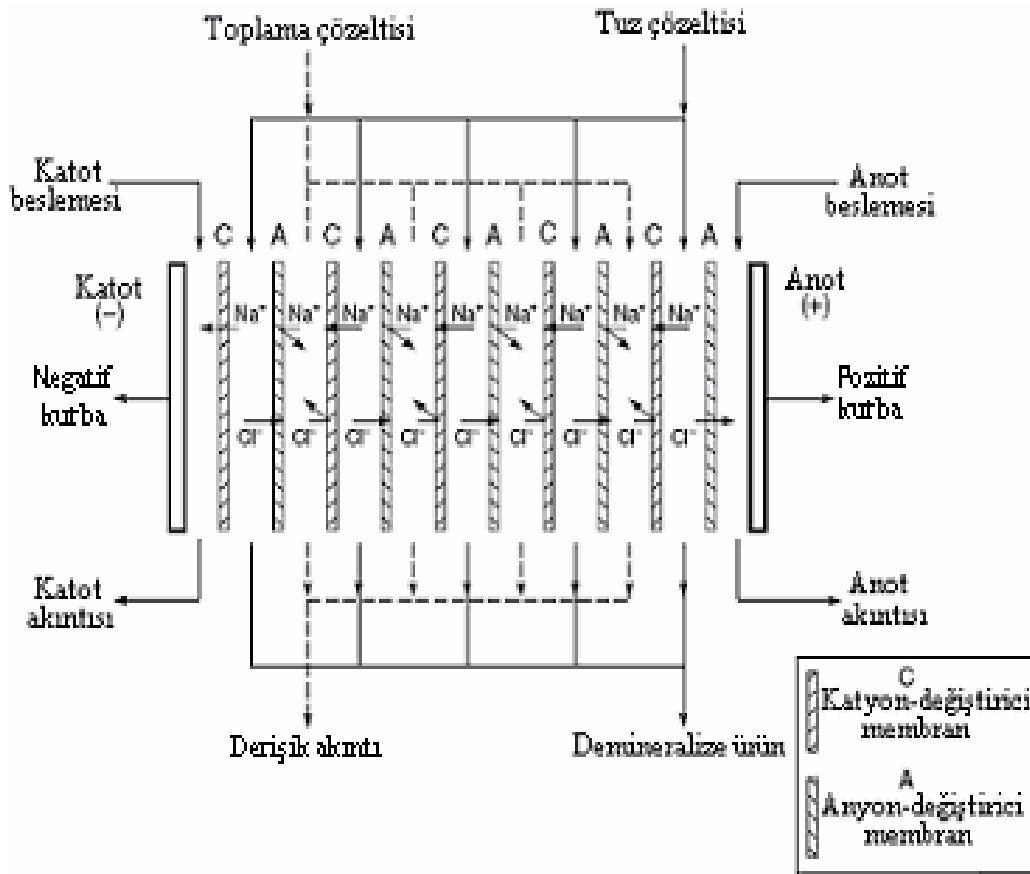
Şekil 3. 4 Pervaporasyonun temel prensibi [48]



Şekil 3. 5 Pervaporasyon sürecinin şematik olarak gösterilmesi [17]

3.6 Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz, elektriksel alanın etkisi altında seçici membranlarda iyonların taşınımına dayalı bir tekniktir [52]. Elektrodiyaliz, elektriksel alan ve iyon değıştirci membranlar vasıtasıyla sisteme beslenen sulu elektrolit çözeltisinin, yüksek tuz oranlı suya ve tuzu giderilmiş suya ayrılmasında kullanılan elektrolit bir proses olarak nitelendirilir. Şekil 3.6'da elektrodiyaliz hücresi görölmektedir.



Şekil 3. 6 İyon değıştirci membranların kullanıldığı bir elektrodiyaliz prosesi [27]

Elektrodiyaliz, dünya çapında işlem gören sistemlerde kullanılan iyi gelişmiş bir teknolojidir ve geniş olarak saflaştırmada, ayırmada, kimyasal, petrokimyasal ve metalürjik süreçlerden değerli bileşenlerin geri kazanımında kullanılır [53].

Elektrodiyaliz şişelerin dibindeki tartarik tuzların birikmesini önlemek için kullanılır. Elektrodiyaliz, şaraplardan tartarik asit tuzlarının doygunluk derecesini azaltmaya katkısı olan özellikle potasyum, kalsiyum, tartarik asit iyonları gibi iyonların alınmasını içerir. Şarap arıtımı için tortu oluşumu, seçicilik, kalsiyum potasyum iyonlarının alınması, ekonomik şartlar göz önünde bulundurularak elektrodiyaliz membranları tasarlanmıştır [54].

3.7 Buhar Permeasyonu

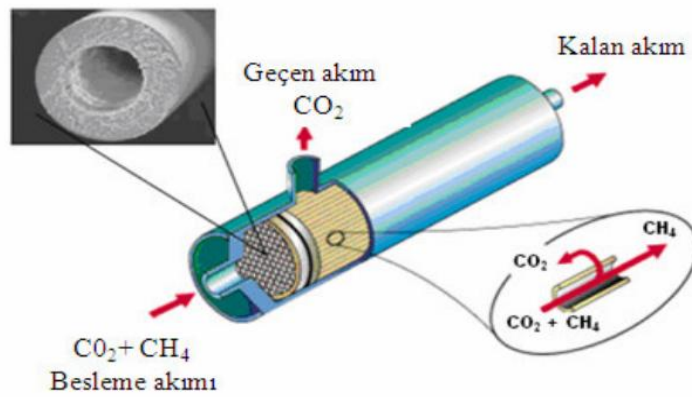
Buhar Permeasyonu (VP), sıvı karışımların ayrılması için kullanılan başka bir membran prosesidir. Ayırma verimi, karışımı oluşturan bileşenlerin gözenekli olmayan membran içindeki çözünürlükleri ve membran boyunca taşınım hızlarındaki farklılıklarla belirlenir. Besleme akımı membrana doygun buhar olarak beslenir. Permeat membrandan buhar olarak alınır ve düşük sıcaklıklarda yoğuşturulur. 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. 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 [3]. Buhar permeasyonu, gaz karışımlarından uçucu organik bileşenlerin geri kazanılmasında etkili bir yoldur [55].

3.8 Gaz Karışımların Ayrılması

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, permeantların boyutları aynı olsa bile membrandaki çözünürlükleri farklıysa ayrılabilmesidir [27].

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. Kullanılan membran modülleri genellikle içi boş lif ve spiral-sargı modüllerdir [27].

Şekil 3.7'de içi boş lif membran modülü görülmektedir.



Şekil 3. 7 İçi boş lif membran modülü [28]

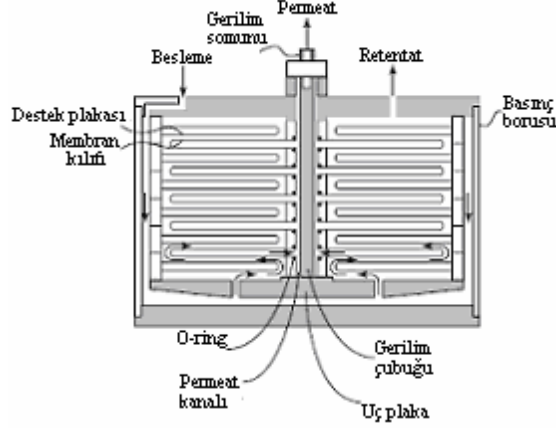
MEMBRAN MODÜLLERİ

Yaygın kullanılan modüller arasında plaka-çerçeve modülü, spiral sargı modülü, içi boş lif modülü, borusal modül ve kapiler modül yer almaktadır.

4.1 Plaka-Çerçeve Modülü

Plaka-çerçeve modülü, ilk endüstriyel membran uygulamalarında kullanılan düz tabaka modüllerin günümüzdeki uyarlamasıdır. Bu modülde bir dizi membran, plakalar arasında besleme yüzeyleri birbirine bakacak ve plakalar arasında akış kanalı bırakacak (sandviç tasarım) biçiminde yerleştirilmiştir. Levha çerçeve modülleri 100'e varan sayıda membran içerirler. Bu membranlar destek görevi gören gözenekli ve akışa karşı çok az direnç gösteren bir 0.5-1 mm kalınlığında levhalara bağlıdır. Destek tabakası olarak hem esnek hem de sert malzemeler kullanılabilir. Membranların bu şekilde yerleştirilmesiyle paketlenme yoğunluğunun yüksek olması sağlanır. Besleme tüm membran yüzeyini kaplayacak şekilde modül içinde içeriye ve dışarıya doğru akar. Permeat ise her destek tabakasından ayrı ayrı toplanır. Şekil 4.1'de levha-çerçeve modülü görülmektedir [27].

Bu modül tipi, gaz ayırma dışındaki tüm membran proseslerinde uygulama alanı bulmaktadır; ancak en yaygın uygulaması elektrodializ 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 [3].



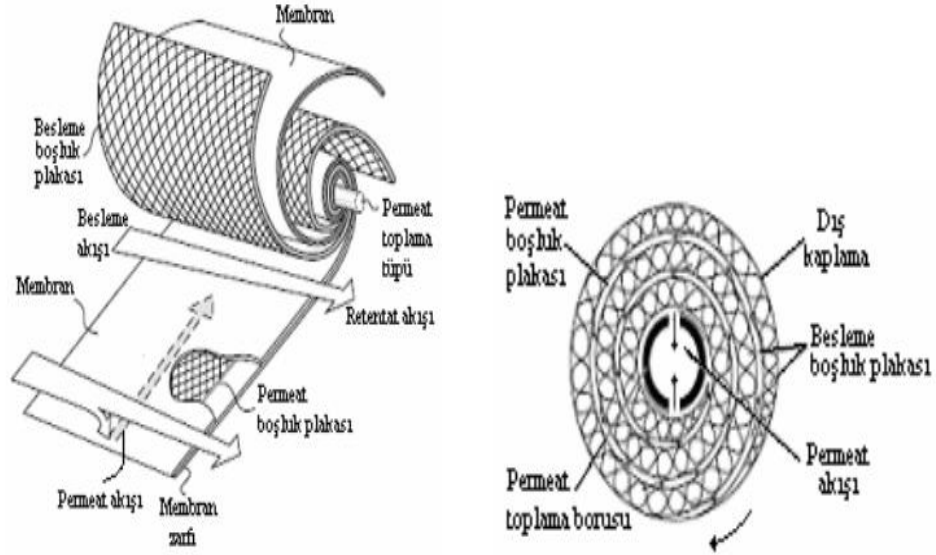
Şekil 4. 1 Levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi [27]

Plaka-çerçeve modüllerinde membran maliyeti tüm modülün maliyetine oranla minimum seviyededir (%5). Bu da modülün ekonomik açıdan çok da cazip olmadığını 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 oldukça kullanışlıdır. Plaka- çerçeve modüllerinden araştırma geliştirme çalışmalarında ve gıda endüstrisinde faydalanılmaktadır. Temizleme amaçlı ayrılabilirler [29], [32].

4.2 Spiral Sargı Modülü

Spiral sargı modülü, plaka- çerçeve modülünün şekil itibariyle uzatılmasıyla oluşan üç kısımdan (besleme kanalı- membran- permeat kanalı) oluşan yapraklı bir yapı gibi düşünülebilir. Permeat toplama tabakası ve üzerindeki aktif membran ve onları saran besleme kanalı tabakasının (spacer) silindirik biçimde gözenekli ürün tüpünün etrafına sarılmasıyla çok tabakalı bir modül yapısı oluşur. Besleme ve konsantrat bu tabakalar arasında oluşan yaklaşık 1 mm derinliğindeki kanallar arasında akarken permeat da sarmal şekilde beslemenin akış yönüne dik olarak sistem dışına açılan gözenekli tüpe doğru akar ve burada biriktirilir. Kullanılan tüp, yaprak basınç düşüşünü arttırmak için en fazla 1.5 m uzunluğundadır. Membranlar ise 80°C'ye varan sıcaklıklarda çalışabilecek dayanıklılıkta olmalıdır. RO için tasarlananlar spiral sargı membran modülleri 0.2 m çapındadır 28 m³/gün'e kadar akış hızları olanlar mevcuttur ve 40 bar'a kadar basınç meydana getirilebilirler [32], [37].

Membran için selüloz asetat, poliamid ve kompozit poliamid malzemeler kullanılırken, kaplama malzemesi olarak küçük modüller için çoğunlukla polietilen veya polivinilklorür (PVC) şeritler; büyük modüller için ise fiber takviyeli plastikler tercih edilir [3]. Şekil 4.2’de spiral sargı modülü görülmektedir.



Şekil 4. 2 Spiral sargı modülü [27]

Spiral sargı modülleri; gaz ayırma, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz proseslerinde kullanılır. Ters osmoz uygulamaları için en çok tercih edilen tasarım spiral sargı modülüdür. Maliyetinin düşük olmasından ve şişmeye karşı önemli ölçüde direnç göstermesinden dolayı gıda üretimi vb. bir çok uygulamada bu modül tipi tercih edilir [3], [32], [37].

4.3 İçi Boş Lif Modülü

Ana hatları ile uçları epoksi reçine tamponla kapanmış yığın lif demetinden oluşan PVC veya akrilik tüp biçimindedir. Bu modül tipinde kullanılan membranlar içinde delik şeklinde boşluklar içeren liflerdir. Besleme liflerin iç veya dış tarafına verilir, permeat da lif duvarından geçerek (ters osmozda olduğu gibi) besleme ile aynı uçtaki veya (HD, MF, UF’de olduğu gibi) kabuk etrafındaki açıklıktan dışarı verilir. Lifler asimetrik membran yapısına sahiptir ve taşınımın gerçekleştiği aktif ince tabakası besleme tarafına gelecek şekilde yerleştirilirler [3].

İçi boş lif modülü; ters osmoz, gaz ayırma, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve hemodiyaliz uygulamalarında sıkça kullanılır. Gıda endüstrisinde kullanımları ise azalmaktadır. Tıkanmaya karşı hassas olduklarından nispeten temiz besleme akımı girdili sistemler için tercih edilirler. Bu modül kullanıldığı durumda 50-100 µm çaplı partiküllerin tutulması için ön arıtmaya ihtiyaç vardır [3].

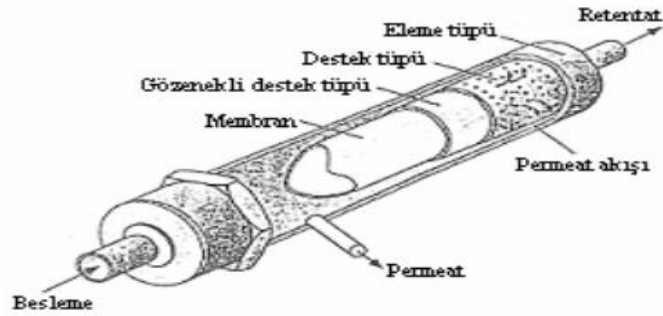
Ters osmoz uygulamaları için poliamid, selüloz triasetat ve polisülfon; gaz ayırma için genellikle polisülfon; ultrafiltrasyon için polistiren; mikrofiltrasyon için polipropilen ve polistiren lifler tercih edilir. İçi boş lif modülleri düşük maliyete ve birim hacim başına yüksek yüzey alanına sahiptirler. Bu nedenle belirli bir kapasite için içi boş lif modüllerinin boyutları diğerlerinin boyutlarından daha küçüktür. Aynı hacme 3-30 kat daha fazla membran alanı sığdırılır. Yine avantaj olarak; membranı destekleyecek bir ara tabaka ya da ağ iskeletine ihtiyaç duymazlar. Bu modülün dezavantajı ise bir içi boş lifin küçük deliklerinden geçen akışkanın ilerleyişi sırasında göze çarpan basınç düşüştür. Bu basınç düşüşünü engellemek için gözenek çapını artırmanın yanı sıra modül uzunluğunu kısaltma yoluna gidilebilir. Lif membranlar hassas olduklarından kullanım esnasında kolayca zarar görebilirler. Fakat temizlik gerektirmezler ve herhangi bir sisteme kolaylıkla yerleştirilebilirler [3].

4.4 Borusal Modül

Borusal modüller, borulu ısı değiştiricileri anımsatırlar. Diğer membran cihazlarına oranla oldukça büyüktürler. Membran sayısı 1 ile 100 arasında değişebilen gözenekli ve sert destek tüplerinin içine tutturulmuştur. Ortam koşullarının çok sert olduğu bazı durumlarda organik yerine inorganik malzemelerden (seramik, paslanmaz çelik gibi) membran 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 kenarların doğru kanalize olur. Akış türbülanslıdır. Tüp kesitlerinin daima dairesel olması gerekmez; kare,- dikdörtgen veya yıldız biçimli kesitler de kullanılabilir [27].

Borusal membran modüllerinin başlıca uygulamaları; ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur. Özellikle gıda endüstrisinde ve içme suyu eldesinde prosesinde toplam askıda katı maddelerin (TOC) giderilmesi için kullanılırlar.

Diğer modüllere nazaran düşük membran yüzey alanı sunmalarına rağmen çok kolay biçimde mekanik olarak temizlenebilirler. Türbülanslı akış ve temizleme kolaylığı sayesinde askıda katı madde konsantrasyonu ve viskozitesi yüksek sıvılarda, membran tıkanmadan uzun süre kullanılabilir. Ancak pompalama açısından yüksek enerjiye gereksinim duyduklarından pahalıdırlar ve işletme maliyetleri yüksektir. Bu modül tipleri; beslemenin, potansiyel kirliliklerini uzaklaştırmak için, ön muamele edilemediği veya modülün buharla sterilize edilmesi gerektiği ufak çaplı uygulamalarda kullanılır. Ayrıca şişmeye karşı yüksek direnç ve/veya temizleme açısından kolaylık gerektiren durumlarda tercih edilir [3]. Şekil 4.3’de borsal modül görülmektedir.



Şekil 4. 3 Borusal modül [27]

4.5 Kapiler Modül

İçi boş lif modüllerine oranla daha büyük çaplı liflerden oluşan modüller kapiler modül olarak adlandırılmaktadır. Kapiler membran 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 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 [3].

4.6 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 hacme sığdırılarak kısa çalışma süresinde verimli ve ekonomik ürün elde etmektir. Endüstride seçilen modül tipi uygulamaya ve mevcut teknolojiye göre değişir [27].

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
- Yüksek seçicilik
- Enerji tasarrufu
- Ortalama maliyet-performans oranı

MEMBRAN ÖMRÜNÜ ETKİLEYEN 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 karakteristiklerini ve verimlerini etkiler [3].

5.1 Sıcaklık

Sıcaklık bir çok proses için önemli bir 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 elektrodializ 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 [3].

5.2 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 atm olarak alınır [3].

5.3 İnorganik Kirlenme

En yaygın inorganik kirlenme problemleri, uygun ön arıtımın yapılması ile ortadan kaldırılabılır [3].

5.4 Askıda Katı Maddeler

Tipik filtrasyon ihtiyacı, gözenekli membranda maksimum 5 mikron büyüklük ve spiral sargılı membranlarda da besleme hızına bağlı olarak da 25 mikron veya daha küçüktür. Bulanıklık genelde 1 NTU'dan küçük olarak düşünülür [3].

5.5 Organik Kirlenme

Membran organik maddelerden dolayı tıkanır, deterjanla veya kostik soda ile temizlenebilir. TFC membranlarının, selülozik membranlara göre daha geniş pH aralığı toleransına sahip olduğundan, kolay temizlenebilir oldukları düşünülür [3].

5.6 Mikrobiyolojik Kirlenme

Selüloz asetat membranları mikrobiyolojik üremeyi desteklerken, poliamid tipi membranlar desteklemez. Her ikisi de mikrobiyolojik kirlenme problemi ile karşılaşabilir. Selüloz asetat membranları, besleme suyunun klorlanması ile bu kirlenmeden uzak tutulur. Poliamid membranları klorun oksidatif özelliğini tolere edemez. Klorlanmış besleme suyu, sisteme girmeden önce arıtılmalıdır [3].

5.7 Oksidasyon

Membran aşırı okside edici kimyasala maruz bırakılırsa sistem çöker ve kabul edilemez tuz geçişleri ortaya çıkar [3].

5.8 Hidroliz

Hidroliz ile sistem zarar görebilir ve aşırı tuz geçişi ortaya çıkar. Bu da oksidasyonda olduğu gibi geri dönülemez bir zarardır. Membranın beslediği suyun pH'ı arttıkça, hidroliz daha çabuk ortaya çıkar. Genelde pH maksimum 8-8.5 ile sınırlıdır [3].

5.9 Konsantrasyon Polarizasyonu

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 [3].

BÖLÜM 6

ZEOLİTLER

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikat kristalleridir. İçinde sınırlı olsa da tersinir iyon değiştirme ve hidratasyona izin veren alkali ve/veya toprak alkali katyonlarla, su moleküllerinin bulunduğu gözenekleri barınırdan, üç boyutlu ağ örgüsüne sahip, alüminosilikat olarak tanımlanmaktadır. Böylece, zeolit olarak tanımlanan doğal ya da yapay, kristal yapılu sulu alünyum silikat bileşiklerinin günümüzde; katalizör, adsorbans ve iyon değiştirici olarak kullanılmakta olduğu belirtilmektedir [3], [56].

6.1 Zeolitlerin Tarihçesi

Zeolitler, 1756 yılında İsviçreli mineralog olan Cronstedt tarafından keşfedilmişlerdir. Zeolitlerin ne işe yarayacakları ilk zeolit mineralinin keşfinden yaklaşık iki yüzyıl sonra, Weigel ve Steinhoff'un araştırmalarında ortaya çıkmıştır. Suyu uçurulmuş zeolitlerin, küçük organik molekülleri adsorbladıkları ancak büyük molekülleri içlerine kabul etmedikleri gözlenmiştir. Zeolitler, moleküllerin boyutlarına göre ayırma özelliklerinden dolayı 1932'de Mc Bain tarafından "moleküler elek" olarak adlandırmışlardır. 1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla özellikle gaz ayrımları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir [57].

Ancak endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir. Bu amaçla, 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan zeolit sentezine yönelik araştırmalar olumlu sonuçlanmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip yapay zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda 200 üzerinde yapay zeolit türü sentezlenmiştir. Zeolitler günümüzde geniş kullanım alanı ve kendine has özellikleriyle birçok araştırmanın kaynağı olmuştur. Yapay zeolitlerin birden bu kadar geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının ortaya çıkmasına karşın üretim maliyetlerinin pahalı olması, büyük miktarlarda üretim yapılabilecek doğal zeolitlerin arama çalışmalarını hızlandırmıştır. Yine Union Carbide 3 Corporation yer bilimcileri tarafından, 1958 yılında ticari olarak kullanılabilir tortul kayalar içindeki ilk doğal zeolit yatakları bulunmuştur. Zeolit minerallerinin sınıflandırılması konusunda kesin bir fikir birliği bulunmamaktadır. Ancak, D.W. Breck tarafından ikincil yapı üniteleri ve iskelet yapılarına kombinasyonu temel alınarak bir sınıflandırma yapılmıştır [57].

6.2 Zeolit Yataklarının Oluşumu

Doğal zeolit yataklarının oluşumu, ortamlarına göre altı grupta toplanmıştır.

- Suyu tuzlu göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar
- Tatlı ve tuzlu açık göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan yataklar
- Kıyıda veya derin deniz ortamların volkanik malzemenin birikip deniz suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar
- Düşük ısıli gömülme metamorfizması sonucunda, Al-Si'li sedimentar ya da volkanik malzemelerden oluşan zeolit yatakları
- Hidrotermal ya da sıcak kaynak suların Al- Si'lu malzemeye etkisi nedeniyle, bu malzemenin bozulması sonucu oluşan yataklar
- Genellikle ikinci zaman tortulları arasında görülen ve kökenlerinin volkanik olup olmadığının belirlenemediği, denizel veya görsel ortamlarda oluşan zeolit yatakları. Türkiye'de bulunan çeşitli zeolit türleri ve yatakları Çizelge 6.1'de görülmektedir [58].

Çizelge 6. 1 Türkiye 'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri [58]

Zeolit Yatakları	Türleri
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Polatlı, mülk, Oğlakçı, Avaş, Mallıhan, (Beypazarı, Mihaliççık)	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasavaz	Analsim
Balıkesir- Bigadiç	Klinoptilolit
Emel- Yukarı Yoncağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Geniz, Hisarcık	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
Kapadokya Yöresi	Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit

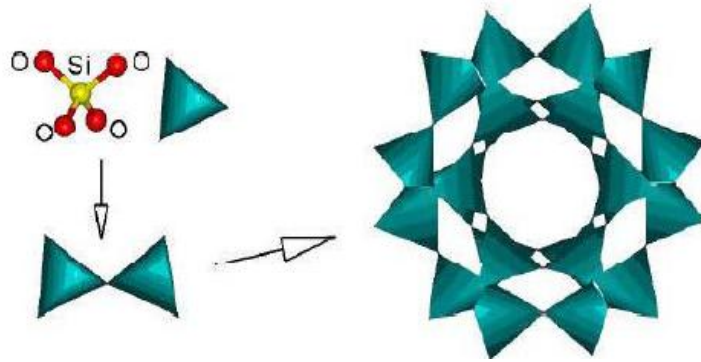
6.3 Zeolitlerin Yapısı ve Genel Özellikleri

Tüm zeolitler $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ koordinasyon poli ederlerinin (çok yüzlü) birleşmesinden oluşan ve toprak alkali veya alkali metal iyonlarını değiştirilebilir biçimde içeren üç boyutlu bir yapıya sahip sulu alümina silikatlardır [59].

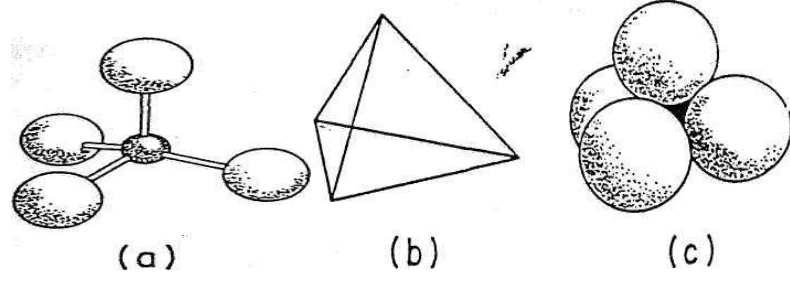
Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen; $x((\text{M}_1^+, \text{M}_2^{++}) (\text{AlO}_2))_y.\text{SiO}_2. z\text{H}_2\text{O}$ genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M_1^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ gibi tek değerlikli bir katyon M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerlikli bir katyondur. $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ mol oranı (y/z) zeolit türüne göre değişmektedir [57].

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerindedir. Dörtyüzlülerin merkezlerinde Si^{4+} veya Al^{3+} atomu ve köşelerinde oksijen atomu bulunmaktadır. Her O^{2-} atomu komşu iki dörtyüzlü tarafından paylaşılmaktadır. Dörtyüzlülerin birbirlerine bağlanmaları sonucu farklı geometrilere sahip çok köşeli boşlukları ve kanalları olan kristal yapıdaki zeolitler meydana gelmektedir [57].

Şekilde 6.1'de SiO_4 tetrahedralarının birleşmesinden oluşan zeolit kafes yapısı ve Şekil 6.2'de zeolit kristalinin temel yapı birimi görülmektedir.



Şekil 6. 1 SiO_4 tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi [60]



Şekil 6. 2 Zeolit kristalinin temel yapı birimi

(a) Yuvarlak çubuk modeli, (b) Üç boyutlu modeli, (c)Yandan görünüş [3]

Si ve Al dörtyüzlülerinin oluşturduğu birincil yapı üniteleridir. Birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş halkalı ikincil yapı üniteleri ve ikincil yapı birimlerinin bir araya gelmesiyle çok yüzlüler (polieder) meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir. Bu kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen "moleküler elek" olmalarıdır. Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı 4 şekilde bağlanmaları değişik kristal yapısına zeolit türlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Bu şekilde aynı kimyasal bileşime sahip olan zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri değişik olabilmektedir. Bugün için 40 adet doğal zeolit minerali bilinmektedir [57].

6.4 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler, doğal ve sentetik zeolitler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

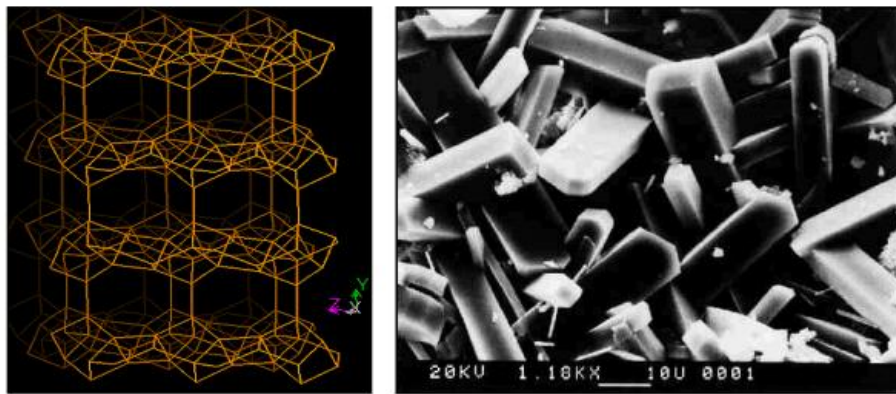
6.4.1 Doğal Zeolitler

Şu ana kadar 40'ı aşkın doğal zeolit minerali tespit edilmiştir. Kısaca Klino olarak da bilinen Klinoptilolit doğal zeolitlerden dünyada rezerv olarak en çok bulunan ve teknolojik özellikleri en iyi olanlardan biridir. Dünyadaki zeolit türleri arasında en yaygın olan ve yüksek oranda silis içeren mineraldir. İyon değişimi, kataliz özelliklerine sahiptir. Çizelge 6.2 'de zeolitin kimyasal yapısı görülmektedir.

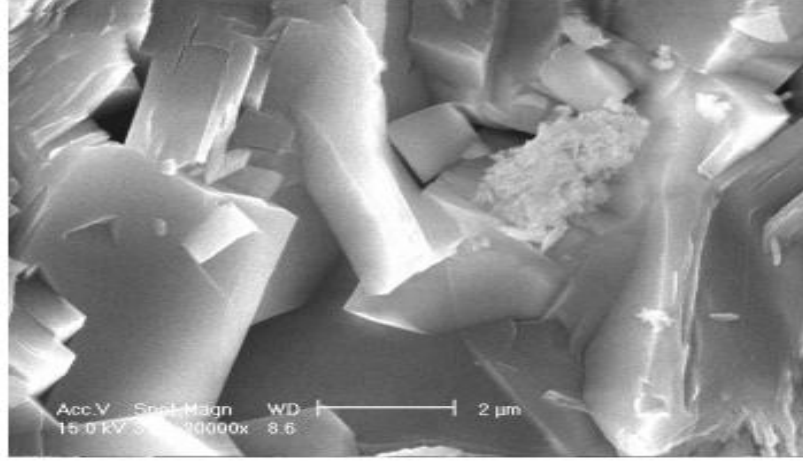
Çizelge 6. 2 Zeolitin kimyasal yapısı [3]

İsim	Formül	Boşluk Kısmı (%)	Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (Å)	Isıl Kararlılık	İyon Değişirme Kapasitesi (meq/g)
Klinoptilolit	$(\text{Na}_3\text{K}_3).(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}).24 \text{H}_2\text{O}$	34	3,9x5,4	Yüksek	2.16

Klinoptilolit, 750°C'ye kadar ve yüksek asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Dünyada yılda yaklaşık olarak 4 milyon ton zeolit kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan zeolit grubu klinoptilolittir. Klinoptilolitlerin yüksek katyon değişimi, ağır metal adsorbsiyonu, su tutma kapasitesi ve yüzey alanı gibi önemli özelliklerinden dolayı yüzlerce kullanım alanı vardır [3]. Şekil 6.3 ve 6.4'de klinoptilolitin şematik ve SEM fotoğrafları yer almaktadır.



Şekil 6. 3 Klinoptilolitin şematik ve SEM görüntüleri [61]



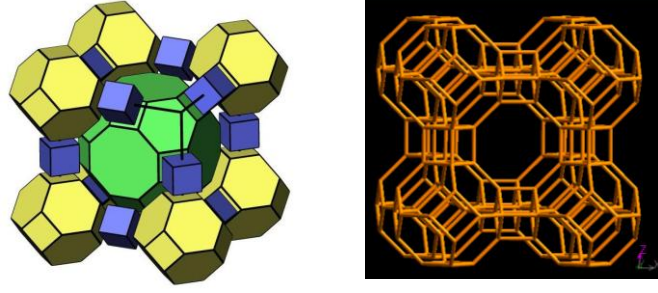
Şekil 6. 4 Doğal Gördes klinoptilolitinin SEM fotoğrafı [62]

6.4.2 Sentetik Zeolitler

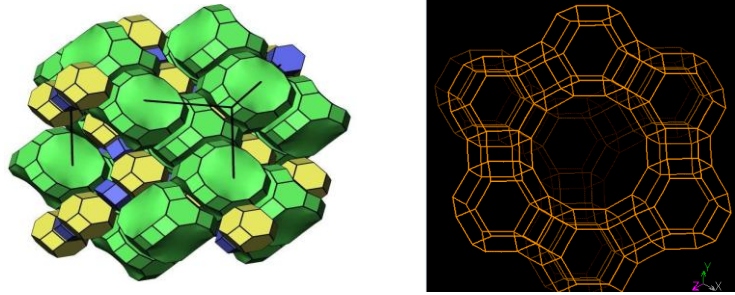
Genel bir tanımlama ile laboratuvar ortamında silika ve alüminanın çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde jel aktifleştirici olarak kuaterner amin bileşikleriyle tesbit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç, vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit minerallerine “sentetik zeolitler” denir [62].

Günümüzde yaklaşık kırk çeşit doğal zeolit ve 150’den fazla sentetik zeolit varlığı bilinmektedir. X-ışınları tekniğinin göl ve deniz dibindeki volkano-sedimanter kayalara uygulanması ile Japonya, İtalya, Yeni Zelanda ve Amerika’da büyük rezervli zeolit yatakları bulunmuştur. Bugün yukarıdaki yatakların yanı sıra Bulgaristan, Türkiye ve Kanada’da zengin ve saf doğal zeolit yataklarının varlığı bilinmektedir [22].

Sentetik zeolitler doğal zeolite göre maksimum değişebilen katyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler. Zeolitlerin bileşimi, iç boşluk ve kanalların yapısı, katyon değiştirme özelliği, büyüklüğü, çevre koşullarında yapısının kararlılığı ve yapı bozukluğu gibi faktörler zeolitlerin ticari kullanımını etkileyen başlıca faktörlerdir. Sentetik zeolitlerin adsorplama, katalizör olma ve iyon değiştirici özelliklerine göre kullanım alanları daha çok sanayide olmaktadır [57].



Şekil 6. 5 LTA şematik görünümü [63]



Şekil 6. 6 FAU şematik görünümü [64]

Şekil 6.5 ve 6.6 'da LTA ve FAU zeolitlerinin şematik gösterimi yer almaktadır.

Sentetik zeolitler arasında zeolit X yer almaktadır. Zeolit X'in yoğunluğu $1,31 \text{ g/cm}^3$, boşluk yüzdesi %50 ve ana kanallarındaki serbest açıklık $7,4 \text{ \AA}$ olan Zeolit X in birim hücre formülü $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{12}]_{100} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ dur. İskelet yapısı doğal fajosit ile aynıdır. Her bir birim hücre 192 adet $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ dörtyüzlüsü içerir ve her bir birim hücredeki alüminyum iyonlarının sayısı 77 den 96 ya kadar bir aralıkta değişirse ($\text{Si}/\text{Al}=1$ ile 1.5 arası) zeolit X, her bir birim hücredeki alüminyum iyonları sayısı 48 den 78 e kadar olan aralıktaysa ($\text{Si}/\text{Al}=1.5$ ile 3 arası) zeolit Y adını alır. Zeolit yapısı kübiktir. Zeolitlerin gözenek boyutları, kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencereleler 4 ile 12 arasında oksijen iyonu içerir [62].

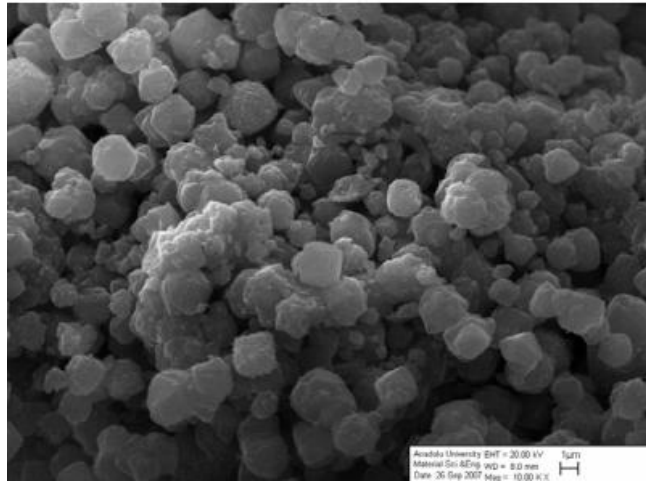
Moleküler elek 3A alkali alümina silikat kristallerinden oluşur. Molekül ölçüsü 3 Angstromdur. Moleküler elek A tipi yapısıyla potasyum formundan oluşur. Kimyasal formülü $0.4K_2O \cdot 0.6Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4.5H_2O$ şeklinde gösterilir [22], [65].

Moleküler elek 4A alkali alümina silikat kristallerinden oluşur. Molekül ölçüsü 4 Angstromdur. Moleküler elek A tipi yapısıyla sodyum formundan oluşur. Geniş gözenekli kristal yapıya sahiptir. $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4.5H_2O$ genel formüle sahiptir. [22], [66], [67].

Moleküler elek 5A alkali alümina silikat kristallerinden oluşur. Molekül ölçüsü 5 Angstromdur. Moleküler elek A tipi yapısıyla kalsiyum formundan oluşur. Bu gözenekler kafes olarak da adlandırılır. $0.7CaO \cdot 0.3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4.5H_2O$ kimyasal formülüdür [22], [68].

Moleküler elek 13X alkali alümina silikat kristallerinden oluşur. Moleküler elek X tipi yapısıyla sodyum formundan oluşur. En geniş gözenekli kristal yapıya sahiptir. $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.45SiO_2 \cdot 6H_2O$ kimyasal formülüne sahiptir [22], [69].

Şekil 6. 7'de sentetik 13 X zeolitinin SEM fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 6. 7 Sentetik 13X zeolitinin SEM fotoğrafı [62]

Çizelge 6. 3 'de doğal zeolitlerin formülleri görülmektedir.

Çizelge 6. 3 Bazı doğal zeolitlerin kimyasal formülleri ve gözenek boyutları [3]

Doğal Zeolit Türü	Kimyasal Formülü	Gözenek Boyutu
Analsim	$\text{Na}_{16}/(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	0.26 nm
Erionit	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{K}_2,\text{Na}_2)_{4,5}/(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	0.4x0.5 nm
Ferrierit	$(\text{K},\text{Na})_2(\text{Ca},\text{Mg})_2/\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	4.2x5.4 Å
Şabazit	$\text{Ca}_2/(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	0.37x0.42 nm
Mordenit	$\text{Na}_8/(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	0.67x0.7-0.29x0.57 nm
Netrolit	$\text{Na}_{16}/(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	0.26x0.39 nm
Filipsit	$(\text{K},\text{Na})_{10}/(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$	0.42x0.44 nm
Stilbit	$\text{Ca}_4/(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28} \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	0.41x0.62-0.4x0.72 nm
Tompsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8/(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	0.26x0.39 nm

6.5 Zeolitlerin Önemli Özellikleri

6.5.1 İyon Değişirme

Bu özellik, zeolit bileşiminde silisyumdan daha fazla olduğu alüminyumun bulunması sonucu ortaya çıkmaktadır. +3 değerinde doğan yük eksikliği bileşime alkali ve /veya toprak alkalilerin girmesiyle dengelenmektedir. Bunlar da kristal yapıya zayıf şekilde bağlandığından, zeolitin içinde bulunduğu çözeltilerdeki iyonlarla kolayca yer değiştirmektedir [57].

6.5.2 Adsorbans

Zeolitlerin adsorbanlık özelliği kurutma sonucu mikro boşluklarındaki suyun uzaklaştırılmasına bağlı olarak bazı gazların ve çözeltilerin burada tutulması şeklindedir. Genellikle 350–400°C de ısıtılan zeolitler, kristal yapıları bozulmadan mikro kanallarındaki suyu kaybederler. Bu kanalların çapı çok küçük olduğundan molekül yapıları o oranda küçük olan gaz ve çözeltileri bünyelerine alabilirler. Bu özellikleri nedeniyle zeolitlere moleküler elekde denilmektedir. Zeolitlerin bir gramında birkaç yüz metrekare gözenek yüzeyi vardır. Kuru ağırlıklarının % 30'u kadar gaz veya sıvıyı absorplayebilirler [57].

6.5.3 Dehidratasyon

Isıtıldıktan sonra orijinal kristal yapının korunması zeolitler için önemlidir. Höländit, lamontit, natrolit ve stilbit türü zeolitler 300°C'ye kadar ısıtıldıklarında bünyeleri bozulur ve kristallerinin ilksel yapıları bozulur. Bünyeyi terk eden su bir daha dönemez. Bu tür zeolitler ancak bu derecenin altında dehidratasyon işlemlerinde kullanılabilirler. Dehidratasyon değerleri düşüktür. Yapay olanlar da dahil diğer zeolitler 700-800 °C'ye kadar ısıtıldıklarında bile iç yapı ve orijinal kristal düzenlerini korurlar ve kullanılmaya devam ederler. Dehidratasyon değerleri yüksektir [57].

6.6 Zeolit Dolgulu Membranlar

Zeolit membranların gelişimi 1980'li yıllardan itibaren başlamıştır. Zeolit dolgulu polimerik membranlar 1990 yıllarının başından itibaren pervaporasyon ve gaz ayırımı için geliştirilmiştir. Zeolit membranlar, hem termal olarak hem de organik çözücülerde kararlıdır. Hidrofilik Na-A zeolit membranlar 1990 yıllarının sonunda alkol dehidrasyonu için ticari amaçla kullanılmıştır. MFI membranlarda uygun gözenek çapıyla, yüksek termal ve kimyasal stabilitesi ve kolay sentezlenmesi nedeniyle tercih edilmektedir [70].

Zeolit membranların avantajları arasında yüksek sıcaklıkta kararlı yapıda olması, zor koşullara dirençli olması, mikrobiyolojik faaliyetlere dayanıklı olması, kirlenme sonrası kolay temizlenmesi yer almaktadır. Dezavantajları arasında yüksek maliyet, kırılabilirlik, endüstriyel ölçekte uygulanma zorluğu, tıkanma problemi yer almaktadır [71].

Literatürde bulunan katkılı membran çalışmalarının çoğunda zeolitler, iyi tanımlanmış gözenek boyutları ile farklı boyut ve şekildeki molekülleri ayırabilme yetenekleri nedeniyle, katkı maddesi olarak zeolitler kullanılmaktadır. Boyut ve şekil seçici özellikleriyle zeolitler küçük moleküllerin difüzyonuna büyüklere oranla çok daha fazla izin vereceğinden bu malzemenin kusursuz moleküler elek ayırma sağlaması beklenmektedir. Dolayısıyla zeolitlerin polimer içine yerleştirilmesiyle katkısız polimerik membranlara kıyasla ayırma performansı artırılabilir. Ayrıca çok sayıda zeolit çeşidinin bulunması ve zeolitlerin özelliklerinin modifiye edilebilmesi (Si/Al oranının değiştirilmesiyle, iyon değişimi ile vb.) zeolitleri katkılı membranların katkı maddesi olarak daha çok tercih edilir hale getirmektedir. Katkılı membranlarla yapılan ilk çalışmalarda çoğunlukla sürekli matris fazı olarak elastomerik ya da kauçuksu polimerler kullanılmıştır. Genellikle kullanılan kauçuk polimer matrisi polidimetilsiloksandır. Zeolit katkılı elastomerik polimer membranlar ilk olarak Hennepe ve arkadaşları tarafından gaz ayırma ve pervaporasyon için kullanılmıştır. Etanol/su karışımı için yapılan pervaporasyon ölçümleri silikalit-1, NaX ve AgX tipi zeolitlerin PDMS içine yerleştirilmesinin bu membranlardaki etanol seçiciliğini ve geçirgenliğini arttırdığını göstermiştir. Ayrıca aynı membranlardaki etan ve etilen gaz geçirgenlik ölçümlerinde seçiciliğin ve geçirgenliğin arttığı görülmüştür [28].

Çalışmalarında moleköl boyutu büyük bileşenin zeolitin çevresini dolaşarak yolunu uzatması moleköl boyutu küçük bileşenin ise zeolit gözeneklerinden geçerek kısa yolu kullanmasıyla seçiciliğın arttırıldığını belirtmişlerdir. Bu etki, zeolitlerin moleküler elek özelliğı olarak tanımlanmıştır [28].

DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada, uygun miktarlarda farklı tip zeolit dolgular (Klinoptilolit, 3A, 4A, 5A, 13X) içeren PVA membranlar ve 13X dolgulu PDMS membranlar hazırlanarak bu tip membranların farklı maddelerdeki ve karışımlardaki sorpsiyon davranışları incelenmiştir.

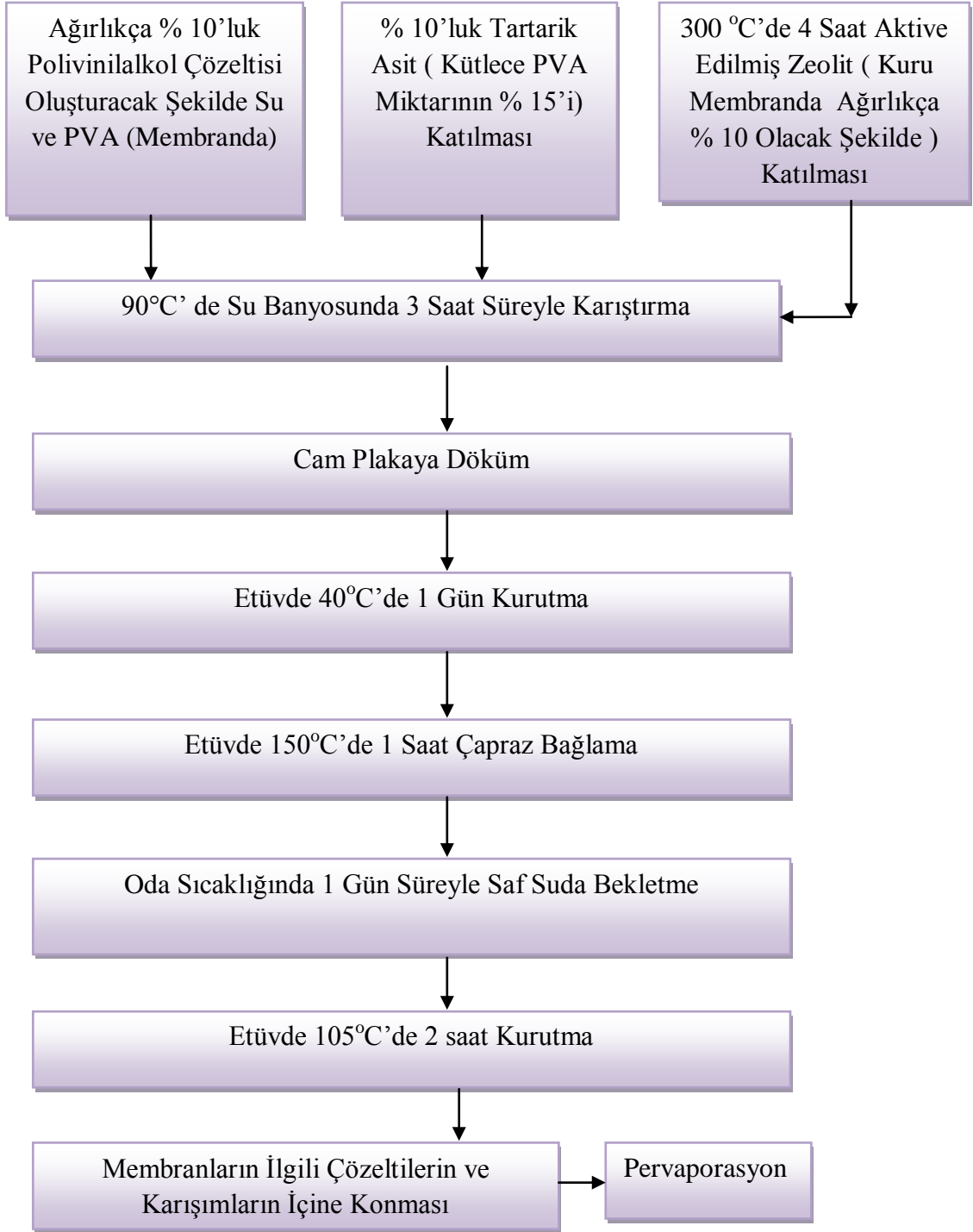
7.1 Kullanılan Madde ve Malzemeler

- % 99 hidrolize edilmiş yüksek molekül ağırlıklı Polivinilalkol, Sigma Aldrich
- Tartarik asit, Merck
- Zeolit 3A, zeolit 4A, zeolit 5A, zeolit 13X, Alfa Aesar
- Doğal zeolit, Klinoptilolit, Gördes-Manisa
- Analitik saflıkta olan etilasetat Lab-Scan, etanol J.T. Baker, metanol ise Merck markadır.

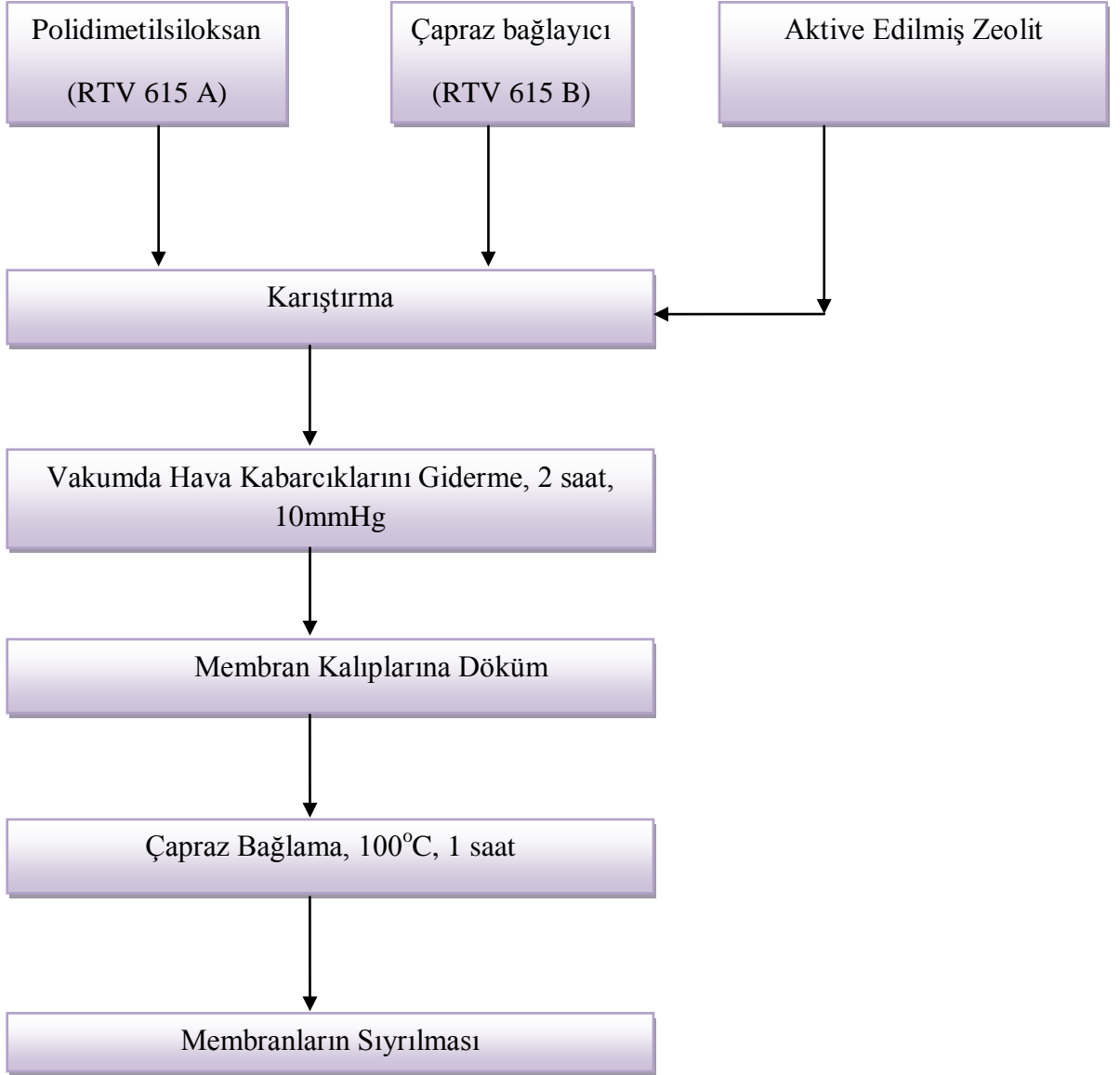
7.2 Membranların Hazırlanması

Dolgulu PVA membran hazırlama adımları Şekil 7. 1 ve Şekil 7. 2’de gösterilmiştir. % 10’luk PVA çözeltisi hazırlanması için 90°C’ye ayarlanan su banyosu içerisindeki reaktöre 50°C’de PVA katılmıştır. PVA katılmasından 2 saat sonra gerekli miktarda 300°C’de aktive edilmiş ilgili zeolit katılımı gerçekleştirilmiştir. Zeolit ilavesinden yarım saat sonra tartarik asit katılması gerçekleştirilmiştir. Çözelti orta dereceli karıştırma hızıyla karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışım cam plakalar üzerine ince filmler şeklinde dökülmüş ve etüvde 40°C’de 1 gece bekletilmiştir. Daha sonra filmler plakalar üzerinden sıyrılarak yine etüvde 150°C’de 1 saat süreyle ısıl işlem uygulandıktan sonra saf suda oda sıcaklığında 1 gece bekletilmiştir. Saf sudan çıkarılan membranlar etüvde 105°C’de 2 saat süre ile kurutulduktan sonra ilgili madde ve karışımlara daldırılmıştır.

PDMS ve çapraz bağlayıcı ağırlıkça 10:1 oranında alınmış ve oda sıcaklığında düşük hızda yarım saat karıştırılmıştır. Yarım saatin sonunda hesaplanan miktarda zeolit katılmıştır. PDMS oldukça viskoz bir yapıya sahip olduğu için karıştırma sonucu hava kabarcıkları meydana gelmektedir. Bu problemi ortadan kaldırmak için karışım vakumda 2 saat bekletilmıştir. Daha sonra membran kalıplarına döküm gerekleştirilmıştir. 1 saat 100°C’de ısıl işleme tabi tutularak çapraz bağlanmıştır ve daha sonra kalıptan sıyrılarak kullanıma hazır hale getirilmıştir.

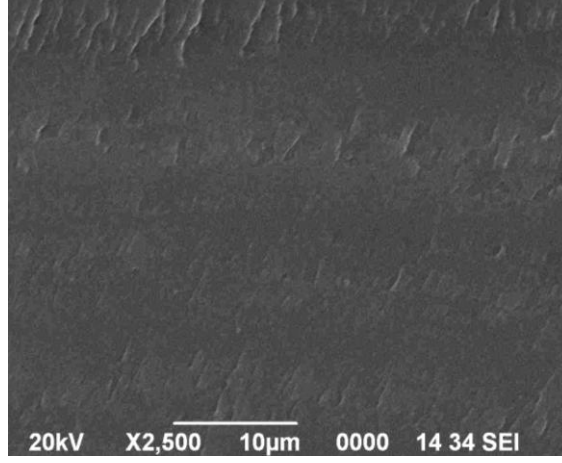


Şekil 7. 1 Zeolit dolgulu PVA membran hazırlama adımları

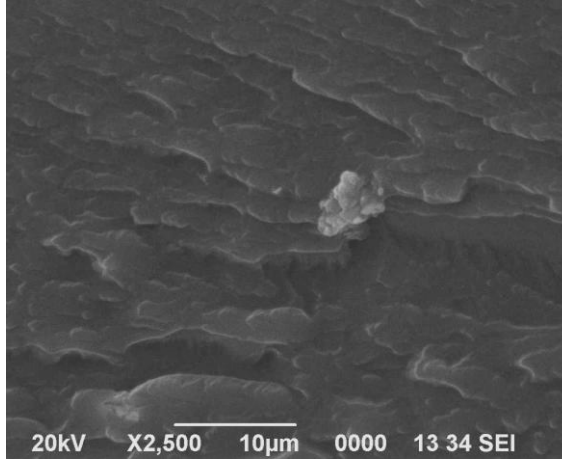


Şekil 7. 2 Zeolit dolgulu PDMS membran hazırlama adımları

Şekil 7.1'de ve Şekil 7.2'de zeolit dolgulu PVA ve zeolit dolgulu PDMS membran hazırlama adımları görülmektedir.



Şekil 7. 3 Homojen PVA membranın SEM fotoğrafı [3]



Şekil 7. 4 %10 klinoptilolit dolgulu PVA membranın SEM fotoğrafı [3]

Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’de homojen membran ve % 10 zeolit dolgulu membranın SEM fotoğrafları görülmektedir.

7.3 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 teorisi. 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 çözücünden (s) oluşan ikili sistemde etkileşim parametresi x şöyle ifade edilir;

$$x = - [\ln(1-\phi_p) + \phi_p] / \phi_p^2 \quad (7.1)$$

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

$$Q = (W_w - W_d) / W_d \quad (7.2)$$

$$\phi_s = (Q/\rho_s) / (Q/\rho_s + 1/\rho_p) \quad (7.3)$$

$$\phi_p = 1 - \phi_s \quad (7.4)$$

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

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

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

Membranların % sorpsiyon verileri aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmaktadır.

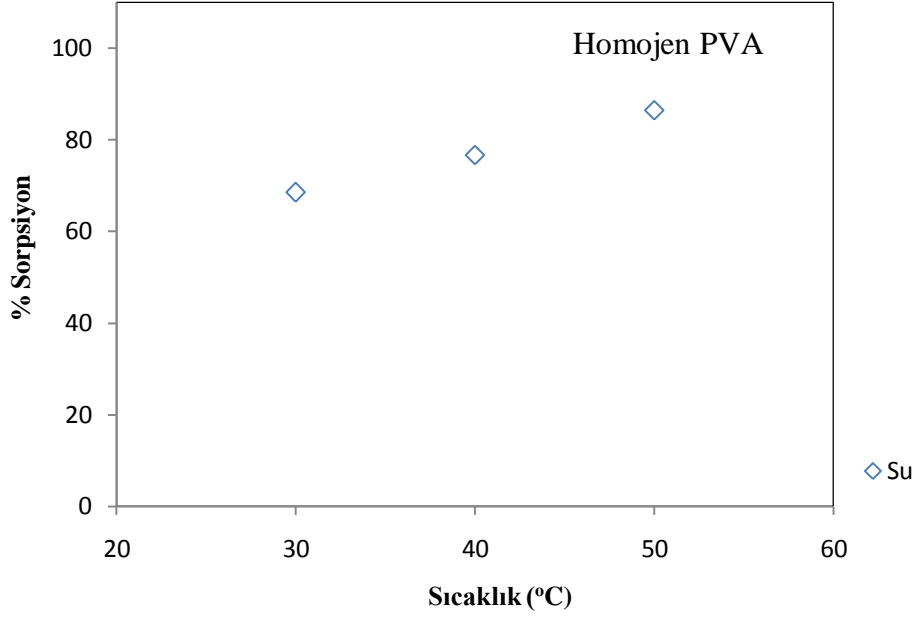
$$\% \text{ Sorpsiyon} = [(W_w - W_d) / W_d] \cdot 100 \quad (7.5)$$

W_w = Şişmiş membranın ağırlığı

W_d = Kuru membran ağırlığı

7.3.1 Homojen PVA Membranın Saf Su Sorpsiyonu

Homojen PVA membranının 30, 40 ve 50°C'deki saf su sorpsiyonu Şekil 7.5'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 5 Homojen PVA membranının farklı sıcaklıklardaki su sorpsiyonu

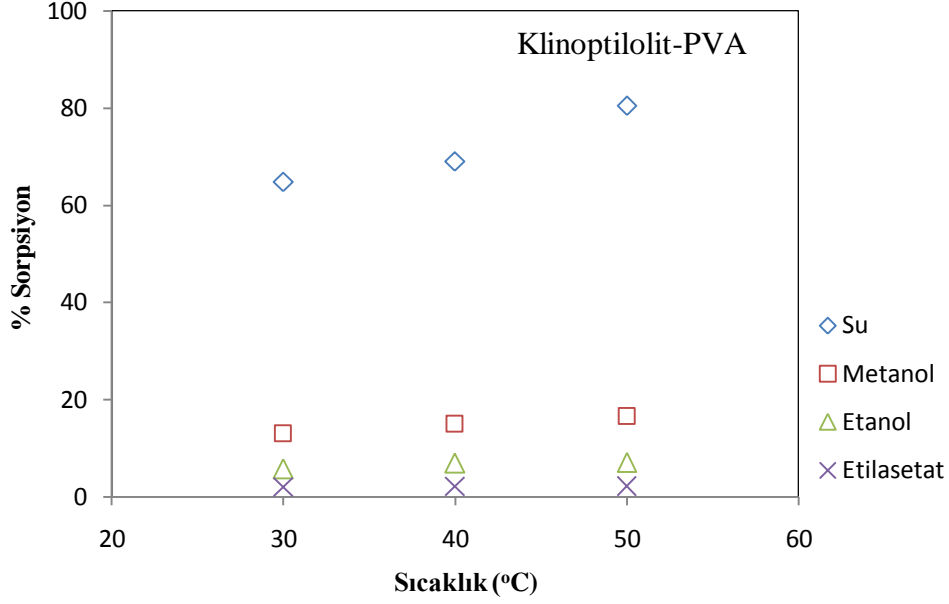
Homojen PVA membranının sıcaklık artışıyla su sorpsiyonu artmaktadır [3].

Bazı maddelerin çözünürlük parametreleri aşağıda görülmektedir [30].

$$\delta_{\text{etanol}} = 12.70 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}, \quad \delta_{\text{metanol}} = 14.50 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}, \quad \delta_{\text{etilasetat}} = 9.10 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$$

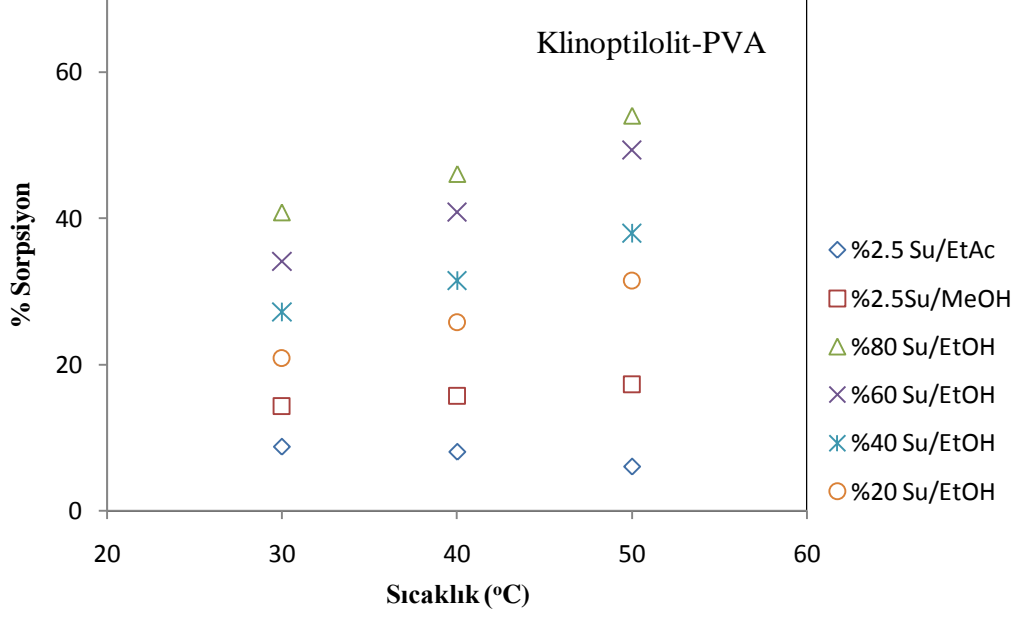
$$\delta_{\text{silikon kauçuğu}} = 7.30 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}, \quad \delta_{\text{su}} = 23.20 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$$

7.3.2 Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Sorpsiyonu



Şekil 7. 6 Klinoptilolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu

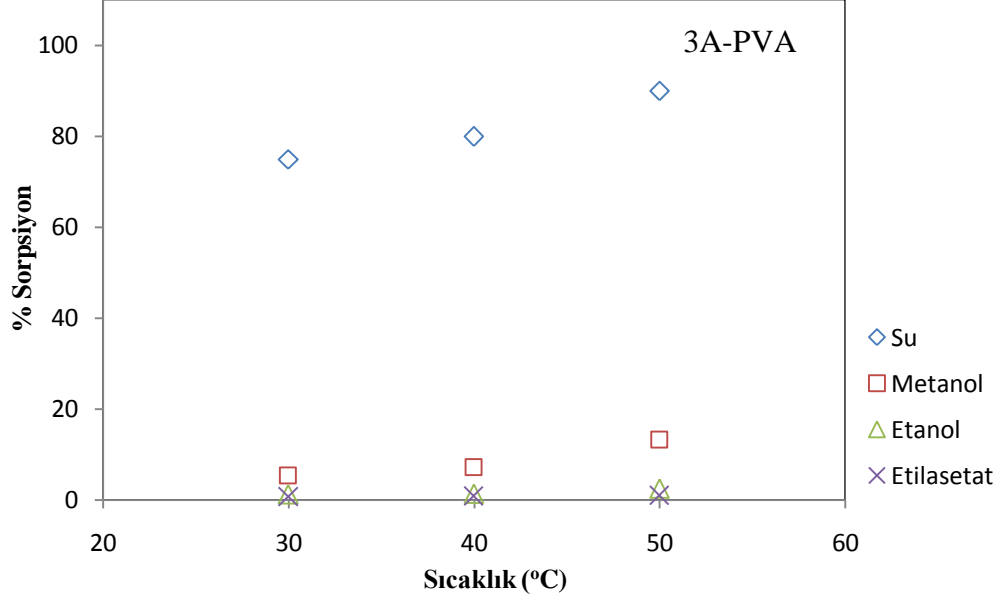
Şekil 7.6'da görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte etanol, metanol, etilasetat sorpsiyonu çok az değişirken, su sorpsiyonu artmaktadır. Klinoptilolit dolgulu PVA membranın metanol, etanol ve etilasetat-su karışımlarının dehidrasyonunda kullanılabileceği görülmektedir.



Şekil 7. 7 Klinoptilolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve karışımların içindeki sorpsiyonu

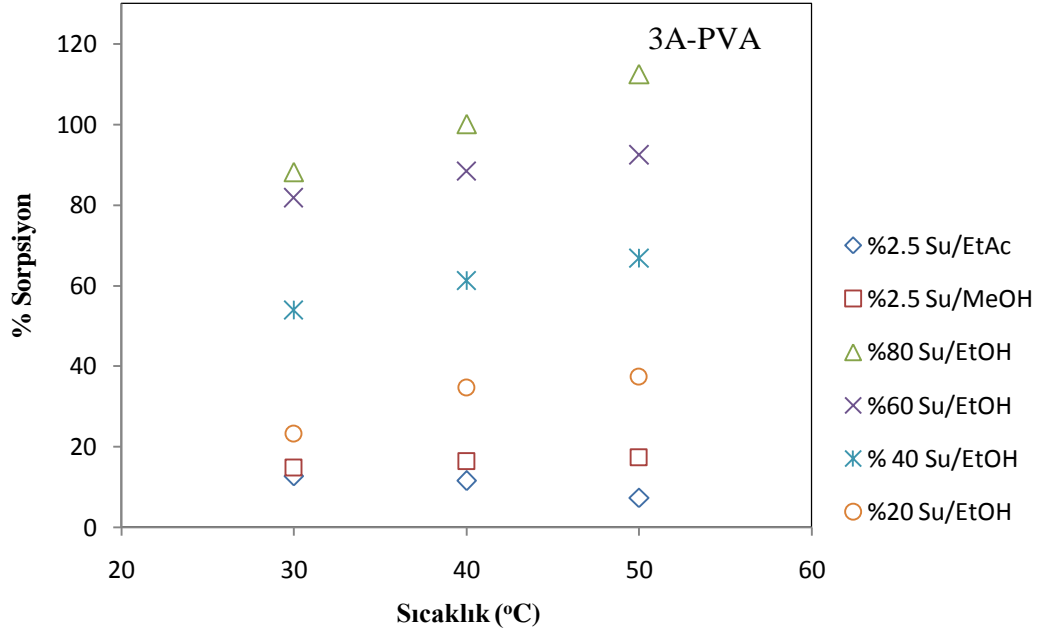
Şekil 7.7’de farklı bileşimlerdeki su-organik karışımlarının farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon davranışı gösterilmiştir. Sıcaklığın artışıyla etanol-su karışımının klinoptilolit dolgulu PVA membrandaki sorpsiyonu artarken, %2.5 su içerikli etilasetat-su karışımı için azalmakta, %2.5 su içerikli metanol-su karışımı için ise biraz artmaktadır. Etilasetat-su karışımının sıcaklıkla sorpsiyonunun azalmasındaki neden etilasetat-su sisteminin negatif çözünürlük katsayısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Metanol-su karışımında ise sıcaklıkla artışın az olmasının sebebi ise su içeriğinin az olmasından kaynaklanmaktadır.

7.3.3 3A Zeolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Sorpsiyonu



Şekil 7. 8 3A zeolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu

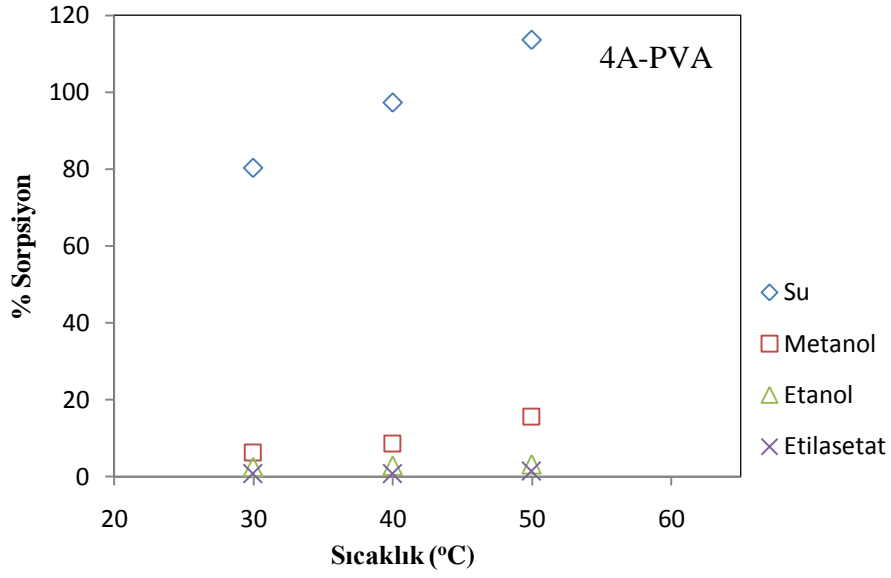
Şekil 7.8’de görülebildiği gibi 3A zeolit dolgulu PVA membranların sıcaklık artışıyla beraber su sorpsiyonu önemli derecede artarken, diğer saf maddelerin sorpsiyonunda önemli artış meydana gelmemektedir.



Şekil 7. 9 3A zeolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve karışımlardaki sorpsiyonu

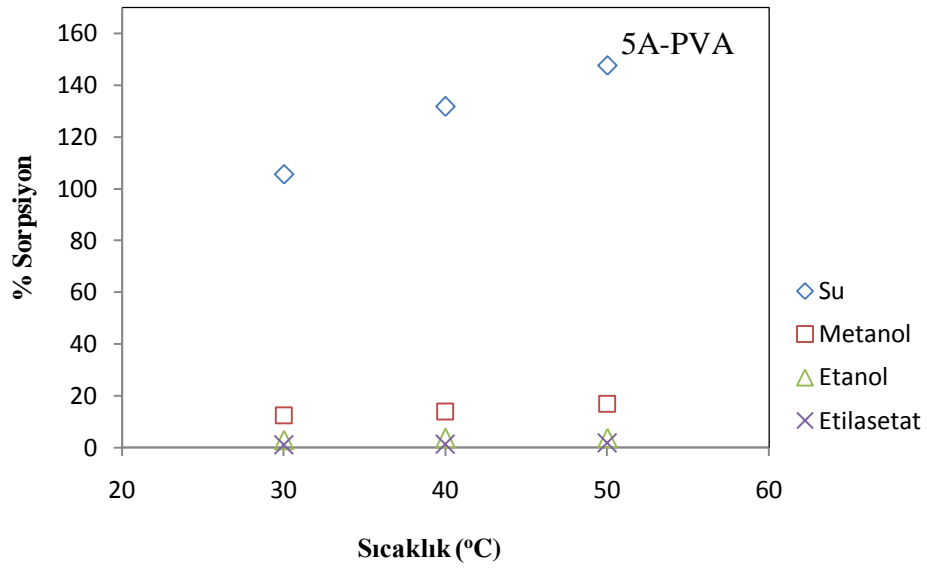
Şekil 7.9'da farklı bileşimlerdeki su-organik karışımlarının farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon davranışı gösterilmiştir. Sıcaklığın artışıyla etanol-su karışımının 3A dolgulu PVA membrandaki sorpsiyonu artarken, %2.5 su içerikli etilasetat-su karışımı için azalmakta, %2.5 su içerikli metanol-su karışımı için ise biraz artmaktadır. Etilasetat-su karışımının sıcaklıkla sorpsiyonunun azalmasındaki neden etilasetat-su sisteminin negatif çözünürlük katsayısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Metanol-su karışımında ise sıcaklıkla artışın az olmasının sebebi su içeriğinin az olmasıdır.

7.3.4 4A Zeolit Dolgulu PVA Membranının Saf Maddelerdeki Sorpsiyonu



Şekil 7. 10 4A zeolit dolgulu PVA membranının farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu

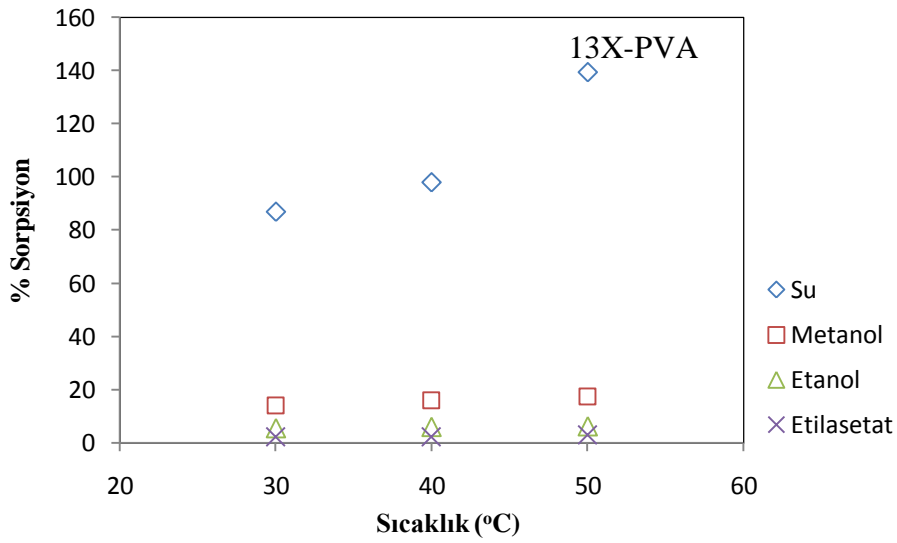
7.3.5 5A Zeolit Dolgulu PVA Membranının Saf Maddelerdeki Sorpsiyonu



Şekil 7. 11 5A zeolit dolgulu PVA membranının farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu

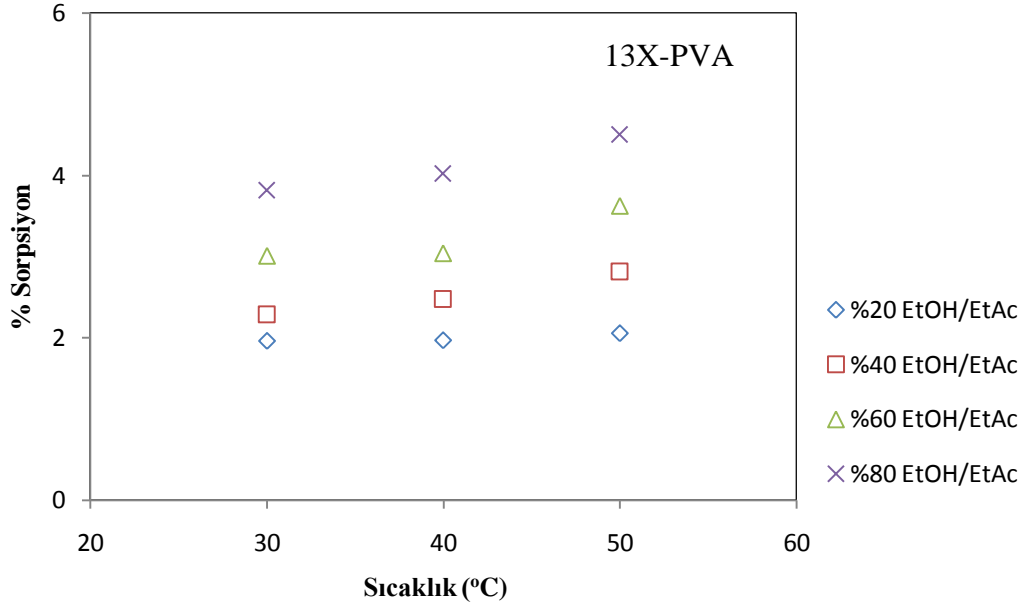
Zeolit 3A, 4A ve 5A'nın saf su, metanol, etanol ve etilasetat içindeki sorpsiyonu 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarındaki sorpsiyon davranışı sırasıyla Şekil 7.8, Şekil 7.9, Şekil 7.10, Şekil 7.11'de gösterilmiştir. Her üç zeolit türü içinde saf organik sorpsiyonları benzer eğilim gösterirken saf su sorpsiyonları farklılık göstermiştir. A tipi zeolitler arasında en yüksek su sorpsiyonu zeolit 5A vermiştir. Dolayısıyla organik-su karışımlarının dehidrasyonunda daha etkili olacağı düşünülmektedir.

7.3.6 13X Zeolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Sorpsiyonu



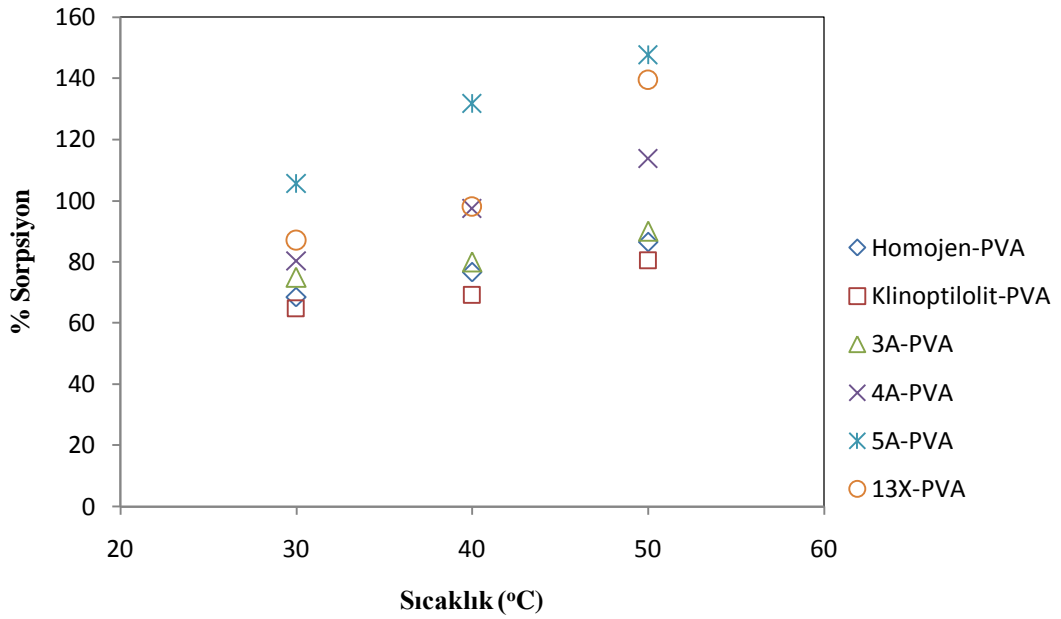
Şekil 7. 12 13X zeolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu

Şekil 7.12'de görüldüğü gibi, 13X zeolit dolgulu PVA membranların saf maddelerdeki sorpsiyonu su>metanol>etanol>etilasetat sırasıyla artmaktadır. Sıcaklığın artışıyla su sorpsiyonunda önemli bir artış meydana gelirken organik sorpsiyonunda belirgin bir değişim olmamıştır.



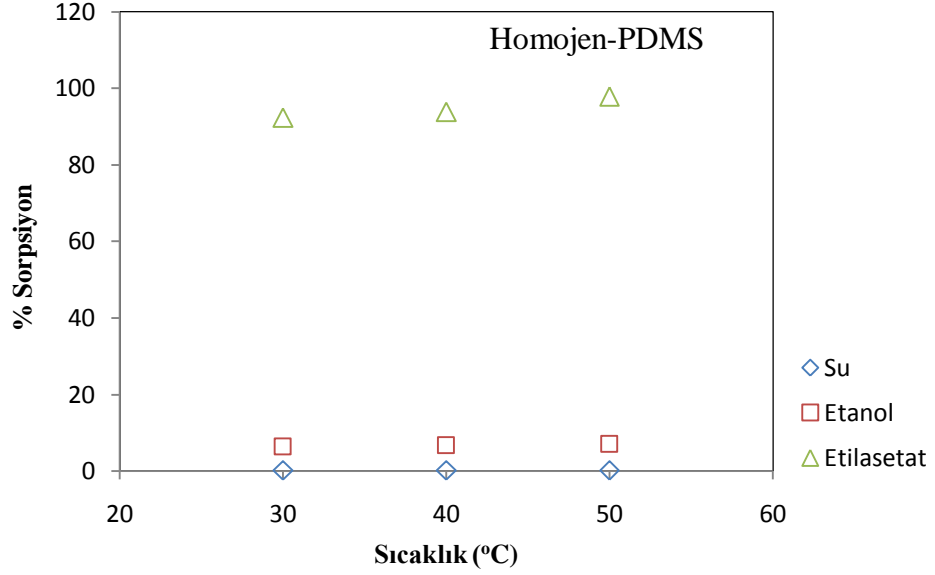
Şekil 7. 13 13X zeolit dolgulu PVA membranın farklı sıcaklıklardaki ve etanol-etilasetat karışımındaki sorpsiyonu

7.3.7 Homojen PVA ve Farklı Tip Zeolitlerle Dolgulu PVA Membranların Saf Su Sorpsiyonu



Şekil 7. 14 Homojen PVA ve farklı tip zeolitlerle dolgulu PVA membranların saf su sorpsiyonu

7.3.8 Homojen PDMS Membranının Saf Maddelerdeki Sorpsiyonu

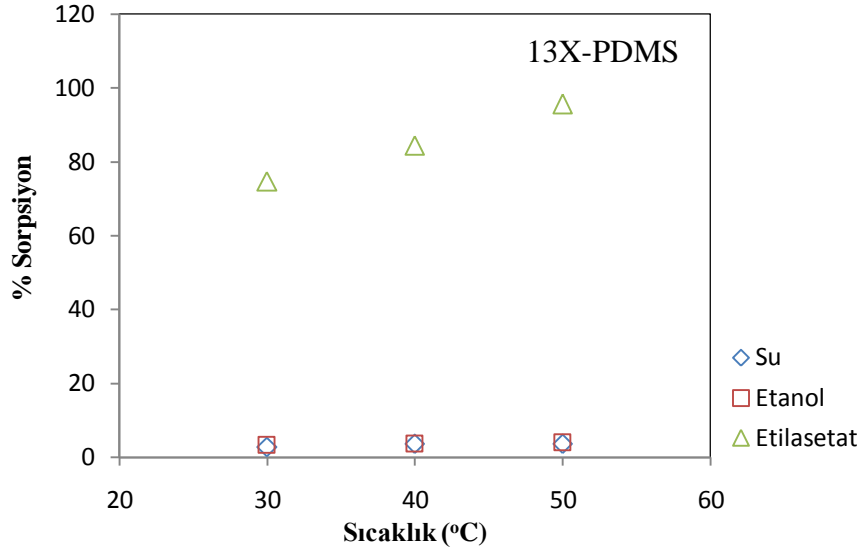


Şekil 7. 15 Homojen PDMS membranının farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu

Homojen PDMS membran ile yapılmış olan çalışmada su ve etanol sorpsiyonunda önemli bir artış meydana gelmemiştir. Etilasetat sorpsiyonunda ise önemli bir artışın meydana geldiği Şekil 7.15’de görülebilmektedir. Membranın, etilasetatı suya ve etanole göre daha fazla seçtiği görülmektedir [72].

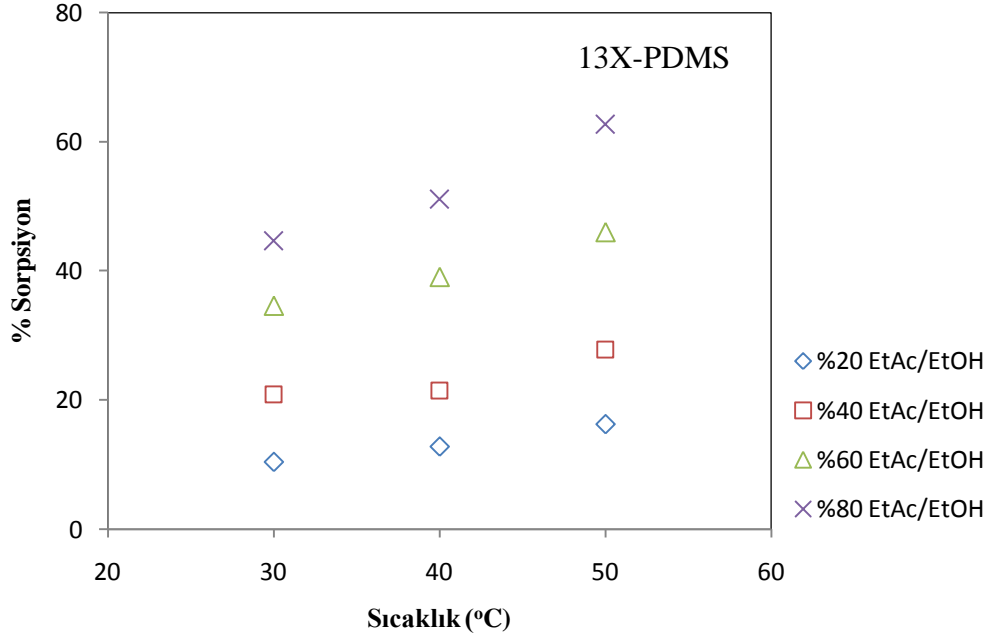
7.3.9 13X Zeolit Dolgulu PDMS Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Sorpsiyonu

Zeolit 13X dolgulu PDMS membranın farklı saf çözücülerde ve karışımlarda 30, 40 ve 50°C’de elde edilen sorpsiyon verileri Şekil 7.16, Şekil 7.17, Şekil 7.18, Şekil 7.19 ve Şekil 7.20’de gösterilmiştir.



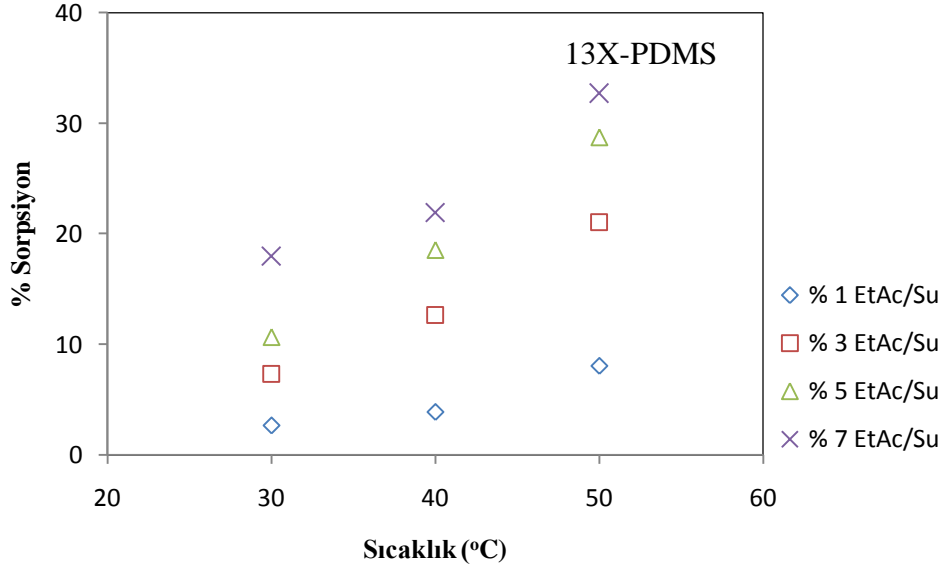
Şekil 7. 16 13X zeolit dolgulu PDMS membranının farklı sıcaklıklardaki ve maddelerdeki sorpsiyonu

Şekil 7.16’den görülebildiği gibi 13X dolgulu PDMS membranının su ve etanol sorpsiyonunda önemli bir artış meydana gelmemektedir, etilasetat sorpsiyonunda ise önemli bir artış meydana gelmektedir. Membran, etilasetatı suya ve etanole göre daha fazla seçmektedir.



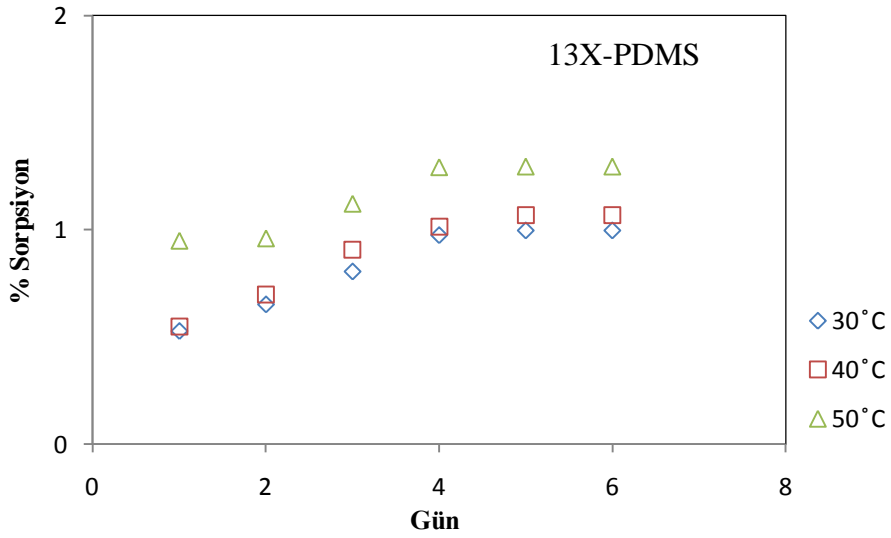
Şekil 7. 17 13X zeolit dolgulu PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki ve etilasetat-etanol karışımı içindeki sorpsiyonu

Şekil 7. 17'den görülebildiği gibi 13X zeolit dolgulu PDMS membranın sorpsiyonu sıcaklıkla ve karışımdaki etilasetat miktarı artışıyla artmaktadır. Bunun nedeni, artan sıcaklığa bağlı olarak membranın yumuşaması ve zincir esnekliğinin artmasıdır. Bu da membranın etilasetatı tercihli olarak geçirdiğini göstermektedir. Membranın etilasetata ilgisinin etanole göre yüksek olduğu belirleyici durumdur. 13X zeolit dolgulu PDMS membran etilasetat-etanol karışımını ayırmak için kullanılabilir.



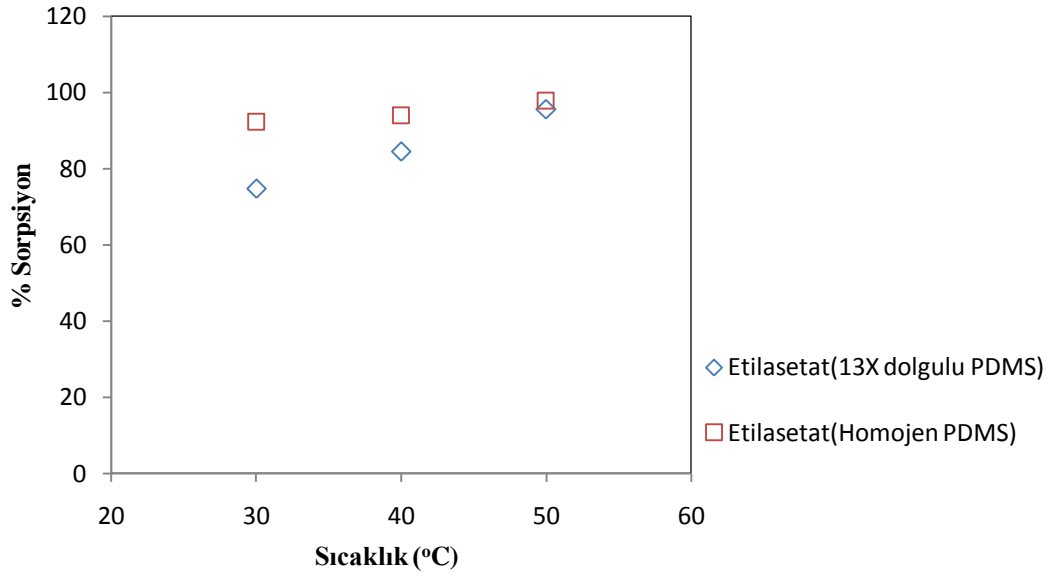
Şekil 7. 18 13X zeolit dolgulu PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki ve etilasetat-su karışımı içindeki sorpsiyonu

Zeolit 13X dolgulu PDMS membranın farklı sıcaklıklarda etilasetat-su içindeki sorpsiyonu Şekil 7.18’de verilmiştir. Sıcaklık ve etilasetat konsantrasyonu artışıyla toplam sorpsiyon artmıştır. Artan sıcaklık zincir hareketliliğini arttırdığından sorplanan maddede artmaktadır.



Şekil 7. 19 13X zeolit dolgulu PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki % 20 etanol içeren etanol-su karışımındaki sorpsiyonu

7.3.10 Homojen PDMS ve 13X Zeolit Dolgulu PDMS Membranların Etilasetat Sorpsiyonu



Şekil 7. 20 Homojen PDMS ve 13X zeolit dolgulu PDMS membranların etilasetat sorpsiyonu

Şekil 7.20’de görülebildiği gibi homojen PDMS membranın etil asetat sorpsiyonu 13X zeolit dolgulu PDMS membrandan daha fazladır.

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER

Organik sıvıların dehidrasyonunda hidrofilik polimerlerin kullanılması uygundur. Bu polimerler suyu seçici olarak geçirirler. PVA bu amaçla kullanılan en yaygın polimerdir ve bu çalışmada zeolit dolgulu polivinilalkol membranla ilgili deneyler 30°C, 40°C ve 50°C’de yapılmıştır. Sudan organiklerin uzaklaştırılmasında ise elastomerler uygundur. Elastomerler seçici olarak organik bileşenleri sorplarlar ve geçirirler, aynı zamanda yüksek akı değeri gösterirler. En yaygın kullanılan elastomerik membran malzemeleri silikon kauçuğu, polidimetilsiloksan ve kopolimerleridir. Bu yüzden yapılan çalışmada sudan organiklerin uzaklaştırılmasında ve organik/organik karışımların ayrılmasında 13X zeolit dolgulu PDMS membran kullanılmıştır. Deneyler 30°C, 40°C ve 50°C’de gerçekleştirilmiştir.

Klinoptilolit dolgulu PVA membranın sıcaklık artışıyla birlikte metanol, etanol ve etilasetat sorpsiyonunda önemli bir artış gelmemekte su sorpsiyonunda ise önemli bir artış gelmektedir. Su ve diğer saf maddelerin sorpsiyonları arasında görülen önemli farklılık, klinoptilolit dolgulu PVA membranın metanol, etanol ve etilasetat-su karışımlarının dehidrasyonunda kullanılabileceğini göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla %20, %40, %60 ve %80 su içeren etanol-su karışımlarının klinoptilolit dolgulu PVA membranda sorpsiyonu artarken, % 2.5 su içerikli etilasetat-su karışımı için ise sorpsiyon azalmaktadır. Bu durum, etilasetat-su sisteminin negatif çözünürlük katsayısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklıkta çalışmanın avantajlı olacağı düşünülmektedir. Metanol-su karışımında ise sıcaklıkla sorpsiyon artışının az olması su içeriğinin az olmasından kaynaklanmaktadır.

3A, 4A, 5A ve 13X zeolit dolgulu PVA membranın sıcak artışıyla birlikte su sorpsiyonunda önemli bir artış gelirken, etanol, metanol ve etilasetat sorpsiyonunda önemli bir artış meydana gelmemiştir. Su ve diğer maddelerin arasında görülen bu farklılık, bu zeolitlerle dolgulu PVA membranın metanol, etanol, etilasetat-su karışımlarının dehidrasyonunda kullanılabileceğini göstermektedir.

13X zeolit dolgulu PVA membranın sıcaklık artışıyla birlikte, %20, %40, %60 ve %80 etanol içerikli etanol-etilasetat karışımlarındaki sorpsiyonunda önemli bir artış meydana gelmemektedir.

3A zeolit dolgulu PVA membranın %20, %40, %60 ve %80 su içerikli etanol-su karışımlarıyla yapılan sorpsiyon çalışmalarında %80 su içeren karışımdaki sorpsiyonu saf su sorpsiyonundan daha fazla çıkmıştır. Bunun sebebi, membranın suyu fazla sorplaması ve genişleyen zincirler sayesinde etanolünde membrana sorpsiyonunun gerçekleşebileceği düşünülmektedir.

13X zeolit dolgulu PDMS membranın sıcaklık artışıyla birlikte etilasetat sorpsiyonu önemli bir artış gösterirken, su ve etanol sorpsiyonu önemli bir artış göstermemektedir. 13X zeolit dolgulu PDMS membranın sıcaklık artışıyla birlikte %20, %40, %60 ve %80 etilasetat içeren etanol-etilasetat karışımlarında sorpsiyonu artmaktadır. Etilasetat içeriği en fazla olan karışımda en fazla sorpsiyon gözlemlenmiştir. 13X zeolit dolgulu PDMS membranın sıcaklık artışıyla birlikte %1, %3, %5, %7 oranında etilasetat içeren etilasetat- su karışımları incelenmiş; sıcaklık artışıyla sorpsiyon artmış ve en fazla sorpsiyon değeri %7 etilasetat içeren karışımda gözlemlenmiştir. Bu sonuç, membranın etilasetatı tercihli seçtiği ve düşük yüzdelerde olsa bile etilasetat-su karışımlarını ayırmada kullanılabileceğini göstermektedir. 13X zeolit dolgulu PDMS membranın 30°C, 40°C ve 50°C'de %20 etanol içerikli etanol-su karışımdaki sorpsiyonu incelenmiş fakat sıcaklık artışıyla sorpsiyonda önemli miktarda artış meydana gelmemiştir. Bununla birlikte, yapılan sorpsiyon çalışmaları pervaporasyon için ön çalışma niteliğinde olup, pervaporasyon sonuçlarıyla desteklenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Salt, Y., (2002). İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] Hasanoğlu, A., (2003). PDMS Membran İle Sorpsiyon ve Pervaporasyon, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] Arçevik, E., (2010). Dehidrasyona Yönelik Zeolit Dolgulu Membranların Saf Çözücülerdeki Sorpsiyon Davranışın ve Pervaporasyon Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] Hilmioğlu, N., (2004). "Pervaporation of MTBE/Methanol Mixtures Through PVA Membranes", *Desalination*, 160: 263-270.
- [5] Burshe, M.C., Sowant, S.B., Joshi, J.B. ve Pangarkar, V.G., (1997). "Sorption and Permeation of Binary Water-Alcohol Systems Through PVA Membranes Crosslinked with Multifunctional Crosslinking Agents", *Separation and Purification Technology*, 12: 145-156.
- [6] Hilmioğlu, N. D. ve Tülbentçi, S., (2004). "Separation of IPA/Water Mixtures by Pervaporation: Sorption and Pervaporation Result", *Vacuum*, 72: 35-40.
- [7] Okumuş, E., Gürkan, T. ve Yılmaz, L., (1994). "Development of a Mixed Membrane of Pervaporation", *Separation Science Technology*, 29: 2451-2473.
- [8] Veerapur, R.S., Patil, M.B., Gudasi, K.B. ve Aminabhovi, T.M., (2008). "Poly(vinyl alcohol)-zeolite T Mixed Matrix Composite Membranes for Pervaporation Separation of Water+1,4-dioxane Mixtures", *Separation and Purification Technology*, 58: 377-385.
- [9] Guan, H., Chung, T., Huang, Z., Chng, M.L. ve Kulprathipanja, S., (2006). "Poly(vinyl alcohol) Multilayer Matrix Membranes for Dehydration of Ethanol-Water Mixture", *Journal of Membrane Science*, 268: 113-122.
- [10] Alghezawi, N., Şanlı, O., Aras, L. ve Asman, G., (2005). "Separation of Acetic Acid- Water Mixtures Through Acrylonitrile Grafted Poly(vinyl alcohol) Membranes by Pervaporation", *Chemical Engineering and Processing*, 44: 51-58.
- [11] Keleşer, S., (2005). İkili Karışımlarda Polimerik Membranlarla Desorpsiyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [12] Zhang, X.H., Liu, Q., Xiang, Y., Zhu, A.M., Chen, Y. ve Zhang, Q.G., (2009). "Pervaporation Dehydration of Ethylacetate/Ethanol/Water Azeotrope Using Chitosan/Poly(vinylpyrrolidone) Blend Membranes", *Journal of Membrane Science*, 327: 274-280.
- [13] Xia, S., Dong, X., Zhu, Y., Wei, W., Xiangli, F. ve Jin, W., (2011). "Dehydration of Ethyl acetate- Water Mixtures Using PVA/Ceramic Composite Pervaporation Membranes", *Separation and Purification Technology*, 77: 53-59.
- [14] Shaban, H.I., (1997). "Hydrolysis of Ethylacetate: Pervaporation Study", *Eur. Polym.J.*, 34: 955-973.
- [15] Shaban, H.I., (1997). "Pervaporation Separation of Water From Organic Mixtures", *Separation and Purification Technology*, 11: 119-126.
- [16] Yin, Y., Liu, L. ve Li, Z., (2005). "Starch Crosslinked with Poly(vinyl alcohol) by Boric Acid", *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 1294-1397.
- [17] Doğan, H., (2007). Zeolit Katkılı Polimerik Membranların Pervaporasyon Uygulamaları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [18] Şen, D., (2008). Polycarbonate Based Zeolite 4A Filled Mixed Matrix Membranes: Preparation, Characterization and Gas Separation Performances, Doktora Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [19] Çakal, Ü., (2009). Natural Gas Separation by Zeolite Filled Polyethersulfone Based Mixed Matrix Membranes, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [20] Jia, M., Peinemann, K.V. ve Behling R.D., (1992). "Preparation and Characterization of Thin-Film Zeolite-PDMS Composite Membranes", *Journal of Membrane Science*, 73: 119-128.
- [21] Tantekin-Ersolmaz, S.B., Atalay-Oral, C., Tatlier, M., Erdem, A., Schoeman B. ve Sterte J., (2000). "Effect of Zeolite Particle Size On the Performance of Polymer-Zeolite Mixed Matrix Membranes", *Journal of Membrane Science*, 175: 285-288.
- [22] Öztürk, B. ve Okumuş, E., (2008). "Membran Yöntemiyle Biogazdan Karbondioksitin Ayrıştırılması", <http://uvt.ulakbim.gov.tr/uvt/index.php>, 27 Mayıs 2011.
- [23] Mohammadi, T., Aroujalian, A. ve Bakshi, A., (2005). "Pervaporation of Dilute Alcoholic Mixtures Using PDMS Membrane", *Chemical Engineering Science*, 60: 1875-1880.
- [24] Gohil, J. M., Ray, B. ve Ray, P., (2006). "Studies on the Cross-linking of Poly(vinylalcohol)", *Journal of Polymer Research*, 13: 161-169.
- [25] Gales, L., Mendes, A. ve Costa, C., (2002). "Removal of Acetone, Ethyl Acetate and Ethanol Vapors from Air Using a Hollow Fiber PDMS Membrane Module", *Journal of Membrane Science*, 197: 211-222.

- [26] Zhu, Y., Liu, G. ve Jin, W., (2010). "Preparation of Ceramic- Supported Poly(vinyl alcohol)- Chitosan Composite Membranes and Their Application in Pervaporation Dehydration of Organic/Water Mixtures", *Journal of Membrane Science*, 349: 341-348.
- [27] Dinçer, S. ve Salt, Y., (2006). "Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri", *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2006/4, İstanbul.
- [28] Erpek, E., (2009). Zeolit Katkılı Polimid Membranlar ile Doğalgazın Saflaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Nath, K., (2008). *Membrane Separation Process*, Prestice-Hall of India Private Limited, New Delhi.
- [30] Basan, S., (2001). *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
- [31] Fain, E.D., (2000). "Mixed Gas Separation Technology Using Inorganic Membranes", *Membrane Technology*, 120: 9-13.
- [32] Cardew, P.T. ve Le, M.S., (1998). *Membrane Processes; A Technology Guide*, Athenacum Press Ltd., England.
- [33] Baker, R.W., (2004). *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, John Wiley&Sons Ltd., England.
- [34] Xu, T., (2005). "Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perceptive", *Journal of Membrane Science*, 263: 1-29."
- [35] Ayyıldız, H.F., (2004). İyon Değiştirici Membranlarla Bor Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [36] Chapman, P.D., Oliviera, T., Livingston, A.G. ve Li, K., (2008). "Membranes for the Dehydration of Solvents by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 318: 5-37.
- [37] Fried, J.R., (2003). *Polymer Science and Technology*, Prentice- Hall PTR, Second Edition, 485-525.
- [38] Porter, M., (1990). *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publication, New Jersey Ltd., USA.
- [39] Fabris, R., Lee, E.K., Chow, C., Chen, V. ve Drikon, M., (2007). "Pre-treatments to Reduce Fouling of Low Pressure Micro-filtration (MF) Membranes", 289: 231-240.
- [40] Fane, A.G., Wang, R. ve Jia, Y., (2011). *Handbook of Enviromental Engineering, Membrane and Desalination Technologies*, Springer, New York.
- [41] Zhu, Z., Feng, X. ve Penlidis, A., (2006). "Self-Assembled Nano-structured Polyelectrolyte Composite Membranes for Pervaporation", *Materials Science and Engineering*, 26: 1-8.
- [42] Cheremisinoff, N.P., (2002). *Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies*, Butterworth-Heinemann, USA.
- [43] Czekaj, P., Lopez, F. ve Güell, C., (2000). "Membrane Fouling During Microfiltration of Fermented Beverages ", *Journal of Membrane Science*, 166: 199-212.

- [44] Vernhet, A., Cartalade, D. ve Moutounet, M., (2003). "Contribution to The Understanding of Fouling Build-up During Microfiltration of Wines", *Journal of Membrane Science*, 211: 357-370.
- [45] Zondervan, E., Betlem, B. ve Raffel, B., (2007). "Development of a Dynamic Model for Cleaning Ultrafiltration Membranes Fouled by Surface Water", *Journal of Membrane Science*, 289: 26-31.
- [46] Paul, D.R., (2004). "Reformulation of The Solution-Diffusion Theory of Reverse Osmosis", *Journal of Membrane Science*, 241: 371-386.
- [47] Öztürk, M., (2007). "Ters Osmoz Sistemleri İle Tuzlu/Atık Suların Arıtımı", <http://www.mozturk.net/Upload/membran%20son1.pdf>, 07 Mayıs 2011.
- [48] Shao, P. ve Huang, R.Y.M., (2007). "Polymeric Membrane Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 287: 162-179.
- [49] Wijmans, J.G. ve Baker, R.W., (1995). "The Solution- Diffusion Model: A Review", *Journal of Membrane Science*, 107:1-28.
- [50] Smitha, D., Shanya, D., Sridhar, S. ve Ramokrishna, M., (2004). "Polymeric Membrane Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 241: 1-21.
- [51] Lipnizki, F., Hausmanns, S., Ten, P.K., Freld, R. ve Launfenberg, G., (1999). "Organophilic Pervaporation: Prospects and Performance", *Chemical Engineering Journal*, 73: 113-129.
- [52] Tanaka, Y., (2009). "A Computer Simulation of Continuous Ion Exchange Membrane Electrodialysis for Desalination of Saline Water", *Desalination*, 249: 809-821.
- [53] Karabacakoglu, B., (2001). Seyreltik Çözeltilerden Gümüş İyonlarının Uzaklaştırılmasında Elektrodializinin Uygulanması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [54] Daufin, G., Escudier, J.P., Carrere, H., Berot, S., Fillaudeau, L. ve Decloux, M., (2001). "Recent and Emerging Applications of Membrane Processes in The Food and Dairy Industry", *Institution of Chemical Engineers*, 79: 89-101.
- [55] Lue, S. J., Chen, W.W., Wu, S. Y., Wang, L.D. ve Kuo, C.H., (2008). "Vapor Permeation Modeling of Multi- Component Systems Using a Poly(dimethyl siloxane) Membrane", *Journal of Membrane Science*, 311: 380-389.
- [56] İzci, E., (2001). Gördes Yöresi Doğal Klinoptilolit Doğal ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [57] Tok, S., (2009). Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [58] Köktürk, U., (1995). "Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri" , Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22 Nisan 1995, İzmir.
- [59] A., Dyer. ve Wiley, J., (1988). *An Introduction To Zeolite Molecular Sieves*, Sons Inc., U.K. Academic Pres., Chichester.
- [60] Öter, Ö., (2002). Zeolitin Asit- Baz Modifikasyonu ve Modifiye Zeolitin Çevre Koruma Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- [61] Özkırım, I. ve Yörükoğulları, E., (2005). “Manisa-Gördes Doğal Zeolitinin (Klinoptilolit) BET İzoterm Karakteristikleri”, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Sayı:9.
- [62] Dikmen, Z., (2007). Magnetik Olarak Modifiye Edilen Zeolitlerin Hazırlanması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [63] Iza Structure Commision, Database of Zeolite Structure, <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Tilings/LTA.pdf>, 27 Mayıs 2011.
- [64] Iza Structure Commision, Database of Zeolite Structure, <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Tilings/FAU.pdf>, 27 Mayıs 2011.
- [65] Damla Kimya, Moleküler Sieve 3A, <http://www.damlakimya.com/urunler/detay/MOLEKÜLER%20SİEVE/Moleküler%20Sieve%203A/tr>, 27 Mayıs 2011.
- [66] Damla Kimya, Moleküler Sieve 4A, <http://www.damlakimya.com/urunler/detay/MOLEKÜLER%20SİEVE/Moleküler%20Sieve%204A/tr>, 27 Mayıs 2011.
- [67] Zeolite 4A Molecular Sieve, <http://tracyjincheng104.en.made-in-china.com/product/CeuJtjIrhBWT/ChinaZeolite-4a-Molecular-Sieve-Desiccant.html>, 27 Mayıs 2011.
- [68] Damla Kimya, Moleküler Sieve 5A, <http://www.damlakimya.com/urunler/detay/MOLEKÜLER%20SİEVE/Moleküler%20Sieve%205A/tr>, 27 Mayıs 2011.
- [69] Damla Kimya, Moleküler Sieve 13 X, <http://www.damlakimya.com/urunler/detay/MOLEKÜLER%20SİEVE/Moleküler%20Sieve%2013X/tr>, 27 Mayıs 2011.
- [70] Julbe, A., (2007). Zeolite Membranes, Sythesis, Characterization and Application , Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 168: 181-219.
- [71] Caro, J., Noack, M., Kölsch, P. ve Schöfer, R., (2000). “Zeolite Membranes-State of Their Development and Perspecture”, Micropor Mesopor.Mat.38: 3-24.
- [72] Salt, Y., Hasanoğlu, A. ve Dinçer, S., (2003). “Sorption Behaviour and Preliminary Pervaporation Results of Cross-linked Polyvinylalcohol and Polydimethylsiloxane Membranes Prepared for the Separation of Water-Ethyl acetate Mixtures”, Chemical Engineering Communications, 90: 1-9.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Şebnem ŞENOL
Doğum Tarihi :10.10.1986
Doğum Yeri : Üsküdar/İSTANBUL
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :sebnemsenol_@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lisans	Kimya Mühendisliği	Gazi Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Üsküdar Halide Edip Adıvar (Y.D.A.) Lisesi	2004