

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI KARIŞIMLARIN AYRILMASINA YÖNELİK
POLİMERİK MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

Büşra YİĞİT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yavuz SALT

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi İnci SALT

Temmuz, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIVI KARIŞIMLARIN AYRILMASINA YÖNELİK POLİMERİK
MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Büşra YİĞİT tarafından hazırlanan tez çalışması 05.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yavuz SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Dr.Öğr.Üyesi İnci SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yavuz SALT, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Elif UZUN KART, Üye
Marmara Üniversitesi

Danışmanım Doç Dr. Yavuz SALT sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Sıvı Karışımların Ayrılmasına Yönelik Polimerik Membranların Hazırlanması Ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Büşra YİĞİT

İmza

“Sizi yutmuş bir aslanı nasıl bulursunuz?”

Carl Gustav Jung



TEŞEKKÜR

Genel olarak insanlara teŐekkürlerimi bir Őekilde bir Őeyler yaparak ilettiğimi dűŐünüyorum. Tez sürecinde değerli danıŐmanım Sayın Doç. Dr. Yavuz SALT'a ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi İnci SALT'a bana kattıkları tüm değerler ve bilgiler için naçizane teŐekkürlerimi burada da sunmak isterim. Her ne kadar sabırsız bir yapıda da olsam bu süreçte sakin kalabilmeyi ve devam etmem gerektiğini her Őekilde gösterdiler.

Tez aşamasında motivasyon ve analizlerin sürecinin hızlandırılması konusundaki yardımları için Doç. Dr. Elif UZUN KART hocama teŐekkürlerimi sunarım.

Yeni baştan başlamak gerekirse genelde, zıt fikirlere sahip olsak dahi babama, sevgili eşine ve kardeşime tüm destekleri ve yardımları için teşekkür ederim.

BűŐra YİĐİT

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	V
SİMGE LİSTESİ	VIII
KISALTIMA LİSTESİ	IX
ŞEKİL LİSTESİ	XI
TABLO LİSTESİ	XIII
ÖZET	XIV
ABSTRACT	XVI
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
2 MEMBRANLAR	5
2.1 Membranların Tanımı	5
2.2 Membranların Sınıflandırılması	6
2.3 Membranların Ayırma Proseslerine Göre Sınıflandırılması	8
2.4 Membran Prosesleri	12
2.5 Membran Modülleri	21
2.6 Membran Malzemeleri	27
2.7 Membranlarda Taşınım Olayı	29
2.8 Membran Performansını Etkileyen Faktörler	30
3 PERVAPORASYON	32
3.1 Pervaporasyon ve Esasları	32
3.2 Pervaporasyon Prosesinde Kütle Transferi	32

3.3	Membran Tipleri	34
3.4	Uygulama Alanları	38
3.5	Pervaporasyon Performansı	40
4	ZEOLİTLER	42
4.1	Klinoptilolit ve Özellikleri	45
4.2	Klinoptilolit'in Membran Uygulaması	48
4.3	Zeolitlerin Modifikasyonu İşlemi	53
5	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	55
5.1	Kullanılan Kimyasal Malzemeler	55
5.2	Kullanılan Cihazlar	55
5.3	Klinoptilolit'in Katı Sıvı Ekstraksiyonu ve İşlem Aşamaları	55
5.3	Sorpsiyon Deneyleri	57
5.4	Pervaporasyon Deneyleri	57
6	DENEYSEL SONUÇLAR	59
6.1	Sorpsiyon Sonuçları	59
6.2	Karakterizasyon Sonuçları	64
6.3	Pervaporasyon Sonuçları	67
7	SONUÇ VE ÖNERİLER	69
	KAYNAKÇA	70
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	82

SİMGE LİSTESİ

A_i	Arrhenius denklemindeki üstel fonksiyon
α	Ayırma faktörü
C	Konsantrasyon
C_f	Beslemede çözünen konsantrasyonu
C_p	Permeatta çözünen konsantrasyonu
$E_{p,i}$	Aktivasyon enerjisi
J_i	Arrhenius denklemindeki i bileşiğinin geçirgenlik akısı
l	Membran kalınlığı
P	Basınç
R	Boyutsuz parametre
R	Geri itilim (rejeksiyon)
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
W_d	Kuru membran ağırlığı
W_s	Sorpsiyon dengesine gelen membranın ağırlığı
x_A	Beslemede bulunan A'nın kütle fraksiyonu
x_B	Beslemede bulunan B'nin kütle fraksiyonu
y_A	Permeatta bulunan A'nın kütle fraksiyonu
y_B	Permeatta bulunan B'nin kütle fraksiyonu
β	Zenginleştirme faktörü
$\Delta\mu_i$	Membran boyunca kimyasal potansiyel itici güç

KISALTMA LİSTESİ

BüOH	Bütanol
CA	Selüloz Asetat
COF	Kovalent Organik Çerçevesel
CEC	Kasyon Değişim Kapasitesi
CLI	Klinoptilolit
DMF	Dimetilformamid
ED	Elektrodiyaliz
EtOH	Etanol
FO	İleri Osmoz
FRP	Elyaf Takviyeli Plastik
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi
GO	Grafen Oksit
GT	Gaz Taşınımı
HFCM	İçi Boş Lif Seramik Membran
IR	Infrared Spektroskopisi
İBE	İzopropil Alkol -Bütanol-Etanol
İPA	İzopropil Alkol
MCLI	Modifiye Klinoptilolit
MD	Membran Distilasyonu
MF	Mikrofiltrasyon
MK	Membran Kontaktör
MMM	Karışık Matris Membran
MOFs	Metal Organik Çerçevesel
MWCO	En Son Tutulan Molekül Ağırlığı
NaAlg	Sodyum Alginat
NF	Nanofiltrasyon
PA	Poliamid
PDA	Polidopamin
PDMS	Polidimetilsiloksan
PE	Poliyeten
PEBA	Polieterblokamid
PEC	Polielektrolit Kompleksi
PES	Polietersülfon
PI	Poliimid
PP	Polipropilen
PS	Polisülfon
PV	Pervaporasyon
PVA	Polivinilalkol
PVDF	Poliviniliden Florür
RO	Ters Ozmoz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SLE	Katı Sıvı Faz Ekstraksiyonu
SRNF	Solvente Dirençli Nanofiltrasyon
TGA	Termogravimetrik Analiz

THF
UF

Tetrahidrafuran
Ultrafiltrasyon



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 PDMS ve pervaporasyon işleminin yıllara göre yayın sayısı [6].....	2
Şekil 2.2 Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi [12].....	5
Şekil 2.3 Simetrik membranlar a) gözenekli, b) gözenekli, c) gözeneksiz (yoğun) [16].	7
Şekil 2.4 Asimetrik membranlar a) üst tabakası gözenekli, b) üst tabakası gözeneksiz, c) üst tabaka gözeneksiz ve kompozit [16]	7
Şekil 2.5 Kompozit bir membranın kesit görünümü [15].....	8
Şekil 2.6 RO, UF, NF ve MF proseslerinin karşılaştırılması [11].....	13
Şekil 2.7 Mikrofiltrasyon membran kullanarak ayırma işlemi [15].....	14
Şekil 2.8 Mikropore oluklu gözenekli membranın ve mikropore dairesel gözenekli membranların SEM görüntüleri [23].....	15
Şekil 2.9 Ters osmoz prosesi [26]	17
Şekil 2.10 İleri osmoz prosesi [26].....	18
Şekil 2.11 Membran distilasyonu çalışma prensibi	18
Şekil 2.12 Pervaporasyon Prosesi Sistemi.....	20
Şekil 2.13 Plaka-çerçeve modülü [14].....	22
Şekil 2.14 Spiral sargı modülü [14].....	23
Şekil 2.15 İçi boş lif modülü [14].....	23
Şekil 2.16 Borusal modül [14].....	24
Şekil 2.17 Silika membran modülü [39].....	25
Şekil 2.18 Membranlar için 4 ana başlıktaki aşamalar [37]	28
Şekil 3.19 Pervaporasyon şeması: 1- sıvı besleme, 2- retentat, 3- membran, 4- permeat buharı, 5- yoğunlaştırıcı, 6- vakum pompası, 7- sıvı permeat [45]	33
Şekil 3.20 Çözünme-difüzyon modeli [48]	34
Şekil 3.21 Pervaporasyon membranları ve malzemeleri [46].....	35
Şekil 3.22 Polimerik membran [9]	36
Şekil 4.23 Temsili olarak zeolit çerçeveler, (gözenek açıklıkları ile) a) zeolit A b) zeolit Y c) zeolit L d) ZSM-5 (silikat) [61].....	42
Şekil 4.24 Klinoptilolit yapısı [78].....	46
Şekil 4.25 SiO ₄ ve AlO ₄ moleküllerinin tetrahedral düzenlemesi [80]	46
Şekil 5.26 Pervaporasyon deney düzeneği [123].....	58
Şekil 6.27 Homojen PDMS membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi	59
Şekil 6.28 %10 Klinoptilolit dolgulu pdms membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi .	59

Şekil 6.29	%20 Klinoptilolit dolgulu pdms membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi .	60
Şekil 6.30	%30 Klinoptilolit dolgulu pdms membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi .	60
Şekil 6.31	%10 Modifiye klinoptilolit dolgulu pdms membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi	60
Şekil 6.32	%20 Modifiye klinoptilolit dolgulu pdms membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi	61
Şekil 6.33	%30 Modifiye klinoptilolit dolgulu pdms membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi	61
Şekil 6.34	30 °C’de Homojen, klinoptilolit ve modifiye klinoptilolit dolgulu pdms membran için sorpsiyon davranışları	62
Şekil 6.35	40°C’de Homojen, klinoptilolit ve modifiye klinoptilolit dolgulu pdms membran için sorpsiyon davranışları	62
Şekil 6.36	50°C’de Homojen, klinoptilolit ve modifiye klinoptilolit dolgulu pdms membran için sorpsiyon davranışları	63
Şekil 6.37	Hazırlanan karışımdaki %10 klinoptilolit dolgulu, %10 ve %20 modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membran için sorpsiyon davranışları	64
Şekil 6.38	Homojen PDMS membranın sem kesit görüntüleri	64
Şekil 6.39	%30 Klinoptilolit dolgulu pdms membranın sem kesit görüntüleri	65
Şekil 6.40	%30 Modifiye işlem görmüş klinoptilolit dolgulu pdms membranın sem kesit görüntüleri	65
Şekil 6.41	Homojen ve klinoptilolit dolgulu PDMS membranlar için ftr analiz sonucu.....	66
Şekil 6.42	Homojen ve klinoptilolit dolgulu PDMS membranlar için ftr analiz sonucu.....	66
Şekil 6.43	Homojen, klinoptilolit dolgulu ve modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membranların 30°c’deki saf maddelerdeki pervaporasyon performansı.....	67

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 İtici güce bağlı olarak bazı membran prosesleri [11]	10
Tablo 2.2 Modül tasarımına göre ayırma tipleri [36].....	21
Tablo 2.3 Membran prosesleri [20].....	26
Tablo 3.4 Pervaporasyonun bazı uygulama alanları	40
Tablo 4.5 Kabul edilen zeolit türlerinin isimleri ve genel formülleri [60] [62].....	43
Tablo 4.6 Doğal olarak oluşan bazı zeolitlerin fiziksel özellikleri [66].....	44
Tablo 4.7 Bazı zeolitlerin uygulama alanları	45
Tablo 4.8 Klinoptilolitinin uygulama örnekleri	47
Tablo 4.9 Zeolit membranlar ve araştırma konuları.....	50

Sıvı Karışımların Ayrılmasına Yönelik Polimerik Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Büşra YİĞİT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yavuz SALT

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İnci SALT

Membranlar, itici kuvvet etkisi altında seçici geçirgen özelliğiyle bariyer oluşturarak karışımı oluşturan bileşenlerin yapı ve boyutlarına göre ayırmanın gerçekleştirildiği bir ara faz olarak tanımlanabilir. Membranların ayırma teknolojisinde önemli bir noktada bulunduğu söylenebilir. Membran teknolojisi geleneksel ayırma işlemleriyle birlikte hibrit sistemler olarak kullanılabilir ve yatırım maliyeti ve enerji tüketimi göreceli olarak düşüktür. Membranlar, özellik, yapı ve morfolojisine göre çeşitli yöntemlerle hazırlanabilmektedir.

Nanokompozit membranlar tipik olarak bir baz polimer, nanoboyutlu malzeme ve diğer katkı maddeleri kullanılarak hazırlanabilmektedir. Membran hazırlanmasında kullanılan malzemelerin seçimi membran hazırlanmasında ve geliştirilmesinde önemli bir adımdır. Polidimetilsiloksan (PDMS), esnek yapısı, hidrofobik ve toksik olmayan bir polimer olması nedeniyle membranlardan biyomedikal sistemlere kadar birçok mühendislik

uygulamasında kullanılmaktadır. Özellikle hidrofobik özelliği ile sıvı karışımlardan çözücülerin geri kazanılmasında kullanılmaktadır. PDMS'in fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerini geliştirmek için inorganik malzemeler dahil edilerek karışık matris membran (MMM) hazırlanabilmektedir.

Bu çalışmada, homojen PDMS, ağırlıkça %10, 20 ve 30 modifiye edilmemiş klinoptilolit içerkli PDMS/klinoptilolit karışık matris membranlar ve asitle modifikasyon işlemleri görmüş %10, 20 ve 30 klinoptilolit içerkli PDMS/klinoptilolit karışık matris membranlar hazırlanmıştır. Klinoptilolit, doğal bir zeolit minerali olup kristal yapısında SiO_4 ve AlO_4 gibi tetrahedraller bulundurmaktadır. Klinoptilolit nitrik asit ile modifikasyon işlemine tabi tutularak yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Homojen ve dolgulu membranların farklı çözücülerde 30, 40 ve 50°C'deki sorpsiyon ve pervaporasyon davranışı incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimerik membranlar, polidimetilsiloksan, klinoptilolit, pervaporasyon, katı-sıvı ekstraksiyonu.

Preparation and Characterization of Polymeric Membranes for Separation of Liquid Mixture

Büşra YİĞİT

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yavuz SALT

Co-supervisor: Assist. Prof. Dr. İnci SALT

Membranes can be defined as a semipermeable phase that can separate components according to their structure and size under a driving force. It is possible to say that membranes play a significant role in separation technology. Membrane technology can be used as hybrid systems with traditional separation processes, and the investment cost and energy consumption are relatively low. Membranes can be prepared by various methods according to their properties, structure and morphology.

Nanocomposite membranes can be typically prepared using a base polymer, nanosized material and other additives. The selection of materials used in the preparation of membranes is an important step in membrane preparation and development. Polydimethylsiloxane (PDMS) is used in many engineering applications from membranes to biomedical systems as it is a flexible, hydrophobic and non-toxic polymer. It is especially used in the recovery of solvents from liquid mixtures due to its hydrophobic nature. Mixed matrix membrane (MMM) can be prepared by incorporating inorganic materials to improve their physical, chemical and thermal properties.

In this study, homogeneous PDMS, PDMS/clinoptilolite mixed matrix membranes containing 10, 20 and 30 wt% unmodified clinoptilolite, and PDMS/clinoptilolite mixed matrix membranes containing 10,20% and 30% acid-modified clinoptilolite were prepared. Clinoptilolite is a natural zeolite mineral and contains tetrahedrals such as SiO_4 and AlO_4 in its crystal structure. It is aimed to improve the structural properties of clinoptilolite by subjecting it to the modification process with nitric acid. The sorption and pervaporation behavior of homogeneous and filled membranes in different solvents at 30, 40 and 50°C were investigated.

Keywords: Polymeric membranes, polydimethylsiloxane, clinoptilolite, pervaporation, solid-liquid extraction.



1.1 Literatür Özeti

Günümüzde membranlar, iki veya daha fazla bileşenden oluşan karışımların ayrılmasında kullanılabilir ve membran ayırma işlemlerinin endüstriyel boyutta geniş bir yelpazede birçok uygulaması mevcuttur [1].

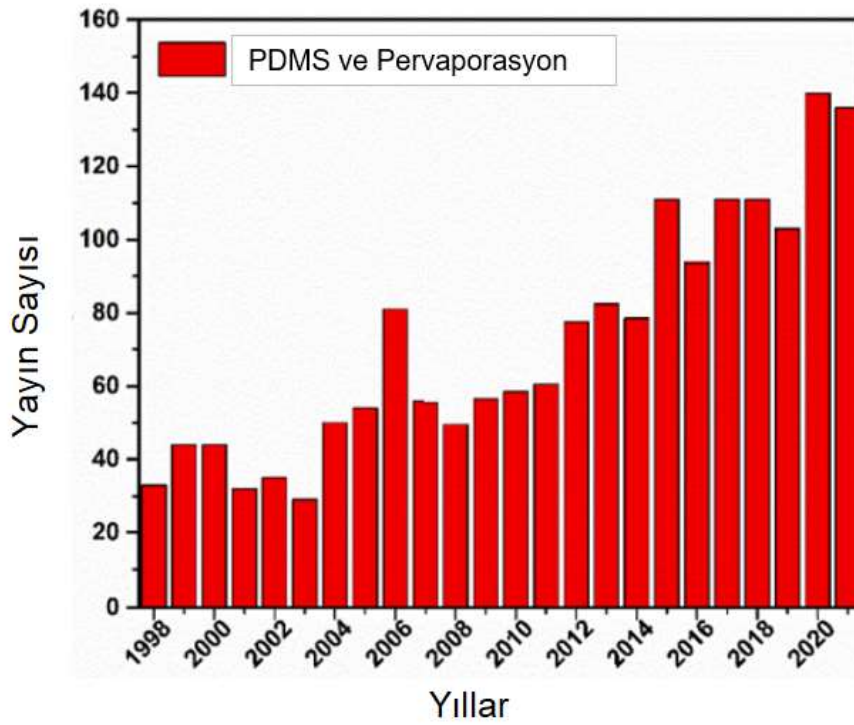
Membran proseslerinden biri olan pervaporasyon yönteminde sıvı besleme karışımı ile membran temas halindedir. Gözeneksiz membrandan geçen kısım olan permeat buhar olarak uzaklaştırılır. Pervaporasyon işlemindeki itici güç membranın her iki tarafındaki bileşenlerin kısmi basınçlarındaki farktır. Kısmi basınçtaki fark, örneğin permeat tarafındaki bir vakum pompası vasıtasıyla sağlanabilir [2]. Pervaporasyon yönteminde hidrofilik veya organofilik karakterde membran kullanılarak ayırma gerçekleştirilebilir. Etanol ve izopropanolün dehidrasyonu gibi işlemlerde, su, hidrofilik pervaporasyonla organik-sulu karışımlardan uzaklaştırılarak çözücü saflaştırılabilir. Organik-sulu karışımlardan organik bileşenlerin geri kazanılması ve ayrıca organik-organik karışımların ayrılması organofilik pervaporasyon kullanılarak gerçekleştirilebilir [3].

Organik-su karışımlarının dehidrasyonu, kaynama noktaları birbirine yakın bileşenlerin veya azeotrop karışımların ayrılması ve sulu akımlardan organiklerin geri kazanılması pervaporasyon işleminin kullanıldığı birkaç alana örnektir. Bu konuyla ilgili olarak, PDMS membran kullanılarak etil asetat-etanol karışımlarının ayrılması üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır. Sorpsiyon ve pervaporasyon çalışmaları gerçekleştirilerek, PDMS membranın seçiciliğinin etil asetata karşı daha fazla olduğu, sıcaklık artışıyla yüksek akı ve daha düşük seçicilik elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Etil asetat konsantrasyonu arttıkça toplam akının arttığı ancak seçiciliğin keskin bir şekilde azaldığı ortaya konmuştur [2, 4].

Pervaporasyon yöntemi kullanılarak, elektrodializ veya ters ozmoz proseslerine alternatif oluşturacak şekilde yüksek tuzluluktaki kaynakların desalinasyonu gerçekleştirilebilir. Grafen oksit (GO) ile hazırlanan membranların katyon tipine ve tuz konsantrasyonuna bağlı olarak farklı sıcaklıklarda performansının incelendiği çalışmalar

yapılmış ve 80°C'deki pervaporasyon desalinasyon işleminde GO membranların kullanılmasıyla oldukça iyi bir membran performansı elde edilerek yüksek saflıkta permeat üretilebildiği sonucuna ulaşılmıştır [5].

Organofilik membranlar için en sık kullanılan malzemelerden birisi polidimetilsiloksandır (PDMS). Göreceli olarak daha düşük bir maliyete ve yüksek işlenebilirliğe sahiptir. PDMS, karışık matris membranlar geliştirilmesine katkı sağlamıştır. 1998-2021 yılları arasındaki PDMS ve pervaporasyon üzerine yapılmış olan çalışmaların literatürdeki artışı Şekil 1.1'de verilmiştir [6].



Şekil 1.1 PDMS ve pervaporasyon işleminin yıllara göre yayın sayısı [6]

Çeşitli organofilik malzemeler arasından PDMS, gözenekli ve karışık matris membranlar (MMM) yapısında olmak üzere organiklerin ayrılmasına yönelik olarak kullanılmıştır. Yapılan araştırmalara göre, PDMS membranlar alkol seçici olarak kabul edilebilmektedir [6]. Örneğin, su-etanol karışımının ayrılmasına yönelik yapılan pervaporasyon deneyleri incelendiğinde, taşınım ve ayırma özelliklerinin artmasının nedeni, hidrofobik malzemenin membran matrisine dahil edilmesi ve besleme ile membran malzemesi arasındaki etkileşimin artarak (örn. yüzey serbest enerjisini azaltarak) etanole karşı seçiciliğin artmasıdır [7]. PDMS'in biyouyumluluk, şeffaflık ve gaz geçirgenliği gibi

avantajları da vardır [8]. Bütün bu özellikleri incelendiğinde, PDMS ile hazırlanan membranların; örneğin fermantasyon işleminde kullanılması çözücülerin mikroorganizmalara karşı toksikliğini azaltır ve çözücü veriminin artmasını sağlar [6].

Membran ayırma proseslerinden pervaporasyon yönteminin uygulanmasında zeolit membran kullanımı son dönemlerde artış göstermiştir. Bunun nedeni, zeolitlerin maliyetlerinin görece düşük olması, toksik olmaması ve işlenerek farklı özellikler kazanmaya uygun yapıda olması olarak gösterilebilir. Pervaporasyon yöntemi kullanılarak, azeotropik karışımların, kaynama noktası yakın bileşenlerden oluşan karışımların ve termal olarak hassas bileşiklerin ayrılması sağlanabilmektedir. Zeolit membran ise moleküler elek özelliği, adsorpsiyon yapısı ve pH değeri yüksek veya düşük karışımları ayırabilme avantajlarına da sahiptir. Son on yılda, zeolit membranın ayırma mekanizmalarının anlaşılmasında ve ince, yüksek akışlı, hatasız bir zeolit membranın sentezlenmesinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Literatürde yeni hazırlama yöntemleri, modifikasyon işlemleri ve yeni malzemeler ortaya konmuştur. Bununla birlikte, zeolit membranın kullanıldığı pervaporasyonun endüstriyel uygulamaya geniş ölçüde girmesini kolaylaştırmak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır [9]. Zeolit tipinin, zeolit yüklemesinin, zeolit parçacık boyutunun ve besleme bileşiminin pervaporasyon performansı üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır [9]. Bu araştırmalardaki sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Seçicilik, zeolit boyutundan etkilenmemektedir,
- Akı değerleri, azalan zeolit boyutları ile önemli ölçüde artmıştır.
- Membran matrisindeki zeolit içeriğiyle hem akı hem de seçicilik artmıştır [10].

1.2 Tezin Amacı

Son yıllarda membranlar ve membran proseslerinin birçok sanayi ve mühendislik uygulamasında kullanımı giderek artmaktadır. Modüler bir yapıya sahip olmaları, farklı akış konfigürasyonlarının daha kolay biçimde sağlanabilmesi, düşük sıcaklıklarda ayırma işleminin gerçekleştirilebilmesi ve yatırım maliyelerinin göreceli olarak daha düşük olması nedeniyle tercih edilmektedirler. Membran proseslerinde yaygın olarak polimer esaslı membranlar kullanılmaktadır. Polimerik membranlar arasında polimer ve inorganik malzemenin özelliklerini bir araya getiren karışık matris membranlar üzerine çok sayıda çalışma mevcut olup daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik verebilecek membranların hazırlanmasına yönelik çalışmalar yoğun biçimde devam etmektedir.

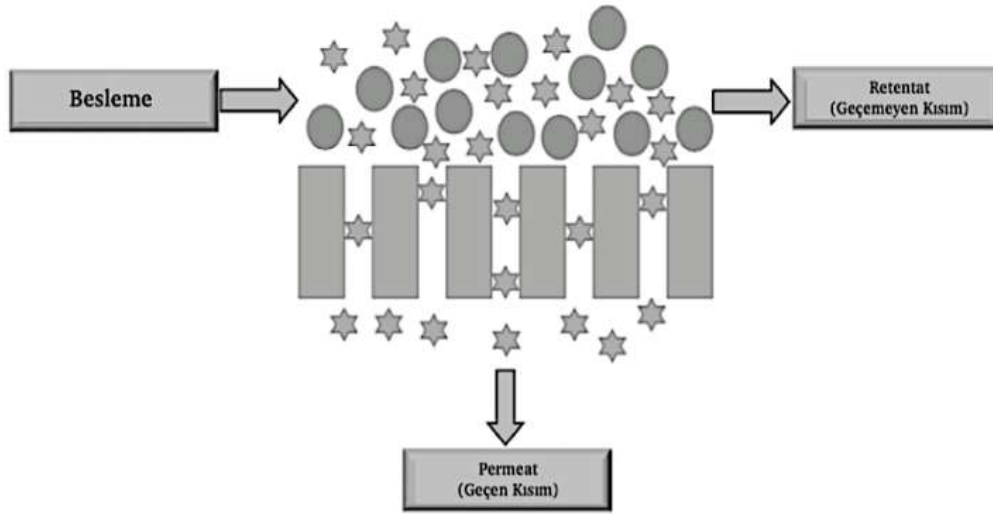
Bu çalışmada, katkısız polidimetilsiloksan membran ve inorganik bir malzeme olan klinoptilolit zeoliti modifiye edilmeden ve asitle modifiye edildikten sonra polidimetilsiloksan polimeri içlerine dolgulanarak polidimetilsiloksan/klinoptilolit karışık matris membranların hazırlanması ve hazırlanan membranların farklı sıcaklıklarda farklı çözücülere karşı davranışının ortaya konularak karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Polidimetilsiloksan, farklı mühendislik uygulamalarında yaygın biçimde tercih edilen hidrofobik ve elastik bir polimerdir. Sıvı karışımlarının ayrılması uygulamasında membran malzemesi olarak doğrudan kullanılması durumunda mekaniksel dayanımının düşük olması dışında özellikle çözücülere karşı tercihli bir şekilde yüksek geçirgenlik değerleri verirken seçicilik değerleri düşük kalmaktadır. Bu nedenle polidimetilsiloksanın geçirgenlik değerlerinde kabul edilebilir bir düşme olurken seçiciliğinin artırılmasına yönelik olarak çalışmaların yapılması gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında doğal bir zeolit olan klinoptilolit hem doğrudan hem de katı-sıvı ekstraksiyonuyla modifiye edildikten sonra polidimetilsiloksana katılarak ayırma performanslarının geliştirilebileceği düşünülmektedir.

2.1 Membranların Tanımı

Membranlar, yapısal özellik ve/veya boyutlarına göre ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği sistemlerde çeşitli özelliklerde itici kuvvet altında seçici geçirgen özelliğiyle bariyer oluşturan bir ara faz olarak tanımlanabilir. Burada bahsedilen bariyerler katı, sıvı, gaz fazında olabilirler. Membran proseslerinde; membranın kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre basınç, derişim, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklarının çeşitli kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvet ile ayırma işlemleri gerçekleştirilmektedir. Gerçekleştirilmesi hedeflenen ayırma işlemi için gözenekli membranlarda boyut, şekil, yük ayırımına göre; gözeneksiz membranlar ise genel olarak kabul edilen çözünme-difüzyon mekanizmasına göre ayırma kontrol edilir [11].



Şekil 2.2 Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi [12]

Membranların kullanım alanına göre birkaç faz girdili sistemlerde seçici geçirgenlik veya geri itilim sağlanabildiği için giriş-çıkış akımları sıvılar, gazlar veya her iki türlü kombinasyonların sağlandığı çalışmalar bulunmaktadır. Burada amaçlanan, membranın bariyer olmasını sağlayarak kütle transferini belirlenen ve hedeflenen düzeylerde tutmaktır [13]. Genellikle membranlar; saflaştırma, derişiklendirme ve ayırıştırma gibi işlemlerde kullanılabilir. Şekil 2.2’de membranlardaki ayırma prosesinin

aşamaları özetlenerek şematik olarak gösterilmiştir [12]. Bir membran ayırma sistemi 2 türlü akıma ayrılır: seçici geçirgen membrandan geçen kısım olan permeat akımı ve membrandan geçemeyen kısmı oluşturan retentat akımı [14].

2.2 Membranların Sınıflandırılması

Membranların en temelde üç gruptan oluşurlar. Bunlar; biyolojik, organik ve inorganik membranlardır. Ters osmoz (RO), mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve gaz ayırma membranları, gözenek boyutlarına göre farklı membran türleridir. En büyük gözenekten gözeneksiz membrana doğru sıralama MF, UF, NF, RO şeklindedir [15].

Membranlar özelliklerine, yapılarına ve ayırma mekanizmalarına bağlı olarak da incelenmektedir. Morfolojik yapıları incelendiğinde homojen-heterojen, simetrik-asimetrik, katı-sıvı, pozitif-negatif yüklü olduğu gibi nötr-çift kutuplu olabilmektedir. Sürücü kuvvetleri kıyaslandığında ise iki faz arasındaki basınç (P), sıcaklık (T), konsantrasyon (C) ve elektriksel potansiyel (E) farklarına göre de sınıflandırılabilirler. Membran kalınlıkları birkaç mikrometreden (μm) birkaç milimetreye (mm) kadar farklılık göstermektedir [15].

MF, UF, NF gözenekli membranlar olarak incelendiğinde ayırma işleminin gerçekleştirileceği partikül boyutları 10~1000 nanometre (nm) arasında değişmektedir. Polimerik membranlarda kütlenin taşınımı için gereken itici güç, besleme ve permeat arasındaki basınç (P), sıcaklık (T), konsantrasyon (C) veya elektriksel potansiyel (E) farkı olabilir [12].

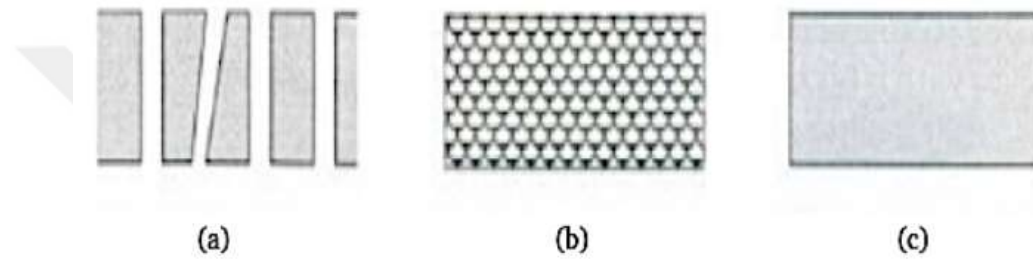
Membranlar özelliklerine göre sınıflandırılırsa;

- Biyolojik membranlar
 - Canlı membranlar,
 - Cansız membranlar
- Sentetik membranlar
 - Organik (polimerik) membranlar,
 - İnorganik (seramik veya metal) membranlar

Membranlar yapı veya morfolojilerine göre sınıflandırılırsa;

- Simetrik (izotropik) membranlar
 - Gözenekli membranlar: ayırma işlemi boyut eleme yöntemiyle açıklanmaktadır. Örneğin; MF ve UF.
 - Gözeneksiz (yoğun) membranlar: ayırma işlemi çözünme-difüzyon temelinde gerçekleşir. Örneğin: Pervaporasyon (PV).
 - Yüklü membranlar

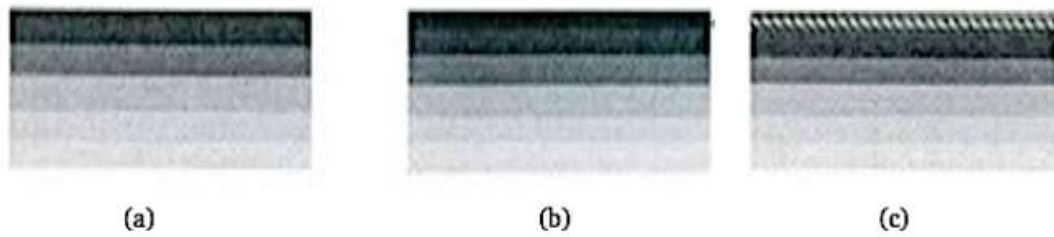
Simetrik membranlar için kesitlerinin görüntüsü Şekil 2.3’de verilmiştir.



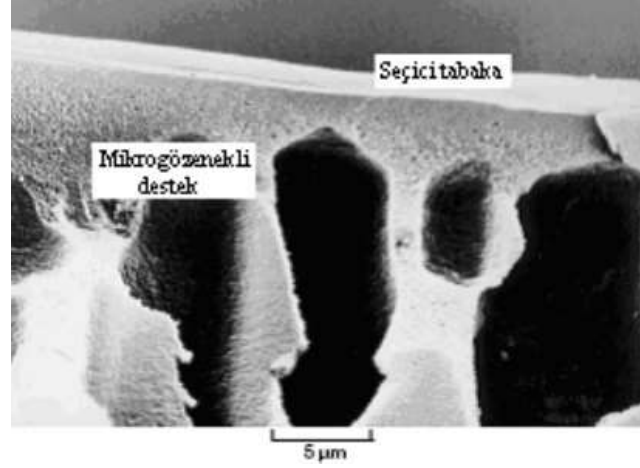
Şekil 2.3 Simetrik membranlar a) gözenekli, b) gözenekli, c) gözeneksiz (yoğun) [16]

- Asimetrik (izotropik olmayan) membranlar: iki farklı membran tabakasından oluşarak farklı kalınlıklara ve gözenek özelliklerine göre değişirler.
 - Kompozit membranlar: farklı polimerlerle asimetrik membran hazırlandığı zaman kompozit membran olarak isimlendirilirler.

Asimetrik membranlar, simetrik membranlara oranla performans özellikleri daha iyi olabilir [12]. Şekil 2.4’te asimetrik membranların kesitlerine ait görüntü verilmiştir.



Şekil 2.4 Asimetrik membranlar a) üst tabakası gözenekli, b) üst tabakası gözeneksiz, c) üst tabaka gözeneksiz ve kompozit [16]



Şekil 2.5 Kompozit bir membranın kesit görünümü [15]

Membran işlemlerinin endüstriyel alanda uygulamalarını genişleten yeni nesil malzemelerin geliştirilmesi, hem polimerik hem de inorganik destek tabakasının özellikleri açısından yüksek düzeyde kontrol sağlanmasını gerektirecektir. Kimyasal özelliklerinin yanı sıra yüzey modifikasyonuna; ayırma işlemlerinde ise diğer itici güçlerin geliştirilebilirliğine odaklanmaktadır [17].

2.3 Membranların Ayırma Proseslerine Göre Sınıflandırılması

Membranlar, iki faz arasında maddelerin taşınmasını kontrol eden yarı geçirgen bariyerlerdir [18]. Günümüzde membranların çoğu, çözeltilerin veya süspansiyonların belirli bileşenlerinin diğerlerinden daha hızlı nüfuz etmesine izin veren yarı geçirgen bariyer katmanları olarak uygulanmaktadır. Bir bileşenin bir membrandan geçtiği mutlak hız akı olarak bilinir ve iki farklı türün birbirine göre geçiş hızı seçiciliktir. Akı ve seçicilik, herhangi bir membran ayırma performansının birincil belirleyicileridir, ancak tek belirleyicileri değildir [19].

Membranın morfolojisi ve uygulandığı ayırma işlemi dahil olmak üzere membranları sınıflandırmak için çeşitli kriterler uygulanmaktadır. Çözünme-difüzyon mekanizması; besleme karışımının bileşenlerinin besleme tarafında membran içinde sorpsiyonu, membran boyunca difüzyonu ve permeat tarafında desorpsiyonu adımlarından oluşmaktadır [20]. Çözünme-difüzyon modeli, gaz ayırma, buhar geçirgenliği, ters osmoz ve pervaporasyon gibi çeşitli membran işlemlerinde uygulanabilmektedir. Pervaporasyon için besleme sıvı bir karışımdan oluşur ve permeat tarafında bileşenlerin buhar basıncı vakum veya süpürücü gaz ile düşük tutulur. Ayırma, bileşenlerin membrandaki

çözünürlük ve difüzyon hızları farklılıklarına dayandığından, azeotropik karışımların ilave bir kimyasal kullanmadan pervaporasyon yoluyla ayrılması mümkündür [19].

Membran proseslerinin büyük çoğunluğu atık suların arıtılması, içme suyu arıtımı, ilaç ve biyoteknoloji uygulamaları, desalinasyon, gaz karışımlarının ayrılması, proses suyu eldesi, biyoenerji-biyogaz üretimi, süt ve peynir teknolojisi, alkollü içecekler (bira, şarap vs.) üretimi, protein çözeltilerinin konsantre edilmesi gibi alanlarda kullanılabilir [21]. Endüstriyel ayırma proseslerinde kullanışlı olması için, bir membran aşağıdaki kriterleri karşılamalıdır:

- Yüksek akı ve seçicilik
- Mekanik kararlılık
- Besleme bileşenlerine tolerans (kirlenme direnci)
- Sıcaklık değişimlerine tolerans
- Üretim tekrarlanabilirliği
- Düşük üretim maliyeti
- Yüksek yüzey alanlı modüller halinde paketlenilebilir [19].

Belirli bir itici güçte daha yüksek akı, yüksek membran alanı gerektirir; bu ayrıca bir membran sisteminin sermaye maliyetini azaltabilir [19]. İtici güç özelliklerine göre sınıflandırılan membran prosesleri Tablo 2.1' de verilmiştir.

Seçicilik ayırma performansını belirleyen diğer bir faktördür. Ayırma işleminde daha yüksek bir ürün saflığı hedeflendiğinde daha yüksek seçiciliğe sahip membran özellikleri beklenmektedir. Çözünme-difüzyon modelinin uygulandığı yoğun membranlar için bu konuda zorluk mevcuttur, çünkü oldukça geçirgen bir polimer genellikle düşük seçiciliğe, yüksek seçiciliğe sahip polimer ise düşük geçirgenliğe sahiptir. Membran malzemesi olarak yeni polimerlerin ve polimer karışımlarının sentezi ve araştırılması için yoğun çaba harcanmaktadır [18]. Genel olarak boyut, yük, membran geçirgenliğin ilişkisi seçiciliğin belirlenmesinde rol oynar [14].

Tablo 2.1 İtici güce bağlı olarak bazı membran prosesleri [12]

İtici Güç	Membran Prosesi	Membran Tipi	Ayırma Mekanizması	Uygulama Alanları	Gözenek Boyutu (nm)
Basınç Farkı (ΔP)	MF	Simetrik ve asimetrik mikro gözenekli	Süzme	Steril filtrasyon temizleme	100-10000
	UF	Asimetrik mikro gözenekli	Süzme	Makromoleküler çözeltilerin ayrılması	10-100
	NF	Asimetrik	Çözünme-difüzyon	İki değerlikli iyonların çözeltilerden ayrılması	0.5-5
	RO	Asimetrik	Çözünme-difüzyon	Tuzların çözeltilerden ayrılması	< 1
Konsantrasyon Farkı (ΔC)	Diyaliz	Simetrik mikro gözenekli	Difüzyon	Tuzların ve mikro çözünenlerin makromoleküler çözeltilerden ayrılması	< 1
	PV	Asimetrik	Çözünme-difüzyon	Organiklerin ayrılması	< 1
Elektriksel Potansiyel Farkı (ΔE)	Elektro-diyaliz	Katyon ve anyon değişim	Elektriksel potansiyel gradyeni	İyonik çözeltilerin tuzdan arındırılması	<1
Sıcaklık Farkı (ΔT)	Membran Distilasyonu	Mikro gözenekli	Sıcaklık gradyeni	Çözeltilerin ultra saf su konsantrasyonu	1-10

Membranın seçiciliği, prosesin ilerleyişini belirlerken, membranın kalınlığı ve geçirgenliği performansını ve etkinliğini belirler. Membran sisteminden elde edilebilecek kapsam ve performansın tümü tedarik, sistem tasarımı ve çalışma koşulları ile sınırlı kalmaktadır [14].

$$Akı = \frac{\text{Membran geçirgenliği}}{\text{Membran kalınlığı}} \times \text{itici kuvvet} \quad (2.1)$$

Denklem (2.1), membran akısının itici güçle doğru orantılı ve membranın geçirgenliğiyle ters orantılı olduğunu göstermektedir. Burada belirtilen akı, membrandan geçen permeat akısı için gerek duyulan parametrelerden biridir. Birim membran alanı başına membrandan geçen hacim (veya kütle) olarak tanımlanır [14].

Membran prosesleri için incelenen itici güçler [14]:

- Boyut farkı: Bileşenlerin boyutları, hazırlanan membran gözenek boyutundan daha büyük ise membrandan geçemez ve retentat kısmını oluşturur; daha küçük ise permeat kısmına geçer.
- Yük farkı: Elektrodializ örneğinde olduğu gibi katyon ve anyonların taşınmasını sağlayan katyon ve anyon değişim membranları kullanılır.
- Basınç farkı: Membranlardaki hidrodinamik açıdan geçirgenliği farklılık gösteren kimyasal karışımların ayırma işlemi için hidrostatik basınç farkı uygulanarak iki faz arasında ayrışma sağlanır.
- Konsantrasyon farkı: Kimyasal karışımlarda konsantrasyon farkında faydalanılarak ayırma işlemi sağlanır. Denklem 2.2’de belirtildiği gibi konsantrasyon çözünen akışı için önemlidir.

$$\text{Çözünen akı} = \text{Konsantrasyon} * \text{Akış} * \text{İtici Güç} \quad (2.2)$$

Membran teknolojisi diğer ayırma işlemleriyle birlikte hibrid sistemler olarak da kullanılarak gelişmeye devam eden teknoloji olmakla beraber, avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Göreceli olarak yüksek maliyet gerektirmemektedir,
- Ayırma prosesleri için devamlılık sağlayabilmektedir,
- Enerji tüketimi düşüktür,

- Membranların özellik, yapı ve morfolojisine göre çeşitli şekillerle hazırlanabilmektedir.

Dezavantajları ise;

- Membran ömrünün kısa olması,
- Membranın kirlenmesidir [12].

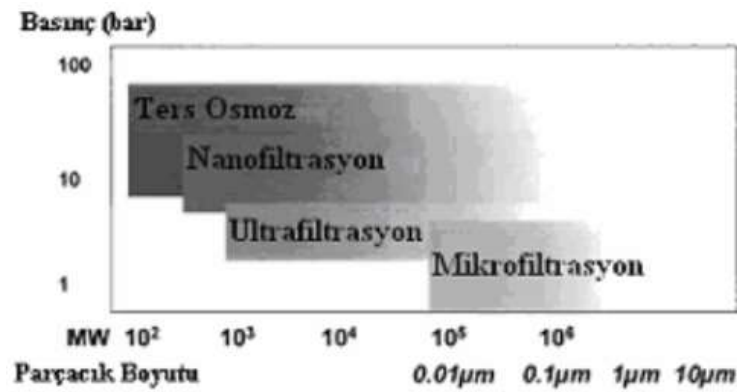
2.4 Membran Prosesleri

Membran teknolojisi yeni bir gelişme olmamasına rağmen, sentetik membranların hazırlanması ve büyük bir endüstriyel ölçekte kullanılması, çok sayıda pratik uygulama nedeniyle hızla önemli bir ivme kazanan bir teknolojidir. Günümüzde membranlar, endüstriyel atıklardan önemli bileşenleri ayırmak ve geri kazanmak, gaz karışımlarını ayırmak, gıda ve ilaç sektörlerinde makromoleküler kombinasyonları konsantre etmek ve saflaştırmak ve tuzlu sudan içme suyu eldesi için kullanılabilir. Ayrıca yapay organlar, ilaç dağıtım sistemleri ve enerji dönüştürme sistemlerinde de değerlendirilebilir. Birçok uygulamada kullanılan membranlar çok çeşitli yapısal, fonksiyonel ve operasyonel özelliklere sahiptir [21].

Birçok farklı endüstri alanında membran teknolojisinin kullandığı görülmektedir. Bu uygulamaların temelinde tek bir membran tipi ya da tek bir teknoloji yoktur. 60'ların başında deniz suyunun tuzdan arındırılması için ters osmoz ortaya konmuş ve sonrasında meyve sularının konsantre edilmesine kadar çok çeşitli uygulamaların ortaya çıkması çok uzun sürmemiştir. 1990'lar, çevre ve su kalitesini, membran ayırma teknolojilerinin ilerlemesi için temel itici güçler haline getirmiş ve bununla birlikte suyun yeniden kullanımı ve ürün geri kazanım süreçlerine olan ilgi artmıştır [14].

Suyu tuzdan arındırma ve arıtma için membran prosedürleri, birçok uygulamada daha eski, daha yerleşik su arıtma yöntemleriyle doğrudan rekabet halindedir. Bununla birlikte, membran ayırma teknikleriyle, bu geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında tipik olarak enerji verimi daha yüksek ve kullanımı daha kolay olan ve daha yüksek kaliteli ürünlerin üretilbildiği sistemler ortaya konabilmektedir. Aynı durum, gıda ve ilaç maddelerinin ayrılmasını, konsantre edilmesini ve saflaştırılmasını içeren tıp ve ilaç uygulamaları için de geçerlidir. Membran prosesleri, ürünlerin herhangi bir şekilde değişmesini veya bozulmasını önleyen ortam sıcaklığında çalışma avantajına sahiptir. Ayrıca yüksek enerji

verimliliği, kolay kullanım ve kolay ölçeklenebilirlik gibi avantajlara da sahiptirler. Suyun tuzdan arındırılmasında ters osmoz veya elektrodiyaliz kullanılabilir. Bu işlemlerde kapasite ve enerji maliyeti göz önüne alındığında etkili bir yöntem olarak görülmektedir. Yüzey suyu arıtma ve atık su arıtma membran prosesleri için mikro ve ultrafiltrasyon, kum filtrasyonu, karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi ve biyolojik arıtma ile rekabet halindedir. Membran tekniklerini geleneksel su arıtma yöntemleriyle birleştirerek nihai üründe iyi kaliteyi korurken suyun etkili ve uygun maliyetli bir şekilde arıtılabilmesi mümkündür [21]. Bununla beraber, konsantrasyon polarizasyonuna karşı hassasiyetleri ve su bileşenleri ile kimyasal etkileşimlerin neden olduğu membran kirlenme potansiyeli nedeniyle, membran operasyonları kapsamlı ön arıtma gerektirebilir. Son yıllarda, özellikle ters osmoz yöntemiyle deniz suyunun tuzdan arındırılmasında, yalnızca önemli ölçüde daha iyi performansla sahip olmakla kalmayıp aynı zamanda daha iyi kimyasal ve termal kararlılık gösteren ve operasyonel hatalara karşı daha az duyarlı olan membranların geliştirilmesinde önemli ilerleme kaydedilmiştir. Gelişmiş membran prosesleri arasında MF, NF, RO ve ED sayılabilir. PV işlemlerinde endüstriyel uygulamalarının yanında laboratuvar ve pilot ölçekte çalışmalar da devam etmektedir. MF, UF ve NF’da ayırma mekanizması birbirine benzerdir, ancak RO membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması çözünme-difüzyon modeline de dayandırılabilir. ED’de ise sulu çözeltilerden iyonların ayrılması için elektriksel potansiyel farkı itici kuvvet olarak kullanılır. RO, UF, NF ve MF işlemlerinin karşılaştırması Şekil 2.6’da gösterilmiştir.

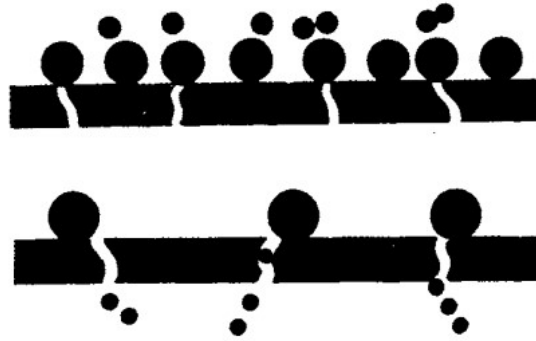


Şekil 2.6 RO, UF, NF ve MF proseslerinin karşılaştırılması [11]

2.4.1 Mikrofiltrasyon (MF) Prosesi

Mikrofiltrasyon (MF), 19. yüzyıldan itibaren atık suların arıtılması için geliştirilmektedir. MF üzerine başlıca çalışma alanları arasında membran üretimi ve modifikasyonu, atık su arıtma ve kirlenme çalışmaları yer alırken, gıda sektöründe çeşitli fabrikasyon yöntemleri ve uygulamalarında önemli bir araştırma artışı görülmüştür [22].

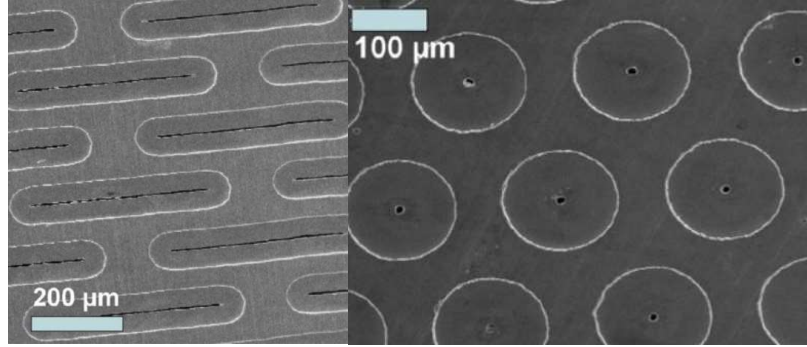
Ticari olarak kullanılan en eski basınç sürücülü membran uygulamalarından biri MF'dir. Fiziksel ayırma kavramını kullanan MF; asılı parçacıklar, önemli patojenler, büyük bakteriler, proteinler ve maya hücreleri dahil olmak üzere bir maddenin tutulumunu sağlayabilir. MF membran işlemi, çeşitli büyük ölçekli kirleticileri reddedebildiği için çok yönlüdür. MF membranlarının gözenek çapları 0,1–5 µm aralığındadır. Şekil 2.7' de görülebildiği gibi, nispeten açık bir yapıya sahip olduğundan genellikle çapı 0,1 µm' den büyük olan parçacıkları ayırır. Bu tür membranlar, düşük hidrodinamik direnç nedeniyle çözücü akışı için güçlü kirletici reddi ve düşük hidrostatik basınçlar gerektirir. Bununla birlikte, geniş gözenek boyutu aralığı, MF'nin ilaçlar, atık su arıtma, gıda, tuzdan arındırma ve biyoteknoloji olmak üzere birçok alanda uygulama bulmasını sağlar [22].



Şekil 2.7 Mikrofiltrasyon membran kullanarak ayırma işlemi [15]

Mikrofiltrasyon, oluklu veya dairesel çok açık gözenek yapılarına sahip membranların kullanıldığı düşük basınçlı bir ayırma işlemidir (Şekil 2.8). Seramik, paslanmaz çelik ve polimer gibi birçok malzeme mikrofiltrasyon filtreleri oluşturmak için kullanılabilir [12]. Makromoleküller, kolloidler ve askıda partikül içeren solüsyonlar sıklıkla mikrofiltrasyon (MF) kullanılarak konsantre edilir, saflaştırılır veya ayrılır. Tıbbi ve endüstriyel kullanım için kandan plazma ekstraksiyonu, atık su arıtma ve gıda endüstrisinde şarap, meyve suyu ve bira saflaştırma, MF işleminin yaygın olarak kullanıldığı uygulamalardandır. Biyoteknoloji endüstrilerinde MF, hücre geri dönüşümü

ve toplanması, rekombinant proteinlerin hücre artıklarından ayrılması ve proses akışlarının saflaştırılması gibi uygulamalarla ilgilidir [23].



Şekil 2.8 Mikropore oluklu gözenekli membranın ve mikropore dairesel gözenekli membranların SEM görüntüleri [23]

2.4.2 Ultrafiltrasyon (UF) Prosesi

Bu ayırma işlemi genellikle endüstri ve araştırma alanlarında makromoleküler (103-106 Da) çözeltilerin, özellikle protein çözeltilerinin saflaştırılması ve konsantre edilmesi için kullanılabilir. Mikro filtreleme gibi, ultra filtreleme de boyutsal eleme veya parçacık yakalamaya dayanır. Ultrafiltrasyon membranları, kullanılan membranda en son tutulan molekül ağırlığı sınırı (MWCO) ile tanımlanır ve farklı alanlarda çapraz akış modu uygulanır. Kolloid, protein ve bakteri gibi bazı makromoleküller dışında, ultrafiltrasyon membranları inorganik tuzlar ve mikromoleküler organikler gibi küçük molekülleri de tutabilir. UF nanofiltrasyondan (NF) önce daha düşük konsantrasyonla ön arıtma yöntemi olarak kullanılabilir [24]. UF membranları, asimetrik gözenekli membran özelliklerine dahil edilebilir ve genellikle faz dönüşümü yöntemiyle hazırlanırlar. UF membran ayırma mekanizmasında belli bir basınç değerine kadar basınç arttırıldığında permeat akışı artacaktır. Ancak, konsantrasyon polarizasyonu yaratacağı için akı sınırlı oranda artmaktadır [21]. UF membranlarının endüstriyel kullanım alanları;

- Otomotiv ve ev aletleri,
- Metal işleme,
- Tekstil,
- Gıda endüstrisi,
- İlaç endüstrisi vb. [21].

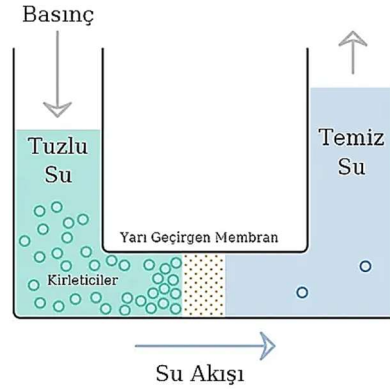
2.4.3 Nanofiltrasyon (NF) Prosesi

Nanofiltrasyon (NF), UF ve RO membranları arasında yer alan gözenek boyut aralığına göre ayırma işlemini gerçekleştiren basınç sürücülü membran işlemidir. NF membranları, 1-10 nm'lik moleküler ağırlık sınırlaması arasında üretilmekte olup genellikle polimer bazlı hazırlanırlar. Küçük organik moleküllerinin ve inorganik maddelerin tutulmasını gerçekleştirebilir Yüksek basınca dayanıklı, yüksek kapasitede su üreterek kirleticileri gidermektedir. Ayrıca düşük enerji tüketimi ve RO membrana göre daha uzun ömürlü olması ile NF membranları ön plana çıkmaktadır [21]. Endüstriyel operasyonlarda, nanofiltrasyon (NF) enerji, maliyet ve alan açısından verimli atık su arıtma çözümleri sunma potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte, geleneksel ince film kompozit NF membranların asit maruziyeti altında bozulması endüstriyel atık su arıtımındaki uygulamalarını büyük ölçüde sınırlamaktadır. Çok asidik besleme akışlarıyla çalışırken kimyasal olarak kararlı olabilecek NF membranlarının geliştirilmesine yönelik önemli araştırma ve ticari ilgi olmuştur [25].

2.4.4 Ters Osmoz (RO) Prosesi

Ters osmoz, su geçirgen membranlarla suyun tuzdan arındırılması işleminde kullanılabilir. Membranın besleme tarafı, çözünmüş tuzlar içeren basınçlı su ile temas halindedir; tuzdan arındırılmış su, düşük basınçlı bir süzüntü olarak çıkarılır. İlk çalışmaların çoğunun hedefi, 500 ppm'den daha az tuz içeren kabul edilebilir bir permeat üretmek için %99,3'ün üzerinde tuz reddine sahip membranlarla deniz suyunun tuzdan arındırılmasıydı (ağırlıkça yaklaşık %3,5 tuz). Tipik olarak ağırlıkça %0,2-0,5 tuz konsantrasyonlarına sahip olan acı su uygulamalarına odaklanan membran uygulamalarında yaklaşık %99'luk bir tuz reddi hedefiyle 150-400 psi aralığındaki basınçlarda çalışılmaktadır. Ultra saf suya olan ihtiyaç, elektronik sektörünün genişlemesiyle paralel olarak artmıştır. İçme suyu tesislerinde tipik olarak bir ultra saf su ters osmoz tesisine beslenir ve ağırlıklı olarak iki değerlikli iyonlar olmak üzere yalnızca 100 ila 200 ppm çözünmüş tuz içerebilir. Bu durumda hedef membran performansı, %99,5'ten fazla iki değerlikli iyon reddi ancak %98-99 sodyum klorür reddi olabilir. Bu membranlarda genellikle 100-200 psi arasında düşük basınçlar kullanılır. Birçok uygulamanın ihtiyaçlarını karşılamak için birçok üretici tek tip membran malzemesine odaklanmıştır. Akı ve rejeksiyon arasında bir dengenin kurulması önemlidir [15]. Ters

osmoz performansını etkileyen parametreler besleme, permeat, konsantre akım basıncı; besleme ve permeat iletkenliği ve sıcaklıktır [21]. Şekil 2.9'da ters osmoz çalışma prensibi verilmiştir.



Şekil 2.9 Ters osmoz prosesi [26]

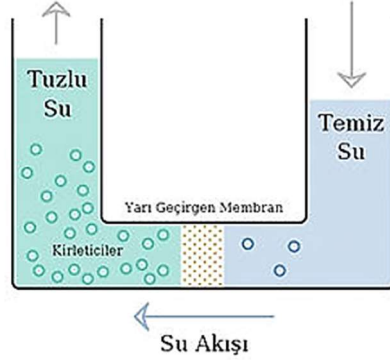
Ters osmoz membranları üç ana kategoriye ayrılabilir:

- 200-1000 psi basınçlarda ağırlıkça %0,5 ila %5 tuz çözeltileri ile çalıştırılan deniz suyu ve acı su tuzdan arındırma sistemleri.
- 100-200 psi basınçta 200-5000 ppm tuz çözeltileriyle çalışan düşük basınçlı sistemler.
- Organik çözücü çözeltilerinden çözünenleri çıkaran hiperfiltrasyonda kullanılan membran sistemleri [15].

2.4.5 İleri Osmoz (FO) Prosesi

Osmoz, sıvı bölme hücrelerinin yarı geçirgen membranlarla ayrıldığı biyolojik sistemlerde yaygın olarak meydana gelen biyofiziksel bir olaydır. Yarı geçirgen bir membranla ayrılmış çözeltiler arasındaki çözünen konsantrasyonundaki fark çözücü geçişine neden olmaktadır. Biyolojik sistemlerde tipik bir çözücü olan su, çözünenlerin daha düşük konsantrasyonda olduğu bölmeden daha yüksek çözünen konsantrasyonun bulunduğu bölmeye geçer. Osmotik olarak aktif moleküllerin konsantrasyonu iki haznede eşit olduğunda, net sıvı akışı durur [27]. Su, yüksek potansiyelden düşük potansiyele doğru potansiyel gradyanında membrandan geçer (Şekil 2.10). Suyun membrandan geçişini durdurmak için gereken basınca osmotik basınç denir. Burada suyun net hareketi, potansiyel sıfıra ulaşana kadar devam eder [28]. Basınç hem belirli çözünen maddeye

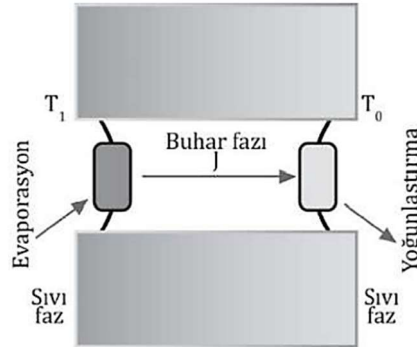
hem de belirli membrana bağlı olduğundan, etkin osmotik basıncın, membran ile çözünen madde arasındaki bazı etkileşimlerin sonucu olması gerektiği açıktır [28].



Şekil 2.10 İleri osmoz prosesi [26]

2.4.6 Membran Distilasyonu (MD) Prosesi

Membran distilasyonu, geleneksel membranlara göre kısıtlamaları kaldırabilecek iki farklı sıcaklıktaki sıvının ayrılması işlemidir. Buradaki önemli husus iki sıvının da membranla temas etmeden, hidrofobik gözenekli membran tipinin kullanılmasıdır. Bu durum, sıvıların sıcaklık farklarından faydalanarak farklı buhar basınçlarında olmasını sağlar. Böylece sıcaklık farkı yükseldikçe akı artar [12]. Buradaki sürücü kuvvet membran ara yüzeydeki buhar basınç farkı olarak belirtilebilir (Şekil 2.11) [21].



Şekil 2.11 Membran distilasyonu çalışma prensibi

Membran distilasyonu, su arıtımı, kimyasal proses endüstrisinde atıksu arıtılması ve su geri kazanımında, çözücü kazanımında (aseton, butanol-etanol gibi) ve gıda konsantre etme işlemlerinde kullanılabilir [21].

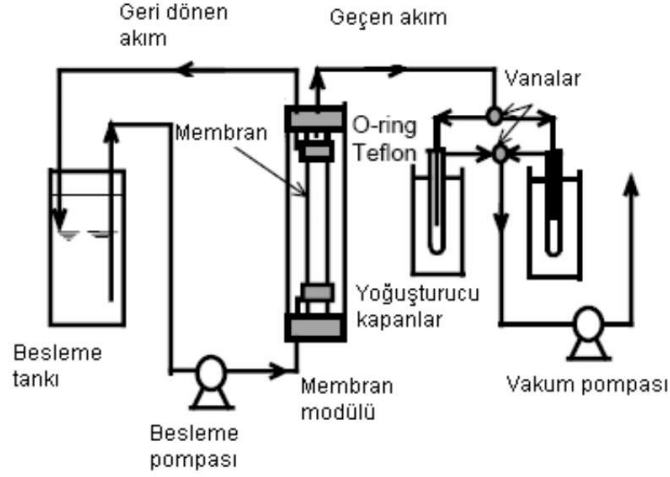
2.4.7 Elektrodiyaliz (ED) Prosesi

Elektrodiyaliz (ED), bir elektrik akımının itici gücü altındaki iyonik bileşenleri iyon değiştirici membranlar yoluyla sulu çözeltilerden uzaklaştıran bir işlemdir. ED membran yönteminde, katyonları ve anyonları ayırmak için yüksek elektrik potansiyel enerjisi kullanılır. Tuz iyonları, elektrik potansiyeli tarafından bir membrandan geçmeye zorlanır ve bu süreçte su üretimi sağlanmış olur. ED, başlangıçta deniz suyunun tuzdan arındırılması için tasarlanmış ve genellikle acı suların tuzdan arındırılması için kullanılmıştır [29]. Genel olarak ED, enerji kullanımı nedeniyle normal su arıtımı için uygun değildir [30]. Bunun nedeni, ED işlemi için istenen elektrik enerjisinin besleme suyunun tuzluluğu ile orantılı olmasıdır, bu nedenle sadece acı su tuzdan arındırma için ekonomiktir. RO gibi, ED de bazen ön muameleye ihtiyaç duymaktadır ve çapı 10 µm'den fazla olan askıda katı maddelerin uzaklaştırılması gereklidir [29].

2.4.8 Pervaporasyon (PV) Prosesi

Pervaporasyon, yoğun (gözeneksiz) membranların kullanıldığı membran ayırma işlemlerinden biridir. Bileşen ve membran arasındaki temas, kütle aktarımının temeli olduğundan, membran malzemesinin doğası ve bileşimi, membranın performansını tanımlayan önemli unsurlardır [31]. Pervaporasyon, özellikle daha iyi ayırma özelliklerine sahip membranlar sayesinde performansı ve seçiciliği hızlı gelişmeler sağlayan önemli bir membran ayırma işlemidir [32]. Şekil 2.12' de gösterilen pervaporasyon işleminde, sıvı karışımı besleme akışı olarak kabul edilir ve uygulanan vakum koşulu nedeniyle permeat buhar olarak alınır. Membran üzerinde bileşenlerin taşınımı, bileşenlerin kısmi basınç farkları sıfıra yaklaştırılması sağlanır [31].

Pervaporasyon, membranın besleme tarafının sıvı karışım ile temas halinde olduğu ve membranın permeat tarafına bir vakum uygulandığı membran ayırma işlemidir. Pervaporasyon membranı boyunca taşınım, sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarından oluşan çözünme-difüzyon modeli ile açıklanabilmektedir. Membran fazı ile dengede olan hayali bir fazın varlığı varsayılarak yeni bir model önerilmiştir. Hayali fazda, basınç membranın besleme tarafından permeat tarafına doğru azalırken, geçirgen madde membranın ortasında bir yerde sıvıdan buhara dönüşür [33].



Şekil 2.12 Pervaporasyon prosesi sistemi

Pervaporasyon prosesi, distilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi yöntemlerle ayrıştırılması zor olan sıvı karışımları için kullanılabilir. Bu işlemde, sıvı karışımların kısmi buharlaşması sağlanarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Pervaporasyon yönteminde konsantrasyon ve sıcaklık farkı ayırma işleminin performansı üzerinde önemli etkileri mevcuttur [34]. Pervaporasyon prosesinden bu tezin ana başlıklarından olan 3. Bölüm'de detaylı olarak bahsedilmektedir.

2.4.9 Membran Kontaktör (MC) Prosesi

Bir membran kontaktörü, gözenekli bir membran yardımıyla iki akışkan fazını (gaz-sıvı veya sıvı-sıvı) ayırarak çalışır. Membran ayırmaya herhangi bir seçicilik katmaz; sadece iki sıvı arasında bir bariyer görevi görür. Düşük enerji kullanımı, modüler ölçek büyütme ve kullanım kolaylığı gibi membran teknolojisinin kullanılmasının olanak sağladığı diğer faydaların yanı sıra, membran gözenekleri aracılığıyla sıvı-sıvı temasının iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Membran kontaktörlerinin kullanımının, membran distilasyonu, membran bazlı absorpsiyon veya desorpsiyon ve membran reaktörler dahil olmak üzere bir dizi işlemle rekabet ettiği belirtilmektedir. Membran kontaktörler, sıvı-sıvı, sıvı-sıvı-katı ve gaz-sıvı etkileşimlerini içeren sistemler dahil olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesi ile güçlü bir teknoloji haline gelmektedir. Membran sadece bir bariyer işlevi olarak görülmektedir. İtici güç, sisteme bağlı olarak seçici çözücüler, vakum, süpürme gazı, ozmotik çözeltiler vb. kullanılarak elde edilebilmektedir [35].

2.5 Membran Modülleri

Membran modülleri genel olarak dört temel tasarımda mevcuttur; içi boş lif, spiral sargı, borsal ve plaka ve çerçeve. Membran ayırma işlemlerinin özel çalışma gereklilikleri ve uygulama alanları nedeniyle, modül tasarımı seçimi sınırlıdır. Genel olarak bir modül tasarımının belirli bir ayırma tipine uygunluğu Tablo 2.2'deki gibi sınıflandırılabilir [36]:

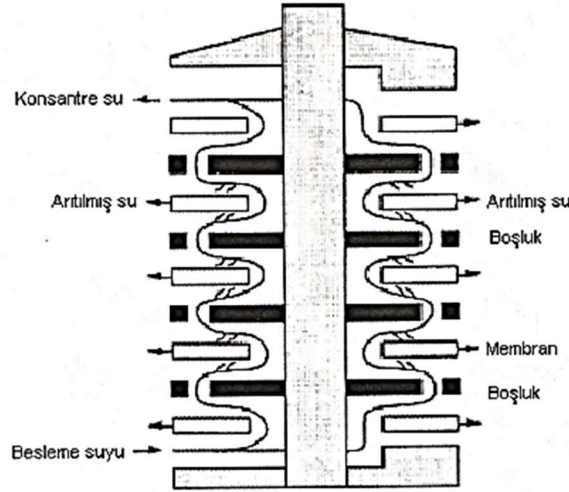
Tablo 2.2 Modül tasarımına göre ayırma tipleri [36]

Modül Tipi	Membran Prosesi				
Spiral Sargı	RO	PV	UF		
İçi Boş Lif	RO	PV			
Plaka-Çerçeve	RO	PV	UF	ED	MF
Borsal	RO			UF	MF

Membran modüllerinin, tek veya çok aşamalı bir konfigürasyona sahip bir membran işlemine dahil edilmesi ve uygun bir itici güç seviyesinde çalıştırılması gerekir. Enstrümantasyon, ısı değiştiriciler, pompalar ve diğer yardımcı ekipmanlar, süreçleri entegre etmek için sıklıkla kullanılmaktadır [37]. Bu membran modülleri, hidrodinamik koşullar, filtrasyon alanları, enerji tüketimleri vb. konularda farklı özellikler elde etmek için endüstri üreticileri tarafından tasarlanmakta ve geliştirilmektedir [38].

2.5.1 Plaka-Çerçeve Modülü

Endüstriyel ölçekli proseslerde membranlarda genellikle düz levhalar üretilmiştir. Tipik olarak yaklaşık 1 metre genişliğindedir, tek seferde çoklu olarak üretilebilmektedir (Şekil 2.13) [14]. Günümüzde ise ED ve PV uygulamalarında kullanılmaktadır [11].

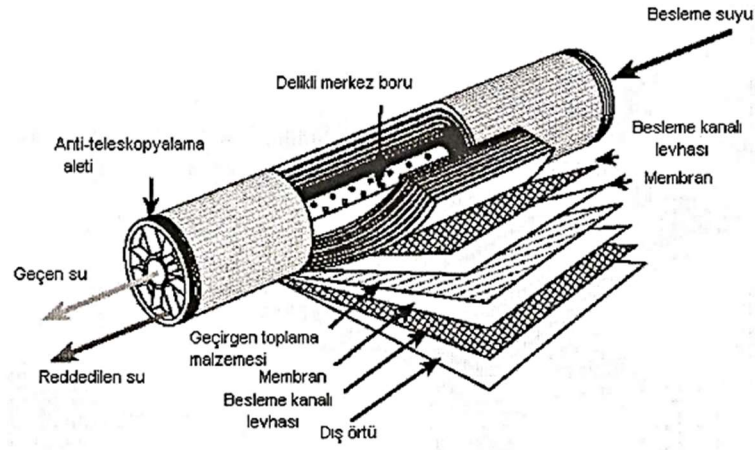


Şekil 2.13 Plaka-çerçeve modülü [14]

Plaka-çerçeve modülünün avantajı kolayca sökülerek sterilize edilebilmeleri ve membran tabakalarının kolaylıkla değiştirilebilmeleridir. Dezavantajı ise sökme ve takma işlemlerinin uzunluğu, montaj aşamasında kullanılan contaların su geçirmez olması gerekliliğidir. Bu modüller ilaç, gıda gibi alanlarda araştırma ve uygulama alanlarında kolaylık sağlamaktadır. Membran maliyeti, birim maliyetine oranla çok düşüktür [14].

2.5.2 Spiral-Sargı Modülü

Spiral-sargı modülünün en yaygın kullanım alanı RO'dur. Karmaşık iç tasarımına rağmen kullanımı kolay ve pratiktir (Şekil 2.14). Farklı malzemelerle üretildiği için çok sayıda düzenlemesi mevcuttur ve birim hacim başına oldukça yüksek bir membran alanına sahiptir, bu da basınçlı kapların ve ilgili boru tesisatının ve çerçevelerin boyutunun daha az olması anlamına gelir ve ek olarak ekonomik ve pratik açıdan fayda sağlamaktadır. Spiral sargı modülleri ayrıca gaz ayırma, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyonda da kullanılmaktadır. Büyük RO elemanlarında, birçok yaprak setinin merkezi ürün borusuna tutturulması ve etrafına sarılması gerekebilir. Her yaprağın uzunluğu genellikle 1 ila 1,5 m arasındadır. Tipik olarak 4" çapındaki bir eleman için 4 yaprak olurken, 8" çapındaki bir eleman için 18'e kadar çıkabilir [14].

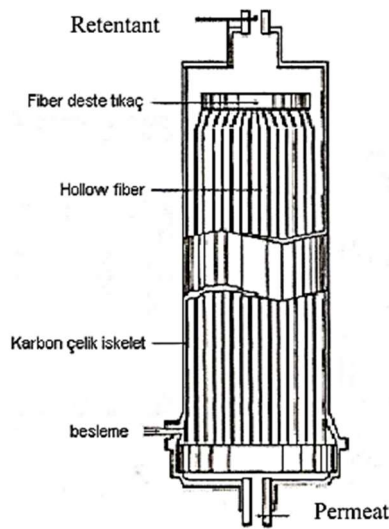


Şekil 2.14 Spiral sargı modülü [14]

Yapının detayları her membrana göre değişir ve belirli uygulamaya göre ayarlanması gerekir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı membranlar kullanıldığında tüm bileşen parçalarının da bu sıcaklıklara uygun olmasını sağlamak gerekir. Spirallerin bir diğer özelliği de dış sargısıdır. Küçük elemanlar genellikle PE veya PVC bantla sarılır. Büyük elemanlar, ek bir elyaf takviyeli plastik (FRP) sargısına sahip olma eğilimindedir [14].

2.5.3 İçi Boş Lif Modülü

İçi boş lif modülleri aslında kompakt modüllerdeki "ince" boru şeklindeki membranlardır, ancak yüksek karşı basınca dayanmalarını sağlayan kendi kendine destek biçimindedir. Hidrolik olarak simetrik bir mahfazada, 50-3000 ayrı içi boş fiber tipik olarak demetlenir ve içi boş fiber modüllerin her bir ucu epoksi ile kapatılır. (Şekil 2.15) [38].



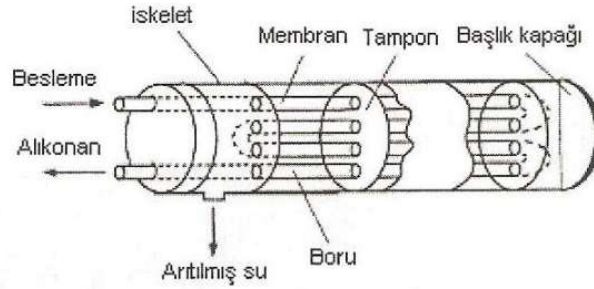
Şekil 2.15 İçi boş lif modülü [14]

Tipik olarak, lif boyutları 0,2 ile 3 mm arasındadır ve lif uzunlukları 18 ila 120 cm aralığında değişmektedir. İçi boş lif modülleri, boru şeklindeki modüllerden çok farklı bazı özelliklere sahiptir:

- 500-3000 aralığında Reynolds sayılarıyla çalıştırılmaları tavsiye edilir. Ek olarak, içi boş lif modüllerin basınç derecesi düşüktür, normalde maksimum 2,5 bar'dır.
- Düşük çapraz akış hızına ve düşük basınç farkına sahiptir, bu da onları enerji kullanımını açısından daha ucuz modüllerden biri yapmaktadır.
- Dört membran yapısı arasındaki içi boş lif modüller, en yüksek dolgu yoğunluğuna ve en düşük tutma hacimlerine sahiptir.
- İçi boş lif modülleri, mükemmel bir geri yıkama kapasitesi sunmaktadır.
- İçten dışa modda çalıştırıldıklarında tıkanmaya yatkın olmaktadır. Bu nedenle, ön işlem genellikle içi boş lif modüller için gereklidir [38].

2.5.4 Borusal Modül

Boru şeklindeki modüller, bir kabuk ve boru düzeninde bir araya getirilmiş bir dizi membran borudan oluşmaktadır (Şekil 2.16). Boruların iç çapları tipik olarak 5 ile 25 mm arasında, uzunlukları ise 0,6 ile 6 m arasında değişmektedir [38].

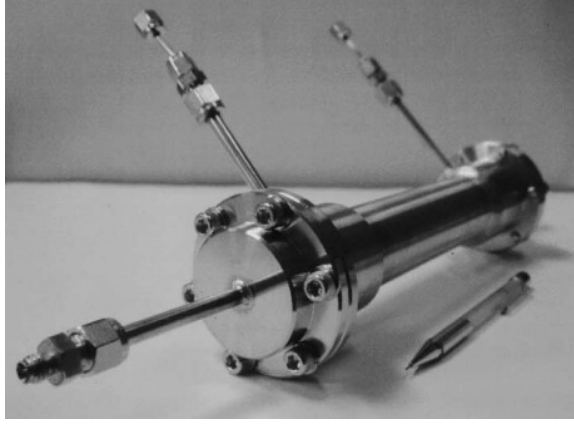


Şekil 2.16 Borusal modül [14]

Borusal modüllerin (Şekil 2.17) bazı önemli özellikleri vardır:

- Büyük iç çapları nedeniyle kolay temizlenmektedir.
- Türbülanslı akış koşullarında sıklıkla çalıştırıldıkları için, büyük pompalama kapasitesine ihtiyaç duyarlar.

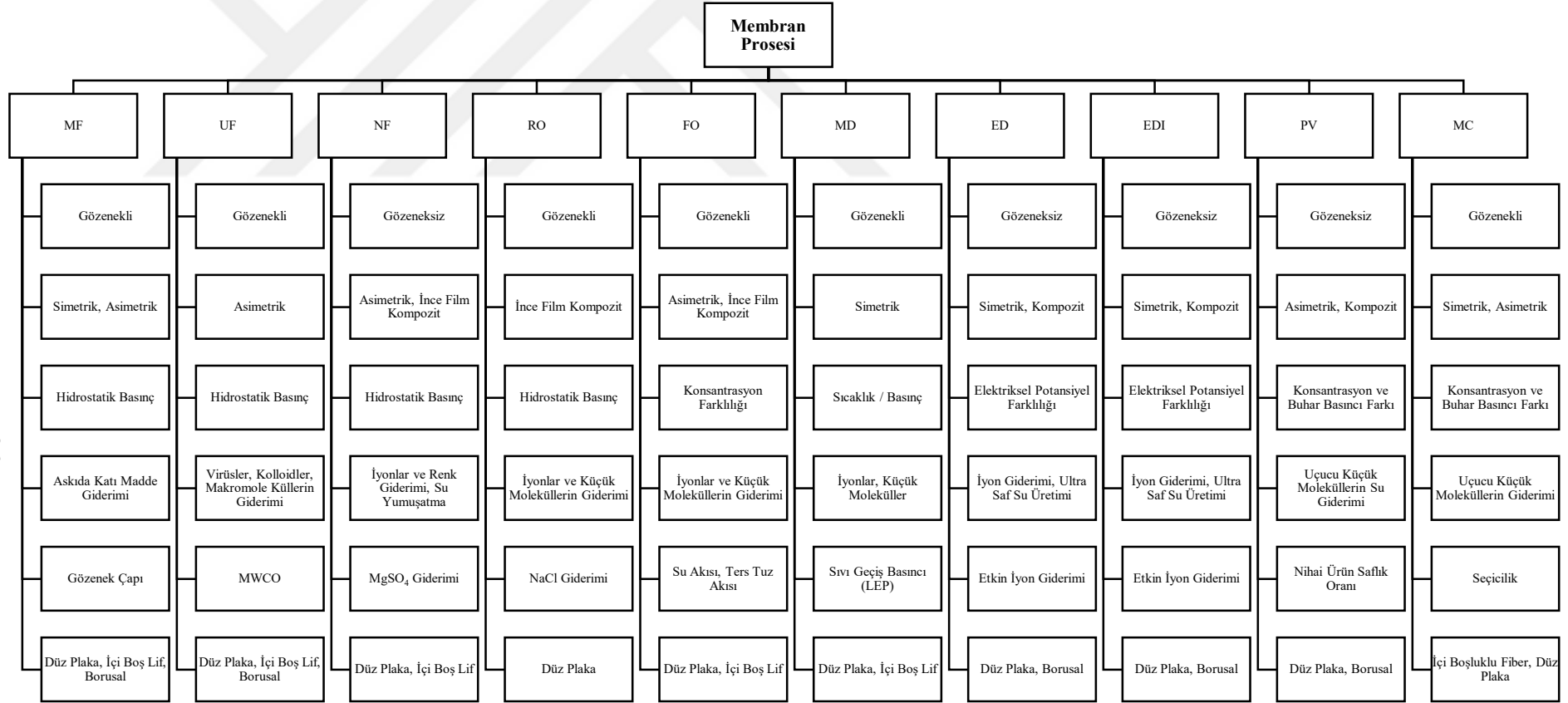
- Dört membran konfigürasyonu arasında yüzey alanı/hacim oranı en düşük olanıdır [38].



Şekil 2.17 Silika membran modülü [39]

Membran prosesleri sırasıyla membran tipi, membran yapısı, sürücü kuvvet, tipik kullanım alanları, geçirgenlik dışında performans göstergesi, membran düzen tarzı ve tipik işletme basıncı membran prosesleri Tablo 2.3’de özetlenmiştir.

Tablo 2.3 Membran prosesleri [21]



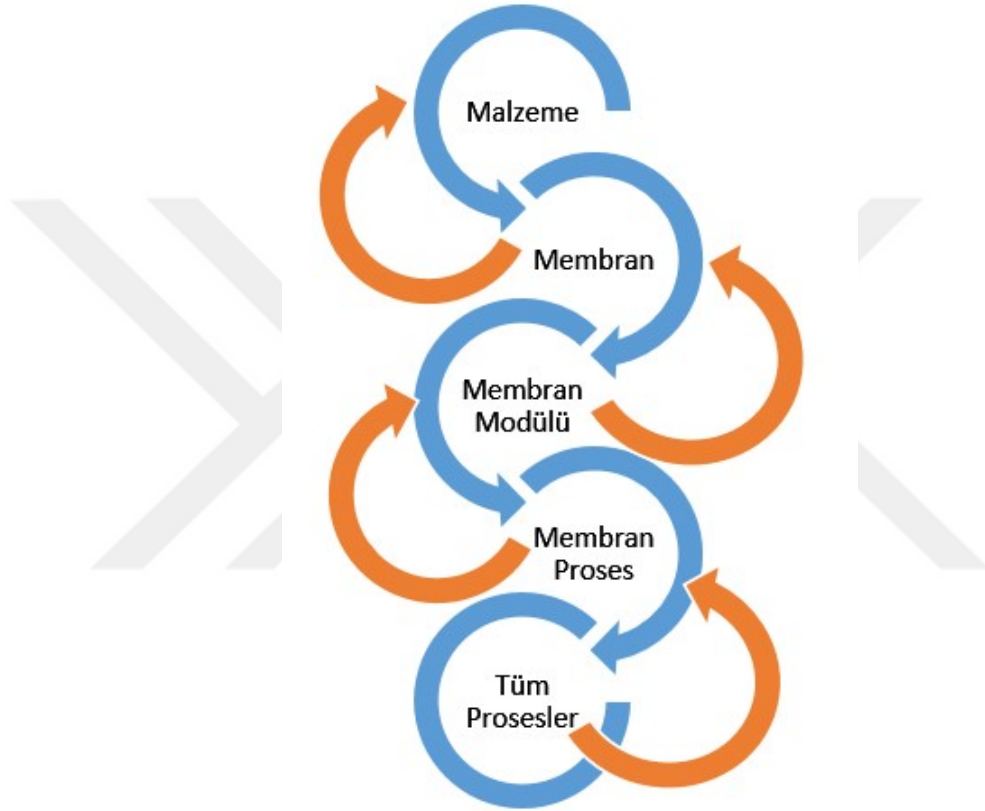
2.6 Membran Malzemeleri

Membran, seçici bir şekilde ayırmanın gerçekleştirilebileceği ve termal ve mekaniksel dayanımı verebilecek malzemelerden hazırlanması gerekmektedir. Malzemenin mikro yapısına bağlı olarak çok sayıda farklı türde membran oluşturulabilir. Membran malzemesinin mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon gibi yöntemler için uygun gözenekli yapıya dönüştürülebilmesi, membran boyunca oluşan basınç farkına dayanabilmesi ve istenen membran yapısını elde etmek için üretim yönteminin geniş yüzey alanlarına ölçeklenebilir olması gerekmektedir [37].

Membranlar, malzemelerine göre genel olarak organik membranlar ve inorganik membranlar olarak sınıflandırılabilir. Organik membranların yapımında kullanılan en yaygın malzemeler polimerlerdir ve polimerler arasında selüloz asetat (CA), poliamid (PA), polisülfon (PS), polietersülfon (PES), poliviniliden florür (PVDF), polipropilen (PP) ve diğerleri ayrılacak karışımın özelliklerine ve belirlenen membran prosesine göre uygun biçimde kullanılabilir. Polimerik membranlar, kolayca temin edilebilir, nispeten ucuz ve hazırlanmaları nispeten kolay olduklarından geniş bir sektör yelpazesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, polimerik membranların çoğu, daha geniş uygulamalarını engelleyen bir veya daha fazla olumsuz çalışma koşullarıyla ilgili (pH, sıcaklık, basınç veya klor toleransı vb.) bazı sınırlamalara sahiptir. Örneğin CA, genellikle kullanılan bir malzemedir. Çok sayıda dezavantajı arasında düşük sıcaklık aralığı (30-40 °C), sınırlı pH aralığı (ideal olarak 2-6) ve düşük klor toleransı (1 mg/L'den az serbest klor) mevcuttur [38].

1980'lerin başından beri inorganik membranların ticari anlamda kullanımları genişlemiştir. İnorganik membranların kullanımı, geleneksel polimerik membranlara kıyasla güçlü mekanik dayanım, kimyasal ve ısıl dayanıklılık gibi açık avantajları nedeniyle birçok yeni alana yayılmıştır. İnorganik membranlar (zirkonya/paslanmaz çelik, zirkonya/karbon, borosilikat cam, pirolize karbon ve alümina/alümina gibi) zorlu çalışma koşullarında bile yüksek dayanıklılık sunmaktadır. Bununla birlikte, inorganik membranlar çok hassas olduğundan, düşürüldüğünde veya aşırı titreştiğinde kolaylıkla zarar görebilirler. Bu nedenle sadece UF ve MF uygulamaları için bu tür membranlar büyük miktarlarda değerlendirilmektedir. İnorganik membran uygulamaları için en büyük dezavantajın maliyet olduğu belirtilmektedir [38].

Membran malzemelerinin membran ayırma işlemlerinde çok önemli rolü olduğu açıktır. Ancak yüksek performanslı malzemeler, ticari olarak başarılı bir membran prosesine giden yolda yalnızca ilk adımdır. Yeni bir membran malzemesi kullanarak başarılı bir membran prosesi oluşturmak için karşılanması gereken dört gereksinime mevcuttur. Bunlar: uygun membran malzemesinden membranın hazırlanması, membrandan membran modülü tasarımına geçiş, membran sisteminin geliştirilmesi ve tüm prosesin ortaya konması (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 Membranlar için 4 ana başlıktaki aşamalar

Bu aşamalar sırayla ele alınmamalıdır, ancak hem geriye hem de ileriye doğru sürekli yineleme gerektirebilir. Bağlantı çizgilerinin de gösterdiği gibi, tüm bu aşamalar izole değil, daha sonraki aşamalardan öğrenilenlerin daha önceki geliştirme aşamalarına geri beslenmesi gereken birbirine bağlı bir geliştirme sürecinin parçasıdır [37].

Membranların üretiminde çok çeşitli malzemeye yer verilebilir. Bu malzemeler yukarıda da belirtildiği gibi organik (polimerik) ve inorganik/sentetik (seramik, metal) membran şeklinde sınıflandırılabilir.

2.7 Membranlarda Taşınım Olayı

Membranların en önemli özelliği, farklı türlerin geçirgenlik oranlarını kontrol edebilmeleridir. Membran boyunca taşınım mekanizmasını ortaya koyan modellerden biri, besleme bileşenlerinin membranda çözünmesi (sorpsiyonu), membran boyunca difüze olması ve son olarak membranın diğer (permeat) tarafında desorbe olması adımlarından oluşan çözünme-difüzyon modelidir. Bileşenler, membrandaki çözünürlüklerindeki ve malzemelerin membran boyunca difüzyon hızlarındaki farklılıklar nedeniyle ayrılır. Diğer model, beslemeyi oluşturan bileşenlerin küçük gözeneklerden basınçlı konvektif akışla taşındığı gözenek akışı modelidir. Ayırma, bileşenlerden bir veya birkaçı membranın bazı gözeneklerinden geçemezken diğer bileşenlerin membrandan geçiş yapması durumunda gerçekleşir [15]. Tüm membran işlemlerinin ortak bir özelliği, bir veya daha fazla türün besleme tarafındaki fazdan membran yoluyla permeat tarafındaki diğer faza aktarılmasıdır [17].

Taşınan türler, çözünme-difüzyon işlemi sırasında polimer membranında moleküler olarak çözülür, ardından permeat tarafında membrandan ayrılmadan önce polimer segmentleri boyunca difüze olur. Hem çözünme hem de difüzyon prosedürleri, polimeri aktif bir bileşen olarak kullanır. Hem sorpsiyon hem de difüzyonda penetrant-penetrant etkileşimleri meydana gelir. Çoğu gözenekli membran, genellikle aktif bir bileşen olmayan membran malzemesinin moleküler yapısına değil yalnızca gözenek yapılarına sahiptir [17].

Her iki model de on dokuzuncu yüzyılda önerilmiştir, ancak normal fiziksel deneyime daha yakın olduğu için gözenek akışı modeli 1940'ların ortalarına kadar daha göz önünde olmuştur. Bununla birlikte, çözünme-difüzyon modeli, gazların polimerik filmler yoluyla nasıl taşındığını açıklamak için 1940'larda kullanılmıştır. Çözünme-difüzyon modelinin bu kullanımı çok tartışmalı değildi, ancak 1960'larda ve 1970'lerin başında ters osmoz membranlarındaki taşınım mekanizması tartışmalı bir konu olmuştur. Bununla birlikte, 1980'e gelindiğinde, çözünme-difüzyon modeli yaygın biçimde kullanılır hale gelmiştir.

Çözünme-difüzyon modeli, maddenin bir sistem içindeki bir konsantrasyon gradyanı boyunca hareketi olan difüzyon olgusuna dayanmaktadır. İzotropik bir ortamdaki moleküllerin tercih edilen bir hareket yönü olmamasına rağmen, bir membran ortamındaki moleküller rastgele ve sürekli hareket etmektedir. Tek bir molekülün

başlangıç noktasından ortalama yer değiştirmesi hesaplanabilse de, bir süre sonra herhangi bir molekülün hangi yönde hareket edeceği hakkında hiçbir şey söylenememektedir. Bununla birlikte, ortamda permeat moleküllerinin bir konsantrasyon gradyanı oluşursa, basit istatistikler, maddenin yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyon bölgesine net bir şekilde taşınacağını göstermektedir. Örneğin, her bir hacim elemanındaki molekül sayısındaki fark, biraz farklı geçirgen konsantrasyonlara sahip iki bitişik hacim elemanı bir arayüzle ayrıldığında, daha fazla molekülün maddenin konsantrasyonundan daha az konsantrasyonuna hareket etmesine neden olur. Arayüz hareketi diğer yöne doğru değişecektir. [15]

2.8 Membran Performansını Etkileyen Faktörler

Membran performansı doğrudan karakterizasyon yoluyla incelenebilir. Membran malzemesi, özellikleri, yapısı ve morfolojisi bilgisi çeşitli uygulamalar için önemlidir [40]. Bir besleme akımı membran modülüne girdiğinde membrandan geçen kısım permeat akımı ve geçmeyen kısım retentat akımı olmak üzere ikiye ayrılır. Membran sistemlerindeki süreci tanımlayan ana performans göstergeleri, geçirgenlik (akı) ve seçiciliktir [41].

Zamanla kirlenme meydana geldikçe membran performansı düşer. Bu, basınç düşüşünde bir artış, çözünen madde reddinde bir azalma veya verimlilikte bir kayıp olarak görülebilir. Temizleme işlemleri, membran işlevselliğinin kısmen geri kazanılmasına olanak sağlayabilir. Membranın temizleme işlemleri daha fazla su, kimyasal ve enerji gerektirdiği için işletme maliyetlerine artış olarak yansıtacaktır. Ayrıca, temizleme protokollerinde sıklıkla kullanılan temizleme kimyasalları, aşırı pH'lar ve yüksek sıcaklıklar da malzemelerin (membranlar, yapıştırıcılar, contalar ve ayırıcılar) bozulmasına ve membran modül ömrünün kısalmasına neden olmaktadır [41].

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği üzere akı, birim alandan birim zamanda membrandan geçen permeat miktarı olarak hesaplanan, bir membrandan ürün geçiş hızıdır. Literatürde çoğunlukla kullanılan birimler $kg/m^2/saat$, $L/m^2/saat$, $L/m^2/gün$ ve $gal/ft^2/gün$ olarak örnek verilebilir. Akı genellikle zamanın bir fonksiyonudur ve membrana, uygulamaya, çalışma koşullarına ve diğer muhtemel faktörlere bağlıdır [41].

Beslemenin genellikle seyreltik bir çözelti olduğu çoğu membran prosesinde, çözücü molekülleri membrandan serbestçe geçerken çözünen maddeler kısmen veya tamamen reddedilir. Belirli besleme akımı bileşenlerinin tutulması veya reddedilmesi (rejeksiyonu) (R), bir membranın seçiciliğini tanımlamak için sıklıkla kullanılabilir [41]:

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (2.3)$$

Permeat ve beslemedeki çözünen madde konsantrasyonları sırasıyla burada c_p ve c_f olarak gösterilmiştir. R boyutsuz bir parametredir ve genellikle %0'dan (çözünen madde ve çözücü membrandan serbestçe geçer) ile %100'e (çözünenin tamamen tutulması) kadar değişir. Ürün verimi, işlemin sonunda besleme çözeltisindeki türlerin bir oranı olarak geri kazanılan türlerin sayısıdır (permeat veya retentat içindeki orana bağlı olarak). Geri kazanım, besleme akışının membrandan geçen kısmı olarak tanımlanır, 0 ile 1 (% 0 ila %100) arasında değişir ve ekonomik öneme sahip bir parametredir [41].

3.1 Pervaporasyon ve Esasları

Pervaporasyon, sıvı bir karışımın (besleme), membranın bir tarafına temas ettirildiği ve süzülen ürünün (permeat) düşük basınçta tutulan membranın diğer tarafından bir buhar olarak uzaklaştırıldığı bir membran ayırma işlemidir [42]. Yoğun (gözeneksiz) membran boyunca taşınım gerçekleşirken faz değişiminin gerçekleştiği tek membran işlemidir. Permeat tarafındaki vakum (veya daha geniş anlamda düşük kısmi basınç) faz değişikliğine neden olur. Seçicilik, bileşenlerin membran malzemesinde çözünmesindeki ve membran boyunca difüzyonundaki farklılıklar sonucunda gerçekleşir. Bu, ayırmanın uçuculuktaki farklılıkların bir sonucu olarak meydana geldiği geleneksel distilasyonun aksine, besleme bileşenlerinin membran malzemesine olan benzeşimlerine ve etkileşimlerine göre ayrılmalarına izin verir. Böylece, azeotropik karışımlar ve kaynama noktaları birbirine yakın bileşenlerden oluşan karışımlar pervaporasyon ile ayrılabilir [43].

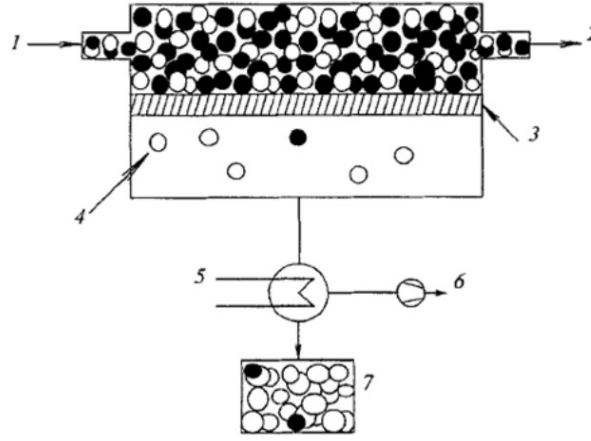
Membranlar temelde aynıdır, ancak yapılarını ve morfolojilerini optimize etmek için farklı yöntemler kullanılır. Örneğin, polimerik pervaporasyon membranları için, sıvı besleme tarafı ile düşük basınçta tutulan permeat tarafı arasındaki gradyan göz önüne alındığında çapraz bağlanma özellikle önemlidir. Bu durum geçirgenliği azaltır, bu nedenle pervaporasyon membranları, membran stabilitesini ve geçirgenliğini dikkatli bir şekilde dengelemelidir [43].

3.2 Pervaporasyon Prosesinde Kütle Transferi

Pervaporasyonda kütle transferinin değerlendirilmesi iki şekilde gerçekleştirilir:

- (i) transmembran akıyı (toplam akı ve her bileşenin kısmi akısı) ve ayırma faktörünü belirleme; ve
- (ii) membran boyunca kütle transferini açıklamaya çalışan matematiksel modellerin uygulanması.

İlk yöntem, membran üzerinde belirli bir ayırmanın gerekli olduğu yeri belirlemek için membranı bir dizi sıcaklık, basınç ve besleme bileşimi testinden geçirirken deneysel bulgulardan transmembran akısını ve ayırma faktörünü hesaplayabilmekten geçmektedir. Öte yandan, ikinci yaklaşım membranın bir veya başka bir bileşenin geçirgenliğini ne ölçüde artırdığını ve seçilen membranın iyi bir seçim olup olmadığını veya operasyonun optimal olup olmadığını değerlendirilmesini sağlar. Böylece membran performansı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Bu iki farklı yaklaşım süreç hakkında tamamlayıcı bilgiler vermektedir [44].

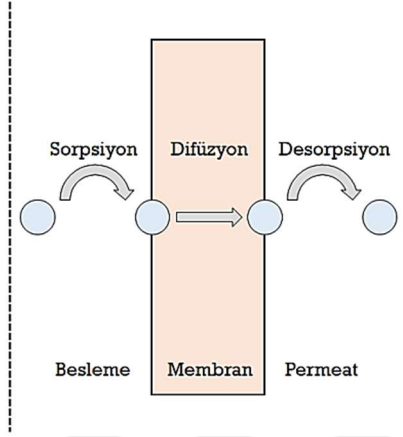


Şekil 3.19 Pervaporasyon şeması: 1- sıvı besleme, 2- retentat, 3- membran, 4- permeat buharı, 5- yoğuşturucu, 6- vakum pompası, 7- sıvı permeat [45]

Pervaporasyon membranı boyunca kütle aktarımı genellikle, ters ozmoz ve gaz ayırma membranları için de kullanılabilen çözünme-difüzyon modeliyle açıklanabilmektedir. Spesifik olarak, bileşenler, besleme sıvısından membrana sorbe olur ve daha sonra permeat tarafında buhar fazda alınmak üzere membran boyunca yayılır. Moleküler ayırmayı içeren pervaporasyon işlemi, ağırlıklı olarak hidrodinamik eleme etkisine (difüzyon katsayıları) bağlı olan membran filtrasyon tekniklerinin aksine, sorpsiyon ve difüzyon tarafından yönetilmektedir. Gaz ayırma membranı gibi geçirgenlik ve seçicilik, malzemelerin doğal taşınım özelliklerinin yansımaları olarak düşünülebilir [46].

Çözünme-difüzyon modeli, ters ozmoz ve gaz ayırma işlemlerinin yanı sıra pervaporasyon için en yaygın kabul gören taşınım mekanizmasıdır. Bu model ilk olarak Thomas Graham tarafından diyaframlardan gaz taşınmasını açıklamak için önerilmiştir. Bu modelde, nüfuz eden bir bileşenin bir membrandan taşınması üç adımdan oluşur (Şekil 3.20):

- (i) Bileşenin besleme sıvısından membrana sorpsiyonu;
- (ii) Membran boyunca difüzyonu;
- (iii) Membranın buhar faza desorpsiyonu [47].



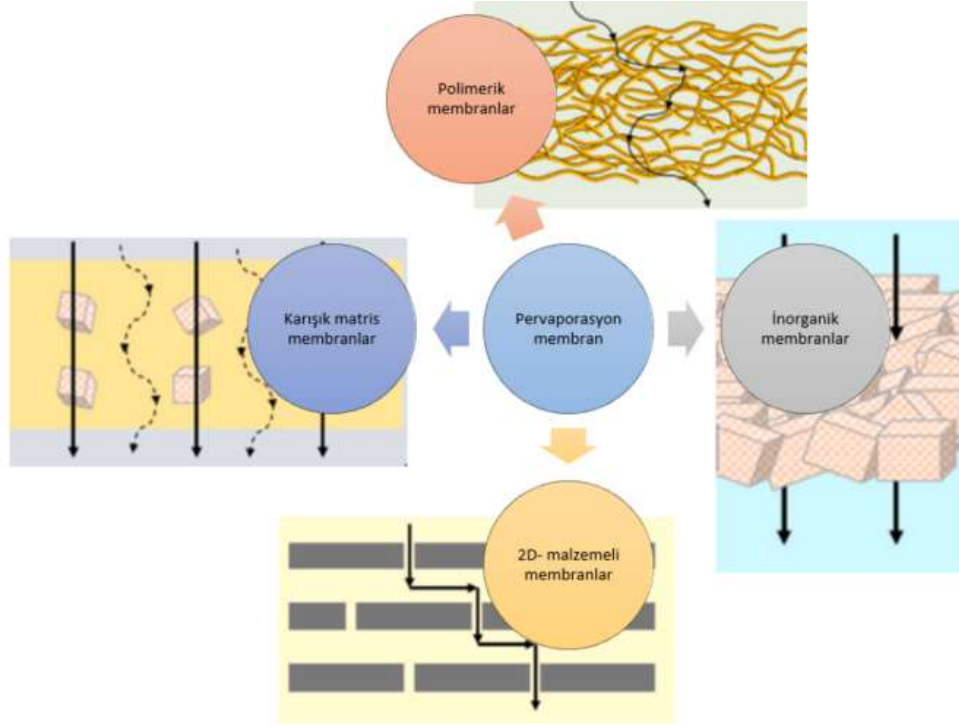
Şekil 3.20 Çözünme-Difüzyon modeli [48]

Çözünme-difüzyon modeline göre, pervaporasyon membranının kimyasal özelliğine (örn. fonksiyonel grupların afinitesi), morfolojisine (örn. geçirgenlik) ve seçicilik (veya ayırma faktörü) özelliklerine bakılır. Membran malzemelerinin hem yapısal özelliği hem de hazırlanma yöntemi, pervaporasyon membranının ayırma performansını belirlemede kritik roller oynamaktadır. Benzeşim ve boyut eleme özelliği, verilen karışımların pervaporasyonla ayrılması için uygun membran malzemelerin belirlenmesine iki ana kriterdir. Hidrofilik pervaporasyon membranları tipik olarak çözücü dehidrasyonu veya çözücü-su karışımlarından çözücünün seçici geçirgenliğinin hedeflendiği uygulamalarda kullanılır. Tipik olarak, organofilik olan hidrofobik pervaporasyon membranları çözücü geri kazanımı için kullanılmaktadır. Pervaporasyon membranlarının boyut eleme etkisi, çözücü dehidrasyonu durumunda olduğu gibi, daha küçük moleküler boyuta (örneğin, su) sahip bileşenlerin daha büyük moleküler boyuta (örneğin, çözücü) göre difüzyon seçiciliğini destekleyebilir [46].

3.3 Membran Tipleri

Pervaporasyon için membran malzemeleri olarak en başta polimerler gelmektedir. Mikro gözenekli malzemelerin geliştirilmesine uygun olarak zeolit, silika, metal organik çerçeveler (MOF) veya kovalent organik çerçeveler (COF) kullanılarak inorganik

pervaporasyon membranları oluşturulmuştur. Geleneksel olarak kullanılan polimerik ve inorganik membranlara ek olarak 2D malzemeler de ara katman kanallarına yerleştirilmiştir. Bu tip malzemeler kullanılarak, membrana daha yüksek performans sağlayan ve işlenebilirliğini arttıran karışık matris membranlar (MMM) geliştirilmiştir (Şekil 3.21) [46].



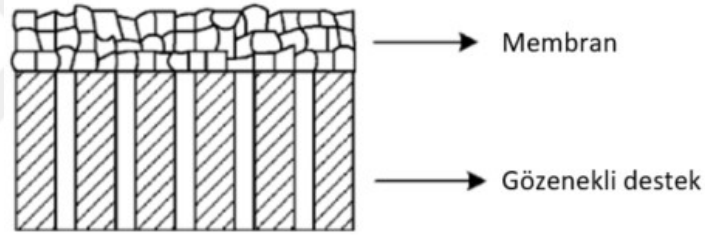
Şekil 3.21 Pervaporasyon membranları ve malzemeleri [46]

Pervaporasyon membranları için iki önemli konu üzerinde çalışılmaktadır: istenen fizikokimyasal özelliklere sahip membran malzemelerinin tasarımı, diğeri ise ultra ince ve yoğun seçici tabaka ile membran morfolojisinin makromoleküler mühendisliğidir. İlki, membranların nüfuz eden maddelere karşı termodinamik ve/veya kinetik tepkilerini uyarlamayı amaçlarken, ikincisi kusurları ve taşınım direncini en aza indirir. Bu nedenle, difüzyon seçiciliği ve sorpsiyon seçiciliği sinerjik bir şekilde birleştirilerek yüksek geçirgenlik ve gerekli ayırma performansı elde edilebilir [49].

3.3.1 Polimerik Membranlar

Pervaporasyonla ayırma için polimerik membranlar (Şekil 3.22), esas olarak polimerlerin bileşenlere doğru tercihi sorpsiyonuna ve polimerlerin serbest hacimleri boyunca difüzyonuna dayanır. Genel olarak kimyasal benzeşim, pervaporasyon membranı için

uygun polimerin belirlenmesinde ilk kriterdir. Serbest hacim boşluklarının boyut ayrımı etkisi, küçük boyutlu molekülle (örneğin su) büyük boyutlu moleküle (örneğin organikler) nüfuz etmesine ek katkı sağlar. Suyun organikler üzerindeki ve organiklerin su üzerindeki seçici geçirgenliği için membranlar, sırasıyla hidrofilik polimerler ve hidrofobik polimerler kullanılarak hazırlanabilirler. Pervaporasyon membranları için polivinil alkol (PVA), polielektrolit kompleksi (PEC), poliamid (PA) ve poliimid (PI) dahil olmak üzere çeşitli hidrofilik polimerler mevcuttur. Bununla beraber, hidrofilik karakterde membranlarla karşılaştırıldığında daha az hidrofobik pervaporasyon membranı mevcuttur. Bunlardan en çok erişilebilir olanları ve kullanılanları arasında polidimetilsiloksan (PDMS) ve poli (eter-blok-amid) (PEBA) sayılabilir. Organik-organik karışımların pervaporasyonla ayrılması en az gelişim göstermiş alan durumundadır ve hem hidrofilik PI hem de hidrofobik PEBA araştırılabilir durumdadır. Ayırma için birincil unsur, polimerlerin bir organik maddeye karşı olan benzeşimidir ve membran stabilitesi, organik maddelerde diğer bir önemli özelliktir [46].



Şekil 3.22 Polimerik membran [9]

3.3.2 İnorganik Membranlar

İnorganik pervaporasyon membranları genellikle zeolit, MOF ve COF gibi mikro gözenekli malzemelerden hazırlanabilmektedir. Polimerik membranlarla karşılaştırıldığında inorganik membranlar, iyi tanımlanmış ve sert gözenek yapıları sayesinde üstün ayırma performansına ve stabiliteye sahiptir. Bununla beraber, hidrotermal senteze bağlı olan hatasız inorganik membranların üretimi, polimerik membranların hazırlanmasıyla karşılaştırıldığında daha fazla zorluğa sahiptir. Pervaporasyon uygulamalarında membran malzemesi olarak zeolit öncelikle tercih edilebilmektedir. Ayarlanabilir hidrofilikliğe ve nanometre boyutuna sahip zeolitik gözenekler, verimli moleküler ayrımları gerçekleştirmek için membrana güçlü tercihli sorpsiyon, hızlı ve seçici difüzyon özellikleri verebilmektedir. Polimerlere benzer şekilde,

NaA, CHA ve T-tipi gibi çeşitli hidrofilik zeolitler mevcutken, MFI gibi sadece az sayıda hidrofobik zeolit mevcuttur ve organik malzemelerin ayrılması ve geri kazanılması için pervaporasyon membranları oluşturmak üzere kullanılabilirler. Yoğun bir şekilde incelenen başka bir hidrofilik membran türü olan amorf silika membranlar, yüksek sıcaklıkta organik dehidrasyonu için umut vericidir. Çok yönlü gözenek yapılarına ve işlevselliğe sahip organik çerçeve malzemelerinden türetilen kristalin membranlar, MOF'lerin su stabilitesi sorununu çözme ve COF'lerin özünde büyük gözenek boyutunu azaltma önkoşulları ile pervaporasyonla ayırma uygulamalarında değerlendirilebileceği belirtilmektedir [46].

3.3.3 2D Malzemeli Membranlar

Grafenin keşfi ile 2D malzemeler membranla ayırma uygulamalarında kullanılmaya başlanılmıştır. 2D malzemelerin atomik kalınlığı nedeniyle, membran kalınlığında büyük bir azalma ve düzlem içi gözeneklerden veya ara katman kanallarından hızlı taşınım davranışı beklenmektedir, bu da moleküler ayrımlar için yüksek geçirgenlik ve seçicilik sağlamaktadır. Benzeşim ve boyut eleme etkisi göz önüne alındığında, 2D malzemeli pervaporasyon membranları çoğunlukla organik dehidrasyon için kullanılmaktadır. Bunların arasında, hidrofilik yapıya ve moleküler eleme ara katman kanallarına sahip grafen oksit (GO) membranlar, en çok çalışılan membranlardır ve inorganik membranlarda elde edilen kadar yüksek mükemmel organik dehidrasyon performansı göstermiştir [46].

3.3.4 Karışık Matris Membranlar

Yukarıda bahsedilen tek tip malzemeden yapılan pervaporasyon membranlarına ek olarak, dolgu maddelerinin polimerik matrise dahil edilmesiyle hazırlanan karışık matris membranlar (MMM'ler) 1990'lardan bu yana artan bir şekilde ilgi görmektedir. Polimerik membranlar için geçirgenlik-seçicilik üst sınırının, polimer matrise yüksek performanslı dolgu maddelerinin dahil edilmesiyle aşılabilmesi mümkündür. MMM'ler, inorganik membranlara kıyasla uygun maliyetli ve ölçeklenebilir üretim avantajlarına sahiptir. MMM'lerde moleküler taşınım, çözünme-difüzyon modeli temelinde ele alınmaktadır. Bu nedenle, dolgu ile geliştirilmiş taşınım özelliği, sorpsiyon ve/veya difüzyon katsayılarındaki ve seçicilikteki artıştan kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir [46].

Pervaporasyon işleminde kullanılan MMM'lerin hazırlanmasına yönelik olarak hidrofilik veya hidrofobik dolgu maddeleri seçilir ve membranın suya veya organik moleküllere karşı tercihli sorpsiyonunu arttırmak için polimerik membranlara dahil edilir. Membran boyunca tercihli difüzyon, dolgu maddelerinin ara yüzey boşlukları olmadan polimer matris içinde homojen dağılımına dayanan polimer matrisinden daha geçirgen ve/veya seçici taşınım kanalları ile desteklenebilir. MMM'lerin ayırma performansı, esas olarak dolgu maddelerinin fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. 1990'lar-2010'lar arasında yoğun bir şekilde incelenen ilk nesil MMM'ler tamamen inorganik dolgu maddelerine (örn. zeolitler, silika) dayanmaktadır. Üniform dolgu dağılımı elde etme ve arayüzey boşluklarının önlenmesindeki zorluklar nedeniyle bu MMM'lerde genellikle yüksek performans elde edilememiştir. Farklı işlevselliklere ve gözenek yapılarına sahip yeni nanomalzemelerin (örn. MOF'ler, 2D malzemeler) keşfi, 2010'lardan bu yana ikinci nesil MMM'lerin ortaya çıkmasını teşvik etmektedir. Ayarlanabilir organik gruplara sahip bu nanopartiküller, tamamen inorganik dolgu maddelerine göre polimerlerle çok daha fazla uyumluluk sergileyerek MMM'lerde büyük ölçüde gelişmiş dağılım ve arayüz morfolojisi sağlar [46].

3.4 Uygulama Alanları

Son yıllarda, düşük çevresel etkisi, düşük üretim maliyetleri, düşük sıcaklıkta çalışabilme olanağı, enerji tasarrufu, kolay ölçek büyütme ve ilgilenilen moleküllere karşı yüksek seçiciliği sayesinde pervaporasyon (PV) yöntemine ilgi artmıştır [50]. Organik bileşiklerin dehidrasyonundan organik bileşiklerin sudan geri kazanılmasına ve organik karışımların ayrılmasına kadar, pervaporasyon çeşitli uygulamalarda potansiyel çözümler sunmaktadır [51]. PV, sıvı karışımların gözeneksiz bir membran kullanılarak ayrılmasını sağlayan bir membran ayırma prosesidir. Membran ile daha yüksek afinitesi ve/veya membran üzerinde daha hızlı difüzyonu nedeniyle, membran sıvı bir karışımla temas halindeyken bileşenlerden biri karışımdan tercihli olarak ayrılır. Sonuç olarak, hem geçirgenliği daha fazla olan türleri hem de beslemedeki daha az geçirgen türleri konsantre etmek mümkündür. Sürekli kütle transferini sağlayabilmek için, membranın permeat tarafı tipik olarak çok düşük mutlak basınçlarda tutulur [50].

Gözenekli olmayan polimerik membranlar veya gözeneklere sahip inorganik membranlar, tipik olarak PV işleminde kullanılabilirler: zeolit içeren membranlar gibi [50].

PV, yakın kaynama noktalı bileşenlerden oluşan karışımların veya azeotropik karışımların ayrılması için yoğun enerji kullanımının söz konusu olduğu distilasyon ve buharlaştırma gibi geleneksel yöntemlerle rekabet eden bir teknoloji olarak gösterilmektedir. Bununla birlikte, bazı azeotropik karışımlar, tek başına distilasyon veya PV ile verimli bir şekilde ayrılamaz, bu nedenle, PV ve distilasyon birlikte hibrit bir sistem olarak kullanılabilir [50]. Günümüzde, pervaporasyonun en büyük endüstriyel uygulaması hidrofilik pervaporasyon ile organik çözücülerin dehidrasyonudur. Ek olarak, pervaporasyonun sıvı buhar dengesi kısıtlamalarından kaçınarak azeotropik karışımları ayırma olanağı, bu proses özellikle distilasyon ve adsorpsiyon gibi diğer ayırma işlemleriyle entegre edildiğinde son derece çekici ve rekabetçi kılar. Hidrofilik pervaporasyon işlemi için endüstriyel kullanımlar, etanol ve izopropanolün dehidrasyonunu içermektedir [52].

Yeni endüstriyel uygulamaların asit çözeltilerinin işlenmesi olduğu öngörülmektedir. Yüksek asit koşullarını tolere edebilen, çeşitli organik çözücülerle stabil olan ve rekabetçi bir su akışı sunan biyopolimer bazlı membranların oluşturulması son zamanlarda çok fazla ilgi görmüştür. Ayrılacak kimyasalların kimyasal yapılarının benzer olması ve membranın maruz kaldığı ortamın oldukça zorlu olması nedeniyle, en uygun membran ayırma teknolojisi pervaporasyondur. Aromatik ve sülfürik kimyasalların yakıtlardan uzaklaştırılması, özellikle petrokimya endüstrisinde geniş bir pazara sahip çok önemli bir uygulamadır. Seçici membranların geliştirilmesine ek olarak, uzun süreler boyunca bu zorlu çalışma koşulları altında kararlı olan malzemelerin geliştirilmesi de bir zorluk teşkil etmektedir [52].

Son olarak, organik bileşiklerin (genellikle düşük konsantrasyonlarda) sulu ortamdan uzaklaştırılmasının öngörüldüğü organofilik pervaporasyonun gelişimi de dikkate alınmaktadır. Nispeten büyük hidrofobik yoğun membran çeşitleri üretilebilse de, zorluk sadece gerekli niteliklere sahip membran malzemelerinin geliştirilmesinde değil, aynı zamanda düşük konsantrasyon nedeniyle itici kuvvetin genellikle minimum olduğu bu sistemlerin mühendisliğindedir. Bu bileşiklerin yüksek piyasa değeri nedeniyle, değerli bileşiklerin sulu akıştan ve fermantasyon ortamından geri kazanılması kısa sürede ilgi

çekici bir uygulama haline gelebilir. Aslında, (doğal) aroma bileşikleri/tatlar pazarı, gıda ürünlerinin azaltılmış sodyum, şeker ve yağ ürünlerine doğru yeniden formüle edilmesine yönelik mevcut eğilimle birlikte süreç daha yeni başlamaktadır. Hedef aroma bileşiklerinin geri kazanılması amaçlanarak verimli sistemlerin geliştirilmesi gerekebilir. Başarılı pervaporasyon uygulamalarının hibrit proses yaklaşımlarına entegre yaratıcı mühendislik çözümleriyle birlikte seçicilik, akı ve kararlılık açısından yeterli özelliklere sahip membranların geliştirilmesi gerekmektedir [52]. Tablo 3.4’de, pervaporasyonun bazı uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 3.4 Pervaporasyonun bazı uygulama alanları

Pervaporasyon	Uygulama Alanları	Kaynak
Desalinasyon	Yüksek tuzlu suların tuzdan arındırılması	[53]
Ayırma işlemi	Gliserol karbonatın biyo-üretimi	[54]
Azeotropik ayırma ve saflaştırma	Etil tert-bütül eter rafine işlemi	[55]
Ayırma işlemi	Bütanol geri kazanımı	[56]
Desalinasyon	Gaz geçirgenliği	[57]
Ayırma işlemi	Organik çözeltili karışımları	[58]
Fermantasyon-ayırma işlemi	Biyoyakıtlarda toksik çözücü kullanımını azaltma işlemi	[6]

3.5 Pervaporasyon Performansı

Pervaporasyon membran performansının değerlendirilmesi için ayırma performansı incelenir ve yaygın olarak kullanılan birbirine bağlı iki parametre grubu vardır: akı veya geçirgenlik ve seçicilik [49]. Akı/geçirgenlik ve seçicilik ana temel başlıkları pervaporasyon prosesinin performansını vermektedir. Bunların dışında ise; çözünme-difüzyon modeli, çözücü-membran benzeşimi, besleme konsantrasyonu, membran kalınlığı olarak incelenebilir. Çözünme-difüzyon mekanizması sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarından oluşmaktadır. Permeat ile besleme kısımları arasındaki kısmi basınç kaybı ile oluşan kimyasal potansiyel fark itici kuvveti oluşturmaktadır. Bu özellik sorpsiyon ve difüzyon hızına etki ederek, seçiciliğe ve permeasyon hızına yön

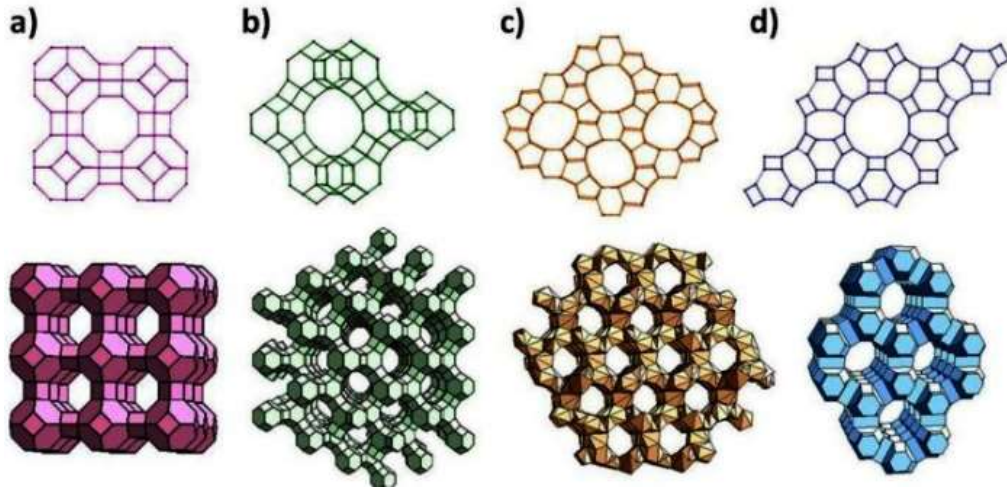
vermektedir. Yüksek kimyasal benzeşim özelliği gösteren bir polimer çözünme özelliğini arttırarak seçiciliği arttırır. Ancak çözünme özelliğinin fazla olması membran bütünlüğünü bozabilmektedir. Membran kalınlığı ile permeasyon hızı ters orantılıdır. Membran kalınlığı seçiciliği değiştirmemektedir [45].



4 ZEOLİTLER

Kimyasal kararlılık, yüksek yüzey alanları ve iyi organize edilmiş gözenekli sistemler gibi dikkate değer özellikleri göz önüne alındığında, zeolitler, başta adsorpsiyon ve kataliz ile ilgili olanlar olmak üzere önemli endüstriyel uygulamalarda uzun süredir araştırılmaktadır [59].

Bir zeolit, her biri bir silikat veya alüminyum katyonunu çevreleyen dört oksijen atomundan oluşan bağlı bir tetrahedra çerçevesi ile karakterize edilen bir yapıya sahip, hidratlı bir alüminosilikat mineralidir (Şekil 4.23). Kanallar ve kafesler şeklindeki açık alanlar, bu üç boyutlu ağ yapıda H₂O molekülleri ve çerçevesiz katyonlar tarafından doldurulmuştur. İyonik ve moleküler türler, yeterince geniş oldukları için kanallardan geçebilirler. Bazı zeolitler, bu özellikleri sayesinde çevredeki çözelti ile çerçeve dışı katyonları değiştirebilir veya moleküler elek görevi görebilir. Örneğin, klinoptilolit, radyojenik stronsiyumu nükleer atıklardan seçici olarak uzaklaştırma yeteneğine sahipken; çabası, çöp havzalarında üretilen metan gazından karbondioksiti ayırma yeteneğine sahiptir [60].



Şekil 4.23 Temsili olarak zeolit çerçeveler, (gözenek açıklıkları ile) a) zeolit A b) zeolit Y c) zeolit L d) ZSM-5 (silikat) [61]

Her bir zeolit minerali veya birçok durumda zeolit serisi farklı bir çerçeve düzenlemesine sahiptir. Tablo 4.5’de çeşitli zeolit minerallerinin türleri ve formülleri bulunmaktadır. Çok daha fazla zeolit laboratuvarlarda sentezlenmiştir [60].

Tablo 4.5 Kabul edilen zeolit türlerinin isimleri ve genel formülleri [60] [62]

İsim	Genelleştirilmiş formül*
Alfalarsenit	$ \text{NaCa}_2(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{Be}_3\text{Si}_4\text{O}_{13}(\text{OH})]$
Amisit	$ \text{K}_4\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{10} [\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$
Ammoniolösit	$ (\text{NH}_4) [\text{AlSi}_2\text{O}_6]$
Analsim	$ \text{NaH}_2\text{O} [\text{AlSi}_2\text{O}_6]$
Barrerit	$ \text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{26} [\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]$
Bellbergit	$ (\text{K},\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Ca},\text{Na})_4(\text{H}_2\text{O})_{30} [\text{Al}_{18}\text{Si}_{18}\text{O}_{72}]$
Çabazit Serisi	$ (\text{Ca}_{0.5},\text{Na},\text{K})_x(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}]$, $x = 2.4-5.0$
Klinoptilolit	$ (\text{Na},\text{K},\text{Ca}_{0.5},\text{Mg}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$
Kovlezit	$ \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{5.3} [\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$
Direnzoit	$ \text{NaK}_6\text{MgCa}_2(\text{H}_2\text{O})_{36} [\text{Al}_{13}\text{Si}_{37}\text{O}_{120}]$
Edingtonit	$ \text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4 [\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$
Erionit	$ \text{K}_2(\text{Na},\text{Ca}_{0.5})_8(\text{H}_2\text{O})_{30} [\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}]$
Silikalit	$\text{Na}(n)[\text{Si}_{(96-n)}\text{Al}_{(n)}\text{O}_{192}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
Zeolit A	$\text{Na}_{12}[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
Zeolit X	$\text{Na}_{(96-x)}[\text{Si}_{(96+x)}\text{Al}_{(96-x)}\text{O}_{384}] \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$
Zeolit Y	$\text{Na}_{(96-x)}[\text{Si}_{(96+x)}\text{Al}_{(96-x)}\text{O}_{384}] \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$
*Köşeli parantezler [] arasındaki kısım, çerçevenin bileşimidir; dikey çubuklar arasındaki kısım, boşluklar ve kanallardaki katyonlar ve H ₂ O molekülleridir.	

Zeolitler, yapıları moleküler boyutlarda (0,3-1,5 nm çapında) kanalları ve/veya boşlukları çevreleyen TO4 tetrahedra (diğerlerinin yanı sıra T=Si, Al, P, Ge, B ile) tarafından oluşturulan kristalin inorganik mikro gözenekli katılardır. Zeolitler, hızla ısıtıldıklarında su bırakırlar ve kaynar gibi göründükleri için bu davranışı dolayısıyla 1756'da bu mineralleri keşfeden İsveçli mineralog A.F. "kaynayan taşlar" olarak tanımlamıştır. Zeolitler, silikat bazlı mineraller olarak doğada genellikle volkanik alanlarda, alkali çöl gölü çökeltlerinde, topraklarda veya deniz çökeltlerinde bulunabilmektedir. Yaklaşık 45 doğal zeolit vardır. Bunlardan bazıları büyük miktarlarda ortaya çıksa da, sınırlı yapıları ve bileşimleri, içerdikleri safsızlıklar nedeniyle, ticari uygulamaları esas olarak hayvan yemi veya su arıtma alanında kullanıma yöneliktir. Bu nedenle, günümüzde endüstriyel işlemlerde kullanılan, adsorpsiyon, iyon değişimi ve kataliz ile ilgili zeolitlerin çoğu, iyi tanımlanmış bileşim ve gözenek boyutları ile yüksek saflıkta sentetik zeolitlerdir.

Uluslararası Zeolit Derneği'ne göre, şu anda veri tabanlarında 197 farklı yapı bulunmaktadır [63].

Zeolitin genel kullanım alanlarını incelemek gerekirse; kirlilik kontrolünün sağlanması, enerji, tarım ve hayvancılık, madencilik, inşaat, sağlık gibi pek çok alanda karşımıza çıkmaktadır. Baca gazlarının adsorplama işlevinde, atık suların arıtılmasında ve petrolden kaynaklı oluşan sızıntıların temizlenmesi örnek olarak verilebilir. Enerji sektöründe ise ısı değiştirici, katalizör, gazların saflaştırılması aşamasında karbondioksit gazının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bunun için ise seçicilik sıralamasının $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Cr^{+3} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Hg^{+2}$ şeklinde olduğu gözlenmiştir [64]. Zeolitlerde en çok teknik anlamda kullanılan klinoptilolitte katyon değişiminin seçicilik sıralaması $Ba^{2+} > Cu^{2+}$, $Zn^{2+} > Cd^{2+}$, $Sr^{2+} > Co^{2+}$, $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^{+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$, $Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ şeklinde verilmiştir [65].

Son yıllarda, doğal zeolitler (özellikle klinoptilolit); çimento ve betonlarda hafif agrega ve puzolan olarak; nükleer atık ve serpintilerden radyoaktif sezyum ve stronsiyum alınmasında; tarım ve bahçecilikte toprak iyileştirmeleri olarak; kentsel, endüstriyel veya tarımsal atıklardan ve içme sularından amonyağın uzaklaştırılmasında ve hayvan yemlerinde besin takviyesi olarak kullanılabilir. Tablo 4.6'da doğal olarak oluşan bazı zeolitler ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.6 Doğal olarak oluşan bazı zeolitlerin fiziksel özellikleri [66]

Zeolit	Gözeneklilik (%)	Isı Kararlılığı	İyon Değişirme Kapasitesi (meq/g)	Yığın Yoğunluğu (g/cm ³)
Analsim	18	Yüksek	4,54	1,85
Şabezit	47	Yüksek	3,84	1,45
Klinoptilolit	34	Yüksek	2,16	1,15
Mordenit	28	Yüksek	4,29	1,70

Su arıtma için, metal içeren nanopartiküller, karbonlu malzemelerin yanı sıra, zeolitler son yıllarda en ilerici fonksiyonel ve nano boyutlu (gözenek boyutları nanometre aralığındadır) malzemeler olarak değerlendirilmektedir [67].

İyon değişimi, filtrasyon, koku giderme, kimyasal eleme, su yumuşatma ve gaz soğurma, zeolitlerin gerçekleştirdiği çok önemli uygulamalardan sadece birkaçıdır. Bu nedenle, bu

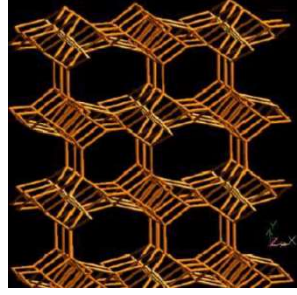
örneklere tarım dışında çok sayıda uygulama örnekleri; çimento ve tuğla üretimi, toprağın stabilizasyonu, inşaat malzemeleri, korozyon önleyici özellikli boya bileşenleri, endüstriyel atıkların deflorasyonu, baca gazı kükürt giderme, metilen mavisi ve civa giderimi, bakır geri kazanımı, klorlu fenol giderimi ve asit atıkların nötralizasyonu, kanalizasyon temizliği ve hem ağır metal hem de amonyum iyonu giderimi şeklinde sıralanabilir [66]. Tablo 4.7’de bazı zeolitler ve uygulama alanları belirtilmiştir.

Tablo 4.7 Bazı zeolitlerin uygulama alanları

Zeolit	Uygulama Alanı	Kaynak
Klinoptilolit	Kataliz: propargilaminlerin sentezi	[68]
Klinoptilolit	Kataliz: 1,2,3-triazollerin sentezi	[69]
Klinoptilolit	Ftalatların katı faz ekstraksiyonu	[70]
Klinoptilolit	Sudan Cd ⁺² 'nin uzaklaştırılması	[71]
Silikalit	Tripsinin immobilizasyonu	[72]
Sodalit	Sulu çözeltilerden Zn ²⁺ , Cd ²⁺ ve Pb ²⁺ adsorpsiyonu	[73]
ZMS-5	Stiren dönüşümünün katalizi	[74]
ZMS-5	Sikloheksanonun metanol ile asetalizasyonu için kataliz	[75]
ZMS-5	Yağ mikropartiküllerinin yağ/su yüzeyinden emilmesi	[76]

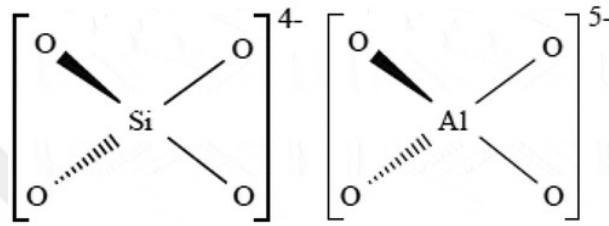
4.1 Klinoptilolit ve Özellikleri

50’den fazla doğal zeolit minerali bulunmaktadır. Dünya üzerinde 4 milyon ton/yıl zeolit kullanımında en yaygın ve en yararlı olanı klinoptilolittir [77], [78]. Şekil 4.24’te gösterilen klinoptilolitin kimyasal formülü (Na_{0.5}K_{2.5})(Ca_{1.0}Mg_{0.5})(Al₆Si₃₀)O₇₂.24H₂O şeklindedir. Klinoptilolit (heulandit grubundan), yüksek adsorpsiyon kapasitesi, katyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon kapasitesine sahiptir. Kristal yapısını 700°C’ye kadar korur [77], [79].



Şekil 4.24 Klinoptilolit yapı [78]

Zeolitler, tüm silika tetrahedraların diğer silislerle veya tetrahedral bölgelerde silikonu temsil eden atomlarla tamamen polimerize olduğu çerçeve silikatlardır (Şekil 4.25).



Şekil 4.25 SiO₄ ve AlO₄ moleküllerinin tetrahedral düzenlemesi [80]

Zeolitlerin dikkat çeken özelliklerinden biri de yapı içerisinde oluşturduğu geniş gözenekler veya kanallardır. Bu kanallar, zeolit yapısal çerçevesindeki negatif yükleri dengelemek için suyla ve değişebilir katyonlarla doldurulur (Şekil 4.25). Bu gözenekli yapı ve tetrahedral çerçevede Si⁴⁺ yerine Al³⁺ ikamesi nedeniyle, klinoptilolit ve diğer zeolitler, kg başına 100 ila 300 cmol düzeyinde önemli katyon değişim kapasitelerine (CEC) sahiptir. Zeolitlerin bu "iyon eleme" özellikleri, bir dizi endüstriyel ve diğer kullanımlarda yararlanılan önemli özelliklerdir [81].

Doğal olarak oluşan en faydalı zeolitlerden biri olan klinoptilolit, kimyasal eleme, yem ve gıda katkı maddesi, ayrıca gaz ve koku emici olarak kullanılmaktadır. Bu tür uygulamalar için uygunluğu; geniş gözenek boşlukları, aşırı sıcaklıklara karşı yüksek direnci ve kimyasal olarak nötr temel yapısından kaynaklanmaktadır. Klinoptilolit havadan ve sudan amonyak ve diğer zehirli gazları kolayca emebildiği için hem sağlık nedenleriyle hem de koku giderme amacıyla filtrelerde kullanılabilir [66]. Tablo 4.8'de klinoptilolit için uygulama örnekleri verilmiştir.

Tablo 4.8 Klinoptilolit uygulama örnekleri

Uygulama Alanı	Kaynak
Klinoptilolit detoksifikasyon, bağışıklık tepkisi ve genel sağlık durumu için tıbbi alanda uygulama	[65]
Doğal zeolitlerin (klinoptilolit) suyun yumuşatılmasında kullanımı	[82]
Klinoptilolit fosfat kompozit membranlar kullanılarak pervaporasyonla suyun desalinasyon işlemi	[83]
Endüstriyel madencilikte atık sudan kurşun gideriminde klinoptilolit ve kompozitlerinin kullanımı	[84]
Klinoptilolit antiviral özelliğinin enfeksiyonlara karşı lokal olarak terapötik uygulaması	[85]
Yüksek adsorpsiyon özelliği kullanılarak karbondioksit ayırma teknolojileri uygulaması	[86]
Sorbent olarak ham ve modifiye klinoptilolit azot adsorpsiyonu	[87]
Endüstriyel fabrika atık sularında bulunan çinko bileşiklerinin klinoptilolit absorbanlar kullanılarak sudan ayrılması işlemi	[88]
Endüstriyel amonyak atık sularından manganez, kobalt ve nikelin giderimi işleminde modifiye edilmiş klinoptilolit kullanılması	[89]

Klinoptilolit, dünya üzerinde ve ülkemizde en çok bulunan zeolit minerallerinden birisidir. Türkiye’de Balıkesir-Bigadiç ve Manisa-Gördes bölgelerinde bulunmaktadır [90]. En büyük doğal zeolit üreticisi sırasıyla Çin, Güney Kore ve Slovakya şeklinde birbirini takip etmektedir. Doğal zeolitlerin en büyük nihai kullanımı, daha yavaş sertleşen ve daha güçlü bir ürün üretmek için bir çimento katkı maddesi olarak kullanılmasıdır [91]. Madencilik alanında kolay işlenmektedir, kolay ulaşılabilir.

Klinoptilolit, heulandit grubunda yer alır ve bu gruptaki zeolitler arasında ısıl direnci en yüksek olanıdır [92]. Klinoptilolit yapısı incelendiğinde sekiz üyeli halkalarla birbirine bağlanan iki tip kanaldan oluştuğu görülmektedir. Klinoptilolit, yapısında ekstra çerçeve katyonlarının bulunması nedeniyle önemli bir katyon değişim kapasitesine sahiptir [86].

Klinoptilolit genellikle rezervin bulunduğu bölgeye göre farklılık gösterebilen safsızlıklar içerir ve bu safsızlıklar kullanımını kısıtlamaktadır. Literatürde, bu safsızlıkları uzaklaştırmak ve farklı zeolit türlerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini geliştirmek için

çeşitli arıtma yöntemleri geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Klinoptilolitler, yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, gözenek çapı, kimyasal yapısı, su içeriği gibi önemli yapısal özellikler ve ön arıtma sonucunda gözeneklilik değişimi gibi özellikleri nedeniyle katalitik ve adsorpsiyon amaçlı olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır [93].

Klinoptilolitlerin düşük maliyetli olmaları da adsorpsiyon, çevresel uygulamalar ve katalizörler için kullanılmalarının önemli bir nedeni olmuştur [94]. Asitle ön işlem görmüş klinoptilolitlerin yapısından katyonların uzaklaştırılmasıyla birlikte yapıda oluşan boşluklar özgül alan ve yüzeyi arttırmakta ve yeni asidik bölgeler ortaya çıkmaktadır. Bu durum zeolitin adsorpsiyon özelliklerini değiştirirken diğer yandan adsorban yerine katalizör olarak kullanılacaksa artan yüzey alanı hem katalitik aktivitenin hem de ürünlerin seçiciliğinin artmasına neden olmaktadır [86].

Klinoptilolitin su ve atık su arıtımında katyon değişimi davranışları ile kolaylıkla sağlanabildiği gözlenmiştir [88]. Yüksek gözenekliliği sebebiyle ağırlıklarının %60'ına kadar su tutabiliyor olması adsorpsiyon ve kataliz işlemlerinde kullanımı kolaylaştırmıştır. Gözeneklerdeki su molekülleri, yapıya zarar vermeden buharlaşıp tekrar emilebilmektedir. Bu tür özelliklerin yanı sıra klinoptilolitin yüzey ve soğurma özellikleri de incelenmiştir. Buna en iyi örnek olarak nükleer atıkların uzaklaştırılması alanındaki çalışmalardır [95]. Klinoptilolitin iyon değişimi, adsorpsiyon ve kataliz özelliklerini sağlıyor olması biyomedikal alanda da gelişim sağlayabileceğini göstermektedir [65]. Bunun nedeni, (a) zeolitlerin uzun vadeli kimyasal ve biyolojik stabiliteye sahip bilinen biyolojik özelliklerinden, (b) küçük molekülleri tersine çevrilebilir şekilde bağlama kapasitelerinden, (c) boyut ve şekil seçiciliklerinden, (d) metalloenzimleri taklit etme potansiyellerinden, ve (e) immünomodülatör aktivitelerinin kanıtı olmaları olarak gösterilebilir [95].

4.2 Klinoptilolitin Membran Uygulaması

Zeolit membran ilk olarak 1987 yılında Suzuki tarafından gözenekli bir destek üzerinde bir zeolit tabakası oluşturularak hazırlanmıştır. Daha sonra, zeolit membranların uygulamaları kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve literatürde geniş çapta rapor edilmiştir [80].

Zeolit membranların geliştirilmesi çalışmaları sonucunda moleküler boyutlu gözenekleri, termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmasının yanı sıra katalitik ve iyon değiştirme

özelliklerinden dolayı moleküler boyut ve adsorpsiyon gücündeki farklılıklara dayalı olarak farklı tipteki karışımları ayırma potansiyeline sahip membranların elde edilmiştir [80], [96]. Zeolit membranlar, bir substratın üzerinde büyüyen ince zeolit film tabakasından oluşan mikro gözenekli inorganik membranlardır [80], [97]. Zeolit membranlar, zorlu ortamlara uyum sağlayabilme, yüksek sıcaklık ve basınç altında stabilitesini uzun süre koruyabilme, moleküler eleme, katalitik ve seçici sorpsiyon özellikleri gibi çekici özelliklerinden dolayı organik membran ve diğer inorganik membran türlerine göre çeşitli avantajlar sunmaktadır. Zeolit membranlar, gaz karışımlarının ayrılması, pervaporasyon, çözücü dehidrasyonu, membran reaktörler, kaplama malzemeleri, katalitik mikroreaktörler, gaz sensörü ve yakıt hücreleri gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir [98].

Membran bazlı ayırmalar genellikle enerji verimli olarak kabul edilir ve modüler tasarımları nedeniyle geniş bir üretim ölçeği yelpazesi için uygun bulunmaktadır [98]. Ayırma işlemi, bir veya daha fazla bileşenin geçişini engellerken, bir veya daha fazla bileşenin membran boyunca seçici olarak nüfuz etmesiyle sağlanır. Zeolit membran, avantajlı özelliklerinin yanı sıra yüksek performansı nedeniyle çok fazla dikkat çeken ve gelişimine devam eden bir membran türüdür [80].

Zeolit membranların kullanımı, uygulama alanı ve araştırmaları aşağıdaki Tablo 4.9'da özetlenmiştir.

Tablo 4.9 Zeolit membranlar ve araştırma konuları

Araştırma Konusu	Araştırmanın Özeti	Kaynak
Amonyanın sudan etkili bir şekilde ayrılması için klinoptilolitten hazırlanan adsorptif içi boş lif seramik membran (HFCM)	Bu çalışmada, adsorptif HFCM'nin amonyağa adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. HFCM'nin fizikokimyasal özelliklerine yönelik sinterleme sıcaklığı etkisi incelenmiş ve en iyi performansla sahip membranın üretebileceği en iyi sıcaklık belirlenmiştir.	[99]
Klinoptilolit dolgulu polivinil alkol (PVA) membranların hazırlanması, karakterizasyonu ve pervaporasyon ile desalinasyon çalışması	Bu çalışmada dolgusuz ve klinoptilolit dolgulu çapraz bağlı PVA membranlar hazırlanarak deniz suyu kullanılarak desalinasyon uygulamaları için araştırma yapılmıştır. Pervaporasyon deneyleri ile desalinasyon uygulamalarında olumlu gelişmeler sağlanmıştır.	[48]
Pervaporasyon yoluyla suyun tuzdan arındırılması için doğal zeolit klinoptilolit-fosfat kompozit membranlar	Klinoptilolit molekül elek özellik göstermesi ve kompozit membranlara fosfat eklenmesi membranlara mekanik sağlamlık kazandırarak, klinoptilolit kristalleri arasında kimyasal olarak uygun bir arayüz oluşturulmuştur. Sentetik zeolit membranlarla sıklıkla bağlantılı olan kristaller arası boşluklar boyunca iyon sızıntısı/difüzyonunun teknik zorluklarından kaçınarak, böyle bir arayüzün tuzdan arındırma sürecini kolaylaştırabileceği belirtilmiştir.	[83]

Su yumuşatma işlemi için boru şeklindeki paslanmaz çelik destekler üzerinde doğal klinoptilolit kompozit membranlar	Endüstriyel atık su arıtma uygulamaları için gözenekli paslanmaz çelik boruların iç yüzeylerinde doğal klinoptilolit ve alüminyum fosfattan oluşan karışım biriktirilerek membran hazırlanmıştır. Bu çalışmaya göre, petrol kumları, yüksek sıcaklık ve basınçlarda büyük ölçekli buhar destekli yerçekimi drenaj su arıtma için önemli bir potansiyele sahiptir.	[100]
Çözücüye dirençli nanofiltrasyon (SRNF) için geliştirilmiş zeolit dolgu polidimetilsiloksan (PDMS) membran	Dolgu maddesi eklenmesiyle yüksek sıcaklığa ve yüksek şişmeye neden olan çözücüler için kullanışlı SRNF membranlar hazırlanmıştır. Çözücü moleküllerinin akısını ve membran seçiciliğini arttırdığı gözlenmiştir.	[101]
Yüksek sıcaklıkta su yumuşatma için klinoptilolit-PDMS karışık matris membran	Sürekli faz olarak polidimetilsiloksan (PDMS) ve aktif faz olarak klinoptilolitten oluşan karışık matris membran, suyun membran boyunca iletkenliğini %80'den fazla azaltmak için kullanılmıştır. Bu tür membranlar, basit yapım süreçleri, test koşullarında sistem dayanıklılığı ve uygun akış hızı nedeniyle endüstriyel atık suların arıtımı için umut verici olarak görülmektedir.	[102]
Kasyon değişim modifikasyonu ile doğal klinoptilolit membranlarla H ₂ /CO ₂ seçiciliğinin iyileştirilmesi	Kasyon değişimi modifikasyonu ile membranların H ₂ /CO ₂ geçirgenlikleri büyük ölçüde etkilenmiştir. Yüksek H ₂ /CO ₂ seçiciliği sağlanmıştır.	[103]

Dimetilformamid (DMF)/su karışımlarının ayrılması için klinoptilolit ve sodyum aljinatın (NaAlg) çapraz bağlı kompozit membranların pervaporasyon performansının incelemesi	Bu çalışmada sorpsiyon seçiciliğinin her iki membranda da yüksek olduğu bulunmuştur. Zeolitle birleştirilmiş membranlar, katkısız bir membrana kıyasla daha düşük aktivasyon enerjisi sergilemiş olup, işlem sırasında daha az enerji gerektirdiği sonucuna varılmıştır.	[104]
Klinoptilolit katkıli kompozit membranlarla hidrojen ayırma işleminin incelenmesi	H ₂ 'nin hafif hidrokarbonlardan ayrılmasında klinoptilolit membranların geçirgenlik ölçümleri, farklı sıcaklıklarda ve besleme basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Tek bileşen geçirgenlik oranına dayanan hidrojen/hidrokarbon seçiciliği, karışık gaz sonuçlarından önemli ölçüde saptmıştır. Zeolit içindeki moleküler elek özelliği ve difüzyon hızının yanı sıra, gazların yüzeye adsorpsiyonundaki farkın da ayırma performansında önemli bir faktör olduğu bulunmuştur.	[105]
Küçük gözenekli zeolit membranlarla gaz ayırma uygulamaları	Küçük gözenekli zeolit membranlar, CO ₂ /CH ₄ , CO ₂ /N ₂ ve N ₂ /CH ₄ gibi bazı ilgili gaz çiftlerinin ayrılması için büyük potansiyel göstermiştir.	[106]

4.3 Zeolitlerin Modifikasyonu İşlemi

Doğal zeolitler, sedimentasyon ya da volkanik aktivite sonucu oluşmuşlardır ve büyük kristaller halinde bulunabilirler. Doğal zeolitlerin bilimsel alanda uygulamalarını mineral oluşumu ve jeolojik zaman sırasındaki jeolojik ortamlar ve koşullar, mineraloji, zeolit tipi, zeolit içeriği gibi özellikler etkilemektedir [107]. Doğal zeolitlerin ana yapısı hölandit grubuna ait klinoptilolittir ($Si:Al > 4$). Silisyum ve alüminyum dışında doğal zeolitler ağırlıkça %1 ile %5 arasında Fe, K, Na, Ca ve Mg gibi metaller de bulundurmaktadır [108].

Zeolitler, köşe oksijen iyonlarının bitişik tetrahedra ile paylaşıldığı $(SiO_4)^{-4}$ ve $(AlO_4)^{-5}$ tetrahedranın 3 boyutlu çerçevelerinden oluşan tectosilikatlardır. Zeolit içeriğinde Si^{+4} ve Al^{+3} aralarında değiştirilerek pozitif yük eksikliği sağlanır. Yük dengesinin sağlanabilmesi için katyonlar dahil edilir ve ayrıca yapısına H_2O girerek kısmi hidrasyon kümeleri oluşturması sağlanır [107].

Klinoptilolitlerde modifikasyon işlemi yapılarak özellikleri metallere karşı seçiciliği, gözenek boyutları değiştirilerek sorpsiyon için seçiciliği, adsorplama özellikleri geliştirilebilmektedir [109]. Bu modifikasyon, klinoptilolitteki spesifik iyonları, daha önce klinoptilolit içinde bulunan değişebilir iyonlarla değiştirerek daha fazla kullanılabilir hale getirir ve uzaklaştırma etkinliğini artırır. Son zamanlarda, klinoptilolit modifikasyon işlemi ile sıvı atıklardan ağır metallerin ayrıştırılması özellikleri gelişmektedir. Modifikasyon yapılarak klinoptilolit kimyasal yapısının değiştirilebileceği gözlenmiştir [110].

Klinoptilolitlerde uygun çözücülerle metal sorpsiyonunun kapasitesi değiştirilebilir. Zeolitik partiküller üzerindeki sorpsiyon, gözenekli yapıları, iç ve dış yüklü yüzeyleri, mineralojik, kristal kenarların varlığı, kırık bağlar ve diğer yüzey kusurları nedeniyle karmaşık bir süreç oluşturmaktadır. Ancak yüksek ve seçici iyon değiştirme kapasitesi, düşük maliyeti, nispeten uygulama kolaylığı sağlamaktadır [111].

Zeolit modifikasyonunun en popüler ve etkili yöntemlerinden biri dealüminasyon işlemidir. Zeolitlerin dealüminasyonu, ya (hidro)termal işlemle birleştirilmiş amonyum iyonları ile iyon değişimi kullanılarak ya da organik/inorganik asit tuzları ve diğer maddeler gibi bir dizi kimyasal madde ile alüminyumun uzaklaştırılması yoluyla gerçekleştirilebilir [112].

Klinoptilolit dealüminasyon işlemi ile ilgili ilk açıklama Barrer ve Makki tarafından yayınlanmıştır. Kaliforniya'daki Mount Hector'dan %85-95 saflıktaki klinoptilolit numunesi, hidroklorik asit kullanılarak modifiye edilmiş ve termal kararlılığı 750°C'ye kadar iyi bir performans sergilemiştir [113].

Klinoptilolit modifikasyonun uygulama örnekleri aşağıda verilmiştir:

- Nitrik asitle modifiye edilmiş klinoptilolitin özgül yüzey alanı önemli ölçüde artmıştır [114].
- Sodyum hidroksitle farklı zaman süreleri ve farklı kütle oranlarında çalışılarak modifiye edilmiş klinoptilolitte amonyum iyonlarını tutma kapasitesinin, alkali metal kation içeriğinin ve azalan parçacık boyutu ile spesifik yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir [115].
- Klinoptilolite asit (HCl), baz (NaOH) ve tuz (NaCl) işlemleriyle modifikasyon yapıldığında ise NaOH ve HCl muamelesi sonrasında spesifik yüzey alanı artarken, NaCl'de bir değişiklik olmamıştır. Asitle yapılan uygulama sonrası alüminyum çözünmesi gerçekleşmiştir. Böylece hem bazlarla hem de asitlerle yapılan işlemler klinoptilolitin Si/Al değerini değiştirirken tuzla işlem Si/Al oranına değişiklik yaratmamıştır [107].
- Katı refrakter malzemeler, doğal zeolit, sodyum silikat ile birleştirilmiş bir KOH aktivatörü kullanılarak alkali ile aktive edildiğinde oluşturulur. Alkali ile aktifleştirilmiş karışımın H₂O₂ çözeltisi ile köpürtülmesiyle oluşturulan malzemeler, gelişmiş mekanik direnç, dokusal özellikler ve gözenek dağılımı göstermiştir. Numunelerin hidroklorik asit içinde yıkanmasının, orijinal ham maddede bulunan yardımcı mineral ve elementlerin miktarını azaltmaya yardımcı olduğu ortaya konmuştur [108].

5.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler aşağıda verilmiştir:

- Polidimetilsiloksan (PDMS), Momentive Performance Materials
- Zeolit (Klinoptilolit), Gördes-Manisa
- Kloroform, Merck, CAS numarası 67-66-3
- Tetrahidrafulan (THF), Merck, CAS numarası 109-99-9
- Nitrik asit (HNO₃), %65 Merck, CAS numarası 7697-37-2
- Etanol, Isolab, CAS numarası 64-17-5
- Bütanol, Merck, CAS numarası 71-36-3
- İzopropil alkol (IPA), Isolab, CAS numarası 67-63-0
- Saf su

5.2 Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda Polyscience 9606 model ısıtma-soğutma sistemi içeren su banyosu, Vacuubrand RZ 5 model vakum pompası, IKA PA-ST1 model peristaltik pompa, IKA RW 20n model marka mekanik karıştırıcı, Mettler Toledo pH metre cihazı, Hanna marka dijital termometre, Vacuubrand DVR 2 model dijital vakum ölçer, Memmert marka Fritsch marka eleme seti kullanılmıştır.

5.3 Klinoptilolit Katı Sıvı Ekstraksiyonu ve İşlem Aşamaları

Kimyasal formülü (Na_{0.5}K_{2.5})(Ca_{1.0}Mg_{0.5})(Al₆Si₃₀)O₇₂.24H₂O olan klinoptilolit yapısında alüminyum ve silisyum içermektedir [77]. Modifiye edilmiş klinoptilolit elde etmek üzere zeolitin yapısındaki alüminyumun uzaklaştırılması istenmektedir.

Literatür çalışmaları incelenerek [116], [117], [118] klinoptilolit modifikasyonu için katı sıvı ekstraksiyonu işleminde kullanılacak HNO₃ çözeltisinin konsantrasyonu 0,1 M olarak belirlenmiştir. Klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyonu ile modifikasyonu 1 saat süre

ile 2000 mL hacimli ceketli cam bir reaktörde 40°C’de 1000 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Sabit sıcaklık ısıtma-soğutma sistemi içeren su banyosu ile sağlanmıştır. Klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyonu işleminden sonra süzme işlemi ise; bunher hunisi, nuçe erleni, tuzak ve vakum pompasından oluşan bir düzenekte yapılmıştır.

Süzme işleminden sonra geriye kalan klinoptilolitten nitrik asit çözeltisinin uzaklaştırılması için saf su ile yapılmıştır. Yıkama işlemi, pH’ı 7 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Katı sıvı ekstraksiyonu işleminden sonra elde edilen kilinoptilolit, literatür çalışmaları da incelenerek [119], [120] 24 saat boyunca 105°C’de kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra ise, klinoptilolit, porselen bir havanda daha küçük partiküller haline getirilmiş ve eleme işlemine tabi tutularak 38-45 mikrometre parçacık boyutunda elde edilmiştir. Modifiye edilmiş klinoptilolit 300°C’de 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur [121].

5.4 Membran Hazırlanması

Bu çalışmada PDMS ile 7 farklı membran hazırlanmıştır.

- Homojen PDMS membran

Homojen PDMS membran hazırlanırken PDMS A, kloroform (çözücü) ve PDMS B (çapraz bağlayıcı) ağırlıkça 10:10:1 oranlarında mekanik karıştırıcıda düşük karıştırma hızında belirli aralıklarla karıştırılmıştır. Pleksiglasa döküm yapıldıktan sonra etüvde 1 saat 105°C’de çapraz bağlama işlemi yapılmıştır.

- Ağırlıkça %10, 20 ve 30 klinoptilolit içerikli dolgulu PDMS membran

Klinoptilolit dolgulu PDMS membran hazırlanırken ağırlıkça %10, 20 ve 30 oranlarında katkılama yapılmıştır. Klinoptilolit elekten geçirilerek 45-38 mikron aralığındakiler, 24 saat 105° C’de etüvde bekletilmiştir [122], [83]. Klinoptilolit ise THF çözücüsünde ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Klinoptilolit dolgulu PDMS membran mekanik karıştırıcıda düşük karıştırma hızında belirli aralıklarla eklenerek karıştırılmıştır. Pleksiglasa döküm yapıldıktan sonra etüvde 1 saat 105°C’de çapraz bağlama işlemi yapılmıştır.

- Modifikasyon işlemi uygulanan klinoptilolit ile %10, 20 ve 30 oranlarında modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membran

Modifikasyon işlemi sonrası klinoptilolit dolgulu PDMS membran hazırlanırken ağırlıkça %10, 20 ve 30 oranlarında katkılama yapılmıştır. Klinoptilolit ise kloroform çözücüsünde ultrasonik banyoda karıştırılarak hazırlanmıştır. Klinoptilolit dolgulu PDMS membran mekanik karıştırıcıda düşük karıştırma hızında belirli aralıklarla eklenerek karıştırılmıştır.

Pleksiglasa döküm yapıldıktan sonra etüvde 1 saat 105°C'de çapraz bağlama işlemi yapılmıştır.

5.5 Sorpsiyon Deneyleri

Sorpsiyon deneyleri, çözünme ve difüzyon ilişkilerini, membranların geçirgenliği ve membran performansı hakkında bilgi verebilen bir işlemdir. Deney işlem sıralaması aşağıdaki maddelerde belirtilmiştir:

- Hazırlanan membranların kuru halinin tartımları alınır.
- Konsantrasyonu bilinen çözeltilerde 30, 40 ve 50°C'lerde tutulur.
- Ağırlık değişiminin dengeye gelmesi gözlenerek tartımları 24 saat arayla alınır.

% Sorpsiyon verisi aşağıdaki denklemle hesaplanır [2].

$$\%Sorpsiyon = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100$$

Burada;

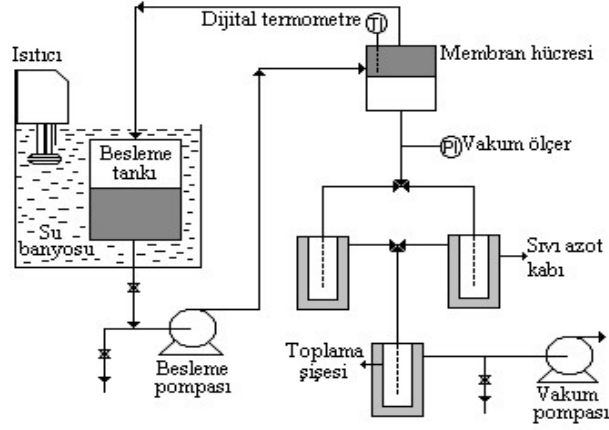
W_s = Sorpsiyon dengesine ulaşan membran ağırlığı

W_d = Kuru (ilk tartımdaki) membran ağırlığı

Hazırlanan membranlar etanol, bütanol, ipa ve saf sularda belirtilen sıcaklıklarda tutulmuştur.

5.6 Pervaporasyon Deneyleri

Pervaporasyon deneyler Şekil 5.26'da verildiği gibi bir sistemde çalışılmıştır.



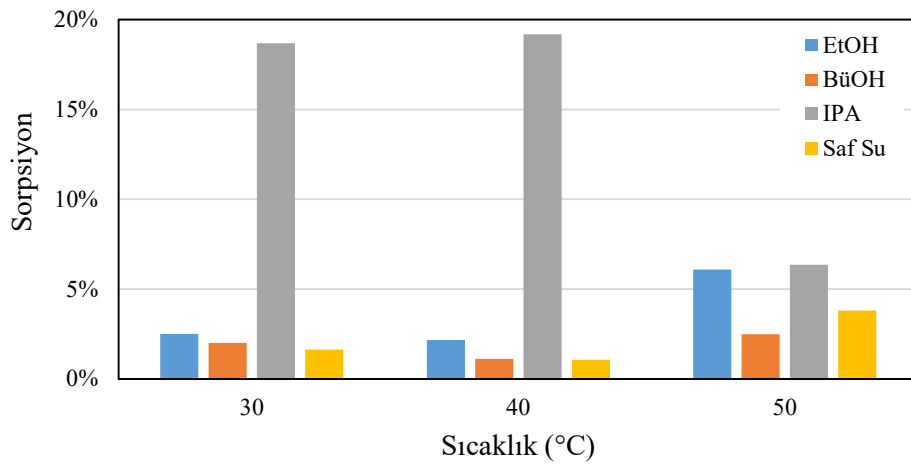
Şekil 5.26 Pervaporasyon deney düzeneği [123]

Pervaporasyon deneyinde aşağıdaki adımlar takip edilmiştir:

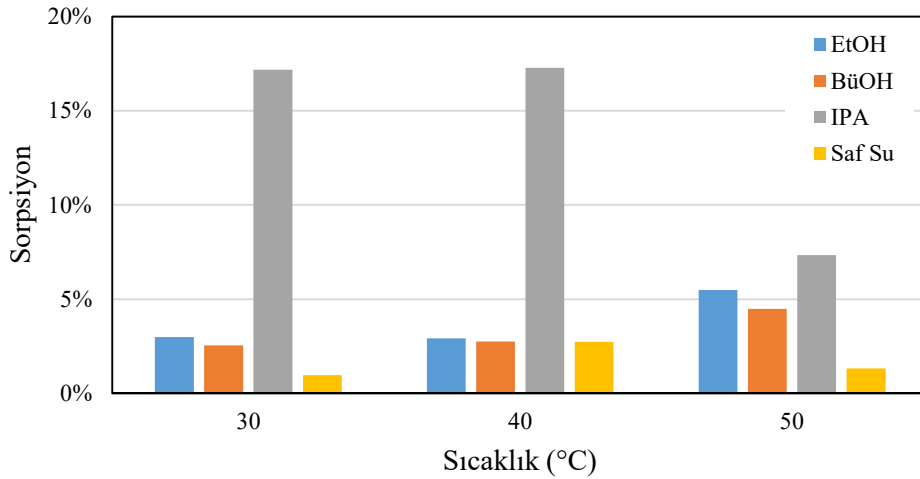
- 1- Hücreye yerleştirilecek membranın sorpsiyon deneylerinde dengeye gelmesi sağlanır, dengeye ulaşan membranın tartımı alınır.
- 2- Membran, hücreye yerleştirilir. Sistemde düzgün çalışabilmesi için gerekli ekipmanlar kullanılır.
- 3- Hücre, peristaltik pompaya bağlanır.
- 4- Üç boyunlu reaktöre karışım koyularak, çalışılacak sıcaklık ayarlanır.
- 5- Reaktörle hücre bağlantısı sağlanır, reaktöre termometre girişi bağlanır.
- 6- Hücrenin alt bağlantısı ile düzen alınır. Peristaltik pompa çalıştırılarak akış için devir daimi sağlanır.
- 7- Sıcaklık ve basınç dengeye geldiğinde sıvı azot kapları sıvı azot ile doldurulur, numunenin toplanacağı kap yerleştirilir.
- 8- 30 dakika aralıklarla numune alınır. Akı değerleri dengeye ulaştığında deney sonlandırılır.

6.1 Sorpsiyon Sonuçları

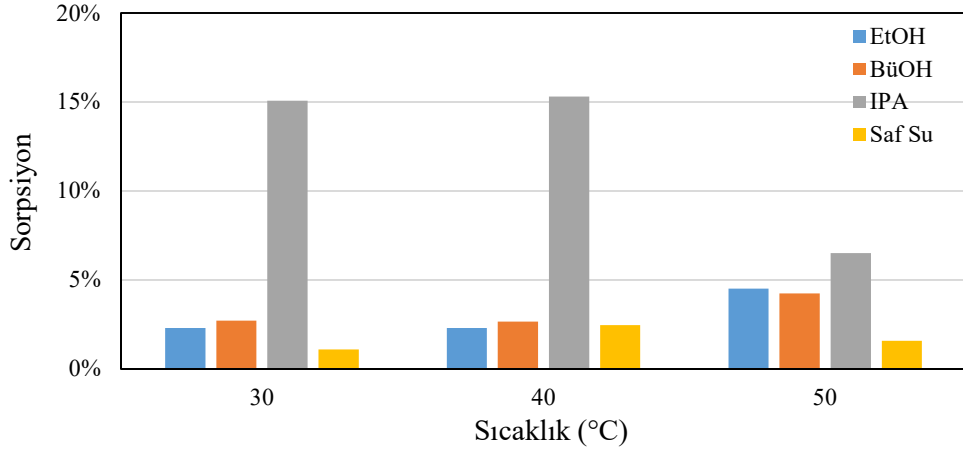
Sorpsiyon deneylerinde, hazırlanmış olan membranların kuru tartımları alındıktan sonra kapalı kap içindeki saf etanol, bütanol, izopropilalkol ve su içine koyulmuş ve 30, 40 ve 50°C'deki sorpsiyon davranışı izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.27-6.33'de gösterilmiştir.



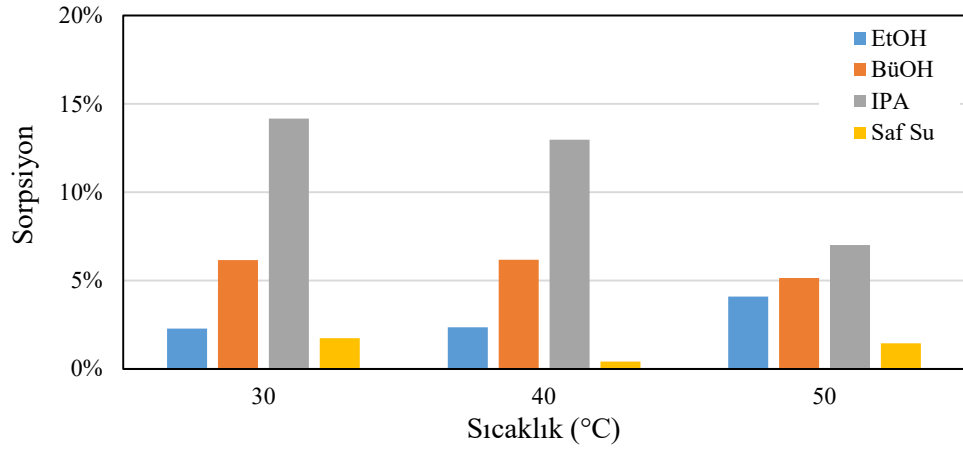
Şekil 6.27 Homojen PDMS membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi



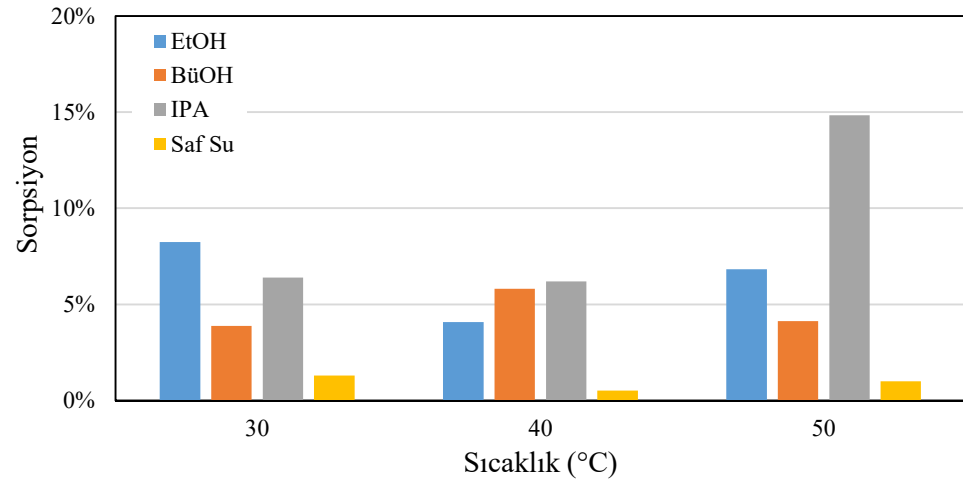
Şekil 6.28 %10 Klinoptilolit dolgulı PDMS membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi



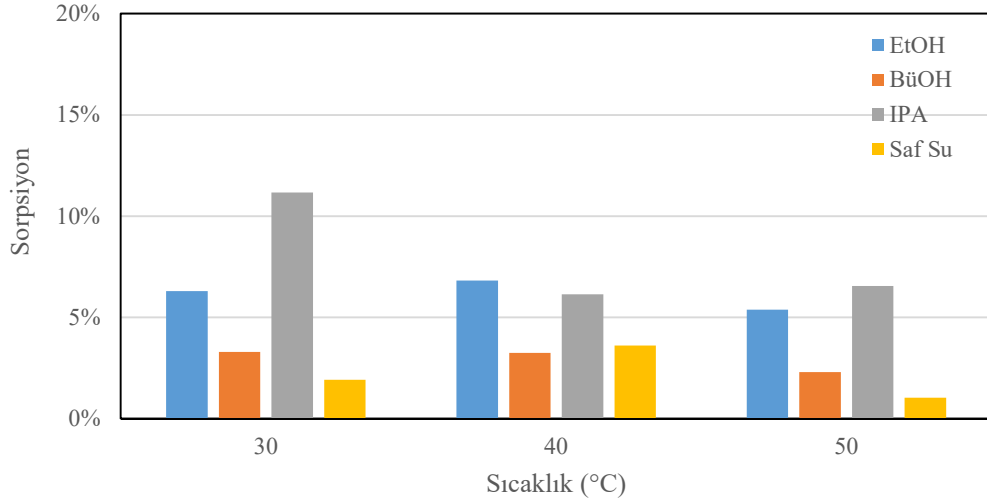
Şekil 6.29 %20 Klinoptilolit dolgulı PDMS membranın sıcaklıkla sorpsiyon değışimi



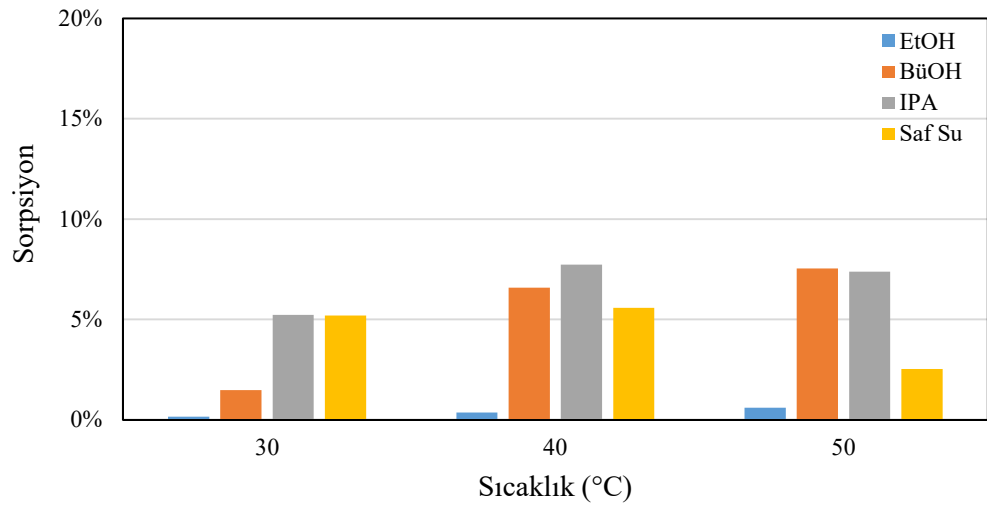
Şekil 6.30 %30 Klinoptilolit dolgulı PDMS membranın sıcaklıkla sorpsiyon değışimi



Şekil 6.31 %10 Modifiye klinoptilolit dolgulı PDMS membranın sıcaklıkla sorpsiyon değışimi



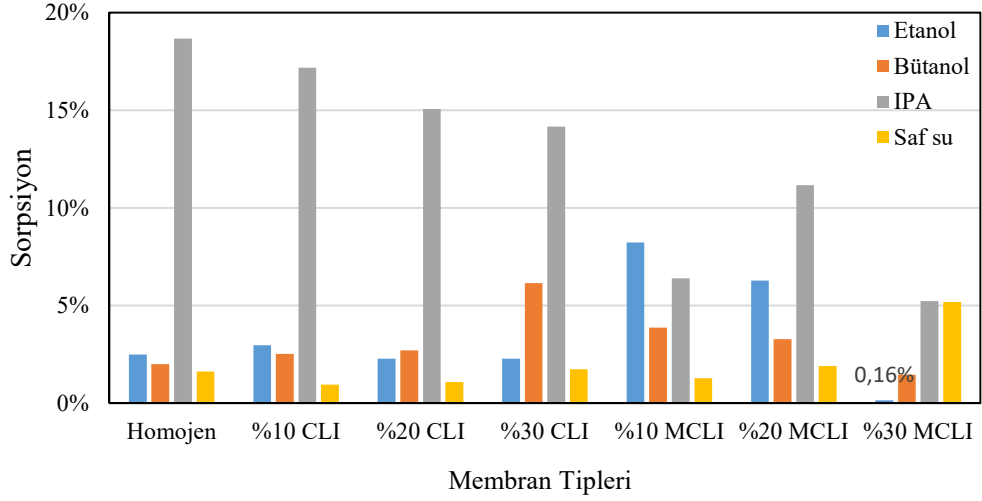
Şekil 6.32 %20 Modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi



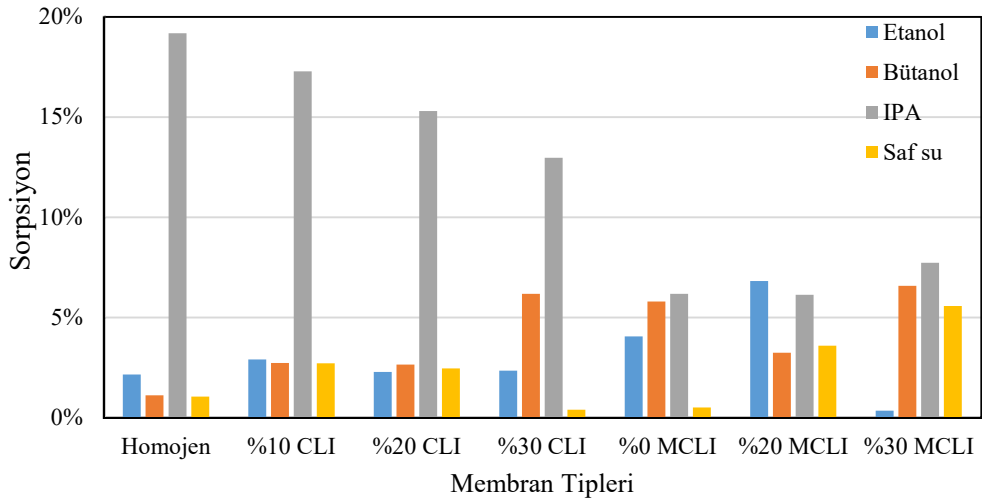
Şekil 6.33 %30 Modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membranın sıcaklıkla sorpsiyon değişimi

Dolgulu ve dolgusuz membranlar için en yüksek sorpsiyon değerinin izopropilalkol için elde edildiği görülebilmektedir. Bununla beraber, PDMS'teki klinoptilolit içeriğinin artışıyla birlikte izopropil alkol sorpsiyonu azalmaktadır. Bütanol ve su sorpsiyonu ise klinoptilolit miktarındaki artışla artarken 30 ve 40°C'de etanol sorpsiyonunda önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. 50°C'de ise klinoptilolit miktarı arttıkça etanol sorpsiyonu artmıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte hem homojen PDMS hem de klinoptilolit dolgulu PDMS membranlar için etanol sorpsiyonu artmıştır. PDMS membranları için bütanol sorpsiyonu 30 ve 40°C'de artmış, 50°C'de ise azalmıştır. 40°C'de izopropil alkol sorpsiyonu yükselirken, 50°C'de azaldığı görülmektedir.

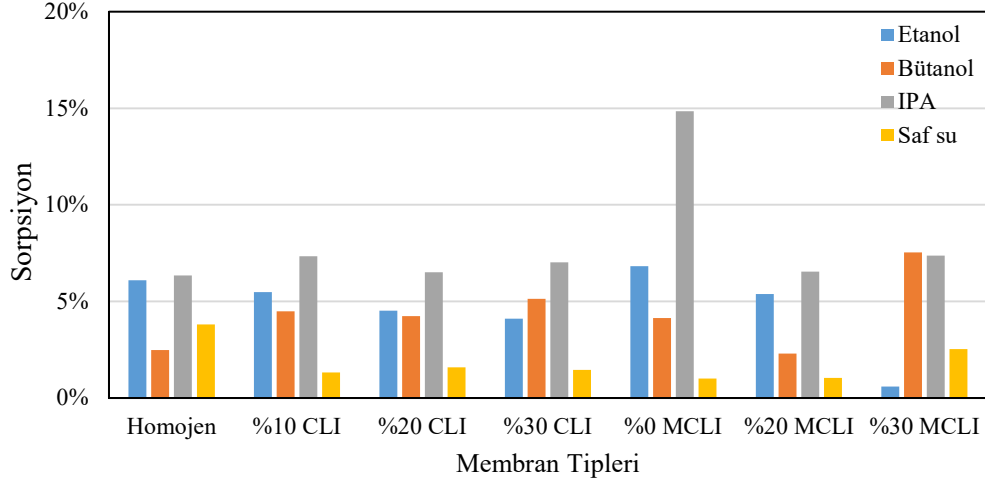
Şekil 6.34-6.36 arasında homojen, klinoptilolit dolgulu (CLI) ve modifiye klinoptilolit dolgulu membranların (MCLI) etanol, bütanol, IPA ve saf suda farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon davranışı verilmiştir.



Şekil 6.34 30 °C’de Homojen, klinoptilolit ve modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membran için sorpsiyon davranışları



Şekil 6.35 40°C’de Homojen, klinoptilolit ve modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membran için sorpsiyon davranışları

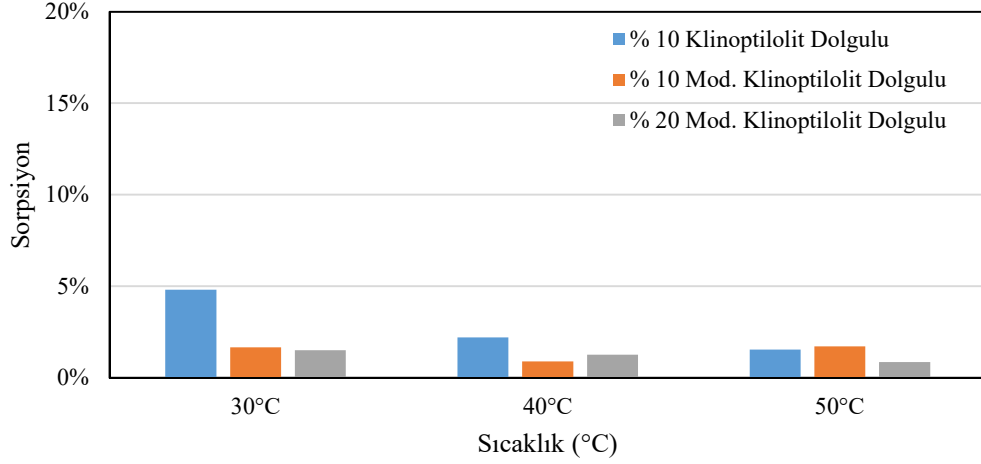


Şekil 6.36 50°C’de Homojen, klinoptilolit ve modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membran için sorpsiyon davranışları

Modifikasyon işlemi görmüş klinoptilolit dolgulu membranlarda dolgu oranı arttıkça 30°C’de etanol ve bütanol sorpsiyonunun azaldığını, saf suyun sorpsiyonunun arttığı görülmektedir. 40°C ve 50°C’de etanol için dolgu oranı arttıkça sorpsiyonunu azalırken, saf su sorpsiyonu artmaktadır. Modifikasyon işlemi görmüş klinoptilolit ile hazırlanmış %30 dolgulu membranların etanol sorpsiyonu sıcaklık arttıkça artmıştır. Modifikasyon işlemi görmüş klinoptilolit ile hazırlanmış %20 dolgulu membranlarda ise sıcaklık arttıkça bütanol sorpsiyonunun azaldığı görülmektedir.

Membranların karışımdaki sorpsiyon davranışı sonuçları Şekil 6.37’de verilmiştir. Ortam sıcaklığında % 98 saf su, % 1.2 bütanol, %0.4 IPA ve % 0.4 etanol içeren karışım hazırlanmıştır. Bu karışım içerisine ağırlıkça % 10 klinoptilolit dolgulu PDMS membran, modifiye işlem görmüş ağırlıkça % 10 klinoptilolit dolgulu PDMS membran ve modifiye işlem görmüş ağırlıkça % 20 klinoptilolit dolgulu PDMS membranlar koyularak sorpsiyona işlemine tabi tutulmuştur.

%10 modifiye işlem görmüş klinoptilolit dolgulu PDMS membranın ise 50°C’de arttığı, 40°C’de ise azaldığı gözlemlenmiştir. Karışımdaki sorpsiyon davranışı incelendiğinde %10 klinoptilolit dolgulu PDMS membran ve %20 modifiye işlem görmüş klinoptilolit dolgulu PDMS membranın sorpsiyon davranışı sıcaklık arttıkça azalmakta olduğu gözlenmiştir.



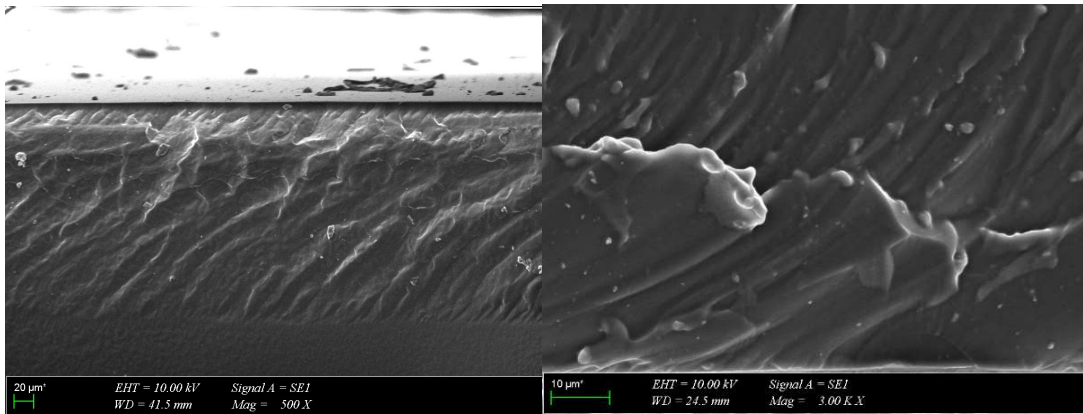
Şekil 6.37 Hazırlanan karışımdaki %10 klinoptilolit dolgulu, %10 ve %20 modifiye klinoptilolit dolgulu pdms membran için sorpsiyon davranışları

6.2 Karakterizasyon Sonuçları

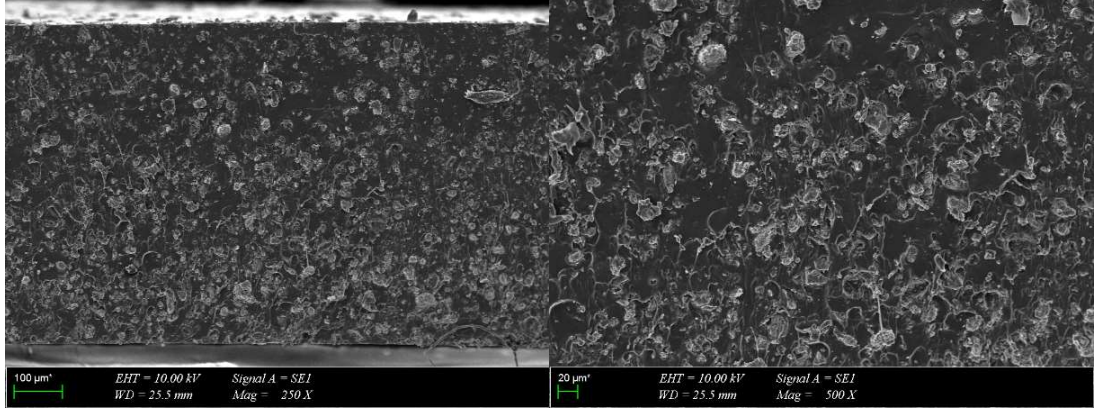
Hazırlanan membranların karakterizasyonuna yönelik olarak SEM analizi ve FTIR analizi yapılmıştır.

6.2.1 SEM Analizi

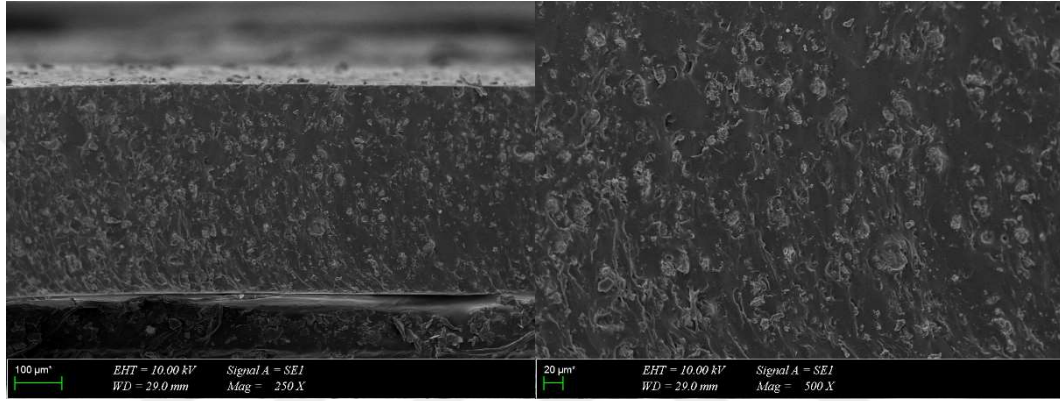
Homojen PDMS membran, modifiye edilmiş ağırlıkça %30 klinoptilolit dolgulu ve modifiye işlem görmüş ağırlıkça %30 klinoptilolit dolgulu PDMS membranların kesit görüntülerini inceleyebilmek adına yüksek ölçülerde büyütülerek görüntülerini görebilmek için ZEISS EVO MA10 cihazı taramalı elektron mikroskobu kullanılarak SEM analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 6.38 ~ Şekil 6.40'a kadar olan kısımda verilmiştir.



Şekil 6.38 Homojen PDMS membranın sem kesit görüntüleri



Şekil 6.39 %30 Klinoptilolit dolgulu PDMS membranın sem kesit görüntüleri



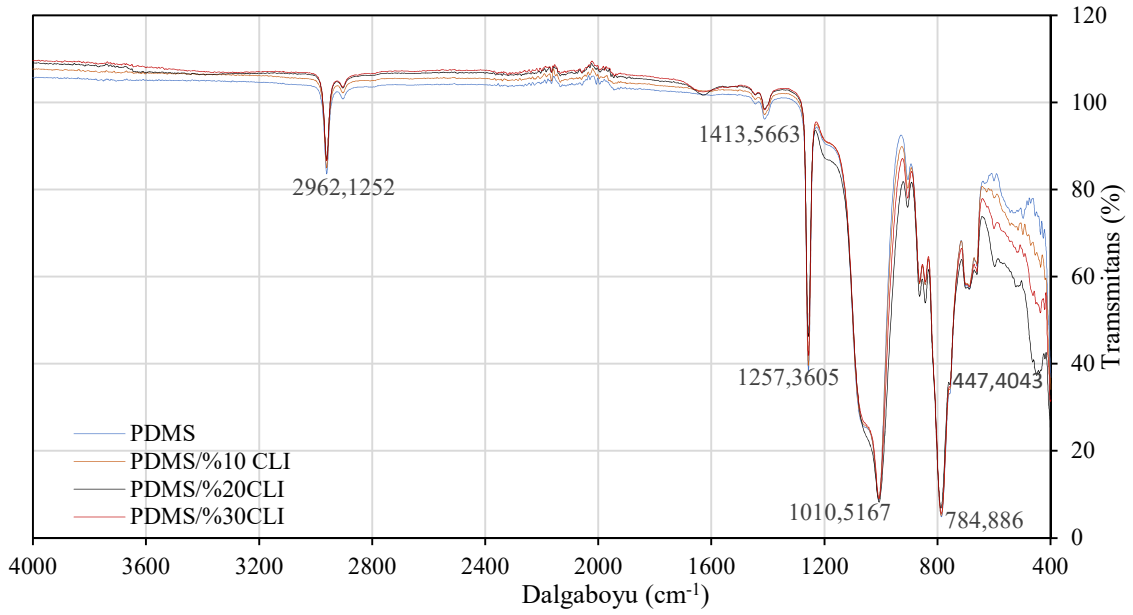
Şekil 6.40 %30 Modifiye işlem görmüş klinoptilolit dolgulu PDMS membranın sem kesit görüntüleri

Homojen PDMS membran kesit görüntüsü, %30 klinoptilolit dolgulu PDMS membran ve %30 modifiye işlem görmüş klinoptilolit dolgulu PDMS membran ile beraber incelendiği zaman düzgün bir dağılıma sahip oldukları görülmektedir. Bu dağılımın iç yüzeye doğru başarılı bir şekilde sağlanmış olduğu söylenebilir.

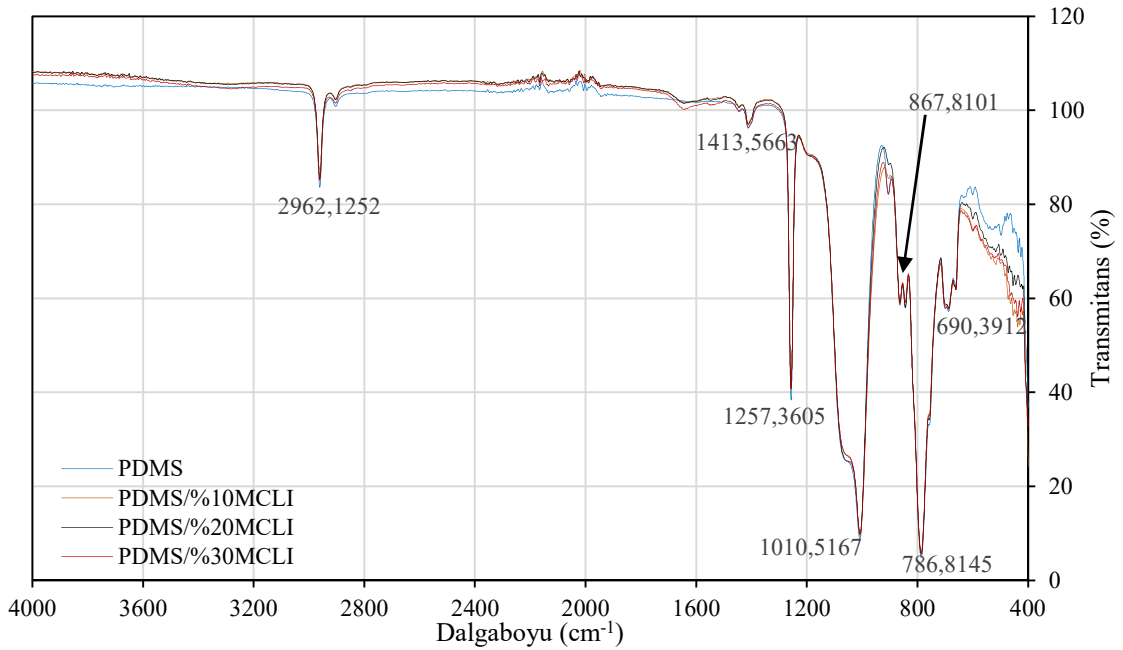
6.2.2 FTIR Analizi

Homojen PDMS membran, modifiye edilmemiş ağırlıkça %10, %20 ve %30 klinoptilolit dolgulu, modifiye edilmiş ağırlıkça %10, %20 ve %30 klinoptilolit dolgulu PDMS membranların FTIR analizleri JASCO FT/IR-4700typeA cihazı kullanılarak yapılmış ve analiz sonuçları Şekil sırasıyla 6.41 ve Şekil 6.42’de verilmiştir.

FTIR analiz sonuçlarının değerlendirilirken dalga boyları atomlar arası bağların karakteristik yapılarının yorumlanmasını sağlamıştır. Bu dalga boyları için IR Spektrum Tablolarından faylanılmıştır.



Şekil 6.41 Homojen ve klinoptilolit dolgulu PDMS membranlar için FTIR analiz sonucu



Şekil 6.42 Homojen ve klinoptilolit dolgulu PDMS membranlar için FTIR analiz sonucu

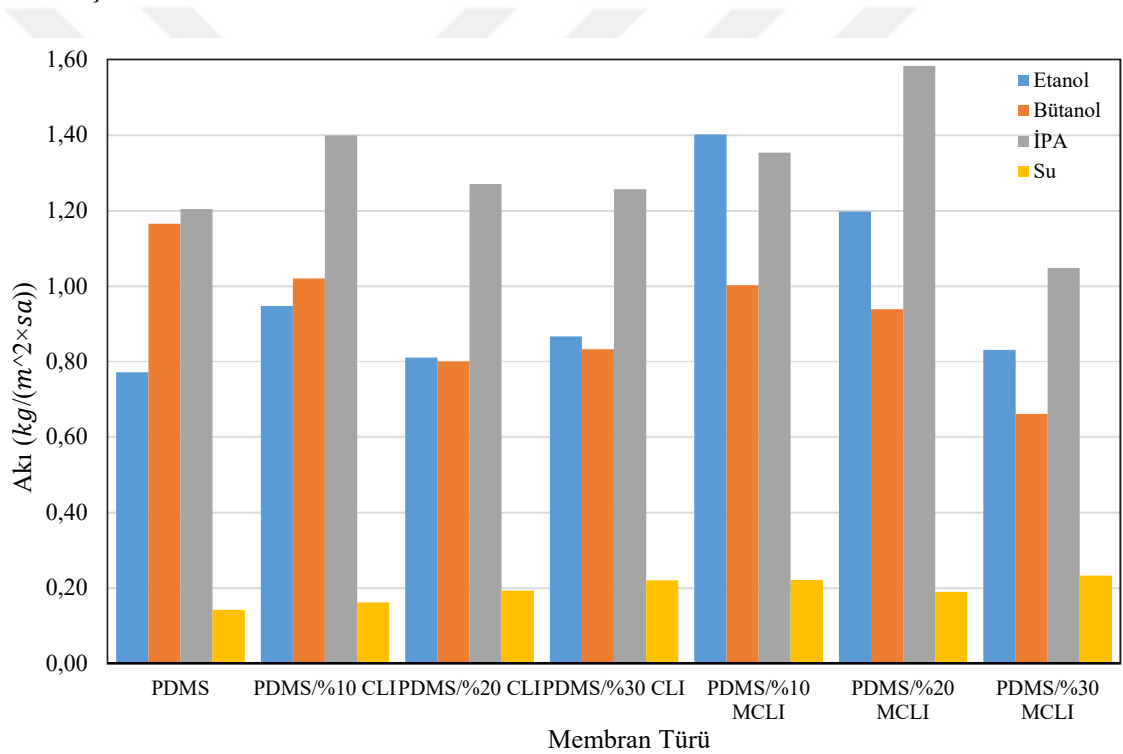
PDMS, kimyasal yapısı $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ şeklindedir. [6] Homojen ve dolgulu PDMS membranların FTIR analiz sonuçlarındaki pikler incelendiğinde;

- 2692 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler simetrik, 1413 cm^{-1} bölgesindekiler asimetrik CH_3 gruplarına ait olduğunu göstermektedir.

- 1010 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler Si-O-Si bağlarına aittir.
- Si-CH₃ bağ pikleri ise 867 cm^{-1} bölgesini ifade ederken; CH₃-Si-CH₃ bağlarının oluşumunu 786 cm^{-1} bölgesinde göstermektedir.
- 690 cm^{-1} kısmında oluşan pikler ise C-H defromasyonunu göstermektedir [124], [125].

6.3 Pervaporasyon Sonuçları

Homojen, %10 , %20 ve %30 klinoptilolit dolgulu, %10, %20 ve %30 modifiye klinoptilolit dolgulu membranlar için etanol, bütanol, İPA ve saf suda 30°C’de pervaporasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.43’de verilmiştir.



Şekil 6.43 Homojen, klinoptilolit dolgulu ve modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membranların 30°C’deki saf maddelerdeki pervaporasyon performansı

Pervaporasyon çalışmaları için sonuçlar incelendiğinde, tüm membranlarda saf su için akı değerlerinin belirgin biçimde düşük olduğu gözlemlenmiştir. Modifiye işlem görmüş klinoptilolit dolgulu PDMS membranlarda etanol için akı değerleri klinoptilolit dolgulu PDMS membranlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek akı değeri İPA için modifiye işlem görmüş %20 klinoptilolit dolgulu PDMS membranda elde edilmiştir. Yapılan pervaporasyon deneylerinde modifiye işlem görmüş klinoptilolit dolgulu PDMS

membranlarda dolgu oranı arttıkça bütanol akı değerleri orantılı olarak azalma eğilimi göstermiştir. Homojen PDMS membranın en yüksek bütanol akı değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Modifiye edilmemiş klinoptilolit dolgulu PDMS membranların tümünde ve %10 ve %20 modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membranlar için pervaporasyon çalışmalarında genel olarak IPA ve etanol akı değerleri katkısız PDMS ve %30 modifiye klinoptilolit dolgulu PDMS membranlardan daha yüksek olarak elde edilmiştir.



Birçok mühendislik uygulamasında yaygın biçimde tercih edilen polidimetilsiloksanın termal ve mekaniksel dayanımının düşük olması ve membran ayırma proseslerinde yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olmasına rağmen düşük seçicilik değerleri vermesi nedeniyle yapısal özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu amaca yönelik olarak tez çalışması kapsamında doğal bir zeolit olan klinoptilolit kullanılarak polidimetilsiloksan/klinoptilolit karışık matris membranlar hazırlanmıştır.

Klinoptilolit, polimetilsiloksan polimeri matrisine ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranlarında hem doğrudan hem de asitle modifiye edildikten sonra katılmıştır. Hazırlanan homojen ve klinoptilolit dolgulu PDMS membranlar saf su, etilalkol, izopropilalkol ve bütanol içine konularak 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda sorpsiyon davranışları incelenmiştir. Hazırlanan dolgunsuz ve dolgulu membranların tümü diğer saf maddelerle karşılaştırıldığında izopropilalkolü daha fazla tercih ettiği anlaşılmaktadır.

Homojen ve CLI ve MCLI dolgulu PDMS membranlar için saf madde pervaporasyon deneyleri 30°C’de gerçekleştirilmiştir. Saf su için elde edilen akı değerleri diğer saf maddelere (etanol, bütanol ve IPA için) oranla çok daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. PDMS polimerinin hidrofobik özellikte olması saf su için yapılan pervaporasyon deneylerinde akı değerlerinin düşük olmasını açıklamaktadır. Bütanol için ise dolgu oranları arttığında orantılı olarak akı değerlerinde düşüş görülmüştür. Bununla beraber, %10 ve %20 MCLI dolgulu PDMS membranlar için saf su akısı az değişmesine rağmen saf etanol ve IPA akı değerleri diğerleriyle karşılaştırıldığında belirgin biçimde yüksek olarak elde edilmiştir. IPA için tüm membranların pervaporasyon çalışmalarında elde edilen akı değerleri sorpsiyon sonuçlarıyla da uyumlu olduğu görülmektedir. Elde edilen verilerden, özellikle %10 ve %20 MCLI dolgulu PDMS membranların genel olarak organik geçirgenliklerinin daha iyi olduğu ve İBE karışımlarının pervaporasyonunda kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

- [1] M. K. Purkait, M. K. Sinha, P. Mondal ve R. Singh, "Introduction to Membranes," *Interface Science and Technology*, no. 25, pp. 1-37, 2018.
- [2] Ş. Şenol, B. Kaya, İ. Salt, B. Tırnakçı ve Y. Salt, "Pervaporation separation of ethylacetate-ethanol mixtures using zeolite 13X-filled poly(dimethylsiloxane) membrane," *Chemical Engineering Communications*, cilt 209, no. 8, pp. 1-10, 2021.
- [3] X. Cheng, F. Pan, M. Wang, W. Li, Y. Song, G. Liu, H. Yang, B. Gao, H. Wu ve Z. Jiang, "Hybrid membranes for pervaporation separations," *Journal of Membrane Science*, cilt 541, pp. 329-346, 2017.
- [4] A. Hasanoğlu, Y. Salt, S. Keleşer, S. Özkan ve S. Dinçer , "Pervaporation separation of ethyl acetate-ethanol binary mixtures using polydimethylsiloxane membranes," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, cilt 44, no. 3, pp. 375-381, 2005.
- [5] K. E. Gurianov, A. Eliseev, V. Brotsman, A. Poyarkov, I. Ryzhov, T. Zotov, A. Chumakov ve D. Petukhov, "Pervaporation desalination with graphene oxide membranes: The influence of cation type and loading," *Desalination*, cilt 547, 2022.
- [6] Z. Si, H. Wu, P. Qin ve B. V. d. Bruggen, "Polydimethylsiloxane based membranes for biofuels pervaporation," *Separation and Purification Technology*, cilt 298, 2022.
- [7] A. Kujawska, K. Knozowska, J. Kujawa, G. Li ve W. Kujawski, "Fabrication of PDMS based membranes with improved separation efficiency in hydrophobic pervaporation," *Separation and Purification Technology*, cilt 234, 2020.
- [8] M. P. Wolf, G. B. Salieb-Beugelaar ve P. Hunziker, "PDMS With Designer Functionalities-Properties, Modifications Strategies, And Applications," *Progress in Polymer Science*, cilt 83, pp. 97-134, 2018.
- [9] S.-L. Wee, C.-T. Tye ve S. Bhatia, "Membrane separation process-Pervaporation through zeolite membrane," *Separation and Purification Technology*, cilt 63, no. 3, pp. 500-516, 2008.
- [10] F. U. Nigiz, H. Dogan ve N. D. Hilmioglu, "Pervaporation of ethanol/water mixtures using clinoptilolite and 4A filled sodium alginate membranes," *Desalination*, no. 300, pp. 24-31, 2012.
- [11] Y. Salt ve S. Dinçer, "An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes," *Journal of Engineering and Natural Sciences*, no. 4, 2006.

- [12] E. Keskin, “Karbondiyoksit Ayrılmasına Yönelik Karışık Matris Membran Geliştirilmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2021.
- [13] E. Arçevik, “Dehidrasyona Yönelik Zeolit Dolgulu Membranların Saf Çözülerdeki Sorpsiyon Davranışının ve Pervaporasyon Performansının İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [14] P. T. Cardew ve M. S. Le, Membrane Processes: A Technology Guide, England: Athenacum Press Ltd., 1998.
- [15] R. W. Baker, Membrane Technology and Applications, Second Edition dü., Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [16] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [17] E. Drioli ve L. Giorno, Comprehensive Membrane Science and Engineering, Rende (CS): Elsevier, 2010.
- [18] P. Yadav, N. Ismail, M. Essalhi, M. Tysklind, D. Athanassiadis ve N. Tavajohi, “Assesment of The Enviromental Impact of Polymeric Membrane Production,” Elsevier, 2021.
- [19] A. B. Yadav, “Pervaporation of Ethanol/Water Mixtures Using PDMS Mixed Matrix Membranes,” Arizona State University, ABD, 2012.
- [20] M. H. Mulder, A. Franken ve C. Smolders, “On The Mechanism of Separation of Ethanol/Water Mixtures by Pervaporation,” *Journal of Membrane Science*, cilt 23, no. 1, pp. 41-58, 1985.
- [21] İ. Koyuncu, H. Hasar, B. Keskinler, V. Uyak ve İ. Öztürk, Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları, cilt 1, Ankara: Yıldızlar Ofset Mat. Yay. Rek. İç Dış Tic. Ltd. Şti, 2018.
- [22] S. F. Anis, R. Hashaikeh ve N. Hilal, “Microfiltration Membrane Processes: A Review of Research Trends over the Past Decade,” Elsevier Ltd., United Arab Emirates, 2019.
- [23] C. Charcosset, Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics, Elsevier Science, 2012.
- [24] Z. Youcai, “Physical and Chemical Treatment Processes for Leachate,” *Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste*, Shanghai, Butterworth-Heinemann an imprint of Elsevier, 2018, pp. 31-183.

- [25] J. Lee, Y. Shin, C. Boo ve S. Hong, "Performance, Limitation, and Opportunities of Acid-Resistant Nanofiltration Membranes for Industrial Wastewater Treatment," *Journal of Membrane Science*, cilt 666, 2023.
- [26] N. M. A. Sistemleri, "Ters ozmoz," 2020. [Çevrimiçi]. Available: <https://www.ngaritma.com/post/ters-ozmoz-reverse-osmos-nedir>. [Erişildi: 2023].
- [27] M. Zaccaria, M. Neri, F. Garzotto ve C. Ronco, "Principles of Extracorporeal Circulation and Transport Phenomena," *Critical Care Nephrology (Third Edition)*, Third edition dü., cilt 3, Elsevier, 2017, pp. 841-847.
- [28] W. Stillwell, "Membrane Transport," *An Introduction to Biological Membranes (Second Edition)*, Second Edition dü., Indiana, Elsevier, 2016, pp. 423-451.
- [29] A. W. Kalsido, B. Tekola, B. Mogessie ve E. Alemayehu, "Excess fluoride issues and mitigation using low-cost techniques from groundwater: A review," *Cost Effective Technologies for Solid Waste and Wastewater Treatment*, Addis Ababa, Hossana, Jimma, Elsevier, 2022, pp. 241-263.
- [30] S. Ud-Din Khan, S. Ud-Din Khan, S. . N. Danish, J. Orfi, U. A. Rana ve S. Haider, "Nuclear Energy Powered Seawater Desalination," *Renewable Energy Powered Desalination Handbook*, Saudi Arabia, Pakistan, Elsevier, 2018, pp. 225-264.
- [31] M. K. Purkait, R. Singh, P. Mondal ve D. Haldar, "Pervaporation," *Thermal Induced Membrane Separation Processes*, Guwahati, Elsevier, 2020, pp. 99-120.
- [32] E. Nagy, "Pervaporation," *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer (Second Edition)*, Second Edition dü., Veszpre'm, Elsevier, 2019, pp. 429-445.
- [33] Ismail, Ahmad Fauzi; Matsuura, Takeshi, "Pervaporation," *Membrane Separation Processes*, Johor, Ottawa, Elsevier, 2022, pp. 113-132.
- [34] F. U. Nigiz, E. Bayazıtlı, İ. D. Türkmen ve N. D. Hilmioğlu, "Pervaporasyon Membran Reaktörler ile Kimyasal Proseslerde Enerji Verimliliği," *4. Enerji Verimliliği ve Kalitesi Sempozyumu Bildirileri*, Kocaeli, 2011.
- [35] P. Luis, "Membrane contactors," %1 içinde *Fundamental Modelling of Membrane Systems*, Louvain-la-Neuve, Elsevier, 2018, pp. 153-208.
- [36] K. Scott, "Introduction to Membrane Separations," %1 içinde *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier, 2007, pp. 3-185.
- [37] U. Beuscher, E. Kappert ve J. Wijmans, "Membrane Research Beyond Materials Science," *Journal of Membrane Science*, 2022.

- [38] Z. Cui, Y. Jiang ve R. W. Field, "Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes," %1 içinde *Membrane Technology - A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*, Oxford, Elsevier, 2010, pp. 1-18.
- [39] K. Kusakabe, F. Shibao, G. Zhao, K.-I. Sotowa, K. Watanabe ve T. Saito, "Surface Modification of Silica Membranes in a Tubular-Type Module," *Journal of Membrane Science*, cilt 215, no. 1-2, pp. 321-326, 2003.
- [40] S. S. S. Ray, S.-S. Chen, N. C. Nguyen ve H. T. Nguyen, "Electrospinning: A Versatile Fabrication Technique for Nanofibrous Membranes for Use in Desalination," %1 içinde *Nanoscale Materials in Water Purification*, Taipei, Da Lat, Elsevier, 2019, pp. 247-273.
- [41] B. F. Jirjis ve S. Luque, "Practical Aspects of Membrane System Design in Food and Bioprocessing Applications," %1 içinde *Membrane Technology*, Spain, Elsevier, 2010, pp. 179-212.
- [42] C. C. Coterillo, A. M. U. Mendia ve I. O. Uribe, "Pervaporation and Gas Separation Using Microporous Membranes," %1 içinde *Membrane Science and Technology*, Spain, Netherlands, Elsevier, 2008, pp. 217-253.
- [43] B. V. d. Bruggen ve P. Luis, "Pervaporation," %1 içinde *Progress in Filtration and Separation*, Leuven, Elsevier, 2015, pp. 101-155.
- [44] P. Luis, "Pervaporation," %1 içinde *Fundamental Modeling of Membrane Systems*, Belgium, Elsevier, 2018, pp. 71-93.
- [45] E. İmamoğlu ve F. V. Sukan, "Yeşil Biyorefineri için Alternatif Akım Prosesi: Pervaporasyon," *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, cilt 8, no. 1, pp. 26-29, 2015.
- [46] G. Liu ve W. Jin, "Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives," *Journal of Membrane Science*, no. 636, 2021.
- [47] Y. K. Ong, G. M. Shi, N. L. Le, Y. P. Tang, J. Zuo, S. P. Nunes ve T.-S. Chung, "Recent Membrane Development for Pervaporation Processes," *Progress in Polymer Science*, cilt 57, pp. 1-31, 2016.
- [48] B. Tırnakçı, Y. Salt, İ. Salt ve S. Keyf, "Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Pervaporasyon ile Desalinasyon Çalışmaları," *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, no. 18, pp. 711-718, 2020.
- [49] Y. Wang, N. Widjojo, P. Sukitpaneelit ve T.-S. Chung, "Membrane Pervaporation," *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*, Singapore, John Wiley & Sons, Ltd., 2013, pp. 259-300.

- [50] F. Galiano, F. Falbo ve A. Figoli, “Methanol Separation from Liquid Mixtures via Pervaporation Using Membranes,” %1 içinde *Methanol*, Italy, Elsevier, 2018, pp. 361-380.
- [51] F. Lipnizki, R. W. Field ve P.-K. Ten, “Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics,” *Journal of Membrane Science*, cilt 153, no. 2, pp. 183-210, 1999.
- [52] J. G. Crespo ve C. Brazinha, “Fundamentals of pervaporation,” %1 içinde *Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation Principles and Applications*, Lisboa, Caparica: Elsevier, 2015, pp. 3-17.
- [53] Y. Li, E. R. Thomas, M. H. Molina, S. Mann, W. S. Walker, M. L. Lind ve F. Perreault, “Desalination by membrane pervaporation: A review,” *Desalination*, cilt 547, 2023.
- [54] W. Li, R. Sreerangappa, J. Estager, J.-C. M. Monbaliu, D. P. Debecker ve P. Luis, “Application of pervaporation in the bio-production of glycerol carbonate,” *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, cilt 132, pp. 127-136, 2018.
- [55] Y. Jiao, M. Yan, X. Wang, J. Zhong, Y. Chen, W. Zhu, X. Li, Z. Zhu, P. Cui, Y. Lu ve Y. Wang, “Economic, environmental, energy and exergy analysis and multi-objective optimization for efficient purification of a friendly gasoline additive by extractive distillation coupled with pervaporation,” *Fuel*, cilt 335, 2023.
- [56] A. Mutto, K. Mahawer, A. Shukla ve S. K. Gupta, “Understanding butanol recovery and coupling effects in pervaporation of Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) solutions: A modelling and experimental study,” *Journal of Membrane Science*, cilt 658, 2022.
- [57] L. Yu, N. Al-Jariry, T. Serikbayeva ve J. Hedlund, “Ultra-thin zeolite CHA and FAU membranes for desalination by pervaporation,” *Separation and Purification Technology*, cilt 294, 2022.
- [58] S. Liu, G. Zhou, G. Cheng, X. Wang, G. Liu ve W. Jin, “Emerging membranes for separation of organic solvent mixtures by pervaporation or vapor permeation,” *Separation and Purification Technology*, cilt 299, 2022.
- [59] A. R. Loiola, R. A. Bessa, C. P. Oliveira, A. D. Freitas, S. A. Soares, F. Bohn ve S. B. Pergher, “Magnetic zeolite composites: Classification, synthesis routes, and technological applications,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, cilt 560, 2022.
- [60] W. Wise, “MINERALS - Zeolites,” Elsevier, 2013.
- [61] Y. Zheng, X. Li ve P. Dutta, “Exploitation of Unique Properties of Zeolites in the Development of Gas Sensors,” cilt 12, no. 4, 2012.

- [62] J. D. Ramsay ve S. Kalkus, "Zeolite Membranes," %1 içinde *Membrane Science and Technology*, France, Elsevier, 2007, pp. 373-395.
- [63] C. Martinez ve A. Corma, "Zeolites," %1 içinde *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, Valencia, Elsevier, 2013, pp. 103-131.
- [64] J. Gülen, F. Zorbay ve S. Arslan, "Zeolitler ve Kullanım Alanları," *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, cilt 2, no. 1, pp. 63-68, 2012.
- [65] S. K. Pavelic, J. S. Medica, D. Gumbarevic, A. Filosevic, N. Przulj ve K. Pavelic, "Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications in vivo," *Frontiers in Pharmacology*, London, 2018.
- [66] E. Polat, M. Karaca, H. Demir ve A. N. Onus, "Use of Natural Zeolite (Clinoptilolit) in Agriculture," *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, cilt 12, pp. 183-189, 2004.
- [67] E. Chmielewska, "Natural Zeolite: Alternative adsorbent in purification or post-treatment of waters," %1 içinde *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*, Bratislava, Elsevier, 2019, pp. 87-112.
- [68] M. M. K. Siuki, M. Bakavol ve H. Eshghi, "Eco-friendly magnetic clinoptilolite containing Cu(0) nanoparticles (CuNPs/MZN): as a new efficient catalyst for the synthesis of proargylamines via A3 and KA2 coupling reactions," *Applied Organometallic Chemistry*, cilt 32, no. 1, 2018.
- [69] M. M. K. Siuki, M. Bakavoli ve H. Eshghi, "Cu nanoparticles immobilized on modified magnetic zeolite for the synthesis of 1,2,3-triazoles under ultrasonic conditions," WILEY Online Library, 2019.
- [70] A. Mollahosseini, M. Togholi ve M. Kamankesh, "Zeolite/Fe₃O₄ as a new sorbent in magnetic solid-phase extraction followed by gas chromatography for determining phthalates in aqueous samples," *Journal of Separation Science*, cilt 38, no. 21, 2015.
- [71] M. Sharifi ve M. Baghdadi, "Enhanced selectivity and capacity of clinoptilolite for Cd²⁺ removal from aqueous solutions by incorporation of magnetite nanoparticles and surface modification with cysteine," *Water Science & Technology*, cilt 73, no. 9, pp. 2284-2293, 2016.
- [72] Y. Deng, C. Deng, C. Liu, J. Liu, X. Zhang ve D. Zhao, "Synthesis of Core/Shell Colloidal Magnetic Zeolite Microspheres for the Immobilization of Trypsin," *Advanced Materials*, cilt 21, no. 13, pp. 1377-1382, 2009.
- [73] D. A. Fungaro, M. Yamaura ve J. E. A. Graciano, "Removal of Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ ions from aqueous solutions by magnetic composite of zeolite from coal ashes," *Química Nova*, cilt 33, no. 6, pp. 1275-1278, 2010.

- [74] L. B. Pierella, C. Saux, S. C. Calieri, H. R. Bertorello ve P. G. Bercoff, "Catalytic activity and magnetic properties of Co-ZSM-5 zeolites prepared by different methods," *Applied Catalysis A: General*, cilt 347, no. 1, pp. 55-61, 2008.
- [75] B. Li, E. Yildirim, W. Li, D. Qi, J. Wei, Z. Liu, Z. Sun, Y. Liu, B. Kong, Z. Xue, Z. Liu, S.-W. Yang, X. Chen ve D. Zhao, "CoFe₂O₄ Nanocrystals Mediated Crystallization Strategy for Magnetic Functioned ZSM-5 Catalysts," *Advanced Functional Materials*, cilt 28, no. 32, 2018.
- [76] S. Samadi, S. S. Yazd, H. Abdoli, P. Jafari ve M. Aliabadi, "Fabrication of novel chitosan/PAN/magnetic ZSM-5 zeolite coated sponges for absorption of oil from water surfaces," *International Journal of Biological Macromolecules*, cilt 105, no. 1, pp. 370-376, 2017.
- [77] M. Soylu ve Ö. Gökkuş, "Türkiye'de Doğal Zeolitler ve İyon Değişimi Uygulamaları," *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, cilt 6, no. 1, pp. 11-20, 2017.
- [78] H. Demir ve E. Polat, "Zeolit (Klinoptilolit) ve Tarımda Kullanımı," *Hasad (221)*, pp. 54-59, 2003.
- [79] "Rota Mining Corporation," Rota, 2023. [Çevrimiçi]. Available: <https://www.rotamining.com/clinoptilolite/>. [Erişildi: 2023].
- [80] L. S. M. Nazir, Y. F. Yeong ve T. L. Chew, "Methods and synthesis parameters affecting the formation of FAU type zeolite membrane and its separation performance: a review," *Journal of Asian Ceramic Societies*, cilt 8, no. 3, pp. 553-571, 2020.
- [81] K. Koyama ve Y. Takeuchi, "Clinoptilolite," Virtual Museum of Minerals and Molecules, 2023. [Çevrimiçi]. Available: <https://virtual-museum.soils.wisc.edu/display/clinoptilolite/>. [Erişildi: 1977].
- [82] Y. Sabah, E. Sabah ve A. Berkday, "Doğal Zeolitlerin (Klinoptilolit) Su Yumuşatımında Kullanımı," *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, cilt 5, no. 2-3, pp. 1155-1161, 1999.
- [83] W. An, X. Zhou, P. Chai, T. Kuznicki ve S. M. Kuznicki, "Natural zeolite clinoptilolite-phosphate composite Membranes for water desalination by pervaporation," *Journal of Membrane Science*, cilt 470, pp. 431-438, 2014.
- [84] S. Pandey, E. Fosso-Kankeu, M. Spiro, F. Waanders, N. Kumar, S. Ray, J. Kim ve M. Kang, "Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion adsorption from mine wastewater onto MoS₂-clinoptilolite composite," *Materials Today Chemistry*, 2020.
- [85] M. Grce ve K. Pavelic, "Antiviral properties of clinoptilolite," *Microporous and Mesoporous Materials*, cilt 79, pp. 165-169, 2005.

- [86] E. Davarpanah, M. Armandi , S. Hernandez, D. Fino , R. Arletti, S. Bensaid ve M. Piumetti, “CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites,” *Journal of Environmental Management*, 2020.
- [87] N. Mansouri, N. Rikhtegar, H. A. Panahi, F. Atabi ve B. K. Shahraki, “Porosity, Characterization and Structural Properties of Natural Zeolite -Clinoptilolite- As a Sorbent,” *Environment Protection Engineering*, cilt 39, no. 1, pp. 139-153, 2013.
- [88] J. Adinehvand, A. Rad ve A. S. Tehrani, “Acid-treated zeolite (clinoptilolite) and its potential to zinc removal from water sample,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, no. 13, pp. 2705-2712, 2016.
- [89] I. Rodríguez-Iznaga, G. Rodríguez-Fuent ve V. Petranovskii, “Ammonium modified natural clinoptilolite to remove manganese, cobalt and nickel ions from wastewater: Favorable conditions to the modification and selectivity to the cations,” *Microporous and Mesoporous Materials*, cilt 255, pp. 200-210, 2017.
- [90] B. Ersoy, “Klinoptilolit (Doğal Zeolit): Özellikleri, Kullanım Alanları ve Türkiye Açısından Önemi,” *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, cilt 2, no. 1, pp. 41-52, 2002.
- [91] “Zeolites Chemical Economics Handbook,” S&P Global, February 2022. [Çevrimiçi]. Available: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/zeolites-chemical-economics-handbook.html>. [Erişildi: 2022].
- [92] F. Cakicioglu-Ozkan ve S. Ulku, “The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite,” *Microporous and Mesoporous*, cilt 77, no. 1, pp. 47-53, 2005.
- [93] V. Castro De Souza, J. Villarroel-Rocha, M. J. Gomes De Araújo, K. Sapag ve S. B. C. Pergher, “Basic Treatment in Natural Clinoptilolite for Improvement of Physicochemical Properties,” *Minerals*, cilt 8, no. 12, p. 595, 2018.
- [94] E. B. Ates, “Investigating the Chemical and Thermal Based Treatment Procedures on the Clinoptilolite to Improve the Physicochemical Properties,” *DergiPark*, cilt 5, no. 2, pp. 39-58, 2022.
- [95] B. Bogdanov, D. Georgiev, K. Angelova ve K. Yaneva, “Natural Zeolites: Clinoptilolite Review,” %1 içinde *International Science conference*, Bulgaria, 2009.
- [96] M. Yu, R. D. Noble ve J. L. Falconer, “Zeolite Membranes: Microstructure Characterization and Permeation Mechanisms,” *Accounts of Chemical Research*, cilt 44, no. 11, pp. 1196-1206, 2011.

- [97] M. Zhou, M. S. Nabavi ve J. Hedlund, "Influence of support surface roughness on zeolite membrane quality," *Microporous and Mesoporous Materials*, cilt 308, 2020.
- [98] S. Fouladvand, "Study of MFI Zeolite Membranes for CO₂ Separation," Lulea University of Technology, Luleå, Sweden, 2016.
- [99] M. R. Adam, M. H. D. Othman, M. H. Puteh, A. F. I. F. Bin, A. Mustafa, M. A. Rahman ve J. Jaafar, "Impact of sintering temperature and pH of feed solution on adsorptive removal of ammonia from wastewater using clinoptilolite based hollow fibre ceramic membrane," *Journal of Water Process Engineering*, cilt 33, 2020.
- [100] S. Adamaref, W. An, M. O. Jarligo, T. Kuznicki ve S. M. Kuznicki, "Natural clinoptilolite composite membranes on tubular stainless steel supports for water softening," *Water Science and Technology*, cilt 70, no. 8, pp. 1412-1418, 2014.
- [101] L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom ve P. A. Jacobs, "Zeolite filled polydimethylsiloxane (PDMS) as an improved membrane for solvent-resistant nanofiltration (SRNF)," *ChemComm*, pp. 2500-2502, 2005.
- [102] F. Yazdanbakhsh, M. Alizadehgiashi, J. A. Sawada ve S. M. Kuznicki, "A clinoptilolite-PDMS mixed-matrix membrane for high temperature water softening," *Water Science and Technology*, cilt 73, no. 6, pp. 1409-1417, 2016.
- [103] W. An, P. Swenson, A. Gupta, L. Wu, T. M. Kuznicki ve S. M. Kuznicki, "Improvement of H₂/CO₂ selectivity of the natural clinoptilolite membranes by cation exchange modification," *Journal of Membrane Science*, cilt 453, pp. 25-31, 2013.
- [104] S. Kahya, O. Şanlı ve E. Çamurlu, "Crosslinked sodium alginate and sodium alginate-clinoptilolite (natural zeolite) composite membranes for pervaporation separation of dimethylformamide-water mixtures: A comparative study," *Desalination and Water Treatment*, cilt 25, pp. 297-309, 2010.
- [105] A. Farjoo, S. M. Kuznicki ve M. Sadrzadeh, "Hydrogen Separation by Natural Zeolite Composite Membranes: Single and Multicomponent Gas Transport," *Materials*, cilt 10, no. 10, p. 1159, 2017.
- [106] Z. Cao, N. D. Anjekar ve S. Yang, "Small-Pore Zeolite Membranes: A Review of Gas Separation Applications and Membrane Preparation," *Separations*, cilt 9, no. 2, p. 47, 2022.
- [107] K. Stocker, M. Ellersdorfer, A. Lechleitner, J. Lubensky ve J. G. Raith, "Impact of concentrated acid, base and salt pretreatments on the characteristics of natural clinoptilolite and its ammonium uptake from model solution and real effluents," *Microporous and Mesoporous Materials*, cilt 288, 2019.
- [108] Z. Tisler, J. Horacek, J. Safar, R. Velvarska, L. Peliskova, J. Kocik, Y. Gherib, K. Marklova, R. Bulanek ve D. Kubicka, "Clinoptilolite foams prepared by alkali

- activation of natural zeolite and their post-synthesis modifications,” *Microporous and Mesoporous Materials*, no. 282, pp. 169-178, 2019.
- [109] K. Aydın, “Klinoptilolitin Yapısal Özelliklerinin Katı Sıvı Ekstraksiyonla Değişimlerinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [110] J. Kabuba ve M. Banza, “Ion-exchange process for the removal of Ni (II) and Co (II) from wastewater using modified clinoptilolite: Modeling by response surface methodology and artificial neural network,” *Results in Engineering*, cilt 8, 2020.
- [111] L. Rostampour ve M. A. Taher, “Determination of trace amounts of vanadium by UV-vis spectrophotometric after separation and preconcentration with modified natural clinoptilolite as a new sorbent,” *Talanta*, cilt 5, no. 75, pp. 1151-1400, 2008.
- [112] A. Dziedzicka, B. Sulikowski ve M. Ruggiero-Mikolajczyk, “Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite,” *Catalysis Today*, no. 259, pp. 50-58, 2016.
- [113] R. M. Barrer ve M. B. Makki, “Molecular Sieve Sorbents from Clinoptilolite,” *Canadian Journal of Chemistry*, cilt 42, no. 6, pp. 1481-1489, 1964.
- [114] R. Khoshbin, M. Haghghi ve N. Asgari, “Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO-ZnO-Al₂O₃ and HNO₃-modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance,” *Materials Research Bulletin*, cilt 48, no. 2, pp. 767-777, 2013.
- [115] S. H. Vinay Kumar Jha, “Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH₄⁺ retention time,” *Journal of Hazardous Materials*, cilt 169, no. 1-3, pp. 29-35, 2009.
- [116] A. Jiménez, V. Rives, M. A. Vicente ve A. Gil, “A comparative study of acid and alkaline aluminum extraction valorization procedure for aluminum saline slags,” Elsevier, 2022.
- [117] N. Sobus, M. Krol, M. Piotrowski, B. Michorczyk, I. Czekaj, K. Kornaus, A. Trenczek-Zajac ve S. Komarek, “Conversion of dihydroxyacetone to carboxylic acids on pretreated clinoptilolite modified with iron, copper, and cobalt,” *Catalysis Communications*, cilt 171, 2022.
- [118] T. V. Truong, D. Tiwari, Y. S. Mok ve D.-J. Kim, “Recovery of aluminum from water treatment sludge for phosphorus removal by combined calcination and extraction,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, cilt 103, pp. 195-204, 2021.
- [119] B. Erdogan ve G. Dikmen, “Effect of the acid type on clinoptilolite-rich tuff for hydrogen storage,” *International Journal of Hydrogen Energy*, cilt 45, no. 3, pp. 2017-2021, 2020.

- [120] N. Aydın, “Klinoptilolitin Yapısal Özelliklerinin Katı Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi ile Değiştirilmesine Ultrasesin Etkisi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
- [121] S. K. Wahono, D. J. Prasetyo, T. H. Jatmiko, A. Suwanto, D. Pratiwi, H. Mudjijono ve K. Vasilev, “Transformation of Mordenite-Clinoptilolite Natural Zeolite at Different Calcination Temperatures,” *2nd International Conference on Natural Products and Bioresource Sciences*, Australia, Indonesia, 2018.
- [122] V. Kochubei, S. Yaholnyk, M. Bets ve M. Malovanyy, “Use of Activated Clinoptilolite for Direct Dye-Contained Wastewater Treatment,” *Chemistry & Chemical Technology*, cilt 14, no. 3, pp. 386-393, 2020.
- [123] Y. Salt, “İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması,” Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Davutpaşa, 2002.
- [124] F. U. Nigiz, “Saf ve Zeolit Katkılı Sodyum Aljinat ve Poli(Dimetilsiloksan) Membranların Pervaporasyon Uygulaması,” Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2011.
- [125] “IR Spectrum Table & Chart,” Merck KGaA, Darmstadt, Germany, 2023. [Çevrimiçi]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>. [Erişildi: 2023].
- [126] H. Strathman, L. Giorno ve E. Drioli, An Introduction to Membrane Science and Technology, Rende (CS): Institute on Membrane Technology, 2006, pp. 3-12.
- [127] Z. Berk, “Extraction,” *Food Process Engineering and Technology*, Israel, Elsevier, 2009, pp. 259-278.
- [128] D. B. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah ve D. Bhattacharyya, “Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results,” *Journal of Membrane Science*, cilt 179, no. 1-2, pp. 185-205, 2000.
- [129] W. F. Guo, T.-S. Chung, T. Matsuura, R. Wang ve Y. Liu, “Pervaporation Study of Water and tert-Butanol Mixtures,” *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 91, no. 6, pp. 4082-4090, 2003.
- [130] A. Mataram, S. Nasution, M. L. Wijaya ve G. D. Septano, “Physical and Mechanical Properties of Membrane Polyacrylonitrile,” *MATEC Web Conf. Sriwijaya International Conference on Engineering, Science and Technology (SICEST 2016)*, Indonesia, 2017.
- [131] A. Żwir-Ferenc ve M. Biziuk, “Solid Phase Extraction Technique - Trends, Opportunities and Applications,” *Polish Journal of Environmental Studies*, cilt 15, no. 5, pp. 677-690, 2006.

- [132] F. Priego-Capote, “Solid–liquid extraction techniques,” *Analytical Sample Preparation With Nano- and Other High-Performance Materials*, Córdoba: Elsevier, 2021, pp. 111-130.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. B. Yiğit, İ. Salt, Y. Salt. “Preparation of Polydimethylsiloxane/clinoptilolite Mixed Matrix Membranes for Solvent Recovery”, 3rd International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences, January 14-1, 2023, Konya, Türkiye, p.237

