

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEHİDRASYONA YÖNELİK ZEOLİT DOLGULU  
MEMBRANLARIN SAF ÇÖZÜCÜLERDEKİ SORPSİYON  
DAVRANIŞININ ve PERVAPORASYON  
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Ersel ARÇEVİK**

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT**

**İSTANBUL, 2010**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	v
KISALTMA LİSTESİ .....	vii
ŞEKİL LİSTESİ .....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. MEMBRANLAR.....	2
2.1 Membranların Tanımlanması.....	2
2.2 Membran Malzemeleri.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
2.2.1 Organik Membranlar .....	4
2.2.2 İnorganik Membranlar .....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
2.3 Membranların Sınıflandırılması .....	7
2.3.1 Yoğun Film Membranlar .....	9
2.3.2 Homojen Mikrogözenekli Membranlar .....	9
2.3.3 Asimetrik Membranlar.....	9
2.3.4 Kompozit Membranlar.....	10
2.3.5 Sıvı Membranlar .....	11
2.3.6 İyon Değiştirici Membranlar .....	11
2.3.7 Seramik, Cam ve Metal Membranlar.....	11
3. MEMBRAN PROSESLERİ .....	13
3.1 Mikrofiltrasyon .....	13
3.2 Ultrafiltrasyon.....	14
3.3 Nanofiltrasyon .....	15
3.4 Ters Osmoz.....	16
3.5 Gaz Karışımlarının Ayrılması.....	17
3.6 Pervaporasyon.....	19
3.7 Buhar Permeasyonu .....	19
3.8 Elektrodializ.....	21
4. STANDART MEMBRAN MODÜLLERİ.....	24
4.1 Plaka-Çerçeve Modülü .....	25

4.2	Spiral Sargı Modülü.....	26
4.3	İçi Boş Lif Modülü .....	28
4.4	Borusal Modül .....	30
4.5	Kapiler Modül.....	31
4.6	Membran Modülünün Seçimi.....	32
5.	MEMBRANLARIN ÖMRÜNÜ ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	35
5.1	Sıcaklık .....	35
5.2	Basınç .....	35
5.3	İnorganik Kirlenme.....	35
5.4	Askıda Katı Maddeler.....	35
5.5	Organik Kirlenme .....	<b>3Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
5.6	Mikrobiyolojik Kirlenme.....	<b>3Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
5.7	Oksidasyon .....	36
5.8	Hidroliz.....	37
5.9	Konsantrasyon Polarizasyonu (Kutuplaşma).....	37
6.	ZEOLİTLER.....	39
6.1	Doğal Zeolitlerin Tarihsel Gelişimi.....	41
6.2	Zeolit Yataklarının Oluşumu .....	46
6.3	Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	48
6.4	Doğal Zeolitler.....	50
6.4.1	Klinoptilolit' in Özellikleri .....	50
6.5	Sentetik Zeolitler .....	53
7.	ZEOLİT DOLGULU MEMBRANLAR .....	55
7.1	Karışık Matris Membranlar .....	55
8.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	59
8.1	Kullanılan Madde ve Malzemeler .....	59
8.2	Membranların Hazırlanması .....	59
9.	DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR.....	63
9.1	Homojen Çapraz Bağlı PVA Membranda Saf Madde Sorpsiyonu Davranışları... 63	
9.2	Farklı Oranlarda Klinoptilolit içeren PVA Membranların Saf Madde Sorpsiyon Davranışları.....	65
9.3	Pervaporasyon Yöntemi ve Deneysel Çalışma.....	70
9.3.1	Pervaporasyon Yöntemi.....	70
9.3.2	Pervaporasyon Deneyleeri.....	73
10.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	77

KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	87

## SİMGE LİSTESİ

$C_i$	Penetrant konsantrasyonu
$D_0$	Difüzyon katsayısı
$J_i$	Akı
$l$	Membran kalınlığı
$Q$	Akış debisi
$x_A$	Sıvı faz konsantrasyonu
$y_A$	Buhar faz konsantrasyonu
$\Delta P$	Basınç farkı
$\Delta\mu$	Konsantrasyon farkı
$\Delta\phi$	Elektrik potansiyeli farkı
$\alpha_{AB}$	İkili sıvı karışımlarında seçicilik
$\beta_A$	Zenginleştirme faktörü
$\gamma$	Penetrant membran etkileşimi

## KISALTMA LİSTESİ

CA	Selüloz asetat
DMF	Dimetilformamit
ED	Elektrodiyaliz
EtAc	Etilasetat
EtOH	Etanol
FRP	Fiber takviyeli plastikler
GS	Gaz Karışımlarının Ayrılması
HD	Hemodiyaliz
KDK	Kasyon değişim kapasitesi
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
NR	Doğal Kauçuk
PAN	Poliakrilonitril
PC	Polikarbonat
PES	Polietersülfon
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
PSF	Polisülfon
PTFE	Politetrafloroetilen
PV	Pervaporasyon
PVA	Polivinilalkol
PVC	Polivinilklorür
PVDF	Polivinildinflorür
RC	Yeniden yapılandırılmış selüloz
RO	Ters ozmoz
TFC	İnce film kompozit
TOC	Toplam askıda katı madde
UF	Ultrafiltrasyon
VP	Buhar permeasyonu

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Kompozit bir membranın kesit.....	10
Şekil 3.1 Tipik bir ultrafiltrasyon işleminin blok diyagramı.....	15
Şekil 3.2 Normal ozmoz işlemi ile ters ozmoz işlemi arasındaki fark .....	16
Şekil 3.3 Ters ozmoz işleminin gerçekleştiği membran modülü.....	16
Şekil 3.4 Ters ozmoz işlemi ile suyun arıtılması.....	17
Şekil 3.5 Basınç ve membranın gözenek boyutuna göre uygulanan membran prosesleri .....	17
Şekil 3.6 Gaz karışımının membran yardımı ile ayrılması.....	18
Şekil 3.7 Bir gaz karışımından azotun membran prosesiyle ayrılması.....	18
Şekil 3.8 Bir pervaporasyon düzeneği.....	20
Şekil 3.9 Buhar permeasyonu düzeneğinin şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.10 Elektrodializ işlemi diyagramı .....	21
Şekil 3.11 Elektriksel yük dağılımı .....	21
Şekil 4.1 Plaka-çerçeve modülü .....	25
Şekil 4.2 Plaka-çerçeve membran modülünün dikey kesiti.....	26
Şekil 4.3 Spiral sargı modülü .....	27
Şekil 4.4 İçi boş lif modülü .....	29
Şekil 4.5 Borusal modül .....	30
Şekil 4.6 Kapiler modülün genel tasarımı .....	31
Şekil 4.7 Kapiler membran dış duvarının elektron mikroskobu görüntüsü.....	31
Şekil 6.1 Zeolit kristalinin en küçük yapı birimlerinin şematik gösterimleri.....	39
Şekil 6.2 Zeolitlerin yapı şekilleri .....	40
Şekil 6.3 Mikrogözenekli yapıyla zeolit molekülü .....	41
Şekil 6.4 Zeolit'in morfolojik yapısının görüntüsü .....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.1</b>
<b>Şekil tablosu ögesi bulunamadı.</b> Şekil 6.6 Zeolit mineraline bir örnek <b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>	
<b>Şekil tablosu ögesi bulunamadı.</b> Şekil 6.8 Klinoptilolit mineralinin a) Şematik b) SEM görüntüleri.....	52
Şekil 8.1 Membran hazırlama adımları .....	60
Şekil 8.2 Çözelti hazırlama düzeneği .....	61
Şekil 8.3 Homojen membranın SEM görüntüsü.....	61
Şekil 8.4 Klinoptilolit dolgulu (%10, ağ.) membranın SEM görüntüsü.....	62

Şekil 9.1.1 Homojen PVA membranlarda farklı sıcaklıklarda su sorpsiyonu.....	64
Şekil 9.1.2 Homojen PVA membranlarda farklı sıcaklıklarda etanol sorpsiyonu .....	64
Şekil 9.1.3 Homojen PVA membranlarda farklı sıcaklıklarda etil asetat sorpsiyonu .....	65
Şekil 9.2.1 Saf su içerisinde homojen ve dolgulu membranların 30°C'de sorpsiyon davranışı.....	66
Şekil 9.2.2 Saf su içerisinde homojen ve dolgulu membranların 40°C'de sorpsiyon davranışı.....	66
Şekil 9.2.3 Saf su içerisinde homojen ve dolgulu membranların 50°C'de sorpsiyon davranışı.....	67
Şekil 9.2.4 Etanol içerisinde homojen ve dolgulu membranların 30°C'de sorpsiyon davranışı.....	67
Şekil 9.2.5 Etanol içerisinde homojen ve dolgulu membranların 40°C'de sorpsiyon davranışı.....	68
Şekil 9.2.6 Etanol içerisinde homojen ve dolgulu membranların 40°C'de sorpsiyon davranışı.....	68
Şekil 9.2.7 Etil asetat içerisinde homojen ve dolgulu membranların 30°C'de sorpsiyon davranışı.....	69
Şekil 9.2.8 Etil asetat içerisinde homojen ve dolgulu membranların 40°C'de sorpsiyon davranışı.....	69
Şekil 9.2.9 Etil asetat içerisinde homojen ve dolgulu membranların 50°C'de sorpsiyon davranışı.....	70
Şekil 9.3.1.1 Pervaporasyon yönteminin şematik gösterimi .....	71
Şekil 9.3.2.1 Pervaporasyon düzeneği.....	74
Şekil 9.3.2.2 Pervaporasyon hücresi.....	<b>7Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
<b>Şekil tablosu ögesi bulunamadı.</b> Şekil 9.3.2.4 Klinoptilolit dolgulu (%10,ağ.) ve homojen membranların 30, 40 ve 50°C' de etanol pervaporasyonu sonucu elde edilen akıllar .....	76
Şekil 9.3.2.5 Klinoptilolit dolgulu (%10,ağ.) ve homojen membranların 30, 40 ve 50°C' de etil asetat pervaporasyonu sonucu elde edilen akıllar.....	76
Şekil 10.1 Homojen membranların 30, 40 ve 50 <sup>0</sup> C'de saf su, etanol ve etil asetat içinde kaydedilen son sorpsiyon değerleri .....	77
Şekil 10.2 Klinoptilolit dolgulu ( %10, ağ.) membranların 30, 40 ve 50 <sup>0</sup> C'de saf su, etanol ve etil asetat için kaydedilen son sorpsiyon değerleri .....	78
Şekil 10.3 Klinoptilolit dolgulu ( %10, ağ.) ve homojen membranların 30, 40 ve 50 <sup>0</sup> C'de	

etanol içindeki sorpsiyon davranışları .....	78
Şekil 10.4 Klinoptilolit dolgulu ( %10, ağ.) ve homojen membranların 30, 40 ve 50°C'de etil asetat içindeki sorpsiyon davranışları.....	79
Şekil 10.5 Klinoptilolit dolgulu ( %10, ağ.) ve homojen membranların 30, 40 ve 50°C'de saf su içindeki sorpsiyon davranışları.....	79

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Ticari olarak üretilen organik polimer türleri.....	6
Çizelge 2.2 Bazı membran materyalleri ve özellikleri .....	7
Çizelge 2.3 Membran türlerinin üretim proseslerinin özetlenmesi .....	8
Çizelge 3.1 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri.....	14
Çizelge 3.2 Başlıca membran ayırma proseslerinin karakteristik özellikleri .....	22
Çizelge 3.3 Membran ayırma proseslerinin başlıca uygulamaları ve alternatifleri.....	23
Çizelge 4.1 Bazı membran modüllerinin farklı yönlerden karşılaştırılması.....	32
Çizelge 4.2 Membran modüllerinin avantajları/dezavantajları ve kullanıldığı prosesler.....	34
Çizelge 5.1 Membran malzemeleri ve çalışma sıcaklıkları.....	36
Çizelge 5.2 Ön işleme giderilen iyonlar, metaller, organik maddeler ve pestisitler .....	38
Çizelge 6.1 Dünya zeolit oluşumları .....	43
Çizelge 6.2 Türkiye'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri .....	46
Çizelge 6.3 Doğal zeolitlerin oluşumları.....	47
Çizelge 6.4 Zeolit kimyasal yapısı .....	48
Çizelge 6.5 Fiziksel özellikler ve ortalama değerleri .....	49
Çizelge 6.6 Doğal zeolitlerin sentetik zeolitlerle karşılaştırılması .....	51
Çizelge 6.7 Klinoptilolit' in fiziksel özellikleri.....	50
Çizelge 6.8 Bazı doğal zeolitlerin kimyasal formülleri ve gözenek boyutları .....	53
Çizelge 7.1 Homojen ve zeolit dolgulu membranlarla elde edilen bazı sonuçlar	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
Çizelge 8.1 Zeolit'e uygulanan elek analizi sonuçları.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b> 9

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamım gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT'a aynı zamanda Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında laboratuvarını esirgemeyen alet ve ekipman desteği sağlayan Sayın Yrd. Doç. Dr. İnci SALT'a sonsuz teşekkür ederim.

## ÖZET

Bir polimerik membran kullanarak ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon, geleneksel ayırma işlemleriyle ayrılması zor veya imkansız olan organik-su veya organik-organik sıvı karışımların ayrılmasında, organiklerin geri kazanılmasında ve organiklerin saflaştırılmasında etkin ve enerji tasarrufu sağlayan bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. Bu proseste sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta, yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır.

Bu çalışmada, organik çözücülerden suyun uzaklaştırılmasına yönelik olarak homojen ve ağırlıkça değişik miktarlarda klinoptilolit dolgu içeren polivinilalkol membranlar hazırlanmıştır. Sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri hazırlanan 100 µm kalınlığındaki çapraz bağlı PVA membranlar kullanılarak saf su, etanol ve etilasetat içinde 30, 40 ve 50°C’de gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon test ünitesi başlıca; besleme tankı, su banyosu, besleme pompası, vakum pompası, membran hücresi (paslanmaz çelik) ve permeatı toplamak için sıvı azotla soğutulan dewar kabından oluşmaktadır.

Elde edilen sorpsiyon sonuçları, hazırlanan membranların saf sıvıları azalan sırada sorbe ettiğini göstermiştir: su > etanol > etilasetat. Pervaporasyon sonuçları, saf madde akılarının sorpsiyon sonucu elde edilen veriler ile uyumlu olarak değiştiğini göstermiştir.

## ABSTRACT

Pervaporation as a membrane process is today considered as a basic unit operation with significant potential for the separation of organic-water and organic-organic liquid mixtures which are difficult or not possible to separate by conventional methods, the recovery of a volatile component from a dilute solution and also the purification of aqueous organic mixtures. In the pervaporation process, the membrane is brought into contact with the liquid mixture at atmospheric pressure. The liquid permeates through the membrane and vaporizes thereafter. The permeate is continuously removed from the other side in vapor form by a vacuum pump.

In this study, clinoptilolite-filled polyvinylalcohol (PVA) membranes containing different amounts of filler by weight percent were prepared for the dehydration of the organic solvents by pervaporation. Sorption and pervaporation experiments were carried out at 30, 40 and 50°C in pure water, ethanol and ethyl acetate using 100 µm thick PVA membranes prepared by cross-linking with tartaric acid. The pervaporation test unit will consist of feed tank, water bath, feed pump, vacuum pump, membrane cell (stainless steel) and dewar containers.

The sorption results obtained indicate that the membranes prepared sorb the pure liquids in the following descending order: water > ethyl alcohol > ethyl acetate. Pervaporation results showed that the fluxes of pure substances change in accordance to their sorption results.

## 1. GİRİŞ

Ayırma prosesleri, sayısı oldukça fazla olan sanayi kolunda endüstriyel çalışmaların ana unsurlarındandır. Bunlar için pek çok sınıflandırma mevcut ise de bu sınıflandırmalar arasındaki sınırlar çok da kesin değildir. En çok kullanılan ayırma prosesleri distilasyon, absorpsiyon ve sıyırma, adsorpsiyon, ekstraksiyon, kristalizasyon, iyon değiştirme, kromatografi, flotasyon, filtrasyon ve membran ayırma prosesleridir. Membran ayırma proseslerinin diğer ayırma proseslerine göre yapımı ve kullanımı daha basittir. Enerji gereksinimleri daha düşüktür.

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirdiği engeller olarak tanımlanabilir. Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon, elektrodializ, pervaporasyon, buhar permeasyonu, ters osmoz ve gaz karışımlarının ayrılması gibi membran prosesleri ile de karışımlar bileşenlerine ayrılmaktadır. İyi bir ayırma için seçicilik ve akı değerlerinin makul seviyelerde olması gerekmektedir. Seçicilik ve akı için istenen değerlere ulaşılmasında uygulanan yöntemlerden biri de zeolit mineralinin dolgu malzemesi olarak membranlarda kullanılmasıdır. Zeolit minerali, yapısında barındırdığı bir takım özelliklerden ötürü membranın seçicilik ve akı değerini arttırabilmektedir. Fakat bu yöntemde en yüksek verimi alabilmek için ayrılacak karışıma göre kullanılan zeolit türünün, miktarının ve membran tipinin doğru seçilmesi gerekmektedir. Bu zor bir çalışmadır çünkü bu üç değişkenin her biri kendi içinde birçok değişken içermektedir. Örneğin, zeolitler kendi arasında doğal ve sentetik zeolitler olarak ikiye ayrılırken 40 civarında doğal, 150 civarında sentetik zeolit türü mevcuttur ve her bir zeolit türünün özelliği farklıdır. Yapılacak işleme göre uygun zeolit türü tercih edilmelidir. Bunun yanında membranda dolgu olarak kullanılan zeolit miktarı da önemlidir. Kullanılan zeolit miktarına göre membranın performansı değişmektedir. Son olarak, membran tipi seçimi de çok önemlidir çünkü her membranın performansı şartlara göre farklıdır. Bu çalışmada, sözü geçen üç değişken, içinde barındırdığı diğer değişkenler ile birlikte irdelenmiş ve deneysel olarak çalışılmıştır.

## 2. MEMBRANLAR

### 2.1 Membranların Tanımlanması

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, konsantrasyon farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemi gözenekli membranlar boyut, şekil ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranlar ise absorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir. Membran prosesleri distilasyon gibi geleneksel ayırma prosesleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte hibrid olarak kullanılabilen, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma prosesleridir.

Genel olarak membranlar birkaç faz girdili bir sistemde seçici geçirgenlik ya da tutuculuk göstererek değişik tür ve boyuttaki maddelerin ayrılmasını sağlayan sentetik, genellikle ince yapılardır. Membranların en temel özelliği seçicilik ve geçirgenlik özelliğidir. Membranların giriş ve çıkış akımları sıvılar, her çeşit gazlar veya ikisinin kombinasyonu olabileceği gibi kullanım amacı da çalışılan sektöre veya ilgi alanına göre değişiklik göstermektedir.

Membranın fonksiyonu, fiziksel anlamda bariyer gibi davranarak kütle transferini belirli seviyede tutmaktır. Membranlarla yapılan ayırma işlemlerinde genel olarak faz değişimine gerek olmadığı ve çok yüksek sıcaklıklarda çalışılmadığı için enerji gereksinimi distilasyon ve evaporasyon gibi klasik proseslere oranla daha azdır.

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

Bundan sonra 1950’li yıllara kadar pek fazla bir gelişme göstermeyen membran prosesleri, o yıllarda küçük ölçekli birkaç özel ayırma uygulamasıyla sınırlı kalmış, ekonomik olmaktan uzak işlemlerdi (Paul ve Yampolskii, 1994; Cardew ve Le, 1998; Başpınar, 2002).

Mevcut membran uygulamalarının temeli; Loeb ve Surirajan’ın 1960’lı yılların başında yaptığı çalışmalar sonucunda yüksek geçirgenliğe sahip asimetric ince film ters osmoz membranlarının ilk olarak üretilmesine ve bu membranın deniz suyundan içilebilir su eldesinde kullanılmasına dayanır. Asimetric membranların keşfiyle birlikte membran ayırma sistemlerinin problemlerinin çözümü yolunda önemli adımlar atılmıştır. Elektrodializ ve mikrofiltrasyon ise 1960’lı yıllarda endüstride kullanılmaya başlanmış proseslerdir. Ters osmoz ve ultrafiltrasyon ise ancak 1960’lı yılların sonunda ve 1970’li yılların başında endüstriyel öneme kavuşmuştur. Bu dönemde Amerika’da The Office of Sline Water/Office of Water Research and Technology tarafından sağlanan hükümet desteğiyle su teknolojisi uygulamalarında membran kullanımı ivme kazanarak gelişmiştir. 1979’da Monsanto Chemical Company tarafından piyasaya sunulan polisülfon içi boş lif membranı gaz karışımlarının ayrılmasında kullanılmıştır. 1980’lerde membran teknolojisine dayanan mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ gibi prosesler büyük işletmelerde yaygınlaşmaya başlamıştır. Pervaporasyon alkol-su karışımlarından suyu gidermek amacı ile endüstride kullanımı ise 1980’li yılların sonunda gerçekleşmiştir. İlk olarak 1980’lerde kullanılmaya başlanan membran reaktörler de son yıllarda kimyasal ve biyoteknoloji (özellikle fermentasyon) endüstrisinde artan bir önem kazanmaktadır (Mohr vd., 1989; Başpınar,2002).

Membranların en önemli kullanımı, ters osmozla içilebilir su üretimi, endüstriyel gazların ayrılması proseslerinde olmasına rağmen bunların haricinde sıvı süspansiyonlar, hava ve endüstriyel baca gazından partiküle maddelerin filtrasyonu ve sıvı karışımların separasyonu gibi daha birçok önemli uygulamada kullanılabilirler. Daha özel uygulamalar; elektrokimyasal proseslerde iyon ayrılması, kan ve idrar diyalizi, yapay akciğer ve deri, kontrollü ilaç salınımı, biyolojik moleküllerin ayrılması, gaz iyon dedeksiyonu için bazı membran sensörler ve membran reaktörler şeklindedir. Membranlar metal, seramik ve mikrogözenekli karbondan hazırlanabilmesine rağmen polimerik membranlar oldukça çok yönlüdür ve yaygın biçimde kullanılmaktadır.

## 2.2 Membran Malzemeleri

Her ne kadar sayısız maddenin membran yapımında kullanılabileceği düşünülebilirse de bu şekilde elde edilecek membran tiplerinin çoğu ticari bir anlamdan ziyade akademik bir anlam taşır. Yani sadece teorikte uygulama alanına sahiptir.

Membranlarda en verimli, etkin ve ekonomik şekilde çalışabilmek için en önemli şart doğru membran seçimidir. Membran seçiminde göze alınan faktörlerden bazıları şunlardır:

- Membran Seçicilik Yeteneği: Membranlar bazı molekülleri yüzeyde tutarken bazı moleküllerin geçişine izin vermelidir. Yüksek seçicilik membrandan istenen asıl niteliklerdendir.
- Ürün akışı: Yüksek kapasiteli sanayi uygulamalarında birim membran alanından birim zamanda geçen madde, dolayısıyla elde edilen ürün mümkün olduğunca fazla olmalıdır.
- Kimyasal ve Mekanik Dayanımı ve Kararlılığı: Membranlar kullanım esnasında uygulanan kimyasal, mekanik ve ısı etkilere karşı dayanıklı olmalıdır. Aşırı şişmeye direnç göstermelidir. Giriş ve çıkış akımlarının pH'ına ve sıcaklığına uyumlu olmalıdır.
- Membran Malzemesinin Maliyeti: Düşük fiyat/performans oranını sağlayacak malzeme seçilmelidir. Membranlar zamanla tıkanıp ve değiştirildiği için maliyeti düşük olmalıdır.
- Membran Ömrü: Membranlar zamanla tıkanır ve deforme olabilir yani ömrünü tamamlar. Uzun ömürlü membranlar daha kullanışlıdır.
- Ayrırma Zamanı: Özellikle seri üretimin gerçekleştiği endüstri kollarında ayırma zamanının kısa olması istenen bir özelliktir (Cardew ve Le, 1998; İşcan, 2003).

Bütün bu kriterler göz önüne alınarak optimum özellikleri taşıyan membran tipi ve malzemesi seçimi gerçekleştirilir (Salt ve Dinçer, 2006).

Membran malzemeleri organik ve inorganik membranlar olmak üzere ikiye ayrılır.

### 2.2.1 Organik Membranlar

Temelde bütün polimerler organik membranlarda kullanılabilirler. Fakat membranın ömrü ve prosesin ihtiyaçları düşünüldüğünden her polimer ayırma için tercih edilmemektedir.

Tercih edilenlerin başında selüloz ve türevleri gelmektedir ve klora dirençli olmalarından dolayı su arıtımında avantajlıdır. Sıcaklığa, biyolojik ayrışmayı asit ve alkali hidrolize karşı hassas olmalarına rağmen, tuzsuzlaştırma, yumuşatma, dezenfeksiyon ve durultma işlemlerinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Diğer bir önemli grup ise poliamidlerdir. Poliamidler selüloz esterlerden daha iyi seçiciliğe, kimyasal ve termal dayanıklılığa sahiptirler. Bundan dolayı tuzsuzlaştırmada poliamidler, selüloz diasetatlardan sonra ikinci sırada gelmektedir (Öncel ve Küçük, 2006).

Polisülfon (PS), polietersülfon (PES), selüloz asetat (CA) ve yeniden yapılandırılmış selüloz (RC) en çok kullanılan polimerik membran malzemeleridir. Ayrıca naylon, polipropilen (PP), politetrafloroetilen (PTFE), polivinildenflorür (PVDF), poliakrilonitril (PAN), polyester, poliamid, poliimid, akrilik kopolimer, polimetilmetakrilat (PMMA), polikarbonat (PC), polivinilalkol (PVA) ve daha az yaygın olmakla beraber polivinilklorür (PVC) önemli polimerik membran malzemelerdir (Salt ve Dinçer, 2006). Ticari olarak üretilen bazı organik polimer türlerine Çizelge 2.1’de değinilmiştir.

### **2.2.2 İnorganik Membranlar**

İnorganik membranlar, organik membranlara göre kimyasal, ısı ve mekanik olarak daha dayanıklıdır. İnorganik membranların gaz ayrılması prosesindeki en büyük avantajı yüksek ayırma seçiciliğidir. Çok yüksek miktarda saflaştırılmış oksijen, azot ve hidrojen tek adımda, inorganik membranlar yardımıyla elde edilebilir.

İnorganik membranlar oldukça yüksek kimyasal ve ısı stabiliteyi nedeniyle önem kazanmaktadır. Bunlar cam, metal ve seramik materyallerden yapılabilmektedir. Mükemmel dayanıklılıkla birlikte daha uzun ömürlü olmalarına rağmen, genellikle polimerik membranlardan daha pahalıdır ve oldukça kırılındırlar. Seramik membranlar genellikle alüminyum oksit veya zirkonyum oksitten; cam membranlar ise silikon oksitten yapılırlar (Koyuncu, 2001). Bazı membran materyalleri ve özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Ticari olarak üretilen organik polimer türleri (Koyuncu, 2001)

Malzeme	Uygulama Alanı		
	MF	UF	NF ve RO
Alumina	X		
Selüloz Esterler	X		
Selüloz Nitrat	X		
Poliamid	X		
Polikarbonat	X		
Poliester	X		
Polipropilen	X		
Politetrafloroetilen(PTFE)	X		
Polivinilklorür(PVC)	X		
Sinterlenmiş paslanmaz çelik	X		
Selüloz	X	X	
Seramik Bileşikleri	X	X	
Poliakrilonitril(PAN)	X	X	
Polivinilalkol(PVA)	X	X	
Polisülfon(PS)	X	X	X
Polietersülfon(PES)	X	X	X
Selüloz asetat(CA)	X	X	X
Selüloz triasetat(CTA)	X	X	X
Poliamid(PA)	X	X	X
CA ve CTA karışımı	X	X	X

Çizelge 2.2 Bazı membran materyalleri ve özellikleri (Porter, 1990)

Materyal	Uygulama Alanı	Maksimum Çalışma Sıcaklığı (°C)	pH Aralığı
Selüloz asetat	Ters osmoz Ultrafiltrasyon	50	3-7
Aromatik poliamid	Ters osmoz Ultrafiltrasyon	60-80	3-11
Florokarbon polimerler	Ters osmoz Ultrafiltrasyon	130-150	1-14
Poliimidler	Ters osmoz Ultrafiltrasyon	40	2-8
Polisülfon	Ultrafiltrasyon	80-100	1-13
Naylon	Ultrafiltrasyon	150-180	
Polikarbonatlar	Ultrafiltrasyon	60-70	
PVDF	Ultrafiltrasyon	130-150	1-13
Alümina	Ultrafiltrasyon	300	5-8
Cam	Ters osmoz Ultrafiltrasyon	700	1-9
Zirkonyum	Ultrafiltrasyon	400	1-14

Son on yılda, geleneksel polimer membranlarının kullanılmayacağı durumlarda –yüksek sıcaklıklarda ayrıştırma- kullanılmak üzere inorganik membran üretimi ve iyileştirilmesi için çok sayıda araştırma gerçekleştirilmiştir.

Membranlar, bazı yapısal ve işlevsel özellikleri bünyelerinde birleştirmelidirler. Genellikle istenilen özellikler; yüksek seçicilik, geçirdiği türler için yüksek hız, operasyon koşullarında ısı-kimyasal ve mekanik dayanıklılık, düşük kirlenme hızı, uzun ve güvenilir membran ömrü ve yüksek üretimdir. Genel olarak tek bir malzemenin bütün özellikleri sağlaması güçtür.

### 2.3 Membranların Sınıflandırılması

Membranların fiziksel özellikleri incelendiğinde membran yapılarının çeşitlilik gösterdiği anlaşılır. Operasyonun yürütülmesi sırasında dikkate alınan mekaniksel kaygılar ve imalat prosesinin gereksinimleri membran malzemesinin seçilmesindeki ayrıntıları meydana getirir. Membranların fiziksel yapısı ve üretim prosesleri aşağıdaki Çizelge 2.3'te özetlenmiştir (Cardew ve Le, 1998).

Çizelge 2.3 Membran türlerinin üretim proseslerinin özetlenmesi ( Cardew ve Le, 1998)

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

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

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

Bu sınıflandırma kesin bir sınıflandırma değildir. Birçok membran yapısı yukarıdaki membranlardan birden fazlasına uyar (Topaç, 1996).

### 2.3.1 Yoğun Film Membranlar

İnce yoğun film yapıdaki simetrik membranlardır. Membranda mikroskobik boyutlarda gözenek bulunmaz ve tüm hacim makromolekül zincirlerin segmentleri arasındaki boşluklardan oluşmuştur. En basit membran yapıları yoğun polimer filmlerdir. En eski ticari membranlardır (Salt ve Dinçer, 2006).

Yoğun membranlar, film hazırlama için kullanılan yöntemlerden herhangi biriyle hazırlanabilir. Bunlar; eriyik ekstrüzyonu, basınçla kalıplama ve çözelti dökümüdür. Çoğunlukla polimer çözeltisinin cam tabaka veya sıvı yüzeyi üzerine yayıldıktan sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilirler. Bu membranların makroskopik tipi düz bir film şeklinde, ince duvarlı ama geniş çaplı tüp şeklinde olabilir (Salt ve Dinçer, 2006).

### 2.3.2 Homojen Mikrogözenekli Membranlar

Bu tür membranlar polimer, seramik, grafit, metal, metal oksit gibi pek çok malzemeden yapılabilirler. Mikrogözenekli membranlar en çok kaba filtrasyon, MF ve UF uygulamalarında kullanılırlar. Kimyasal veya ısıya karşı dirençli ancak mikroorganizma aktivitesine karşı hassas değildirler (Ösman ve Fındıçak, 2006).

### 2.3.3 Asimetrik Membranlar

Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. İntegral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir. İntegral asimetrik membran faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır (Pinto vd., 1999).

Bir membranda taşınım hızı membran kalınlığıyla ters orantılıdır. Ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film imalat teknolojisi yaklaşık 200 µm kalınlığa kadar mekanik açıdan güçlü ve hatasız film üretimi gerçekleştirebilir. Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit asimetrik membranlar çok daha fazla kalın gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşur. Yüzey tabakası ve alt destek yapısı tek bir işlemle veya ayrı olarak gerçekleştirilebilir. Kompozit bir membranda tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Ayırma özellikleri ve permeasyon hızları yüzey tabakasında belirlenir. Alt tabaka mekanik destek işlevi görür. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004).

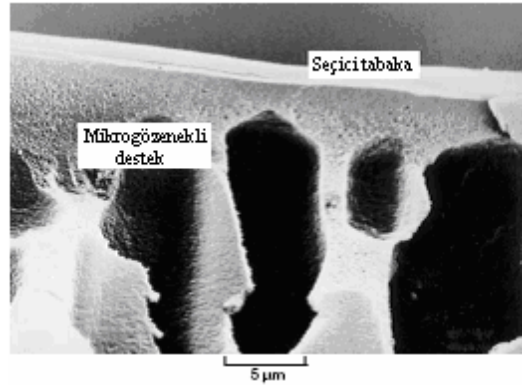
Bu tip membranlar, ince yoğun bir tabaka ve kalın bir makrogözenekli substrat üreten faz

dönüşüm yöntemiyle hazırlanabilir. Asimetrik membranların faz dönüşümü prensibine göre hazırlanabileceği dört yöntem vardır: kuru, yaş, ısı ve polimer katkı yöntemleri. Bu yöntemlerin tümü ortalama derişimdeki polimer çözeltisinin faz ayrımını içerir; ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelere çözücünün uzaklaştırılması asimetrik membranın makrogözenekli yapısını oluşturan boşluklar meydana getirir. Faz dönüşümü; membran çözeltisinin termodinamik olarak kararsız hale gelmesine ve sonuçta faz ayrımına gitmesine neden olan, ya su gibi çözücü olmayan bileşenin hareketi, ya da sıcaklık değişimiyle (ısı katkı) sağlanır (Fried, 2003).

### 2.3.4 Kompozit Membranlar

Asimetrik membranlar gaz ayırma için oldukça etkili membranlar olarak büyük potansiyele sahip olmalarına rağmen, hazırlanmaları sırasında üst tabakada bozukluklar ve delikler meydana gelebilir. Bu çok küçük delikler gaz moleküllerinin membrandan serbestçe geçmelerine ve ayırma kabiliyetinde azalmaya neden olur. Bu problem, ancak asimetrik membranların üst yüzeyinin silikon kauçuk gibi oldukça geçirgen polimeri ince bir tabaka kullanılarak açık deliklerin kapanmasıyla giderilebilir. Benzer şekilde asimetrik membranların kullanıldığı ters osmoz proseslerinde ayırma, destekleme, koruma gibi tüm fonksiyonların tek malzeme tarafından üstlenilmiş olması problem teşkil etmektedir. Öyleyse her fonksiyonu yerine getirmek üzere tek bir elemandan yararlanmak yerine, her fonksiyon için birbirinden farklı bileşenlerin oluşturduğu tabakalı membranları kullanmak çok daha akılcı ve faydalıdır.

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



Şekil 2.1 Kompozit bir membranın kesit görünümü (Baker, 2004)

### 2.3.5 Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar iki gruba ayrılabilir: emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar. Emülsiyonlar surfaktan sıvı membranlar olarak da adlandırılırlar. Destekli sıvı membranlar ise bir destek üzerinde toplanmış surfaktan türleriyle yapılandırılır (Pinto vd., 1999). Sıvı membranlar daha çok kolaylaştırılmış taşıyıcı taşınım için geliştirilmişlerdir (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004; Ryi vd., 2006; Lin, 2001).

Sıvı membranların hazırlanması için kullanılan en önemli teknik hidrofobik mikrogözenekli polimer yapıyı sıvı membran fazıyla doldurmaktır. Mikrogözenekli yapı mekaniksel gücü sağlar, sıvıyla dolmuş gözenekler ise seçici bir ayırma engeli gibi davranır. İkinci bir teknikte ise, dayanıksız sıvı membranlar emülsiyon tipi karışımlardaki yüzey aktif maddelerle kalın bir yağ filmi olarak dengede tutulurlar (Lin, 2001).

### 2.3.6 İyon Değiştirici Membranlar

Bu tip membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik ya da katyonik olarak adlandırılırlar (Cardew ve Le, 1998; Runge vd., 2005; Durmaz vd., 2005). Katyon değiştirici membranlar, katyonların geçişine izin verip,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$  gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise, anyonları geçirip,  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NRH}_2^+$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$ ,  $-\text{SR}_2^+$  gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir (Xu, 2005).

Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır (Cardew ve Le, 1998; Baker 2004; Pinto vd., 1999).

### 2.3.7 Seramik, Cam ve Metal Membranlar

Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilir. Bununla beraber son yıllarda diğer malzemelerin kullanımında artış görülmektedir (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004; Fried, 2003).

İnorganik membranlar mikrogözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikrogözenekli membranlar

daima, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenmiş ince bir film olarak hazırlanırlar. Bazı yoğun metalik membranlar da bu şekilde hazırlanabilirler (Fried, 2003; Xu, 2005). Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısıl kararlılığın gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004; Fried, 2003).

### 3. MEMBRAN PROSESLERİ

Membran prosesleri, ayırma işlemlerinde gittikçe önem kazanmaktadır. Bazıları gelişimini tamamlamışken bazıları halen geliştirilmektedir. Mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ gibi membran yöntemleri gelişimlerini tamamlayıp endüstriyel seviyeye pervaporasyon, gaz karışımlarının ayrılması gibi membran ayırma yöntemleri endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, laboratuvar ve pilot ölçekte halen gelişimlerine devam etmektedirler.

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyonda ayırma şekli birbirine benzerdir ve molekül eleme prensibine dayanır. Ters osmoza dayalı membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması membranı oluşturan zincirlerin ısı hareketine dayanır. Elektrodializde ise sulu çözeltilerden iyonların ayrılması için elektriksel potansiyel farkı itici kuvvet olarak kullanılır. Çizelge 3.1' de membran ayırma yöntemleri ile kısaca hangi karışımları ayırmada kullanıldıkları ve bu ayırma esnasında etkili olan itici güç belirtilmiştir (Zhu vd., 2006, Cheremisinoff, 2002 ).

#### 3.1 Mikrofiltrasyon (MF)

MF'de boyutu 0.1'den 20  $\mu\text{m}$ 'ye kadar olan ~~mikro~~membran tarafından tutulurlar.

Çoğunlukla borsal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabilirdiği gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır (Zhu vd., 2006; Fried, 2003; Cheremisinoff, 2002).

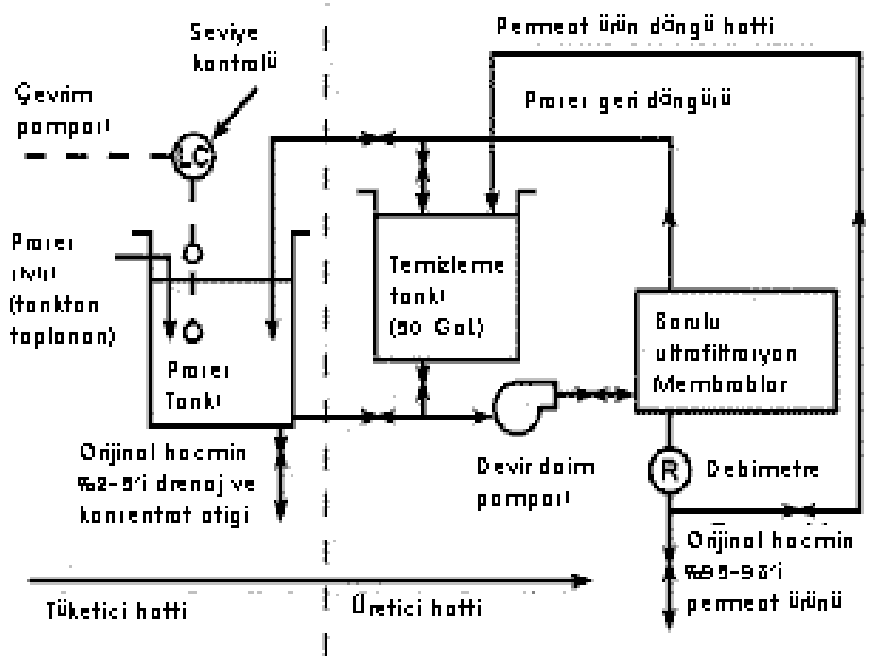
Çizelge 3.1 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri(Cheremisinoff, 2002)

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

### 3.2 Ultrafiltrasyon (UF)

UF membranları, RO membranları için de geçerli bir ayırma prensibine sahiptir ancak gözenek boyutları çok daha büyüktür (0.001-0.1  $\mu\text{m}$ ). Membran boyunca akışını sağlayan itici güç basınçtır ve 30-80 psig gibi düşük basınçlarda işletilebilirler. Genellikle borsal, kapiler ve spiral-sargı modüller kullanılır. UF membranlar, makromoleküller, kolloidal parçacıklar ve dispersiyonların ayrılarak saf ürün eldesinde veya ürünün derişiklendirilmesinde kullanılırlar. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının

arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyve suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur (Zhu vd., 2006; Cheremisinoff, 2002). Tipik bir ultrafiltrasyon işleminin blok diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



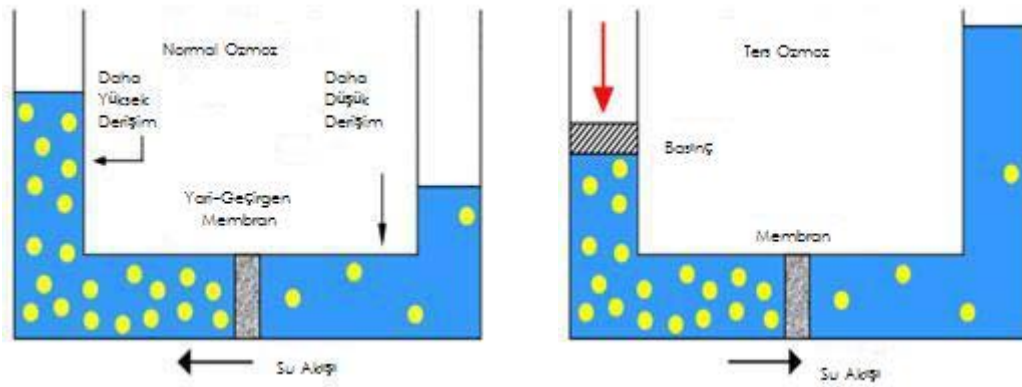
Şekil 3.1 Tipik bir ultrafiltrasyon işleminin blok diyagramı [1]

### 3.3 Nanofiltrasyon (NF)

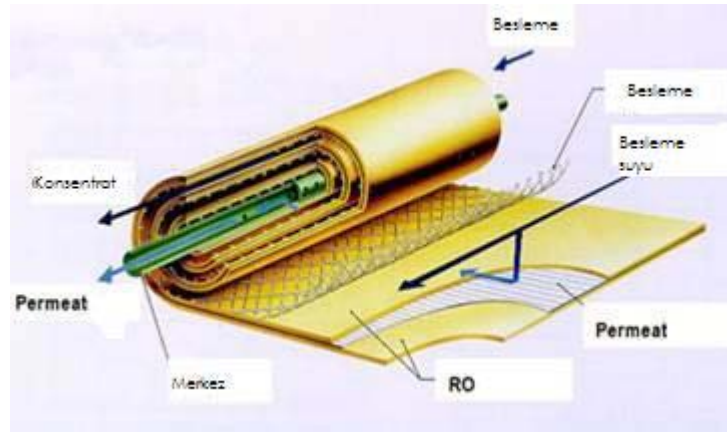
RO ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar NF membranlar (gözenek boyutu 0.002µm) olarak adlandırılırlar. Genellikle 200'den büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin (laktöz, sukroz ve glikoz gibi) karışımdan uzaklaştırılmasında uygundur. NF membran şeker ve bazı çok değerlikli tuzları ( $MgSO_4$  gibi) tutar, ancak çoğu tek değerlikli tuzu ( $NaCl$  gibi) geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. Yaklaşık  $1 m^3/m^2$  gün'lük akı için 70 psig'de kullanılabilirler. NF cihazlarında yaygın olarak spiral sargı membran modülleri kullanılmaktadır (Zhu vd., 2006; Cheremisinoff, 2002).

### 3.4 Ters Osmoz (RO)

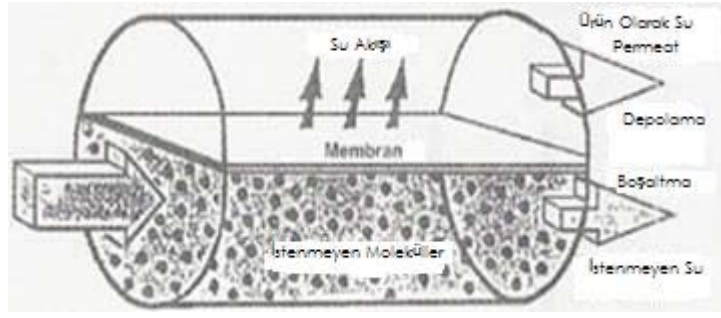
RO prosesi su içinde mevcut çözülmüş katı, bakteri, virüs ve diğer mikropları giderebilir. RO membranının gözenek çapı  $<0.001\mu\text{m}$ 'dir. RO'un önemli kullanım alanı deniz suyuundan içme suyu eldesidir ( $>800$  psig). Prosesin en belirgin özelliği hiçbir faz değişiminin olmamasıdır. Nispeten düşük miktarda enerji gerektiren basınç sürücülü (300-1500 psig) bir prosesdir. İçi boş lif ve spiral sargı modülleri tercih edilir. Ayrıca, gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultrasaf su üretimi, ilaç sektöründe kullanılacak kalitede su eldesi, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için su eldesi ve atık su muamelesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Zhu vd., 2006; Cheremisinoff, 2002).



Şekil 3.2 Normal osmoz işlemi ile ters osmoz işlemi arasındaki fark [2]

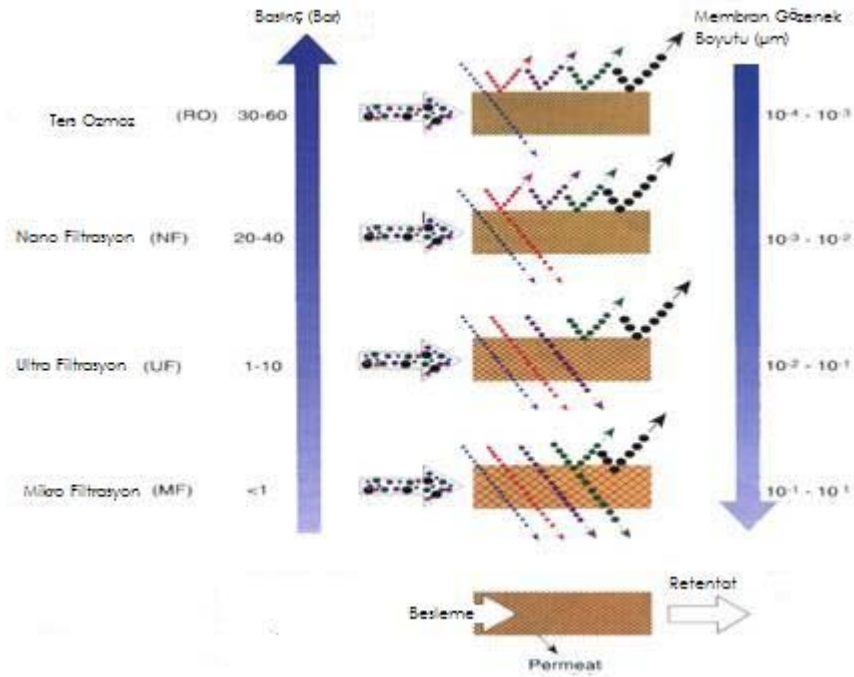


Şekil 3.3 Ters osmoz işleminin gerçekleştiği membran modülü [3]



Şekil 3.4 Ters osmoz işlemi ile suyun arıtılması [4]

Şu ana kadar incelediğimiz membran proseslerinin kısa bir özeti aşağıdaki Şekil 3.5' te görülmektedir.

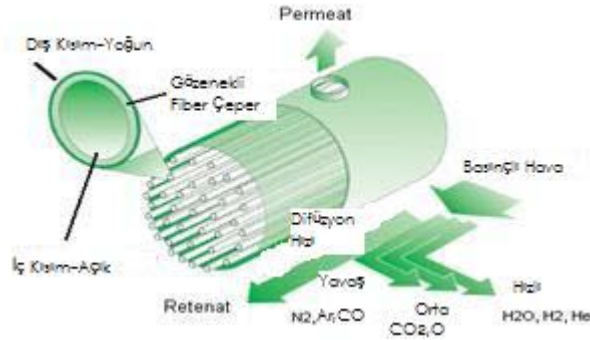


Şekil 3.5 Basınç ve membranın gözenek boyutuna göre uygulanan membran prosesleri [5]

### 3.5 Gaz Karışımlarının Ayrılması (GS)

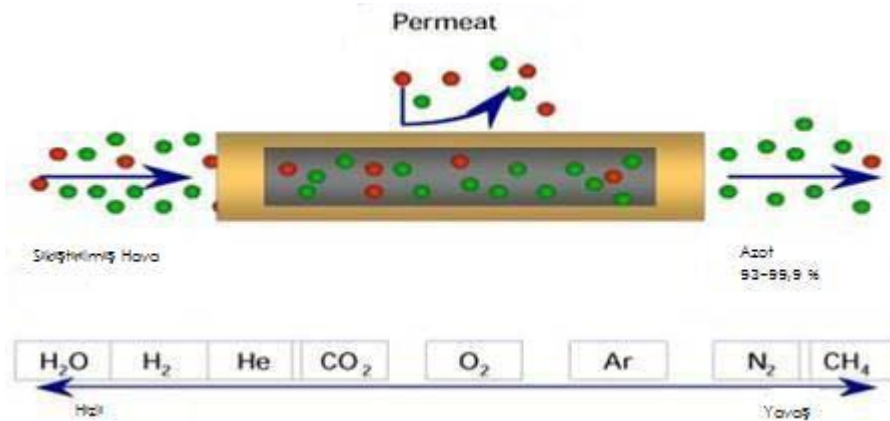
Bir gazın polimerdeki geçirgenliği, genelde gazın boyutunun küçülmesi ve gazın çözünürlüğünün yükselmesi ile artar. Akı ve seçicilik temelinde membranlar gözenekli, gözeneksiz ve asimetrik olarak sınıflandırılabilir. Gözenekli membranlarla gaz ayırımı yüksek akı ve düşük seçicilik verirken, gözeneksiz membranlar düşük akı ve yüksek seçicilik verir. Gözeneksiz membranların en büyük avantajı, permeatların boyutları aynı olsa bile membrandaki çözünürlükleri farklıysa ayrılabilmesidir. Asimetrik membranlar ise ince bir

ayırıcı üst tabaka ve çok daha kalın bir fiziksel destek tabakasından oluşur (Borchardt, 2003).



Şekil 3.6 Gaz karışımının membran yardımı ile ayrılması [6]

Genellikle ince film kompozit polimerik membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etilselüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{S}$  ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar) veya  $\text{CH}_4$  veya  $\text{NH}_3$ 'den  $\text{H}_2$  ayrılması (polisülfon membranlar) gibi uygulamalar mevcuttur. Kullanılan membran modülleri genellikle içi boş lif ve spiral-sargı modüllerdir. (Cassano vd., 2006; Fried, 2003; Pandey ve Chaunan, 2001; Degreve vd., 2001).



Şekil 3.7 Bir gaz karışımından azotun membran prosesiyle ayrılması [7]

### 3.6 Pervaporasyon (PV)

Bir polimerik membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği PV, ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır.

PV prosesinde besleme karışımı, besleme bileşenlerinden birini seçici olarak geçiren membranın bir yüzüyle temas halinde tutulmaktadır. Membranın alt tarafına vakum (vakum pervaporasyonu) veya indirgenmiş basınç (süpürücü gaz pervaporasyonu) uygulanmaktadır. Permeat buharı yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırılır ve ürün akımı olarak geri kazanılır (Richardson, 2002). Bileşenin kısmi basıncı denge buhar basıncının altına düştüğünden bileşen membrandan geçer ve bundan dolayı membrandan buhar olarak ayrılır. Ayırma, membrandan geçen karışım bileşenlerinin permeasyon hızıyla orantılıdır (Feng ve Huang, 1997; Zhang ve Drioli, 1995). Bu yüzden PV kaynama noktası yakın olan bileşenlerden oluşan karışımların veya destilasyon veya diğer ayırma işlemleriyle ayrılması güç olan karışımların ayrılmasını mümkün kılar (Salt vd., 2005; Athayde, 1997).

PV difüzyon kontrollü bir proses olduğu için akı genellikle düşüktür. Bu nedenle membrandan seçici olarak geçen bileşenler beslemede düşük yüzdeli olduğunda daha ekonomik olmaktadır (Shah vd., 1999). PV uygulamaları temiz teknoloji olarak da adlandırılmaktadır ve genel olarak üç kategoriye ayrılabilir:

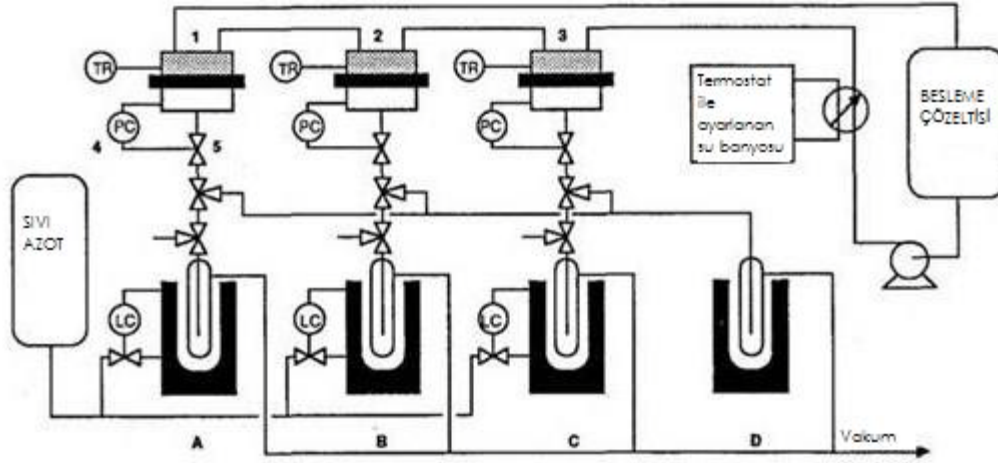
- i) organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması,
- ii) sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması,
- iii) organik karışımların ayrılması (Smitha vd., 2004).

Tipik bir pervaporasyon düzeneği Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

### 3.7 Buhar Permeasyonu (VP)

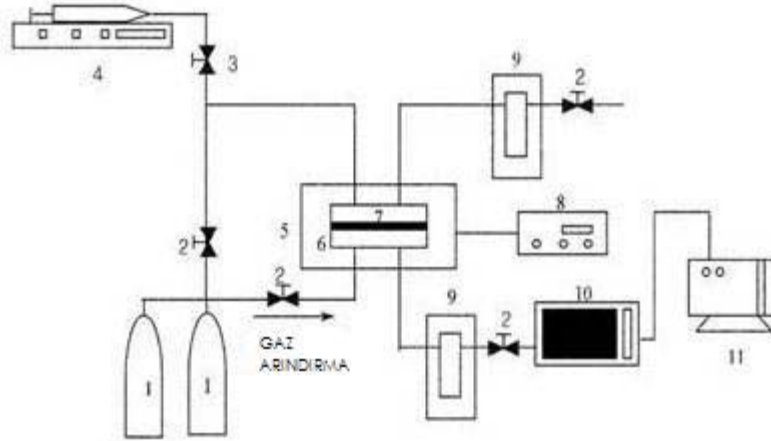
VP, sıvı karışımların ayrılması için kullanılan başka bir membran prosesidir. Ayırma verimi, karışımı oluşturan bileşenlerin gözenekli olmayan membran içindeki çözünürlükleri ve membran boyunca taşınım hızlarındaki farklılıklarla belirlenir. Besleme akımı membrana doymun buhar olarak beslenir. Permeat membrandan buhar olarak alınır ve düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılır (Groupe Carbone Lorraine, 1995). Metanol ve trimetilborat karışımlarının ayrılmasına yönelik olarak Sulzer Chemtech tarafından geliştirilen ve destilasyon ve buhar

permeasyonunu içeren hibrid bir buhar permeasyon prosesinin ticari uygulaması mevcuttur (Jonquières, 2002).



Şekil 3.8 Bir pervaporasyon düzeneği [8]

Buhar permeasyonunda besleme karışımı membranla temas etmeden önce buharlaştırılır ve membran içinde faz değişimi yoktur. Membran boyunca bir sıcaklık düşüşü meydana gelmez. İtici kuvvet besleme ve permeat tarafları arasındaki kısmi buhar basıncı farkıdır. Alkol, ester, eter ve keton gibi çözücülerden suyun ayrılmasında uygulanabilmektedir (Groupe Carbone Lorraine, 1995). Buhar permeasyonu düzeneği genel olarak Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



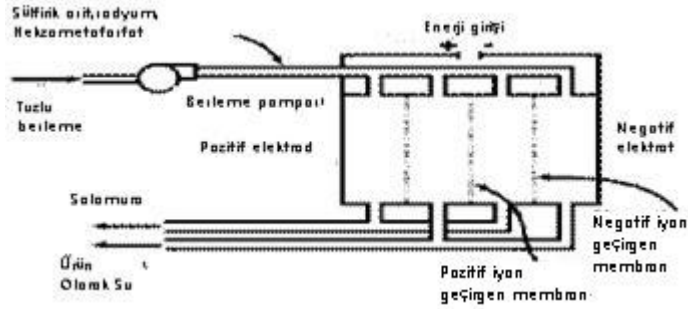
Şekil 3.9 Buhar permeasyonu düzeneğinin şematik gösterimi [9]

1:Gaz tüpü, 2:Küresel vana, 3:Yanak vana, 4:Püskürtmeli pompa, 5:Fırın, 6:Permeasyon hücresi, 7:Membran, 8: Termometre, 9: Tuzak, 10: Gaz kromatografisi, 11: Vakum pompası

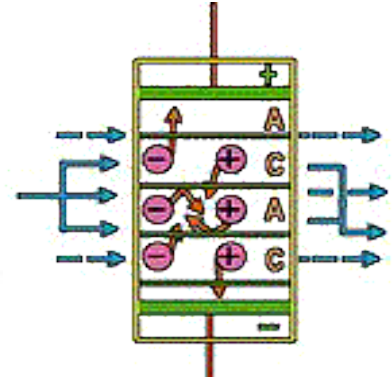
### 3.8 Elektrodializ (ED)

Elektrodializde iyonlar elektriksel itici kuvvetin etkisiyle çözeltilerden ve membranlardan aktarılırlar. Günümüzde ED, en genel kullanımı ile, elektriksel alan ve iyon değiştirici membranlar vasıtasıyla sisteme beslenen sulu elektrolit çözeltisinin, yüksek tuz oranlı suya ve tuzu giderilmiş suya ayrılmasında kullanılan elektrolitik bir proses olarak nitelendirilebilir (Baker, 2004).

Elektrodializ, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, pH kontrolü ve ağır metal geri kazanımı, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Baker, 2004; Paul ve Sikdar, 1998).



Şekil 3.10 Elektrodializ İşlemi Diyagramı



Şekil 3.11 Elektriksel Yük Dağılımı[10]

Çizelge 3.2 Başlıca membran ayırma proseslerinin karakteristik özellikleri(Cardew ve Le, 1998)

Proses	Membran Tipi	İtici Güç	Ayırma Mekanizması	Membran malzemesi
Mikrofiltrasyon	Simetrik mikrogöznekli 0.1-10 µm	$\Delta P$ 0,2-2 bar	Eleme	Selüloz nitrat/asetat, PVDF, Poliamid, Polisülfon, PTFE, Polikarbonat, Metal Oksit, Cam, Seramik
Ultrafiltrasyon	Asimetrik mikrogöznekli 1-100 nm	$\Delta P$ 1-10 bar	Eleme	Polietersülfon, PP, Nylon 6, PTFE, PVC, Akrilik kopolimer
Nanofiltrasyon	Asimetrik ince film 0.5-2 nm	$\Delta P$ 5-35 bar	Çözünme-difüzyon	Selüloz asetat (CA), Aromatik poliamid, Polivinilalkol, Polisülfon, Polietersülfon
Ters Ozmoz	Asimetrik kabuk tipi <1 nm	$\Delta P$ 10-100 bar	Seçimsel absorpsiyon, kapiler akış	CA, Aromatik Poliamid
Diyaliz	Simetrik mikrogöznekli <1 nm	$\Delta \mu$	Eleme/Sınırlı Difüzyon	Selüloz, CA, Polimetilmetakrilat (PMMA), Polivinil kopolimeri ve polisülfonlar
Elektrodiyaliz	Anyon ve katyon değiştirici membranlar	$\Delta \phi$	Zıt iyon geçişi	Sülfolanmış çapraz bağlı polistiren
Gaz Ayırma	Asimetrik homojen polimer	$\Delta P, \Delta \mu$	Çözünme-difüzyon	Silikon kauçuk, polisülfon, selüloz asetat, poliimid, poliamid, polikarbonat, polieterimid
Pervaporasyon	Asimetrik homojen gözneksiz polimer	$\Delta P$	Çözünme-difüzyon	Poliakrilonitril, Poliester, Polivinilalkol, Silikon kauçuk, Teflon
Membran Distilas.	Simetrik hidrofobik göznekli	$\Delta P$	Buhar difüzyonu	PTFE ve benzeri polimerler

Çizelge 3.3 Membran ayırma proseslerinin başlıca uygulamaları ve alternatifleri(Cardew ve Le, 1998)

PROSES	UYGULAMA ŞEKLİ	EN ÖNEMLİ UYGULAMA ÖRNEKLERİ	ALTERNATİF PROSELER
Mikrofiltrasyon	Steril filtrasyon, berraklaştırma	<ul style="list-style-type: none"> <li>İlaç sanayinde ve musluk suyunda sterilizasyon</li> </ul>	Sedimentasyon, Santrifüjleme
Ultrafiltrasyon	Makromoleküllerin çözeltilerden ayrılması	<ul style="list-style-type: none"> <li>Peynir yapımından önce sütün ön konsantrasyonu</li> <li>Gıdaların ve meyve sularının soğuk sterilizasyonu</li> <li>Endüstriyel atıkların geri kazanılması</li> </ul>	Santrifüjleme
Nanofiltrasyon	Sertlik ve tuz giderimi	<ul style="list-style-type: none"> <li>Suyun yumuşatılması</li> <li>Şekerde renk ayarlamasının yapılması</li> </ul>	Distilasyon, Evaporasyon
Ters Osmoz	Çözeltilerden tuzlarının ayrılması	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tatlı su,acı su ve deniz suyundan içilebilir su</li> <li>Endüstriyel atık suların işlenmesi</li> </ul>	Distilasyon, Evaporasyon, Diyaliz
Diyaliz	İnorganik iyonlar ve diğer küçük parçacıklardan kolloidlerin ayrılması	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nikel sülfatın sülfirik asitten ayrılması</li> <li>Hemodiyaliz ile kandan metabolik atıkların uzaklaştırılması</li> </ul>	Ters osmoz
Elektrodiyaliz	Zıt yüklere sahip iyonların ayrılması	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tuzlu ve acı sudan içilebilir su ve tuz üretimi</li> <li>Elektrokaplama sonucu oluşan atık suların işlenmesi</li> <li>Peynir altı suyunun demineralizasyonu</li> </ul>	Kristalizasyon, Çöktürme
Gaz Ayırma	Gaz karışımlarının ayrılması	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hidrokarbonlardan CO<sub>2</sub> veya H<sub>2</sub> ayrılması</li> <li>Sentez gazındaki H<sub>2</sub>/CO oranının ayarlanması</li> <li>Havanın dehidrasyonu ve zenginleştirilmesi</li> </ul>	Absorpsiyon, Adsorpsiyon, Yoğuşurma
Pervaporasyon	Azeotropik karışımlarının ayrılması	<ul style="list-style-type: none"> <li>Etanol ve diğer organik çözücülerin dehidrasyonu</li> </ul>	Distilasyon
Membran Distilasyonu	Sulu çözeltilerin distilasyonu	<ul style="list-style-type: none"> <li>Suyun tuzunun giderilmesi ve saflaştırılması</li> </ul>	Distilasyon

#### 4. STANDART MEMBRAN MODÜLLERİ

Membranların uygulama alanları genişledikçe mümkün olduğunca kaliteli operasyon ve sermaye maliyeti kaygılarını karşılayacak optimize ürünü elde etme çalışmaları hız kazanmıştır. Membran sistemlerinde optimizasyon uygulamaları şu aşamalarda ele alınabilir.

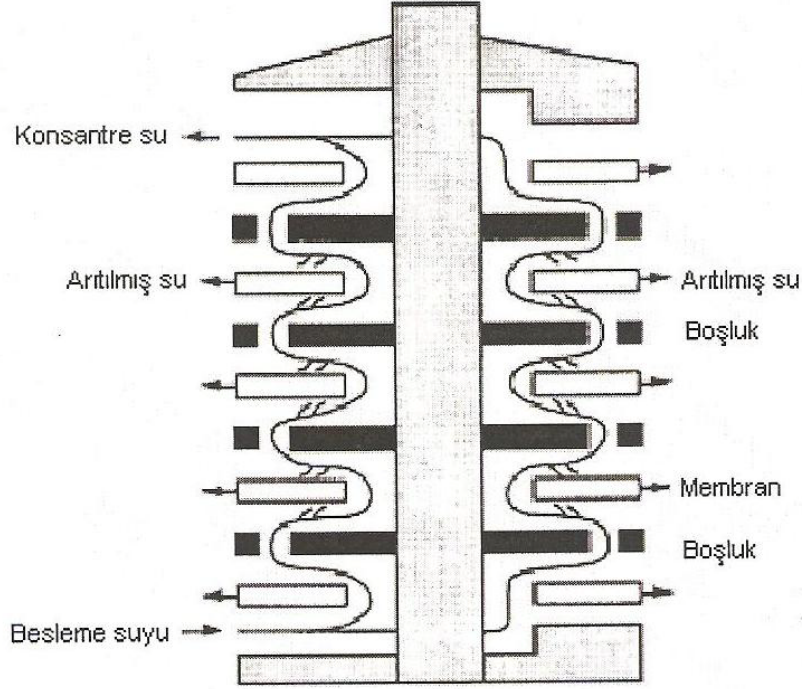
- 1) Membran
- 2) Membran modülasyonu
- 3) Sistem
- 4) Proses

İlk laboratuvar çalışmalarında membranlar düz tabaka biçiminde kullanılıyordu. Farklı çaptaki endüstriyel uygulamalarda membranlar, uygun biçimde muhafaza edilerek sabitlenebilecekleri kullanışlı ünitelere yerleştirilmelidir. Örneğin, sıvı ve gazların ayrılması ve deniz suyunun tuzunun giderilmesi ve saflaştırılmasına yönelik ticari uygulamalarda akı gereksinimlerini karşılamak için çok büyük yüzey alanlarına ( $10^3$ - $10^7$  m<sup>2</sup>) ve yüksek alan/hacim oranlarına (dolgu yoğunluğuna) sahip uygun biçimde paketlenmiş membranlar gerekmektedir. Bu yönde yapılan cihaz tasarımları hem maliyeti hem de performans ve operasyonel faktörleri (örneğin, temizleme, yenisini koyma) dengeli biçimde gözetmek zorundadır. İşte bütün bu endüstriyel gereksinimleri karşılayacak yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip 5 tip membran modülü geliştirilmiştir (Cardew ve Le,1998; Fried,2003).

- 1) Plaka(levha)-Çerçeve [Plate and Frame]
- 2) Spiral Sargı [Spiral Wound]
- 3) İçi Boş Lif [Hollow Fibre]
- 4) Borusal [Tubular]
- 5) Kapiler (kılcal) [Capillary]

#### 4.1 Plaka-Çerçeve Modülü

Plaka-Çerçeve modülü, ilk endüstriyel membran uygulamalarında kullanılan düz tabaka modüllerin günümüzdeki uyarlamasıdır. Bu modülde bir dizi membran, plakalar arasında besleme yüzeyleri birbirine bakacak ve plakalar arasında akış kanalı bırakacak (sandviç tasarım) biçimde yerleştirilmiştir (Şekil 4.1).

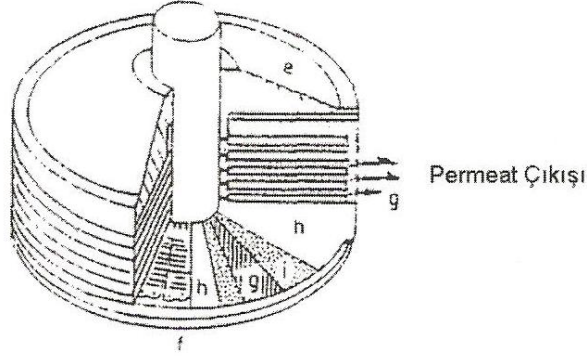


Şekil 4.1 Plaka-çerçeve modülü (Matsuura, 1994)

Plaka-çerçeve modülleri 100'e varan sayıda membran içerebilirler. Bu membranlar, destek vazifesi gören gözenekli ve akışa karşı çok az direnç gösteren bir 0.5-1 mm kalınlığında levhalara bağlıdır. Destek tabakası olarak hem esnek hemde sert malzemeler kullanılabilir. Membranların bu şekilde yerleştirilmesiyle paketleme yoğunluğunun yüksek olması sağlanır. Besleme tüm membran yüzeyini kaplayacak şekilde modül içinde içeriye ve dışarıya doğru akar. Permeat ise her destek tabakasından ayrı ayrı toplanır (Salt ve Dinçer, 2006).

Bu modül tipi, gaz ayırma dışındaki tüm membran proseslerinde uygulama alanı bulmaktadır; ancak en yaygın uygulaması elektrodializ hücresi kullanılan proseslerdir (süt endüstrisinde olduğu gibi). Elektrik etkisi ile yürüyen prosesler için plaka-çerçeve geometrisi elektrik alanı gereksinimini en ideal biçimde karşılamaktadır. Plaka-çerçeve modülleri pervaporasyon uygulamalarında kullanılan tek modül tipidir (Topaç, 1996).

Plaka-çerçeve modüllerinde membran maliyeti tüm modülün maliyetine oranla minimum seviyededir (<5%). Bu da modülün ekonomik açıdan çok da cazip olmadığını göstergesidir. Bu modülün en özgül yönü, yapısı gereği hasar gören ve/veya kirlenen membranı bulmanın, sökmenin ve tekrar yerleştirmenin kolay ancak biraz zaman alıcı olmasıdır. Özellikle küçük ölçekli ancak yüksek besleme kapasiteli uygulamalarda (örneğin ilaç sanayinde) oldukça kullanışlıdır. Plaka-çerçeve modüllerinden ar-ge çalışmalarında ve gıda endüstrisinde faydalanılmaktadır (Cardew ve Le, 1998).

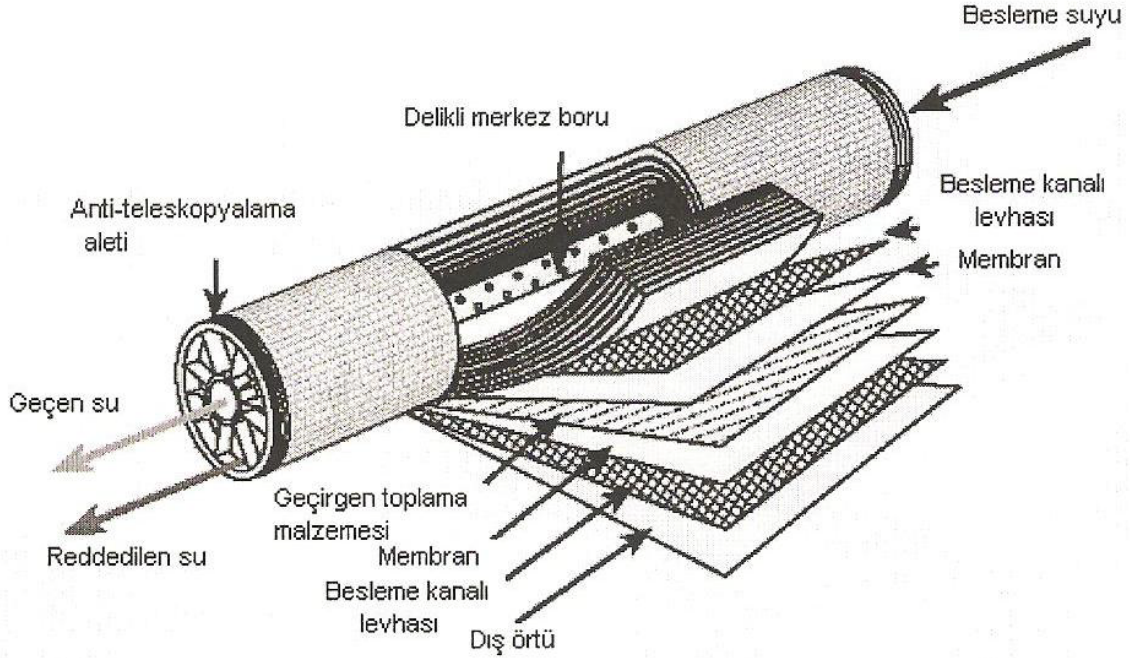


Şekil 4.2 Plaka-çerçeve membran modülünün dikey kesiti (Topaç,1996)

#### 4.2 Spiral Sargı Modülü

Spiral sargı modülü plaka-çerçeve modülünün şekil itibariyle uzatılmasıyla oluşan üç kısımdan (besleme kanalı-membran-permeat kanalı) oluşan yapraklı bir yapı gibi düşünülebilir (Şekil 4.3). Permeat toplama tabakası ve üzerindeki aktif membran ve onları saran besleme kanalı tabakasının (spacer) silindirik biçimde gözenekli ürün tüpünün etrafına sarılmasıyla çok tabakalı bir modül yapısı oluşur. Besleme ve konsantrat bu tabakalar arasında oluşan yaklaşık 1 mm derinliğindeki kanallar arasında akarken permeat da sarmal şekilde beslemenin akış yönüne dik olarak sistem dışına açılan gözenekli tüpe doğru akar ve burada biriktirilir. Kullanılan tüp yaprak basınç düşüşünü arttırmak için en fazla 1.5 m uzunluğundadır. Membranlar ise 80°C'ye varan sıcaklıklarda çalışabilecek dayanıklılıkta olmalıdır. RO için tasarlananlar spiral sargı membran modülleri 0.2 m çapındadır 28 m<sup>3</sup>/gün'e kadar akış hızları olanlar mevcuttur ve 40 bar'a kadar basınç meydana getirebilirler (Cardew ve Le, 1998; Fried, 2003).

Membran için selüloz asetat, poliamid ve kompozit poliamid malzemeler kullanılırken, kaplama malzemesi olarak küçük modüller için çoğunlukla polietilen veya polivinilklorür (PVC) şeritler; büyük modüller için ise fiber takviyeli plastikler (FRP) tercih edilir.



Şekil 4.3 Spiral sargı modülü (Fried, 2003)

Spiral sargı modüllerinde bulunan dar akışkan yoluna karşın akış türbülanslı değildir. Ağ gözlerinin (mesh) varlığı ve konumu beraberinde dikkate değer bir basınç düşüşü (  $\Delta P$  ) getirmiştir ki bu da akış debisinin (Q) lineer olamayan bir fonksiyonudur ve

$$\Delta P = aQ + bQ^2 \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Q akış debisini ifade etmektedir. Eşitliğin sağındaki ilk terim sıcaklığa bağlı viskozite terimi ikinci terim ise atalet terimidir (Cardew ve Le, 1998).

Spiral sargı modülleri; gaz ayırma, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ve ters osmoz proseslerinde kullanılır. Ters osmoz uygulamaları için en çok tercih edilen tasarım spiral sargı modülüdür.

Bu modülün gelişim süreci oldukça yakın tarihte başlamıştır. 1950'lerin başında Tom Arden ve George Solt geliştirdikleri ilk spiral sargı elektroliz ünitesi için patent almıştır. Ancak bu konseptin ticari kimliğe bürünmesi yaklaşık 40 yıl sonra olmuştur. 1980'lerde ultrafiltrasyon için de spiral sargı modülü geliştirilmiş ve küçük hacimli katıların konsantrasyonu, (örneğin

pirojenlerin ayrılması) için kullanılmıştır. Yakın zamanda mikrofiltrasyon uygulamaları için seramik membranlı spiral sargı modülleri geliştirilmiş ve bunlar kostik üretimi için denenmeye başlanmıştır.

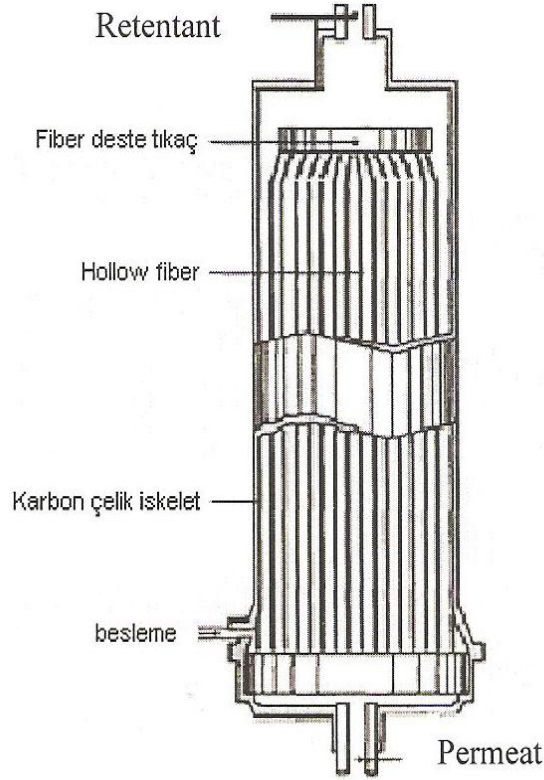
Spiral sargı diğer membran modülleri ile karşılaştırıldığında karmaşık tasarımı ile ayrılır. Bir modül yaklaşık 11 kadar farklı malzemenin bir araya gelmesi ile oluşturulur (Çok yakın zamana kadar tasarım elemanları el yapımı olmak zorundaydı). Tüm bu dezavantajlara karşı spiral sargı modülleri yüksek membran yüzey alanı paketlemesi için makul bir çözümdür. Karmaşık iç tasarımına karşın tek kişi tarafından kontrol edilebilecek kadar kolay kullanıma sahiptir ve farklı malzemeler ile çok farklı biçimde çalışma imkanı sunmaktadır. Maliyetinin düşük olmasından ve şişmeye karşı önemli ölçüde direnç göstermesinden dolayı gıda üretimi vb. bir çok uygulamada bu modül tipi tercih edilir (Cardew ve Le, 1998; Uzun ve Keleşler, 2002; Fried, 2003).

### 4.3 İçi Boş Lif Modülü

Ana hatları ile uçları epoksi reçine tamponla kapanmış yığın lif demetinden oluşan PVC veya akrilik tüp biçimindedir. Bu modül tipinde kullanılan membranlar içinde delik şeklinde boşluklar içeren liflerdir. Besleme liflerin iç veya dış tarafına verilir, permeat da lif duvarından geçerek (ters osmozda olduğu gibi) besleme ile aynı uçtaki veya (HD, MF, UF'de olduğu gibi) kabuk etrafındaki açıklıktan dışarı verilir. Lifler asimetrik membran yapısına sahiptir ve taşınımın gerçekleştiği aktif ince tabakası besleme tarafına gelecek şekilde yerleştirilirler (Şekil 4.4) (Cardew ve Le, 1998; Uzun ve Keleşler, 2002).

İçi boş lif modülü; ters osmoz, gaz ayırma, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve hemodiyaliz uygulamalarında sıkça kullanılır. Gıda endüstrisinde kullanımları ise azalmaktadır. Tıkanmaya karşı hassas olduklarından nispeten temiz besleme akımı girdili sistemler için tercih edilirler. Bu modül kullanıldığı durumda 50-100 µm çaplı patiküllerin tutulması için ön arıtmaya ihtiyaç vardır (Cardew ve Le, 1998).

Ters osmoz uygulamaları için poliamid, selüloz triasetat ve polisülfon; gaz ayırma için genellikle polisülfon; ultrafiltrasyon için polistiren; mikrofiltrasyon için polipropilen ve polistiren lifler tercih edilir. Büyük çaplı ticari gaz ayırma birimlerinde kullanılan lifler oldukça ince (<100µm) olmakla birlikte uzunlukları yüzlerce metreyi bulmaktadır. RO prosesi içinde ince lifler kullanılır fakat bunlar ancak 1-2 m boyundadır. Bunların aksine, hemodiyaliz birimleri biraz daha kalın (200µm) ve 25 cm'yi bulan uzunlukta yaklaşık 10000 lif içerir. UF ve MF'de hidrolik kirlenme taleplerini karşılamak için geniş lifler kullanılır.



Şekil 4.4 İçi boş lif modülü[11]

İlk içi boş lif tasarımları, tuzlu ve acı suda tuz giderilmesi için DuPont adlı şirketin geliştirdiği Permasep B9 ve B10 modülleri olmuştur. Bu modül  $10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  yüzey alanı/hacim oranı sağlayan  $85 \mu\text{m}$  dış çaplı,  $21 \mu\text{m}$  et kalınlığında lifler içeriyordu. Lif içindeki akış laminardı r ve membran geçirgenliği spiral sargı ve plaka-çerçeve modüllerine göre biraz azdır (Cardew ve Le, 1998).

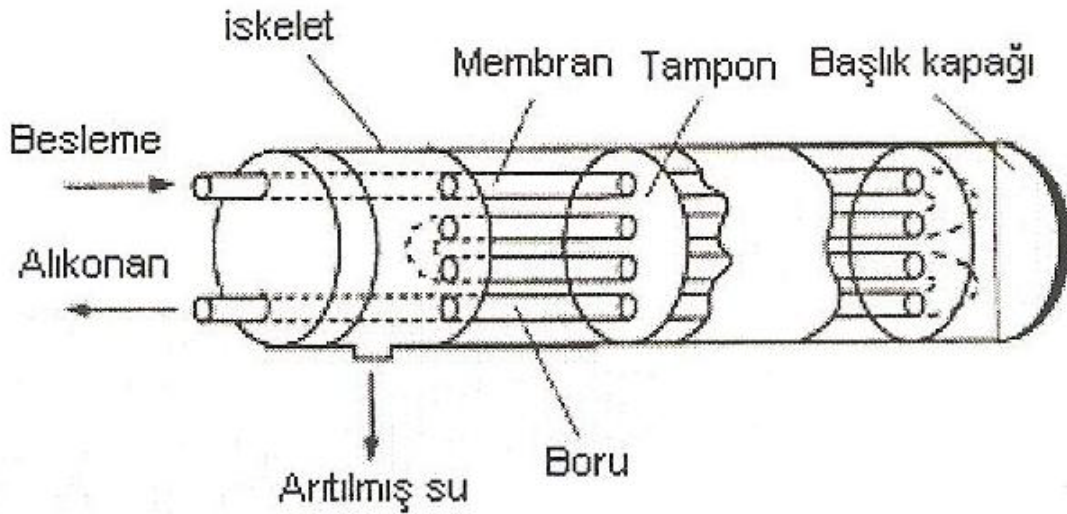
İçi boş lif modülleri düşük maliyete ve birim hacim başına yüksek yüzey alanına sahiptirler. Bu nedenle belirli bir kapasite için içi boş lif modüllerinin boyutları diğerlerinin boyutlarından daha küçüktür. Aynı hacime 3-30 kat daha fazla membran alanı sığdırılır. Yine avantaj olarak; membranı destekleyecek bir ara tabaka ya da iskeletine ihtiyaç duymazlar. Bu modülün dezavantajı ise bir içi boş lifin küçük deliklerinden geçen akışkanın ilerleyişi sırasında göze çarpan basınç düşüşüdür. Bu basınç düşüşünü engellemek için gözenek çapını arttırmanın yanı sıra modül uzunluğunu kısaltma yoluna gidilebilir (Uzun ve Keleşler, 2002).

Lif membranlar hassas olduklarından kullanım esnasında kolayca zarar görebilirler. Fakat temizlik gerektirmezler ve herhangi bir sisteme kolaylıkla yerleştirilebilirler (Cardew ve Le, 1998).

#### 4.4 Borusal Modül

Borusal modüller, borulu ısı değiştiricileri anımsatırlar. Diğer membran cihazlarına oranla oldukça büyüktürler. Membran sayısı 1 ile 100 arasında değişebilen gözenekli ve sert destek tüplerinin içine boylu boyunca tutturulmuştur (şekil 4.5). Ortam koşullarının çok sert olduğu bazı durumlarda membran organik yerine inorganik malzemelerden (seramik, paslanmaz çelik gibi) yapılabilir. Tüp biçimindeki membran sarımların çapları ise tipik olarak 1-2.5 cm aralığında değişir. Besleme aşağıya, tüpün merkezine doğru hareket ederken permeat duvarların içinden geçerek modülün kenarlarına doğru kanalizasyon olur. Akış turbülanslıdır. Tüp kesitlerinin daima dairesel olması gerekmez; kare, dikdörtgen veya yıldız biçimli kesitler de kullanılabilir (Salt ve Dinçer, 2006).

Borusal membran modüllerinin başlıca uygulamaları; ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur. Özellikle gıda endüstrisinde ve içme suyunun hazırlanması prosesinde toplam askıda katı maddelerin (TOC) giderilmesi için kullanılırlar (Ösman ve Fındıcak, 2006).



şekil 4.5 Borusal modül (Fried, 2003)

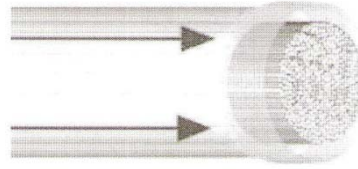
Diğer modüllere nazaran düşük membran yüzey alanı sunmalarına rağmen çok kolay biçimde mekanik olarak temizlenebilirler. Turbülanslı akış ve temizleme kolaylığı sayesinde askıda katı madde konsantrasyonu ve viskozitesi yüksek sıvılarda, membran tıkanmadan uzun süre kullanılabilir. Ancak pompalama açısından yüksek enerjiye gereksinim duyduklarından pahalıdırlar ve işletme maliyetleri yüksektir.

Bu modül tipleri; beslemenin, potansiyel kirliliklerini uzaklaştırmak için, ön muamele edilemediği veya modülün buharla sterilize edilmesi gerektiği ufak çaplı uygulamalarda kullanılır. Ayrıca şişmeye karşı yüksek direnç ve/veya temizleme açısından kolaylık gerektiren durumlarda tercih edilir (Fried, 2003).

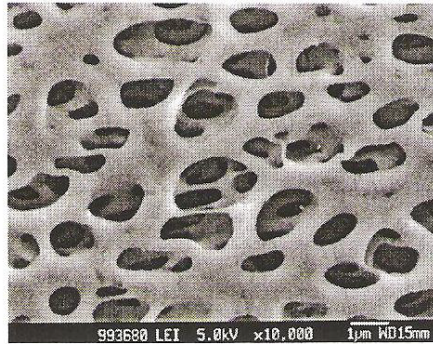
#### 4.5. Kapiler Modül

İçi boş lif modüllerine oranla daha büyük çaplı liflerden oluşan modüller kapiler modül olarak adlandırılmaktadır (Şekil 4.6).

Kapiler membran modülü, iç çapı 0.2- 3 mm olan çok sayıda kılcal membran borularının bir demet haline getirilip tüp içerisine yerleştirilmesiyle hazırlanır. Besleme çözeltisi kılcal membran borular içinden akar. Permeat ise kılcal boru duvarlarından (Şekil 4.7) geçerek dış tüpte toplanır.



Şekil 4.6 Kapiler modülün genel tasarımı[12]



Şekil 4.7 Kapiler membran dış duvarının elektron mikroskobu görüntüsü[12]

Kapiler modül genelde ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon proseslerinde kullanılır. UF kapiler modüller için kullanılan başlıca polimerler; polisülfon, poliakrilonitril ve klorlu poliolefinlerdir. Bütün uygulama seçeneklerinde proses akımları, gözenekleri tıkayan büyük parçacıklar ve polimerik lifleri bozan şişmelere ve sızıntılara sebep olabilecek kimyasalları uzaklaştırmak için ön muameleye tabi tutulmaktadır (Cardew ve Le, 1998; Fried, 2003).

#### 4.6 Membran Modülünün Seçimi

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

Endüstride seçilen modül tipi uygulamaya ve mevcut teknolojiye göre değişir. Membran modülü seçiminde ayırmanın tipine göre göz önüne alınan en önemli faktörler şunlardır:

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

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

Çizelge 4.1 Bazı membran modüllerinin farklı yönlerden karşılaştırılması (Wagner, 2001)

	Spiral Sargı	Borsal		Plaka-Çerçeve	İçi Boş Geniş Lif	İçi Boş İnce Lif	Seramik
		Yüksek fiyatlı	Düşük fiyatlı				
<b>Membran yoğunluğu</b> [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	Yüksek	Düşük		Orta	Orta	Çok yüksek	Düşük
<b>Tesis Yatırımı</b>	Düşük	Yüksek	Düşük	Yüksek	Çok yüksek	Orta	Çok yüksek
<b>Kirlenme eğilimi</b>	Orta	Düşük		Orta	Düşük	Çok yüksek	Orta
<b>Temizlenebilme</b>	İyi	İyi		İyi	Kötü	Olanaksız	İyi
<b>Çeşitli Masraflar</b>	Düşük	Yüksek	Düşük	Orta	Orta	Düşük	Yüksek
<b>Çalışma akışı</b>	Orta	Yüksek	Orta	Orta	Yüksek	Düşük	Çok yüksek
<b>Lüzmülü ön filtreleme düzeyi</b>	<50 µm	Kaba süzme		<100µm	<100µm	<5 µm	Kaba süzme

Pratikte her membran modülünün kanıtlanmış faydaları görüldüğünden etkin olduğu bir uygulama sektörü vardır. Buna rağmen her tasarımın kendine özgü üstünlükleri vardır ve bunlar geliştirilmeye müsaittir. Çizelge 4.2’de başlıca beş membran modülünün getirdiği avantajlar, dezavantajlar ve tercih edildiği prosesler gösterilmiştir (Wagner, 2001).

Çizelge 4.2 Membran modüllerinin avantajları/dezavantajları ve kullanıldığı prosesler  
(Cardew ve Le, 1998)

<b>Membran modülü</b>	<b>Avantajları</b>	<b>Dezavantajları</b>	<b>Ayırma prosesi</b>
<b>Düz Plaka</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Geniş membran seçeneği</li> <li>- Sökülerek temizlenebilme</li> <li>- Düşük enerji gereksinimi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek maliyet</li> <li>- Zaman alıcı membran değişimi</li> <li>- Sızıntı problemi çıkarabilme</li> </ul>	D, ED, MF, UF, PV
<b>Spiral Sargı</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Düşük alıkoyma zamanı</li> <li>- Az yer kaplayan sistem</li> <li>- Geniş malzeme seçeneği</li> <li>- Geniş yüzey alanı</li> <li>- Düşük sermaye maliyet</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ölü noktalar içerebilme</li> <li>- Geri yıkanamama</li> </ul>	RO, NF, GS, UF
<b>İçi Boş Lif</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Az yer kaplayan sistem</li> <li>- Düşük sıvı alıkoyma zamanı</li> <li>- Düşük kapital maliyet</li> <li>- Kolay geri yıkanabilme</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kolay kirlenme</li> <li>- Viskoz sistemler için uygun değildir</li> <li>- Sınırlı sayıda ürün için geliştirilmiştir</li> </ul>	GS, HD, UF, MF, RO
<b>Borsal</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Asılı parçacık konsantrasyonlu besleme toleransı</li> <li>- Newtonian olmayan ve viskoz sıvılarla çalışabilme</li> <li>- Mekanik olarak kolayca yıkanabilme</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek enerji gereksinimi</li> <li>- Yüksek kapital maliyet</li> <li>- Geniş yer gereksinimi</li> <li>- Sökülmesi uzundur</li> <li>- Yüksek alıkoyma zamanı</li> </ul>	MF, UF, NF, RO
<b>Kapiler</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Düşük yatırım ve operasyon maliyeti</li> <li>- İyi akış kontrolü</li> <li>- Ters akış ile kolay yıkanabilme</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sınırlı operasyon basıncı</li> <li>- Dar ve ince membranlar kolayca tıkanabilir</li> </ul>	UF, MF

## **5. MEMBRANLARIN ÖMRÜNÜ ETKİLEYEN FAKTÖRLER**

Bir membranın optimum performansı sağlaması, membran malzemesi seçiminin doğru olarak yapılması ile ilgilidir. Bir uygulama için doğru malzemenin kullanılması, o uygulama için başarı ve başarısızlık arasındaki farkı tanımlar. Spesifik polimerlerin tasarlanması ve üretilmesi, membran performansını, kullanım ömrünü, bakım karakteristiklerini ve verimlerini etkiler (Gürbüz, 2008).

### **5.1 Sıcaklık**

Sıcaklık birçok proses için önemli parametredir. Her kimyasal prosesin belirli bir sıcaklık aralığında çalıştığı unutulmamalıdır.

Sıcaklık değişimi hücreler içindeki iletkenliği etkiler. Sıcaklık artınca iletkenlik de artar, güç tüketimi ve kümelerdeki mukavemet azalır. Birçok elektrodializ membranları 38 °C'ye kadar kararlıdır. Bununla birlikte, sıcaklıktaki artış ilk olarak kümeler içindeki güç tüketimini etkiler.

Sıcaklığın artması yalnızca, membranın özel operasyon maksimumunun altında faydalı olur. Bunun üstüne çıkan sıcaklıklarda membran zarar görür. Bazı membran malzemeleri için çalışma sıcaklıkları Çizelge 5.1'de gösterilmiştir (Gürbüz, 2008).

### **5.2 Basınç**

Akı, uygulanan basınç farkı ile artar. Uygulanan basınç ne kadar fazla ise akı da o kadar fazladır. Ancak membrana uygulanabilecek basınç limitlidir. Genellikle ters osmoz uygulamalarında 27-41 atm olarak alınır (Gürbüz, 2008).

### **5.3 İnorganik Kirlenme**

En yaygın inorganik kirlenme problemleri, uygun ön arıtımın yapılması ile ortadan kaldırılabılır. Çizelge 5.2'de bazı örnekler gösterilmiştir (Gürbüz, 2008).

### **5.4 Askıda Katı Maddeler**

Tipik filtrasyon ihtiyacı, gözenekli membranda maximum 5 mikron büyüklük ve spiral sargılı membranlarda da besleme hızına bağlı olarak 25 mikron veya daha küçüktür. Bulanıklık genelde 1 NTU'dan küçük olarak düşünülür (Gürbüz, 2008).

Çizelge 5.1 Membran malzemeleri ve çalışma sıcaklıkları (Enviromental Dynamics Inc. Of Columbia)

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

### 5.5 Organik Kirlenme

Membran organik maddelerden dolayı tıkanır, deterjanla veya kostik soda ile temizlenebilir. TFC membranlarının, selülozik membranlara göre daha geniş pH aralığı toleransına sahip olduğundan, kolay temizlenebilir oldukları düşünülür (Gürbüz, 2008).

### 5.6 Mikrobiyolojik Kirlenme

Selüloz asetat membranları mikrobiyolojik üremeyi desteklerken, poliamid tipi membranlar desteklemez. Her ikisinde mikrobiyolojik kirlenme problemi ile karşılaşılabilir. Selüloz asetat membranları, besleme suyunun klorlanması ile bu kirlenmeden uzak tutulur. Poliamid membranları klorun oksidatif özelliğini tolare edemez. Klorlanmış besleme suyu, sisteme girmeden önce arıtılmalıdır (Gürbüz, 2008).

### 5.7 Oksidasyon

Öncelikle TFC membranları ile ilgilidir ve klor karşı dayanım olduğu zaman düşünülür. Bununla birlikte her oksitleyici aynı etkiye sahip değildir. Membran aşırı okside edici kimyasala maruz bırakılırsa sistem çöker ve kabul edilemez tuz geçişleri ortaya çıkar (Gürbüz, 2008).

## **5.8 Hidroliz**

Selülozik membranları ilgilendirir ve TFC'lerin oksidasyonu ile paralellik taşır. Aynı şekilde hidroliz ile sistem zarar görebilir ve aşırı tuz geçişi ortaya çıkar. Buda oksidasyonda olduğu gibi geri dönülemez bir zarardır. Membranın beslediği suyun pH'ı arttıkça, hidroliz daha çabuk ortaya çıkar. Genelde pH maximum 8-8.5 ile sınırlıdır (Gürbüz, 2008).

## **5.9 Konsantrasyon Polarizasyonu (Kutuplaşma)**

Membran mineral konsantrasyonu çok farklı olan durgun iki çözeltiyi yan yana bulundurur. Bu konsantrasyon polarizasyonu olarak adlandırılır ve membran tipi için yapılan maksimum süzme akışı ile membran üreticisi tarafından düzenlenir. Membran süzmesi, polarizasyon ne kadar çok sürerse o kadar çok olur (Gürbüz, 2008).

“Konsantrasyon Polarizasyonu” olarak bilinen polarize olmuş moleküllerin kısa bir zaman aralığında membran üzerinde birikerek daha fazla akışa geçiş vermesi gibi sorunların önüne geçilmesi için membranların periyodik olarak basınç altında özel kimyasal maddelerle yıkanabilecek bir düzene sahip olması gerekir (Gürbüz, 2008).

Çizelge 5.2 Ön işleme giderilen iyonlar, metaller, organik maddeler ve pestisitler  
(Enviromental Dynamics Inc. Of Columbia)

<b>Anyonlar, Katyonlar, Organikler, Pestisitler</b>	<b>Giderme (%)</b>	<b>Anyonlar, Katyonlar, Organikler, Pestisitler</b>	<b>Giderme (%)</b>
Alüminyum	97-98	Nikel	97-99
Amonyum	85-95	Nitrat	93-96
Arsenik	94-96	Fosfat	99+
Bakteriler	99+	Polifosfatlar	98-99
Bikarbonat	95-96	Potasyum	92
Bromür	93-96	Pirojen	99+
Kadmiyum	96-98	Radyoaktivite	95-98
Kalsiyum	96-98	Radyum	97
Klorür	94-95	Selenyum	97
Kromat	90-98	Silika	85-90
Krom	96-98	Silikat	95-97
Bakır	97-99	Gümüş	95-97
Siyanür	90-95	Sodyum	92-98
Demir 2 siyanür	98-99	Sülfat	99+
Florür	94-96	Sülfit	96-98
Demir	98-99	Çinko	98-99
Kurşun	96-98	*Virüs	99+
Magnezyum	96-98	*İnsektisitler	97
Mangan	96-98	*Deterjanlar	97
Civa	96-98	*Herbisitler	97
%TCM	95-99	Bor	50-70
Tiyosülfat	96-98	Borat	30-50
Selenyum	90-95	*Bunlar tahminidir.	

## 6. ZEOLİTLER

Zeolit, kelime olarak "Kaynayan Taş" anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir. Volkanlardan çıkan külün milyonlarca yıl önce alkalın/tuz göllerinde depolandığı zaman oluşmuş doğal bir madendir. Zaman içinde, volkanik külün göldeki tuzlarla etkileşimi külü değişikliğe uğratarak zeolit madenin oluşmasına neden olmuştur. Zeolit mineralleri, birbirine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan tetrahedral  $AlO_4$  ve  $SiO_4$ 'in sınırsız uzayabilen üç boyutlu ağından oluşan aluminosilikat yapıdadır [13]. Zeolitlerin yapı ve şekilleri Şekil 6.2'de verilmiştir.

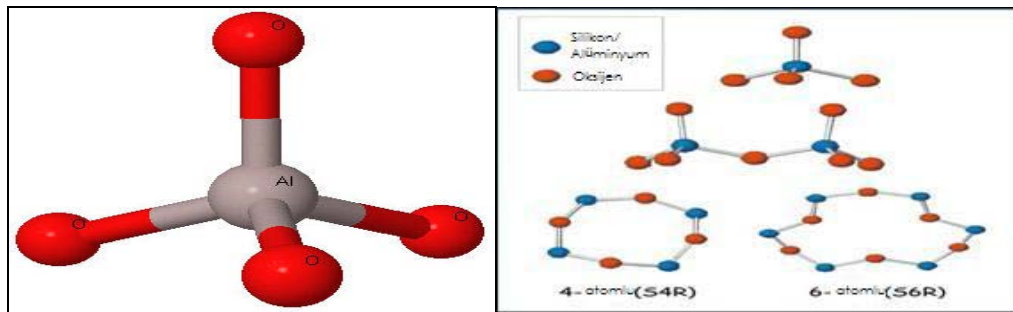
Genel yapısal formülleri;



biçimindedir.

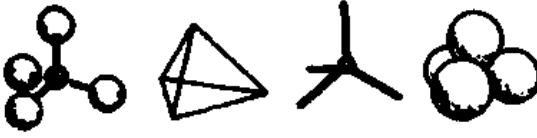
Burada  $M^+$ , bir alkali katyon olup genellikle  $Na^+$  veya  $K^+$ , nadiren de  $Li^+$  olur.  $M^{++}$  ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Fe^{++}$  nadiren de  $Ba^{++}$ ,  $Sr^{++}$  olur.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $SiO_4$  veya  $AlO_4$  tetrahedralleridir. Si ve Al tetrahedrallerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikrogözenekler, mikropencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen "moleküler elek" olmalarıdır [13].



Şekil 6.1 Zeolit kristalinin en küçük yapı birimlerinin şematik gösterimleri [14,15]

### Birincil Yapı Üniteleri: Tetraeder

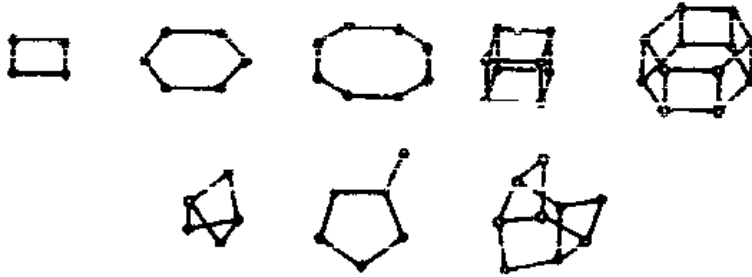


●: Si veya Al

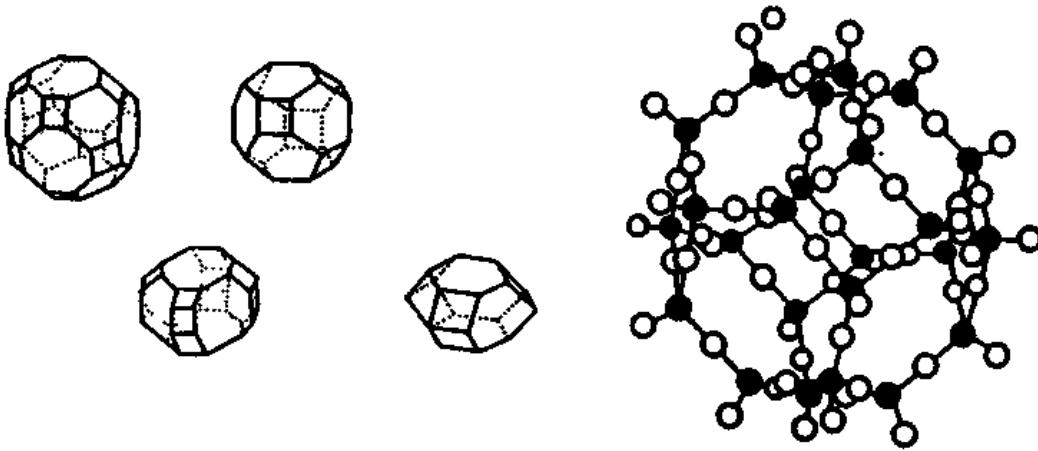
○: Oksijen

### İkincil Yapı Üniteleri:

#### ..Tek ve Çift Halkalı Üniteler



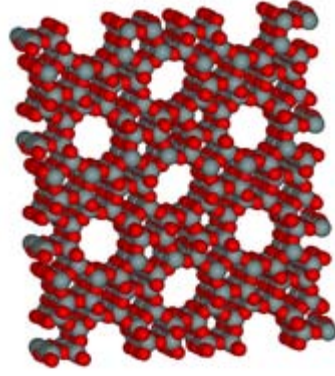
#### ..Yüksek Simetrlili Poliederler



Şekil 6.2 Zeolitlerin yapı şekilleri (Kokturk,1995)

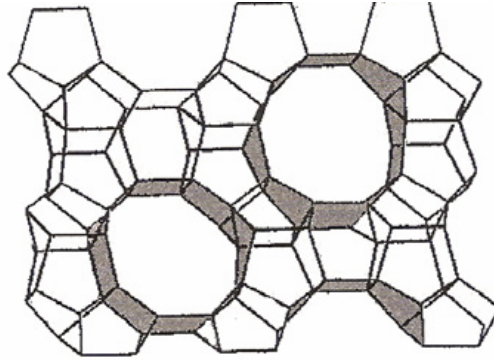
Diğer bir tanıma göre ise zeolitler, içinde sınırlı da olsa tersinir iyon değişimine ve hidratasyona izin veren alkali ve/veya toprak alkali katyonlarla, su moleküllerinin bulunduğu gözenekleri barındıran, üç boyutlu bir ağ örgüsüne sahip, aluminosilikat olarak tanımlanmaktadır (Şekil 6.3). Böylece, zeolit olarak tanımlanan doğal ya da yapay, kristal yapılu sulu alüminyum silikat bileşiklerinin günümüzde; katalizör, adsorban ve iyon değiştirici

olarak kullanılmakta olduğu belirtilmektedir [16].



Şekil 6.3 Mikrogözenekli yapıyla zeolit molekölü [17]

Yapıları bal peteği, kafese benzeyen (Şekil 6.4), değişebilir katyonlar ve su ihtiva eden mikro gözenekli malzemelerdir. Bu özellik zeolitlerin seçimli adsorbsiyon, moleküler elek ve katalitik kullanım alanları gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar.



Şekil 6.4 Zeolit'in morfolojik yapısının görüntüsü (Ceyhan vd., 2005)

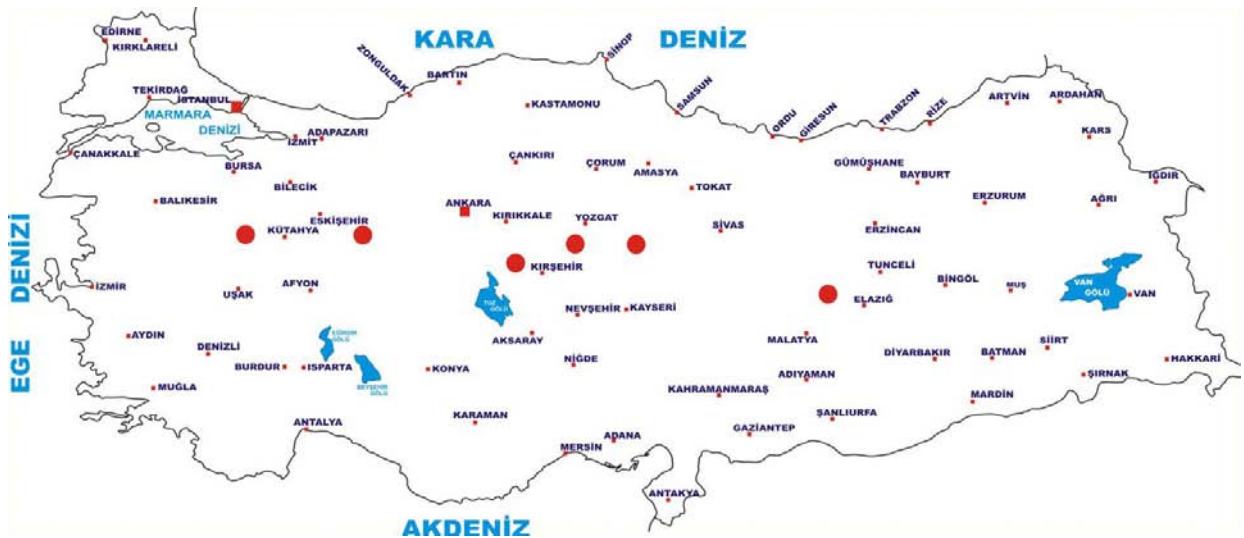
### 6.1 Doğal Zeolitlerin Tarihsel Gelişimi

Zeolitler, 1756 yılında İsveç'li mineralog Frederich Cronstedt tarafından bulunmuştur. 1750'lerden beri bir mineral türü olarak bilinmesine karşın kristal yapıları ancak, 1930'larda çözümlenebilmiştir. Ticari olarak ancak, 1960'lardan sonra üretilip pazarlanmaya başlanan zeolit, ülkemizdeki varlığı ilk defa 1971 yılında tespit edilmiştir.

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabildiği 1940'ı yıllarda ortaya konulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'ı yıllardan sonra deniz ve göl tüflerinin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir. Bugün için 40 adet doğal zeolit minerali bilinmektedir. Dünya zeolit rezervlerini net rakamlarla vermek mümkün değildir. Rezervler 1950' lerden sonra belirlenmeye başlanmıştır. 1989 yılında 250.000 ton olan dünya doğal zeolit üretimi 1991 yılında 1.000.000 tona ulaşmıştır.

Dünya üretiminin yaklaşık % 60'ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, G.Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Dünya zeolit tüketimi yılda 750 000 ton olup, bu tüketimin %70'inin deterjanlarda, %10'unun katalizör ve adsorban üretiminde, %8'inin desikant (nem çekici) üretiminde ve kalan %8'ininde diğer alanlarda olduğu belirtilmektedir. Dünyada zeolitlerin sekiz tanesi ticari önem taşımaktadır. Bunlar; Klinoptilolit, Şabazit, Analsim, Erionit, Ferrierit, Holandit, Lamontit, Mordenit ve Filipsit'dir. Dünya zeolit oluşumları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Dünyada 1756 yılından bu yana bilinen zeolitlerin ülkemizdeki varlığı 1971 yılında belirlenmiştir. Ülkemizdeki zeolit oluşumları Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit ve Analsim minerallerinden oluşmaktadır. Diğer zeolit minerallerine daha az rastlanılmıştır [16]. Doğal zeolit kaynakları bakımından Türkiye'nin zengin bir ülke olduğu belirtilmektedir (Şekil 6.5). Türkiye'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri Çizelge 6.2'de verilmiştir. Mevcut zeolit rezervlerinin 45.8 milyar ton gibi büyük hacimlerde olduğu tespit edilmiştir [18].



Şekil 6.5 Türkiye'deki zeolit yatakları haritası [19]

Çizelge 6.1 Dünya zeolit oluşumları (International Committee on Natural Zeolites, 1984)

Kıta	Ülke	Türü*
Avrupa	Belçika	Lamontit (1)
	Bulgaristan	Klinoptilolit [2] (3), Mordenit (1), Analsim (1), Natrolit (1)
	Çek Cumhuriyeti	Klinoptilolit [1](1)
	Danimarka	Klinoptilolit (1)
	Finlandiya	Lamontit (1)
	Fransa	Klinoptilolit (3)
	Almanya	Şabazit [2]
	İngiltere	Analsim (1), Klinoptilolit(1)
	Macaristan	Lamontit (1), Klinoptilolit [2], Mordenit (1)
	İtalya	Şabazit [3] (3), Filipisit[3](3), Analsim (1)
	Polonya	Klinoptilolit [2]
	Romanya	Klinoptilolit [2]
	Rusya	Klinoptilolit [3] (3), Mordenit [2], Şabazit (1), Analsim (1), Lamontit (2),
Avrupa	İspanya	Klinoptilolit (1)
	İsviçre	Mordenit(1)

Çizelge 6.1 devamı Dünya zeolit oluşumları

<b>Kıta</b>	<b>Ülke</b>	<b>Türü*</b>
Afrika	Angola	Klinoptilolit (1)
	Botswana	Klinoptilolit (1)
	Kongo	Analsim [1]
	Mısır	Holandit(1)
	Kenya	Filipsit [1](1), Erionit [1](1)
	K. Afrika	Analsim [ 1 ] ( 1 ), Mordenit ( 1 ), Klinoptilolit [ 1 ]
	Tanzanya	Erionit [1], Şabazit (1) Filipsit [1], Analsim [1], Klinoptilolit (1)
Asya ve Avustralya	İran	Klinoptilolit [1]
	İsrail	Klinoptilolit (2)
	Pakistan	Analsim (1)
	Avustralya	Klinoptilolit (2) (1)
	Çin	Klinoptilolit [2]
	Formaza	Klinoptilolit [1], Lamontit (1), Analsim (1)
	Japonya	Klinoptilolit [3], Mordenit [3], Analsim (2), Lamontit(3)
	Kore	Klinoptilolit [2]
	Y. Zelanda	Analsim (2), Klinoptilolit[2]
Güney Amerika	Arjantin	Klinoptilolit [2], Analsim (2) Lamontit (1)
	Şili	Klinoptilolit (1)

Çizelge 6.1 devamı Dünya zeolit oluşumları

Kuzey Amerika	ABD	Klinoptilolit[12],Şabazit[4] Erionit [2], Mordenit[1]
	Kanada	Lamontit (2),Klinoptilolit(1)
Orta Amerika	Küba	Klinoptilolit [2], Mordenit [1]
	Guatemala	Klinopilolit [2]
	Meksika	Klinoptilolit [2] (2) , Mordenit [ 1 ], Analsim ( 1 ) Erionit ( 1 ), Filipsit ( 1 )
	Panama	Klinoptilolit (1)
	Batı Hint Adaları	Warakit(1), Klinoptilolit (1)

\* ( ) Oluşum Sayısı,

[] İşletilen veya büyüklük ve kalite açısından işletilebilir nitelikte olan maden sayısı

Çizelge 6.2 Türkiye'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri (Kokturk,1995)

<b>Zeolit Yatakları</b>	<b>Türleri</b>
Bahçecik, Gölpazan, Göynük	Analsim
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Avaş Mallıhan, (Beypazarı, Mihaliççık)	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasavaz	Analsim
Balıkesir - Bigadiç	Klinoptilolit
Emel - Yukarı Yoncağağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Geniz, Hisarcık	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
Kapadokya Yöresi	Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit

## 6.2 Zeolit Yataklarının Oluşumu

Doğal zeolit yataklarının oluşumu, ortamlarına göre altı grupta toplanmıştır (Çizelge 6.3).

a) Suyu tuzlu (kapalı) göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.

b) Tatlı veya tuzlu açık göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.

c) Kıyıda veya derin denizel ortamda volkanik malzemenin birikip deniz suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.

d) Düşük ısıli gömülme metamorfizması sonucunda, Al-Si' li sedimanter ya da volkanik malzemelerden oluşan zeolit yatakları.

e) Hidrotermal ya da sıcak kaynak sularının Al-Si'lu malzemeye etkisi sonucu, bu malzemenin bozulması sonucu oluşan yataklar.

f) Genellikle 2. zaman tortulları arasında görülen ve kökenlerinin volkanik olup

olmadığının belirlenemediği, denizel veya gösel ortamlarda oluşan zeolit yatakları.

Çizelge 6.3 Doğal zeolitlerin oluşumları (Geology and World Deposits,1990)

<b>Oluşum Tipi</b>	<b>Isı (C°)</b>	<b>Cinsi</b>
Derin Deniz Çökeltileri	4-50	Filipsit, Klinoptilolit, Analsim
Bozunma	-	Filipsit, Klinoptilolit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve Tuzlu Goller	20-50	Gismondin, Gonaidit, Natrolit, Analsim
Süzülen Yeraltı Suları (bazik tefra)	-	Holandit
Süzülen Yeraltı Suları (asidik tefra)	-	Filipsit, Şabazit, Erionit, Mordenit, Tomsonit, Mesolit
Sığ Gömülme Diyajenizi (Düşük ısılı hidrotermal)	25-100	Skolesit, Holandit, Stilbit
Deniz Gömülme Diyajenizi (Orta ısılı hidrotermal)	100	Lamontit, Analsim
Düşük Metamorfizma	200	Warakit, Yugovaralit, Analsim
Primer magmatik	-	Analsim

### 6.3 Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme, açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Genel olarak zeolitin kimyasal yapısı Çizelge 6.4'te verilmiştir. Zeolit mineralinin kullanım süresi 5 yıldır [20].

Çizelge 6.4 Zeolitin kimyasal yapısı [18]

Kimyasal Yapısı	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Ti	Ag	N	B (ppm)
%	71.29	13.55	1.15	-	3.50	1.96	0.70	0.60	0.02	0.04	*	30

\* : Görülmedi

Zeolitin içindeki kanallar, kendi içinde kimyasal reaksiyonların gerçekleşebileceği geniş alanlar sağlar. Zeolitler, iyonlar ya da gaz molekülleri gibi büyük miktarlarda maddeleri çekebilir ya da tutabilir. Bu da zeoliti belirli iyonlar arasında değişim sağlamak amacıyla kullanabileceğimiz anlamına gelir [16].

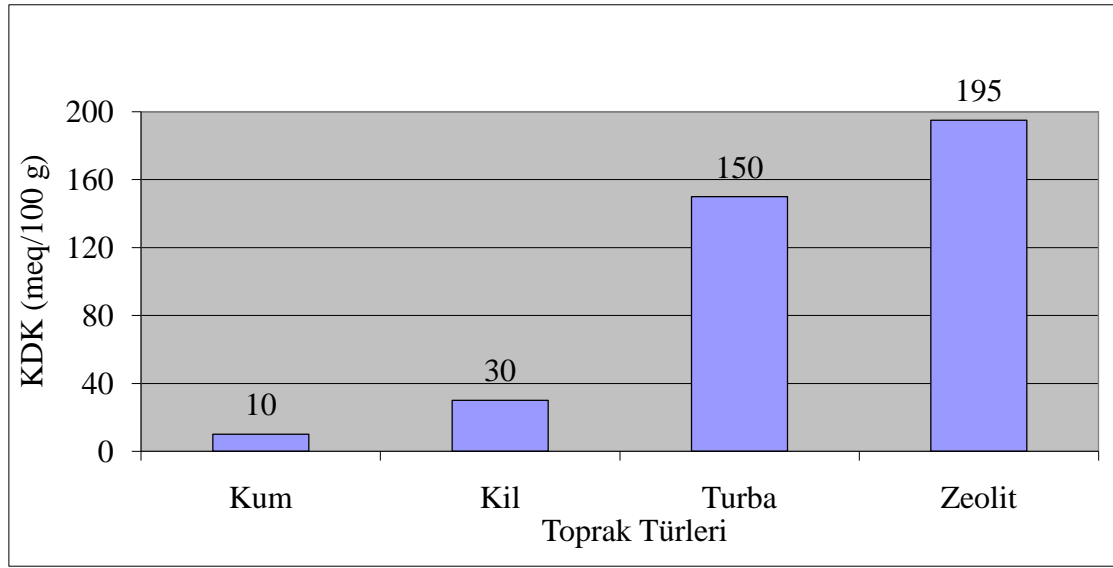


Şekil 6.6 Zeolit mineraline bir örnek [17]

Saf haldeki zeolitler renksizdirler (Şekil 6.6). Ancak küçük miktardaki safsızlıklar mineralin rengini etkileyebilir. Eğer sentetik zeolitlerde bulunan alkali ve toprak alkalilerle geçiş metal iyonları değişirse, zeolit bir renge sahip olur.

Doğal zeolitlerin önemli derecede nem çekme eğilimi bulunmaktadır. Bu nedenle, kolaylıkla su absorbe edebilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan absorbladıkları suyu geri verebilmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle, aktive edilmiş doğal zeolitler, desikant (nem çekici) olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca; zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere özgü çok önemli

bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır [18].



Şekil 6.7 Bazı toprak türleri ve zeolitlerin katyon değişirme kapasiteleri (KDK) [18]

Zeolit minerali filtrasyonda kullanıldığında 3 mikrona kadar olan parçacıklar tutulabilmektedir. Zeolitlerin katyonları ve bazı organik kirlilikleri çekmesini sağlayan doğal negatif yükleri vardır [21]. Bundan ötürü pozitif iyonları yer değiştirme yaparak tutma ve verme özelliğine sahiptir. Bu özelliğe teknik olarak Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) denmektedir [20]. Şekil 6.7 ' de zeolitinin diğer bazı toprak türleri ile birlikte KDK değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 6.5 Fiziksel özellikler ve ortalama değerleri [22]

Fiziksel Özellik	Ortalama Değeri
Isıya dayanıklılık	1200°C
Yağ emme	66-72 cm <sup>3</sup> /100 g
Su emme	% 95-135 gr
KDK	1.5-2.1 meq/100 g
Kızdırma kayıpları	% 9.42+0.07
Beyazlık	% 85.7-90.7

Sentetik zeolit kristalleri yüksek derişimlerde farklı bileşenleri içeren hidrojenlerin düşük sıcaklıklarda yeniden aktive edilmesiyle tipik sentez şartları altında oluşur. Sentetik zeolitlerin tane boyutu 1-10 µm arasında değişmektedir. Çoğu sentetik zeolitlerin çok küçük tane

boyutları çoğu uygulamalarda kullanım için uygun değildir. Bunun bir sonucu olarak, kolon içerisine dolgulamak için kristaller polikristalin agrega halinde oluşturulmak zorundadır.

Zeolitler bir mineral grup ismidir. Sanayi hammaddeleri içinde “Endüstriyel hammadde” olarak değerlendirilirler. Bilinen 40’ı aşkın doğal minerali vardır. Bunlardan en önemlileri Klinoptilolit, Şabazit ve Analsim’ dir. Ayrıca 150’yi aşkın sentetik minerali de mevcuttur.

Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması, daha düşük etkin pencereye ve daha düşük adsorblama kapasitelerine sahip olmaları nedenleriyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha ucuz malzeme olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar. Çizelge 6.6 ‘ da doğal ve yapay zeolitlerin karşılaştırılması görülmektedir.

#### 6.4 Doğal Zeolitler

Şu ana kadar 40’ ı aşkın doğal zeolit minerali tespit edilmiştir. Kısaca Klino olarak da bilinen Klinoptilolit doğal zeolitlerden dünyada rezerv olarak en çok bulunan ve teknolojik özellikleri en iyi olanlardan biridir [19].

##### 6.4.1 Klinoptilolit’ in Özellikleri

Klinoptilolit mineralinin fiziksel özellikleri Çizelge 6.7’ de görülmektedir. Klinoptilolit, dünyadaki zeolit türleri arasında en yaygın olan ve yüksek oranda silis içeren bir mineraldir. Yüksek absorpsiyon, iyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon özelliklerine sahiptir [18].

Çizelge 6.7 Klinoptilolit’ in fiziksel özellikleri [18]

İsim	Formül	Boşluk Kısmı (%)	Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (A)	Isıl Kararlılık	İyon Değiştirme Kapasitesi (meq/g)
Klinoptilolit	$(Na_3.K_3)(Al_6Si_{30}O_{72}).24H_2O$	34	3.9x5.4	Yüksek	2.16

Çizelge 6.6 Doğal zeolitlerin sentetik zeolitlerle karşılaştırılması (Industrial Mineral and Rocks,1983)

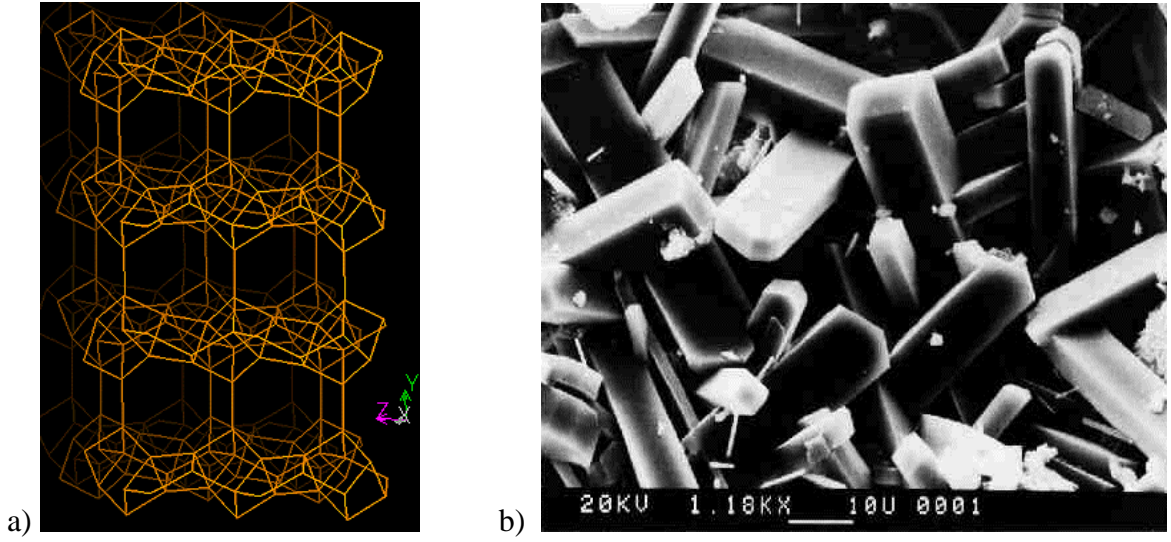
Özellik	Doğal Zeolitler	Sentetik Zeolitler
Elde Edilebilirlik	8-9 çeşitle sınırlıdır. Başlıcaları, Analsim, Klinoptilolit, Mordenit, Filipisit, Erionit ve Şabazit, ayrıca Lamontit ve Fernem.	Birçok çeşit elde edilebilir.
Safılık	Genellikle saf değildir. Yüksek saflıktaki zeolit rezervleri sınırlıdır. Katyon içeriği karmaşıktır istenmeyen safsızlıklar barındırabilir, örneğin demir çok yaygındır.	Saf çeşitler olarak imal edilir. Diğer katyonik şekiller katyon değiştirmeyeyle elde edilir.
Gözenek Boyutu	Sınırlıdır, Şabazit ve Erionit'te en geniştir.	3 Å' dan 8 Å' a kadar elde edilebilir. Katalizörde ve adsorplamada geniş molekülleri adsorbe eder ya da adsorptif ayırmada küçük molekülleri reddeder.
Boşluk, Gözenek Hacmi (Adsorplama Kapasitesi)	Kısıtlıdır, sadece şabazit ve erionit iyi gözenek hacmine sahiptir.	Hacmin % 50' sine kadar.
Katalitik Aktivite	Küçük gözenek boyutu ve safsızlıklar yüzünden kısıtlıdır.	Geniş uygulanabilirlik.

Doğal zeolitlerin kimyasal formülleri ve gözenek boyutları Çizelge 6.8' de belirtilmiştir.

Klinoptilolit 750°C kadar sıcaklığa ve yüksek asit ve bazlara (Stabil olduğu aralık: pH 1.5-11) karşı dayanıklıdır.

Dünyada yılda yaklaşık olarak 4 milyon ton zeolit kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan zeolit grubu klinoptilolittir.

Klinoptilolitlerin yüksek katyon değişimi, ağır metal adsorpsiyonu, su tutma kapasitesi ve yüzey alanı gibi önemli özelliklerinden dolayı yüzlerce kullanım alanı vardır.



Şekil 6.8 Klinoptilolit mineralinin a) Şematik b) SEM görüntüleri

Bunlardan bir kısmı şu şekilde özetlenebilir. Tarımsal uygulamalar için mineral gübre katkısı ve toprak düzenleyici, bahçecilik uygulamaları için mineral gübre katkısı ve toprak düzenleyici, bina ve yapı malzemesi, çimento katkısı, yağ döküntülerinin temizlenmesi, kurutucu malzeme, su filtrasyonu, evsel kullanımlar, pestisit ve herbisit gibi zararlı taşıyıcı, hayvan yemi katkısı, kekleşmeyi önleyici (akış ajanı), toksin bağlayıcı, yem pellet bağlayıcı, hayvan atığının işlenmesi, koku kontrolü, kimyasal döküntüleri tehlikeli atıkları temizleyici, atık muamelesi, içme suyu ve atık su arıtımı için doğal filtre malzemesi, atıkların temizlenmesi, koloidal taşıyıcı, hayvan vitaminleri, nükleer iyileştirme ve gıda katkısı [18].

Çizelge 6.8 Bazı doğal zeolitlerin kimyasal formülleri ve gözenek boyutları (Chen vd.,1996; Aybal, 2001)

Doğal Zeolit Türü	Kimyasal Formülü	Gözenek Boyutu
Analsim	$\text{Na}_{16} / (\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	0.26 nm
Erionit	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_{4,5} / (\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{27} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	0.4 x 0.5nm
Ferrierit	$(\text{K}, \text{Na})_2 (\text{Ca}, \text{Mg})_2 / \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	4.2x5.4 Å°
Şabazit	$\text{Ca}_2 / (\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_8 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	0.37 x 0.42 nm
Lamontit	$\text{Ca}_4 \text{Al}_8 \text{Si}_{16} \text{O}_{48} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	4.0x5.3 Å°
Mordenit	$\text{Na}_8 / (\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	0.67x0.7-0.29x0.57 nm
Netrolit	$\text{Na}_{16} / (\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{40} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	0.26x0.39 nm
Filipsit	$(\text{K}, \text{Na})_{10} / (\text{AlO}_2)_{10} (\text{SiO}_2)_{22} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$	0.42x0.44 nm
Stilbit	$\text{Ca}_4 / (\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{28} \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	0.41x0.62-0.4x0.72 nm
Tompsonit	$\text{Na}_4 \text{Ca}_8 / (\text{AlO}_2)_{20} (\text{SiO}_2)_{20} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	0.26x0.39 nm

### 6.5 Sentetik Zeolitler

Sentezleme yoluyla şimdiye kadar 150' yi aşkın yapay zeolit üretilmiştir ve her şirket kullandığı zeolitlere farklı isimler ve dolayısıyla da değişik kısaltmalar koyarak zeolit terminolojisinin oldukça karmaşık olmasına yol açmışlardır. Bu sorunun üstesinden gelmek için 3 ayaklı bir sistem geliştirilmiştir. Bu sistemde zeolitlerin kimyasal düzenlerinden

bağımsız olarak sadece özel yapıları göz önüne alınarak bir sınıflandırma yapılmıştır [23].

Bunlar;

- LTA (Linde Type A)
- FAU (Fajosit)
- MFI (Mobil Five)

Bu gruplar bünyelerinde birçok farklı türde zeolit barındırabilmektedirler;

- a) LTA, Zeolit A' yı
- b) FAU, Zeolit Y ve Zeolit X' i

MFI ise ZMS serisi zeolitleri kapsamaktadır.

## 7. ZEOLİT DOLGULU MEMBRANLAR

### 7.1 Karışık Matris Membranlar

Sentetik zeolitlerin hazırlanması çalışmalarından sonra, polimerlerin temel işlemlerinin kullanılması vasıtasıyla bir polimer matrisin içine değiştirici olarak zeolit kristallerinin katılması ile karışık matris membranların hazırlanması fikri doğmuştur (Wyllie ve Patnode, 1950; Rob ve Ann, 1968). Karışık matris membranlar, ana yapının barındırdığı belirli inorganik dolgulara özgü özelliklerin sağladığı avantajları arttırdığı için ilgi çekici sistemlerdir (Moore ve Koros, 2005; Tantekin-Ersolmaz vd., 2000). Bugünlerde ise bu kavramın yeniden canlanması gözlenmektedir (Tantekin-Ersolmaz vd., 2000; Moore vd., 2004). Bugünkü polimerik membranların geçirgenlik ile seçicilik arasındaki ilişkisi sınıra ulaşmış görünmektedir. Bu yüzden araştırmalar, polimerik bir matris içinde nano gözenekler içeren karışık matris membranlar üzerine odaklanmış bir durumdadır.

Özellikle küçük kanallı zeolitlerden biri, sahip olduğu özellikleri dolayısıyla karışık matris membranda kullanılmaktadır. İlk çalışmalarda LTA zeolit üzerine odaklanılırken, bu hidrofilik zeolit, kanallarının su tarafından bloke edilmesi sebebiyle sulu bir beslemeden gazın ayrılması için daha az cazip olduğu anlaşılmıştır (Moore vd., 2003). Bu nedenle son çalışmalarda ise  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar oranı yüksek olan daha hidrofilik zeolitler üzerine odaklanılmıştır. Örneğin, tanecik boyutu  $1\mu\text{m}$ ' den küçük ve de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı 30' dan büyük olan bir CHA zeoliti, yaklaşık  $1\mu\text{m}$  kalınlıktaki karışık matris membranlara uygulanabilir (Zones vd., 2004).

Bununla birlikte, esas olarak az nemlenmeden ötürü, zeolit ve karışık matris membranlar için düşük seçicilikler bulunmuştur. Bu ara yüzeye ilişkin sorun, polisülfondaki MCM-41(Reid vd., 2001) ve Matrimid' deki ZMS-5' te (Zhang vd., 2007) bulunan ve içinden polimer zincirlerinin geçebildiği küçük gözenekler için söz konusu değildir. Bu geçişin bir sonucu olarak cam sıcaklığı  $T_g$  ve karışık matrislerin Young modülü değeri saf polimerlerdeki değerlerinden daha yüksektir. Saf polimerler ile karışık matris membranların kıyaslamasında karışık matris membranların geçirgenlik ve seçiciliğini büyük oranda arttırdığı görülmüştür.

Homojen ve zeolit dolgulu membranlar kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1' de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Homojen ve zeolit dolgulu membranlarla elde edilen bazı sonuçlar

Besleme	Membran	Seçicilik	Akı ( $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ref.
EtOH/H <sub>2</sub> O (49.6:50.4)	PAN (%32 13X Zeolit)	16.0	19.56	50	(Okumuş vd., 2002)
EtOH/H <sub>2</sub> O (71.4:28.6)	PAN (%32 13X Zeolit)	31.7	12.99	50	(Okumuş vd., 2002)
EtOH/H <sub>2</sub> O (76.43:23.59)	PVA	658	538	60	(Huang vd., 2005)
EtOH/H <sub>2</sub> O (76.43:23.57)	PVA (%20 4A Zeolit)	710	936	60	(Huang vd., 2005)
EtOH/H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA (%11 NaX Zeolit)	8.5	376	50	(Chapman vd., 2008)
EtOH/H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA	15.5	183	50	(Chapman vd., 2008)
EtOH/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%5 APTEOS)	1580	26.5	30	(Chapman vd., 2008)
EtOH/H <sub>2</sub> O (91:9)	PAN (%32 13X zeolit)	51.9	8.79	50	(Okumuş vd., 2002)
EtOH/H <sub>2</sub> O (92:8)	PAN	281	7	50	(Chapman vd., 2008)
EtOH/H <sub>2</sub> O (91.5:8.5)	PVA (%50 zeolit X)	7.1	27.1	50	(Chapman vd., 2008)
EtOH/H <sub>2</sub> O (90:10)	NR/PVA (%10 PVA)	766	1564	30	(Amnuaypanicha vd., 2009)
EtOH/H <sub>2</sub> O (90:10)	NR/PVA (%10 PVA + %10 zeolit 4A)	940	2281	30	(Amnuaypanicha vd., 2009)
EtOH/H <sub>2</sub> O (90:10)	NR/PVA (%10 PVA + %20 zeolit 4A)	1506	2829	30	(Amnuaypanicha vd. Patthanaa, 2009)
EtOH/H <sub>2</sub> O (91.5:8.5)	q-Chitosan (%20 mol TEOS)	30	$\sim 1.8 \times 10^{-3}$	40	(Chapman vd., 2008)
EtOH/H <sub>2</sub> O (96.5:3.5)	q-Chitosan	726	$\sim 1.3 \times 10^{-3}$	50	(Chapman vd., 2008)

Çizelge 7.1 devamı homojen ve zeolit dolgulu membranlarla elde edilen bazı sonuçlar

IPA/H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA	40	140	50	(Chapman vd., 2008)
IPA/H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA (%11 NaX zeolit)	19.4	214	30	(Chapman vd., 2008)
IPA/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%1 HPA)	77	132	30	(Teli vd., 2007)
IPA/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%7 HPA)	89991	32	30	(Teli vd., 2007)
IPA/H <sub>2</sub> O (90:10)	NaAlg	653	67	30	(Bhat vd., 2006)
IPA/H <sub>2</sub> O (90:10)	NaAlg (%5 MCM-41)	689	83	30	(Bhat vd., 2006)
IPA/H <sub>2</sub> O (90:10)	NaAlg (%20 MCM-41)	29991	106	30	(Bhat vd., 2006)
IPA/H <sub>2</sub> O (95:5)	Chitosan	422	32	30	(Chapman vd., 2008)
IPA/H <sub>2</sub> O (95:5)	Chitosan (%40 NaY)	2620	115	30	(Chapman vd., 2008)
1,4-dioksan/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	59	128	30	(Veerapur vd., 2008)
1,4-dioksan/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%20 NaAlg)	48	270	30	(Singha vd., 2009)
1,4-dioksan/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%25 NaAlg)	91	195	30	(Singha vd., 2009)
1,4-dioksan/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%2 MA*+ %2.5 sodyum aluminosilikat)	39.25	158	30	(Singha vd., 2009)
1,4-dioksan/H <sub>2</sub> O (97.94:2.06)	PVA (%2 MA + %2.5 sodyum aluminosilikat)	58.26	79	30	(Singha vd., 2009)
1,4-dioksan/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%5 zeolit T)	230	142	30	(Veerapur vd., 2008)
1,4-dioksan/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%15 zeolit T)	1689	213	30	(Veerapur vd., 2008)
2-propanol/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	77.3	95	30	(Naidu vd., 2005)
2-propanol/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA-PANI (vol%0.6 anilin)	564.2	69	30	(Naidu vd., 2005)
2-propanol/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA-PANI (vol%0.6 anilin)	180.9	144	40	(Naidu vd., 2005)
2-propanol/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%75 NaAlg)	195	25	30	(Naidu vd., 2005)
2-propanol/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%6 HPA)	89.991	32	30	(Teli vd., 2006)
2-propanol/H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%40 ZSM-5)	30000	200	30	(Srikant vd., 2006)

Çizelge 7.1 devamı homojen ve zeolit dolgululu membranlarla elde edilen bazı sonuçlar

2-propanol/H <sub>2</sub> O (90:10)	NaAlg	653	68	30	(Teli vd., 2006)
2-propanol/H <sub>2</sub> O (90:10)	NaAlg (%5 PVA + %10 PEG)	3.591	72	30	(Teli vd., 2006)
2-propanol/H <sub>2</sub> O (95:5)	NaAlg (%30 zeolit NaY)	600	150	30	(Srikant vd., 2006)
Benzen/siklohegzan (50:50)	PVA	9.6	0.023	50	(Peng vd., 2007)
Benzen/siklohegzan (50:50)	PVA-CNT (CS)* (%1.5 CNT)	37.6	0.067	50	(Peng vd., 2007)
Benzen/siklohegzan (50:50)	PVA-CNT (CS)* (%2 CNT)	53.4	0.066	50	(Peng vd., 2007)
MeOH/DMC (70:30)	PVA (%10 PAA +%6 GA çapraz bağlı)	37	247	70	(Wang vd., 2009)
MeOH/DMC (70:30)	Chitosan	8	300	55	(Wang vd., 2009)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O(50:50)	PVA	62	67.4	30	(Srikant vd., 2006)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O(50:50)	PVA (%5 NaY zeolit)	70	91.3	30	(Srikant vd., 2006)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O(50:50)	PVA (%10 NaY zeolit)	82	112.20	30	(Srikant vd., 2006)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O(50:50)	PVA (%15 NaY zeolit)	99	154.9	30	(Srikant vd., 2006)

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 8.1 Kullanılan Madde ve Malzemeler

- %98-99 hidrolize edilmiş yüksek molekül ağırlıklı Polivinil alkol, Alfa Aesar
- Tartarik asit ( $C_4H_6O_6$ ), Merck

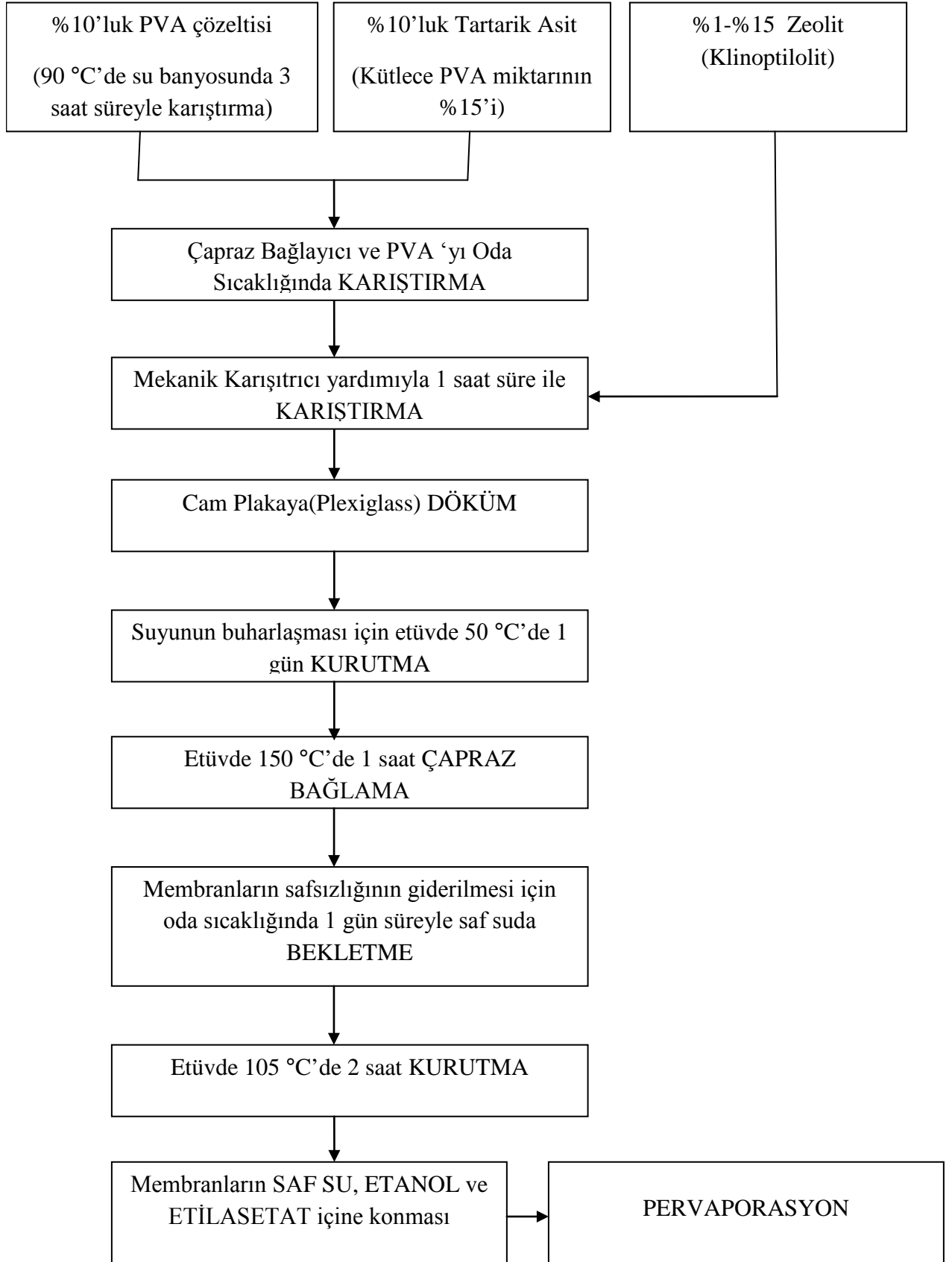
Doğal Zeolit- Klinoptilolit, Gördes-Manisa, 500 g'na elek analizi yapılmış 38 $\mu$ m'lik elek altında kalan kısım kullanılmıştır (Çizelge 8.1).

Çizelge 8.1 Zeolit'e uygulanan elek analizi sonuçları

Elek No	Elek Daraları (g)	Elek + Zemin Ağırlığı (g)	Elek Üzerinde Kalan Zemin Ağırlığı (g)	Yüzde %
212 $\mu$ m	326.74	336.49	9.75	1.95
180 $\mu$ m	338.03	342.55	4.52	0.904
150 $\mu$ m	331.38	355.39	24.01	4.802
125 $\mu$ m	335.56	346.57	11.01	2.202
90 $\mu$ m	324.46	359.67	35.21	7.042
75 $\mu$ m	326.69	339.65	12.96	2.592
63 $\mu$ m	233.66	276.76	43.1	8.62
53 $\mu$ m	266.15	302.93	36.78	7.356
45 $\mu$ m	261.36	300.71	39.35	7.87
38 $\mu$ m	227.75	264.87	37.12	7.424
<b>TAVA</b>	<b>335.09</b>	<b>583.13</b>	<b>248.04</b>	<b>49.608</b>

### 8.2 Membranların Hazırlanması

Homojen ve dolgulu membran hazırlama adımları Şekil 8.1'de çözelti hazırlama düzeneği ise Şekil 8.2'de gösterilmiştir. %10' luk PVA çözeltisi, 90°C' ye set edilmiş su banyosu içerisinde bulunan reaktörde 3 saat boyunca orta dereceli karıştırma hızı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Reaktör içinde elde edilen PVA çözeltisi çapraz bağlayıcısı ( Tartarik Asit ) ve daha önceden belirlenmiş zeolit miktarı birlikte katılarak oda sıcaklığında bir saat süre ile karıştırılmıştır. Oluşan karışım döküm için hazır hale gelmiştir. Karışım plakalar üzerine ince filmler şeklinde dökülmüş ve etüvde 50°C' de 1 gece bekletilmiştir. Daha sonra filmler plakalar üzerinden sıyrılarak yine etüvde 150°C' de 1 saat süreyle ısıtılarak ısıtıldıktan sonra saf suda oda sıcaklığında 1 gece bekletilmiştir. Saf sudan çıkarılan membranlar etüvde 105°C' de 2 saat süre ile kurutulduktan sonra ilgili çözücüye daldırılmıştır.

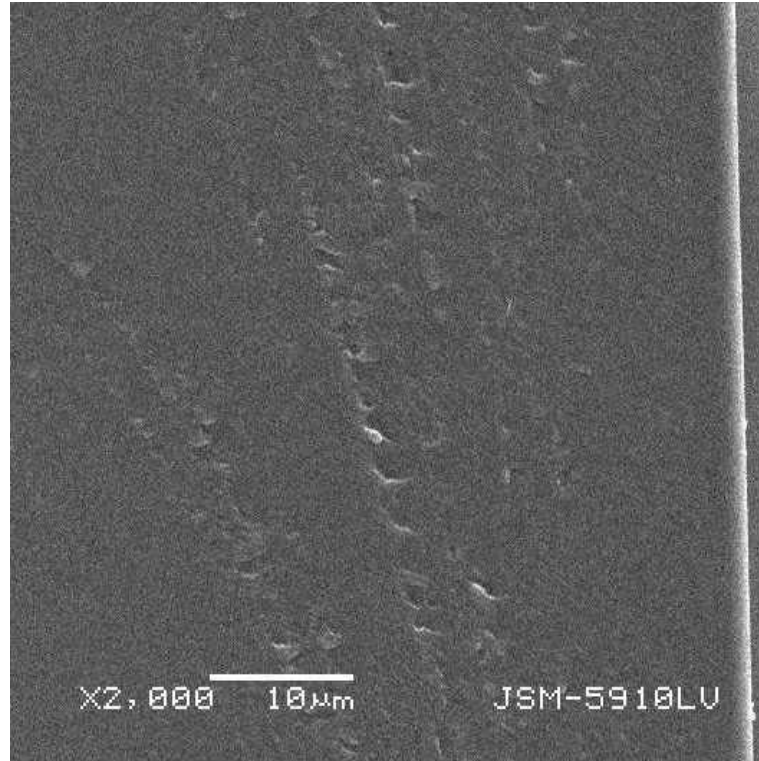


Şekil 8.1 Membran hazırlama adımları

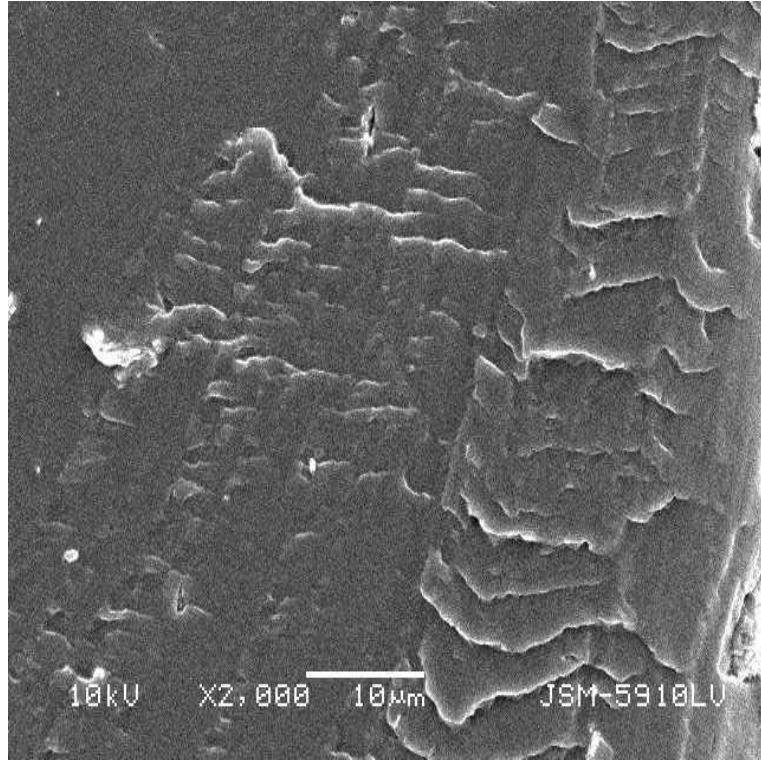


Şekil 8.2 Çözelti hazırlama düzeneği

Hazırlanan homojen ve ağırlıkça %10 zeolit dolgulı PVA membranlarının yaklaşık kalınlığı 100  $\mu\text{m}$  olup SEM görüntüleri Şekil 8.3 ve Şekil 8.4'de sırası ile verilmiştir. SEM görüntülerinden zeolit dolgusuyla yapıdaki değişim belirgin biçimde görülebilmektedir.



Şekil 8.3 Homojen membranın SEM görüntüsü



Şekil 8.4 Klinoptilolit dolgulu (%10 ağ.) membranın SEM görüntüsü

## 9. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR

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

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

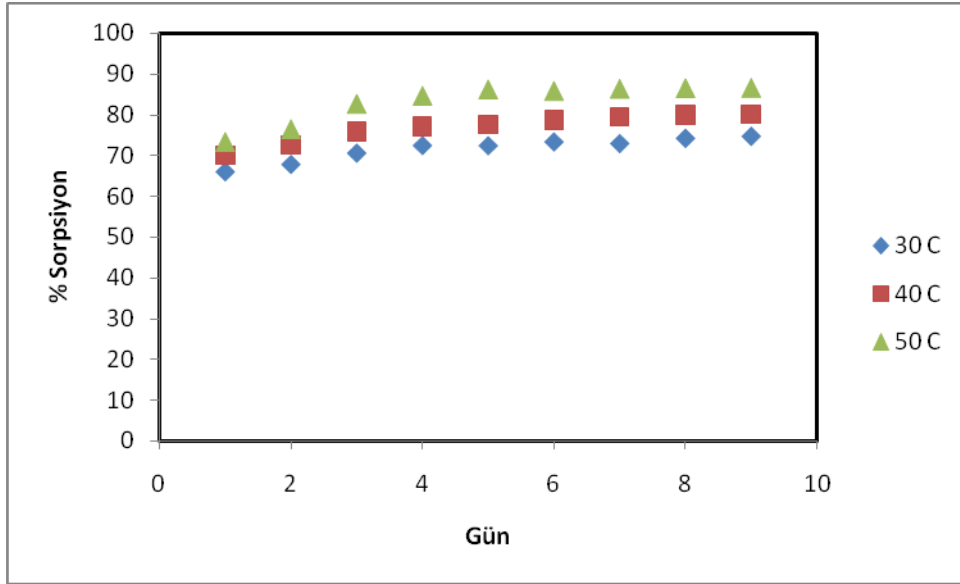
Hazırlanan tartarik asitle çapraz bağlı homojen, aktive edilmemiş klinoptilolit dolgulu ve aktive edilmiş klinoptilolit dolgulu polivinilalkol membranlar kullanılarak 30, 40 ve 50°C’de saf su, etanol ve etil asetat içindeki sorpsiyon davranışları incelenmiştir.

### 9.1 Homojen Çapraz Bağlı PVA Membranda Saf Madde Sorpsiyon Davranışları

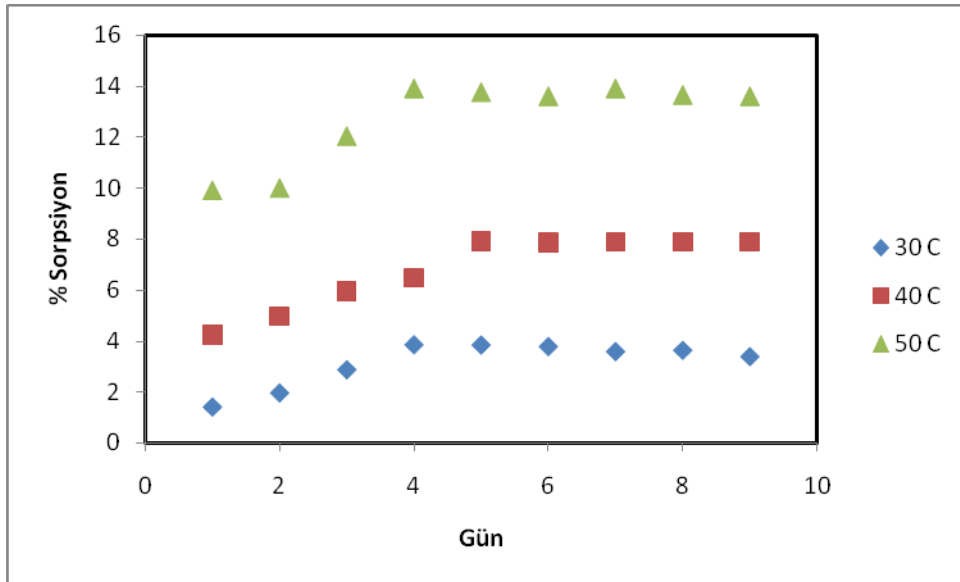
Homojen membran için su sorpsiyonu incelendiğinde sıcaklık artışı ile sorpsiyon oranının da arttığı görülmektedir (Şekil 9.1.1). Sorpsiyona yatırılan membranlar belirli süre sonunda dengeye ulaşmıştır ve bu nokta suyu sorbe edebileceği son nokta olarak tespit edilmiştir.

Diğer organik çözücülerden etanol ve etil asetat için de aynı işlemler tekrarlanmış sorpsiyon sonuçları sırasıyla Şekil 9.1.2 ve Şekil 9.1.3’te gösterilmiştir.

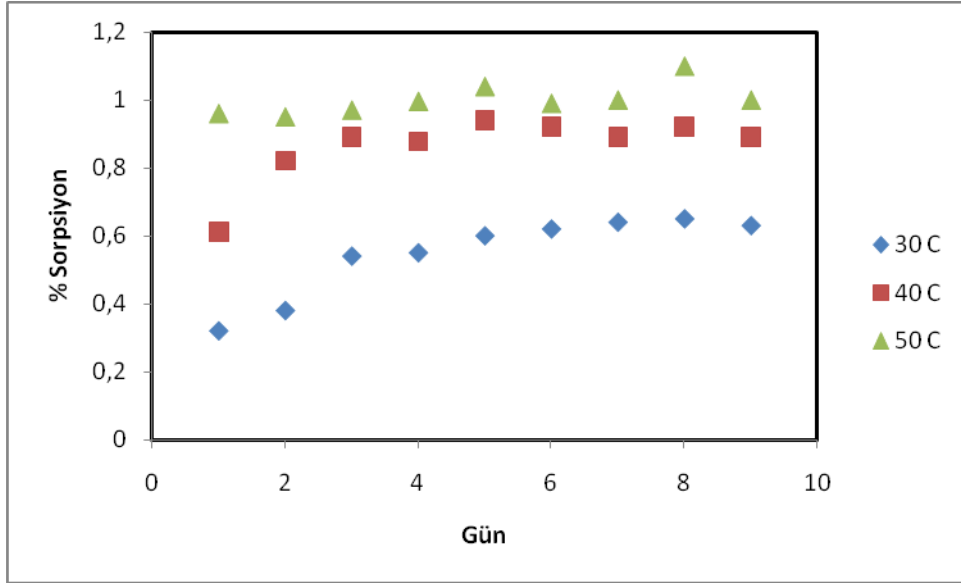
Homojen membranlar için elde edilen grafikler incelendiğinde membranların saf madde içindeki sorpsiyonunun su>etanol>etilasetat sırasıyla oluştuğu görülmektedir. Sıcaklık artışıyla her saf madde içinde sorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.



Şekil 9.1.1 Homojen PVA membranlarda farklı sıcaklıklarda su sorpsiyonu



Şekil 9.1.2 Homojen PVA membranlarda farklı sıcaklıklarda etanol sorpsiyonu



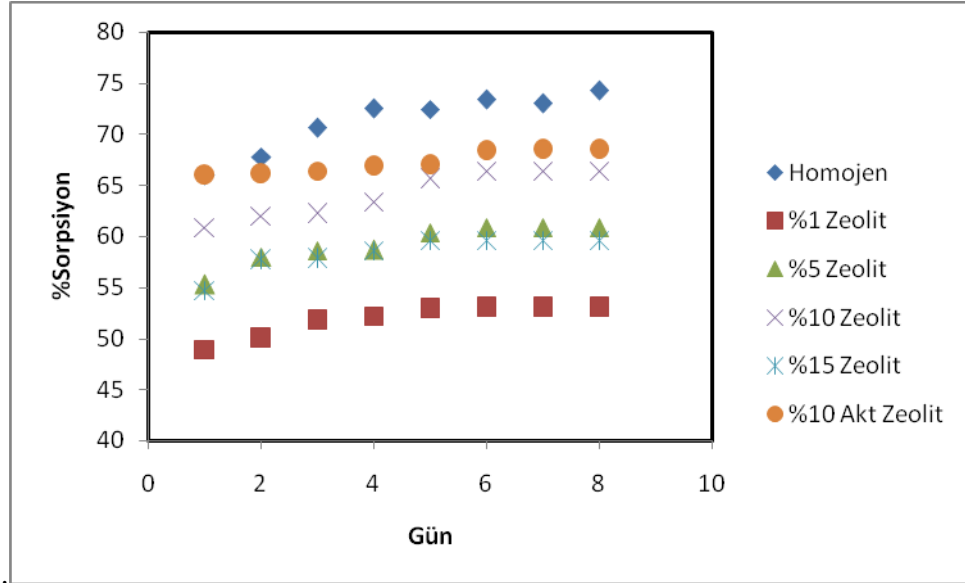
Şekil 9.1.3 Homojen PVA membranlarda farklı sıcaklıklarda etil asetat sorpsiyonu

## 9.2 Farklı Oranlarda Klinoptilolit içeren PVA Membranların Saf Madde Sorpsiyon Davranışı

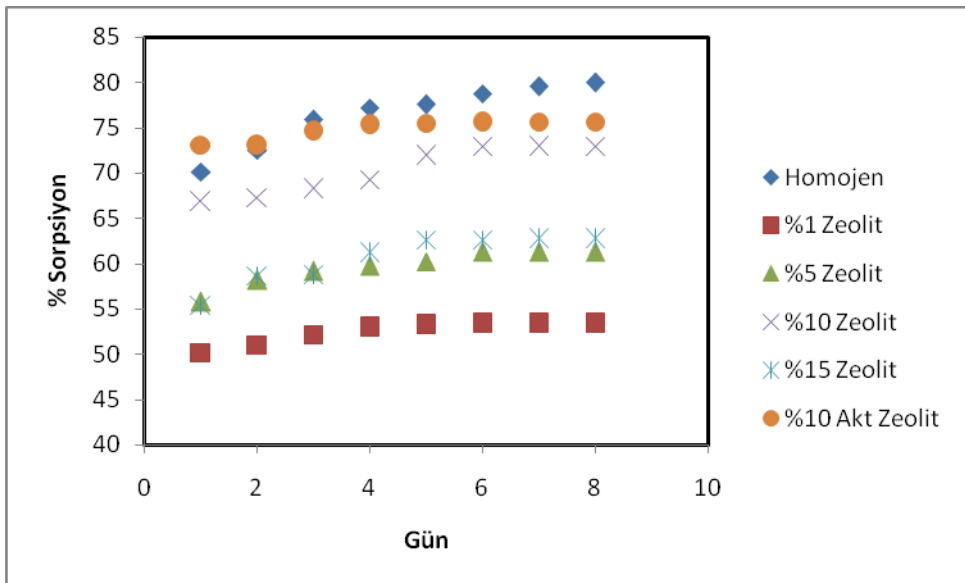
Homojen membranlar için yapılan bu işlemler aktive edilmemiş ağırlıkça %1, %5, %10 ve %15 klinoptilolit içerikli ve aktive edilmiş yine ağırlıkça %10 klinoptilolit içerikli membranlar için tekrarlanmıştır. Hazırlanan homojen ve zeolit dolgulu membranların zeolit oranlarının değişimine göre 30, 40 ve 50°C' de su, etanol ve etil asetat saf maddeleri içindeki sorpsiyon davranışları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.2.1-Şekil 9.2.9'da verilmiştir.

Su sorpsiyonu için bakıldığında 30°C ve 40°C'de homojen membran sorpsiyonuna en çok yaklaşan bileşimin %10 aktive edilmiş zeolit dolgulu membran olduğu görülmektedir (Şekil 9.2.1 ve Şekil 9.2.2).

30 ve 40°C'de aktive edilmemiş zeolit dolgusuyla özellikle %1 Zeolit içeriğinde sorpsiyon çok düşmesine rağmen, dolgu içeriğinin arttırıldıkça su sorpsiyonu artmıştır. Ancak %15 zeolit içeriğinde ise su sorpsiyonu yine düşmüştür. Aktive edilmiş zeolit dolgulu membran kullanıldığında en yüksek sorpsiyona ulaşılmıştır. Ancak bu sorpsiyon dengesi de homojen membranda elde edilenin altında kalmıştır.

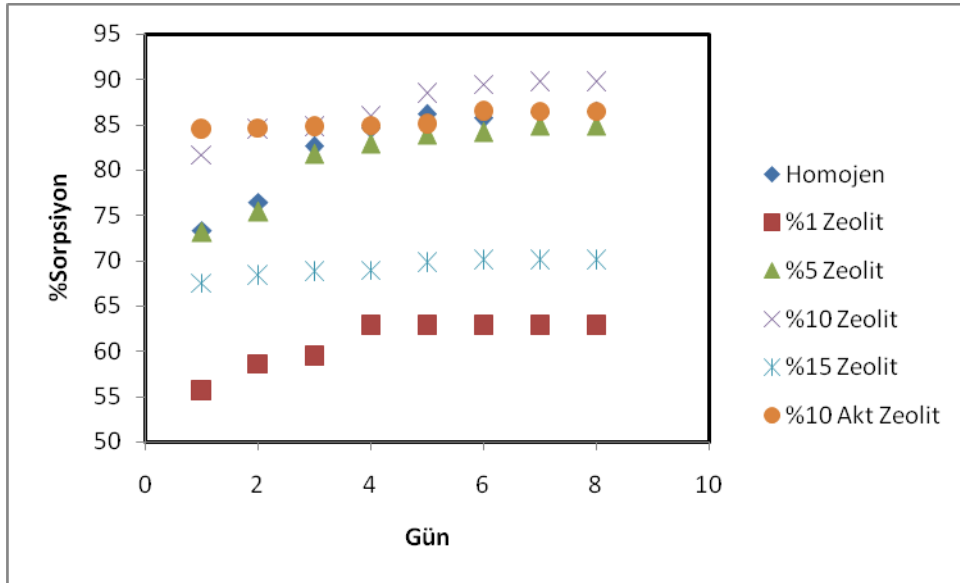


Şekil 9.2.1 Saf su içerisinde homojen ve dolgulu membranların 30°C'de sorpsiyon davranışı



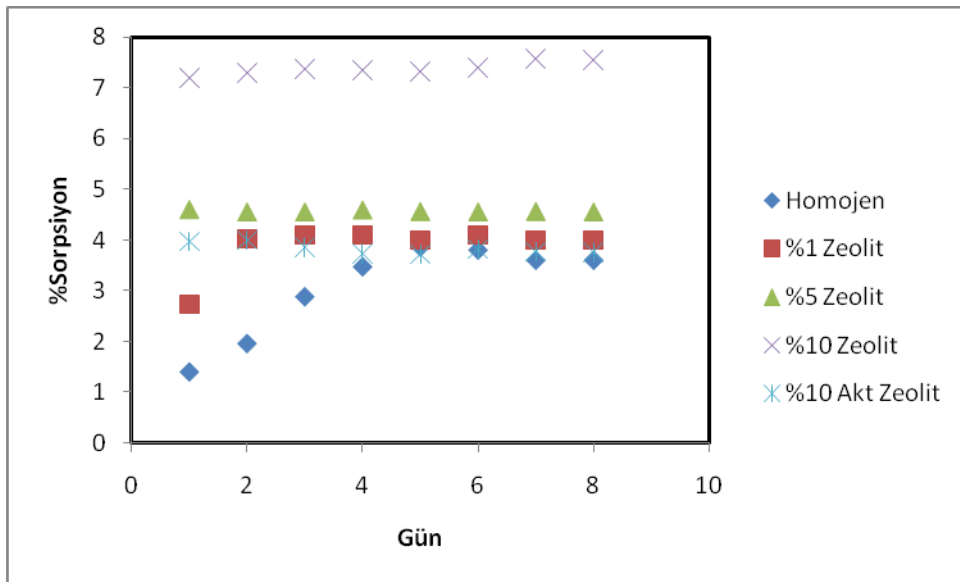
Şekil 9.2.2 Saf su içerisinde homojen ve dolgulu membranların 40°C'de sorpsiyon davranışı

50°C'deki duruma bakıldığında ise % 10 aktive edilmemiş membranın sorpsiyonun daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak düşük sıcaklık değerleri temel alınır ve aktive edilmiş zeolitin kararlı sorpsiyon davranışı göz önünde bulundurulsa % 10 aktive edilmiş zeolit dolgulu membranları tercih etmek uygun olacaktır.

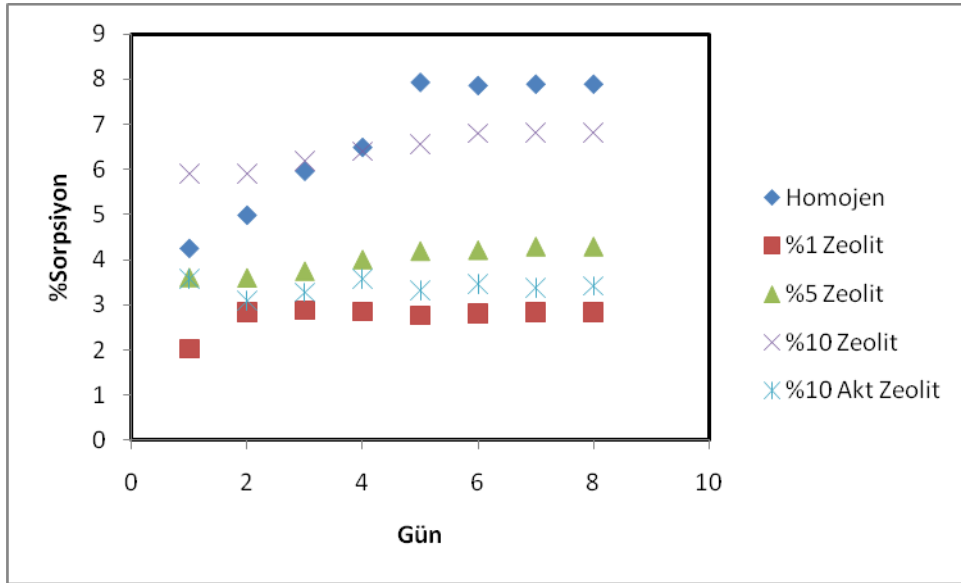


Şekil 9.2.3 Saf su içerisinde homojen ve dolgulu membranların 50°C'de sorpsiyon davranışı

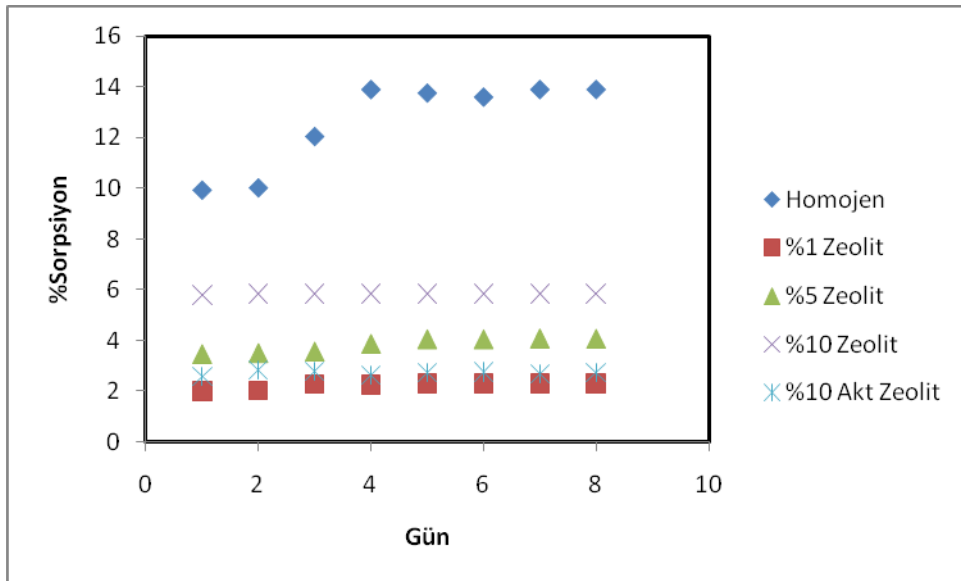
30, 40 ve 50°C'lerdeki etanol sorpsiyonlarına bakıldığında %10 aktive edilmiş zeolit dolgulu membranda daha düşük yüzdelerde olduğu görülmektedir (Şekil 9.2.4-Şekil 9.2.6). Dolayısıyla aktive edilmemiş zeolit dolgulu mambrana göre su seçiciliği daha yüksektir.



Şekil 9.2.4 Etanol içerisinde homojen ve dolgulu membranların 30°C'de sorpsiyon davranışı

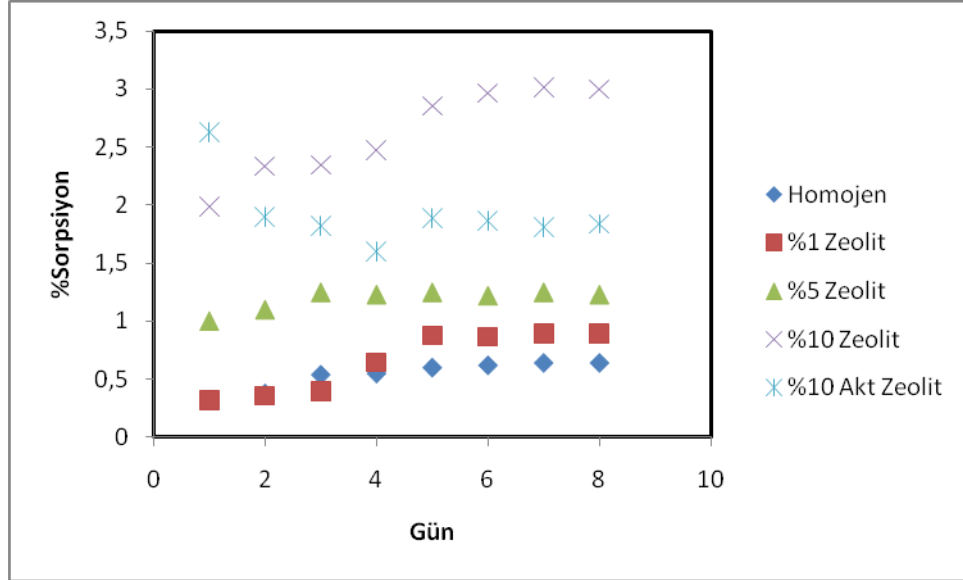


Şekil 9.2.5 Etanol içerisinde homojen ve dolgulu membranların 40°C’de sorpsiyon davranışı

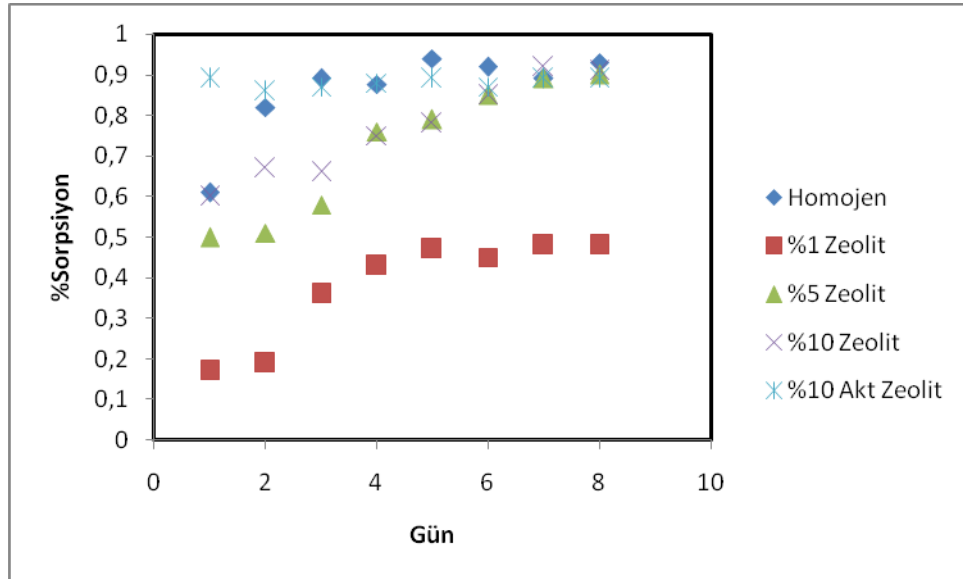


Şekil 9.2.6 Etanol içerisinde homojen ve dolgulu membranların 50°C’de sorpsiyon davranışı

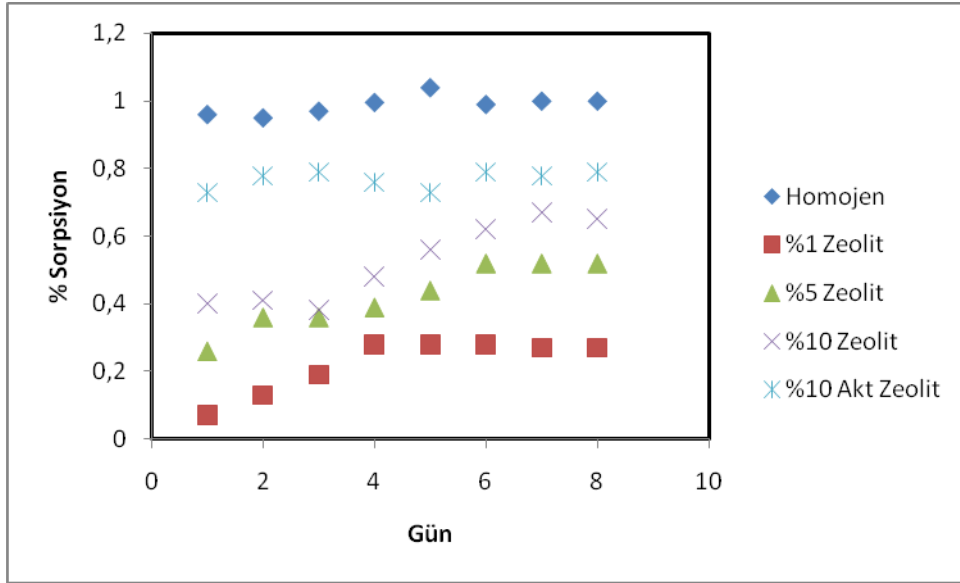
30, 40 ve 50°C’lerde etil asetat sorpsiyonuna bakıldığında (Şekil 9.2.7-Şekil 9.2.9) %10 aktive edilmiş zeolit dolgulı membranda sorpsiyon yüzdesi daha düşüktür ve seçicilik açısından daha uygundur.



Şekil 9.2.7 Etil asetat içerisinde homojen ve dolgulı membranların 30°C’de sorpsiyon davranışı



Şekil 9.2.8 Etil asetat içerisinde homojen ve dolgulı membranların 40°C’de sorpsiyon davranışı



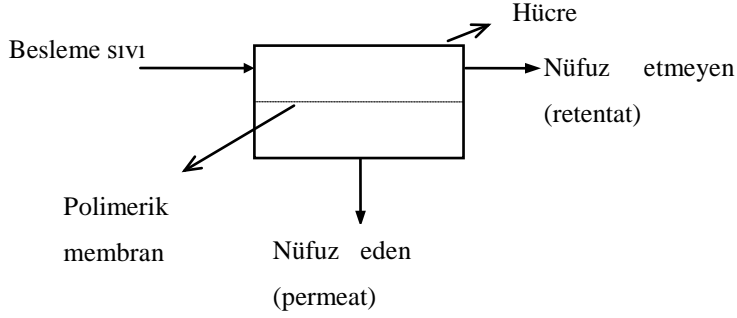
Şekil 9.2.9 Etil asetat içerisinde homojen ve dolgulu membranların 50°C’de sorpsiyon davranışı

Yapılan sorpsiyon deneyleri sonucunda pervaporasyon deneylerinde homojen membranların yanı sıra %10 klinoptilolit içerikli membranların kullanılmasına karar verilmiştir ve ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla hem aktive edilmiş hemde aktive edilmemiş klinoptilolit kullanılmıştır.

### 9.3 Pervaporasyon Yöntemi ve Deneysel Çalışma

#### 9.3.1 Pervaporasyon Yöntemi

Bir polimerik membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon, ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. Sıvı karışımların saflaştırılması, konsantre edilmesi ve fraksiyonlarına ayrılmasında yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu yöntem Şekil 9.3.1.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Bu proseste sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta, yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır (Wijmans ve Baker, 1993; Feng ve Huang, 1997).



Şekil 9.3.1.1 Pervaporasyon yönteminin şematik gösterimi (Salt, 2002)

Pervaporasyonda uygun membran kullanılarak sıvı besleme karışımı ayrılır. Ayırma, destilasyonda olduğu gibi göreceli uçuculuğa değil, membran içerisindeki göreceli geçiş hızlarına bağlıdır. Membran boyunca kimyasal potansiyel farkı ayırma için itici kuvvettir. Membran seçiciliği farklı bileşenlerin göreceli akılarında belirleyici faktördür. Başarılı bir pervaporasyonda polimerik membran anahtar konumundadır. Ayrılan bileşen buhar halinde membranın permeat tarafında desorplanır ve yoğuşturucudan geçirilerek sıvı halde elde edilir.

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

Pervaporasyon, mevcut membran araştırma alanlarında en çok üzerinde durulanlardan biri olmasına rağmen yeni bir ayırma yöntemi değildir. Pervaporasyon olayı ilk kez Kober (1917) tarafından gözlenmiştir. Kober, bu çalışmasında selüloz nitrat filmlerden albumin ve toluenin sulu çözeltilerinden suyun seçici permeasyonunu incelemiştir. Ayırma işlemlerinde pervaporasyonun yararlılığı 1935 yılında Farber tarafından tam olarak ortaya konmuştur (Fleming ve Slater, 1992). Bununla beraber pervaporasyon üzerine bilinen ilk kantitatif çalışma, selüloz membran kullanılarak su/etanol karışımlarının ayrılması ile ilgili olarak, Heisler vd. (1956) tarafından yayınlanmıştır. Daha sonra Binning vd. (1961) American Oil bünyesindeki çalışmaları ile pervaporasyon teknolojisinin potansiyelini ve ilkelerini şekillendirmişlerdir, ancak ticari boyuta getirememişlerdir. İlk önemli başarı, gözenekli bir

poliakrilonitril üzerine dayandırılmış çapraz bağlı polivinilalkol filmiyle hazırlanmış kompozit bir membran hazırlayan Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) firmasınınca 1980'li yılların başında ortaya konmuştur. Daha sonra etanolden suyun giderilmesi için pervaporasyon prosesi ticari hale getirilmiştir. Daha sonraki yıllarda birçok karışım ve değişik membranlar üzerine araştırmalar yoğunlaşarak artmıştır. Alkoller/su, aseton/su, metanol/metil-tert-bütileter, metanol/pentan, toluen/heptan ve izomerik ksilenler gibi değişik karışımların ayrılması için hem sentetik polimerler, hem de doğal polimer türevlerinden yapılan membranlar denenmiştir.

Uygun bir membran mevcut olduğu takdirde pervaporasyonun; bir veya daha fazla ürünü uzaklaştırmak amacıyla esterifikasyon ve kondenzasyon gibi bazı tersinir reaksiyonlarda kullanılması mümkündür. Pervaporasyon uygulamaları sulu elektrolit çözeltilerinden suyun giderilmesini kapsayacak şekilde genişletilmiştir. İlginç olarak, pervaporasyon enstrümental analizde kimyasal bir sensör ilkesi olarak da araştırılmaktadır (Feng ve Huang, 1997). Sulu akımlardan uçucu organik bileşiklerin ayrılması üzerine de çok yararlı bilgiler verecek çalışmalar yapılmıştır (Athayde vd., 1997). Bu çalışmada silikon kauçuk membranlı spiral olarak hazırlanmış modüllerde etilasetat, bütasetat, 1,1,2-trikloroetan, toluen ve metilen klorür gibi uçucu bileşenler ele alınmış ve pervaporasyon işleminin 200-50 000 ppm organik bileşen içeren sulu akımların ayrılmasında etkin biçimde kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Diğer membran prosesleriyle karşılaştırıldığında pervaporasyon en az ilerleme kaydetmiş bir ayırma prosesidir. Şu ana kadar yapılan araştırmalarda yoğun düz membran tabakaları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu membranların çoğu su permeasyonuna seçici iken çok azının organik permeasyonuna seçici olduğu bulunmuştur. Pervaporasyonda akı genellikle düşüktür. Bu problem etkin membran kalınlığı azaltılarak ve/veya membran alanı dolgu yoğunluğu artırılarak çözülebilir veya dengelenebilir. Ancak bu problem genelde pervaporasyon ayırma işlemlerinde bir hibrid prosesin içinde yer alması gerektiğini vurgulamaktadır.

Pervaporasyonda akı; difüzyon teriminin ( $D_0$ ), penetrant konsantrasyonu ( $C_i$ ) ve penetrant membran (polimer) etkileşimi ( $\psi$ ) büyük lüğünün bir fonksiyonudur ve membran kalınlığıyla ( $l$ ) ters orantılıdır.

$$I_i = \frac{D_0}{\gamma l} [\exp(\gamma C_i) - 1] \quad (9.3.1)$$

İkili sıvı karışımlarında A bileşenin B bileşenine göre seçiciliği ( $\alpha_{AB}$ ):

$$\alpha_{AB} = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad (9.3.2)$$

veya zenginleştirme faktörü ( $\beta_A$ ), permeat ve beslemede seçimli olarak buharlaşan türlerin (A) konsantrasyonlarının oranı ile

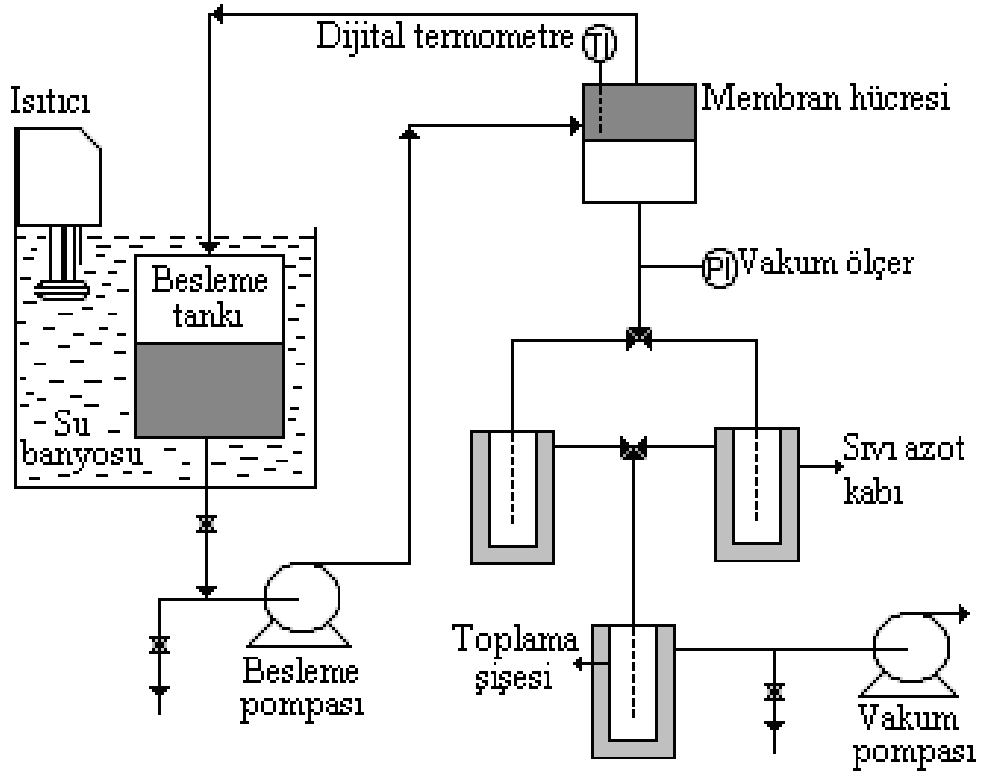
$$\beta_A = \frac{Y_A}{X_A} \quad (9.3.3)$$

ifade edilmektedir. Burada  $X_A$  ve  $Y_A$  sırasıyla besleme (sıvı faz) ve permeattaki (buhar faz) konsantrasyonunu gösterir.

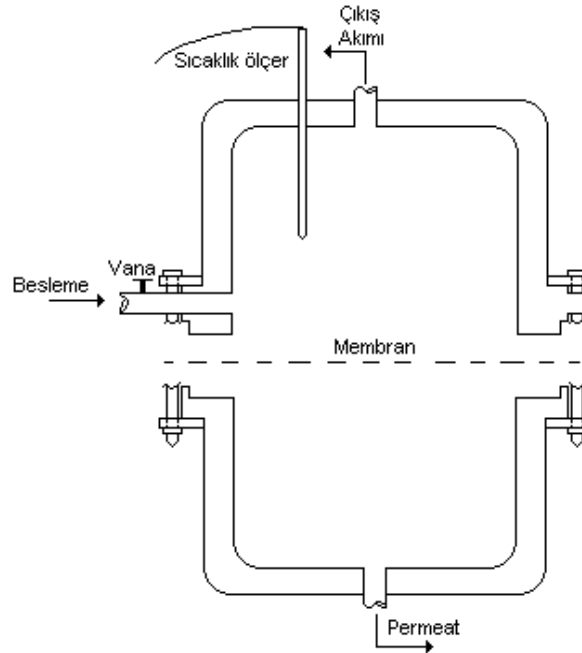
### 9.3.2 Pervaporasyon Deneyleri

Çalışma kapsamında hazırlanan homojen ve dolgulu membranların pervaporasyonu Şekil 9.3.2.1' de gösterilen düzende gerçekleştirilmiştir. Deneysel düzenek sürekli çalışan bir sistem olarak; besleme tankı, besleme tankının içinde bulunduğu ısıtma banyosu, besleme pompası (peristaltik), vakum pompası, paslanmaz çelikten yapılan membran hücresi (Şekil 9.3.2.2) ve dewar kapları ana kısımlarından oluşmaktadır. Membran hücresi ve ısıtma banyosunda istenen sıcaklığı temin etmek için gerekli izolasyon ve sıcaklık kontrolü sağlanmış ve değişen debi ve basınçlarda çalışmak amacıyla ayarlanabilir sıvı (peristaltik) ve vakum pompaları kullanılmıştır. Permeatın tutulması dewar kaplarında sıvı azotla gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada hazırlanan homojen ve aktive edilmiş ve aktive edilmemiş ağırlıkça %10 klinoptilolit içeren dolgulu PVA membranların saf su, etanol ve etilasetat için pervaporasyon performansları 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda incelenmiştir.

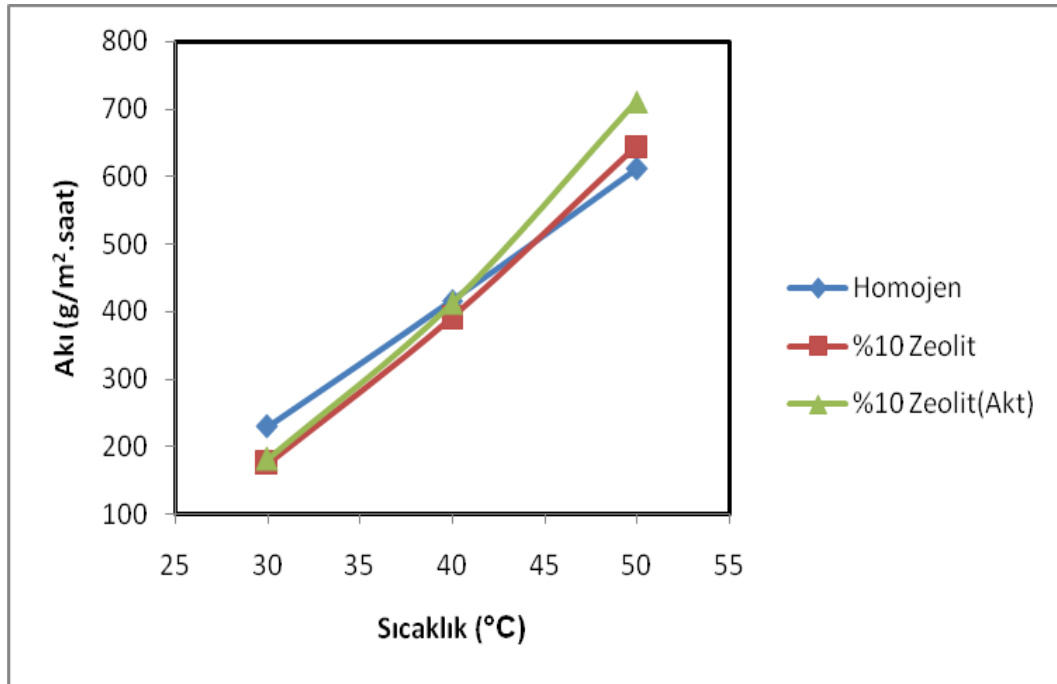


Şekil 9.3.2.1 Pervaporasyon düzeneği (Salt, 2002)



Şekil 9.3.2.2 Pervaporasyon hücresi (Salt, 2002)

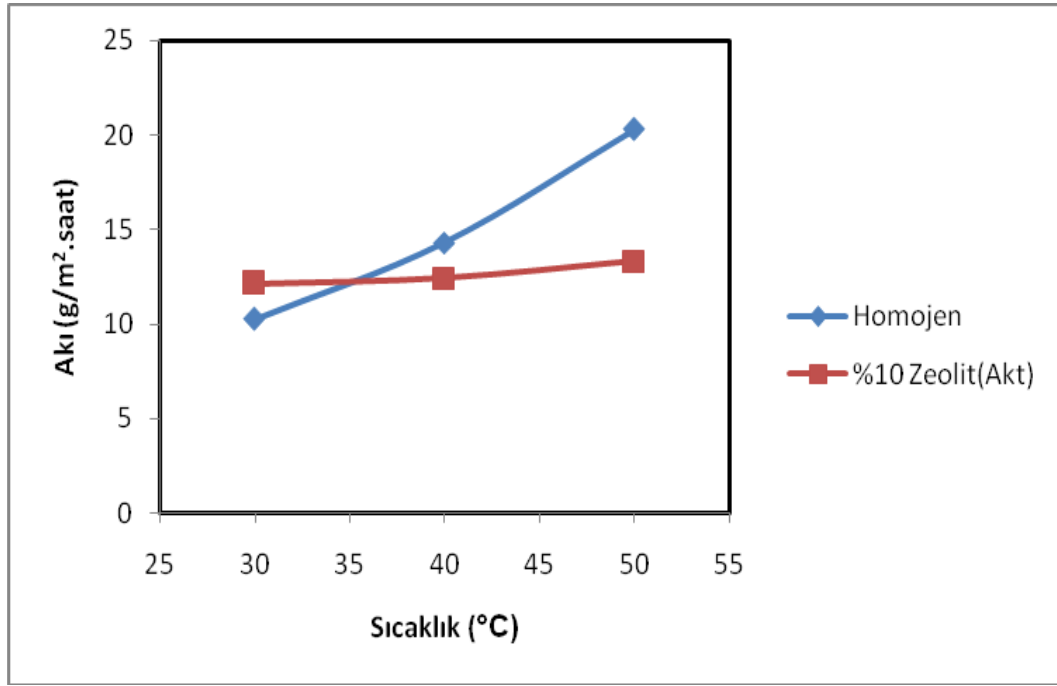
Homojen membran, aktive edilmemiş %10 dolgulu ve aktive edilmiş %10 dolgulu membranların pervaporasyon performansları karşılaştırıldığında düşük sıcaklıklarda homojen membranın daha iyi sonuç verdiği görülmektedir (Şekil 9.3.2.3). Deneysel sonucu elde edilen grafik 40°C’de her üç membran tipinin birbirine oldukça yakın akı değerlerine ulaştığını göstermektedir. 50°C’ye çıktığında ise en iyi sonucu aktive edilmiş zeolit dolgulu membran vermiştir.



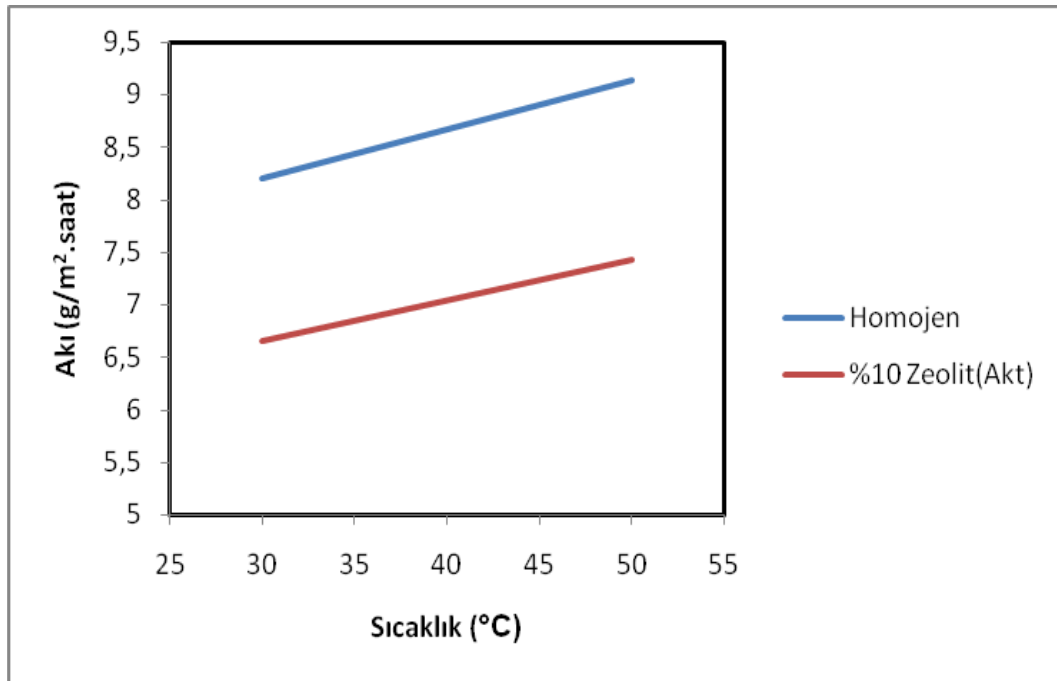
Şekil 9.3.2.3 Klinoptilolit dolgulu (%10, ağırlık) ve homojen membranların 30, 40 ve 50°C’de saf su pervaporasyonu sonucu elde edilen akılar

Etanol için pervaporasyon değerleri göz önüne alındığında 30°C’de homojen membranın akı değerinin daha düşük olduğu, 40 ve 50°C’lerde ise %10 aktive edilmiş zeolit dolgulu membranın daha düşük akı değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 9.3.2.4).

Saf etil asetat için pervaporasyon performansı incelenecek olursa yine aktive edilmiş %10 zeolit dolgulu membranların akı değerlerinin homojen membranlara göre daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 9.3.2.5). Homojen membranların seçiciliğinden daha iyi seçicilik değerlerine % 10 aktive edilmiş zeolit dolgusu ile erişilebileceği düşünülmektedir.



Şekil 9.3.2.4 Klinoptilolit dolgulu (%10, ağırlık) ve homojen membranların 30, 40 ve 50°C' de etanol pervaporasyonu sonucu elde edilen akılar

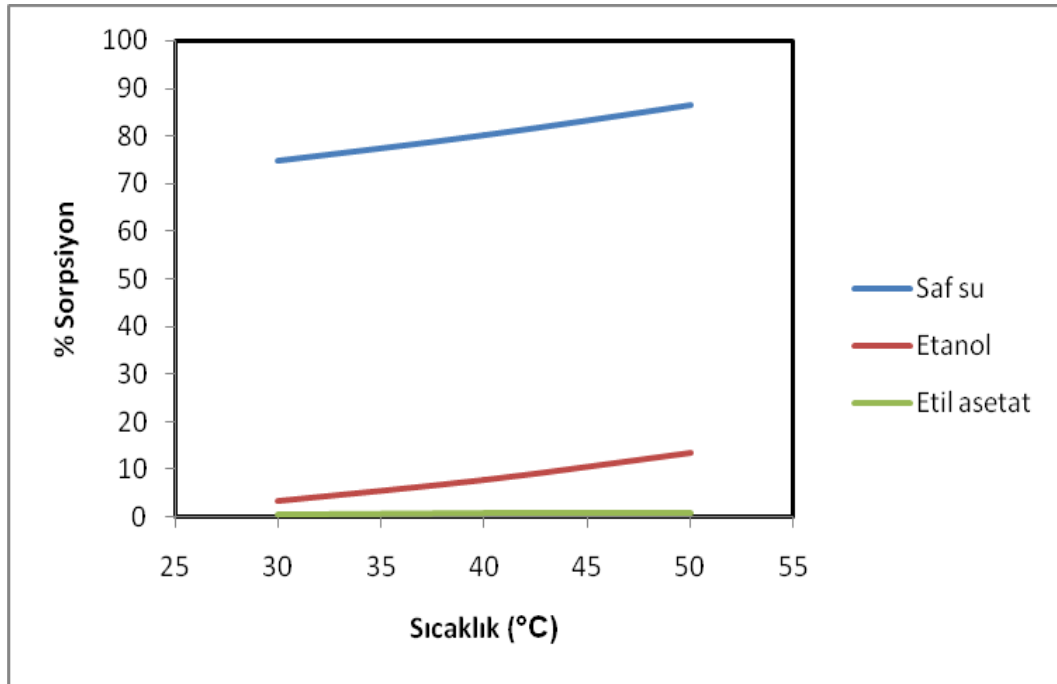


Şekil 9.3.2.5 Klinoptilolit dolgulu (%10, ağırlık) ve homojen membranların 30, 40 ve 50°C' de etilasetat pervaporasyonu sonucu elde edilen akılar

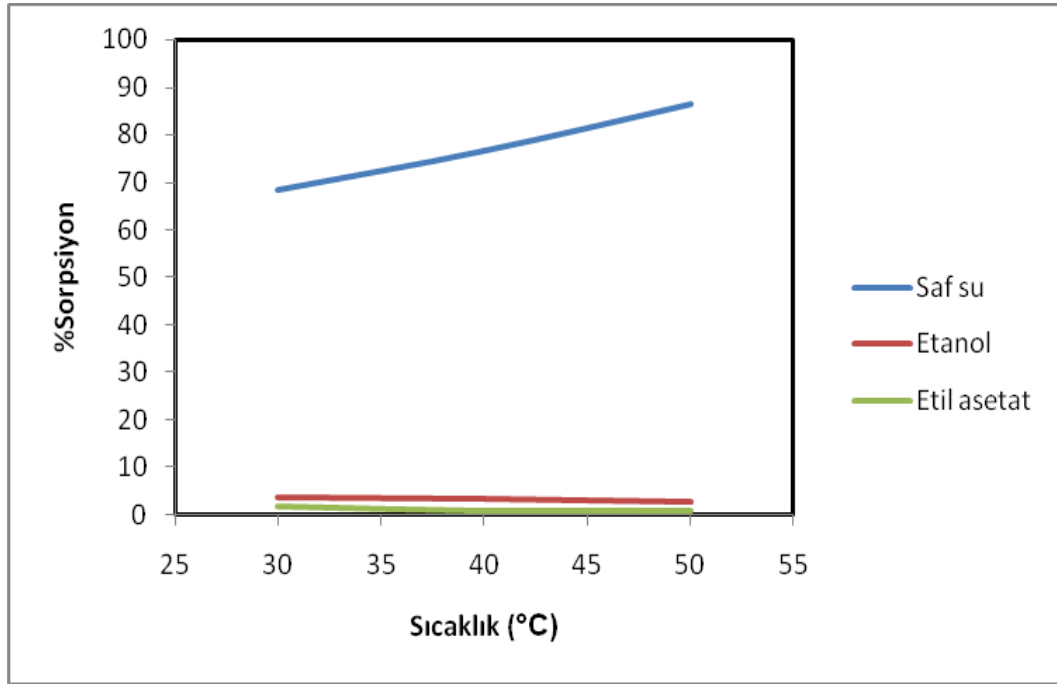
## 10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada organik karışımlardan su gidermeye yönelik olarak çapraz bağlı homojen ve klinoptilolit dolgulu polivinilalkol membranlar hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak ağırlıkça %15 tartarik asit içeren membranların saf su, etilalkol ve etilasetat içindeki davranışı incelenmiş ve aktive edilmiş %10 klinoptilolit içeren membranların diğer dolgu oranlarına ve aktive edilmemiş klinoptilolite göre daha fazla su sorpladığı, daha kısa sürede sorpsiyon dengesine geldiği ve daha kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle pervaporasyon deneylerinde homojen membrana ilave olarak aktive edilmiş ağırlıkça %10 klinoptilolit dolgu içeren membranlar kullanılmıştır.

Homojen ve aktive edilmiş %10 klinoptilolit içeren PVA membranların saf su, etilalkol ve etilasetat içindeki sorpsiyon davranışı 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda izlenmiştir. Şekil 10.1 ve 10.2'den görüldüğü gibi homojen ve dolgulu PVA membranın saf su, etilalkol ve etilasetat sorpsiyonu arasında belirgin bir fark mevcuttur ve etilasetat/su ve etilalkol/su karışımlarının ayrılmasında kullanılabileceği görülmektedir.

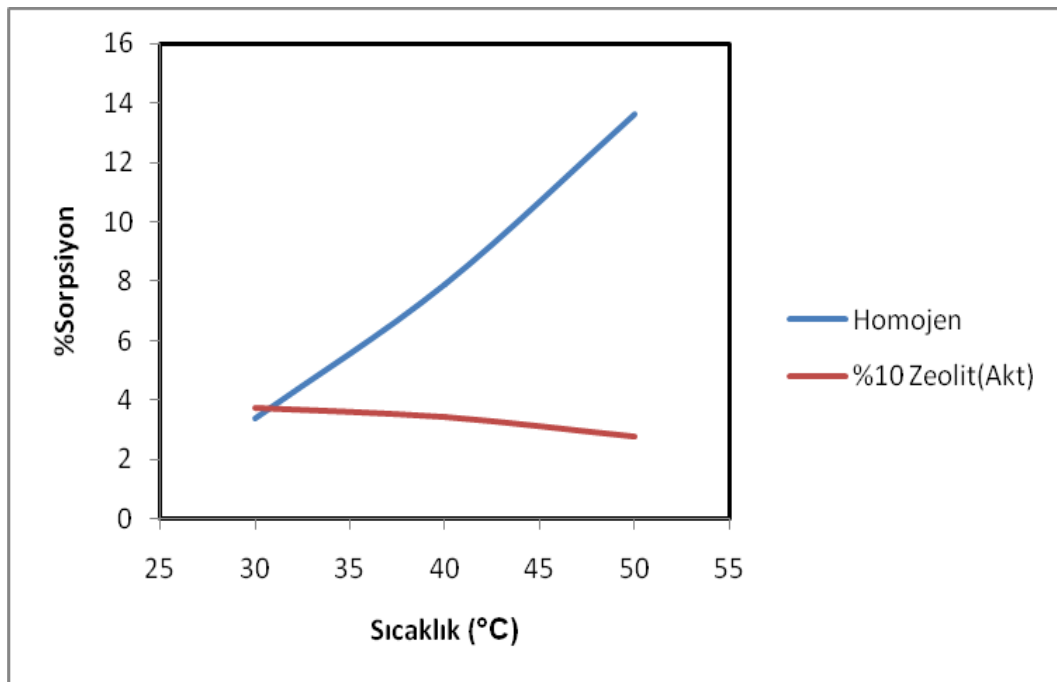


Şekil 10.1 Homojen membranların 30, 40 ve 50°C'de saf su, etanol ve etil asetat içinde kaydedilen son sorpsiyon değerleri

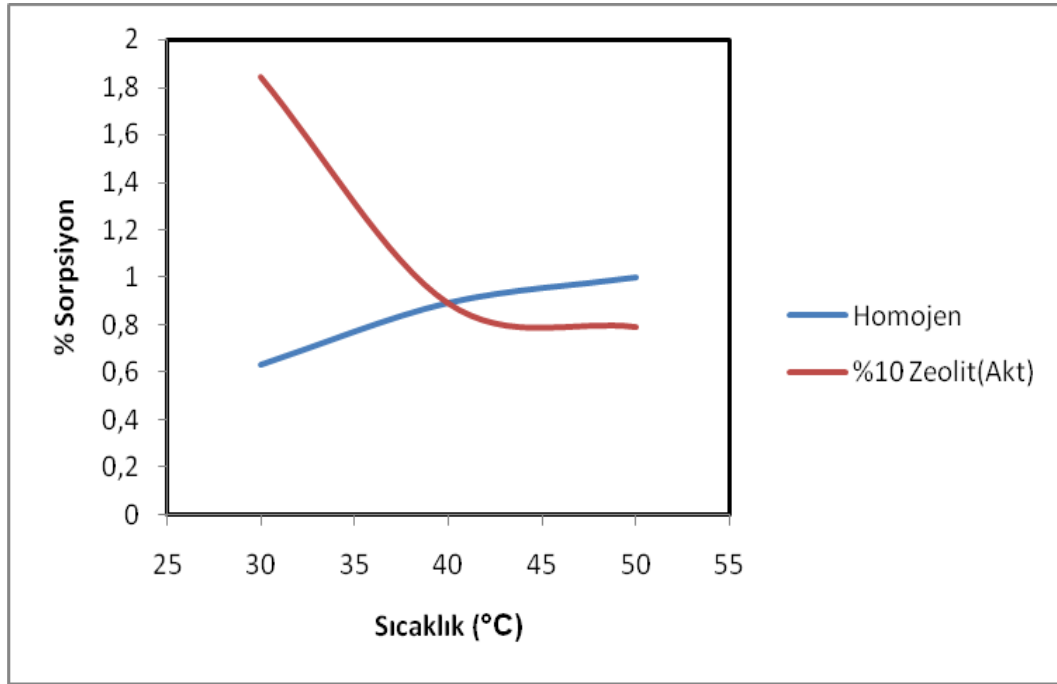


Şekil 10.2 Klinoptilolit dolgulu (%10, ağırlık) membranların 30, 40 ve 50°C'de saf su, etanol ve etil asetat için kaydedilen son sorpsiyon değerleri

Sıcaklık artışıyla beraber homojen membran için su ve etanol sorpsiyonu artarken dolgulu membran için su sorpsiyonu yine artarken etanol ve etilasetat sorpsiyonu belirgin biçimde azalmıştır (sırasıyla Şekil 10.3 ve 10.4).

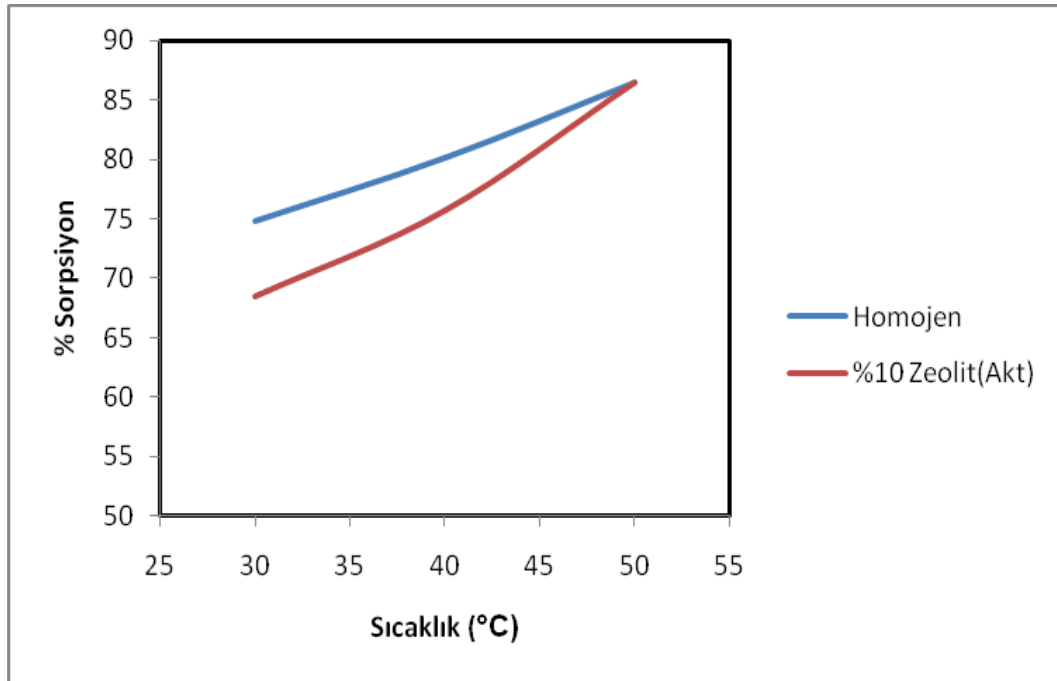


Şekil 10.3 Klinoptilolit dolgulu (%10, ağırlık) ve homojen membranların 30, 40 ve 50°C'de etanol içindeki sorpsiyon davranışları



Şekil 10.4 Klinoptilolit dolgulu ( %10, ağ.) ve homojen membranların 30, 40 ve 50°C'de etil asetat içindeki sorpsiyon davranışları

Şekil 10.5'den görülebildiği gibi aktive edilmiş %10 dolgulu membranın su sorpsiyonu homojen membranla hemen hemen aynı elde edildiğinden yüksek sıcaklıklarda ayırmanın daha iyi olacağı düşünülebilir.



Şekil 10.5 Klinoptilolit dolgulu ( %10, ağ.) ve homojen membranların 30, 40 ve 50°C'de saf su içindeki sorpsiyon davranışları

Ayrıca, Şekil 9.3.2.3’de verilen saf su pervaporasyon sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, 30°C sıcaklıkta homojen membranla daha yüksek akı elde edilirken 50°C’de aktive edilmiş dolgu içeren membranla en yüksek saf su akısı elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta aktive edilmiş ve edilmemiş dolgulu membranların akı değerleri hemen hemen aynıdır. Ancak Şekil 9.3.2.4 ve 9.3.2.5’den görülebildiği gibi ağırlıkça %10 aktive edilmiş dolgu içeren membranın etanol ve etilasetat akıları homojen membrandan elde edilene göre daha azdır. Dolayısıyla dolgulu membranın ikili karışımların dehidrasyonunda 50°C sıcaklıkta benzer akı değerleriyle çok daha seçici biçimde ayırma sağlayacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, elde edilen tüm sorpsiyon verileri ve pervaporasyon deneyleri, hazırlanan aktive edilmiş ağırlıkça %10 klinoptilolit dolgulu tartarik asitle çapraz bağlı polivinilalkol membranın etilasetat-su ve etilalkol-su karışımlarının dehidrasyonunda kullanılabileceğini göstermektedir.

**KAYNAKLAR**

- Amnuaypanich, S., Patthana, J. ve Phinyocheep, P., (2009), "Mixed matrix membranes prepared from natural rubber/poly(vinyl alcohol) semi- interpenetrating polymer network (NR/PVA semi-IPN) incorporating with zeolite 4A for the pervaporation dehydration of water-ethanol mixtures", *Chemical Engineering Science*, 64: 4908-4918.
- Athayde, A.L., Baker, R.W., Daniels, R., Le, M.H. ve Ly, J.H., (1997), "Pervaporation for Wastewater Treatment", *Chemtech*, 1: 34-39.
- Baker, R.W., (2004), "Membrane Technology and Applications", Second Edition, John Wiley&Sons, Ltd., England.
- Başpınar, İ., (2002), Gazların Ayrılmasında Membran Kullanımı, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 42.
- Bhat, S.D., Naidu, B.V.K., Shanbhag, G.V., Halligudi, S.B., Sairam, M. ve Aminabhavi, T.M., 2006, "Mesoporous Molecular Sieve (MCM-41)-filled Sodium Alginate Hybrid Nanocomposite Membranes for Pervaporation Separation of Water-Isopropanol Mixtures", *Separation and Purification Technology*, 49: 56-63.
- Borchardt, J.K., (2003), "Nanotechnology Providing New Composites", *Reinforced Plastics*, 36-39.
- Cardew, P.T. ve Le, M.S., (1998), *Membran Processes; A Technology Guide*, North West Water Ltd., Tübitak MAM, Cahit Arf Kütüphanesi, VIII, 13 Chap.
- Cassano, A., Figoli, A. , Tagarelli A. , Sindona G. ve Drioli E., (2006), "Integrated Membrane Process for the Production of Highly Nutritional Kiwifruit Juice", *Desalination*, 189: 21-30.
- Ceyhan, T., Tatlıer, M. ve Akçakaya, H., (2005), "Zeolitlerin Yapay Vücut Sıvısı ve İki Değişik Hücre Tipi Üzerindeki Etkilerinin İn-Vitro Değerlendirilmesi" *Biyomedikal Mühendisliği Üzerine Ulusal Sempozyum*, 2005, İstanbul.
- Chapman, P.D., Oliveira, T., Livingston, A.G. ve Li, K., 2008, "Membranes for the Dehydration of Solvents by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 318: 5-37.
- Chen, W., Parma, F., Patkar, A., Elkin, A. ve Sen, S., (2004), "Selecting Membrane Filtration Systems", *Cep Magazine*, December Vol. 100(12):22-25.
- Cheremisinoff, N.P., (2002), "Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies", Butterworth-Heinemann, USA.
- Cussler, E.L., (1997), *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, USA.
- Degreve, J., Everaert, K. ve Baeyens, J., (2001), "The Use of Gas Membranes for VOC-air Separations", *Filtration&Separation*, 38 (4): 48-54.
- Durmaz, F., Kara, H. ve Cengeloglu, Y., (2005), "Fluoride Removal by Donnan Dialysis with Anion Exchange Membranes", *Desalination*, 177: 51-57.
- Environmental Dynamics Inc. of Columbia, *Teknik Bülten*, 114, Missouri.
- Feng, X. ve Huang, R.Y.M., (1997), "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 36: 1048-1066.

- Fried, J.R., (2003), *Polymer Science and Technology*, Prentice-Hall PTR, 2<sup>nd</sup> Ed.
- Groupe Carbone Lorraine, (1995), "Vapor Permeation", *Membran Trennverfahren*, GFT.
- Gürbüz, Ö., (2008), *Membran Modülleri, Akış Diyagramları ve Tasarım Kriterleri*, Kimya Mühendisliği Uygulamaları, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Huang, J. ve Meagher, M.M., (2001), "Pervaporative Recovery of n-Butanol From Aqueous Solution And ABE Fermentation Broth Using Thin-Film Silicalite-Filled Silicone Composite Membranes", *J. Membr. Sci.* 192: 231–242.
- Huang, Z., Shi, Y., Wen, R., Guo, Y.-H., Su, J.-F. ve Matsuura, T., 2006, "Multilayer Poly(vinylalcohol)-Zeolite 4A Composite Membranes for Ethanol Dehydration by means of Pervaporation", *Separation and Purification Technology*, 51: 126-136.
- İşçan, E., (2003), *Membran Reaktörler ve Uygulamaları*, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 48.
- Jonquière, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M. ve Chrétien, B., (2002), "Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries", *Journal of Membrane Science*, 206: 87–117.
- Koyuncu, İ., (2001), *Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Köktürk, U., (1995), "Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri", *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21-22 Nisan, İzmir.
- Lin, Y.S., (2001), "Microporous and Dense Inorganic Membranes: Current Status and Prospective", *Separation and Purification Technology*, 25: 1-3, 39-55.
- Lu, S.Y., Chiu, C.P. ve Huang, H.Y., (2000), Pervaporation of Acetic Acid/Water Mixtures Through Silicalite Filled Polydimethylsiloxane Membranes, *J. Membr. Sci.* 176: 159–167.
- Matsuura, T., (1994), *Synthetic Membranes and Membrane Separation Process*, CRC Press, USA.
- Mohr, C.M., Leeper, S.A., Engelgau, D.E. ve Charboneu, B.L., (1989), *Membrane Applications and Research in Food Processing*, EG&G Idaho Inc., Idaho-Noyes Data Corporation, New Jersey.
- Moore, T. T., Vo, T., Mahajan, R., Kulkarni, S., Hasse, D. ve Koros, W. J., (2003), *A. Appl. Polym. Sci.* 90: 1574.
- Moore, T. T., Mahajan, R., Vu, D. Q. ve Koros, W. J., (2004), *AIChE J.* 50: 311.
- Moore, T. ve Koros, W.J., (2005), *J. Molec. Struct.* 739: 87.
- Naidu, B.V.K. ve Aminabhavi, T.M., 2005, "Pervaporation Separation of Water/2-Propanol Mixtures by Use of the Blend Membranes of Sodium Alginate and (Hydroxyethyl)cellulose: Role of Permeate-Membrane Interactions, Zeolite Filling, and Membrane Swelling", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44: 7481-7489.
- Okumuş, E., Gürkan, T. ve Yılmaz, L., (2003), "Effect of Fabrication And Process Parameters On Morphology And Performance of A PAN-Based Zeolite-Filled Pervaporation Membrane", *Journal of Membrane Science*, 223: 23-38.

Öncel, D., ve Küçük, O., (2006), Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Membran Prosesleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

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

Öztürk, M., (2007), Ters Ozmoz Sistemleri ile Tuzlu/Atık Suların Arıtımı, Ankara.

Pandey, P. ve Chauhan, R.S., (2001), “Membranes for Gas Separation”, Prog. Polym. Science, 26: 853-893.

Paul, D.R. ve Yampolskii, Y.P., (1994), Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, USA.

Paul, D. ve Sikdar, S.K., (1998), “Clean Production with Membrane Technology”, Clean Products and Processes, 1: 39-48.

Peng, F., Pan, F., Sun, H., Lu, L. ve Jiang, Z., (2007), “Novel nanocomposite pervaporation membranes composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan-wrapped carbon nanotube”, Journal of Membrane Science, 300: 13-19.

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

Porter, M.C., (1990), Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Publications, USA.

Reid, B. D., Ruiz-Trevino, F. A., Musselmann, I. H., Balkus, K. J. ve Ferraris, J. P., (2001), Chem. Mater. 13: 2366.

Richardson, J.F., Harker, J.H. ve Backhurst, J.R., (2002), “Coulson and Richardson’s Chemical Engineering”, Volume 2, Fifth edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 437-474.

Rousseau, W., (1987), Handbook of Separation Processes Technology, USA.

Runge, S.W., Shelton, K.R., Melton, S.A. ve Moran, W.M., (2005), “Maintaining the Ionic Permeability of A Cellulose Ester Membrane”, J. Biochem. Biophys. Methods, 64: 200-206.

Ryi, S. -K., Park, J.-S., Kim, S.-H., Cho, S.-H., Park, J.-S. ve Kim, D.-W. (2006), “Development of A New Porous Metal Support of Metallic Dense Membrane for Hydrogen Separation”, Journal of Membrane Science, 279: 439-445.

Salt, Y., (2002), “İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.

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

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

Shah, D., Bhattacharyya, D., Ghorpade, A. ve Mangum, W., (1999), “Pervaporation of Pharmaceutical Waste Streams and Synthetic Mixtures Using Water selective Membranes”, Environmental Progress, 18, 1: 21-29.

- Singha, N.R., Parya, T.K. ve Ray, S.K., (2009), "Dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation using filled and crosslinked polyvinyl alcohol membrane", *Journal of Membrane Science*, 340: 35-44.
- Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. ve Ramakrishna, M., (2004), "Separation of Organic–Organic Mixtures by Pervaporation-A Review", *Journal of Membrane Science*, 241: 1–21.
- Srikant, S.K., Subhashchandra, M.T., Arjumand, A.K. ve Mahadeveppa, Y.K., (2006), "Preparation of novel composite membranes for the pervaporation separation of water–acetic acid mixtures", *Journal of Membrane Science*, 285: 420-431.
- Tantekin-Ersolmaz, S. B., Atalay-Oral C., Tatler, M., Erdem-Enatalar, A., Schoeman, B. ve Sterte J., (2000), *Journal of Membran Science*, 175: 285.
- Teli, S.B., Gokavi, G.S., Sairam, M. ve Aminabhavi, T.M., (2007), "Mixed matrix membranes of poly(vinyl alcohol) loaded with phosphomolybdic heteropolyacid for the pervaporation separation of water–isopropanol mixtures", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 301: 55-62.
- Topaç, F.O., (1996), *Membranlar ve Membranların Hazırlanması, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü*, 58.
- Uzun, İ.P. ve Keleşler, S., (2002), *Polimerik Membranlar ve Uygulama Alanları, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü*, 71.
- Veerapur, R.S., Patil, M.B., Gudasi, K.B. ve Aminabhavi T.M., (2008), "Poly(vinyl alcohol)-zeolite T mixed matrix composite membranes for pervaporation separation of water + 1,4-dioxane mixtures", *Separation and Purification Technology*, 58: 377-385.
- Wagner, J., (2001), *Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints, Osmonics Inc., Second Edition–Revision 2: 129, USA*.
- Wang, L., Li, J., Lin, Y. ve Chen, C., (2009), "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes for separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures by pervaporation", *Chemical Engineering Journal*, 146: 71-78.
- Wijmans, J.G. ve Baker, R.W. (1993), "A Simple Predictive Treatment of the Permeation Process in Pervaporation", *J. Membrane Sci.*, 70: 101-113.
- Xu, T. (2005), "Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective", *Journal of Membrane Science*, 263: 1-29.
- Zhang, S. ve Drioli, E., (1995), "Pervaporation Membranes", *Separation Science and Technology*, 30: 1-31.
- Zhang, Y., Balkus, K. J., Musselmann, I. H. ve Ferraris, J. P., (2007), in: *15th International Zeolite Conference, Beijing, , Recent Research Reports*, 145.
- Zhu, Z., Feng, X. ve Penlidis, A., (2006), "Self-assembled Nano-structured Polyelectrolyte Composite Membranes for Pervaporation", *Materials Science and Engineering C*, 26: 1 –8.
- Zones, S. I., Yuen, L. ve Miller, S. J., (2004), *US Patent No. 6,709,644*.

## İnternet Kaynakları

- [1] <http://tristate.apogee.net/et/ewtwulf.asp>
- [2] <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/646329-pTqCIY/webviewable/646329.pdf>
- [3] [http://www.islandnet.com/~tiger/Tiger/RO/how\\_ro\\_works.htm](http://www.islandnet.com/~tiger/Tiger/RO/how_ro_works.htm)
- [4] [http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.nitto.com/company/release/06\\_07\\_14/img/image01.jpg&imgrefurl=http://www.nitto.com/company/release/06\\_07\\_14/index.html&usg=\\_\\_1XLCni0yrk7pONhribyn9gDeag=&h=237&w=450&sz=26&hl=tr&start=15&um=1&tbnid=zNeKiiVnqa7LIM:&tbnh=67&tbnw=127&prev=/images%3Fq%3Dmembrane%2Bseparation%26hl%3Dtr%26sa%3DX%26um%3D1](http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.nitto.com/company/release/06_07_14/img/image01.jpg&imgrefurl=http://www.nitto.com/company/release/06_07_14/index.html&usg=__1XLCni0yrk7pONhribyn9gDeag=&h=237&w=450&sz=26&hl=tr&start=15&um=1&tbnid=zNeKiiVnqa7LIM:&tbnh=67&tbnw=127&prev=/images%3Fq%3Dmembrane%2Bseparation%26hl%3Dtr%26sa%3DX%26um%3D1)
- [5] <http://www.egr.msu.edu/~steffe/handbook/fig643.html>
- [6] [http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.polymerlabs.com/assets/userfiles/images/elsd/001187.gif&imgrefurl=http://www.polymerlabs.com/products/000098.html&usg=\\_\\_p3ZvSuT1nsF5H52rdSpVPsfhJEA=&h=288&w=400&sz=28&hl=tr&start=28&um=1&tbnid=STWC2rI0HmUsM:&tbnh=89&tbnw=124&prev=/images%3Fq%3Dmembrane%2Bseparation%26ndsp%3D18%26hl%3Dtr%26sa%3DN%26start%3D18%26um%3D1](http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.polymerlabs.com/assets/userfiles/images/elsd/001187.gif&imgrefurl=http://www.polymerlabs.com/products/000098.html&usg=__p3ZvSuT1nsF5H52rdSpVPsfhJEA=&h=288&w=400&sz=28&hl=tr&start=28&um=1&tbnid=STWC2rI0HmUsM:&tbnh=89&tbnw=124&prev=/images%3Fq%3Dmembrane%2Bseparation%26ndsp%3D18%26hl%3Dtr%26sa%3DN%26start%3D18%26um%3D1)
- [7] [http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.igsglobal.com/generon/gen\\_image\\_s/membrane\\_works.jpg&imgrefurl=http://www.igsglobal.com/generon/characteristics.htm&usg=\\_\\_rd0WzxQIj1P6xd9TeFKeODFS3oQ=&h=264&w=475&sz=19&hl=tr&start=6&um=1&tbnid=rTh01\\_n\\_uFuY6M:&tbnh=72&tbnw=129&prev=/images%3Fq%3Dmembrane%2Bseparation%26hl%3Dtr%26sa%3DX%26um%3D1](http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.igsglobal.com/generon/gen_image_s/membrane_works.jpg&imgrefurl=http://www.igsglobal.com/generon/characteristics.htm&usg=__rd0WzxQIj1P6xd9TeFKeODFS3oQ=&h=264&w=475&sz=19&hl=tr&start=6&um=1&tbnid=rTh01_n_uFuY6M:&tbnh=72&tbnw=129&prev=/images%3Fq%3Dmembrane%2Bseparation%26hl%3Dtr%26sa%3DX%26um%3D1)
- [8] [http://doc.utwente.nl/67262/1/zeolite\\_1.pdf](http://doc.utwente.nl/67262/1/zeolite_1.pdf)
- [9] [http://www.chemeng.titech.ac.jp/~itolab/library/desali234\\_270.pdf](http://www.chemeng.titech.ac.jp/~itolab/library/desali234_270.pdf)
- [10] <http://tristate.apogee.net/et/eptsedi.asp>
- [11] <http://www.gewater.com>
- [12] <http://www.primewater.com/tech.htm>
- [13] <http://www.rotamadencilik.com/zeolit.html>
- [14] [http://www.zeoder.org.tr/tr/zeolit\\_yapisi.php](http://www.zeoder.org.tr/tr/zeolit_yapisi.php)
- [15] [http://www.h2net.org.uk/PDFs/Miscellaneous\\_2004\\_Storage/Anderson\\_Zeolites\\_hydrogen\\_storage\\_20041216.pdf](http://www.h2net.org.uk/PDFs/Miscellaneous_2004_Storage/Anderson_Zeolites_hydrogen_storage_20041216.pdf)
- [16] <http://www.gencziraat.com/Haberler/Kurakliga-cozum-olan-zeolit-2.html>
- [17] <http://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite>
- [18] [http://209.85.129.132/search?q=cache:XJ\\_kI5JX2q4J:w3.gazi.edu.tr/~sezginay/yayinlar/zeo-](http://209.85.129.132/search?q=cache:XJ_kI5JX2q4J:w3.gazi.edu.tr/~sezginay/yayinlar/zeo-)
- [19] [http://www.mta.gov.tr/v1.0/daire\\_baskanliklari/metut/maden\\_yataklari\\_hrt/zeolit.jpg](http://www.mta.gov.tr/v1.0/daire_baskanliklari/metut/maden_yataklari_hrt/zeolit.jpg)
- [20] <http://www.akvaryumforum.com/forum/zeolit-nedir-merak-edenler-icin-t12523.html?s=64dcb93ba9e12e9f4a3a302b1a8176cf&amp>
- [21] <http://www.rotamadencilik.com/cevre.html>

[22]<http://www.gidatarim.com/IcerikDetay.asp?IcerikId=2719&tur=3&UstKatId=25&KatId=&ALtKatId>

[23][http://images.google.com.tr/images?hl=tr&q=zeolite+x&um=1&ie=UTF&ei=xiJNS5DGF4HH\\_ga6j\\_GfDg&sa=X&oi=image\\_result\\_group&ct=title&resnum=4&ved=0CCsQsAQwAw](http://images.google.com.tr/images?hl=tr&q=zeolite+x&um=1&ie=UTF&ei=xiJNS5DGF4HH_ga6j_GfDg&sa=X&oi=image_result_group&ct=title&resnum=4&ved=0CCsQsAQwAw).

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi	02.06.1986	
Doğum Yeri	İnsbruck-Avusturya	
Lise	2000-2004	Bursa Osmangazi Cem Sultan Lisesi
Lisans	2004-2008	Gazi Üniversitesi Çorum Müh. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2008-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı
<b>Çalıştığı Kurumlar</b>		
	08/2009-10/2009	Korusu Membaa Suları A.Ş.