



HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 KATKILI SODYUM ALJİNAT HİBRİT MEMBRANLARIN PERVAPORATİF DESALİNASYONU

Derya ÜNLÜ 

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bursa,
TÜRKİYE
derya.unlu@btu.edu.tr

(Geliş/Received: 14.05.2022; Kabul/Accepted in Revised Form: 08.08.2022)

ÖZ: Bu çalışmada HKUST-1 ve HKUST-1@GO metal organik kafes yapıları sentezlenmiş ve sodyum aljinat membrana eklenerek pervaporatif desalinasyon için hibrit membranlar üretilmiştir. Hibrit membranlar FTIR, XRD, SEM, TGA ve temas açısı kullanılarak karakterize edilmiştir. Sodyum aljinat membrana ilave edilen HKUST-1 ve HKUST-1@GO miktarının, besleme tuz konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının akı ve tuz giderimine etkisi incelenmiştir. Pervaporatif desalinasyon uygulamalarında sodyum aljinat membrana HKUST-1 ve HKUST-1@GO ilavesi membranın saflaştırma performansını iyileştirmiştir. Optimum HKUST-1 ve HKUST-1@GO yükleme oranı ağırlıkça %3 olarak belirlenmiştir. Optimum operasyon parametreleri 60°C sıcaklık ve ağırlıkça %4 besleme tuz konsantrasyonu olarak her iki hibrit membran için belirlenmiştir. Hibrit membranlar mükemmel desalinasyon performansı sergilemiş ve en yüksek ayırma performansı HKUST-1@GO yüklü hibrit membran ile %99,99 tuz giderimi ve 6,59 kg/m²h su akısı olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Desalinasyon, Grafen Oksit, HKUST-1, Pervaporasyon, Su

Pervaporative Desalination by HKUST-1 and GrO@HKUST-1 Doped Sodium Alginate Hybrid Membrane

ABSTRACT: In this study, HKUST-1 and GrO@HKUST-1 metal organic framework were synthesized and added to the sodium alginate membrane for the manufacture of hybrid membranes to use in pervaporative desalination. The hybrid membranes were characterized by using FTIR, XRD, SEM, TGA and contact angle. The effects of HKUST-1 and GrO@HKUST-1 content in the sodium alginate membrane, feed NaCl concentration, and operation temperature were assessed for the flux and salt rejection. The addition of HKUST-1 and GrO@HKUST-1 to the sodium alginate membrane improved the purification performance in pervaporative desalination applications. The optimal loading ratios for HKUST-1 and GrO@HKUST-1 were specified as 3 wt% HKUST-1 and 3 wt% HKUST-1@GO, respectively. Optimum operation parameters were achieved at 60°C of temperature and a 4 wt% of feed NaCl concentration for both hybrid membranes. Hybrid membranes (GrO@HKUST-1 doping) exhibited excellent desalination performance with salt rejections of 99,99% and water fluxes of 6,59 kg/m²h.

Keywords: Desalination, Graphene Oxide, HKUST-1, Pervaporation, Water

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Su, canlıların hayatta kalabilmesi için gerekli olan temel ihtiyaçlardan biridir. Bununla birlikte son yıllarda dünya nüfusundaki hızlı artış, yükselen yaşam standardı, tüketim alışkanlıklarının değişimi, iklim değişikliği, sulu tarımın yaygınlaşması ve sanayileşme, su kıtlığına yol açmakta ve küresel temiz su

talebinin artması ile sonuçlanmaktadır. (Vörösmarty ve diğ., 2000; Erçin ve Hoekstra, 2014; Elimelech ve Phillip, 2011). 20. yüzyılda su arıtma süreçlerinin geliştirilmesiyle temiz su eksikliğinin giderilmesine yönelik çabalar gösterilmiştir. Ancak su kıtlığı günümüzde, öncesinden çok daha elzem bir problemdir. Dünya Su Konseyi (WWC), 2030 yılına kadar dünyada 3,9 milyar insanın su kıtlığı olan bölgelerde yaşayacağını ve 2,1 milyar insanın güvenli içme suyu kaynağından yoksun olacağını tahmin etmektedir (Li ve diğ., 2019, Prihatiningtyas ve Bruggen, 2020). Bu nedenle, temiz su temini kamu ve devletler için önemli bir sorun haline gelmiştir. Yeryüzündeki su kaynakları, geleneksel su kaynakları ve geleneksel olmayan su kaynaklarından oluşmaktadır. Geleneksel su kaynakları; yeraltı sularını, nehirleri ve gölleri içerirken, geleneksel olmayan su kaynakları ise kullanılmadan önce çok daha fazla arıtma gerektiren deniz suyu, acı suyu ve atık suyu içermektedir.

Yeryüzündeki toplam su kaynağı (tuzlu ve tatlı su) 1,4 milyar km³ olup, bunun %97,5'i tuzlu sudur ve doğrudan insan tüketimi için kullanılamaz (Hameeteman, 2013). Bu nedenle, neredeyse sınırsız deniz suyu kaynağından tuzlu suyu tatlı suya dönüştüren desalinasyon, topluma temiz su sağlamak için ilgi çekici, alternatif bir çözüm haline gelmiştir. Desalinasyon için termal desalinasyon ve membran teknolojisi olmak üzere iki temel teknoloji vardır. Son yıllarda membran teknolojileri; yüksek ayırma verimliliği ve enerji tasarrufu (Semiat, 2008; Drioli ve diğ., 2011), yüksek operasyonel dayanımı, düşük işletme maliyeti, endüstriyel süreçlere kolay entegre edilmesi gibi avantajları nedeniyle desalinasyon için önemli bir alternatif olmuştur (Drioli ve diğ., 2011). Membran teknolojileri arasında ise pervaporasyon, desalinasyon için yenilikçi membran proseslerinden biridir.

Pervaporasyon sıvı-sıvı karışımları ayırmada kullanılan, sıvı karışım içerisindeki bir bileşenin yoğun membran arasından seçici geçtiği prostestir. Kimyasal potansiyel gradyenti ile yürütülür (Cannilla ve diğ., 2017; Slater ve diğ., 2006; Xue ve diğ., 2020). Pervaporasyon; düşük enerji tüketimi, yüksek tuz giderimi, sınırlı kirlenme etkileri ve yüksek tuzluluktaki besleme sularını işleme kabiliyeti gibi bazı avantajları nedeniyle potansiyel bir desalinasyon yöntemi olarak pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir (Prihatinintyas ve diğ., 2020b; Wang ve diğ., 2016). Pervaporatif desalinasyonda, su moleküllerinin buhar fazında taşınımı için hidrofilik membranların kullanılması gerekmektedir. Suyun membrandan taşınım mekanizması şu şekildedir: i) su moleküllerinin membran yüzeyine seçici absorpsiyonu ii) su buharı moleküllerinin konsantrasyon gradyenti sonucu olarak membran boyunca buhar fazına difüzyonu iii) geçen akım tarafında su buharı moleküllerinin desorpsiyonu.

Pervaporatif desalinasyon prosesinde ayırmayı verimli bir şekilde gerçekleştirmek için doğru membran malzemesini bulmak oldukça önemlidir. İdeal bir pervaporasyon membranı, yüksek su akısına ve seçiciliğe, iyi mekanik dayanım ve termal dirence ve uzun bir kullanım ömrü sağlayan iyi bir kirlenme direncine sahip olmalıdır. Pervaporasyonda kullanılan membranlar yoğun, homojen membranlardır; çoğunlukla polimerik malzemelerden elde edilirler (Wang ve diğ., 2016). Ancak polimerik membranlar düşük geçirgenlik, kirlenmeye karşı düşük direnç ve kısa ömür gibi bazı sınırlamalara sahiptir (Shahmirzadi ve Kargari, 2018). Bu nedenle, desalinasyon için istenen özelliklere sahip ve ekonomik bir pervaporasyon membranı elde etmek için yeni membran malzemelerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Araştırmacılar, mevcut polimerik pervaporasyon membranlarının olumsuzluklarının üstesinden gelmek için polimer matrisine katkı maddeleri eklemektedirler. Bu çalışmada da membranın özelliklerini iyileştirmek için polimerik matrise metal organik kafes yapılar eklenmiştir. Metal organik kafes yapılar, yapılarında bulunan organik bileşenlerden dolayı polimerlerle uyum sorunu yaşamamaktadırlar.

Membrana katkı maddesi olarak kullanılacak olan metal organik kafes yapıda suya seçici özellikle HKUST-1 seçilmiştir. HKUST-1, yüksek hidrofilik yapıya sahip, iyi hidrotermal stabilite sergileyen bir metal organik kafes yapı olmasından dolayı su ve suya yakın polariteye sahip bileşenlerin pervaporasyon ile ayrılması için uygun bir tercihtir (Sorribas ve diğ., 2015). HKUST-1 aynı zamanda grafen oksit (GrO) ile modifiye edilerek de membranda katkı maddesi olarak kullanılmıştır. GrO'nin kullanılmasının nedeni ise su arıtma uygulamalarında yüksek su akısına ve kirlenme önleyici yapıya sahip olmasıdır. Ayrıca MOF'larla bir arada kullanımı hidrofilik yapısından dolayı suda aşırı şişme özelliğinin etkisini azaltarak performansının iyileştirilmesini sağlar (Dahanayaka ve diğ., 2020). Literatürde GrO@HKUST-1 kompozitleri farklı uygulamalar için sentezlenmiş ancak sodyum aljinat membranına ilavesi ve

desalinasyon uygulamasına rastlanmamıştır. Her iki katkı maddesinin ilavesi ile sodyum aljinat membranların suya olan ilgisi artırılarak ayırma performanslarının geliştirilmesi amaçlanmıştır (Wasewar ve diğ., 2009). Sentezlenen hibrit membranların desalinasyon performansına katkı miktarının, besleme tuz konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı hibrit membranların pervaporatif desalinasyon için iyi bir aday olduğunu göstermektedir.

MATERYAL ve METOT (MATERIAL AND METHOD)

Malzemeler (Materials)

Membran hazırlamada kullanılan aljinik asit sodyum tuzu Sigma Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Membranı çapraz bağlamak için gerekli olan kimyasallardan glutaraldehit Sigma Aldrich firmasından, 2-propanol ve hidroklorik asit ise Merck firmasından temin edilmiştir. HKUST-1 sentezinde kullanılan bakır (II) nitrat hemipentahidrat Acros firmasından, benzen-1,3,5-trikarboksilik asit ABCR firmasından ve dimetilformamid Isolab firmasından satın alınmıştır. Sulu grafen oksit çözeltisi Hazerfen Kimya'dan temin edilmiştir.

Metal Organik Kafes Yapı Sentezi (Synthesis of Metal Organic Framework)

HKUST-1 sentezi (Synthesis of HKUST-1)

Ağırlıkça %4 bakır (II) nitrat hemipentahidrat ve ağırlıkça %2 benzen-1,3,5-trikarboksilik asit, dimetilformamid çözeltisinde karıştırılmıştır. Ardından 30 dakika boyunca ultrasonik karıştırıcıda sonike edilmiştir. Elde edilen karışım Teflon hidrotermal reaktöre alınarak 75°C'de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonrası karışım santrifüj edilerek ürün toplanmıştır. Elde edilen ürün etanol ile yıkanarak vakum altında 100°C'de kurutulmuş kullanıma hazır hale getirilmiştir (Bhoria, ve diğ., 2020).

GrO@HKUST-1 sentezi (Synthesis of GrO@HKUST-1)

Hacimce %3,5 grafen oksit (GrO) ve ağırlıkça %8 bakır (II) nitrat hemipentahidrat deiyonize suda dağıtmak için 30 dakika sonike edilmiştir. Diğer yandan ağırlıkça %3,5 benzen-1,3,5-trikarboksilik asit etanolde çözülmüştür. Her iki karışım Teflon hidrotermal reaktöre alınarak 110°C'de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonrası karışım santrifüj edilerek ürün toplanmıştır. Elde edilen ürün kloroform ile yıkanarak vakum altında 100°C'de kurutulmuş kullanıma hazır hale getirilmiştir (Azizi ve diğ., 2021).

Membran Sentezi (Synthesis of Membrane)

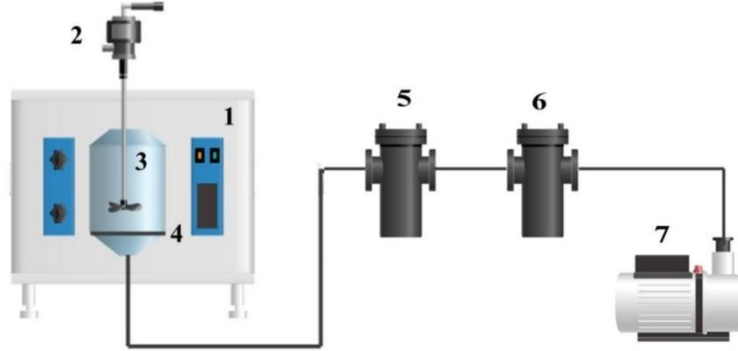
Ağırlıkça %3 aljinik asit sodyum tuzu deiyonize suda çözülerek homojen çözelti elde edilmiştir. Homojen çözelti elde edildikten sonra ağırlıkça %1, %2, %3 ve %4 HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkıları membran çözeltisine ilave edilerek önce belirli bir süre karıştırılmış ardından sonikatöre konularak polimer çözeltisi içerisinde homojen dağılması sağlanmıştır. Homojen çözelti elde edildikten sonra hibrit çözelti polimetilmetakrilat yüzeye dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Sodyum aljinat hidrofilik özellikte bir polimer olduğu için kuruyan membranın sulu ortamda çözünmesini engellemek için çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Membran, 2 mL çapraz bağ ajanı glutaraldehit ve katalizör görevi gören 2 mL HCl içeren ağırlıkça %85 2-propanol -%15 su içeren karışım kullanılarak 3 saat çapraz bağlanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Membran Karakterizasyonu (Membrane Characterization)

Sentezlenen membranlar XRD, FTIR, SEM, TGA ve temas açısı kullanılarak karakterize edilmiştir. Membranların kristalinitesi XRD ile belirlenmiştir. HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı hibrit membranların kimyasal bağ yapısı FTIR ile karakterize edilmiştir. Membranların morfolojileri, katkı ile polimer matrisin uyumluluğu SEM ile belirlenmiştir. Termal dayanımları TGA ile hidrofilitesi ise temas açısı ölçümleri ile analiz edilmiştir.

Pervaporatif Desalinasyon (Pervaporative Desalination)

Desalinasyon testi Şekil 1'de verilen pervaporasyon ünitesinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Pervaporatif desalinasyon ünitesi (1) etüv, (2) mekanik karıştırıcı, (3) membran hücresi, (4) membran, (5, 6) soğuk tuzaklar, (7) vakum pompası

Figure 1. Pervaporative desalination unit (1) oven, (2) mechanical stirrers, (3) membrane chamber, (4) membrane, (5, 6) cold traps, (7) vacuum pump

Farklı konsantrasyonlarda tuz içeren sentetik tuzlu su çözeltileri hazırlanmıştır. Safılaştırılacak olan tuzlu su çözeltisi bir besleme pompası kullanılarak membran hücresine beslenmiştir. Mekanik karıştırıcı ile besleme akımı sürekli karıştırılmıştır. İstenilen sıcaklık koşullarının sağlanması için membran hücresi etüv içerisine yerleştirilmiştir. Ayırmada kullanılacak olan membranlar da membran hücresi içerisine yerleştirilmiştir. Membran hücresinin üst akımı atmosfer basıncı altında iken, alt akımı vakum pompası yardımıyla 10 mbar da tutulmuştur. Alt akım ve üst akım arasındaki bu basınç farkı kütle taşınımı için itici güç oluşturmaktadır. Su hidrofilik karakterdeki membrandan sürekli çekilerek, alt akımda basınç farkı nedeni ile düşük basınçta buharlaşmış sonra sıvı azot ile soğutularak sıvı fazda elde edilmiştir. Soğutucu kaparlardan sıvı fazda alınan örneklerin tuz konsantrasyonu Dijital Tuzluluk Ölçer kullanılarak belirlenmiştir.

Membranın ayırma performansı akı ve tuz giderim yüzdesi ile belirlenmiştir. Akı değeri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$J = \frac{m}{A.t} \quad (1)$$

Bu eşitlikte m soğutucu kaparlarda toplanan numune miktarının ağırlığını, A membranın etkin kullanım yüzey alanını, t ise deney süresini ifade etmektedir.

Tuz giderim yüzdesi ise Eşitlik 2'deki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (2)$$

Eşitlik 2'de R tuz giderim yüzdesini (%), C_f beslemedeki tuz konsantrasyonunu, C_p geçen akımdaki tuz konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Pervaporatif desalinasyon testinde ayırma performansına membrandaki metal organik kafes yapı katkı oranlarının, besleme tuz konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Öncelikle membrana ilave edilen katkı oranlarının ayırma performansına etkisi incelenerek en iyi ayırma performansını sergileyen membranlar belirlenmiştir. En iyi ayırma performansını sergileyen membran belirlendikten sonra besleme tuz konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. En iyi ayırma performansının elde edildiği tuz konsantrasyonu belirlendikten sonra farklı sıcaklıklarda tuzun giderimi incelenmiştir. Çizelge 1'de deneysel çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 1. Pervaporatif desalinasyon testi çalışma koşulları

Table 1. Operation conditions in pervaporative desalination test

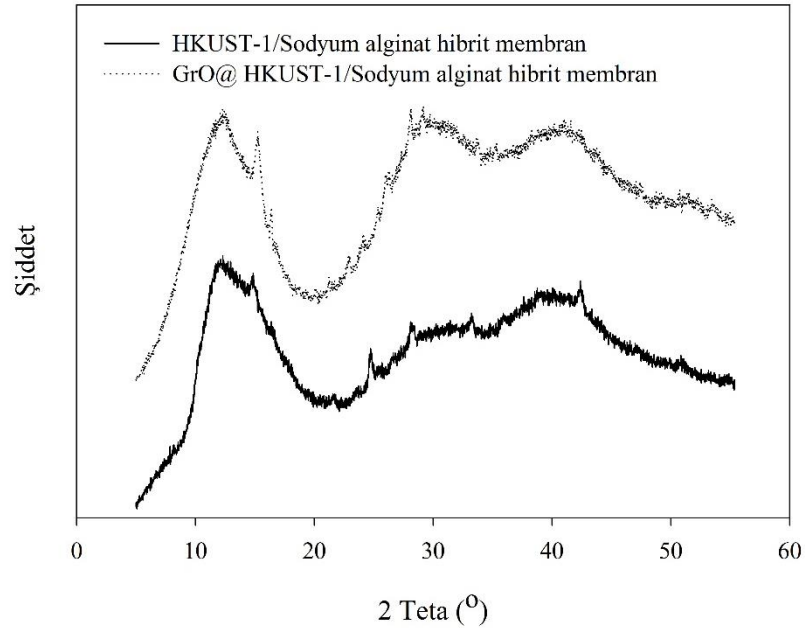
Değişkenler	Değer Aralığı
MOF yükleme oranı (% ağırlıkça)	%1, %2, %3, ve %4
Besleme tuz konsantrasyonu (% ağırlıkça)	%2, %4, %6 ve %8
Sıcaklık (°C)	30, 40, 50 ve 60

BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Membran Karakterizasyonu (Membrane Characterization)

XRD (XRD)

HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı sodyum aljinat hibrit membranların yapısal kristalinitesini belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 2'de HKUST-1 ve GrO@ HKUST-1 katkılı sodyum aljinat hibrit membranın XRD analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 2. Hibrit membranların XRD paterni

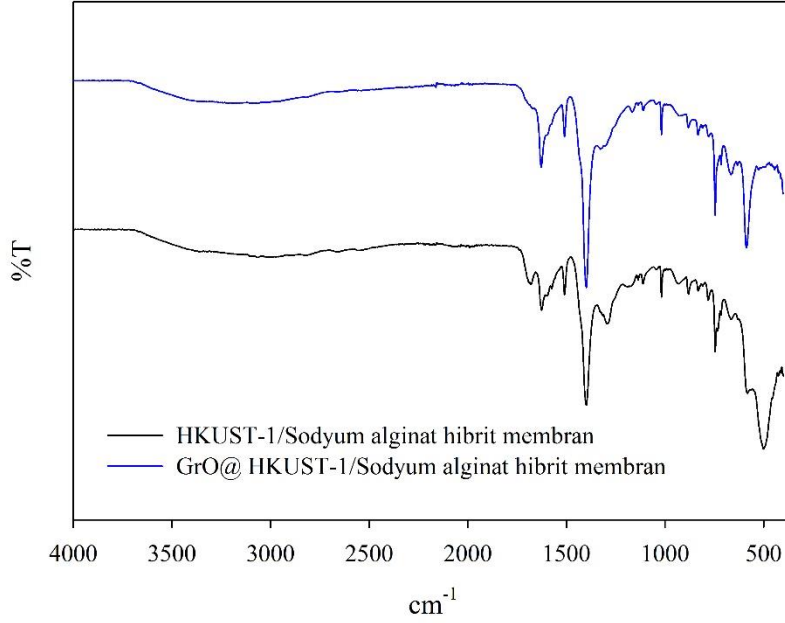
Figure 2. XRD pattern of hybrid membranes

2θ=11°'de görülen pik oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığını gösterir. Bu da grafen oksite ait difraksiyon pikini göstermektedir. GrO@HKUST-1 katkılı hibrit membran da benzer yapı göstermektedir. Bu grafen oksit varlığının MOF yapısının oluşumunu engellemediğini göstermektedir (Lee ve diğ., 2020,

Zu ve diğ., 2014). Tek başına HKUST-1'in kristalin bir yapıya sahip olduğu literatürde belirtilmiştir (Jee ve diğ., 2015). Polimer ile bir araya getirildiğinde sentezlenen membranlar ise yarı kristalin bir yapı sergilemiştir (Lee ve diğ., 2020, Zu ve diğ., 2014).

FTIR (FTIR)

HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı sodyum aljinat hibrit membranların FTIR spektrumları Şekil 3'te gösterilmiştir.



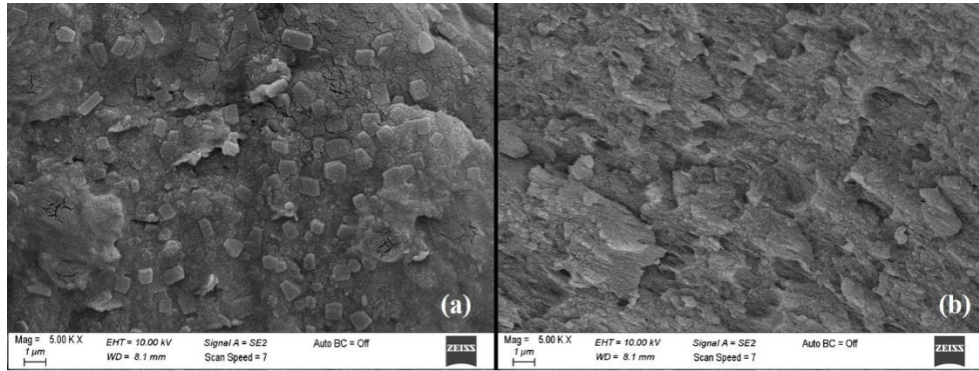
Şekil 3. Hibrit membranların FTIR analizi

Figure 3. FTIR analysis of hybrid membranes

Güçlü asimetric COO gerilme titreşimi ve zayıf simetric COO gerilme titreşimi FTIR spektrumundaki en önemli karakteristik piklerdir. Temel titreşim pikleri 1020 cm^{-1} 'de C-O, 1120 cm^{-1} 'de CO, 1400 cm^{-1} 'de simetric COO ve 1590 cm^{-1} 'de asimetric COO gerilme titreşimleridir. Bunların yanı sıra O-H bağları 3000–3400 cm^{-1} aralığında, H-O-H bükülme modu 1620 cm^{-1} 'de, C-O gerilme titreşimi 1100 cm^{-1} 'de ve C=O asimetric modu 1440 cm^{-1} 'de gözlemlenir (Lee ve diğ., 2020). 500 cm^{-1} civarındaki pikler Cu-O gerilimini ifade eder, 700–1700 cm^{-1} bölgesindeki piklerde HKUST-1'e atfedilir. 1720 cm^{-1} 'de görülen pik GrO'in yapısında bulunan oksijen içeren gruplara atfedilir (Sun ve diğ., 2015). GrO@ HKUST-1 katkılı membran ile HKUST-1 katkılı membran kıyaslandığında spektrumlar arasında belirgin bir fark olmadığı benzer kimyasal bağ yapısı sergilediği görülmüştür (Huang ve diğ., 2014).

SEM (SEM)

Şekil 4'te HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı sodyum aljinat hibrit membranların kesit görüntüleri görülmektedir.



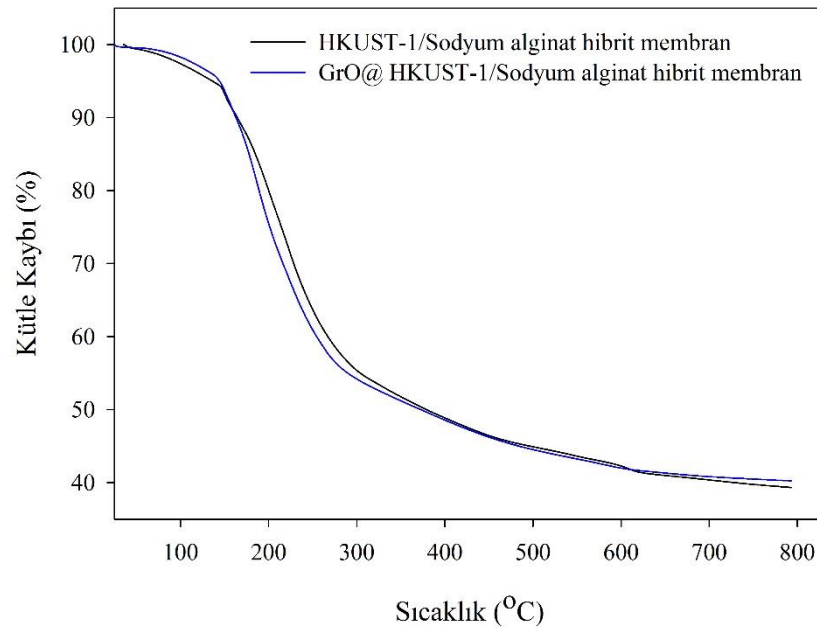
Şekil 4. Hibrit membranların SEM kesit görüntüleri (a)HKUST-1 katkıli sodyum aljinat membran (b)GrO@HKUST-1 katkıli sodyum aljinat membran

Figure 4. SEM cross section images of hybrid membranes (a) HKUST-1 doped sodium alginate membrane (b) GrO@HKUST-1 doped sodium alginate membrane

Hibrit membranların SEM kesit görüntülerine bakıldığında sodyum aljinat membrana ilave edilen HKUST-1 ve GrO@HKUST-1'un polimer matrisi içinde iyi dağıldığını ve polimer matris ile uyumlu olduğu görülmektedir. Pervaporatif desalinasyon için hedeflenen gözeneksiz, homojen membranların başarı ile sentezlendiği SEM görüntüleri ile de desteklenmiştir.

TGA (TGA)

Hibrit membranların termal dayanımları TGA ile belirlenmiştir. Şekil 5'te TGA eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 5. Hibrit membranların TGA eğrisi

Figure 5. TGA curve of hybrid membranes

İlk iki ağırlık kaybı adımları 25°C-130°C ve 130°C-300°C arasında gerçekleşmiştir. Bu kütle kayıpları metal organik kafes yapı arasında ve membranda fiziksel ve kimyasal olarak absorplanmış su ile ilgilidir. 300°C-800°C arasındaki üçüncü adım ise metal organik kafes yapıdaki ligandın ve polimer ağ yapısının bozunması ile ilgilidir. Kalan malzeme ise CuO'e atfedilir (Sorribas ve diğ. 2015).

Temas Açısı (Contact Angle)

Çizelge 2 katkısız sodyum aljinat membranın ve HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı hibrit sodyum aljinat membranların temas açısı ölçümlerini göstermektedir.

Çizelge 2. Membranların temas açısı değerleri

Table 2. Contact angle values of membranes

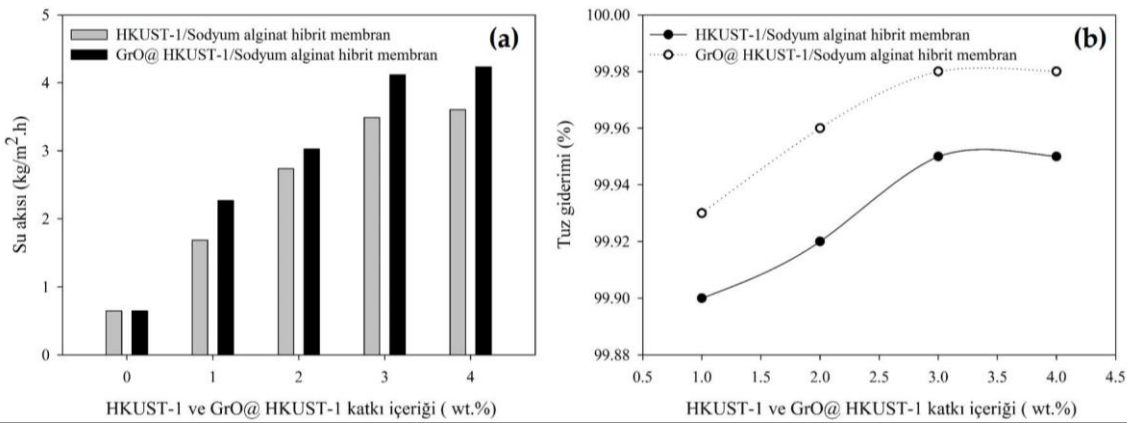
Membran	Temas açısı değeri
Katkısız sodyum aljinat membran	66,5 ± 0,3
HKUST-1/Sodyum aljinat hibrit membran	59,4 ± 0,3
GrO@HKUST-1/Sodyum aljinat hibrit membran	48,7 ± 0,3

Sodyum aljinat membranın temas açısı HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 ilavesi ile azalmaktadır. Bu durum membran yüzeyinin hidrofilitesinin artması ile ilgilidir. Hem HKUST-1 hem de GrO hidrofiliktir. Bu yüzden HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 ilavesi ile membran daha fazla su ile etkileşime girer ve temas açısında azalma ile sonuçlanır. Katkısız sodyum aljinat membranın temas açısı 66,5° iken, HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı hibrit sodyum aljinat membranın temas açısı değerleri sırasıyla 59,4° ve 48,7°'dir. HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılarının membran hidrofilitesine etkisi ile ilgili olarak, su damlasının yüzey gerilimi, membran yüzeyi ile su moleküllerinin gelişmiş etkileşiminin sonucu olarak azalır. Bu da membranın yüzeyinin ıslanabilirliğini artırır (Yeang ve diğ.,2018).

Desalinasyon Sonuçları (Results of Desalination)

HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 Katkı Oranının Etkisi (Effect of HKUST-1 ve GrO@ HKUST-1 Additive Ratio)

Membrana ilave edilen katkı oranlarının ayırma performansına etkisi ağırlıkça %4 tuz içeren besleme karışımı ile 30°C ortam sıcaklığında incelenmiştir. Su akışı ve tuz giderim değerleri Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. Katkı oranının akı ve tuz giderimine etkisi

Figure 6. Effect of additive ratio on flux and salt rejection

HKUST-1, yüksek hidrofilik yapıya sahip bir metal organik kafes yapı olmasından dolayı su ve suya yakın polariteye sahip bileşenlerin pervaporasyon ile ayrılması için uygun bir tercihtir (Sorribas ve diğ.,2015). GrO temelli membranlar, su saflaştırma uygulamalarında yüksek su akışı performansı sergilerler. Bu çalışmada HKUST-1 yüklü membranlar ve HKUST-1 ile GrO'in avantajlarını birleştirmek için GrO@HKUST-1 yüklü membranların desalinasyon performansı incelenmiştir. Su akışı sodyum aljinat polimerine eklenen HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkı oranı arttıkça artmaktadır. Bunun sebebi HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılarının hidrofilik karakteridir. Polimer matrisi içerisindeki HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılarının varlığı suyun transferini kolaylaştırır. Özellikle GrO@HKUST-1 yüklü

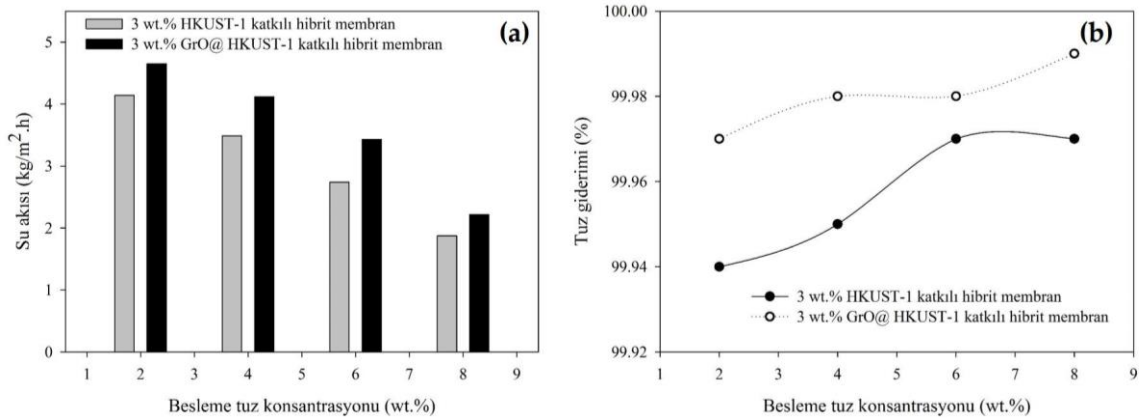
membran HKUST-1'a göre daha yüksek akıya sahiptir. Bunun sebebi hidrofilik karakterde olan HKUST-1'e yine hidrofilik karakterde olan GrO ilave edilerek daha hidrofilik bir yapının elde edilmesidir. Ağırlıkça %1 HKUST-1 yüklü membranda su akısı $1,68 \text{ kg/m}^2\text{h}$ iken, ağırlıkça %4 HKUST-1 yüklü membranda $3,60 \text{ kg/m}^2\text{h}$ su akısı elde edilmiştir. GrO@HKUST-1 yüklü membranda ise %1 yükleme oranında akı değeri $2,26 \text{ kg/m}^2\text{h}$ iken, yükleme oranı %4'e çıkarıldığında akı değeri $4,23 \text{ kg/m}^2\text{h}$ olmuştur. HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 yüklü hibrit membranlarda su akısındaki yükseliş, sodyum aljinat membranına hidrofilik katkıların ilavesi ile suyun difüze olabilecek hidrofilik difüzyon kanallarının artışı ile açıklanabilir.

Suda çözülmüş tuz iyonları pozitif katyonlar ve negatif anyonlar içermektedir. HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 içeren hibrit sodyum aljinat membranlar negatif yüklü kimyasal fonksiyonel gruplar içermektedir. HKUST-1 katkılı hibrit membran karboksil ve hidroksil grupları içerirken, GrO@HKUST-1 katkılı hibrit membran karbonil, karboksil, hidroksil ve epoksi gruplar içermektedir. Her iki hibrit membranda sahip olduğu fonksiyonel gruplardan dolayı negatif yüklüdür. Bu negatif yüklü gruplar Cl^- iyonlarını iterek membran yüzeyinden uzaklaştırır, böylece membran yüzeyinde birikmesini önleyerek, suyun transferini kolaylaştırır. Pozitif yüklü Na^+ iyonları ise hibrit membranlar içerisinde bulunan negatif yüklü gruplar tarafından yakalanır ve bağlanır, böylece Na^+ iyonlarının membrandan geçişi önlenir. Böylece sadece suyun membrandan geçişi sağlanarak desalinasyon işlemi başarı ile gerçekleştirilmiştir (Lee ve diğ.,2020).

Her iki katkı için ağırlıkça %3 ve %4 yüklü membranda akı ve tuz giderim değerleri arasında belirgin bir fark olmadığı için optimum yükleme oranı ağırlıkça %3 olarak belirlenmiştir. Hibrit membranların tuz giderim performansları da HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 yükleme oranları ile artmıştır. HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 yükleme oranlı membranlarda tuz giderme oranları sırasıyla % 99,95 ve %99,98'dir.

Besleme Tuz Konsantrasyonunun Etkisi (Effect of Feed Salt Concentration)

Şekil 7, ağırlıkça %3 HKUST-1 ve ağırlıkça %3 GrO@HKUST-1 yüklü membranın, 30°C 'de pervaporatif desalinasyon performansını göstermektedir.



Şekil 7. Besleme tuz konsantrasyonunun akı ve tuz giderimine etkisi

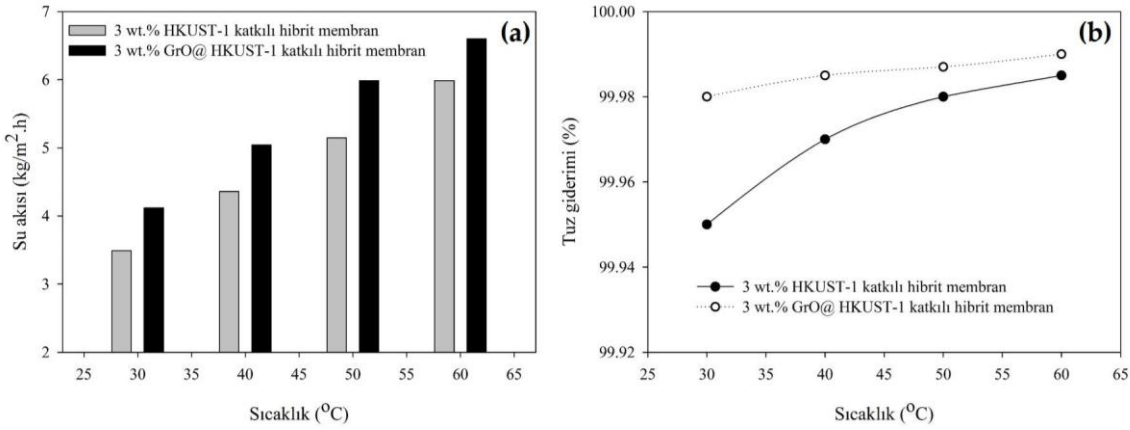
Figure 7. Effect of feed salt concentration on flux and salt rejection

Daha yüksek tuzluluk seviyelerinde, suyun transfer hızının değişmesi, iyon-su etkileşimleri ile su-su etkileşimleri arasındaki rekabetten kaynaklanmaktadır. Artan tuz konsantrasyonu ile su moleküllerinin kendi aralarındaki etkileşimleri azalmakta, su molekülü- Cl^- etkileşimleri artmaktadır. Su-iyon etkileşimlerindeki artış, su molekülleri arasındaki bağların doğasını değiştirir ve su akısının azalmasına neden olur (Dahanayaka ve diğ., 2020). Besleme tuz konsantrasyonu arttıkça suyun mol fraksiyonu azalır. Su akısı belirgin bir düşüş gösterirken, tuz giderimi HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 yüklü membranda %99,9 civarında kalmıştır. Tuz konsantrasyonu ağırlıkça %2'den %8'e arttıkça, HKUST-1 yüklü membranda su

akısı 4,14kg/m²h'ten 1,87kg/m²h'e düşerken, GrO@HKUST-1 yüklü membranda 4,64 kg/m²h'ten 2,21 kg/m²h'e düşmüştür.

Sıcaklığın Etkisi (Effect of Temperature)

HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 yüklü membranların ayırma performansına sıcaklığın etkisi Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. Operasyon sıcaklığının akı ve tuz giderimine etkisi

Figure 8. Effect of operation temperature on flux and salt rejection

Operasyon sıcaklığı arttıkça sodyum aljinat polimerinin zincirlerinin termal hareketliliği yoğunlaşır, serbest hacim artar. Suyun transferi kolaylaşır ve sıcaklık arttıkça suyun akısında artış gözlemlenir. Ayrıca, sıcaklık arttıkça beslemenin buhar basıncı artış gösterir. Bu artış, membrandan kütle taşınımı için itici gücü arttırmaktır. Bu durumda her iki membran için akı değerinde artış ile sonuçlanmaktadır. HKUST-1 yüklü membranda 30°C'de 3,48 kg/m²h akı elde edilirken, sıcaklık 60°C'ye yükseldiğinde akı değeri de 5,98 kg/m²h'ye yükselmiştir. GrO@HKUST-1 yüklü membranda ise sıcaklık 30°C'den 60°C'ye yükseldiğinde akı değeri 4,11 kg/m²h'ten 6,59 kg/m²h'e yükselmiştir. Akı artarken tuz giderim değerleri HKUST-1 yüklü membranda 30°C ve 60°C'de sırası ile %99,95 ve %99,98 iken, GrO@HKUST-1 yüklü membranda ise aynı koşullarda %99,98 ve %99,99 olarak elde edilmiştir. Sıcaklık artışının tuz giderim performansını çok fazla etkilemediği görülmüştür.

Elde Edilen Sonuçların Literatür ile Karşılaştırılması (Comparison of the Obtained Results With Literature Studies)

HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı sodyum aljinat hibrit membranların pervaporatif desalinasyon işleminde sergiledikleri ayırma performansları literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Yapılan literatür araştırmalarında MOF yüklü polimerik membranların kullanıldığı pervaporatif desalinasyon ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı sodyum aljinat membranın pervaporatif desalinasyonda kullanıldığı çalışmaya ise rastlanılmamıştır. Bu sebeple Çizelge 3, literatürde yer alan sınırlı sayıda çalışma kullanılarak oluşturulmuştur.

Çizelge 3. Pervaporatif desalinasyon performanslarının literatür ile karşılaştırılması

Table 3. Comparison of pervaporative desalination performances with literature

Membran	MOF miktarı (wt.%)	Besleme Sıcaklığı (°C)	Besleme Tuz Kons.	Akı (kg/m ² h)	Tuz Giderimi (%)	Referans
PVA/P(AA-AMPS)/UiO-66	30	60	3,5 (wt.%)	124,7	99,9	Xing ve diğ., 2022
GO@CuBTC/PVDF	2	75	35 ppm	36,79	99,68	Kachhadiya ve Murthy, 2022
MIL-53(Al)/PVA/PVDF	30	80	100 g/L	18,8	99,99	Liang ve diğ., 2018
HKUST-1	3	60	4 (wt.%)	5,98	99,98	Bu çalışma
GrO@HKUST-1	3	60	4 (wt.%)	6,59	99,99	Bu çalışma

Çizelge 3'teki sonuçlar karşılaştırıldığında düşük konsantrasyonlarda HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 ilavesi ile yüksek oranda tuz gideriminin elde edildiği görülmektedir. Literatür sonuçları incelendiğinde desalinasyon prosesi için pervaporasyon yöntemiyle yüksek oranda tuz gideriminin elde edildiği görülmüştür.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı hibrit sodyum aljinat membranlar pervaporatif desalinasyon için hazırlanmıştır. Sentezlenen membranların kimyasal bağ yapısı, kristalinitesi, morfolojisi, termal dayanımı ve hidrofilitesi karakterizasyon testleri ile belirlenmiştir. Membranlar, %99 ve üzeri tuz giderim performansı sergilemişlerdir. Sodyum aljinat polimerine farklı oranlarda HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 yüklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Artan HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 miktarıyla birlikte tuz giderimi artış göstermiştir. Su akışı ve tuz giderimi performansı değerlendirildiğinde optimum katkı miktarı ağırlıkça %3 olarak belirlenmiştir. Optimum operasyon koşulları ise %4 besleme tuz konsantrasyonu ve 60°C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullar altında HKUST-1 katkılı hibrit membranlarla 5,98 kg/m²h su akışı ve %99,98 tuz giderimi elde edilirken; GrO@HKUST-1 katkılı hibrit membranlarla 6,59kg/m²h su akışı ve %99,99 tuz giderimi elde edilmiştir. HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı hibrit membranlar, yenilikçi membran malzemeleri olarak pervaporatif desalinasyon için önemli bir adaydır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 211N006 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Azizi, A., Feijani, E. A., Ghorbani, Z., Tavasoli, A., 2021, "Fabrication and characterization of highly efficient three component CuBTC/graphene oxide/PSF membrane for gas separation application", *International Journal of HydrogenEnergy*, Cilt 4, Sayı 2, ss. 2244-2254.
- Bhoria, N., Basina, G., Pokhrel, J., Kumar Reddy, K. S., Anastasiou, S., Balasubramanian, V., Karanikolos, G. N., 2020. "Functionalization Effects on HKUST-1 and HKUST-1/Graphene Oxide Hybrid Adsorbents for Hydrogen Sulfide Removal", *Journal of HazardousMaterials*, Cilt 394, ss.122565.
- Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, F., 2017, "Potential of Pervaporation and Vapor Separation with Water Selective Membranes for an Optimized Production of Biofuels—A Review", *Catalysts*, Cilt 7, ss. 187.

- Castro-Muñoz, R., 2020, "Breakthroughs on tailoring pervaporation membranes for water desalination: A review", *Water Research*, Cilt 187, 116428.
- Dahanayaka, M., Babicheva, R., Chen, Z., Wing-Keung Law, A., See Wu, M., Zhou, K., 2020, "Atomistic Simulation Study of GO/HKUST-1 MOF Membranes for Seawater Desalination via Pervaporation", *Applied Surface Science*, Cilt 503, ss. 144198.
- Drioli, E., Stankiewicz, A. I., Macedonio, F., 2011, "Membrane engineering in process intensification—an overview", *Journal of Membrane Science*, Cilt 380, ss.1–8.
- Elimelech, M., Phillip, W. A., 2011, "The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment", *Science*, Cilt 333, ss. 712-717.
- Ercin A. E., Hoekstra A. Y., 2014, "Water footprint scenarios for 2050: A global analysis", *Environment International*, Cilt 64, ss. 71-82.
- Hameeteman, E., 2013, "Future Water (in) Security: Facts, Figures, and Predictions", *Global Water Institute*, ss. 1–16.
- Huang, W., Zhou, X., Xia, Q., Peng, J., Wang, H., Li, Z., 2014, "Preparation and Adsorption Performance of GrO@Cu-BTC for Separation of CO₂/CH₄", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Cilt 53, Sayı 27, ss. 11176–11184.
- Jee, K. Y., Kim, J. S., Kim, J., & Lee, Y. T., 2015, "Effect of hydrophilic Cu₃(BTC)₂ additives on the performance of PVDF membranes for water flux improvement", *Desalination and Water Treatment*, Cilt 57, Sayı 38, ss. 17637–17645.
- Kachhadiya, D. D., Murthy, Z. V. P., 2022, "Graphene oxide modified CuBTC incorporated PVDF membranes for saltwater desalination via pervaporation", *Separation and Purification Technology*, Cilt 290, 120888.
- Lee, S. J., Hann, T., & Park, S. H., 2020, "Seawater Desalination by Using MOF-Incorporated Cu-Based Alginate Beads without Energy Consumption", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Cilt 12, ss. 16319-16326.
- Li, X., Molelekwa, G.F., Khellouf, M., Van der Bruggen, B., Gonçalves, G.A.B., Marques, P. (Eds.), 2019. *Nanostructured Materials for Treating Aquatic Pollution*. Springer International Publishing, Cham, p. 243.
- Liang, W., Li, L., Hou, J., Shepherd, N. D., Bennett, T. D., D'Alessandro, D. M. and Chen, V., 2018, "Linking defects, hierarchical porosity generation and desalination performance in metal–organic frameworks", *Chemical Science*, Cilt 9, ss. 3508-3516.
- Prihatiningtyas, I., & Van der Bruggen, B. 2020, "Nanocomposite Pervaporation Membrane for Desalination", *Chemical Engineering Research and Design*, Cilt 164, ss. 147-161.
- Semiati R., 2008, "Energy issues in desalination processes", *Environmental Science & Technology*, Cilt 42, ss. 8193.
- Shahmirzadi, M. A. A., Kargari, A., 2018, "Nanocomposite membranes", in *Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
- Slater C. S., Schurmann, T., MacMillan J., Zimarowski, A. 2006, "Separation of diacetone alcohol-water mixtures by membrane pervaporation", *Separation Science and Technology*, Cilt 41, Sayı 12, ss. 2733-2753.
- Sorribas, S., Kudasheva, A., Almendro, E., Zornoza, B., de la Iglesia, Ó., Téllez, C., Coronas, J., 2015. "Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1", *Chemical Engineering Science*, Cilt 124, ss.37–44.
- Sun, X.-F., Qin, J., Xia, P.-F., Guo, B.-B., Yang, C.-M., Song, C., & Wang, S.-G., 2015. "Graphene oxide–silver nanoparticle membrane for biofouling control and water purification", *Chemical Engineering Journal*, 281, 53–59.
- Vörösmarty, C. J., Green, P., Salisbury, J., Lammers, R. B., 2000. "Global water resources: vulnerability from climate change and population growth", *Science*, Cilt 289, Sayı 5477, ss. 284-288.
- Wang, Q., Li, N., Bolto, B., Hoang, M., Xie, Z., 2016. "Desalination by Pervaporation A review", *Desalination*, Cilt 387, ss. 46-60.

- Wasewar K., Patidar S., Agarwal V. K., 2009, "Esterification of lactic acid with ethanol in a pervaporatio nreactor: modeling and performance study", *Desalination*, Cilt 243, ss. 305–313.
- Xing, Y., Xue, Y., Qin, D., Zhao, P., Li, P., 2022, "Microwave-induced ultrafast crosslinking of Poly (vinyl alcohol) blended with nanoparticles as wave absorber for pervaporation desalination", *Journal of Membrane Science Letters*, Cilt 2, Sayı 1, 100021.
- Xue, Y. L., Huang, J., Lau, C. H., Cao, B., Li, P., 2020, "Tailoring the molecular structure of crosslinked polymers for pervaporation desalination", *Nature Communications*, Cilt 11, Sayı 1, ss. 1461.
- Yeang, Q. W., Sulong, A. B., & Tan, S. H., 2018, "Asymmetric membrane containing electrospun Cu-BTC/poly(vinylalcohol) for pervaporation dehydration of 1,4-dioxane", *Separation and Purification Technology*, Cilt 192, ss. 240–252.
- Zu, D.-D., Lu, L., Liu, X.-Q., Zhang, D.-Y., & Sun, L.-B., 2014, "Improving Hydrothermal Stability and Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks by Graphite Oxide Incorporation", *The Journal of Physical Chemistry C*, Cilt 118, Sayı 34, ss.19910–19917.