



Derya Ünlü

Bursa Teknik University, derya.unlu@btu.edu.tr, Bursa-Turkey

DOI	http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2020.15.1.3A0092
ORCID ID	0000-0001-5240-5876
CORRESPONDING AUTHOR	Derya Ünlü

Polivinil Klorür/Perlit Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması Ve Uçucu Organik Bileşen Metanolün Pervaporasyon İle Sudan Giderilmesinde Kullanılması

ÖZ

Endüstriyel atık sulardan uçucu organik bileşenlerin giderilmesi çevre kirliliğinin önlenmesi için oldukça önemlidir. Bu çalışmada polivinil klorür/perlit nanokompozit filmler hazırlanarak uçucu organik bileşen metanolün pervaporasyon prosesi ile sudan giderilmesi incelenmiştir. Hazırlanan polivinil klorür/perlit nanokompozit filmler FTIR, TGA ve SEM ile karakterize edilmiştir. Polivinil klorür film içindeki perlit konsantrasyonu, operasyon sıcaklığı, beslemedeki metanol konsantrasyonu gibi parametrelerin pervaporasyon prosesi ile sudan metanolü uzaklaştırmada etkisi incelenmiştir. Polivinil klorür/perlit nanokompozit filmlerdeki perlit miktarı arttıkça ayırma faktörünün arttığı, geçiş hızının ise azaldığı görülmüştür. Sıcaklık ve besleme konsantrasyonundaki artış ise geçiş hızının artması ve ayırma faktörünün azalması ile sonuçlanmıştır. Ağırlıkça %2 metanol besleme konsantrasyonunda, 30°C'de, %8 perlit konsantrasyonunda 0.16kg/m².sa akı ve 87 ayırma faktörü değeri elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında sulu çözeltilerden metanolün gideriminde PVC/perlit nanokompozit filmlerin oldukça başarılı bir ayırma performansı sergilediğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Metanol, Nanokompozit, Perlit, Pervaporasyon, Polivinil Klorür

PREPARATION OF POLYVINYL CHLORIDE/PERLITE NANOCOMPOSITE FILMS AND THE USAGE OF REMOVAL OF VOLATILE ORGANIC COMPONENT METHANOL FROM WATER BY PERVAPORATION

ABSTRACT

Removal of volatile organic compounds (VOCs) from industrial wastewaters is rather important for the prevention of environmental pollution. This study investigated pervaporative removal of methanol as VOC from water Polyvinyl chloride (PVC)/perlite nanocomposite films. The prepared PVC/perlite nanocomposite films were characterized by FTIR, TGA and SEM. The effects of process parameters such as perlite concentration, operation temperature, feed methanol concentration on removal of methanol from water were investigated. As the perlite concentration in PVC/perlite nanocomposite films increased separation factor increased, permeation rate decreased. An increase in the operation temperature and feed concentration led to the enhanced permeation rate and decreased separation factor. At a feed methanol concentration of 2 wt% at 30°C, the maximum flux of 0.16kg/m².h with a separation factor of over 87 were obtained. While the obtained these results compared to the studies in literature, PVC/perlite nanocomposite films exhibit rather successful separation performance for methanol removal from aqueous solutions.

Keywords: Methanol, Nanocomposite, Perlite, Pervaporation, Polyvinyl Chloride

How to Cite:

Ünlü, D., (2020). Polivinil Klorür/Perlit Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması ve Uçucu Organik Bileşen Metanolün Pervaporasyon İle Sudan Giderilmesinde Kullanılması, Physical Sciences (NWSAPS), 15(1):9-19, DOI: 10.12739/NWSA.2020.15.1.3A0092.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Uçucu organik bileşenleri (UOB) içeren endüstriyel atık sular genellikle kimya ve petrokimya endüstrilerinden üretilmektedir. Bu atık sular ciddi çevresel sorunları da beraberinde getirmekte ve insan vücudunda sağlık sorunlarına neden olmaktadır [1 ve 3]. Ayrıca büyük miktarlarda atık su açığa çıkması, proseslerde toplam üretim maliyetinin de artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, endüstriyel atık sulardaki UOB'lerin giderilmesi veya geri kazanılması oldukça önemli ve gereklidir. UOB'lerin sudan giderimi için ileri oksidasyon, adsorpsiyon, biyolojik arıtma, membran distilasyon ve pervaporasyon teknolojisi gibi çeşitli arıtma teknolojileri geliştirilmiştir [4 ve 7]. Pervaporasyon (PV), sıvı karışımların, gözeneksiz membranlar arasından kısmi buhar basıncı farkı ile ayrılmasını sağlayan bir membran prosesidir. Pervaporasyonda kütle transferi bileşen ve membran etkileşimi temellidir ve bu yüzden kimyasal doğa ve membran malzemesinin yapısı, membranın performansını belirlemek için temel faktördür [8]. Yoğun polimerik membran arasından kütle transferi günümüzde çözünme difüzyon mekanizması ile tanımlanmaktadır. Bu mekanizmaya göre, yüksek kimyasal potansiyel tarafında polimerik membran yüzeyine türler çözünerek taşınır, sorplanan faz içinde polimerin serbest hacmi boyunca difüze olur ve düşük kimyasal potansiyelin olduğu tarafa membranın alt akımındaki akışkan faza geçer. Yoğun polimerik membran, polimer çözünme difüzyon proseslerinin her ikisinde de aktif rol oynar [9].

Organofilik pervaporasyon membran teknolojisi; atık sulardan uçucu organik bileşenlerin giderilmesi, fermantasyon sonucu elde edilen yakıtların saflaştırılması gibi çeşitli uygulamalarda avantajlara sahiptir. UOB'lerin sulu çözeltilerden pervaporasyon ile uzaklaştırılması veya geri kazanılması son yirmi yıl boyunca birçok araştırmacı tarafından kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [7, 10 ve 11]. Metanol; formaldehit, dimetil eter, metil tersiyer bütül eter ve diğer petrokimyasal ürünleri içeren çok sayıda ürünü üretmek için ara ürün olarak kullanılan çok amaçlı, önemli bir kimyasaldır [12]. Metanol ayrıca temiz yakıt teknolojisinde, tıpta ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. En önemlisi metanol, metanolü olefinlere ve benzine dönüştürebilen metanol-hidrokarbon ortamını sağlar [13]. Son yıllarda petrol bazlı sıvı yakıtların veya doğal gazın yerini almak için kömürden olefinlerin eldesi proseslerinin geliştirilmesiyle, kömürden metanol üretimi için artan talep, kömür bazlı kimya endüstrisinin de gelişmesi ile sonuçlanmıştır [14]. Bununla birlikte, kömür bazlı metanol üretimi, ciddi çevre kirliliği ile sonuçlanan, yoğun su ve enerji tüketen bir süreçtir [15]. Kömür bazlı hammaddeden bir ton metanol üretmek için yaklaşık 20 metreküp su gerekmektedir [12].

Önemli miktarda su kirleticisi madde de bu tesislerden deşarj edilmektedir. %10'dan daha az uçucu metanol içeren metanol tesisleri, operasyonlar sırasında büyük miktarda atık su üretmektedirler. Bu miktar, endüstriyel atık sorunu olarak kabul edilmektedir [4]. Genellikle metanol atık suları; metanol, etanol, aseton, yüksek alkoller ve aldehitler ve az miktarda uzun zincirli bileşenler içerir. Uçucu organik bileşiklerden biri olarak metanol, ekolojik sisteme oldukça zararlıdır ve bu da insan sağlığı açısından kayda değer kaygılara neden olmaktadır [16]. Bu nedenle; sulu karışımlardan metanolün uzaklaştırılması ya da geri kazanılması, endüstriyel atık suların arıtımı için büyük önem taşımaktadır. Bununla birlikte, diğer alkollere kıyasla metanol, suya benzer polarite gösterir ve bu da, metanolün sulu çözeltilerden ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Diğer UOB'e kıyasla, pervaporasyon temelli membran teknolojisi ile atık sulardan metanolün giderimi ve geri kazanımı hakkında literatürde



yalnızca birkaç çalışma mevcuttur [6, 11, 17 ve 18]. Hu ve arkadaşları PVA temelli hibrit membranlar ile sulu çözeltilerden metanolün pervaporasyon ile ayrılmasını çalışmışlardır. Sonuçlar göstermektedir ki, 0.9-4kg/m².sa aralığında akı değerleri elde edilirken, seçicilik değerleri 1.04-1.63 arasındadır [11]. Toth ve arkadaşları, Sulzer PERVAPTM 4060 ve 2211 membranlar ile sulu çözeltilerden metanolün giderimini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar PERVAPTM 4060 membranının, PERVAPTM 2211 membranından daha etkili olduğunu göstermiştir. Besleme metanol konsantrasyonu ağırlıkça %0.05'den %20'ye arttırıldığında, PERVAPTM 4060 membranının toplam akısı 0.9kg/m².sa'ten 3.2kg/m².sa'e artarken, ayırma faktörü de 2.6'dan 7.8'e artmıştır. PERVAPTM 2211 membranda ise aynı koşullar altında toplam akı 4.3kg/m².sa'ten 8.9kg/m².sa'e artarken, ayırma faktörü 1.1'den 2'ye artmıştır. En yüksek metanol konsantrasyonu %20'de ise ayırma faktörü PERVAPTM 2211 ve PERVAPTM 4060 için sırasıyla 1.1 ve 2.6 olarak elde edilmiştir [6]. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden metanolün pervaporasyon prosesi ile ayrılması PVC/perlit nanokompozit filmler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı besleme konsantrasyonunun, farklı operasyon sıcaklığının ve membran içindeki farklı perlit konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Polivinil klorür-perlit nanokompozit filmlerin uçucu organik bileşen metanolü sudan ayırmak için başarılı bir performans sergilediğini ve pervaporasyon prosesinin sulu çözeltilerden metanolün gideriminde etkin bir proses olduğunu göstermiştir.

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Uçucu organik bileşiklerden biri olan metanolün çevreye salınımı hem ekolojik sisteme hem de insan sağlığına oldukça zarar vermektedir. Son yıllarda metanol, petrol bazlı sıvı yakıtların veya doğal gazın yerini almak için büyük ilgi görmektedir. Artan metanol üretimi potansiyeli, büyük miktarda atık su üretimi ile sonuçlanmaktadır. Canlı ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar göz önüne alındığında, endüstriyel atık sulardan metanolün uzaklaştırılması ya da geri kazanılması büyük önem taşımaktadır. Ancak metanolü geleneksel yöntemlerle sudan ayırmak oldukça güçtür; çünkü metanol, suya benzer polarite gösterir ve bu da, metanolün sulu çözeltilerden ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Endüstriyel atıksulardan metanolün uzaklaştırılması veya yeniden kazanılması için literatürde yapılan çalışmalarda ileri oksidasyon, adsorpsiyon, biyolojik arıtma, membran distilasyonu gibi prosesler kullanılmaktadır. Ancak bu prosesler yüksek enerji ve maliyet gerektirmekte, hem de istenilen ayırma performansı gösterememektedir. Bu çalışmada metanolün saflaştırılması için ekonomik, enerji ve çevre dostu, yenilikçi bir proses olan pervaporasyon prosesi kullanılmıştır. Polivinil klorür/perlit nanokompozit filmlerin kullanıldığı pervaporasyon prosesinde yüksek ayırma verimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hidrofobik nanokompozit filmlerin kullanıldığı pervaporasyon prosesinin metanolün saflaştırılmasında umut vadeden bir proses olduğunu göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

3.1. Malzemeler (Materials)

Film malzemesi PVC, Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Perlit kili Persan Perlit San. ve Tic. A.Ş.'den tedarik edilmiştir. PVC polimeri çözücüsü olarak kullanılan tetrahidrofur (THF) Merck firmasından satın alınmıştır. %99 saflıkta metanol Sigma Aldrich'ten sağlanmıştır. Kullanılan tüm malzemeler analitik saflıktadır. Çalışmada ayrıca distile su kullanılmıştır.

3.2. Nanokompozit Film Hazırlama (Preparation of Nanocomposite Film)

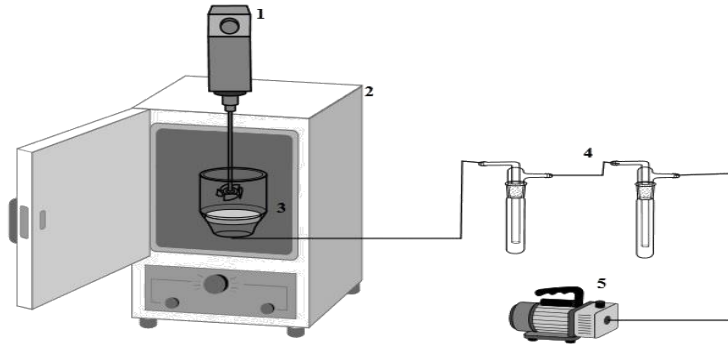
Ağırlıkça %10 PVC, THF'te çözülerek homojen film çözeltisi elde edilmiştir. Polimer ağırlığının sırasıyla %2'si %4'ü, %6'sı ve %8'i kadar perlit öncelikle 10ml THF'te dağıtılmıştır. Ardından perlit çözeltisi içerisine az miktarda PVC film çözeltisi eklenerek, ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Böylece perlitler PVC polimerik film ile kaplanmıştır. Hazırlanan bu kaplamalı çözelti, kalan PVC film çözeltisine dökülerek karıştırılmıştır. Elde edilen homojen çözelti cam petriye dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

3.3. Nanokompozit Film Karakterizasyonu (Characterization of Nanocomposite Film)

PVC/perlit nanokompozit filmlerin bağ yapısı FTIR analizi ile belirlenmiştir. Yapıya ilave edilen perlitin, filmin bağ yapısında yaptığı değişimi göstermek için saf PVC film ile bağ yapıları kıyaslanmıştır. Saf ve nanokompozit filmlerin karakteristik pikleri Thermo Nicolet 5700 FTIR spektrometre ile belirlenmiştir. Filmlerin morfolojisi, kil-polimer uyumu, yüzey görüntüleri SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. SEM analizleri Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde yaptırılmıştır. Film örnekleri analizden önce sıvı azot ile kırılıp sonrasında altın kaplanarak analize hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozit filmlerin termal dayanımları Mettler Toledo Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Nanokompozit filmler oda sıcaklığından 600°C'ye 10°C/dk ısınma hızı ile ısıtılarak analiz edilmiştir.

3.4. Pervaporasyon Deneyleri (Pervaporation Experiments)

Sulu çözeltilerden metanolün giderilmesi Şekil 1'de görülen pervaporasyon sisteminde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Pervaporasyon sistemi (1) mekanik karıştırıcı (2) etüv (3) membran hücresi (4) soğutucu kapanlar (5) vakum pompası [19]
(Figure 1. Pervaporation system (1) mechanical mixer (2) oven (3) membrane cell (4) cold traps (5) vacuum pump [19])

Pervaporasyon sistemi; homojen karışım sağlamak için kullanılan mekanik karıştırıcı (1), operasyon sıcaklığını sabit tutmak için etüv (2), membranın ve ayrılacak olan karışımının bulunduğu membran hücresi (3) geçen akımın yoğunlaştırıldığı soğutucu kapanlar (4) ve sistemi vakum altında tutan vakum pompasından (5) oluşmaktadır. Efektif film alanı 9.62cm²'dir. Pervaporasyon prosesinin ayırma işleminde gösterdiği başarı, akı ve ayırma faktörü parametreleri ile belirlenir. Akı birim zamanda birim alanda sulu çözeltilerden giderilen metanol miktarıdır. Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanır.

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

Eşitlik 1'deki J; akı (kg/m².sa) m; kaparlarda biriken numune miktarı (kg), A; membran alanı (m²), t; zaman (saat) değeridir. Ayırma faktörü ise Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanır.

$$\alpha = \frac{C_{\text{metanol}_p} / C_{\text{su}_p}}{C_{\text{metanol}_f} / C_{\text{su}_f}} \quad (2)$$

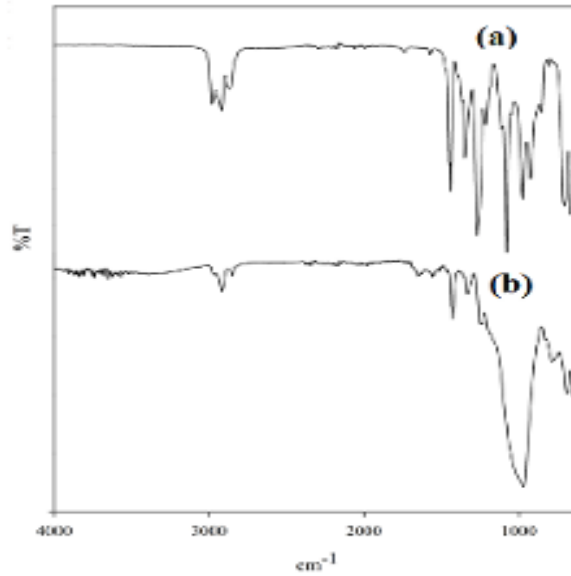
C_{metanol} ve C_{su}, karışımındaki metanol ve suyun konsantrasyonlarıdır. p ve f sırasıyla geçen akım ve beslemeyi tanımlar. Besleme ve geçen akım konsantrasyonları Agilent marka GC-7820A model gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

4.1. Karakterizasyon Sonuçları (Results of Characterization)

4.1.1. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

PVC/perlit nanokompozit filmlerin FTIR spektrası Şekil 2'de gösterilmiştir.



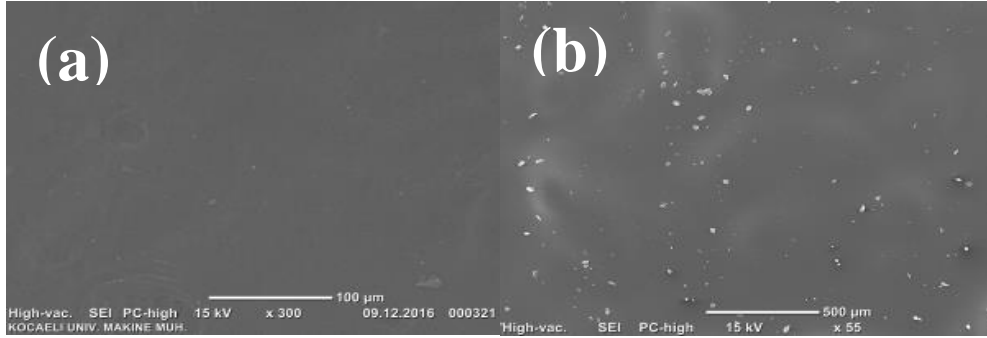
Şekil 2. PVC (a) ve PVC/perlit nanokompozit filmlerin (b) FTIR spektrumu
(Figure 2. FTIR spectrum of PVC (a) and PVC/perlite nanocomposite films (b))

Saf PVC filminin karakteristik pikleri Şekil 2 (a)'da görülmektedir. CH₂ gruplarının deformasyonu 1331.5 cm⁻¹'deki pikte görülmüştür. 1251.4cm⁻¹'de rCH'in düzlemsel açısal deformasyonu gözlenmiştir. 958.97cm⁻¹'deki pik, düzlem tepe transformasyonunu göstermektedir. C-Cl bağ grubu 836cm⁻¹'de görülmüştür. cis C ise 688.63cm⁻¹'deki pikte görülmektedir [20]. Ağırlıkça %4 perlit yüklü PVC/perlit nanokompozit filmin pikleri ise Şekil 2 (b)'de gösterilmiştir. PVC filminden farklı olarak PVC/perlit nanokompozit filmdeki perlit kiline ait 2950 ve 990 cm⁻¹'deki pikler SiOH gruplarının gerilme ve eğilme titreşimini göstermektedir [21].

4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Scanning Electron Microscope)

SEM analizleri, saf PVC film ve ağırlıkça %4 perlit yüklü PVC/perlit nanokompozit filminden alınan örnekler ile yapılmıştır. Şekil

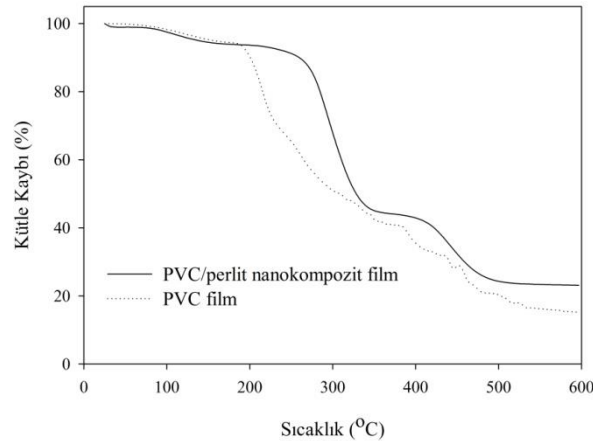
3'te saf ve nanokompozit filmlerin yüzey görüntüleri verilmiştir. Şekil 3 (a)'da saf PVC filmin homojen yapıda olduğu görülürken, Şekil 3 (b)'de ise PVC/perlit nanokompozit filminin yüzeyinde dağılmış perlit kili açıkça görülmektedir.



Şekil 3. (a) Saf PVC film ve (b) PVC/perlit nanokompozit film SEM görüntüleri
(Figure 3. SEM images of (a) pristine PVC film and (b) PVC/perlite nanocomposite film)

4.1.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) (Thermogravimetric Analysis)

Nanokompozit filmlerin termal dayanımı termal gravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Şekil 4'te ağırlıkça %4 perlit yüklü PVC/perlit nanokompozit filmin TGA eğrisi gösterilmiştir.



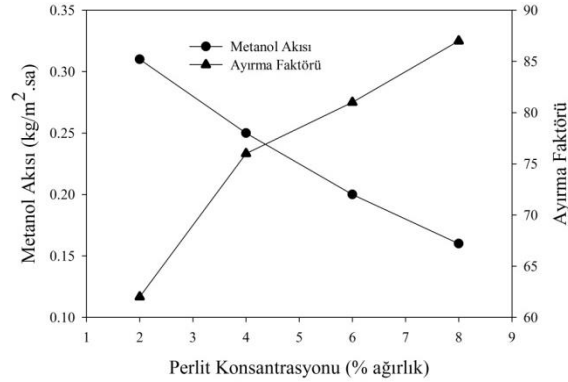
Şekil 4. PVC/perlit nanokompozit filmin TGA eğrisi
(Figure 4. TGA curve of PVC/perlite nanocomposite film)

PVC/perlit nanokompozit filmin TGA eğrisine bakıldığında iki bozunma adımı görülmüştür. İlki 350°C civarlarında görülen C-Cl bağlarının kırılmasıdır. İkincisi 500°C'de görülen etilen bağlarının kırılması ile ilgilidir. Ayrıca başlangıçta 100-200°C'de görülen kütle kayıpları da perlitin dehidroksilasyonu ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Saf PVC filminin TGA eğrisine bakıldığında ise 200°C'nin üzerinde benzer yapısal bozunmalar görülmeye başlamıştır. 200°C'nin öncesindeki kütle kayıpları ise THF'in buharlaşmasıyla ilgilidir. Şekil 4 göstermektedir ki PVC/perlit nanokompozit filmlerin ısıl dayanımı saf PVC'den daha yüksek değerdedir.

4.2. Pervaporasyon Sonuçları (Results of Pervaporation)

4.2.1. Perlit Konsantrasyonunun Ayırma Performansına Etkisi (Effect of Perlite Concentration on Separation Performance)

Pervaporasyon performansına PVC film içindeki perlit konsantrasyonunun etkisi Şekil 5'te gösterilmiştir. Deneyler 30°C'de ağırlıkça %2 metanol konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir.



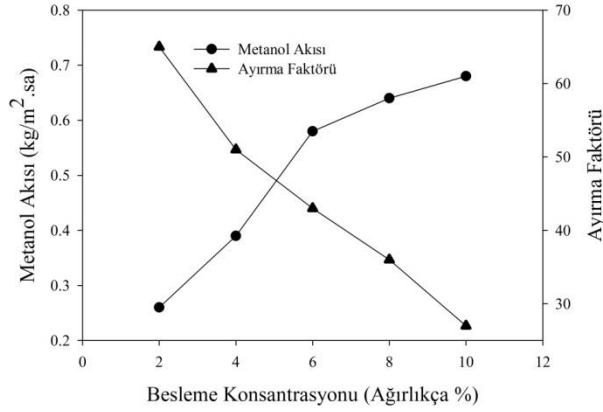
Şekil 5. Perlit konsantrasyonunun metanol akısı ve ayırma faktörüne etkisi

(Figure 5. Effect of perlite concentration on methanol flux and separation factor)

Şekil 5'ten görülmektedir ki perlit konsantrasyonu arttıkça akı azalmakta, ayırma faktörü artmaktadır. Bu durum nanokompozit film içindeki perlit konsantrasyonu arttıkça membranın şişme derecesinin azalması ile açıklanabilir. Ayrıca, perlit miktarı arttıkça, moleküler difüzyon direnci artar ve film boyunca difüzyon yolundaki boşluklar azalır. Bu da nanokompozit filmin şişme derecesinin azalmasına neden olur. Böylece akı azalırken ayırma faktörü artış gösterir. Ağırlıkça %2 perlit içeren PVC/perlit nanokompozit film kullanıldığında ayırma faktörü ve akı değerleri sırasıyla 62 ve 0.31kg/m².sa iken, perlit konsantrasyonu %8'e arttırıldığında 87 ayırma faktörü ve 0.16kg/m².sa akı değeri elde edilmiştir.

4.2.2. Besleme Metanol Konsantrasyonunun Ayırma Performansına Etkisi (Effect of Feed Methanol Concentration on Separation Performance)

Besleme metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi %2 perlit yüklü PVC nanokompozit film kullanılarak 30°C operasyon sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde incelenmiştir. Ağırlıkça %2, %4, %8 ve %10 metanol içeren metanol/su karışımlarının pervaporasyon prosesi ile ayrılması test edilmiştir.

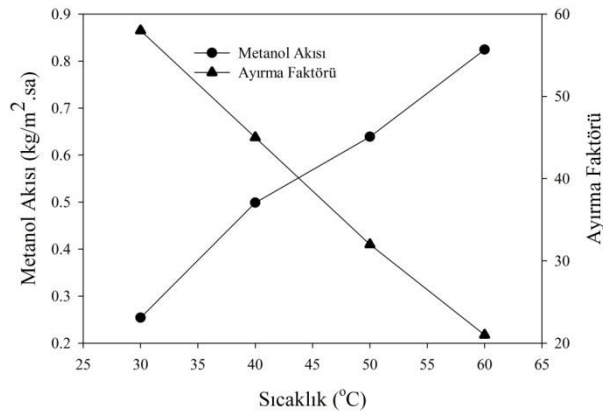


Şekil 6. Besleme konsantrasyonunun metanol akısı ve ayırma faktörüne etkisi
(Figure 6. Effect of feed concentration on methanol flux and separation factor)

Şekil 6'da beslemedeki metanol konsantrasyonu arttıkça, akı değerlerinin arttığı görülmüştür. Çözünme-difüzyon mekanizmasına göre, beslemedeki metanol konsantrasyonunun artması, membran boyunca metanolün taşınımı için itici gücü artırır. Ayrıca artan metanol konsantrasyonu ile membran daha fazla şişer ve polimer zincirleri daha esnek bir hal alır ve bu da difüzyon için polimer matriksinde serbest hacim yaratır. Bu yüzden kütle transferi için gerekli olan enerji azalır. Diğer yandan artan metanol konsantrasyonu nanokompozit filmdeki amorf bölgeyi artırır ve difüzyon yolları genişler. Bu durumda metanol ile birlikte su molekülleri de membran boyunca difüze olur ve ayırma faktörü düşer [22]. Beslemedeki metanol konsantrasyonu ağırlıkça %2 iken, ayırma faktörü 65 ve metanol akısı 0.26 kg/m².sa'tir. Metanol konsantrasyonu %10'a arttırıldığında ise ayırma faktörü 27'ye düşerken, metanol akısı 0.68kg/m².sa'e artar.

4.2.3. Operasyon Sıcaklığının Ayırma Performansına Etkisi (Effect of Operation Temperature on Separation Performance)

Operasyon sıcaklığı pervaporasyon prosesinde kritik bir öneme sahiptir ve ayırma performansını etkiler. Operasyon sıcaklığının ayırma performansına etkisi 30°C, 40°C, 50°C ve 60°C sıcaklıklarda incelenmiştir.



Şekil 7. Operasyon sıcaklığının metanol akısı ve ayırma faktörüne etkisi
(Figure 7. Effect of operation temperature on methanol flux and separation factor)

Şekil 7'de, operasyon sıcaklığı arttıkça akının arttığı ve ayırma faktörünün azaldığı görülmektedir. Genellikle, pervaporasyon akısı operasyon sıcaklığından pozitif yönde etkilenir. Artan sıcaklık polimer zincirlerinin frekansını ve titreşimini arttırır. Artan zincir hareketliliği filmde serbest hacim oluşturur. Sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda seçici bileşenlerin difüzyon katsayısı artar, bu da yüksek akı ile sonuçlanır. Diğer yandan kısmi buhar basıncı sıcaklık artışı ile artar, bu da itici gücün artması demektir. Artan itici güç akının artması ile sonuçlanır. Akının artması membranın şişme derecesinin artması ile sonuçlanmış, genişleyen kanallardan membran boyunca suyunda difüzyonu gerçekleşmiş, ayırma faktörü azalmıştır [23]. Sıcaklık 30°C'den 60°C'ye arttırıldığında metanol akısı 0.254 kg/m².sa'ten 0.824 kg/m².sa'e artarken ayırma faktörü 58'den 21'e düşmüştür.

4.3. Elde Edilen Sonuçların Literatür İle Karşılaştırılması (Comparison of the Obtained Results by Pervaporation)

Uçucu organik bileşen metanolün pervaporasyon prosesi ile sudan giderilmesi işleminde elde edilen akı ve ayırma faktörü değerleri literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Metanolün sudan giderilmesi işleminde perlit yüklü PVC membranın literatürde kullanıldığı çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple Tablo 1'de verilen akı ve seçicilik değerleri farklı membranlar kullanılarak elde edilen akı ve seçicilik değerleridir.

Tablo 1. Akı ve seçicilik değerlerinin literatür ile karşılaştırılması
(Table 1. Comparison of flux and selectivity values with literature)

Ayırma Koşulları	Membran	Akı (kg/m ² .sa)	Ayırma Faktörü	Kaynak
T =40°C, %5 Besleme metanol konsantrasyonu	PDMS-PMHS	0.22	2.7	[18]
T =40°C, %5 Besleme metanol konsantrasyonu	Sulzer	0.130	3.05	[18]
T=70°C, %5 Besleme metanol konsantrasyonu	PERVAP™ 4060	0.5	3.5	[6]
T=60°C, %5 Besleme metanol konsantrasyonu	PERVAP™ 2211	0.45	1.5	[6]
T=30°C, %20 Besleme metanol konsantrasyonu	PVA temelli hibrit membran	0.8	1.65	[11]
T=30°C, %5 Besleme metanol konsantrasyonu	PERVAP-1070	0.015	-	[17]
T=30°C, %2 Besleme metanol konsantrasyonu	Polivinil klorür/ Perlit Membran	0.16	87	Bu çalışma
T=60°C, %2 Besleme metanol konsantrasyonu	Polivinil klorür/ Perlit Membran	0.824	21	Bu çalışma

Tablo 1'de verilen sonuçlara bakıldığında, perlit yüklü PVC membran ile uçucu organik bileşen metanolün sudan giderilmesi işleminde, literatürde yapılan çalışmalara kıyasla daha yüksek ayırma veriminin elde edildiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, metanolün sudan giderilmesi işleminde perlit yüklü PVC membranın ayırma başarısını ortaya koymuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER (CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS)

Bu çalışmada PVC/perlit nanokompozit filmler, perlit kilinin PVC matriks içinde dağıtılması ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. PVC/perlit nanokompozit filmlerin ısıl dayanımı saf PVC'den daha yüksek değerdedir. SEM görüntülerinden de kilin, PVC film içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Nanokompozit film içindeki perlit konsantrasyonu arttıkça akının azaldığı, ayırma faktörünün

arttığı görülmüştür. Saf PVC film ile kıyaslandığında perlit yüklü filmlerin daha yüksek ayırma faktörüne sahip olduğu görülmüştür. Besleme konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının pervaporasyon prosesine etkisi incelendiğinde, elde edilen sonuçlar, verilen sıcaklıklarda, beslemedeki metanol konsantrasyonu arttıkça toplam akının arttığı, ayırma faktörünün azaldığı gözlenmiştir. Optimum proses parametreleri, perlit konsantrasyonu için ağırlıkça %8, besleme metanol konsantrasyonu için ağırlıkça %2 ve operasyon sıcaklığı için 30°C olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında elde edilen akı ve ayırma faktörleri değerleri sırasıyla 0.16kg/m².sa ve 87 olarak bulunmuştur. Sentezlenen PVC/perlit nanokompozit filmlerin metanolün sulu çözeltilerden ayrılmasında oldukça başarılı performans sergilediği, pervaporasyon prosesinin metanol saflaştırma işleminde etkili bir ayırma prosesi olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışmada kullanılan hidrofob perlit konusunda verdikleri destek için Persan Perlit San. ve Tic. A.Ş.'e teşekkür ederim.

NOT (NOTICE)

Bu çalışma, 28-29 Haziran 2019 tarihinde Ankara-Türkiye'de düzenlenen 2. Uluslararası Biyoloji ve Kimya Bilimleri Avrasya Kongresi'nde (EURASIANBIOCHEM 2019)sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Zhao, W. and Shi, B., (2009). Removal of Volatile Organic Compounds from Water by Pervaporation Using Polyetherimide-Polyethersulfone Blend Hollow Fiber Membranes, Separation Science and Technology, 44:1737-1752.
- [2] Kujawa, J., Cerneaux, S., and Kujawski, W., (2015). Highly Hydrophobic Ceramic Membranes Applied to the Removal of Volatile Organic Compounds in Pervaporation. Chemical Engineering Journal, 260:43-54.
- [3] Tanchareernrat, T., Rempel, G.L., and Prasassarakich, P., (2014). Preparation of Styrene Butadiene Copolymer-Silica Nanocomposites Via Differential Microemulsion Polymerization and NR/SBR-SiO₂ Membranes for Pervaporation of Water Ethanol Mixtures. Chemical Engineering Journal, 258:290-300.
- [4] Al-Dawery, S., (2013). Methanol Removal from Methanol-Water Mixture Using Municipal Activated Sludge. Journal of Engineering Science and Technology, 8:578-587.
- [5] Hsu, L.J. and Lin, C.C., (2011). Removal of Methanol and 1-Butanol from Binary Mixtures by Absorption in Rotating Packed Beds with Blade Packings. Chemical Engineering Journal, 168:190-200.
- [6] Toth, A.J. and Mizsey, P., (2015). Methanol Removal from Aqueous Mixture with Organophilic Pervaporation: Experiments and Modelling, Chemical Engineering Research and Design, 98:123-135.
- [7] Aliabadi, M., Aroujalian, A., and Raisi, A., (2012). Removal of Styrene from Petrochemical Wastewater Using Pervaporation Process. Desalination, 284:116-121.
- [8] Basile, A., Figoli, A., and Khayet, M., (2015). Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications, 1st ed., Woodhead Publishing, UK,.
- [9] Drioli, E. and Giorno, L., (2010). Comprehensive Membrane Science and Engineering Volume 1 Basic Aspects of Membrane Science and Engineering, Elsevier, United Kingdom.
- [10] Wu, X.M., Zhang, Q.G., Soyekwo, F., Liu, Q.L., and Zhu, A.M., (2016). Pervaporation Removal of Volatile Organic Compounds



- from Aqueous Solutions Using the Highly Permeable PIM-1 Membrane, *AIChE Journal*, 62:842-851.
- [11] Hu, K., Nie, J., Liu, J., and Zheng, J., (2013). Separation of Methanol from Methanol/water Mixtures with Pervaporation Hybrid Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 128:1469-1475.
- [12] Yang, C.J. and Jackson, R.B., (2012). China's Growing Methanol Economy and its Implications for Energy and the Environment. *Energy Policy*, 41:878-884.
- [13] Goellner, J., Kuehn, N., Shah, V., White, C., and Woods, M., (2014). Baseline Analysis of Crude Methanol Production from Coal and Natural Gas, National Energy Technology Laboratory, Available at: <https://www.netl.doe.gov/energy-analysis/details?id=720> [Erişim 28.02.19].
- [14] Yang, C.J. and Shale, U.S., (2015). Gas Versus China's Coal as Chemical Feedstock, *Environmental Science & Technology*, 49:9501-9502.
- [15] Wen, Z., Meng, F., Di, J., and Tan, Q., (2016). Technological Approaches and Policy Analysis of Integrated Water Pollution Prevention and Control for the Coal-To-Methanol Industry Based on Best Available Technology, *Journal of Cleaner Production*, 113:231-240.
- [16] Babbitt, C.W., Pacheco, A., and Lindner, A.S., (2009). Methanol Removal Efficiency and Bacterial Diversity of an Activated Carbon Biofilter. *Bioresource Technology*, 100:6207-6216.
- [17] Kujawski, W., (2000). Pervaporative Removal of Organics from Water Using Hydrophobic Membranes. *Binary Mixtures, Separation Science and Technology*, 35:89-108.
- [18] Osorio-Galindo, M., Iborra-Clar, A., Alcaina-Miranda, I., and Ribes-Greus, A., (2001) Characterization of poly(dimethylsiloxane)-poly(methyl hydrogen siloxane) Composite Membranes for Organic Water Pervaporation Separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 81:546-556.
- [19] Unlu, D., (2019). Fabrication and Application of Silicotungstic Acid/Polyvinyl Alcohol and Phosphomolybdic Acid/Polyvinyl Alcohol Hybrid Membrane for Pervaporative Dehydration of Isopropanol Solution, *Macromolecular Research*, Vol:27, pp: 998-1008.
- [20] Ramesh, S., Leen, K.H., Kumutha, K., and Arof, A.K., (2007). FTIR Studies of PVC/PMMA Blend Based Polymer Electrolytes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66:1237-1242.
- [21] Kolvari, E., Koukabi, N., and Hosseini, M.M., (2015). Perlite: A Cheap Natural Support for Immobilization of Sulfonic Acid As a Heterogeneous Solid Acid Catalyst for the Heterocyclic Multicomponent Reaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 397:68-75.
- [22] Yi, S., Su, Y., and Wan, Y., (2010). Preparation and Characterization of Vinyltriethoxysilane (VTES) Modified Silicalite-1/PDMS Hybrid Pervaporation Membrane and its Application in Ethanol Separation from Dilute Aqueous Solution, *Journal of Membrane Science*, 360:341-351.
- [23] Bakhshi, A., Mohammadi, T., Nik, O.G., and Aroujalian, A., (2006). Effect of Operating Conditions on Pervaporation of Methanol-water Mixtures: Part 2, *Membrane Technology*, pp:7-11.