



## Deniz suyundan saf su eldesine yönelik zeolit 4A katkılı polieter blok amid membran hazırlanması ve desalinasyon uygulaması

### Preparation of a zeolite 4A loaded polyether block amide membrane and usage for seawater desalination

Filiz UĞUR NİGİZ<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.  
filiz.ugurr@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 27.07.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 19.04.2018

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2018.34635

Araştırma Makalesi/Research Article

#### Öz

Bu çalışmada, gözeneksiz zeolit 4A katkılı polieter blok amid membranı hazırlanarak, pervaporasyon tekniği ile tuzlu su ve deniz suyundaki tüm çözülmüş iyonların ve kimyasalların yüksek oranda sudan ayrılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, farklı oranlarda zeolit eklenen membranların, önce laboratuvar ortamında hazırlanan tuzlu sular ile, ardından da gerçek deniz suyu ile farklı sıcaklıklarda (30-60 °C) desalinasyonu yapılarak sistem performansı akı ve tuz tutma oranının fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca saflaştırılan suların kimyasal madde içerikleri İndüktif Eş Plazma Kütle Spektrometresi (Perkin Elmer Elan DRC-e ICP-MS) ile analiz edilmiştir. Deneyler sonucunda, NaCl-su çözeltisi ile yapılan saflaştırma işleminde en yüksek akı (3.43 kg/m<sup>2</sup>. sa.) ve tuz tutma oranı (%99.78) %30 zeolit yüklemeli membran ile elde edilirken, deniz suyu desalinasyonunda %10 zeolit 4A katkılı membran ile diğerlerine oranla daha yüksek akı (4.61 kg/m<sup>2</sup>. sa.) ve tuz tutma oranı (%99.85)40 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. ICP sonuçları değerlendirildiğinde, %10 zeolit katkılı membranın çözülmüş tuzların yanısıra, arsenik, kadmiyum ve civa gibi ağır metallerin sudan ayrılmasında oldukça başarılı olduğu ve tüm element konsantrasyonları değerlendirildiğinde üretilen membran ile saflaştırılan suyun hem sulama suyu hem de içme suyu limit değerlerinden çok daha düşük değerlerde kimyasal içerdiği görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Zeolite 4A, Gözeneksiz membran, pervaporatif desalinasyon, Karma matris membran

#### Abstract

In this study, it was aimed to remove all hydrated ions and chemicals from the seawater by using pervaporation technique. For this purpose, polyether block amide membrane was prepared. The model saline water and the real seawater desalination experiments were performed with temperature ranging from 30 °C to 60 °C using different amount of zeolite loaded membranes. The performance of the experiments was evaluated as function of water flux and salt rejection. The ion concentration of the desalinated water was analyzed using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (Perkin Elmer Elan DRC-e ICP-MS). In conclusion, the highest salt rejection of 99.78% and a flux of 3.43 kg/m<sup>2</sup>.h were obtained using 30 wt. % of zeolite 4A loaded membrane when the model NaCl-water solution was desalinated at 40 °C. In the case of the real seawater experiments, 10 wt. % zeolite 4A incorporated membrane gave the highest rejection of 99.85% with a flux of 4.61 kg/m<sup>2</sup>.h at 40 °C. When the ICP analysis was evaluated, it was seen that the 10 wt. % zeolite incorporated membrane was very effective to separate hydrated ions, heavy metals from the seawater. When the all results were considered, contaminant concentration in desalinated water was found to be low to meet with drinking and irrigation water standards.

**Keywords:** Zeolite 4A, Non-porous membrane, Pervaporative desalination, Mixed matrix membrane

## 1 Giriş

Günümüzde artan nüfus, endüstrileşme ve kentleşme ile birlikte temiz su ihtiyacı da dünyanın her yerinde artmaktadır. Yeryüzünde bulunan suların %97'lik bir kısmı insanlar tarafından doğrudan kullanılamayan ve içinde birçok çözülmüş iyon, element, ağır metal, bakteri ve diğer kirleticilerin bulunduğu deniz ve okyanus sularından oluşmaktadır. Özellikle küresel ısınma ve iklim değişikliğinin günümüzün en büyük çevresel sorununu oluşturduğu bu günlerde, kullanılan tüm endüstriyel suların geri kazanılması veya kullanılamayan doğal kaynak suların iyileştirilmesi araştırmacıların üzerinde durduğu önemli bir alan olmuştur.

Desalinasyon kelime anlamı olarak suyun tuzlardan arındırılması anlamına gelip, bilimsel olarak deniz suyu gibi yoğun iyon ve kimyasallar içeren suların; iyonlarından, ağır metallerden ve tüm kirliliklerden arındırılarak temiz olarak kullanıma uygun hale getirilmesidir [1]. Tuzlu su olarak adlandırılan su kaynaklarının içerisindeki çözülmüş tuz ve toplam iyon konsantrasyonları, suların yeryüzünde bulunduğu coğrafik alana, o bölgedeki iklimsel koşullara göre farklılık

göstermektedir. Bu nedenle kullanılan deniz suyu saflaştırma metodlarının türü ve performansı her bölgeye göre değişiklik göstermektedir. Deniz suyu saflaştırma işlemi özellikle doğal tatlı su kaynakları bulunmayan ve yıllık yağış oranı oldukça düşük olan Katar, Mısır, Birleşik Arap Emirlikleri gibi ülkelerde oldukça yaygın kullanılan bir tekniktir. Ancak, bunun dışında, kendi temiz suyunu kendisi üretmesi gereken büyük deniz taşıtlarında da çok uzun yıllar önce kullanılmaya başlanmıştır.

Deniz suyu saflaştırma için günümüzde kullanılan ve bilinen birçok teknik vardır. Bunları termal ve membran temelli yöntemler olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Bu tekniklerin içinden en çok bilinenlerden biri ısı temelli deniz suyu saflaştırma işlemidir ki, çoklu distilasyon teknikleri bu grubun içinde yer almaktadır. Çoklu distilasyon tekniği, suyun buharlaştırılarak içindeki iyonlardan ve kirliliklerden termal yolla arınması işlemidir. Bu işlem sonucunda kısa sürede çok yüksek saflıkta temiz su elde etmek mümkündür ancak yüksek oranda ısı enerji gereksinimi vardır [2]-[5]. Deniz suyu saflaştırma işlemi için çok yaygın kullanılan bir diğer yöntem ise ters ozmos (TO) işlemidir ve dünya üzerinde kurulu tesislerin %60'lık bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu yöntemde

nano boyutlu gözeneklere sahip veya gözeneksiz bir membran tarafından temiz su sağlanması amaçlanmaktadır. TO işlemi için üretilen membranların temel malzemeleri polimerler, inorganik zeolit veya killerdir. Bu malzemeler tek başına hazırlanabildiği gibi, farklı malzemelerin farklı üstünlüklerini biraraya getirmek amacıyla birbirleriyle farklı şekillerde karıştırılarak da kullanılmaktadırlar [6]-[8].

Pervaporasyon (PV) işlemi ile deniz suyu saflaştırma, son yıllarda oldukça ilgi çeken ve başarılı çalışmalar yapılan bir işlemdir. Pervaporasyon da tıpkı ters ozmos gibi membran temelli bir ayırma sistemidir ancak ters ozmos gibi ozmotik basıncı yenmek için yüksek basınç uygulaması gerektirmez. Pervaporasyon işleminde gözeneksiz membranlar kullanılır, membranın deniz suyu kısmında atmosferik basınç varken, membranın süzöntü kısmında uygulanan vakum ile basınç farkı oluşturulur ve ayırma kimyasal potansiyel gradientine bağlı olarak gerçekleşir. Pervaporasyonda yüksek ısı işlemlere gerek duyulmaması ve yüksek basınç gerektirmemesi nedeniyle araştırmacılar tarafından ekonomik, çevreci ve gelecek vaad eden bir yöntem olarak tanımlanmaktadır.

Pervaporasyonda ayırma, çözünme-difüzyon modeli ile açıklanmaktadır. Bu modele göre seçilen bileşen (deniz suyu saflaştırma işleminde su), membran yüzeyinde çözünür, membran boyunca difüzyonu gerçekleşir ve süzöntü kısmına buharlaşarak geçer. Tıpkı TO tekniği gibi bu yöntemde de polimerik [9], inorganik [10]-[12] veya inorganik katkılı polimerik (karma matrisli) membranlar kullanılmaktadır [13]-[15]. Eğer sistemde bir polimerik membran kullanılıyorsa membrandan madde geçişi polimer moleküllerinin zincirleri arasında bulunan serbest hacimlerden gerçekleşmektedir. Eğer zeolit membran gibi bir inorganik malzeme kullanılıyorsa, madde geçişi zeolitlerin molaküler kafesleri arasından gerçekleşmektedir.

Pervaporasyon ile deniz suyu saflaştırma işleminin performansı membran akısı ( $J$ ) ve membranın tuz tutma kapasitesi ( $R$ ) ile değerlendirilebilmektedir. Membran akısı birim zamanda birim membran alanından geçen madde miktarını tanımlarken (Denklem 1), tuz tutma kapasitesi ise membranın geçirmediği tuz miktarının yüzde olarak oransal ifadesini (Denklem 2) temsil etmektedir.

$$J = M/(A \cdot t) \quad (1)$$

$$R = ((C_f - C_p)/C_f) \cdot 100 \quad (2)$$

Bu denklemlerde görülen  $M$ ; membrandan geçen bileşenlerin kütlelerini (kg),  $t$ ; işlem süresini (sa.),  $A$ ; membranın aktif alanını ( $m^2$ ),  $C_f$ ; beslemedeki bileşen veya tuz konsantrasyonunu,  $C_p$  ise süzöntü akımındaki bileşen veya tuz konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu değerler operasyon koşullarına (sıcaklık, vakum basıncı), deniz suyunun tuzluluk oranına, deniz duyuındaki iyon yüklerinin konsantrasyonlarına ve membranın yüküne göre değişkenlik göstermektedir [16].

Pervaporasyon işleminde çoğunlukla tuz tutma kapasitesi çok yüksektir (tamamına yakını %99'un üzerinde). Ancak, akı değerleri ters ozmosa göre nispeten düşüktür. Bu nedenle yapılan çalışmalar tuz tutma kapasitesini arttırırken akının da artmasına neden olan membranların geliştirilmesine yöneliktir. Zwijnenberg ve diğ. 2005 yılında yaptıkları çalışmada polietilamid temelli ticari bir pervaporasyon membranı kullanılarak deniz suyu saflaştırması yapılmış ve %99.998 oranında toplam çözünmüş katı (TÇK) miktarının

tutulduğunu görülmüştür. Ancak, bu çalışmada akı nispeten düşük bulunmuştur ( $0.56 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sa.}$ ) [17].

Xie ve diğ. 2011 yılında, poli(vinil alkol) (PVA)/silika/maleik asitten oluşan karma matrisli bir membran hazırlamış ve deniz suyu saflaştırma işlemini pervaporasyonla gerçekleştirmiş [18]. Tüm koşullarda %99'un üzerinde tuz tutma kapasitesi elde edilmiştir. Naim ve diğ. 2015 yılında selüloz temelli membran ile deniz suyu saflaştırması gerçekleştirmiş ve %99.9 tuz tutma kapasitesi elde etmişlerdir [19]. Chaudhri ve diğ. 2015 yılında yaptıkları çalışmada, polisülfon (PS), polivinil alkol polimerini ince bir tabaka halinde daldırarak kaplama tekniğiyle kaplanarak pervaporasyon membranı yapılmış ve %99.9 NaCl tutma kapasitesi elde edilmiştir [20].

Polimer temelli deniz suyu saflaştırma işlemlerinin yanısıra zeolit temelli membranlar hazırlanarak da pervaporasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda zeolit eklenen veya sadece zeolitle yapılan membranların, tümüyle polimerik olarak hazırlanan membranlara oranla daha uzun süre herhangi bir deformasyon olmadan kullanıldığı görülmüştür. Genellikle NaA ve ZSM-5 temelli hazırlanan zeolit membranlar alüminyum veya nikel destek tabakasının üzerine sol-gel yöntemi ile ya da doğrudan sinterlenerek hazırlanmıştır [16].

Cho ve diğ. nin 2011 yılında yaptıkları çalışmada, NaA zeolit membranı kullanılmış ve deniz suyunda bulunan tüm iyonlarda %99.9 tuz tutma kapasitesi  $1.9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sa.}$  akı değeri ile elde edilmiştir [21]. Drobek ve diğ. nin 2015 yılında yaptıkları çalışmada, ZSM-5 temelli bir membran kullanmış ve %99 oranında bir tuz tutma oranını  $12.5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  gibi yüksek bir akı ile elde edilmiştir [22]. An ve diğ. nin 2014 yılında yaptıkları çalışmada, doğal bir zeolit olan klinoptilolit membranı kullanılmış, ancak %95 tuz tutma kapasitesi elde edilmiştir [23]. Khajavi ve diğ. tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışma ise pervaporasyon ile içme suyu derecesinde ultra saf su elde edilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir [24]. Son yıllarda grafen temelli malzemelerin pervaporasyonda kullanılması ile birlikte yüksek oranda tuz tutma kapasiteleri çok yüksek akılar ile elde edilmiştir. Ancak grafen oksit malzemesinin pahalı olması sistem maliyeti açısından olumsuz bir durumdur. Bu nedenle genellikle kompozit olarak grafen oksit, grafen nano tabaka katkılı membranlar hazırlanarak çalışmalar yapılmıştır [25]-[27]. Xu ve diğ. tarafından grafen membran kullanılarak pervaporatif desalinasyon çalışması yapılmış ve  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de %99.7 tuz tutma kapasitesi ile  $48.4 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{saat}$  akı değerleri elde edilmiştir [25]. Liang ve diğ. nin 2015'te yaptıkları çalışmada, grafen oksit ile kompozit membran hazırlanmış ve  $65 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sa.}$  akı değeri elde edilmiştir [26].

Bu çalışmada, yüksek su geçirme kapasitesine sahip olan 4A zeoliti eklenmiş polietilamid (PEBA) membranı hazırlanarak önce sentetik olarak hazırlanan NaCl-su çözeltilerinin daha sonra da Marmara Denizi'nin İzmit Körfez Bölgesinden alınan deniz sularının pervaporasyonu ile desalinasyonu yapılmıştır. Literatürde yapılan birçok çalışmanın aksine bu çalışmada, membranın aşırı şişmesini engellemek, kararlılığını ve dayanımını arttırmak için PEBA malzemesi matris malzemesi olarak seçilmiştir. PEBA polimerinin yalnızca su geçirmesini sağlamak ve su akısını arttırmak için matris içine zeolit 4A eklenmiştir. Daha önce yapılan bir çalışmada, PEBA malzemesine zeolit 3A eklenmiştir ve %99 tuz tutma oranı elde edilmiştir [28]. 4A zeolitinin 3A zeolitine göre kafes yapısı daha geniş olduğu için yüksek akı

değerleri elde edilmesi beklenmektedir. Bu bağlamda literürde ilk kez yapılacak olan bu çalışmada, sıcaklığın, tuz konsantrasyonunun desalinyasyon performansına (akı ve tuz tutma kapasitesi) etkisi belirlenmiştir.

## 2 Deneysel Yöntem

### 2.1 Malzeme

Polieter blok amid (PEBA) Arkema firmasının Türkiye temsilciliğinden temin edilmiştir. Kullanılan PEBA'nın polieter içeriği %80, poliamid içeriği ise %20 olup ticari olarak Pebax2533 kodu ile temin edilmektedir. Toz halindeki zeolit 4A Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Asetik asit (%98 saflıkta) Aldrich firmasından temin edilmiştir.

### 2.2 Membran hazırlama

Zeolit katkılı ve katkısız tüm membranlar çözülden dökme ve buharlaştırma tekniği ile hazırlanmıştır. Kütlece %10'luk PEBA içeren PEBA-asetik asit çözeltisi 60 °C sıcaklıkta, 400 rpm hız ile yaklaşık üç saat homojen bir çözelti oluşana kadar karıştırılmıştır. Çözelti içerisindeki gaz baloncuklarının giderilmesi için yaklaşık beş saat dinlendirilen çözelti, teflon yüzeye dökülerek bir gece kurumaya beklenmiş ve bu sayede saf PEBA membranı elde edilmiştir. Zeolit 4A katkılı membranlarda ise, karıştırma ve homojenizasyon işleminden sonra zeolit 4A belirli oranlarda (kuru polimer ağırlığının %10-40 arası) "ilkleme" yöntemi kullanılarak polimere eklenmiş ve üç saat daha karıştırılmıştır [29]. Zeolit katkılı membranlarında kurutma işlemi aynı şekilde yapılmıştır.

### 2.3 Membran karakterizasyonu

Karma matrisli gözeneksiz membran hazırlarken en önemli işlem, inorganik malzeme ve polimeri uyum içinde herhangi bir temassız nokta veya seçimsiz boşluk bırakmadan hazırlayabilmektir. Bu çalışmada düzgün bir karma matrisli membran hazırlamak için karıştırma sürelerine, çözelti seçimine, hazırlama sıcaklığına özen gösterilmiştir. Zeolit parçacıklarının yüzeyde dağılımı, polimer-zeolit arasındaki uyum, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, JEOL JSM-6335 F) ile analiz edilmiştir. SEM analizi için örnekler platinyum ile kaplanmış, kesit görüntülerini elde edebilmek için ise membran örnekleri sıvı azotta kırılmıştır.

Zeolit katkısının termal bozunma sıcaklığına ve toplam membran kristalinitesine etkisi Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC, Mettler Toledo) ile belirlenmiştir.

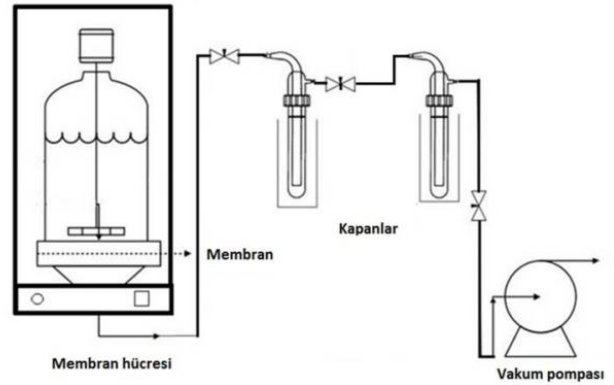
### 2.4 Deniz suyu desalinyasyonu

Marmara denizi suyundan alınan örneklerin pervaporasyonla desalinyasyon işleminden önce %3 oranında NaCl eklenmiş tuzlu sular hazırlanarak sıcaklığın (30, 40, 50, 60 °C) ve zeolit yükleme oranının (0-40% arası) desalinyasyon performansına etkisi incelenmiştir. Bunun için hazırlanan 200 ml sentetik tuzlu su Şekil 1'de görülen pervaporasyon ünitesine beslenmiştir.

Şekil 1'de laboratuvarında kullanılan pervaporasyon sistemi görülmektedir. Tuzlu su beslenmeden önce sistemin istenilen sıcaklığa gelmesi beklenmiştir.

Şekilde görüldüğü gibi sistem bir etüv içinde konumlandırılmıştır. Yaklaşık 250 ml besleme kapasitesine sahip membran hücresinin alt kısmında kullanılacak olan membran bulunmaktadır. Hücreye besleme yapıldıktan sonra mekanik karıştırıcıyla sürekli karıştırma yapılarak olası kütle transferi problemlerinin önüne geçilmeye çalışılmıştır.

Membranın besleme bölümü atmosferik basınçta tutulurken, membranın alt akımından sağlanan vakum sayesinde (alt akım basıncı 10 mbar'da sabit tutulmuştur) membran tarafları arasında bir itici güç oluşturulmuş ve saf suyun üst akımdan alt akıma geçmesi sağlanmıştır. Sağlanan bu vakum dolayısıyla su, alt akıma buharlaşarak geçmektedir. Buhar olarak membrandan geçen saf su, sıvı azot ile soğutulan kapalarda yoğunlaştırılarak tekrar sıvı olarak elde edilmiştir. Saat başı kaparlardan alınan suyun kütlesi tartılarak ve kondüktansız Mettler Toledo Seven Compact cihazı ile ölçülerek akı ve tuz tutma kapasitesi daha önce belirtilen Denklem 1 ve Denklem 2 ile hesaplanmıştır.



Şekil 1: Laboratuvar ölçekli desalinyasyon sistemi  
[30 No.lu kaynaktan adapte edilmiştir].

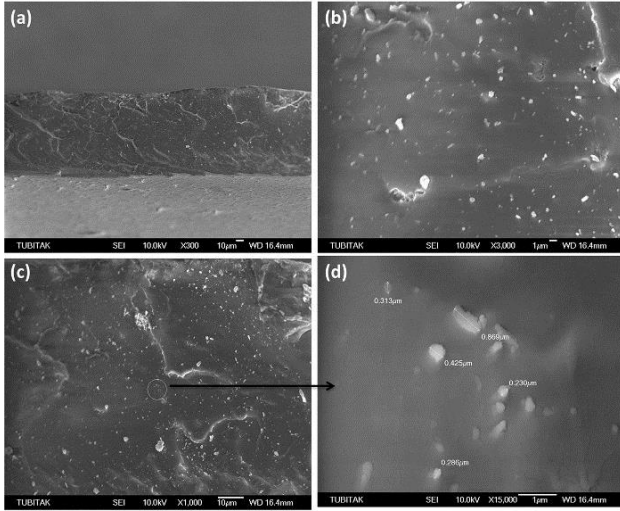
Sentetik desalinyasyon işleminden sonra, Marmara Denizi'nin İzmit Körfez Bölgesi, Plajyolu Mevkii'nden, yaklaşık 20 m derinlik ve kıyı şeridinde 200 m uzaklıktan alınan deniz suyu örneklerinin pervaporasyonla saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Örnekler saflaştırılmadan önce herhangi bir önarıma yapılmamıştır. Desalinyasyon işlemine sıcaklığın ve zeolit 4A katkısının etkisi yine akı ve tuz tutma kapasitesinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Deniz suyu desalinyasyon deney koşulları ve sistemi de sentetik tuzlu su deneyleri ile aynıdır.

Deniz suyu desalinyasyon işleminden sonra elde edilen saf suların tuz tutma kapasitelerinin belirlenmesinin yanı sıra, deniz suyu içerisindeki birçok çözünmüş tuz ve elementlerden ne kadar arındığını belirlemek amacı ile numunelerden bazıları İndüktif Eş Plazma Kütle Spektrometresi (Perkin Elmer Elan DRC-e ICP-MS) ile analiz edilmiştir.

## 3 Deneysel sonuçlar ve tartışma

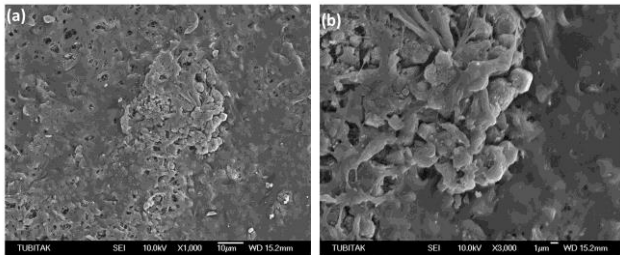
### 3.1 Saf ve katkılı membranların karakterizasyon çalışması

Karma matrisli veya kompozit gözeneksiz membran hazırlarken dikkat edilmesi gereken en önemli faktör, polimer ve polimere eklenen malzeme arasında seçimsiz boşlukların oluşumunu engellemektir. Bunun için daha önce de belirtildiği gibi, membran hazırlama aşamasında kullanılan birçok yöntem vardır. Membranı hazırladıktan sonra ise seçimsiz boşlukların varlığı mikroskobik karakterizasyon testleri ile veya gaz-sıvı geçirgenlik testleri ile belirlenmektedir. Bu çalışmada taramalı elektron mikroskobu yardımı ile PEBA-4A arasındaki uyum, zeolitlerin membranın kesiti boyunca dağılımı, eklenen zeolitlerin boyları belirlenmiştir. Şekil 2a'da hem membran yüzeyini hem de kesitini görmek mümkündür.



Şekil 2: %10 4A zeolit katkılı membranın kesit görüntüsü.

Şekil 2b'de ve Şekil 2c'de zeolitlerin membran içinde dağılımlarının homojen olduğu ve herhangi bir kümeleşme olmadığı görülmektedir. Şekil 2c'de görülen bölge daha yüksek yakınlaştırma ile bakıldığında ise zeolit boyutlarının 0.2-0.8 µm boyutlarında olduğu ve zeolit-polimer arasında seçimsiz boşluk olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında 4A zeolit dolgu PEBA membranın yüksek seçicilikli suyu geçireceği ve yüksek oranda iyon-tuz tutma kapasitesi elde edileceği öngörülmüştür. Ancak, yüksek oranda zeolit yüklemelerinin membran içinde aglomerasiyona yol açacağı da Şekil 3'te görülmektedir.

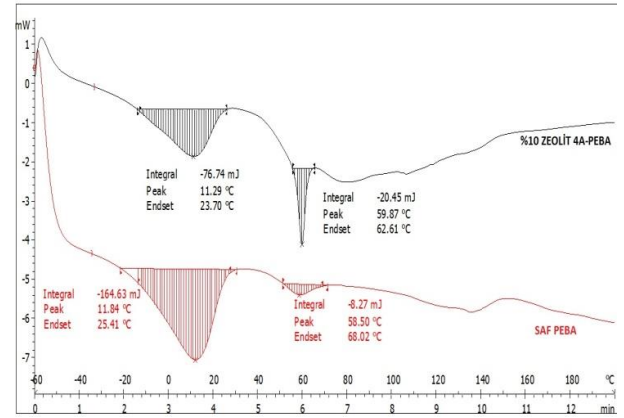


Şekil 3: %40 4A zeolit katkılı membranın kesit görüntüsü.

Polimer temelli bir membranda madde geçişini etkileyen birçok yapısal etken vardır. Bunlardan birkaçı, membranın camısı geçiş sıcaklığı, erime noktaları, membran içindeki düzenli (kristalin) ve düzensiz (amorf) yapıların oransal bütünlüğüdür. Tüm bu etkiler, polimer temelli membrandan madde geçişini doğrudan etkiler. Camısı geçiş sıcaklığı düşüren bir malzeme eklenmesi, sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilen bir membran ayırma işleminde sıvı geçirgenliğini arttırmaktadır. Çünkü belirlenen sıcaklıkta polimerin yapısal hareketliliği, dolayısıyla "serbest hacim" adı verilen polimerlerin zincirleri arasındaki boşlukların hem boyutu hem de sayısı değişmektedir. Ya da membrana eklenen bir katkı dolayısıyla polimerin düzenli yapısında oransal bir azalma görülürse aynı şekilde amorf yapılardan madde geçişi daha kolay olacağı için geçirgenlik ve akı değerlerinde artış gözlenmektedir. Eklenen katkı ile polimerin tüm fiziksel özelliği değişebileceği gibi, katkının niteliğine göre bazı özellikleri de sabit kalabilir. Şekil 4'te saf PEBA ve %10 zeolit eklenen PEBA membranları ile elde edilen DSC eğrileri görülmektedir.

PEBA malzemesi yumuşak polieter ve sert poliamid segmentlerinden oluşmaktadır. Polieter segmentinin kristallenme piklerini 17-60 °C'de poliamid segmentinin ise

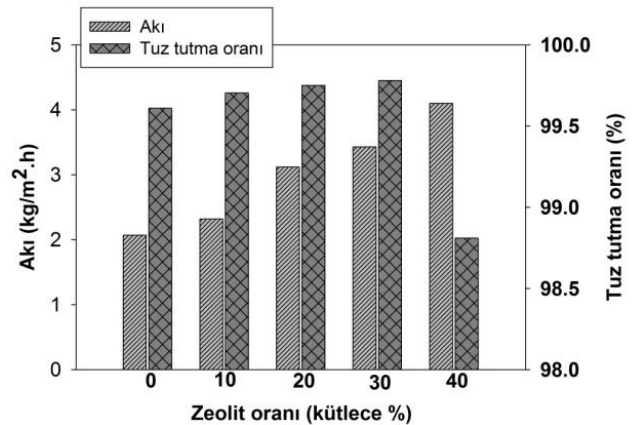
135 °C'de görmek mümkündür [30]. Zeolit eklenmesi ile hem polieter hem de poliamid kristallenme bölgelerinde değişimler meydana gelmiştir. Zeolit eklenen polimerin polieter kristallenme entalpisinin azaldığı görülmüştür. Buna göre zeolit 4A eklenen membranda polimerin düzenli yapısının azaldığı ve amorf bölgelerinin oranının arttığı yorumlanmaktadır. Ayrıca 135 °C'de görülen poliamid kristal pik alanının da azaldığı görülmektedir. Dolayısıyla PEBA matrisine eklenen zeolit, membranın oluşum aşamasında toplam kristallenme oranını düşürmektedir. Bu sonuca bağlı olarak zeolit eklendikçe su akısının da artacağı öngörülmektedir.



Şekil 4: Saf ve zeolit katkılı membranın DSC analizi.

### 3.2 Tuzlu su desalinasyonu

Deniz suyu desalinasyon işlemi yapılmadan önce saf ve zeolit 4A katkılı membranların, %3 konsantrasyonunda NaCl içeren sulu çözeltisi ile 30-60 C° sıcaklıklarında desalinasyon testleri yapılmıştır. Pervaporasyon yöntemi kullanılarak yapılan tuzlu su saflaştırma işleminin performansı, akı ve tuz tutma oranının fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Şekil 5'te zeolit yükleme oranının membranda su akısına ve membranın tuz tutma oranına etkisi görülmektedir.



Şekil 5: Zeolit miktarının akı ve tuz tutma oranına etkisi (%3 NaCl-Su, 40 °C).

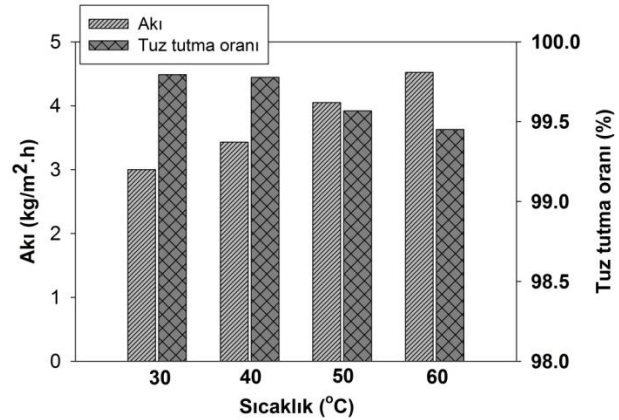
Buna göre sabit 40 °C sıcaklıkta ve %3 NaCl içeren sulu çözelti ile yapılan deneylerde, membranda zeolit oranı arttıkça hem akının hem de tuz tutma oranının arttığı görülmüş, ancak zeolit miktarı membran matrisinde kütlece %40 yüklemeye oranına geldiğinde akı değeri artmasına rağmen tuz tutma oranında düşüş meydana gelmiştir.

Bu çalışmada, katkısız hali hidrofobik özellik gösteren polietilen blok amid polimeri kullanılmıştır. Dolayısıyla su geçişinin, polimerler arasındaki boşluklardan, membranın polaritesine göre değil de geçecek olan bileşenlerin moleküler boyutlarına bağlı geçiş yaptığı görülmektedir. Saf hali hidrofobik olan polimer içine, hidrofilitesi ve su tutma kapasitesi yüksek olan zeolit 4A eklenerek, membranın hidrofilitesi artırılmıştır. Dolayısıyla, membrana zeolit eklendikçe su akısının artması beklenen bir sonuçtur. Zeolit 4A'nın membrana eklendiğinde su seçiciliğini arttırdığı literatürde birçok çalışmada görülmüştür [31]-[33]. Bu çalışmada da, zeolit oranı arttıkça, membranın tuz tutma oranı artmıştır. Bunun nedenlerinin başında kullanılan zeolit kafes genişliğinin dar olması (0.4 nm) ve sadece bu genişlikten daha küçük moleküler boyuta sahip olan suyun izin vermesidir. Literatürde "boyutsal ayırma" teorisi olarak geçen bu teoriye göre, deformasyona uğramadan hazırlanan seçici bir gözeneksiz membranın, kendi moleküler boşluklarından daha büyük molekülleri geçirmediği görülmektedir. Bu çalışmada, zeolit oranı arttıkça membranın yapısındaki serbest boşluklar sınırlandırılmış, membran yapısı polimerikten inorganığa doğru değişim göstermiş ve daha seçici bir su geçişi gerçekleşmiştir. Zeolit 4A'nın yüksek hidrofilitesiyle de birleşen bu teori sonucunda %30 zeolit yüklemde %99.78 tuz tutma oranı elde edilmiştir. Yüksek oranda tuz tutma elde edilmesinin bir diğer nedeni ise "yük ayırma" prensibidir ve buna göre, birbiri ile aynı yükü taşıyan çözünmüş iyonların birbirine itici etki göstermesidir. Ancak şekilde görüldüğü gibi %40 zeolit yüklem oranında tuz tutma oranında bir düşüş görülmüştür. Bunun muhtemel nedeni, SEM analizlerinde de görüldüğü gibi, yüksek zeolit yüklem oranında, zeolitlerin kümeleşme eğilimi göstermesi, membran içinde homojen olmayan madde dağılımı ve membran-inorganik madde arasında kümeleşmeden de kaynaklanan seçimsiz boşlukların oluşmasıdır. Bu sonuca bağlı olarak PEBA polimerine yüklenmesi gereken en yüksek zeolit oranının %30 olması gerektiği görülmüş ve bu oranda %99.78 tuz tutma oranı ile birlikte 3.43 kg/m<sup>2</sup>.sa. akı elde edilmiştir.

Tuzlu su desalinasyon deneylerinin ilk aşamasında en uygun zeolit yüklem oranı belirlendikten sonra, sıcaklığın desalinasyon performansına etkisi membran tarafları arası basınç farkı gibi parametreler sabit tutularak belirlenmiştir. Şekil 6'da tuzlu su çözeltisinin sıcaklığının membrandan geçen su akısına ve membranın tuz tutma oranına etkisi görülmektedir. Buna göre, sıcaklık arttıkça membrandan birim zamanda geçen madde miktarı yani membran akısı artmaktadır. Özellikle gözeneksiz polimerik temelli membranların kullanıldığı pervaporasyon gibi işlemlerde sıcaklığın membran performansına etkisi birçok faktöre bağlıdır. Bunlardan birincisi, sıcaklıkla birlikte değişen çözeltinin termodinamik ve fizikokimyasal özellikleridir. Sıcaklıkla arttıkça, membranın üstünde bulunan besleme çözeltisinin de buhar basıncı artmaktadır. Alt akımın sabit vakum basıncında tutulduğu bu sistemde, üst akımın basıncının buhar basıncı dolayısıyla artması, membranların tarafları arasındaki itici gücü arttırmış dolayısıyla madde geçiş hızı ve akı değeri artmıştır. Şekil 6'da görüldüğü gibi sıcaklık 30 °C'den 60 °C'ye arttığında akı değeri 3.01 kg/m<sup>2</sup>.sa.'ten 4.52 kg/m<sup>2</sup>.sa.'e artmıştır.

Bu çalışmada zeolit katkılı polimerik bir membran kullanılmıştır. Gözeneksiz polimerik membranlardan madde geçişi çözünme-difüzyon teorisiyle açıklanırken, zeolit temelli membranlarda ise gözenek-akış teorisi de bazen geçişe etki etmektedir. Çözünme-difüzyon modeline göre; membran tarafından seçilen bileşen, membran yüzeyinde çözünür,

membranın serbest boşluğu boyunca geçirilerek difüze olur ve membranın alt akımına desorpsiyonu gerçekleştirir. Gözenek-akış teorisine göre ise, seçimli bileşen zeolit maddelerinin kafes genişliği müsaade ettiği süresince bu boşluklardan bir itici güç dolayısıyla membranın alt akımına geçirilir. Dolayısıyla, bu çalışmada her iki modelin de madde geçişini etkilediği görülmektedir. Sıcaklıkla birlikte suyun difüzyon katsayısının artması, hem polimerik membranın moleküler boşluklarından hem de zeolitlerin kafes genişliklerinden su akış hızını arttırdığı için, akımın artması beklenebilir bir sonuçtur. Ayrıca, sıcaklık ile birlikte suyun membranda çözünme hızı da arttığı için, akı değerlerinin artmış olması muhtemel bir sonuçtur. Ancak polimerin hidrofilitesinin az olduğu düşünüldüğünde, diğer faktörler kadar etkin olmadığı varsayılabilir.



Şekil 6: Sıcaklığın akı ve tuz tutma oranına etkisi (%3 NaCl-Su, % 30 zeolit oranı).

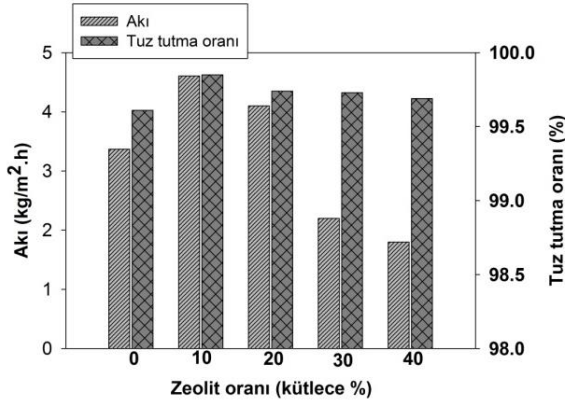
Sıcaklık ile birlikte maddenin fizikokimyasal-termodinamik özelliklerini yanı sıra, polimerik matrisin de değişikliğe uğraması akı artışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Artan sıcaklıkla birlikte, polimerik moleküllerin yapısal hareketliliğinin artışına bağlı olarak, polimerler arası serbest boşlukların arttığı ve bu boşluklardan su geçişinin artarak akı değerinin artması da literatürde çok fazla rastlanan bir durumdur [12],[14],[22]. Ancak, bu etki çoğunlukla membranın seçici özelliğini olumsuz etkilemektedir. Çünkü, polimerin serbest boşluklarının miktarından çok genişliğinin artması "boyutsal ayırma" etkisini olumsuz etkileyerek, küçük kinetik çaplı su ile birlikte daha büyük kinetik çaplara sahip çözünmüş iyonların da seçimsiz geçişine neden olabilmektedir. Bu çalışmada da bu etki Şekil 6'daki gibi gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte su ile birlikte sürüklenen Na<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonları dolayısıyla membranın tuz tutma oranı sıcaklık 30 °C'den 60 °C'ye çıkarıldığında %99.79'dan %99.45 değerine düşmüştür.

### 3.3 Deniz suyu desalinasyonu

Tuzlu su desalinasyonu işlemi tamamlandıktan sonra en yüksek tuz tutma oranlarının ve kabul edilebilir değerlerde akımın 40 °C sıcaklıkta elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle deniz suyu desalinasyon işlemi bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deniz suyu desalinasyonu birçok iyon ve kirleticinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle membrana eklenen zeolit oranının, besleme ortamında bulunan birçok kirleticinin temizlenmesindeki etkisini belirlemek amacı ile zeolit katkısının gerçek deniz suyu ayırmadaki performansı incelenmiştir. Şekil 7'de görüldüğü gibi zeolit oranı arttıkça akı değerleri %10 yüklemenin ardından düşüşe geçmiştir. Bunun

## 4 Sonuçlar

nedenlerinden biri, deniz suyundaki birçok çözülmüş iyonun, membran yüzeyinde birikerek ve zolitlerin aktif boşluklarını tıkayarak su geçişine nispeten engel olmasıdır. Bununla birlikte, artan zeolitlerin polimerik faz içerisinde engeli yolları arttırarak su difüzyonunu yavaşlatması da akı değerlerinde düşüşe neden olmuştur. Buna rağmen, tuz tutma oranlarında çok keskin bir düşüş gözlenmemiştir. Şekil 7'ye göre deniz suyu desalinasyonu için en uygun membranın %99.85 tuz tutma kapasitesinin ve 4.61 kg/m<sup>2</sup>.sa. su akısının elde edildiği %10 zeolit 4A katkılı membran olduğu görülmektedir. Saf membranda bu değerler daha düşüktür [28]



Şekil 7: Zeolit miktarının akı ve tuz tutma oranına etkisi (Deniz suyu, 40 °C).

Tablo 1'de %10 zeolit 4A katkılı PEBA membranı ile 40 °C sıcaklıkta pervaporatif desalinasyonu yapılan deniz suyunun, işlemden sonraki ICP-MS analizi görülmektedir. Tablo 1'de ayrıca Avrupa/Türkiye içme suyu ve sulama suyu limit değerleri de verilmektedir. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar içme suyu standartlarına göre değerlendirildiğinde, üretilen membranın çok iyi bir ayırımı yaptığı görülmektedir.

Tablo 1: Saflaştırılan deniz suyu iyon içeriklerinin karşılaştırılması.

Analiz	İçme Suyu Standartı	Sulama Suyu Standartı	Bu Çalışmada Elde Edilen
Sodyum (mg/L)	200	-	2.2
Magnezyum (mg/L)	-	-	2.1
Klor (mg/L)	250	-	0.4
Potasyum (mg/L)	-	-	0.26
Lityum (µg/L)	-	2500	0.2
Aluminyum (µg/L)	200	1000	122
Mangan (µg/L)	50	200	1.1
Demir (µg/L)	200	5000	10
Nikel (µg/L)	20	200	42
Arsenik (µg/L)	10	500	0.4
Kadmiyum (µg/L)	5	10	0.03
Mercury (µg/L)	1	-	0.03

Sonuçlara göre, pervaporasyon tekniği ile yapılan desalinasyonda çözülmüş iyonların yanısıra birçok ağır metalin de yüksek seçicilikle sudan ayrıldığı görülmektedir. Özellikle kadmiyum, arsenik ve cıva gibi ağır metallerin yüksek oranda ayrıldığı görülmektedir. Dolayısıyla bu teknikte elde edilen suyun, hem sulama suyu hem de içme suyu olarak kullanımının uygun olabileceği öngörülmektedir.

Bu çalışmada, yüksek su geçirme kapasitesine sahip olan 4A zeoliti eklenmiş polieter blok amid membranı hazırlanarak önce NaCl-su çözeltilerinin daha sonra da deniz sularının pervaporasyon ile desalinasyonu yapılmıştır. Deneysel sonucunda, düşük sıcaklıkta (40 °C) NaCl-su çözeltisi ile yapılan saflaştırma işleminde en yüksek akı değeri 3.43 kg/m<sup>2</sup>.sa. ve tuz tutma oranı %99.78 olarak %30 zeolit yüklemeli membran ile elde edilmiştir. Deniz suyu desalinasyonunda ise en yüksek akı ve seçicilik değerleri %10 zeolit 4A katkılı membran ile 4.61 kg/m<sup>2</sup>.sa. ve %99.85 olarak yine 40 °C elde edilmiştir. Deniz suyu desalinasyon testlerinde, %10 zeolit katkılı membran ile elde edilen verilere göre; magnezyum, sodyum, klor, potasyum gibi çözülmüş tuzların %99'un üzerinde bir performans ile giderildiği görülmüştür. Bununla birlikte; demir, kadmiyum, cıva, arsenik gibi ağır metallerin de içme suyu ve sulama suyu standartlarından bile daha yüksek oranda saflaştırdığı görülmüştür. Özellikle kadmiyum ve nikel ağır metallerinde 3 ppb değerlerinin altında saflaştırma yapılmıştır. Bu sonuçlara bağlı olarak üretilen membranın, hem ters ozmos hem de pervaporasyon membranı olarak oldukça etkili ve seçici bir şekilde kullanımı açısından umut verici olduğu görülmüştür.

## 5 Kaynaklar

- [1] Sabine L, Thomas H. "Environmental impact and impact assessment of seawater desalination". *Desalination*, 220(1-3), 1-15, 2008.
- [2] Bart VB, Carlo V. "Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination". *Desalination*, 143(3), 207-218, 2002.
- [3] Khawaji AD, Kutubkhanah IK, Jong MW. "Advances in seawater desalination technologies". *Desalination*, 221(1-3), 47-69, 2008.
- [4] Xing Y, Hiroki N, Hiroyuki S, Yukio T, Kazuhiko K, Ryutaro H. "Study of an incrementally loaded multistage flash desalination system for optimum use of sensible waste heat from nuclear power plant". *Journal of Energy Research*, 37(14), 1811-1820, 2013.
- [5] Jane Kucera, Desalination: Water from Water, John Wiley & Sons, Inc., 2014
- [6] Nur MM, Dimitar P, Andrew GL, "Energy consumption for desalination-A comparison of forward osmosis with reverse osmosis, and the potential for perfect membranes" *Desalination*, 377, 138-151, 2016.
- [7] Misdan N, Lau WJ, Ismail AF. "Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalination by thin-film composite membrane-Current development, challenges and future prospects". *Desalination*, 287, 228-237, 2012.
- [8] Avlonitis SA, Avlonitis DA, Panagiotidis T. "Experimental study of the specific energy consumption for brackish water desalination by reverse osmosis". *Journal of Energy Research*, 36(1), 36-45, 2012.
- [9] Komgold E, Korin E, Ladizhensky I. "Water desalination by pervaporation with hollow fiber membranes". *Desalination*, 107(2), 121-129, 1996.
- [10] Paul S, Brenden T, Ankita G, Weizhu A, Steven MK. "Pervaporative desalination of water using natural zeolite membranes". *Desalination*, 285, 68-72, 2012.
- [11] Churl HC, Ka YO, Si KK, Jeong GY, Pankaj S. "Pervaporative seawater desalination using NaA zeolite membrane: Mechanisms of high water flux and high salt rejection". *Journal of Membrane Science*, 37(1-2), 226-238, 2011.

- [12] Swenson P, Tanchuk B, Gupta A, An W, Kuznicki SM, "Pervaporative desalination of water using natural zeolite membranes". *Desalination*, 285, 68-72, 2012.
- [13] Nigiz FU, "Preparation of high-performance graphene nanoplate incorporated polyether block amide membrane and application for seawater desalination", *Desalination*, 433, 164-171.
- [14] Xie Z, Hybrid Organic-Inorganic Pervaporation Membranes for Desalination, PhD Thesis, Victoria University, Melbourne, 2012.
- [15] Muthia E, Christelle Y, David KW, Simon S, Joao CDC. "Microporous Silica Based Membranes for Desalination". *Water*, 4(3), 629-649, 2012.
- [16] Gao A. 2016. "Desalination of high salinity water by membranes". Doctoral Dissertation, University of Waterloo, Canada.
- [17] Zwijnenberg HJ, Koops GH, Wessling M. "Solar driven membrane pervaporation for desalination processes". *Journal of Membrane Science*, 250(1-2), 235-246, 2005.
- [18] Xie Z, Derrick N, Hoang M, Duong T, Gray S, "Separation of aqueous salt solution by pervaporation through hybrid organic-inorganic membrane: Effect of operating conditions". *Desalination*, 273(1), 220-225, 2011.
- [19] Naim M, Elewa M, El-Shafei A. "Desalination of simulated seawater by purge-air pervaporation using an innovative fabricated membrane". *Water Science&Technology*, 72(5), 785-793, 2015.
- [20] Chaudhri SG, Rajai BH, Singh PS. "Preparation of ultra-thin poly(vinyl alcohol) membranes supported on polysulfone hollow fiber and their application for production of pure water from seawater". *Desalination*, 367, 272-284, 2015.
- [21] Cho CH, Oh KY, Kim SK, Yeo JG, Sharma P. "Pervaporative seawater desalination using NaA zeolite membrane: Mechanisms of high water flux and high salt rejection". *Journal of Membrane Science*, 371(1-2), 226-238, 2011.
- [22] Drobek M, Yacou C, Motuzas J, Julbe A, Ding L, Dinizda Costa JC. "Long term pervaporation desalination of tubular MFI zeolite membranes". *Journal of Membrane Science*, 415-416, 816-823, 2012.
- [23] An W, Zhou X, Liu X, Chai PW, Kuznicki T, Kuznicki SM. "Natural zeolite clinoptilolite-phosphate composite membranes for water desalination by pervaporation". *Journal of Membrane Science*, 470, 431-438, 2014.
- [24] Khajavi S, Jansen JC, Kapteijn F. "Production of ultra pure water by desalination of seawater using a hydroxy sodalite membrane". *Journal of Membrane Science*, 356(1-2), 52-57, 2010.
- [25] Xu K, Feng B, Zhou C, Huang A. "Synthesis of highly stable graphene oxide membranes on polydopamine functionalized supports for seawater desalination". *Chemical Engineering Science*, 146, 159-165, 2016.
- [26] Bin L, Wu Z, Genggeng Q, Sengsen L, Qian N, Yuxuan L, Bing C, Kai P. High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination applications". *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (9), 5140-5147, 2015.
- [27] Hegab HM, Zou L, Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification". *Journal of Membrane Science*, 484, 95-106, 2015.
- [28] Nigiz FU, Veli S, Hilmioglu ND. "Deep purification of seawater using a novel zeolite 3A incorporated polyether-block-amide composite membrane". *Separation and Purification Technology*, 188, 90-97, 2017.
- [29] Nigiz FU, Dogan H, Hilmioglu ND. "Pervaporation of ethanol/water mixtures using clinoptilolite and 4A filled sodium alginatemembranes". *Desalination*, 300, 24-31, 2012.
- [30] Nigiz FU, Hilmioglu, ND. "Fabrication of a novel polyhedral oligomeric silsesquioxanes/polyether block amide nano-hybrid membrane for pervaporative separation of model fuel butanol". *Journal of Applied Polymer Science*, 134(34), 45211, (2017).
- [31] Sudhakar H, Venkata Prasad C, Sunitha K, Chowdoji Rao K, Subha MCS, Sridhar S. "Pervaporation separation of IPA-water mixtures through 4A zeolite-filled sodium alginate membranes". *Journal of Applied Polymer Science*, 121(5), 2717-2725, 2011.
- [32] Cao Z, Cao X, Sun L, He Y. "Pervaporation Dehydration of Aqueous Ethanol Solution with Zeolite-Filled Poly (vinyl Alcohol) Composite Membranes". *Advanced Materials Research*, 239, 1331-1334, 2011.
- [33] Tong-Hu X, Xiao-Li X, Hai-Jiao Q. "Zeolite 4A incorporated polymeric membranes for pervaporation separation of methanol-methyl acetate mixture". *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 21(4), 816-822, 2011.