



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 16.08.2022
Kabul Tarihi : 06.09.2022

Received Date : 16.08.2022
Accepted Date : 06.09.2022

DENİZ SUYUNUN PERVAPORASYON İLE DESALİNASYONU İÇİN ZIF-8 YÜKLÜ PVA HİBRİT MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

DEVELOPMENT OF ZIF-8 LOADED PVA HYBRID MEMBRANES FOR THE DESALINATION OF SEAWATER BY PERVAPORATION

Zeynep SİĞİN¹ (ORCID: 0000-0001-7943-1919)
Gözdenur GÜVENÇ¹ (ORCID: 0000-0002-1793-2029)
Nagihan ÇAKMAKÇI¹ (ORCID: 0000-0002-2464-9184)
Derya ÜNLÜ^{1*} (ORCID: 0000-0001-5240-5876)

¹ Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Derya ÜNLÜ, derya.unlu@btu.du.tr

ÖZET

Bu çalışmada ZIF-8 zeolitik imidazolat kafes yapısı sentezlenmiş ve polivinilakol (PVA) membrana eklenerek pervaporatif desalinasyon için hibrit membranlar üretilmiştir. Hibrit membranlar FTIR, SEM ve temas açısı ile karakterize edilmiştir. ZIF-8 yükleme oranının, besleme tuz konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının membranın ayırma performansına etkisi incelenmiştir. ZIF-8 ilavesinin membranın hidrofilitasını ve ayırma performansını iyileştirdiği görülmüştür. Optimum ZIF-8 yükleme oranı ağırlıkça %0.25 olarak belirlenmiştir. Optimum operasyon parametreleri ise 60°C sıcaklık ve ağırlıkça %2 besleme tuz konsantrasyonu olarak bulunmuştur. Optimum operasyon koşulları altında deniz sularının pervaporatif desalinasyon testleri yapılmış ve %99'un üzerinde giderim performansı elde edilmiştir. Elde edilen verilerin Dünya Sağlık Örgütü'nün içme suyu standart değerlerinin altında kaldığı görülmüştür. Hibrit membranların oldukça başarılı bir ayırma performansı sergileyerek, desalinasyon prosesi için kullanılmaya ve geliştirilmeye aday bir yapıya sahip olduğunu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Desalinasyon, hibrit membran, pervaporasyon, polivinilalkol, ZIF-8.

ABSTRACT

In this study, ZIF-8 zeolitic imidazolate framework was synthesized and added to the polyvinyl alcohol (PVA) membrane for the manufacture of hybrid membranes to use in pervaporative desalination. The hybrid membranes were characterized by using FTIR, SEM and contact angle. The effects of ZIF-8 loading ratio, feed NaCl concentration, and operation temperature on separation performance were investigated. The addition of ZIF-8 to the improved the hydrophilicity and purification performance of membrane. The optimal loading ratios ZIF-8 were specified as 0.25 wt%. Optimum operation parameters were found as 60°C of temperature and a 2 wt% of feed NaCl concentration. Pervaporative desalination tests of seawater were carried out under the optimum operation conditions and rejection performance of >99.99% were achieved. The obtained data are observed under the drinking water standart values of World Health Organization. Hybrid membranes which are exhibited rather successful separation performance, are candidate structure for the usage of desalination process.

Keywords: Desalination, hybrid membrane, pervaporation, polyvinyl alcohol, ZIF-8

GİRİŞ

Su yeryüzündeki tüm canlıların varlığını sürdürebilmesi için oldukça önemli bir ihtiyaçtır. Dünyanın %75'i, insan vücudunun ise %65'inin sudan oluştuğu düşünüldüğünde de suyun önemi bir kez daha ortaya çıkmaktadır. Su kaynaklarının çoğu okyanus ve denizler gibi içilemeyen su kaynaklarıdır. İçilebilen su kaynakları ise toplam su miktarının yalnızca %0.3'ünü oluşturmaktadır. Dünyanın yüzleştigi en önemli problemlerden biride insanların tüketimi için temiz içme suyunun sağlanmasıdır. Su talebi, insan nüfusu ve dolayısı ile sanayileşme arttıkça artmaktadır. Talebin yanında artan nüfus ve sanayileşme su kaynaklarının kirlenmesi ile de sonuçlanmaktadır (Ahmad vd., 2015; Dehkordi vd., 2015; Gündag 2017).

Günümüzde yaygınlaşan kullanılabilir su sıkıntısına çözüm olarak insanoğlu, yaşamın sürdürülebilirliği için sınırsız bir kaynak olabilecek deniz suyundan desalinasyon yöntemini geliştirmeye çalışmaktadır. Sudan tuzun arındırılması işlemine desalinasyon denir ve bilimsel olarak desalinasyon suyun içerisinde yoğun olarak bulunan iyon ve kimyasallardan kaynaklanan kirliliklerden arındırılarak kullanıma hazır hale getirilmesidir.

Desalinasyon çalışmalarında çok aşamalı ani distilasyon ve çok işlemlili damıtma gibi ısı işlemleri ve ters osmoz ve pervaporasyon gibi membran işlemleri kullanılmaktadır (Humplik vd., 2011). Bu uygulamalar arasında membran prosesleri yüksek saflaştırma performansı, düşük enerji tüketimi, endüstriyel proseslere kolay entegrasyon gibi üstünlüklere sahiptir. Bu membran prosesleri arasında pervaporasyon önemli bir yere sahiptir (Drioli vd., 2011). Pervaporasyon (PV), yoğun membran kullanan ve ayırmanın geçirgenlik ve buharlaştırma adımlarıyla gerçekleştiği işlemdir. Pervaporasyon, enerji tasarrufu, kirliliğe karşı direnci, akı ve tuz tutma oranlarına göre yüksek ayırma performansı ile desalinasyon uygulamalarında önemli bir alternatiftir (Wang vd., 2016).

Pervaporasyonda gözeneksiz homojen membran kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Besleme karışımındaki bileşenlerden biri ya da birkaçı membranda çözünerek farklı hızlarda membrandan difüze olur. Membrandan geçen akım sistemi buhar fazında terk eder, yoğunlaştırılarak tekrar sıvı fazda elde edilir. Membrandan taşınım için itici güç kimyasal potansiyel gradyentidir. Bu itici güç alt akım ile üst akım arasında basınç farkı oluşturularak sağlanır (He vd., 2020; Wee vd., 2008).

Pervaporasyon prosesinde taşınım, bileşen ve membran etkileşimine dayanır. Bu yüzden iyi bir ayırma performansına ulaşmak için doğru membran malzemesinin tercih edilmesi gerekmektedir (Basile vd., 2015). Bu çalışmada tuzlu suyun arıtılarak içme suyu eldesi amaçlandığından tuzu tutup suyu geçiren membran sentezi hedeflenmektedir. Bu sebeple suya seçici özellikte olan hidrofilik Polivinil alkol (PVA) polimerik malzeme olarak tercih edilmiştir. PVA, iyi film oluşturma kabiliyeti ve düşük maliyeti ile pervaporasyon prosesinde yaygın olarak kullanılan hidrofilik polimerlerden biridir. Yüksek kimyasal ve mekanik dayanım gösterir (Wang vd., 2017). Ancak katkısız PVA membran tek başına düşük akı değeri göstermektedir. Akı değerini arttırmak için metal organik kafes yapılarının bir alt sınıfını oluşturan zeolitik imidazolat kafes yapısına sahip olan ZIF-8 katkı maddesi olarak kullanılmıştır. ZIF-8 malzemeleri yüksek termal ve kimyasal stabilite, kalıcı gözenek boyutu ve şekli, esneklik özellikleri sebebiyle sıvı karışımlarda ayırma işlemleri için en uygun adaylardan biridir.

Literatürde ZIF katkılı hibrit membranların pervaporatif desalinasyon uygulaması üzerine yapılmış sınırlı sayıda çalışma vardır (Liang vd., 2018). Bu çalışmada sentezlenen ZIF-8 katkılı PVA hibrit membranların pervaporatif desalinasyon çalışmasına rastlanmamıştır. ZIF-8'in hidrofilik özelliği PVA'nın yüksek dayanım özelliği ile birleştirilerek yüksek ayırma performansı eldesi amaçlanmıştır. ZIF-8 yükleme oranının, besleme tuz konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının akı ve tuz giderim performansına etkisi incelenmiştir. Optimum operasyon koşulları belirlenerek bu koşullar altında Ege, Akdeniz ve Marmara Denizi'nden alınan su örnekleri pervaporatif desalinasyon testlerine tabi tutularak ayırma performansları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Dünya Sağlık Örgütü'nün içme suyu standartları ile karşılaştırılmış ve sentezlenen membranların oldukça iyi ayırma performansı sergilediği görülmüştür.

MATERYAL ve METOT

Malzemeler

Membranda kullanılan polivinil alkol polimeri Sigma Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Membranları çapraz bağlamada kullanılan aseton ve hidroklorik asit Merck'ten, glutaraldehit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Metal organik kafes yapı ZIF-8 sentezinde kullanılan 2-Metilimidazol Sigma Aldrich firmasından, çinko nitrat

hekzahidrat ABCR firmasından satın alınmıştır. Sentetik tuzlu su hazırlamada kullanılan NaCl ise Merck firmasından temin edilmiştir.

ZIF-8 sentezi

ZIF-8, iki farklı çözeltinin karışımı ile hazırlanmıştır. İlk olarak 70:1238 molar oranda 2-metilimidazol deiyonize su içerisinde çözündürülmüştür. Diğer çözeltide ise 1:1238 molar oranda çinko nitrat heksahidrat deiyonize su içerisinde çözündürülmüştür. Her iki çözelti 70:1 molar oranında bir araya getirilerek oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karışım santrifüj edilmiş ve elde edilen ürün deiyonize su ile yıkanmıştır. Sonrasında ZIF-8 tozları 65 °C’de kurumaya bırakılmıştır (Pan vd., 2011).

ZIF-8 katkılı /PVA hibrit membran sentezi

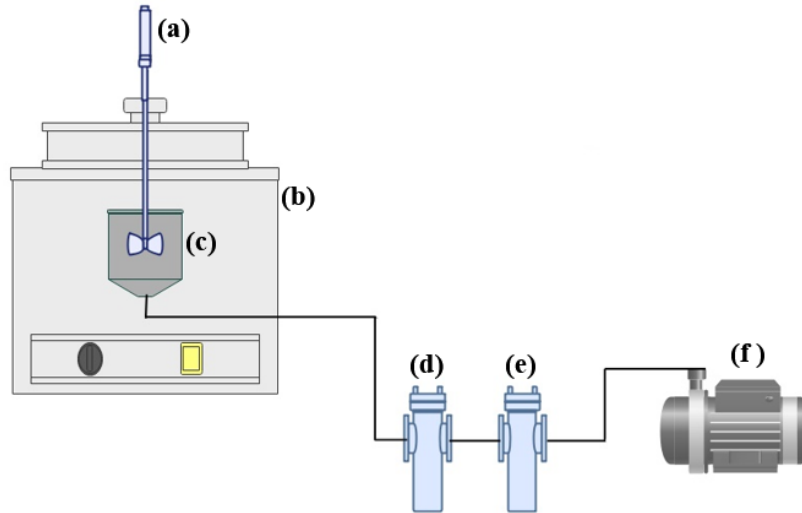
Ağırlıkça %5 PVA saf su içerisinde 90°C sıcaklıkta çözünerek homojen polimerik bir membran çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen membran çözeltisine farklı oranlarda ZIF-8 eklenerek karışmaya bırakılmıştır. Elde edilen hibrit membran çözeltisi polimetilmetakrilat yüzeye dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. PVA hidrofilik bir polimerdir. Deniz suyunda çözünmesini engellemek için çapraz bağlama işlemi yapılmıştır. Kuruyan membran hacimce %0.5 glutaraldehit, %0.5 HCl ve ağırlıkça %85 aseton-%15 su içeren çapraz bağ banyosunda 3 saat tutularak çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir (Ünlü, 2020). PVA’nın yapısında bulunan hidroksil grupları ile çapraz bağ ajanı glutaraldehit arasındaki reaksiyonun bir sonucu olarak, asetal ve eter bağları oluşur ve hidroksil gruplarının sayısı azalır (Long vd., 2019; Rudra vd., 2015). Çapraz bağ işleminden sonra membranlar saf su ile yıkanarak oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır.

Membran karakterizasyonu

Sentezlenen membranlar FTIR, SEM ve temas açısı kullanılarak karakterize edilmiştir. ZIF-8 ilavesi ile hibrit membranların kimyasal bağ yapısındaki değişim FTIR ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen hibrit membranlarda ZIF-8’in polimer matris içerisinde dağılımı, ZIF-8 ile PVA polimer matrisinin uyumluluğu SEM ile belirlenmiştir. Membranların hidrofilitesindeki değişim ise temas açısı ölçümleri ile analiz edilmiştir.

Pervaporasyon ile desalinasyon testleri

Sentetik tuzlu su çözeltileri ve gerçek deniz suları kullanılarak gerçekleştirilen pervaporasyon ile desalinasyon testleri Şekil 1’de verilen ünite de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Pervaporasyon Ünitesi (A) Mekanik Karıştırıcı (B) Etüv (C) Membran Hücresi (D-E) Soğutucu Kapanlar (F) Vakum Pompası

İlk olarak deneylerde NaCl ile hazırlanan sentetik tuzlu su çözeltileri kullanılarak optimum operasyon koşulları belirlenmiştir. Optimum ayırma koşulları belirlendikten sonra gerçek deniz sularının desalinasyonu test edilmiştir. ZIF-8 yükleme oranının, besleme tuz konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının desalinasyon performansına etkisi incelenmiştir. Membran hücresi etüv içerisine yerleştirilerek istenilen operasyon sıcaklığı sağlanmıştır. Membranlar, membran hücresi içerisine yerleştirilerek, membranın üst akımı atmosfer basıncında iken, alt akımı vakum basıncı altında tutulmuştur. Böylece alt ve üst akım arasında basınç farkı yaratılarak kütle transferi için itici

güç oluşturulmuştur. Geçen akımdan alınan örnekler Dijital Tuzluluk Ölçer (Lutron/WA-2017SD) ve ICP-OES (Perkin Elmer ICP-OES Optima 8000) kullanılarak analiz edilmiştir. ICP-OES cihazının çalışma koşulları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. ICP-OES (Perkin Elmer ICPOES Optima 8000) Cihazı Analizi Koşulları

RF Gücü	1450 W
Plazma gaz akışı	10 L/dak
Yardımcı gaz akışı	0,2 L/dak
Sisleştirici gaz akışı	0,7 L/dak
Pompa hızı	1,5 mL/dak
Çalışma türü	Pik alanı
Kullanılan gazlar	Argon, azot, kuru hava

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

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

Bu eşitlikte m soğutucu kapalarda toplanan numune miktarını (kg), S membranın yüzey alanını (m²), t ise deney süresini (sa) ifade etmektedir.

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

$$R (\%) = \frac{c_f - c_p}{c_f} \times 100 \quad (2)$$

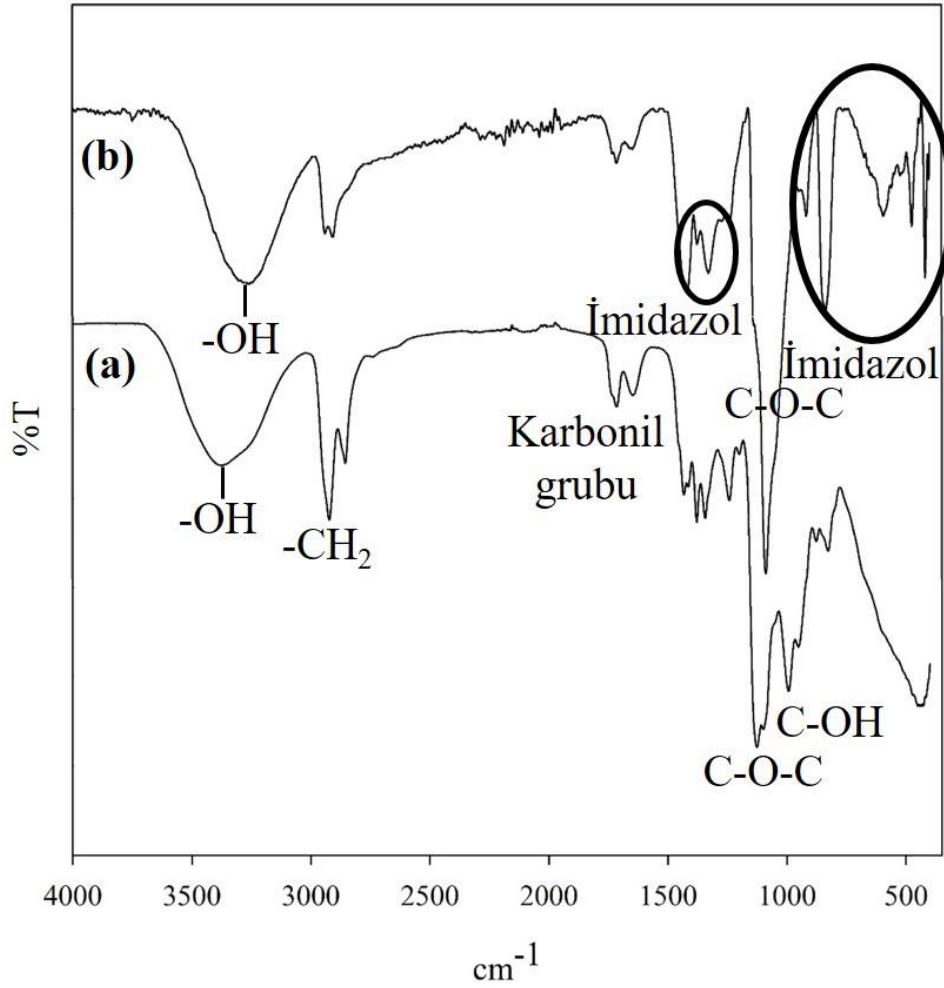
Eşitlik 2'de R tuz giderim yüzdesini (%), C_f beslemedeki tuz konsantrasyonunu, C_p geçen akımdaki tuz konsantrasyonunu ifade etmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hibrit Membran Karakterizasyonu

FTIR

Şekil 2'de katkısız PVA ve ZIF-8 katkılı PVA membranının FT-IR analiz sonucu görülmektedir. FTIR analizi kullanılmamış kuru haldeki membranlarla yapılmıştır.



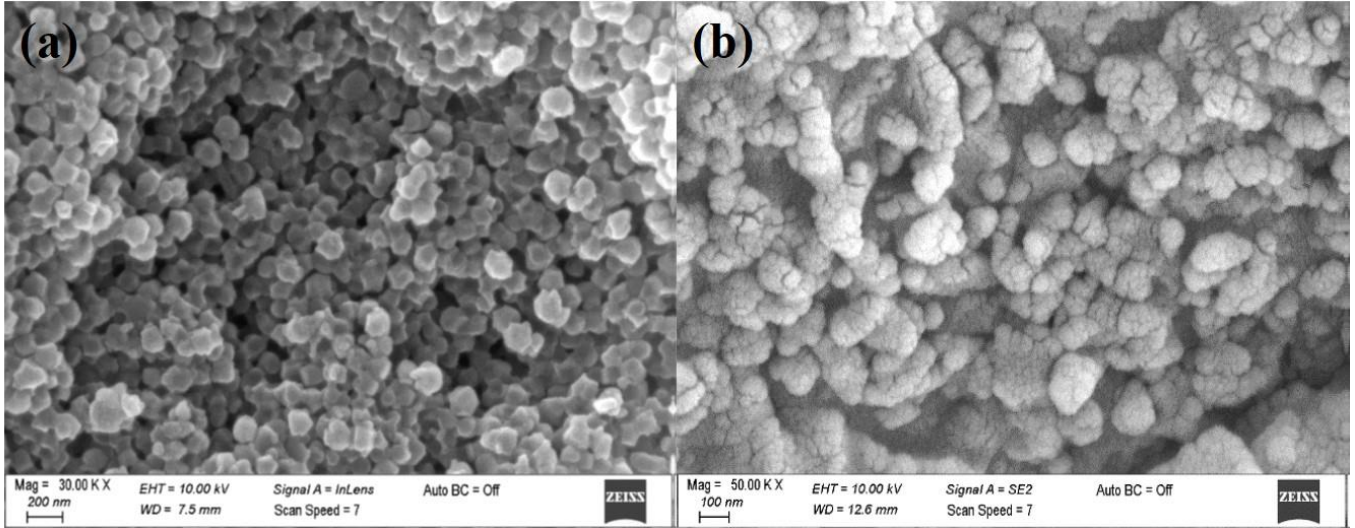
Şekil 2. FTIR Analizi a. Katkısız PVA Membran b. ZIF-8 Katkılı PVA Membran

PVA'nın karakteristik yapısında bulunan OH piki 3000-3600 cm⁻¹'de yer alan geniş bant aralığına sahiptir. ZIF-8 katkılı PVA membranda bu pik değeri katkısız PVA membrana göre daha yüksektir. Bu durum membranın hidrofilitesi ile ilgilidir. ZIF-8 katkısı membranın hidrofilitesini arttırmaktadır. Bu sonuç temas açısı ölçümleri ile de uyumludur. 2945 cm⁻¹ ve 2912 cm⁻¹ pikleri arasında bulunan CH₂ piki PVA'nın yapısında bulunan asimetrik ve simetrik olan gerilimleri temsil etmektedir. PVA'nın moleküler matrisinde bulunan C-OH piki 1088 cm⁻¹'de yer almaktadır. FTIR analizinin diğer avantajlarından bir tanesi de çapraz bağlanma hakkında bilgi vermektir. 1130 cm⁻¹'de bulunan pik ise çapraz bağ işlemi sırasında gerçekleşen glutaraldehit ve PVA arasında gerçekleşen reaksiyonda oluşan asetata (C-O-C) aittir. Çapraz bağlı katkısız PVA membranda OH pikinin yoğunluğunun daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi çapraz bağlama reaksiyonundan sonra kalan hidroksil gruplarının konsantrasyonlarının azalmış olmasıdır (Rudra vd., 2015). ZIF-8 eklenmesi ile hidrofilitenin artışına bağlı olarak pik yoğunluğu artış göstermiştir.

ZIF-8 katkılı PVA 3260 cm⁻¹ – 2935 cm⁻¹'deki zirvenin, metil grubunun ve imidazol halkasının C-H bağlarının gerilme titreşimi olduğunu göstermektedir. 1420 cm⁻¹ - 1329 cm⁻¹ arasındaki pik, imidazol karakteristik germe titreşimleridir. İmidazol halkasının düzlem içi ve düzlem dışı bükülmesi için pikler sırasıyla 692–744 ve 950–1177 cm⁻¹'de görülmektedir. (Binaeian vd., 2020; Nabipour vd., 2020; Özekmekçi vd. 2020).

SEM

Şekil 3'te ZIF-8 ve ZIF-8 katkılı PVA membranın SEM kesit görüntüleri verilmiştir.

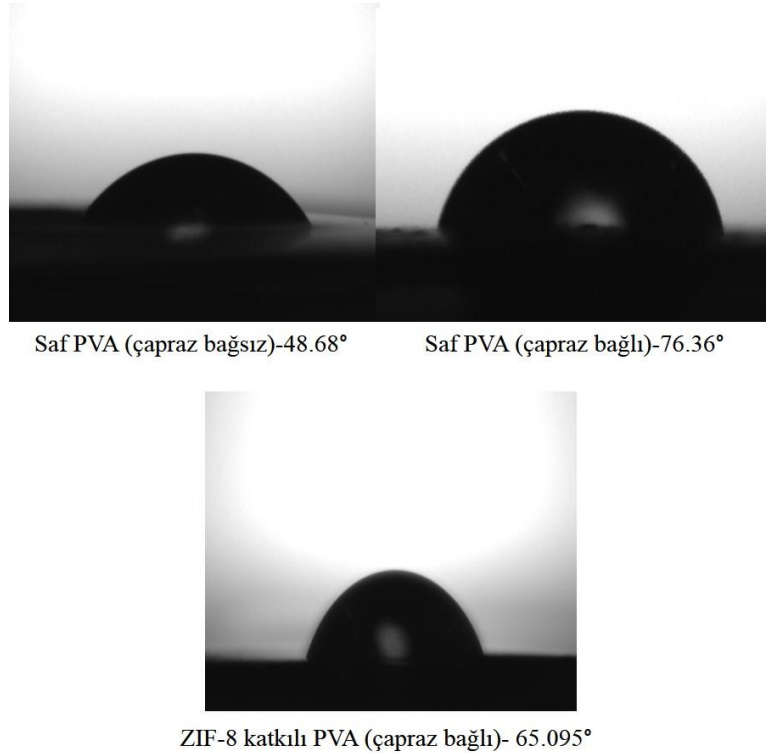


Şekil 3. SEM Kesit Görüntüleri a. ZIF-8 Katkı Maddesi b. ZIF-8 Katkılı PVA Membran

Şekil 3(b)'deki ZIF-8 Katkılı PVA Membranın SEM görüntülerine bakıldığında PVA membran ile ZIF-8 katkısının faz ayrımı gözlenmeksizin çok iyi uyum gösterdikleri gözlemlenmiştir. ZIF-8 ve PVA polimer matrisi arasında hiçbir boşluk veya çatlak mevcut değildir. Bu durum polimer ve katkı maddesi arasındaki kuvvetli etkileşimin sonuçlarıdır. ZIF-8'in su bazlı sentezi ve doğrudan sulu PVA membran çözeltisine ilave edilerek karıştırılması, membranda ZIF-8 partiküllerinin homojen dağılımında ve katkı-polimer uyumunda önemli bir etken olmuştur (Hsu vd., 2018).

Temas Açısı

Membranların hidrofilitesi temas açısı ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. Şekil 4'te PVA membranların temas açısı ölçümleri verilmiştir.

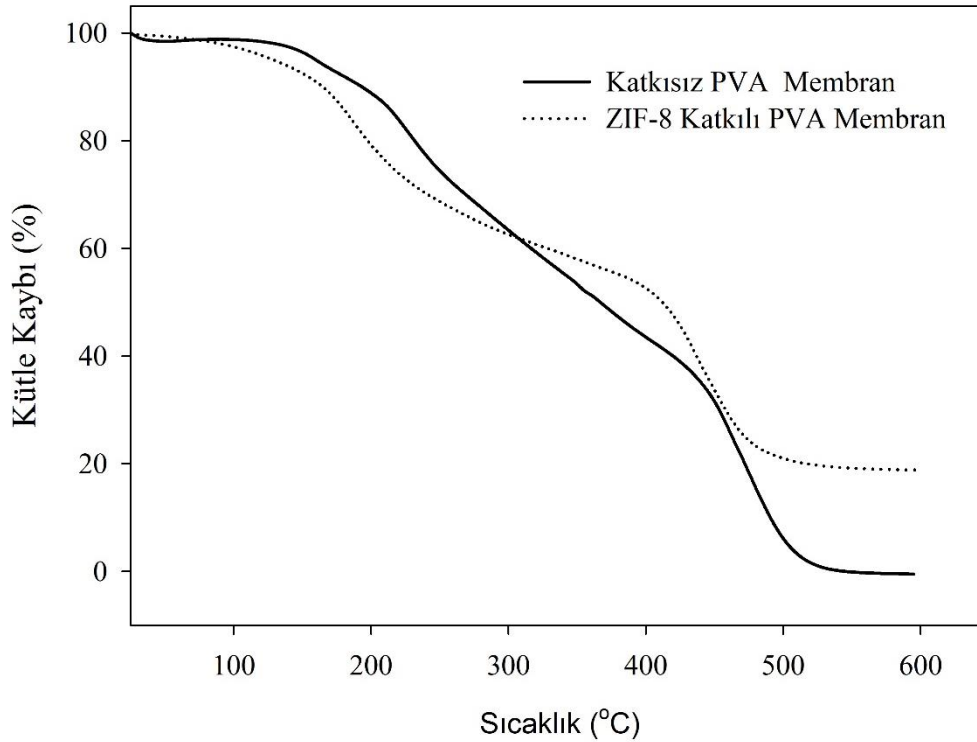


Şekil 4. Membranların Temas Açısı Ölçümleri

Çapraz bağlanmayan katkısız PVA membranının temas açısı değerinin 48.68° olduğu görülmektedir. Bu PVA'nın hidrofilitik karakterinin önemli bir göstergesidir. Katkısız PVA membran çapraz bağlandığında temas açısının 76.36° 'ye yükseldiği hidrofilitesinin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi glutaraldehit ile çapraz bağlanan PVA membranların yapısında bulunan -OH gruplarının azalmasına bağlı olarak, membranların suya olan ilgisinin azalmasıdır (Zhang vd., 2019). ZIF-8 katkılı çapraz bağlı PVA membranın temas açısı değeri ise 65.095° olarak bulunmuş ve ZIF-8 katkısının membranın hidrofilitesini arttırdığı görülmüştür.

TGA

Şekil 5, katkısız PVA ve ZIF-8 katkılı PVA membranın TGA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 5. Katkısız ve ZIF-8 Katkılı PVA Membranların TGA Eğrisi

ZIF-8 katkılı PVA membranın üç temel bozunma sergilediği görülmektedir. TGA analizine göre hem katkısız PVA membranda hem de ZIF-8 katkılı PVA membranda ilk ağırlık kaybı yaklaşık 100°C 'de başlamıştır. Bu kütle kaybı başta su olmak üzere yapıda bulunan uçucu bileşenlerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci aşama, yaklaşık 220°C 'de meydana gelmektedir. PVA'nın polien oluşturmak için asetik asidin ortadan kaldırılması şeklinde ayrışmasının sonucudur. ZIF-8 katkılı PVA membranın üçüncü adımı ise yaklaşık $250-450^\circ\text{C}$ 'de PVA ana zincirinin kırılması ve ZIF-8 partiküllerinin ayrışması ile ilgidir. ZIF-8 katkısının termal dayanımı arttırdığı, yaklaşık %20 oranında bir kütle kalıntısı olduğu görülmektedir (Lin vd., 2021).

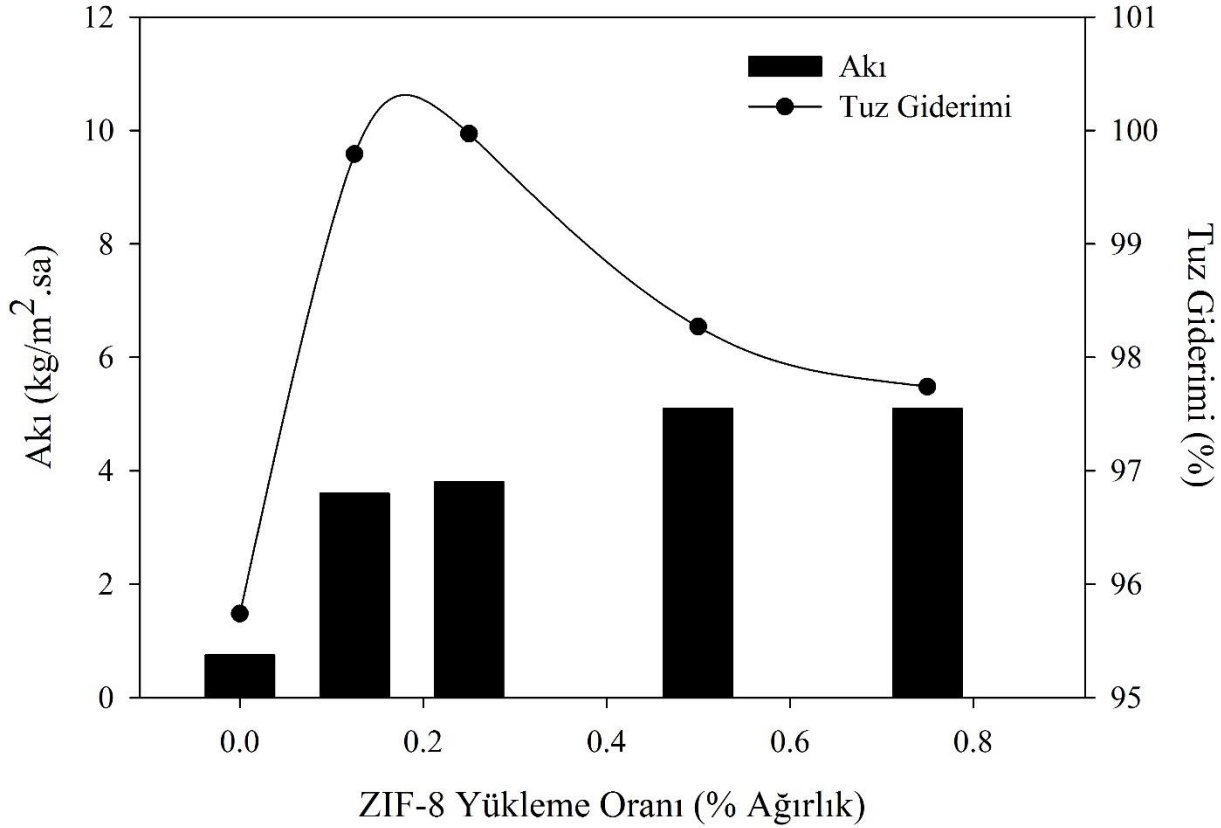
Desalinasyon Test Sonuçları

ZIF-8 katkılı PVA hibrit membranlar için desalinasyon testleri ilk olarak sentetik tuzlu su çözeltileri hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Operasyon parametreleri değiştirilerek akı ve tuz giderim oranları belirlenmiştir. En iyi ayırma performansının elde edildiği operasyon şartlarında Marmara, Ege ve Akdeniz'den alınan deniz suyu örneklerinin desalinasyon deneyleri gerçekleştirilerek, sentezlenen membranların gerçek deniz sularındaki ayırma performansları belirlenmiştir.

ZIF-8 Yükleme Oranının Desalinasyon Performansına Etkisi

Şekil 6, ZIF-8 katkılı PVA hibrit membranlarındaki ZIF-8 yükleme oranının pervaporatif desalinasyon üzerindeki etkisini göstermektedir. ZIF-8 yükleme oranı ağırlıkça %0.125, %0.25, %0.5 ve %0.75 olarak değiştirilmiştir. %0.75 ZIF-8 yükleme oranının üzerine çıktığında polimer çözeltisi içerisinde ZIF-8'in homojen bir şekilde dağılmadığı

ve membran oluşumunu olumsuz etkilediği görülmüştür. Bu yüzden maksimum yükleme oranı %0.75 olarak belirlenmiştir.

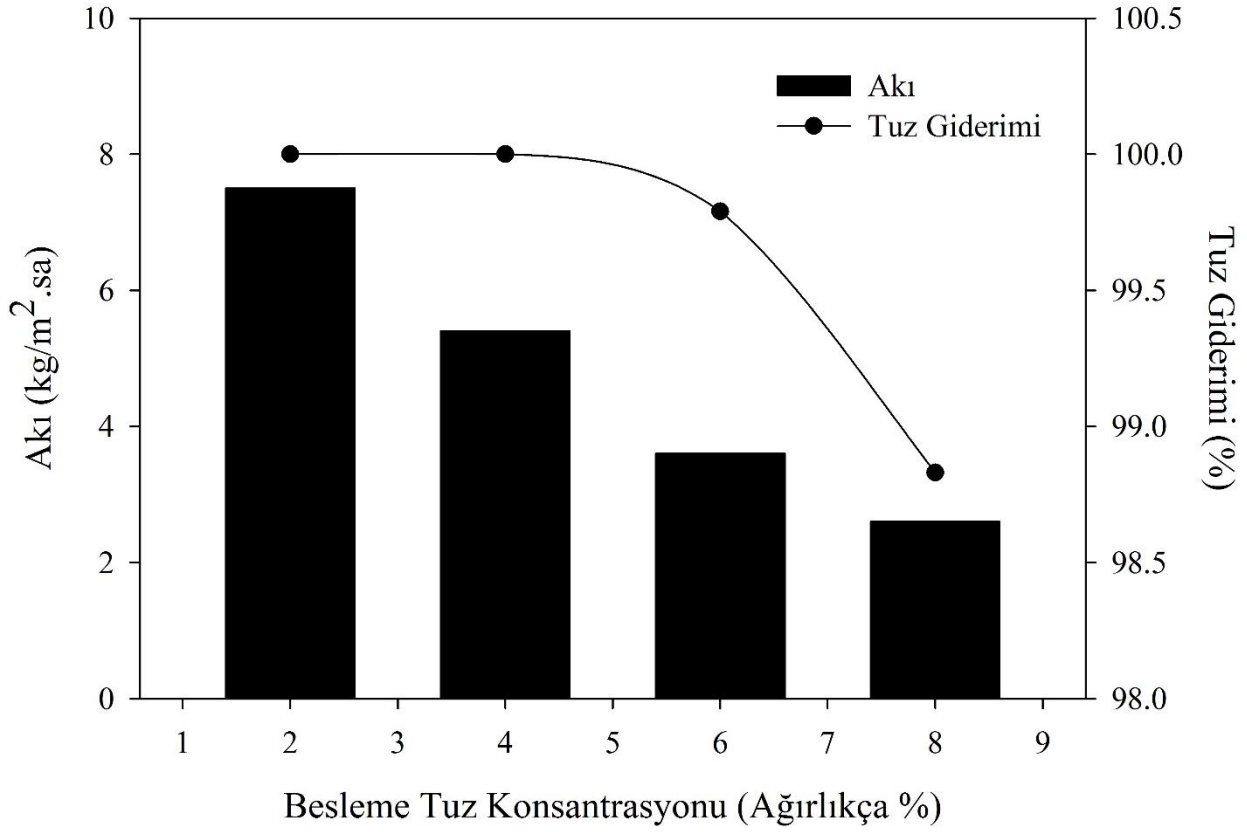


Şekil 6. ZIF-8 Yükleme Oranının Ayırma Performansına Etkisi (30°C, Ağırlıkça %4 Besleme Tuzlu Su Çözeltisi)

Katkısız PVA membran ile ZIF-8 katkılı PVA membranların ayırma performanslarına bakıldığında, ZIF-8 ilavesinin ayırma performansında belirgin bir iyileştirme yaptığı görülmektedir. Özellikle akı değeri katkısız membranda oldukça düşük iken, ZIF-8 katkılı membranlarda akı değeri yaklaşık üç kat daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. Benzer şekilde tuz giderim performansları incelendiğinde de ZIF-8 katkılı membranların daha iyi giderim performansı sergilediği görülmüştür. ZIF-8 yüklemesi arttıkça akının arttığı, fakat tuz gideriminin azaldığı görülmektedir. ZIF-8 katkısı arttıkça PVA polimer zincirlerinin düzenini ve kristalinitesini bozarak, membranın yoğunluğunda azalmaya sebep olduğu söylenebilir. Temas açısı değerlerinden de görüleceği üzere ZIF-8 katkısının membranların hidrofilitelerini arttırdığını ve buna bağlı olarak akı değerinin arttığı söylenebilir. ZIF-8 partiküllerinin sahip olduğu difüzyon kanalları da membranda daha fazla kanal oluşturmuş olur ve suyun geçişi artar. Tuz gideriminin ise yüklemesi arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu durum ZIF-8 yüklemesi arttıkça membranın hidrofilitesinde görülen artış ile açıklanabilir. Difüzyon kanalları genişler ve su ile birlikte tuzda membran boyunca difüze olur. Bu sebeple tuz gideriminde düşüş gözlenmiştir (Li vd., 2022; Zhu vd., 2016). Ağırlıkça %0.125 ZIF-8 katkılı PVA membranda akı ve tuz giderim değerleri sırasıyla 3.6 kg/m².h ve %99.79 iken ağırlıkça %0.75 ZIF-8 katkılı PVA membranlarda bu değerler 5.1 kg/m².h ve %97.74 olarak elde edilmiştir. Akı artmış ancak tuz giderim yüzdesi %97'lere düştüğü için optimum ZIF-8 yüklemesi oranı ağırlıkça %0.25 olarak belirlenmiştir.

Besleme Tuz Konsantrasyonunun Desalinasyon Performansına Etkisi

Ağırlıkça %0.25 ZIF-8 katkılı PVA hibrit membran kullanılarak 30°C'de farklı besleme tuz konsantrasyonlarında yapılan pervaporatif desalinasyon deneyi sonuçları Şekil 7'de gösterilmektedir. Besleme tuz konsantrasyonunun etkisi ağırlıkça %2-%8 aralığında incelenmiştir.

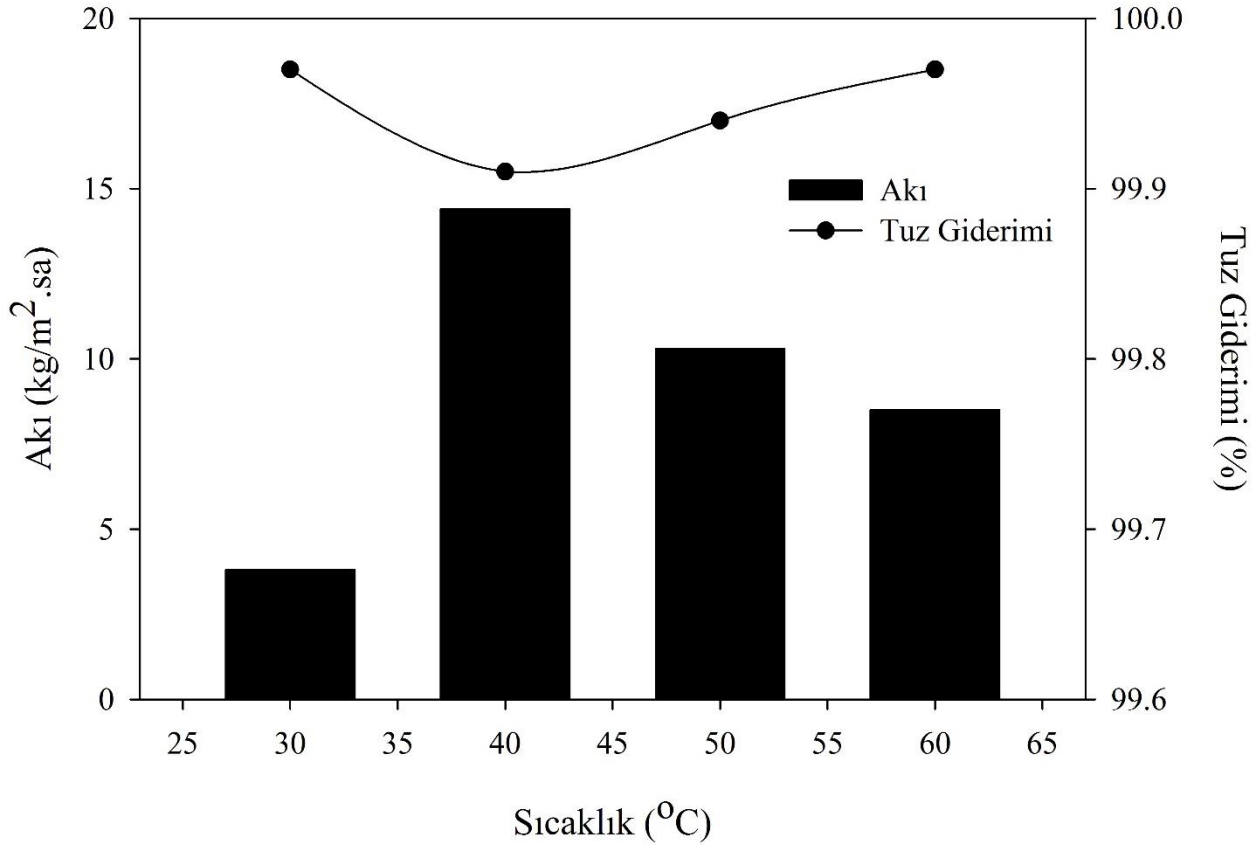


Şekil 7. Besleme Tuz Konsantrasyonu Ayırma Performansına Etkisi
(Ağırlıkça %0.25 ZIF-8 katkılı PVA membran, 30°C)

Besleme karışımındaki tuz konsantrasyonu arttıkça toplam akının ve tuz gideriminin azaldığı görülmektedir. En yüksek akı değerinin ve tuz gideriminin %2 tuz içeren besleme konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir. Yüzey tabakasındaki difüzyon konsantrasyondan bağımsız olmasına rağmen, besleme çözeltisi bileşenlerinin besleme çözeltisi ile membran arasındaki arayüzde adsorpsiyonu doğrudan besleme konsantrasyonundan etkilenir (Liang vd., 2014). Besleme çözeltisindeki tuz konsantrasyonu arttıkça membranın adsorplaması gereken su miktarı azalmış bu nedenle akı değeri azalmıştır. Literatürde bu durum, yüksek besleme tuzu konsantrasyonunda tuzun daha fazla su molekülünü hidratladığı ve serbest su moleküllerinin sayısında azalma oluşturduğu şeklinde açıklanmıştır. Böylece artan tuz konsantrasyonu ile suyun aktivitesi azalmıştır. Bu da membran içindeki suyun çözünürlüğünü azaltır. Bu durum aynı zamanda su akısının azalmasına neden olan çok önemli bir faktördür. Ayrıca tuz konsantrasyonu arttıkça suyun geçişi için itici güç azalmış, sonuç olarak su akısında azalma gözlenmiştir (Da Silva vd., 2020; Liu vd., 2022; Zeng vd. 2020; Zhu vd., 2016). Tuz gideriminde ise belirgin bir düşüş gözlemlenmemiştir. En düşük tuz giderim değeri %8 besleme tuz konsantrasyonunda %98.83 olarak elde edilmiştir.

Operasyon Sıcaklığının Desalinasyon Performansına Etkisi

Pervaporasyon prosesinin ayırma verimini etkileyen önemli operasyon parametrelerinden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık, hem sorpsiyon hem de difüzyon prosesini etkilemektedir. Bu nedenden dolayı membranların performansı önemli ölçüde etkilenmektedir. Şekil 8'de, sıcaklığın pervaporatif desalinasyon üzerindeki etkisi görülmektedir.



Şekil 8. Operasyon Sıcaklığının Ayırma Performansına Etkisi
(Ağırlıkça %0.25 ZIF-8 Katkılı PVA Membran, %2 Besleme Tuz Konsantrasyonu)

Sıcaklık arttıkça toplam akının artan ve azalan bir grafik oluşturduğu giderme veriminin ise önce azalan sonra artan bir eğilim sergilediği görülmektedir. Bu durum sıcaklık artışı ile difüzyon artışının, adsorpsiyondaki azalmadan daha güçlü olması ile açıklanabilir. Ancak adsorplanan su miktarı azalınca difüze olacak su miktarı da azalmış ve 50 ve 60°C operasyon sıcaklıklarında düşüş gözlenmiştir (Zhu vd., 2016). En yüksek akı değeri 40°C'de elde edilirken, en yüksek tuz gideriminin 60°C'de elde edildiği görülmektedir. 40°C'de akı 14.40 kg/m².sa, giderim performansı %99.91 iken, giderim performansı %99.97 olarak en yüksek değere sahip olan sıcaklık 60°C optimum koşul olarak seçilmiştir. Sıcaklık arttıkça akının azalması, sıcaklık ile polimerin difüzyon kanallarının veya serbest hacminin çok fazla değişim göstermediği şeklinde de yorumlanabilir. Difüzyon kanallarının ve serbest hacmin değişim göstermemesi tuz giderim performansında da artışla sonuçlanır. Aksi durumda su molekülleri ve tuzun difüzyon hızlarında farklılık meydana gelmesi, su ile birlikte tuzunda membran boyunca difüze olması tuz giderim değerlerinde düşüş ile sonuçlanabilmektedir. Bununla birlikte literatürde ZIF-8'in yapısında meydana gelebilecek kristaller arası bozunmalarında tuz gideriminde yetersiz performans sergilemesine neden olabileceği rapor edilmiştir (Duke, vd., 2016). Bu sebeple gerçek deniz suyunda farklı bileşenlerinde (Ca, Mg, S, gibi) varlığı söz konusu olduğu için giderim performansı en yüksek olan sıcaklık değerinin tercih edilmesi uygun görülmüş ve 60°C optimum koşul olarak seçilmiştir.

ZIF-8 Katkılı Hibrit PVA Membranların Deniz Suyu Desalinasyon Performansları

NaCl kullanılarak hazırlanan sentetik tuzlu su ile yapılan pervaporatif desalinasyon deneyleri sonucunda en iyi akı ve tuz giderimi performansı sergileyen koşullar belirlenerek, bu koşullar altında Marmara, Akdeniz ve Ege denizlerinden alınan deniz suyu numunelerinde pervaporatif desalinasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deniz suyu desalinasyon deneyleri ağırlıkça %0.25 ZIF-8 katkılı PVA membranlar kullanılarak 60°C'de gerçekleştirilmiştir. Besleme ve geçen akıdaki bileşenlerin konsantrasyonları ICP-OES kullanılarak belirlenmiştir. Deniz suyu desalinasyon deneyleri sonucunda elde edilen akı ve bileşen giderimleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. ZIF-8 Katkılı PVA Hibrit Membranın Deniz Sularındaki Giderim Performansları

Bileşenler	Ege Besleme (mg/L)	Ege Geçen Akım (mg/L)	Giderim Yüzdeleri (%)	Akdeniz Besleme (mg/L)	Akdeniz Geçen Akım (mg/L)	Giderim Yüzdeleri (%)	Marmara Besleme (mg/L)	Marmara Geçen Akım (mg/L)	Giderim Yüzdeleri (%)
Ca	71.7	7.76	89.18	518.2	7.3	98.59	320.6	6.68	97.92
Na	761	56.64	92.56	13566	4.96	99.96	8210	5.46	99.93
Mg	73.5	5.28	92.82	1498,5	5.74	99.62	965	7.1	99.26
S	105.2	10.4	90.11	2266,5	13.8	99.39	1303	11.88	99.09
SO ₄ ²⁻	315.6	31.2	90.11	6799,5	41.4	99.39	3909	35.64	99.09
Akı (kg/m ² .sa)	5.3			3.0			4.8		

Tablo 2'e bakıldığında giderim yüzdelerinde oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle Marmara ve Akdeniz gibi yüksek bileşen konsantrasyonlara sahip deniz sularında giderim verimlerinin %99'un üzerinde olduğu görülmektedir. Ege'de giderim yüzdelerinin daha düşük olması daha önce de söz edildiği gibi ZIF-8'in kristaller arası bozunmalarından kaynaklanmış olması muhtemeldir. Elde edilen bu değerler ile ZIF-8 katkılı PVA hibrit membranların desalinasyon çalışmalarında başarılı bir ayırma performansı sergilediği görülmektedir.

Tablo 3'te Dünya Sağlık Örgütü'nün yayınladığı içme suyu standart değerleri ile desalinasyon sonrası elde edilen değerler verilmiştir.

Tablo 3. DSÖ Standartı İle Desalinasyon Testi Sonrası Elde Edilen Bileşen Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması

Bileşenler	DSÖ İçme Suyu Standartı	Filtre edilmiş Ege deniz suyu	Filtre edilmiş Marmara deniz suyu	Filtre edilmiş Akdeniz suyu
Ca (mg/L)	100	7,76	6,68	7,3
Na (mg/L)	200	56,64	5,46	4,96
Mg (mg/L)	50	5,28	7,1	5,74
S (mg/L)	-	10,4	11,8	13,8
SO ₄ (mg/L)	250	31,2	35,64	41,4

Dünya Sağlık Örgütü'nün yayınladığı içme suyu standartı ile karşılaştırıldığında pervaporatif desalinasyon testi sonucunda elde edilen değerlerin standartların oldukça altında olduğu görülmektedir. Bu durum üretilen membranların iyon giderim performansının oldukça iyi olduğunu ve üstün giderim performansı sergilediğini göstermektedir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada ZIF-8 katkılı PVA hibrit membranlar sentezlenmiş ve desalinasyon performansları pervaporasyon prosesi kullanılarak test edilmiştir. İlk olarak NaCl kullanılarak sentetik tuzlu su çözeltileri hazırlanmış ve operasyon parametreleri incelenmiştir. ZIF-8 yükleme oranının, besleme tuz konsantrasyonunun, operasyon sıcaklığının pervaporatif desalinasyon performansına etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmalar sonucunda en iyi ayırma performansı sergileyen operasyon koşulları 60°C operasyon sıcaklığı, ağırlıkça %2 besleme tuz konsantrasyonu ve %0.25 ZIF-8 yükleme oranı olarak belirlenmiştir. Ardından bu koşullar altında Ege, Akdeniz ve Marmara Denizi'nden alınan deniz suyu örnekleri test edilmiştir. Pervaporatif desalinasyon testleri sonucunda da ZIF-8 katkılı PVA hibrit membranların deniz sularında da mükemmel giderim performansı sergilediği ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından kabul edilen içme suyu standartlarının altında bileşen konsantrasyonları elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlar ZIF-8 katkılı PVA hibrit membranların pervaporatif desalinasyonda yüksek ayırma performansı sergileyen membranlar olarak kullanılabilirliğini göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 220Y022 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. ICP-OES analizlerinde destekleri için Dr.Öğr.Üyesi Mehtap Özekmekci'ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Ahmad, A. L., Abdulkarim, A. A., Ismail, S., & Ooi, B. S. (2014). Preparation and characterisation of PES-ZnO mixed matrix membranes for humic acid removal. *Desalination and Water Treatment*, 54(12), 3257–3268.
- Basile, A., Figoli, A., & Khayet, M. (2015). *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications* (1st ed.). UK:Woodhead Publishing.
- Binaeian, E., Maleki, S., Motaghedi, N., & Arjmandi, M. (2019). Study on the performance of Cd²⁺ sorption using dimethylethylenediamine-modified zinc-based MOF (ZIF-8-mmen): optimization of the process by RSM technique. *Separation Science and Technology*, 55(15), 2713–2728.
- Da Silva, D. A. R. O., Zuge, L. C. B., & de Paula Scheer, A. (2020). Preparation and characterization of a novel green silica/PVA membrane for water desalination by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 116852.
- Dehkordi, F.S., Pakizeh, M., & Namvar-Mahboub, M. (2015). Properties and ultrafiltration efficiency of cellulose acetate/organically modified Mt (CA/OMMt) nanocomposite membrane for humic acid removal. *Applied Clay Science*, 105-106, 178-185.
- Drioli, E., Stankiewicz, A.I., & Macedonio, F. (2011). Membrane engineering in process intensification an overview. *Journal of Membrane Science*, 380, 1-8.
- Duke, M. C., Zhu, B., Doherty, C. M., Hill, M. R., Hill, A. J., & Carreon, M. A. (2016). Structural effects on SAPO-34 and ZIF-8 materials exposed to seawater solutions, and their potential as desalination membranes. *Desalination*, 377, 128–137.
- Gündağ Ö. (2017). İçme Sularında Humik Asit Giderim Verimlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Namik Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ 80s.
- He, X., Wang, T., Huang, J., Chen, J., & Li, J. (2020). Fabrication and characterization of superhydrophobic PDMS composite membranes for efficient ethanol recovery via pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 241, 116675.
- Hsu, P. Y., Hu, T. Y., Kumar, S.R., Chang, C. H., Wu, K.C.W., Tung, K. L., & Lue, S. J. (2018). Highly Zeolite-Loaded Polyvinyl Alcohol Composite Membranes for Alkaline Fuel-Cell Electrolytes. *Polymers*, 10, 102.
- Humplik, T., Lee, J., O'Hern, S.C., Fellman, B.A., Baig, M.A., Hassan, S.F., Atieh, M.A., Rahman, F., Laoui, T., Karnik, R., & Wang, E.N. (2011). Nanostructured materials for water desalination. *Nanotechnology*, 22, 292001.

- Li, T., Wang, Y., Wang, X., Cheng, C., Zhang, K., Yang, J., Han, G., Wang, Z., Wang, X., & Wang, L. (2022). Desalination Characteristics of Cellulose Acetate FO Membrane Incorporated with ZIF-8 Nanoparticles. *Membranes*, 12, 122.
- Liang, W., Li, L., Hou, J., Shepherd, N. D., Bennett, T. D., D'Alessandro, D. M., & Chen, V. (2018). Linking defects, hierarchical porosity generation and desalination performance in metal-organic frameworks. *Chemical Science*, 9(14), 3508–3516.
- Liang, B., Pan, K., Li, L., Giannelis, E. P., & Cao, B. (2014). High performance hydrophilic pervaporation composite membranes for water desalination. *Desalination*, 347, 199–206.
- Lin, G. S., Chen, Y. R., Chang, T. H., Huang, T. C., Zhuang, G. L., Huang, W. Z., & Tung, K. L. (2021). A high ZIF-8 loading PVA mixed matrix membrane on alumina hollow fiber with enhanced ethanol dehydration. *Journal of Membrane Science*, 621, 118935.
- Liu, Y., Tong, Z., Zhu, H., Zhao, X., Du, J., & Zhang, B. (2022). Polyamide Composite Membranes Sandwiched with Modified Carbon Nanotubes for High Throughput Pervaporation Desalination of Hypersaline Solutions. *Journal of Membrane Science*, 641, 119889.
- Long, J., Nand, A. V., Bunt, C., & Seyfoddin, A. (2019). Controlled release of dexamethasone from poly(vinyl alcohol) hydrogel. *Pharmaceutical Development and Technology*, 24, 1–29.
- Nabipour, H., Nie, S., Wang, X., Song, L., & Hu, Y. (2020). Zeolitic imidazolate framework-8/polyvinyl alcohol hybrid aerogels with excellent flame retardancy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 129, 105720.
- Özekmekçi, M., Unlu, D., & Çopur, M., (2020). PVA/ Amberlit IRA 743 Hibrit Membran İle Endüstriyel Atık Sudan Bor Giderimi. *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9, 981-994.
- Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., & Lai, Z. (2011). Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical Communications*, 47, 2071-2073.
- Rudra, R., Kumar, V., & Kundu, P. P., (2015). Acid catalysed cross-linking of poly vinyl alcohol (PVA) by glutaraldehyde: effect of crosslink density on the characteristics of PVA membranes used in single chambered microbial fuel cells. *RSC Advances*, 5, 83436-83447.
- Ünlü, D., (2020). Biyoyakıt Bütanolün Metal Organik Kafes (MOF) içeren Karışık Matrisli UiO-66/PVA Membranlar Kullanılarak Pervaporasyon Prosesi ile Dehidrasyonu, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10, 275-285.
- Wee, S. L., Tye, C.T., & Bhatia, S. (2008). Membrane separation process—Pervaporation through zeolite membrane. *Separation and Purification Technology*, 63, 500-516.
- Wang, Q., Li, N., Bolto, B., Hoang, M., & Xie, Z. (2016). Desalination by Pervaporation A review. *Desalination*, 387, 46-60.
- Wang, N., Zhang, G., Wang, L., Li, J., An, Q., & Ji, S. (2017). Pervaporation dehydration of acetic acid using NH₂-UiO-66/PEI mixed matrix membranes. *Separation and Purification Technology*, 186, 20-27.
- Zeng, H., Liu, S., Wang, J., Li, Y., Zhu, L., ManXu, & Wang, C. (2020). Hydrophilic SPEEK/PES composite membrane for pervaporation desalination. *Separation and Purification Technology*, 117265.
- Zhang, T., Yu, G., Liang, X., Zhao, N., Zhang, F., & Qu, F. (2019). Development of anion conducting zeolitic imidazolate framework bottle around ship incorporated with ionic liquids. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 14481-14492.
- Zhu, Y., Gupta, K. M., Liu, Q., Jiang, J., Caro, J., & Huang, A. (2016). Synthesis and seawater desalination of molecular sieving zeolitic imidazolate framework membranes. *Desalination*, 385, 75–82.