T.C.
CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KONSTRÜKSİYON VE İMALAT BİLİM DALI

ZEOLİT NANOPARTİKÜL İÇERİKLİ KOMPOZİT MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

MEHMET YILDIRIM

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Yılmaz YÜREKLİ

MANİSA–2015

TEZ ONAYI

Mehmet YILDIRIM tarafından hazırlanan **"Zeolit nanopartikül içerikli kompozit membranların üretilmesi ve karakterizasyonu"**adlı tez çalışması 22/12/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman	**Yrd.Doç. Dr. Yılmaz YÜREKLİ** Celal Bayar Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	**Yrd.Doç. Dr. Levent AYDIN** İzmir Katip Çelebi Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	**Yrd.Doç. Dr. İlker POLATOĞLU** Celal Bayar Üniversitesi	.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Celal Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Mehmet YILDIRIM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER……..….	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ……	V
TABLO DİZİNİ……...	IX
TEŞEKKÜR……	X
ÖZET……..	XI
ABSTRACT……	XIII
1. GİRİŞ…….....	1
2.GENEL BİLGİLER……..	4
2.1. Ağır Metaller…….....	4
2.2. Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri……..	7
2.2.1. Kimyasal Çöktürme Yöntemi……..…..	7
2.2.2. Koagülasyon-Flokülasyon Yöntemi…….....	7
2.2.3. Adsorpsiyon…….....	8
2.2.3.1. Zeolitler…….....	9
2.2.3.2. Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamiği…….……..……	10
2.2.4. Membran Prosesleri……...…….	12
2.2.4.1. Membran Üretim Yöntemi……...…….	13
2.2.4.2. Filtrasyon Akış Sistemleri……...……	14
2.3. Deneysel Verilerin Modellenmesi……..	15
2.3.1. Tek Değişkenli Regresyon……..	16
2.3.1.1. Doğrusal Regresyon……..…….	16
2.3.1.2. Doğrusal Olmayan Regresyon…….…….…….	19
2.3.2. Çok Değişkenli Regresyon …….……..……..…..	20
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER ……..	22
3.1. Materyal..…….…….….....	22
3.2. Yöntemler…… …....	22
3.2.1. Zeolit Nano-Taneciklerin Sentezlenmesi……..	22
3.2.2. Polisülfon Membran Hazırlanması…….....	23
3.2.3. Zeolit Destekli Kompozit Polisülfon Membran Hazırlanması...…....	23
3.2.4. Zeolit ve Kompozit Membran Karakterizasyonu……..…	25
3.2.4.1. X Işını Kırınımı (XRD) Analizi……	25
3.2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi……..	25
3.2.4.3. Yüzey Temas Açı Analizi…….……..…	25

3.2.4.4. Furiyer Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR-ATR) Analizi…… 26
3.2.4.5. Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA)…… 27
3.2.4.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)…… 27
3.2.4.7. Adsorpsiyon Çalışmaları…… 27
3.2.4.8. Filtrasyon Çalışmaları…… 28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA…… 29
4.1. Zeolit Nano Partiküllerin Karakterizasyonları…… 29
4.2. Membran Karakterizasyon Sonuçları…… 32
4.3. Kesikli Adsorpsiyon Deney Sonuçları…… 41
4.3.1. İkili Adsorpsiyon Sonuçları…… 47
4.4. Dikey Akışlı Filtrasyon Sonuçları…… 49
4.4.1. Dikey Akışlı Filtrasyon Modülünde Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Sonuçları…… 55
4.5. Çapraz Akışlı Filtrasyon Sonuçları…… 57
4.5.1. Sıcaklığın Metal İyonu Adsorpsiyonuna Etkisi…… 63
4.5.2. Çapraz Akışlı Filtrasyon Sonuçlarının Modellenmesi…… 65
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER…… 78
6. KAYNAKLAR…… 79
ÖZGEÇMİŞ…… 83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

V	Reaksiyon hacmini (mL)
m	Adsorbent miktarı (g)
Y	Bağımlı (sonuç) değiskeni
X	Bağımsız (sebep) değişkeni
E	Tesadüfi hata terimi
r	Korelasyon katsayısı
R	Çoklu regregasyon katsayısı
a	Egrilik yarıçapı
L	Membran yoğun üst katmanın kalınlığı (m)
Q	Hacimsel debiyi (m^3)
A	Membranın etkin alanı (m^2)
t	*Filtrasyon süresi*
a_i	*Model sabiti*
b_i	*Model sabiti*
q_t	Birim adsorbent ağırlığınca tutunan metal iyonu miktarı (mg/g)
C_0	Başlangıç zamanındaki sıvı faz metal konsantrasyonunu (mg/mL)
C_t	Herhangi bir t (dak) zamanındaki sıvı faz metal konsantrasyonunu (mg/mL)
q_e	Birim adsorbent ağırlığınca adsorbe olan dengedeki metal iyonu miktarı (mg/g)
k_1	Görünüşte birinci dereceden reaksiyonun hız sabiti (min^{-1})
k_2	Görünüşte ikinci dereceden reaksiyon hız sabiti (mg/g.min)
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
K_L	Langmuir sabitini (mg/L)
C_e	Sıvı faz denge metal konsantrasyonu (mg/L)
K_F	Freundlich sabiti ($mg^{1-1/n}. L^{1/n}/g$)
n_F	Freundlich afinite sabiti
q_x	Herhangi bir zamandaki veya dengedeki adsorbe olan metal iyonu miktarı
ΔP	Basınç farkı
J_v	Çözelti hacimsel akısı (L/m^2.saat)

L_p	Hidrolik geçirgenlik değeri (L/m^2.saat.bar)
Y_i	Metal iyonu konsantrasyonu veya adsorpsiyon kapasitesini
Θ	Temas acısı(°)
ε (%)	Membran gözenekliliği
w_w	Islak örnek ağırlığı
w_p	Kuru örnek ağırlığı
ρ_w	Su yoğunluğu (0.998 g/cm^3)
ρ_p	*Polimer yoğunluğu*(1.24 g/cm^3)
r_m	*Ortalama gözenek yarıçapı* (μm)
μ	Su viskozitesi (8.9x10^{-4} Pa.s)
γ_{GS}	Katı-gaz arası yüzeyler arası gerilim
γ_{SL}	Katı-sıvı arası yüzeyler arası gerilim
γ_{LG}	Sıvı-gaz arası yüzeyler arası gerilim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kimyasal çöktürme yöntemi…… 7

Şekil 2.2. (a) kesikli ve (b) dolgulu kolon adsorpsiyon prosesleri……..…..… 9

Şekil 2.3. SiO_4 tetrahedralarından oluşan zeolit kafesi…….…… 9

Şekil 2. 4. Membranın tutabildiği parçacıklar ve süreç isimleri……...…… 12

Şekil 2.5. Dikey ve çapraz akış filtrasyon sistemlerinin şematik gösterimi..... 15

Şekil 2.6. Tek değişkenli doğrusal regresyonda datalardan doğru oluşturma 17

Şekil 2.7. Kolerasyon katkayısının değişimi…….…. 18

Şekil 2.8. Doğrusal regresyonda R^2 değerinin bulunması……..… 19

Şekil 3.1. Hibrid membranların üretim ve karakterizasyon şeması…..…… 24

Şekil 4.1. Hidrotermal (60˚C) ve mikrodalga yöntemleriyle (90 ve 100˚C) üretilen zeolit nano taneciklerin XRD paternleri…….…… 29

Şekil 4.2. Hidrotermal yöntemle (a) 60˚C'de, mikrodalga yöntemiyle (b) 90˚C ve (c) 100˚C'de üretilen zeolit nano partiküllerin SEM mikrofotoğrafları……..……. 30

Şekil 4.3. (a) PSf0-30, (b) PSf1-30, (c) PSf5-30 ve (d) PSf10-30 membranların SEM cihazıyla elde edilmiş kesit görüntüleri……..…….. 33

Şekil 4.4. (a) PSf10-0, (b) PSf10-30 and (c) PSf10-300 membranların SEM cihazıyla elde edilmiş kesit görüntüleri……..…….. 35

Şekil 4.5. Membranların alt ve üst yüzey morfolojilerinin SEM ile elde edilmiş görüntüleri……..…….. 36

Şekil 4.6. Membran gözenek büyüklüklerinin çalışma basıncına göre değişimi. İçerdeki şekil, aynı membranların çözelti akılarının çalışma basıncıyla değişimini göstermektedir ……... 38

Şekil 4.7. Saf ve NaX ilave edilmiş PSf membranların FTIR-ATR spektrumları…….…….. 39

Şekil 4.8. Saf ve NaX ilave edilmiş PSf membranların TGA eğrileri…… 40

Şekil 4.9. Saf ve NaX eklenmiş PSf membranlarının zamana göre yüzey temas açı değişimleri ……..……..… 41

Şekil 4.10. NaX nanotanecik ile PSf arasındaki hidrojen bağı etkileşimi……. 41

Şekil 4.11. Farklı miktarlardaki NaX nanotaneciklerin (a) Pb^{+2} ve (b) Ni^{+2} adsorpsiyonuna etkisi. Noktalı çizgiler görünüşte birinci derece, düz çizgiler ise görünüşte ikinci derece kinetik denklemlerinden elde edilmişlerdir……..…….. 43
Şekil 4.12. Başlangıç (a) Pb^{+2} ve (b) Ni^{+2} iyonu konsantrasyonlarının NaX'in adsorpsiyon kapasitesine etkisi. Noktalı çizgiler görünüşte birinci derece, düz çizgiler ise görünüşte ikinci derece kinetik denklemlerinden elde edilmişlerdir……..…… 44
Şekil 4.13. NaX nanotaneciklerin asorpsiyon izotermleri. Semboller deneysel dataları, düz ve kesikli çizgiler herbir metal iyonu için sırasıyla Langmuir ve Freundlich model uyumluluklarını ifade etmektedir……..……... 47
Şekil 4.14. İkili metal iyonu adsorpsiyon kinetiği. (a) Pb^{+2} için ve (b) Ni^{+2} için değişim değerleri……..…….……...……. 48
Şekil 4.15. PSf0-30 membranı için zamana göre farklı basınçlarda filtrat hacminin değişimi……..…… 49
Şekil 4.16. PSf0-30 membranı için hacimsel akının transmembran basınca göre değişimi……..…… 50
Şekil 4.17. Saf ve NaX eklenmiş PSf membranların hidrolik su geçirgenlik değerleri…… 51
Şekil 4.18. Kurşun, ve nikel iyonik çözeltilerinin PSf0-30, PSf1-30, PSf5-30 ve PSf10-30 membranları kullanılarak filtrasyonu sonucu membranlarca tutunan metal miktarları. ($C_{başlangıç}$ = 500 mg/L, ΔP = 1 bar)…… 52
Şekil 4.19. PSf10-0 membranı boyunca başlangıç metal iyonu konsantrasyonuna göre filtre edilen (a) Pb^{2+} ve (b) Ni^{2+} iyonlarının 25°C, pH 6 ve 1 bar transmembran basınçlarındaki adsorpsiyon kinetiği. Semboller deneysel dataları, kesikli ve düz çizgiler ise sırasıyla en uygun sanki birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik model sonuçlarını ifade etmektedir.……..... 53
Şekil 4.20. (a) Pb^{2+} ve (b) Ni^{2+} çözeltilerinin filtre hacimlerine göre filtrat konsantrasyon değişimleri……..……..…. 55
Şekil 4.21. PSF10-30 membranının kurşun adsorplama performansının tekrarlanabilirliği……..……..…… 56

Şekil 4.22. PSF10-30 membranının kurşun desorplama performansının tekrarlanabilirliği……..…… 57
Şekil 4.23. Çapraz akışlı filtrasyon modülünde PSf10-0 membranının zamana göre su geçiş değerleri…….…….. 58
Şekil 4.24. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 50 ppm sabit kurşun besleme çözeltisinin filtrasyonu boyunca katı fazda adsorbe olan kurşun miktarının zamana karşı değişimi……..……...… 59
Şekil 4.25. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 0.5 bar sabit basınçta farklı kurşun besleme çözeltilerinin filtrasyonları boyunca katı fazda adsorbe olan kurşun miktarlarının zamana karşı değişimi……...… 60
Şekil 4.26. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 0.5 bar sabit basınçta farklı kurşun besleme çözeltilerinin filtrasyonları boyunca filtre edilen çözelti konsantrasyonunun filtrat hacmine göre değişimi…….…… 61
Şekil 4.27. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 100 ppm sabit nikel besleme çözeltisinin filtrasyonu boyunca katı fazda adsorbe olan nikel miktarının zamana göre değişimi……..…. 61
Şekil 4.28. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 0.5 bar sabit basınçta farklı nikel besleme çözeltilerinin filtrasyonları boyunca katı fazda adsorbe olan nikel miktarlarının zamana göre değişimi……...…… 62
Şekil 4.29. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 0.5 bar sabit basınçta farklı nikel besleme çözeltilerinin filtrasyonları boyunca filtre edilen çözelti konsantrasyonunun filtrat hacmine göre değişimi…….…… 62
Şekil 4.30. Filtrasyon sıcaklığının (a) Pb^{+2} ve (b) Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyon miktarları üzerine etkisi…….…….... 64
Şekil 4.31. Filtrat çözeltisi içindeki kurşun konsantrasyonunun (a) 0.5 bar, (b) 1.0 bar ve (c) 2.0 bar basınçlarda, başlangıç konsantrasyonu ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması……. 67

Şekil 4.32. Filtrat çözeltisi içindeki kurşun konsantrasyonunun (a) 50 ppm, (b) 100 ppm ve (c) 200 ppm başlangıç konsantrasyonlarında, transmembran basınç ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması……..…… 68
Şekil 4.33. Filtrat çözeltisi içindeki nikel konsantrasyonunun (a) 0.5 bar, (b) 1.0 bar ve (c) 2.0 bar basınçlarda, başlangıç konsantrasyonu ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması……..…… 69
Şekil 4.34. Filtrat çözeltisi içindeki nikel konsantrasyonunun (a) 50 ppm, (b) 100 ppm ve (c) 200 ppm başlangıç konsantrasyonlarında, transmembran basınç ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması…….……..….. 70
Şekil 4.35. Membranca adsorbe edilen kurşun miktarının (a) 0.5 bar, (b) 1.0 bar ve (c) 2.0 bar basınçlarda, başlangıç konsantrasyonu ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması……. 71
Şekil 4.36. Membranca adsorbe edilen kurşun miktarının (a) 50 ppm, (b) 100 ppm ve (c) 200 ppm başlangıç konsantrasyonlarında, transmembran basınç ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması…….…… 72
Şekil 4.37. Membranca adsorbe edilen nikel miktarının (a) 0.5 bar, (b) 1.0 bar ve (c) 2.0 bar basınçlarda, başlangıç konsantrasyonu ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması……..……...… 73
Şekil 4.38. Membranca adsorbe edilen nikel miktarının (a) 50 ppm, (b) 100 ppm ve (c) 200 ppm başlangıç konsantrasyonlarında, transmembran basınç ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması……..…….. 74

TABLO DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Bazı metal elementlerin fiziksel özellikleri ile içme sularında izin verilen üst limit değerleri …….… 6

Tablo. 2.2. lineer ve lineer olmayan fonksiyon tipleri…….…..… 20

Tablo. 2.3. Çok değişkenli regresyonda data seti…….…… 20

Tablo 3.1. Kompozit membran hazırlama aşamasında kullanılan polimer/zeolit/çözgen oranları……..…. 23

Tablo 4.1. Hidrotermal ve mikrodalga yöntemlerle üretilen zeolit nanotaneciklerin EDX elemental analiz değerleri (atomik %)…….. 31

Tablo 4.2. Metal iyonu adsorpsiyon deneysel verilerinin sanki birinci ve ikinci derece kinetik model denklemleriyle karşılaştırılması…….…. 46

Tablo 4.3. Çapraz akışlı filtrasyon deneylerinde çalışma basıncı ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonlarının hibrid membran verimliliğine etkileri……...…. 63

Tablo 4.4. Kurşun ve nikel iyonlarının filtre edilen çözeltideki konsantrasyonları ve membranca adsorbe edilen miktarları için en iyi sonucu veren çoklu değişkenli doğrusal olmayan regresyon model sabitleri……..…… 66

Tablo 4.5. Kurşun iyonlarının filtrat konsantrasyonundaki değişimini tanımlamak için kullanılan ANOVA doğrusal olmayan rasyonel model değişkenleri……..…….... 75

Tablo 4.6. Nikel iyonlarının filtrat konsantrasyonundaki değişimini tanımlamak için kullanılan ANOVA doğrusal olmayan rasyonel model değişkenleri……...…. 76

Tablo 4.7. Kurşun iyonlarının adsorpsiyon miktarlarındaki değişimi tanımlamak için kullanılan ANOVA doğrusal olmayan rasyonel model değişkenleri…….……..…. 76

Tablo 4.8. Nikel iyonlarının adsorpsiyon miktarlarındaki değişimi tanımlamak için kullanılan ANOVA doğrusal olmayan rasyonel model değişkenleri……...…. 77

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Yılmaz YÜREKLİ'ye teşekkür ederim. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Gıda Mühendisliği Bölümü'ne AAS cihazının kullanımına izin verdikleri için teşekkür ederim. Sayın Yrd.Doç.Dr. Levent AYDIN'a regresyon analizlerinde yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Sayın Melih Savran'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan aileme minnettarım.

Bu tez, 113Y159 nolu TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

Mehmet YILDIRIM

Manisa, 2015

ÖZET

Yüksek Lisans

ZEOLİT NANOPARTİKÜL İÇERİKLİ KOMPOZİT MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet YILDIRIM

Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yılmaz YÜREKLİ

Ünitelerin küçültülmesi, proses süresi ve enerjinin azaltılma gereksinimleri, daha kompakt ve fonksiyonel malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesine sebep olmuştur. Geleneksel yöntemlerle endüstriyel atıksular içerisinde bulunan metal iyonlarının giderimi iki aşamada gerçekleşen askıdaki taneciklerin ön-filtrasyonu ve metal adsorpsiyonunu içerir. Bu çalışmada, her iki proses, kurşun ve nikel ağır metalleriyle hazırlanmış sentetik çözeltilerin arıtılması için zeolit nanotanecik aşılanmış polisülfon (PSf) membranı vasıtasıyla birleştirilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD), elektron taramalı mikroskop (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analiz sonuçları, geleneksel hidrotermal yöntemle üretilen zeolit nanotaneciklerin, yaklaşık 170 nm boyutunda çok küçük ve düzgün tanecik yapısına sahip, Si/Al oranı 1.24 olan saf NaX olduğunu göstermektedir. 25˚C'de yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmaları, NaX nanotaneciklerin kurşun, nikel, bakır ve gümüş katyonlarına karşı yüksek afiniteye sahip olduğunu göstermiştir. Polimer dökme çözeltisi içerisinde NaX oranının %10'a kadar artırıldığında gözenek yarıçapları 15 nm'den 40 nm'ye kadar değişen asimetrik membranlar üretilmiştir. NaX ilavesiyle artan hidrofiliklik ve gözenek büyüklüğü, 30 saniye evaporasyon süresine maruz bırakılan membranın hidrolik su geçirgenlik değerinin (L_p) 23'den 45 L/m^2.h.bar'a kadar artmasına sebep olmuştur. Membran oluşum süresince evaporasyon süresinin uzatılması (300 s) veya iptal edilmesi, gözenekli membran yapısını ciddi bir şekilde değiştirmiştir ve dolayısıyla, birinci (PSf10-300) ve ikinci (PSf10-0) membran mimari yapıları için L_p değeri sırasıyla, 0.7 ve 57 L/m^2.h.bar olarak minimum ve maksimum değerlere ulaşmıştır. Dikey akışlı filtrasyon modülünde PSf10-0 membranı kullanılarak 1 bar basınçta ve 60 dakika boyunca metal çözeltilerinin filtrasyonları, başlangıç kurşun konsantrasyonunun 50 ppm'den 500 ppm'e arttırıldığında membran sorpsiyon kapasitesinin 359 mg/g'dan 681 mg/g'a arttığını göstermiştir. Nikel çözeltilerinin filtrasyonlarında, 200 ppm besleme çözeltisinde neredeyse adsorpsiyon dengesi olan 122 mg/g değere ulaşılmıştır. Deneysel adsorpsiyon izotermleri en iyi Langmuir model ile tanımlanmış ve katı fazdaki maksimum denge miktarı 790 ve 157 mg/g olarak sırasıyla kurşun ve nikel iyonları için öngörülmüştür. Çapraz akışlı filtrasyon deneyleri farklı basınç, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve sıcaklıkta kurşun ve nikel katyonları için yapılmış ve hibrid membranların düşük basınç, konsantrasyon ve sıcaklıkta kullanılmaları durumlarında filtrat içindeki metal konsantrasyonlarının çevre ve sağlık örgütlerinin önerdiği limit değerlere çok daha yaklaştığı sonucuna ulaşılmıştır.

Deneysel veriler çoklu değişkenli rasyonel model fonksiyonu ile analiz edilmiş ve hedef fonksiyonu tanımlamada son derece başarılı olmuştur.

Anahtar kelimeler: Malzeme, Filtrasyon; Hibrit membran; Metal giderimi; Zeolit nanotanecik,

2015, 101 sayfa

ABSTRACT

M.Sc.

ZEOLITE NANOPARTICLES CONTAINING COMPOSITES PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MEMBRANES

Mehmet YILDIRIM

Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yılmaz YÜREKLİ

The requirement for the reduced unit size, process time and energy leads to design and develop more compact and functional materials. Conventional processes for the removal of heavy metals in the industrial effluents consist of pre-filtration of the suspended particles and metal adsorptions which are carried out by two separated units. In this study, two processes were coupled via zeolite nanoparticles impregnated polysulfone (PSf) membrane which was used for the removal of lead and nickel cations in synthetically prepared solutions. The results obtained from X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) analysis revealed that the synthesized zeolite nanoparticles using conventional hydrothermal method (60˚C and 4 days) was pure NaX with ultrafine and uniform particle sizes around 170 nm and Si/Al ratio of 1.24. Batch adsorption studies at 25˚C revealed that, NaX nanoparticles have high affinities against lead, nickel cations. Asymmetric membranes were fabricated with pore radius changed from 15 to 40 nm when the amount of NaX was increased to 10w% in the casting solution. The increase in pore sizes and hydrophilicity with the addition of NaX caused to increase hydraulic water permeabilities, L_p, from 23 to 45 L/m^2.h.bar at which 30 seconds of evaporation time was applied for the fabrication of the membranes. Extending or neglecting the evaporation periods as 300 or 0 second during membrane formations altered the porous structure of the membranes significantly and hence L_p values were minimized as 0.7 L/m^2.h.bar and maximized as 57 L/m^2.h.bar for the former (PSf10-300) and latter (PSf10-0) membrane architectures respectively. Filtration of metal ion solutions through PSf10-0 membranes under 1 bar transmembrane pressure for 60 min revealed that the sorption capacity of the membranes were increased from 359 to 681 mg/g as the initial lead concentrations were increased from 50 to 500 ppm respectively. During filtration of nickel solutions, equilibrium sorption value was almost achieved as 122 mg/g at 200 ppm initial feed solution. Equilibrium sorption isotherms were best fitted to Langmuir model and the maximum equilibrium amount on the solid phase were predicted as 790 and 157 mg/g for the lead and nickel ions respectively. Cross flow filtration experiments were carried out at different pressures, initial metal concentrations and temperatures and it was achieved that under low pressures, temperatures and initial metal concentrations, the permeate concentrations are close to the limit values provided by environmental and health organizations. Experimental

data were regressed by the multiple variables rational model function and successfully described the response function.

Keywords: Material, Filtration; Hybrid membrane; Metal removal; Zeolite nanoparticle

2015, 101 pages

1. GİRİŞ

Endüstrileşmenin hızla artması ve geleneksel atık su arıtımının yetersiz kalmasından dolayı, temiz su kaynaklarının sürdürülebilirliğinin sağlanması günümüzde önemli bir problem haline gelmiştir. Çevre ve sağlık örgütleri tarafından düzenlenen yeni limit değerleri, firmalar üzerinde yeni teknoloji ve ileri malzemeler geliştirmeleri yönünde baskılar oluşturmaktadır. Atık sulardaki ağır metallerin gideriminde yaygın olarak, kimyasal çöktürme, iyon-değişimi ve elektrokimyasal kaplama gibi geleneksel yöntemler kullanılır[1]. Özellikle kirlilik konsantrasyonunun 10-100 mg/L aralığında olduğu durumlarda yüksek enerji gereksinimi, daha maliyetli arıtıma ihtiyaç duyulan aşırı toksik çamurların oluşması ve arıtılan su kalitesinin kabul edilebilir limitlere ulaşamaması gibi geleneksel yöntemlerin birçok dezavantajları bulunmaktadır[2]. Adsorpsiyon, özellikle ucuz adsorbentler kullanıldığında atık suların arıtımı için basit ve etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Genelde, kesikli proses olarak bilinen adsorpsiyon prosesleri büyük hacimli atık suların arıtımlarında yetersiz kalmaktadır. Dolgulu kolon sürekli sistemlerde ise, kolon boyunca gerçekleşen basınç düşmesini minimize etmek için büyük tanecikli adsorbentlerin kullanılmaları tercih edilmektedir. Nanoboyutlu emsallerine göre daha düşük yüzey alanı ve aktif bölgelere sahip adsorbentlerle düşük verimlilikte çalışılmış olunur. Bunlara ilaveten, atık su içerisinde askıda bulunan yüklü bileşenler, adsorbent yüzeyi ile doğrudan etkileşim yapabilecekleri için, yüzey kirliliğine ve aktif bölgelerin bloke edilmesine sebep olurlar, böylece adsorpsiyon kapasitesinde ciddi azalmalara neden olurlar. Adsorpsiyon malzemesi olarak en yaygın kullanılanlardan malzemelerden biri zeolitlerdir.

Zeolitler, alümina silikat moleküler elekleridir. İyi tanımlanmış gözenekli yapısı ve iskelet sistemindeki Si^{+4} ve Al^{+3} arasındaki net negatif yükü karşılamak için alkali veya toprak alkali metal katyonlarının hareketliliği, zeolitleri, ayırma ve saflaştırma [3, 4, 5], ileri malzemeler [6, 7, 8], membran malzemeleri ve katkıları [9, 10, 11] gibi birçok uygulamalar için çekici hale getirmiştir. Fajosit X tipindeki zeolitlerin iskelet yapısında 8Å çapında boşluklar bulunur. Kafes ve çift hekzagonal halkadaki alkali metaller bu boşluğa girebilecek büyüklükteki birçok ağır metal katyonlarıyla yer değiştirebilirler. İyon değişim yetenekleri ve hidrofilik özelliklerinden dolayı zeolitler, sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak

kullanılmaktadırlar [12]. Son yıllarda, nanometre ölçeğinde sentezlenen zeolitler, mikron boyutundaki emsallerine göre çok büyük yüzey alanlar, daha fazla erişilebilir aktif bölgeler ve daha kısa difüzyon yolu gibi benzersiz özelliklerinden dolayı dikkatleri üzerinde toplamaktadırlar. Bu özellikler daha gelişmiş sorpsiyon verimliliği sağlamaktadır [13]. Literatürde, nano zeolitlerin üretimi için genellikle iki metot önerilmektedir. Birinci yaklaşım organik bir şablon içinde berrak alümina silikat çözeltisini kullanan hidrotermal yönteme dayanırken, diğer metot ise organik şablona ihtiyaç duymaz. Ilımlı proses koşulları, yüksek saflığa ve homojenliğe sahip son ürün, kontrol edilebilir kristal büyüklüğü, çevre dostu ve tek bir adımda nihai ürüne ulaşılması gibi özellikler ikinci metodun avantajları arasında sayılabilir [14].

Membran su arıtma sistemleri, istenilen kalitede yeterli su kaynaklarının korunabilmesi için gelecek vadeden bir çözüm olarak görülmektedir. Bu alanda farklı mühendislik disiplinleri, temel bilimsel prensipleri ve malzeme teknolojileri kullanılarak, sistemlerin tasarım, analiz ve imalatı ile ilgili çalışmaları matematiksel olarak modellemek süretiyle problemlere analitik çözümler sunmaktadırlar. Membran ayırma işlemlerinde araştırmaların büyük bir kısmı, seçici geçirgenliği yüksek ve kirlenme direnci düşük membranların üretilmesi yönündedir. İnce ve yoğun üst tabaka ve gözenekli alt destek tabakasından oluşan asimetrik membranların üretilmesi ile seçici geçirgenlik ciddi oranlarda artırılabilmektedir. İnce bir film halinde dökme polimer çözeltisi nonsolvent içeren bir koagülasyon banyosuna yerleştirildiğinde daldırma ve çöktürme ile indüklenen faz dönüşüm prosesi (NIPS) gerçekleşir. Dökme çözelti içerisindeki solvent ile nonsolventin yer değiştirmesiyle asimetrik membran oluşur. Solvent yer değiştirme hızı membranın nihai gözenek büyüklüğü ve gözenekliliğini belirler [15]. Son yıllarda, özel su arıtım uygulamalarında kullanılmak üzere polimer malzemesi ile inorganik nano malzemeler birleştirilerek yeni membran tasarımları oluşturulmaktadır [16]. Bu şekilde hazırlanan hibrid membranlar, hidrofilikliğin, gözenek çapı ve gözenekliliğin, yük yoğunluğunun, mekanik dayanımın kolayca ayarlanması, fotokatalitik, antibakteriyel ve adsorptif kabiliyetlerin kazandırılmasıyla istenilen çıktıyı sağlayabilmektedirler [11, 17, 18, 19, 20].

Bu çalışmada, adsorpsiyon ve filtrasyon proseslerinin tek bir ünitede gerçekleştiği zeolit nanotanecikleri ilave edilmiş PSf membranları kullanılarak sentetik çözelti içerisindeki Pb^{+2} ve Ni^{+2} katyonlarının giderimi hedeflenmektedir. Literatürde, homojen nano-kompozit membranlar gaz karışımlarının seçici geçirgen özelliklerini

ciddi şekilde değiştiren nano-malzemelerin adsorpsiyon kabiliyetlerini kullanarak gaz fazı uygulamalarında yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [21]. Buna rağmen, zeolit nano-tanecik ilave edilmiş PSf ultrafiltrasyon membranlarının filtrasyon performansları ve ağır metalleri giderme kapasiteleri ile ilgili daha önce yayınlanan bir çalışma literatürde bulunamamıştır. Birleştirilmiş bu yaklaşımın, hidrofilikliğin ve gözenek büyüklüğünün artmasından dolayı su geçiş değerini artıracağı, yüzey alanı ve erişilebilir aktif bölgelerin artmasından dolayı sorpsiyon kapasitesini artıracağı, sinerjik etkiden dolayı tek bir adımda tam bir arıtma sağlayacağı, enerji gereksinimini azaltacağı ve sürekli bir ayırma sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu amaçla, zeolit nanotanecikler geleneksel ve mikrodalga hidrotermal yöntemlerle üretilip, farklı oranlarda PSf içerisine ilave edilmişlerdir. Üretilen membranların fiziksel ve kimyasal yapıları XRD, SEM-EDX, FTIR-ATR, TGA-DTA ve yüzey temas açıölçer cihazlarıyla karakterize edilmiştir. PSf içerisindeki zeolit miktarının ve evaporasyon süresinin hidrolik su geçirgenlik değerine ve metal iyonu giderimine etkileri incelenmiştir. Statik ve dinamik koşullardaki adsorpsiyon kinetiği görünüşte (pseudo) birinci ve ikinci derece kinetik model denklemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri deneysel denge sorpsiyon datalarını tanımlamada kullanılmışlardır. Hibrid membranların metal iyonlarıyla kirletildikten sonra rejenerasyon kabiliyetleri dinamik koşullarda dikey akışlı filtrasyon modülü kullanılarak test edilmiştir. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile hibrid membranların, farklı başlangıç metal konsantrasyonları, basınç ve sıcaklık gibi çalışma koşullarındaki adsorpsiyon ve filtrasyon kabiliyetleri ölçülmüştür. Deneysel dataların çoklu değişkenli rasyonel bir model fonksiyonu kullanılarak regresyon analizleri yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Su, canlı yaşamının en temel unsurlarından biridir. Su bir besin maddesi olduğu gibi aynı zamanda yapısında bulundurduğu mineral ve bileşiklerle insan vücudunda birçok reaksiyonun gerçekleşmesinde önemli bir görev üstlenir. Su insan vücudunda metabolizmayı tetikler, hücrelerin kendini yenilemesini sağlar. Hücrelerin yaşamsal faaliyetleri, vücut fonksiyonlarının yerine getirilmesi, vücudun su dengesinin korunması ile mümkündür. Hayatın devamı için bu kadar önemli olan suyun kirlenmesi yaşamı tehlikeye sokar.

Ekosistem içinde, su ortamları, kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı bölge olmasından dolayı, hava ve toprağa oranla en yoğun kirlenmeye maruz kalan kısımdır. Organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisidler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler doğal dengeyi bozan kirleticiler arasında yer almaktadır. Endüstriyel atıklar ve bazı pestisitler grubuna dahil olan ağır metaller, ekolojik denge için büyük tehdit oluşturmaktadır.

2.1. Ağır Metaller

Ağır metaller yoğunlukları 5 g/cm^3 den yüksek olan metallerdir. Çeşitli endüstrilerden ve kentsel atık suların içinde bulunan metaller su kirliliğinin başlıca nedenleridir. Zehirleyici özelliklerine rağmen ağır metaller, canlıların yaşam süresinde önemli roller üstlenirler. Redoks tepkimelerinde kullanılırlar, elektrostatik interaksiyonlarda molekülleri stabilize ederler, enzimlerin yapısal bileşeni olarak görev alırlar ve osmotik basıncın düzenlenmesinde etkilidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik etkiye sahiptirler.

Kurşun, bakır, nikel, gümüş gibi metal iyonları, endüstriyel atık sularda bilinen kirleticilerdir ve deşarj sonunda istenilen limit değerlere indirgenemedikleri takdirde toprak ve suda yaşayan canlılar tarafından kısa sürede emilip çevre kirliliği ve sağlık açısından birçok olumsuz problemlere neden olurlar. Günümüzde, kentsel ve endüstriyel atık sular içindeki ağır metal seviyeleri şehirleşme ve endüstrileşmenin hızla gelişmesinden dolayı üstel bir şekilde artmıştır. Sınıflandırılmış 50'nin üzerinde ağır metal elementi vardır ve bunların 17'si yüksek toksisiteye sahiptir. Toksisite seviyesi metal tipine, biyolojik rolüne ve maruz kalan organizma tipine göre

değişmektedir. Ağır metallerin su ortamları üzerinde önemli bir etkisi olduğu kadar, besin zincirleri doğrultusunda insanlar üzerinde de belirgin bir etki oluşturmaktadır. Genellikle içme sularında zehirlenmelere neden olan ağır metaller, kurşun, demir, kadmiyum vb.'lerdir. İçme suyundaki ağır metal toksisitesinin bilinen ölümcül etkileri, çocukların büyüme ve gelişmelerinde yavaşlama, kanser, organ tahribatları, sinir sistemi tahribatları ve aşırı durumlarda ölüm olarak sıralanabilir. Ayrıca, kan bileşenlerinin düzensizleşmesine sebep olurlar. Bu metallere uzun süreli maruziyet, alzheimer, parkinson, distrofi, çoklu skleroz hastalıkları gibi fiziksel ve sinirsel dejeneratif süreçlerle sonuçlanır. İçme sularında bilinen en önemli ağır metallerden biri de kurşundur. İzin verilen limitlerin üzerinde metabolik zehirlenme ve enzim inhibitör etkisi gösterir. Kurşunun kemik içindeki kalsiyumla yer değiştirme kabiliyeti vardır ve bu şekilde uzun dönemler kemik içinde kalabilir. Ağır metallerin kalıcı zararlarını gidermek için çevre ve sağlık kuruluşları WHO, EPA, USEPA içme suları ve sulama suları için üst limitler getirmişlerdir. Bazı metal elementlerin fiziksel özellikleri ile WHO (2008)[22]'e göre içme sularına getirilen maksimum limitler Tablo 1'de verilmiştir.

Ağır metaller, su kaynaklarına endüstriyel atıklar ve asit yağmurlarının toprağı ve dolayısıyla bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Endüstriyel atık üreten elektro kaplama ve metal yüzey işleme endüstrileri atıkların önemli miktarını oluşturmaktadır. Ahşap işleme endüstrileri daha çok arsenik içeren deşarjlara sahipken, inorganik pigment prosesi ise genellikle krom bileşikleri ve kadmiyum sülfat atıkları üretmektedir. Petrol rafineleri, nikel, vanadyum ve krom ile kirletilmiş katalistler, fotoğraf film üreticileri ise yüksek miktarlarda gümüş ve demir siyanür deşarj etmektedirler. Hızla gelişen sanayileşme ve bunun sonucunda çevre ve sağlık örgütleri tarafından getirilen yeni standartlar, bütün bu üreticilerin çok büyük miktarlarda ürettikleri tehlikeli atıklar kategorisine dahil edilen atık su, tortu ve çamurları daha ekonomik ve çevre dostu arıtma teknolojileriyle limit değerlerin altına düşürülmesini mecbur kılmaktadır.

Doğada az miktarlarda fakat yaygın bir şekilde bulunan, mavimsi-gümüş grisi renginde olan kurşun, inorganik ve organik formda olabilir. Organik Pb bileşiği, petrol yapısına eklenen formdur. En çok kurşun, asit bataryalar, lehim ve alaşımlarda kullanılır. Petrol uygulamalarında kursunun tetraetil ve tetrametil gibi organik

kurşunlar vuruntu önleyici ve yağlayıcı olarak geniş bir uygulama alanına sahip olmasına rağmen birçok ülkede aşamalı olarak durdurulmuştur.

Kurşun, içme suyuna boruların korozyonu ile girebilir. Asidik ortamda korozyon daha da kolay gerçekleşir. Gıda, hava veya sudan yüksek dozda kurşun alımı vücutta çeşitli hasarlara neden olur. Kurşun, hemoglobin biyosentezinde aksama ve anemi, kan basıncında artış, böbrek hasarı, sinir sisteminde aksama, beyin hasarı, sperm hasarları ile erkeklik verimliliğinde azalma, çocukların öğrenme kabiliyetlerinde azalma ve saldırganlık gibi birçok istenmeyen etkiye neden olabilir.

Nikel içeren atık suların üretiminde kaplama, seramik, sırlama ve motorlu taşıtlar ve uçak endüstrileri başı çeker. Nikel, çeşitli alaşımlar, metal para, pil, mıknatıs, elektrik kontağı ve elektrot, buji ve makine parçalarının yapımında kullanılır. Yağ ve diğer organik maddelerin hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Nikel türevlerinden en zehirli olan nikeltetrakarbon, insanlarda çeşitli deri rahatsızlıklarına neden olur. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir.

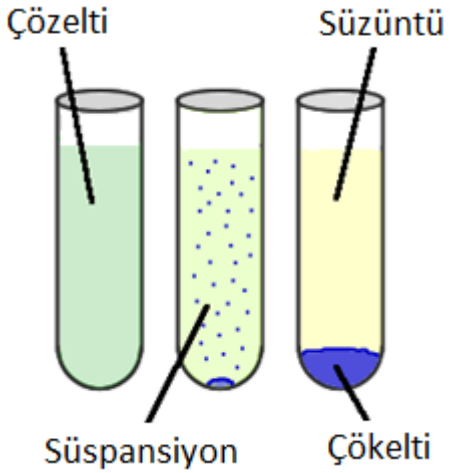
Tablo 2.1. Bazı metal elementlerin fiziksel özellikleri ile içme sularında izin verilen üst limit değerleri

Özellikler	**Kurşun**	**Nikel**	**Bakır**	**Gümüş**
Yoğunluk (g/cm^3)	11.35	8.908	8.96	10.49
Elektriksel iletkenlik (1/mΩ.cm)	48.1	143	595.9	630.5
Elektronegatiflik	2.33	1.91	1.90	1.93
İyonik yarıçap (pm)	119	69	73	126
Maruz kalma limitleri (mg/m^3)	0.05	1	1	0.01
Maksimum limit (mg/L)	0.015	0.100	1.300	0.100

2.2. Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri

2.2.1. Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Kimyasal çöktürme, atıksulardan ağır metal giderimi için yaygın olarak kullanılan kolay ve ucuz bir yöntemdir. Suda serbest halde ya da zayıf kompleksler halinde bulunan metallerin giderilmesinde uygulanmaktadır (Şekil 2.1). Genellikle sönmüş kireç ($Ca(OH)_2$), alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$), demir (III) klorosülfat ($FeSO_4Cl$) veya kostik soda (NaOH) ilave edilmesiyle, serbest metal iyonlarının hidroksil veya sülfat iyonları ile birleşip çökelti oluşturması esasına dayanır.



Şekil 2.1. Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme metodu, kolay, ucuz ve pratik olmasına rağmen, çöktürme sonucu oluşan aşırı miktardaki çamurun bertarafı için ayrı ve daha pahalı bir arıtma işlemine ihtiyaç duyar.

2.2.2. Koagülasyon-Flokülasyon Yöntemi

Koagülasyon-flokülasyon ağır metal içeren atıksuların iyileştirilmesinde kullanılan diğer bir yöntemdir. Koagülasyon sedimentasyonu daha verimli hale getirmek için uygulanan kimyasal bir prosestir. Flokülasyon ise, koagülasyonda eklenen koagülantın etkinliğini arttırıcı fiziksel bir prosestir. Koagülasyon prosesinin prensibi atıksuya eklenen koagülantların kararsız partiküller oluşturması ve çökmesidir. Partikül boyutu arttıkça koagülasyonu, çamur floküllerine dönüşen kararsız partiküllerin flokülasyonu izler. Bu proseste temel husus, koagülant maddelerin uygun pH'da atıksuya ilave edilmesi ile atıksudaki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesidir. Koagülasyon işlemi

sonrasında oluşan kolloidal partiküller ve kimyasal reaksiyon sonucu oluşan tanecikler çok küçük yumaklar halinde birleşir. Çamur çöktürmesinde artış, çamuru susuzlaştırma özelliklerinin iyileştirilmesi, bakteriyel inaktivasyon kapasitesi ve oluşan çamurun stabilitesi bu yöntemin en önemli avantajlarıdır. Bu avantajlarının yanı sıra yüksek maliyetli kimyasal tüketimi ve ağır metal içeren çamurun bertarafı, dolayısıyla değerli metallerin geri kazanılamaması sistemin önemli dezavantajlarındandır [23].

2.2.3. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon, malzemelerin derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Adsorbsiyon, fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim zayıf bağlar (Van der Waals, hidrojen ve iyonik bağlar) ve çekim kuvvetleri sonucu meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük üstünlüğü tersinir olmasıdır. Yani adsorbent rejenere edilip yeniden kullanılabilir. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızı sıcaklığa bağlı olarak değişir [24].

Adsorbentler, amorf veya mikrokristal yapıya sahip doğal veya sentetik malzemelerden elde edilirler. Yüksek gözenekliliğe ve yüzey alanına sahip taneciklerdir. Kil, kömür, alümina ve silikatlar yaygın olarak kullanılan adsorbentlere örnek olarak verilebilir. Genel olarak kesikli ve sürekli karıştırmalı proseslerde veya dolgulu kolon sürekli adsorpsiyon ünitelerinde kullanılırlar (Şekil 2.2). Kesikli prosesler, büyük hacimli atık suların arıtımında yetersiz kalmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon sonrası, mikro ve nano boyutlu adsorbent taneciklerinin sıvı fazdan ayrıştırılması, ayrı bir ayrıştırma ünitesine; santrifüj veya filtrasyona gereksinim duyar. Dolgulu kolon adsorpsiyon işleminde ise, kolonda mikron altı tanecikler kullanımından yüksek basınç kayıpları oluşturmaması için kaçınılır. Bu durumda, adsorbentin yüzey alanı küçülür ve aktif bölgelerin tamamı kullanılamaz. Dolayısıyla, nano boyuttaki emsallerine göre daha düşük verimlilikte çalışırlar. Adsorpsiyon için tercih edilen malzemelerden biri zeolitlerdir.

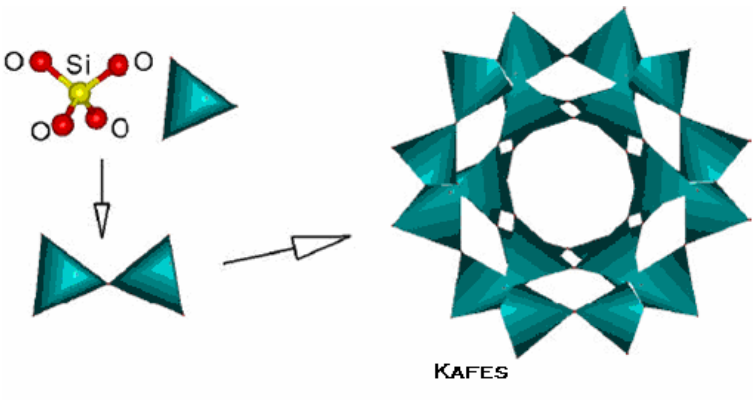
(a) (b)



Şekil 2.2. (a) kesikli ve (b) dolgulu kolon adsorpsiyon prosesleri

2.2.3.1. Zeolitler

Temel olarak zeolitler, doğal yollarla oluşan alümina silikat kristalleridir ve Şekil 2.3'te görüldüğü gibi, oksijen atomlarının paylaşılmasıyla birbirlerine bağlanan düzgün dört yüzlü moleküler bir yapıdan oluşur. İskelet yapısında bir veya iki değerlikli katyonlara sahip olması seçici olarak ağır metallerle yer değiştirebilme kabiliyetini sağlar, ayrıca, ucuz ve kolay bulunabiliyor olması ise atık suların arıtımında zeolitleri avantajlı duruma getirmiştir.



Şekil 2.3. SiO_4 tetrahedralarından oluşan zeolit kafesi.

En çok çalışılan doğal zeolitler arasında, klinoptilolit Pb^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2}, ve Cu^{+2} metal iyonlarına karşı en yüksek seçiciliği göstermiştir [25]. Bir diğer çalışmada, klinoptilolitin Cu^{+2}, Co^{+2} ve Ni^{+2} metallerine karşı seçiciliği ve NaCl ile yıkama sonrası 95% oranında rejenerasyonunun mümkün olduğu gösterilmiştir [26]. Klinoptilolitin katyon değişim kabiliyeti, ön işleme tabi tutulmasıyla (sodyum ile zenginleştirme) arttığı, bunun da verimliliği artırdığı rapor edilmiştir. Çalışılan ağır metallerin seçici adsorpsiyon sıralamaları ise aşağıdaki gibi elde edilmiştir [27].:

$Pb^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Cr^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Hg^{+2}$

Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması, daha düşük etkin pencereye ve daha düşük adsorplama kapasitelerine sahip olmaları nedenleriyle, bu özelliklerin geliştirildiği ve endüstriyel önemi olan yaklaşık 150 tür sentetik zeolitle rekabet edememektedirler. Bunlar arasında yaygın olarak kullanılanlar Linde type A (LTA), fajosit (FAU-X, Y) ve mobil five (MFI) yapay zeolitleridir.

2.2.3.2. Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamiği

Kesikli adsorpsiyon proseslerinde, adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri, sulu çözeltideki metal iyonu konsantrasyonunun zamana göre azalması takip edilerek, genel kütle denkliğinden aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t).V}{m} \quad (2.1)$$

Denklem 2.1'de, q_t (mg/g), birim adsorbent ağırlığınca tutunan metal iyonu miktarını, C_0 ve C_t (mg/mL), sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t (dak) zamanındaki sıvı faz metal konsantrasyonunu, V (mL) reaksiyon hacmini ve m (g), adsorbent miktarını tanımlamaktadır.

Adsorpsiyon hızının belirlenmesi adsorpsiyon sistemlerinin tasarım ve tanımlanmasında önemli bir faktördür. Kinetik sonuçlar, çözelti fazında çözünen maddelerin sorpsiyon çalışmaları için iyi bilinen Lagergren görünüşte birinci ve görünüşte ikinci dereceden kinetik modellerle analiz edilirler. Birinci dereceden kinetik denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1.(q_e - q_t) \quad (2.2)$$

Denklem 2.2'de, q_e (mg/g), birim adsorbent ağırlığınca adsorbe olan dengedeki metal iyonu miktarı için, k_1 (dak^{-1}), görünüşte birinci dereceden reaksiyonun hız sabiti için kullanılmaktadır. Denklem 2.2, t=0, q_t=0 ve t=t, q_t=q_t sınır koşulları için integre edilirse aşağıdaki denklem elde edilir.

$$q_t = q_e.\left(1 - e^{-k_1.t}\right) \quad (2.3)$$

Eğer, görünüşte birinci dereceden kinetik denklemin geçerliliği düşükse, kinetik datalar görünüşte ikinci dereceden kinetik mekanizmasının kullanılmasıyla aşağıdaki denklemle test edilir.

$$\frac{dq_t}{dq} = k_2.\left(q_e - q_t\right)^2 \quad (2.4)$$

Denklem 2.4'te, k_2, (mg/g.min), görünüşte ikinci dereceden reaksiyon hız sabitini ifade etmektedir. Denklem 2.4'ün t=0, q_t=0 ve t=t, q_t=q_t sınır koşullarında integrali alınırsa Denklem 2.5 elde edilir.

$$q_t = \frac{q_e^{\,2}.k_2.t}{1 + q_e.k_2.t} \quad (2.5)$$

Dengedeki adsorpsiyon verileri sorpsiyon proseslerinin ayırma üniteleri olarak uygulanabilirliğinin hesaplanmasında önemli bilgiler sağlar ve genellikle veriler, parametrelerinin yüzey özelliklerini ve sabit sıcaklıkta adsorbentin afinitesini açıklayan adsorpsiyon izoterm denklemleriyle tanımlanır. Bu çalışmada, sırasıyla Denklem 2.6 ve 2.7'de verilen Langmuir ve Freundlich model denklemleri deneysel denge sorpsiyon verilerini tanımlamada kullanılmıştır.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (2.7)$$

Denklem 2.6 ve 2.7'deki, q_m (mg/g), K_L (mg/L) ve C_e (mg/L) sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesini, Langmuir sabitini ve sıvı faz denge metal konsantrasyonunu ifade etmektedir, K_F (mg$^{1-1/n}$. L$^{1/n}$/g) ve n_F ise sırasıyla Freundlich sabitini ve Freundlich afinite sabitini tanımlamaktadır. Kinetik ve denge model denklemlerindeki bilinmeyenler, doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemiyle

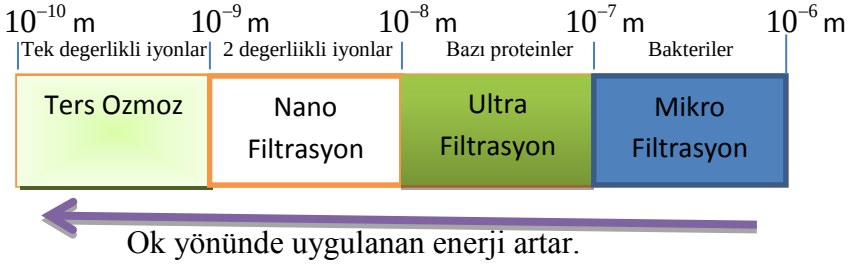
deneysel ve teorik değerlerin farklarının karelerinin toplamlarının minimize edilmesiyle aşağıdaki denkleme göre bulunur.

$$(hata)_{\min} = \sum \left((q_x)_{deneysel} - (q_x)_{teori} \right)^2 \quad (2.8)$$

Denklem 2.8'deki, q_x, herhangi bir zamandaki veya dengedeki adsorbe olan metal iyonu miktarı için kullanılmaktadır.

2.2.4. Membran Prosesleri

Topraktaki su ve vitaminlerin bitki hücreleri tarafından alınımı, vücut derisinin iç organları mikrobiyal patojenlere karşı koruması ve su kaybını engellemesi, akciğerdeki oksijenin kan hücrelerine taşınımı, kandaki ürenin böbrek tarafından süzülmesi gibi birçok doğal yolla gerçekleşen biyolojik membran proseslerinde seçici geçirgen zar veya biyolojik filmler kullanılır. Bu malzemeler taklit edilerek gaz veya sıvı sistemler için moleküler seviyede ayrıştırma yeteneğine sahip yapay membranlar geliştirilmiştir. Membran ayırma işlemlerinin kalbi olan seçici geçirgen faz, polimer, inorganik veya metal malzemelerden üretilirler ve istenilen molekülün geçişini kısıtlayarak çözeltideki daha küçük moleküllerin diğerlerinden ayrıştırılmasını sağlayan moleküler elekler olarak bilinirler. Membran boyunca filtre edilen saflaştırılmış çözelti ürün olabileceği gibi, filtre edilmeyen konsantre çözelti ise ikinci ürün olarak kullanılabilir. Membran saflaştırma ve ayırma işlemleri düşük enerji maliyeti, yüksek verimlilik ve çevre dostu teknolojiler sunmaları açısından damıtma, gaz absorpsiyonu, ekstraksiyon, çökeltme, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi geleneksel ayırma yöntemlerine göre daha avantajlıdır.



Şekil 2.4. Membranın tutabildiği parçacıklar ve süreç isimleri

Membran ayırma işlemleri ayrışacak bileşene uygulanacak itici güce göre sınıflandırılır. Buna göre, basınç farkına dayalı bir ayrıştırma işlemi mikrofiltrasyon

(MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) veya ters osmoz (RO) şeklinde adlandırılırken, buhar basıncı farkına göre pervaporasyon, sıcaklık farkına göre membran distilasyon, elektriksel potansiyel farkına göre de elektrodiyaliz diye adlandırılırlar. Bunlar arasında endüstride en yaygın olarak kullanılanları basınç ve elektriksel potansiyel farkına göre ayrıştırma gerçekleştiren sistemlerdir. Gözenek çapları, 0.1-10 μm arası MF, 0.1-0.01 μm arası UF, 0.01-0.001 μm arası NF ve 0.1-1 nm arası RO membranları için kullanılmaktadır (Şekil 2.4). Gözenek çapı azaldıkça yeterli akıyı sağlamak için uygulama basıncı MF ve UF için 1-5 bar, NF için 5-10 bar ve RO membranları için 10-100 bar gibi yüksek basınçlara çıkmaktadır. Polimerik membranlar ucuz, kolay işlenebilir ve fonksiyonellik kazandırılabilmeleri açısından diğerlerine göre daha çok tercih edilmektedirler. Asimetrik membranların Loeb ve ark. (1963)[28] tarafından keşfedilmesiyle membranların ters osmoz [29], ultrafiltrasyon [30], ve sağlık alanlarındaki Ward ve ark 1985 .[31] uygulamaları hızla artmıştır.

2.2.4.1. Membran Üretim Yöntemi

Membranların fiziksel yapısı veya morfolojisi tamamen yoğun veya gözeneksiz filmden tamamen açık veya gözenekli, kabuksuz, süngerimsi yapıya kadar geniş aralıklarda değişebilir. Polimer membranın morfolojisi membran boyunca taşınan kimyasal bileşenin taşınım modunu belirler ve bu yüzden taşınım hızını etkiler. İki farklı bileşenin birbirlerine karşı göreceli olarak membrandan geçme hızı membranın seçiciliği şeklinde tanımlanır. Membran üretiminde hedef, seçiciliği değiştirmeden taşınım hızını artırabilme yollarını bulmaktır. Asimetrik membran yapısı çok ince seçici geçirgen üst tabakaya sahip olup alt destek tabakası mekanik direnci artırmak için kullanılır. Akışa karşı sadece üst tabakanın direnç göstermesi, akış direncini yüksek miktarlarda düşürmektedir. Asimetrik membranlar faz dönüşüm yöntemine göre hazırlanırlar. Faz dönüşümü, bir çözgen içindeki (veya çözgen karışımı) homojen polimer çözeltisinin tek fazdan ikili faza dönüşümünü ifade eder. İkili faz sistemi, membran yapısını oluşturan katı faz (polimerce zengin) ve membranın son durumundaki gözenekleri oluşturan sıvı fazı (polimerce fakir) içerir.

Belirli sıcaklık ve kompozisyonda homojen bir çözelti oluşturabilen ve bu koşullar değiştirildiğinde iki faza ayrışan herhangi bir polimer-çözgen karışımı kullanılarak faz dönüşümü metoduyla membran üretilebilir. Örneğin, faz dönüşümü homojen

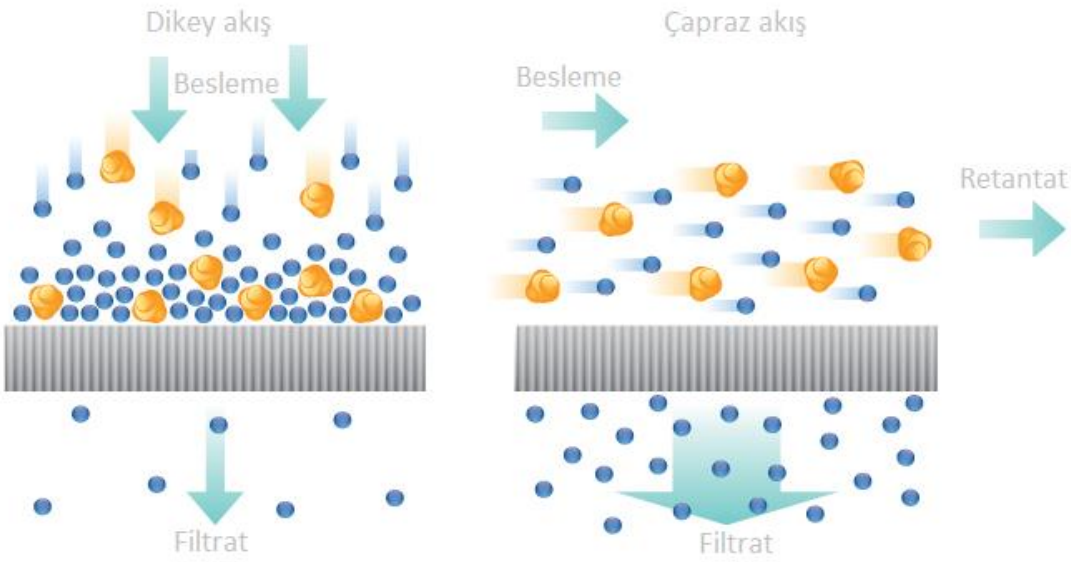
polimer çözeltisindeki çözgenin buharlaştırılmasıyla veya sadece yüksek sıcaklıklarda homojen olan dökme polimer çözeltisinin soğutulmasıyla başlatılabilir. Faz ayrıştırması, homojen polimer çözeltisine üçüncü bir bileşenin (çözgen olmayan) dahil edilmesiyle de gerçekleştirilebilir. Bu özel değişim ıslak faz dönüşüm tekniği diye adlandırılır. Homojen polimer çözeltisi koagülasyon banyosuna konarak çözgen ile suyun yerdeğişimi sağlanır. Bu aşamada, film içindeki çözgen miktarı azaldıkça, polimer çökelmeye başlar ve polimerce zengin/fakir iki faz oluşur. İki faz oluşmaya başladığı anda membran morfolojisi artık sabitlenmiştir. Değişik polimer/çözgen/su oranları ve proses şartları ile farklı morfolojilere ve dolayısıyla transport özelliklere sahip membranlar elde edilebilir.

2.2.4.2. Filtrasyon Akış Sistemleri

Membran akış sistemlerini Şekil 2.5'de görüldüğü gibi dikey akış ve çapraz akış olarak iki grupta inceleyebiliriz. Dikey akışlı filtrasyon sistemleri, kesikli prosesler olup, genelde küçük miktarlarda veya laboratuvar ortamlarında ayrıştırma amaçlı kullanılırlar. Araştırma laboratuvarlarında, hızlı ve kolay bir yöntem olduğu için memrban karakterizasyonlarında kullanılırlar. Endüstriyel uygulamalarda en büyük dezavantajı, membran kirliliğinin; gözeneklerin tıkanması ve yüzeyde kek tabakasının oluşmasının çok kısa sürelerde gerçekleşip, akı değerinin ciddi oranlarda azalmasıdır.

Çapraz akışlı filtrasyon sistemi, dikey akış filtrasyondan farklı olarak teğetsel bir akışa sahiptir. Bundan dolayı filtrasyon verimi, membranın efektif yüzey özelliklerine bağlıdır.

Çapraz akışlı filtrasyon sisteminde, yüksek geri devir hızlarının sağladığı çapraz akış hızları membran yüzeyinde türbülansı arttırır ve böylece beslemedeki katıların membran yüzeyinde birikmelerini azaltır. Bazı durumlarda, geri devir hızı filtrasyon hızının 10 katı kadar yüksek olabilmektedir. Bu, aynı zamanda yüzeydeki konsantrasyon polarizasyon tabakasının kontrolünü de sağlar. Çapraz akış filtrasyon sistemi sürekli bir proses olup, filtre edilen çözelti ürün olarak değerlendirilebileceği gibi, retentat çözeltisi de konsantre ürün olarak kullanılabilir.



Şekil 2.5. Dikey ve çapraz akış filtrasyon sistemlerinin şematik gösterimi

2.3. Deneysel Verilerin Modellenmesi

Hedef bileşenin (metal iyonları) filtrasyon işlemi boyunca transport (adsorpsiyon ve permeation) hızının modellenmesi sistem verimliliğinin tespit edilebilmesi açısından önemlidir. Model denklemler membranın transport karakteristiğinin optimize edilebilmesini sağlarken aynı zamanda filtrasyon koşullarının da maksimum verimlilikte çalışabilmesi için önerilerde bulunur. Matematikte, deneysel dataların bazı matematiksel fonksiyonlara yakınsaması regresyon analizi denilen bir seri yöntemle sağlanabilmektedir. Regresyon analizi, aralarında sebep-sonuç ilişkisi bulunan iki veya daha fazla değişken arasındaki ilişkiyi belirlemek ve bu ilişkiyi kullanarak o konu ile ilgili tahminler ya da kestirimler yapabilmek amacıyla yapılır. Eğer tek bir değişken kullanılarak analiz yapılıyorsa buna tek değişkenli regresyon, birden çok değişken kullanılıyorsa çok değişkenli regresyon analizi olarak isimlendirilir. Değişkenler arası ilişkiler bilindiğinde, bir değişkenin değerine bakarak diğerinin değeri tahmin edilebilir. Regresyon analizinin temelinde gözlenen bir olay değerlendirilirken, hangi olaylardan etkilendiğinin belirlenmesi yatmaktadır. Bu olaylar bir veya birden çok olacağı gibi etki düzeyleri farklı seviyelerde de olabilir. Regresyonda, verilerin matematiksel gösterimle, bir fonksiyon olarak tanımlanması gerekmektedir. Regresyon analizi yapılırken kurulan matematiksel modelde yer alan değişkenler bir bağımlı değişken ve bir veya birden çok bağımsız değişkenden oluşmaktadır. Değişkenler sayılabilir veya ölçülebilir niteliktedir. Bu

analiz tekniğinde iki (basit regresyon) veya daha fazla değişken (çoklu regresyon) arasındaki ilişki açıklamak için matematiksel bir model kullanılır ve bu model regresyon modeli olarak adlandırılır.

2.3.1. Tek Değişkenli Regresyon

2.3.1.1. Doğrusal Regresyon

Basit doğrusal regresyon iki sürekli değişken (tahmin edilmeye çalışılan bağımlı değişken ve bağımsız değişken) arasındaki ilişkiyi kullanarak bir doğru denklemi oluşturmayı amaçlayan bir yöntemdir. Deneysel ve tahmin edilen tüm veri noktaları arasındaki uzaklığın karelerinin minimize edilmesi ile doğrunun optimize edilmesi sağlanır. Basit regresyon modeli:

$$Y=\alpha+\beta X+\varepsilon \quad (2.9)$$

şeklinde bir bağımlı ve bir de bağımsız değisken içeren bir modeldir. Burada; Y; bağımlı (sonuç) değisken olup belli bir hataya sahip olduğu varsayılır. X; bağımsız (sebep) değiskeni olup hatasız ölçüldüğü varsayılır. α; sabit olup X=0 olduğunda Y'nin aldığı değerdir, β ise regresyon katsayısı olup, X'in kendi birimi cinsinden 1 birim değişmesine karşılık Y'de kendi birimi cinsinden meydana gelecek değişme miktarını ifade eder, ε, tesadüfi hata terimi olup ortalaması sıfır varyansı σ^2 olan normal dağılış gösterdiği varsayılır. Bu varsayım, parametre tahminleri için değil, katsayıların önem kontrolleri için gereklidir.

Bir regresyon modeli oluşturulurken genelde en küçük kareler ve en büyük olabilirlik teknikleri olarak bilinen iki yaklaşımdan birisi kullanılır. Eğer hata teriminin *normal dağılım* göstermesi seklinde bir varsayım varsa en büyük olabilirlik, hata teriminin dağılışı ile ilgili herhangi bir varsayım söz konusu değilse en-küçük kareler tekniği kullanılarak parametreler tahmin edilir. Örneğin;

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \quad (2.10)$$

şeklinde düşünülen bir modelin regresyon sabitlerinin hesaplanması aşağıdaki formüllere göre yapılabilir.

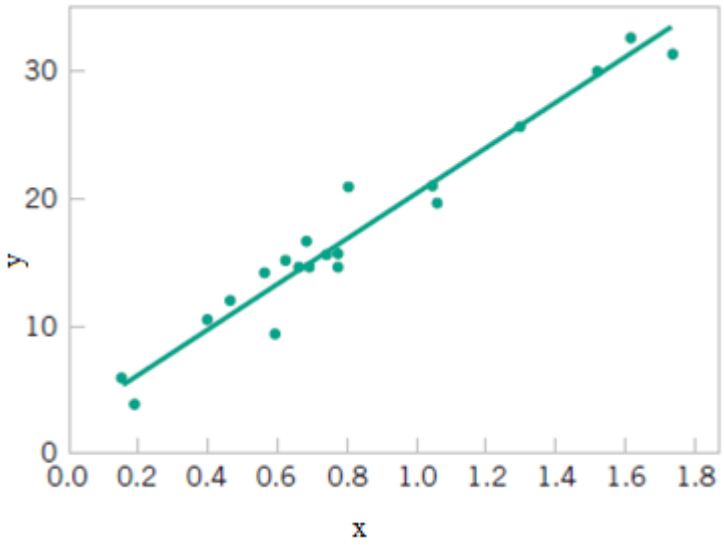
$$\widehat{\beta}_0 = \bar{y} - \widehat{\beta}_1 \bar{x} \quad (2.11)$$

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i x_i - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)}{n}}{\sum_{i=1}^{n} x_i^{\,2} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}{n}} \quad (2.12)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^{n} (x - \bar{x})^2} = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (2.13)$$

$$\bar{y} = (1/n)\sum_{i=1}^{n} y_i \quad \text{and} \quad \bar{x} = (1/n)\sum_{i=1}^{n} x_i \quad (2.14)$$

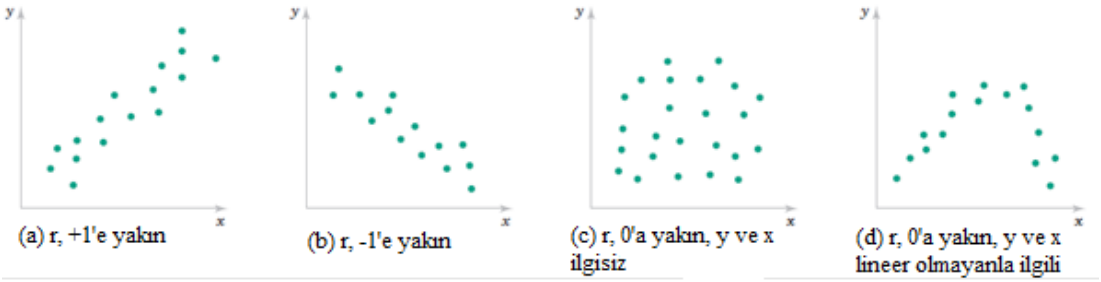
Tek değişkenli doğrusal regresyon tamamlandığında örnek şekil.2.6'daki gibi dataları temsil eden bir doğru ve bunun denklemi elde edilebilir.



Şekil. 2.6. Tek değişkenli doğrusal regresyonda datalardan doğru oluşturma

Bu aşamada önemli bir soru akla gelebilir. Elimizdeki dataya ait regresyon modelini seçerken bunun doğrusal seçilip seçilemeyeceği hakkında bir fikir nasıl yürütebiliriz? İşte bu noktada korelasyon kavramı devreye girmektedir. Bilindiği gibi Korelasyon katsayısı (r): iki rassal değişken arasındaki doğrusal ilişkinin yönünü ve gücünü belirten katsayı olarak tanımlanır. Bu sayı -1 ile 1 arasında değişir. Örneğin aşağıdaki

şekil 2.7'de a veya b deki gibi bir data mevcut ise r değeri +1 e ya da -1 e yakın olur. Bunun anlamı bağımlı ve bağımsız değişken arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur ve istenirse lineer regresyon kullanılarak bu doğrunun denklemi hesaplanabilir. Eğer mevcut verilerimiz şekil 2.7'de c veya d deki gibi olursa bu durumda kesinlikle lineer regresyon kullanmak uygun olmaz.



Şekil. 2.7. Kolerasyon katkayısının değişimi

Bu katsayıyı hesaplayabilmek için

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2\right)\left(\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2\right)}} = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx}S_{yy}}} \quad (2.15)$$

formülünden yararlanabiliriz. Burada;

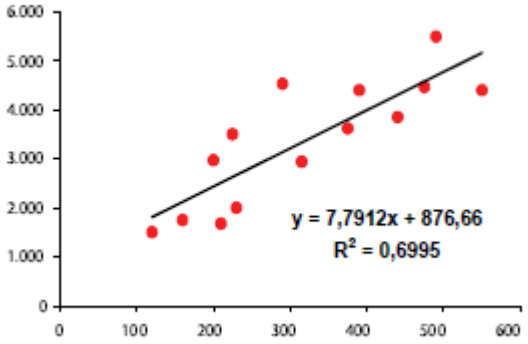
$$S_{yy} = \sum_{i=1}^{n} y_i^{\,2} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2}{n} \quad (2.16)$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^{n} x_i^{\,2} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}{n} \quad (2.17)$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)}{n} \quad (2.18)$$

Verilen bir data seti için korelasyon katsayısının 1'e yakın olduğunu ve lineer regresyon analizi ile dataya en iyi uyan (best fit) bir doğru denklemi bulduğumuzu

varsayalım. Bu noktada yapılacak olan adım denklemin verilen datayı ne ölçüde temsil ettiğinin araştırılmasıdır. Bu hesaplama istatistikte R^2 değeri olarak bilinir. Değerimiz 1'e yakın ise bunun anlamı verilen data set ile lineer regresyondan elde ettiğimiz doğru denklemi uyumludur. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi R^2 değeri 0,6995 olarak şekil. 2.8'de bulunmuştur.



Şekil. 2.8. Doğrusal regresyonda R^2 değerinin bulunması

R^2 değeri

$$R^2 = 1 - \frac{SS_E}{SS_T} \quad (2.19)$$

formülü ile hesaplanabilir. Burada;

$$SS_E = \sum_{I=1}^{n} \left(y_i - \hat{y}_i\right)^2 \quad (2.20)$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^{n} \left(y_i - \bar{y}\right)^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\hat{y}_i - \bar{y}\right)^2 + \sum_{i=1}^{n} \left(y_i - \hat{y}_i\right)^2 \quad (2.21)$$

olarak verilir.

2.3.1.2. Doğrusal Olmayan Regresyon

Değişkenler arasında doğrusal ilişki olabileceği gibi, doğrusal olmayan bir ilişki de olabilir. Doğrusal olmayan regresyon analizleri de mevcuttur. Bu nedenle, saçılım grafiği yapılmadan ve değişkenler arasında korelasyon varlığına rastlanmadan regresyon analizine karar verilmemesi gerekir.

Doğrusal olmayan regresyonun denklemsel olarak en önemli farkı dataya en iyi uyacak (fit) olan matematiksel yapının artık bir doğru denklemi değil bir eğri ifade etmesidir. Aşağıdaki tabloda lineer ve lineer olmayan fonksiyon tiplerinden bazı örnekler görmek mümkündür.

Tablo. 2.2. Doğrusal ve doğrusal olmayan fonksiyon tipleri

1	$Y=a+bx$	Doğru denklemi
2	$Y=a+bx+cx^2$	Parabolik ilişki
3	$Y=ab^x$ veya $\log y=\log a+x\log b$	Üssel eğri
4	$Y=ax^b$ veya $\log y=\log a+b\log x$	Geometrik eğri
5	$y=\frac{1}{a+bx}$ veya $\frac{1}{y}=a+bx$	Hiperbolik ilişki

2.3.2. Çok Değişkenli Regresyon

Bir bağımlı değişken ve birden fazla bağımsız değişkenin yer aldığı regresyon modellerine çok değişkenli regresyon analizi denir. Bu analizin yapılabileceği data seti genellikle aşağıdaki tabloda verildiği şekilde olur.

Tablo. 2.3. Çok değişkenli regresyonda data seti

y	x_1	x_2	...	x_k
y_1	x_{11}	x_{12}	...	x_{1k}
y_2	x_{21}	x_{22}	...	x_{2k}
.	.	.		.
.	.	.		.
.	.	.		.
y_n	x_{n1}	x_{n2}	...	x_{nk}

Çok değişkenli regresyon analizinde bağımsız değişkenler eş zamanlı olarak (aynı anda) bağımlı değişkendeki değişimi açıklamaya çalışmaktadır. Hesaplama ve yorum bakımından tek değişkenli regresyon analizine benzemektedir. Çok değişkenli regresyon analizinin yorumu tek değişkenli regresyon analizine benzemektedir. Ancak bazı farklılıklar vardır. Örneğin, tek değişkenli regresyon analizindeki

karşılığı çoklu regresyon katsayısı R (multiple R) olarak ifade edilmektedir. Çoklu regresyon katsayısı R, bir bağımlı değişkendeki değişim ile eşzamanlı (aynı anda) ele alınan birden fazla bağımsız değişkendeki değişim arasındaki ilişkinin derecesini göstermektedir. Daha basit bir ifade ile bağımlı değişken ile birlikte ele alınan bir grup bağımsız değişkendeki değişimin ilişkisinin (korelasyonunun) bir göstergesidir. Basit regresyon analizindeki tüm varsayımlar çoklu regresyon analizinde de geçerlidir. Eğer çok değişkenli regresyon çok değişkenli bir lineer regresyon olarak düşünülecekse

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + ... + \beta_k x_{ik} + \in_i \quad (2.22)$$

şeklinde bir formülasyon varsayımı ile başlangıç yapılıp ilgili regresyon katsayıları en genel halde aşağıdaki denklem sisteminim çözülmesi ile hesaplanır.

$$n\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^{n} x_{i1} + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^{n} x_{i2} + ... + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^{n} x_{ik} = \sum_{i=1}^{n} y_i \quad (2.23)$$

$$\hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^{n} x_{i1} + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^{n} x_{i1}^{\,2} + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^{n} x_{i1} x_{i2} + ... + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^{n} x_{i1} x_{ik} = \sum_{i=1}^{n} x_{i1} y_i \quad (2.23\ a)$$

$$\begin{array}{ccccc} . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \end{array}$$

$$\hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^{n} x_{ik} + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^{n} x_{ik} x_{i1} + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^{n} x_{ik} x_{i2} + ... + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^{n} x_{ik}^{\,2} = \sum_{i=1}^{n} x_{ik} y_i \quad (2.23.\ b)$$

Doğrusal olmayan ve çok değişkenli bir regresyon analizi yapmak istenirse çok değişkenli herhangi bir fonksiyon (örneğin polinom) model fonksiyon olarak seçilip gerekli denklemler türetilerek yukarıda anlatılan ilkeler ışığında çözüme gidilebilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Materyal

Membran üretiminde kullanılan polisülfon (PSf) tanecikleri (M_n=22,000 g/mol) Aldrich firmasından ve çözgeni N-metil-2-pirolidinon (NMP) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Zeolit nano-taneciklerin üretiminde silika kaynağı olarak 0.007 μm tanecik büyüklüğünde Aldrich firmasından satın alınan füme silika kullanılmış ve alümina kaynağı olarak da Sigma-Aldrich firmasının ürünü sodyum alüminat kullanılmıştır. Sodyum hidroksit pelletleri Merck'ten temin edilmiştir. Sentetik metal iyonu çözeltileri (kurşun, nikel, bakır) Fluka firmasından temin edilen atomik spektroskopi standartları kullanılarak gerekli seyreltme işlemleri yapılıp (Milli-Q su ile >18MΩ. cm) hazırlanmıştır.

3.2 Yöntemler

3.2.1 Zeolit Nano-Taneciklerin Sentezlenmesi

Nano boyutta zeolit üretmek için iki farklı yöntem; hidrotermal ve mikrodalga yöntemi kullanıldı. Bu iki yöntemde kullanılan malzemeler ve oranlar aynı olmakla birlikte yöntemlerin birbirinden ayrılan yönleri kristalizasyon süresi, kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon için kullanılan ısı kaynağıdır (mikrodalga/konvansiyonel). Zeolit nano-tanecik sentezi için önceden saf su ile yıkanmış 250 mL'lik polipropilen şişe içerisinde alüminasilikat jeli hazırlandı [13]. Şekil 3.1.'de nanotanecik sentez aşamasında şematik olarak gösterilmiştir. Bunun için alüminat ve silika çözeltileri 5.5 Na_2O :1.0Al_2O_3: 4.0SiO_2:190H_2O molar oranlarında olacak şekilde 5.34 g NaOH, 2,42 g $NaAlO_2$, 3.43 g SiO_2 ve 50.0 g H_2O karışım hazırlandı. Hazırlanan reaksiyon jeli oda sıcaklığında 250 rpm'de manyetik karıştırıcı üzerinde 24 saat boyunca sürekli karışmaya bırakıldı. Kristalizasyon sıcaklığı hidrotermal yöntem (TK 120 nüve test cabinet) için 60°C ve mikrodalga yönteminde (Cem MARS 6) ise 90°C ve 100 °C'ler seçildi. Hidrotermal ve mikrodalga yönteminde kristalizasyon süreleri sırasıyla 4 gün ve 4 saat olarak belirlendi. Kristalizasyon sonrası, karışım

santrifüj edilerek saf su ile pH değeri 9 olana kadar yıkandı. Son olarak elde edilen ürün vakum etüvünde 100° C de 5 saat kurutma işlemine tabi tutuldu.

3.2.2 Polisülfon Membran Hazırlanması

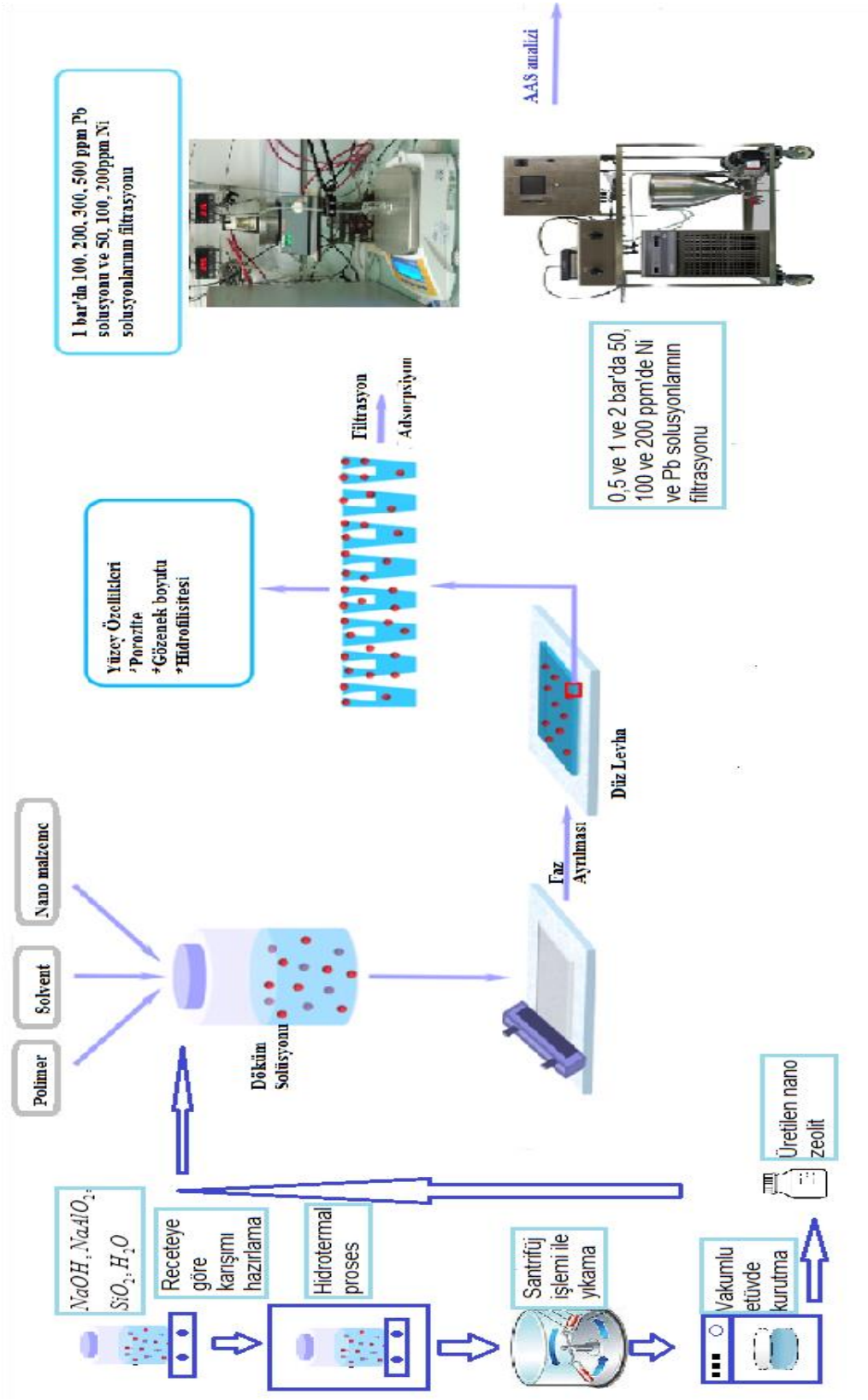
PSf tanecikleri ağırlıkça %15 olacak şekilde NMP içinde bir gece boyunca manyetik karıştırıcıyla 500 rpm hızında sürekli karıştırılarak homojen çözelti elde edildi. Polimer çözeltisi temiz bir cam yüzeye dökülüp 300 μm kalınlığındaki bıçakla Sheen Marka 1132 model film aplikatörü kullanılarak 200 mm/sn hızla çekildi ve 25°C ve %50 bağıl neme sahip ortamda farklı sürelerde bekletilip çözgen/antiçözgen değişimine dayalı faz ayırımı için 4°C'deki saf su içerisine daldırıldı. Koagülasyon banyosunda bir gün bekletildikten sonra (250 rpm sabit hızda sürekli karıştırılarak) filtrasyon deneylerinde kullanılmak üzere 4°C'de saf su içinde depolandı.

3.2.3 Zeolit Destekli Kompozit Polisülfon Membran Hazırlanması

Farklı zeolit miktarları içeren kompozit membranlar Tablo 3.1'de verilen oranlara göre Şekil 3.1'deki gibi hazırlandı. Bunun için PSf ve zeolit tanecikleri NMP içerisinde sabit karıştırma hızında oda koşullarında 1 gün boyunca karıştırıldı ve daha sonra zeolit/NMP karışımı PSf/NMP çözeltisi içerisine ilave edildi. Oda koşullarında karıştırmaya 1 gün devam edildi ve PSf membran hazırlanması kısmındaki yöntemler takip edilerek PSf/zeolit kompozit membranları hazırlandı. Üretilen hibrid membranlar aşağıdaki yöntemler kullanılarak karakterize edildiler.

Tablo 3.1. Kompozit membran hazırlama aşamasında kullanılan polimer/zeolit/çözgen oranları

	PSf (g)	Zeolit(g)	NMP(g)	% PSf	% Zeolit	% NMP
Psf0	1.8576	-	10.5263	15	0	85
Psf1	1.8576	0.1238	10.4025	15	1	84
Psf5	1.8576	0.6189	9.9073	15	5	80
Psf10	1.8576	1.2384	9.2879	15	10	75



Şekil 3.1. Hibrid membranların üretim ve karakterizasyon şeması

3.2.4 Zeolit ve Kompozit Membran Karakterizasyonu

3.2.4.1 X Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir.

Üretilen zeolitin kristal yapısı hakkında bilgi edinebilmek için 25 °C de PANanalytical marka Empyrean model cihazla (X'pert difraktrometresi Cu Kα ışınımı kullanılarak) XRD analizi yapılmıştır. Zeolitin yapısını doğrulamak için 6 ile 45° aralığı, 0.005° (2θ) dak^{-1} tarama hızı ile taranmıştır. X ışını kırınımı (XRD) sonuçları şekil. 4.1'de verilmiştir.

3.2.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Zeolit nano taneciklerin kristal yapıları ve tanecik büyüklükleri ile membran morfolojisine etkilerini araştırmak için alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FEI Quanta 250 FEG) cihazı kullanılmıştır. Cihaz ESEM modu sayesinde nemli örneklerle de çalışabilmeye olanak tanıdığı için membranlar doğrudan depolandığı su içerisinden veya filtrasyon işlemlerinden hemen sonra alınarak sıvı azot içerisinde kırılıp, analiz öncesi 90 saniye boyunca altın ile kaplanmışlardır. Ayrıca, malzemenin (zeolit ve kompozit membran) elemental içeriğinin kütlece veya atomik oranlar şeklinde belirlenebilmesi için enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopi cihazı (EDX) kullanılarak aynı örnek için 3 farklı bölgeden EDX spektrumları alınmıştır.

3.2.4.3 Yüzey Temas Açı Analizi

Yüzey temas açıölçer cihazı, damla görüntülerini kaydederek zamana bağlı damla şeklini otomatik olarak analiz eder. Damla şekli, sıvının yüzey geriliminin, sıvı ile sıvıyı çevreleyen ortam arasındaki yoğunluk farkının bir fonksiyonudur. Katı

yüzeylerde, damla şekli ve temas açısı katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Temas açısı, yüzey gerilimi, ara yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri; ıslanabilirlik, sıvı emilimi, sıvıyı yüzeyde tutma, sıvı yayılması, yüzey temizliği, yüzey heterojenliği, emülsiyon kararlığı vb. gibi malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar.

Hazırlanan membranların hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi için Attention marka Theta model tensiyometre kullanılmıştır. Yüzeye damlatılan 5 µL su damlacığının yüzeydeki profili denklem 3.1'de Young denklemiyle doğrulanarak, damlanın sağdan ve soldan yüzeyle yaptığı statik temas açılarının ortalama değerleri tespit edilmiştir. Her bir damla için en az 10 görüntü ve her bir membran için 4 farklı damlanın 5'er dakika süreyle yüzeyle yaptıkları temas açıları ölçülüp açının zamana göre değişimi belirlenmiştir.

Young denklemi

$$\cos\Theta = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}} \quad (3.1)$$

γ_{GS} : Katı-gaz arası yüzeyler arası gerilim

γ_{SL} : Katı-sıvı arası yüzeyler arası gerilim

γ_{LG} : Sıvı-gaz arası yüzeyler arası gerilim

Θ : Temas açısı

3.2.4.4 . Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR-ATR) Analizi

Bir tür titreşim spektroskopisi olan kızılötesi (IR) absorbsiyon spektroskopisinde, moleküllerdeki kimyasal bağların tüm hareketleri (eğilme, bükülme, vs.) için gereken enerji, IR ışınların elektromanyetik enerjisinden absorblanır. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonunun yapılması ve organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi mümkündür. FTIR analizi ile katı, sıvı ve gaz numuneler incelenebilir. Hidrojen bağının, yapının, atomlar arası bağ uzunluklarının ve açılarının bulunmasında, kalitatif analizde ve kimyasal reaksiyonların izlenmesinde FTIR analizi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Membran yüzeyinde ve içerisinde (bulk) oluşan değişimleri incelemek için Agilent marka Cary 660 model FT-IR cihazı Pike marka ATR aksesuarıyla birlikte

kullanıldı. 45° kırılma açılı tek elmaslı ATR kristaline sahip cihazla oda koşullarında kurutulmuş membranların FTIR spektrumları 4000-400 cm^{-1} dalga boyları aralığında 4cm^{-1} çözünürlükte 8 tarama yapılarak elde edilmiştir.

3.2.4.5 Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA)

Kompozit membran içerisindeki zeolit miktarının tespit edilebilmesi için PSf ve farklı oranlarda zeolit katılmış PSf membranların kütle kayıpları, 1x1 cm^2'lik membranların oda koşullarından 800°C'ye kadar 20°C/dak ısıtma hızında azot gazı eşliğinde bozundurularak tespit edilmiştir.

3.2.4.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışın kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın gaz hâlindeki atomlar tarafından absorpsiyonu sonucu ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi ilkesine dayanır. Absorplanan elektromanyetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınlarıdır.

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hâle, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis hâlinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin (çözelti veya katı) karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilir.

3.2.4.7. Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen zeolit nano taneciklerin metal iyonu adsorpsiyonlarının belirlenmesi için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. 50 mL'lik erlenler içerisinde 20 mL'lik reaksiyon karışımları 300 rpm sabit karıştırma hızlarında farklı sıcaklık (10, 25 ve 60˚C) ve zeolit miktarlarında (0.01, 0.05, 0.1 ve 0.5 g) farklı metal iyonu (Pb^{+2} ve Ni^{+2}) konsantrayonlarında (100-1000 ppm) hazırlanıp reaksiyon boyunca belli sürelerde çözeltiden örnek alınarak gerekli seyreltmeler yapılıp atomik absorpsiyon

spektroskopi (Perkin Elmer AAnalyst 800) cihazı ile metal iyonu değişimi takip edildi.

3.2.4.8. Filtrasyon Çalışmaları

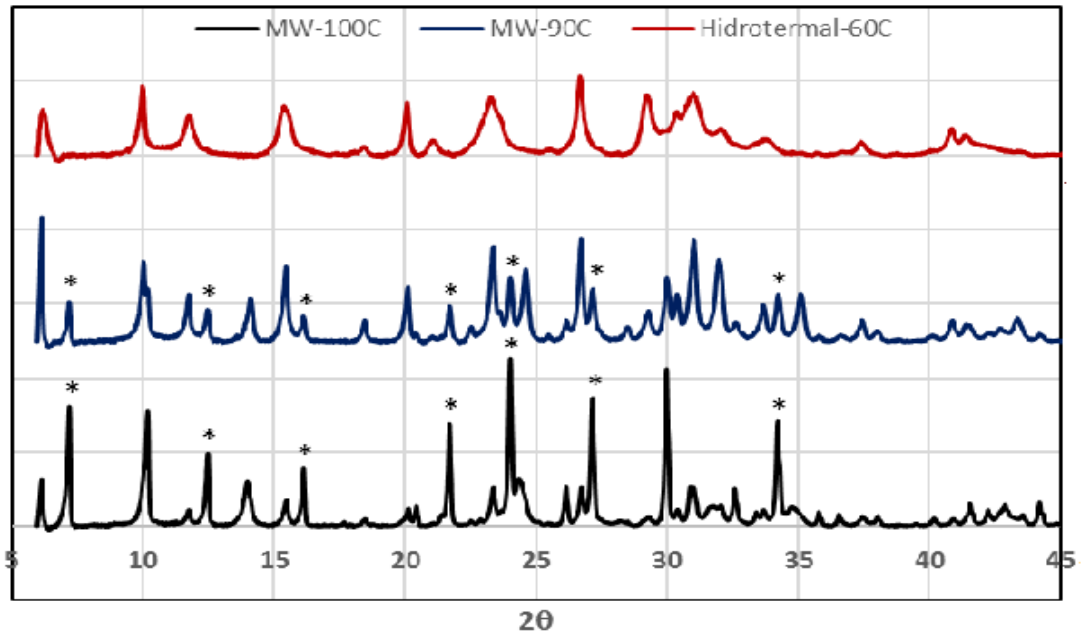
Filtrasyon çalışmaları, 50 mL toplam hacimli, aktif yüzey alanı 13.4 cm^2 olan dead-end karıştırma (Model 8050 Millipore Corp, Bedford, MA) hücresi kullanılarak yapılmıştır. Besleme kısmı basıncı azot gazı kullanılarak kontrol edilmektedir ve besleme kısmı 300 rpm sabit karıştırma hızında filtrasyon süresi boyunca karıştırılmıştır. Farklı transmembran basınçlarda filtre edilen çözelti ağırlıkları hassas bir terazi (Model z300i AND Marka) kullanılarak zamana göre kaydedilmekte ve deneyler oda sıcaklığında 25±2°C'de gerçekleşmiştir. Bütün deneylerde aşağıdaki protokol uygulanmıştır. Filtrasyon hücresine membran yerleştirildikten sonra, gözeneklerin kararlı hale gelmesi ve membranda herhangi bir çatlak, kusur olup olmadığının anlaşılması için, çalışma koşullarının daha üstünde bir basınçta (3 bar) membran 2 kere 15 dakika boyunca su ile kompakt edildi. Kompaksiyon testleri arasındaki su geçiş değerleri birbirine çok yakın olarak elde edildikten sonra, yükselen basınç değerlerinde (0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 bar) su geçiş deneyleri yapıldı. Su geçiş deneylerinin ardından sabit basınçta (1 bar) ve metal iyonu konsantrasyonunda metal iyonu çözeltisi geçiş deneyleri yapıldı. Filtrasyon boyunca (60 dakika) membrandan geçen (filtrat), besleme çözeltisinde (retentat) kalan ve yıkama çözeltilerinden alınan örneklerde metal iyonu konsantrasyonları gerekli seyreltmeler yapılarak AAS cihazıyla tespit edildi.

Filtrasyon sonrası kirletilen kompozit membran 50 mL ve 0.1 M NaCl çözeltisi ile 30 dakika boyunca 1 bar basınçta filtre edildi. Yukardaki işlemler takip edilerek retentat, filtrat ve yıkama çözeltilerindeki metal iyonu konsantrasyonları ölçüldü. Çapraz akışlı filtrasyon deneylerinde kullanılacak membran dikey akışlı filtrasyon modülünde elde edilen sonuçlara göre belirlendi. Belirlenen membran ile çapraz akışlı filtrasyon modülü kullanılarak, farklı başlangıç metal iyonu konsantrasyonları, basınç ve sıcaklık çalışma koşullarında filtrasyon deneyleri yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

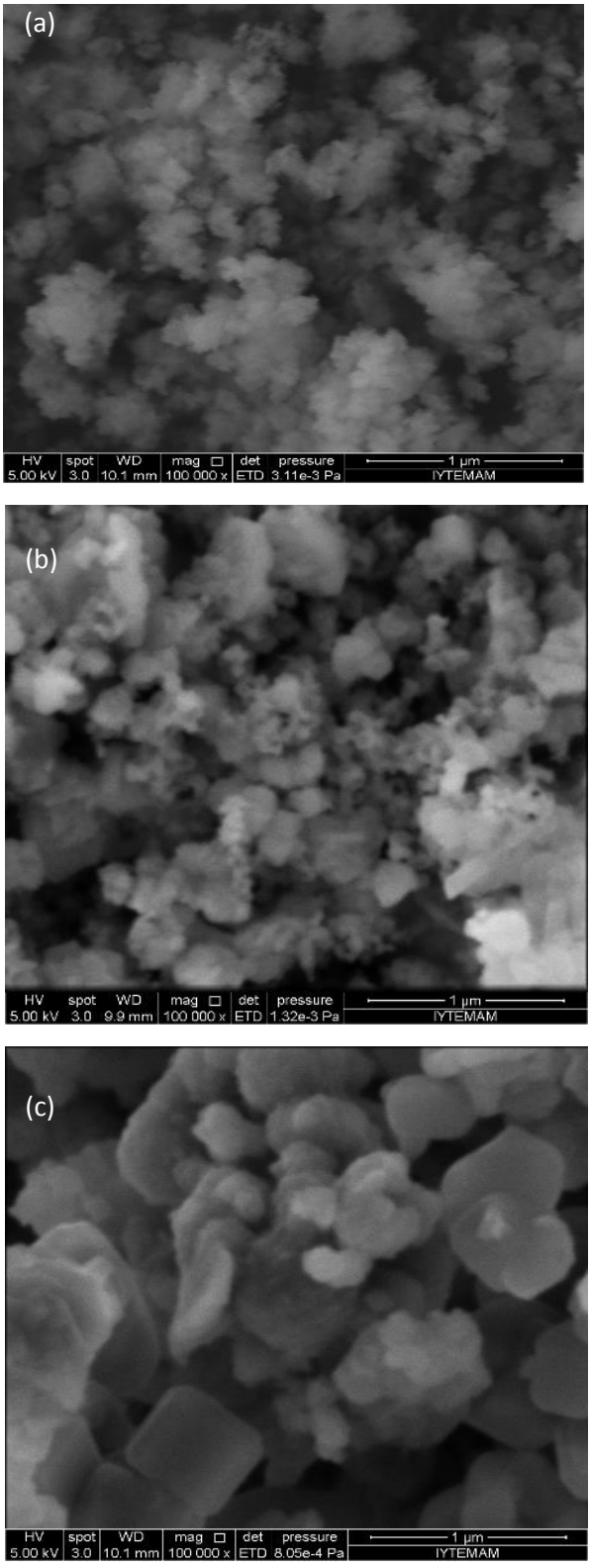
4.1. Zeolit Nano Partiküllerin Karakterizasyonları

Saf maddelerin XRD görüntüsü, saf maddenin parmak izi gibidir ve bu yüzden, zeolit gibi kristal malzemelerin belirlenmesi ve karakterize edilmeleri için son derece uygun bir metottur. Geleneksel hidrotermal ve mikrodalga yöntemleriyle sentezlenen zeolitlerin 6-45˚ (2θ) arasındaki XRD paternleri Şekil 4.1'de görülmektedir. Yıldızlı pikler saf zeolit A kristallerini simgelemektedir [13]. Mikrodalga yöntemine göre, sıcaklığın artırılması ile pik yoğunlukları ve keskinlikleri artmıştır. Yüksek sıcaklık, yapı içindeki zeolit X oranının azalmasına ve zeolit A kristallerinin hızlı bir şekilde büyümesine sebep olmuştur. Diğer taraftan, geleneksel hidrotermal yöntemle üretilen zeolitin XRD paterni literatürde rapor edilen fajosit (FAU) NaX zeolit ile mükemmel bir şekilde uyum sağlamaktadır [11, 32]. Bu sonuç, geleneksel yöntemle üretilen zeolitin saf FAU-NaX olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. Hidrotermal (60˚C) ve mikrodalga yöntemleriyle (90 ve 100˚C) üretilen zeolit nano taneciklerin XRD paternleri.

Üretilen NaX zeolitin tanecik boyutunu ve kristal şeklini incelemek için toz haldeki numunelerle SEM analizleri yapıldı. Şekil 4.2'te klasik hidrotermal yöntemle 60˚C'de 4 gün boyunca sabit karıştırma hızında üretilen NaX zeolitin ve mikrodalga yöntemi kullanılarak 90 ve 100˚C'lerde üretilen NaX/NaA zeolitlerinin SEM mikrofotoğrafları görülmektedir.



Şekil 4.2. Hidrotermal yöntemle (a) 60˚C'de, mikrodalga yöntemiyle (b) 90˚C ve (c) 100˚C'de üretilen zeolit nano partiküllerin SEM mikrofotoğrafları.

Hidrotermal kristalizasyon prosesi sonunda, düzgün dağılımlı ve yaklaşık 170 nm boyutunda çok küçük tanecikler elde edilirken, mikrodalga yöntemiyle üretilen son

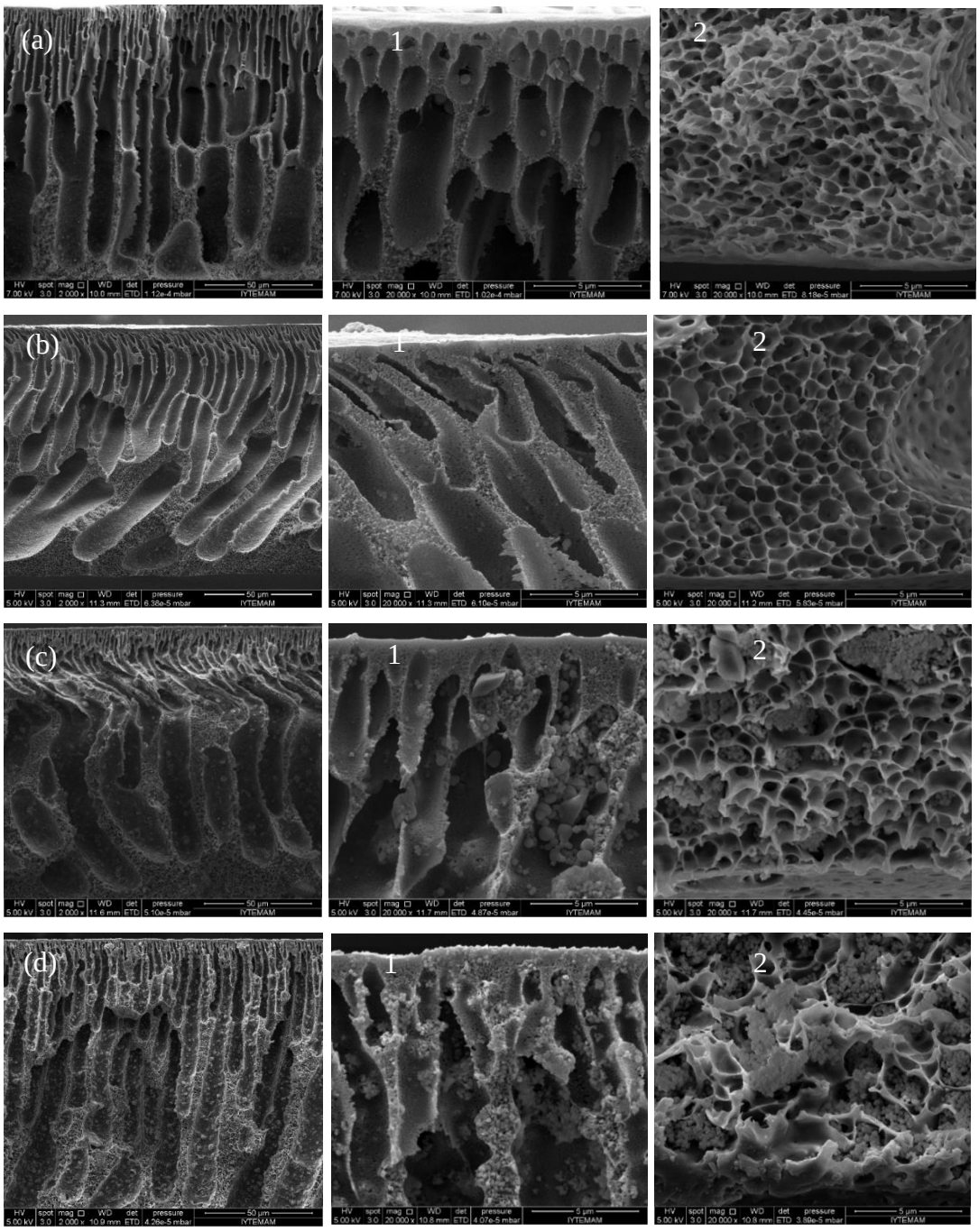
ürün daha büyük ve düzgün dağılım göstermeyen tanecik yapısına sahiptir. Zeolit kristal oluşumu sırasında, sırasıyla yapı birimlerinin, çekirdeklenmenin ve kristal büyümenin oluşumları gerçekleşir. Çekirdeklenme prosesi ve kristalizasyon sıcaklığı, tanecik büyüklüğünü ve zeolit fazlarını kontrol eden önemli faktörlerdir. Çekirdeklenme hızının kristal büyüme hızına oranı kristal boyutu ve zeolit fazını belirler. Göreceli olarak düşük sentez sıcaklığı ve yüksek karıştırma hızı çekirdeklenmeyi sinerjik olarak ivmelendirirken, kristal büyüme hızını yavaşlatır ve dolayısıyla çok küçük tanecikli zeolit kristallerini oluşturur [14]. Diğer taraftan, mikrodalga ısıtma yönteminde olduğu gibi kristalizasyon sıcaklığını yükseltmek, kristal oluşumuna ve aynı zamanda ayrışmasına sebep olan çözelti içindeki zeolitik çekirdeklenme oluşum sayısını artırır ve dolayısıyla daha büyük tanecikli zeolitler elde edilir. Elementel içerikle ilgili bilgi edinmek için zeolit tozlarla EDX analizi yapılmıştır. Üç farklı bölgeden elde edilen atomik oranların ortalaması Tablo 4.1'te verilmiştir. Tablo 4.1'teki atomik yüzde değerleri kullanılarak klasik hidrotermal, 90 ve 100˚C'de mikrodalga yöntemlerle üretilen zeolit kristallerinin formülleri sırasıyla $Na_{104}[Si_{119}Al_{96}O_{526}]$, $Na_{88}[Si_{112}Al_{93}O_{494}]$, $Na_{92}[Si_{103}Al_{96}O_{483}]$ olarak hesaplanmıştır. Birim kristal kompozisyonları kullanılarak nanozeolitlerin Si/Al oranları hesaplanmıştır. Oranlar, 1.24, 1.21 ve 1.07 olarak sırasıyla klasik hidrotermal, 90˚C ve 100˚C'de mikrodalga yöntemle üretilmiş zeolitler için elde edilmiştir. Daha yüksek yerdeğiştirebilir katyonlara sahip, düzenli ve daha küçük tanecikli ve yüksek saflıkta olmasından dolayı klasik hidrotermal yöntemle üretilen NaX nanotanecikleri sonraki deneylerde kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Hidrotermal ve mikrodalga yöntemlerle üretilen zeolit nanotaneciklerin EDX elemental analiz değerleri (atomik %).

Element	Hidrotermal (60˚C)	Mikrodalga(90˚C)	Mikrodalga (100˚C)
O	62.07	62.48	62.33
Na	12.06	11.28	11.92
Al	11.90	11.89	12.45
Si	13.97	14.34	13.30

4.2. Membran Karakterizasyon Sonuçları

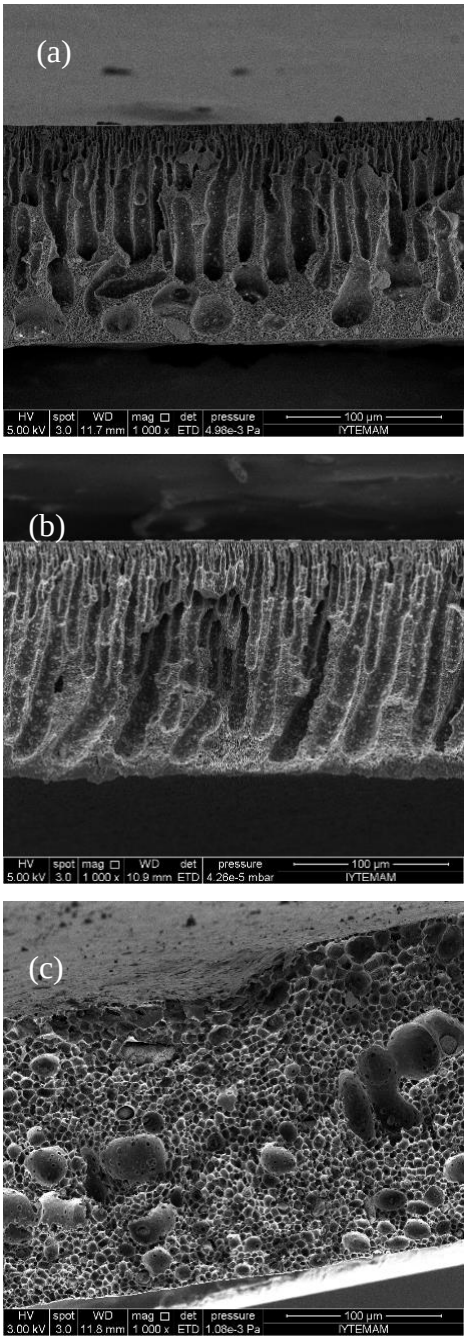
Bu çalışmada, membran geçirgenliğini etkileyen iki önemli parametre; üretim aşamasında buharlaşma süresince (ortamın sıcaklığı ve nem oranı) oluşan gözenek çapı ve polimer matrise eklenen NaX nanotanecik miktarı incelenmiştir. Ağırlıkça %0 ile %10 arasında değişen NaX ilavesinin 30 saniye süresince buharlaştırma ortamına tabi tutulmuş PSf membranlarının kalınlık boyunca morfolojilerindeki değişim Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Bütün membranlar, polimer matris içerisinde kapalı hücrelerle doldurulmuş ve parmak benzeri mikroboşluklardan oluşmuş gözenekli alt tabaka ile yoğun ince üst katmandan oluşan tipik asimetrik yapıya sahiptirler. Bu şekilde üretilen membranların en büyük avantajı, çözelti akısına karşı sadece üstteki ince tabakanın direnç göstermesi ve dolayısıyla yüksek akı kabiliyetine sahip olurken aynı zamanda yüksek seçici geçirgen özelliğini de korumasıdır. NaX nanotanecikler sadece membran yüzeyine dağılmamış, aynı zamanda membran gözenek içlerine penetre olmuşlar ve Şekil 4.3'ten görüldüğü kadarıyla membranlar maksimum NaX ilavesinde doyma seviyesine ulaşmışlar denebilir. Üst yoğun tabakada NaX ilavesiyle kalınlıkta bir azalma görülürken, membran kalınlığı boyunca daha büyük ve geniş parmak benzeri mikroboşlular oluşmuştur. Bu bulgular, çözgen ve antiçözgen değişim hızları arasındaki farklardan kaynaklıyor şeklinde açıklanabilir. Evaporasyon süresi boyunca, üst tabakada NMP ve su moleküllerinin difüzyon akışları belli bir noktaya kadar gerçekleşir. Bu durum faz ayrışımının başlamasına sebep olur. Zeolit nanotaneciklerin antiçözgene karşı yüksek afinitesinden dolayı, su molekülleri film içine kolay ve hızlı bir şekilde penetre olur. Polimer film koagülasyon banyosuna konulduktan hemen sonra, zeolit yüzeylerde tutunmuş su molekülleri polimer fazın hızlı bir şekilde ayrışmasına neden olur. Yavaş ayrışmanın daha yoğun bir yapı (küçük gözenek) oluşturduğu bilinmektedir [33]. Membranların üst ve alt tabakalara yakın yerlerdeki gözenek boyutlarının NaX ilavesiyle değişimleri sırasıyla soldan sağa doğru büyütülmüş SEM fotoğrafları çekilerek Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. (a) PSf0-30, (b) PSf1-30, (c) PSf5-30 ve (d) PSf10-30 membranların SEM cihazıyla elde edilmiş kesit görüntüleri.

1 ve 2 sırasıyla üst ve alt yüzeye yakın yerlerin büyültülmüş fotoğraflarını göstermektedir. Evaporasyon süresinin membran morfolojilerine etkisi Şekil 4.4'te görülmektedir. Evaporasyon süresi 300 saniyeye kadar artırıldığında, parmak benzeri mikroboşluklar bastırılmış ve tamamen hücre tipi gözeneklere dönüşmüşlerdir. Asimetrik yapı kaybolmuştur. PSf10-300 membran kalınlığı boyunca hücresel büyüklükler göreceli olarak üst katmanda daha büyük, geri kalan kısımda ise sanki

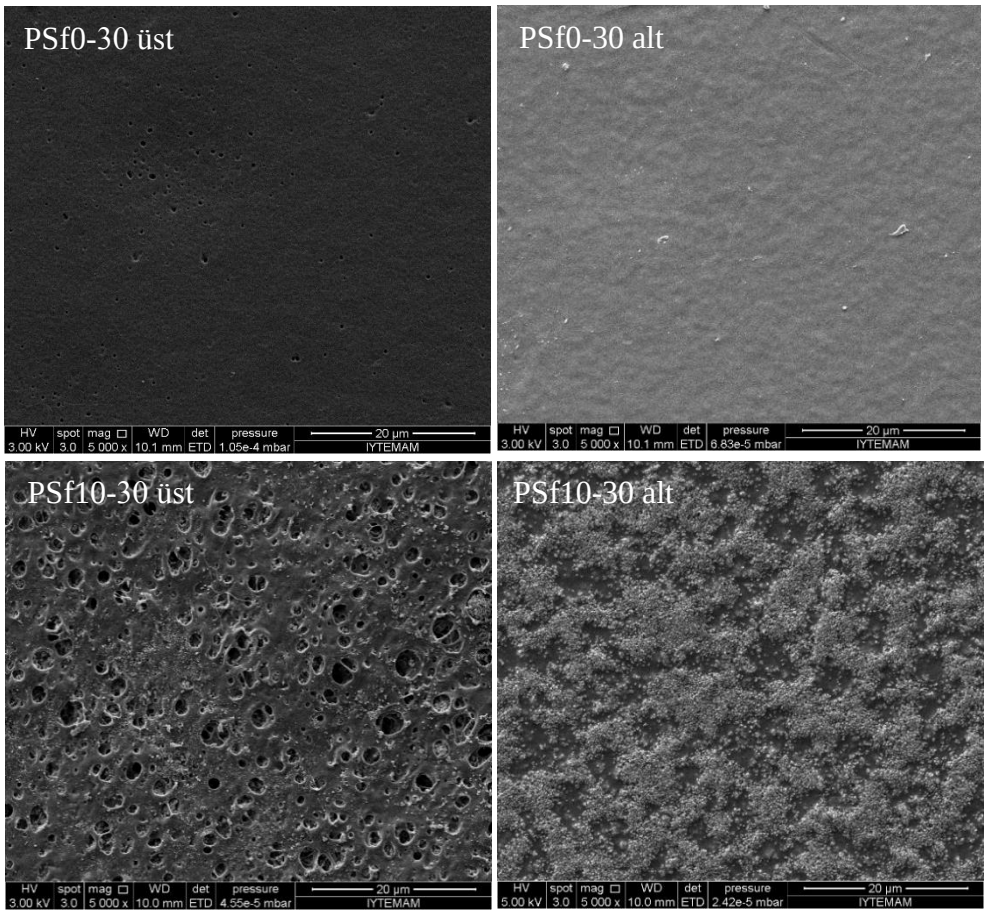
dengeli bir dağılım sergilemektedir. Bouyer tarafından tartışılan yapısal değişim mekanizması genelde çözgen ve antiçözgen değişim hızına dayandırılmaktadır [34]. PSf10-300 membranında olduğu gibi uzun evaporasyon süresinde, çözgen konsantrasyonu membran üst ara yüzeyine yakın bir yerde artmaya başlar. Bu arada, polimer konsantrasyonu bu bölgede yavaş yavaş azalmaya başlar. Bu durum hava/çözelti arayüzeyinde gerçekleşen su absorpsiyonundan dolayıdır. NMP'nin düşük buhar basıncından dolayı, çözgen konsantrasyonu üst arayüzey kısmında artar. Membran yapısının artık sabit kabul edildiği polimerce zengin fazın ayrıştığı (katılaştığı) ana kadar, membranın alt kısmından üst yüzeye doğru NMP'nin ve nemli havadan su absorpsiyonunun moleküler taşınımı, polimerce fakir fazın oluşmasına sebep olur. Daha kısa evaporasyon süreleri için, polimerce zengin fazın katılaşması hariç aynı oluşum geçerlidir. Bu durumda, katılaşma, dökme çözeltisinin koagülasyon banyosuna konulmasından sonra gerçekleşir. Koagülasyon banyosunda, NMP ve su molekülleri arasındaki yüksek afiniteden dolayı, moleküler değişim çözelti üst arayüzeyinde başlar. Polimerce konsantre bölgenin oluşumunu sağlar. Belli bir sürenin sonunda kütle transferi direncinin artmasına sebep olan jelleşme başlar. Düşük kütle transfer hızı, ayrışmanın (katılaşmanın) gecikmesine ve dolayısıyla asimetrik morfolojinin oluşumuna sebep olur. Üretilen membranların kalınlıkları evaporasyon süresinin artırılmasıyla 138 μm'den 196 μm'ye artmıştır. Kalınlıktaki artış için, katılaşma prosesi boyunca boş hacimlerin doldurulma farklılıklarından kaynaklanıyor denebilir.



Şekil 4.4. (a) PSf10-0, (b) PSf10-30 and (c) PSf10-300 membranların SEM ile elde edilmiş kesit görüntüleri

Şekil 4.5'de, PSf0-30 ve PSf10-30 membranlarının üst ve alt yüzeylerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. Saf PSf membranın alt yüzeyi nerdeyse gözeneksizken, üst yüzeyinde 200 nm büyüklüğünde bazı küçük boşluklar görülebilmektedir. Diğer taraftan, NaX eklenmesiyle PSf10-30 üst yüzeyinde yeni ve daha büyük gözenekler (650 nm) oluşmuştur. Faz ayırımı boyunca, su molekülleriyle çevrili NaX

nanotanecikleri yüzey enerjilerinin de yüksek olmasından dolayı topaklanmaya meyillidirler ve bu şekilde kosgulasyon çözeltisine geçmektedir. Faz ayrışım prosesi boyunca gerçekleşen hızlı katılaşma ve NaX nanotaneciklerin suya karşı yüksek afinitesinden dolayı topaklanmaların oluşumu ve polimer çözeltisinden ayrılmaları daha büyük gözenek oluşumuna sebep olmuştur.



Şekil 4.5. Membranların alt ve üst yüzey morfolojilerinin SEM ile elde edilmiş görüntüleri.

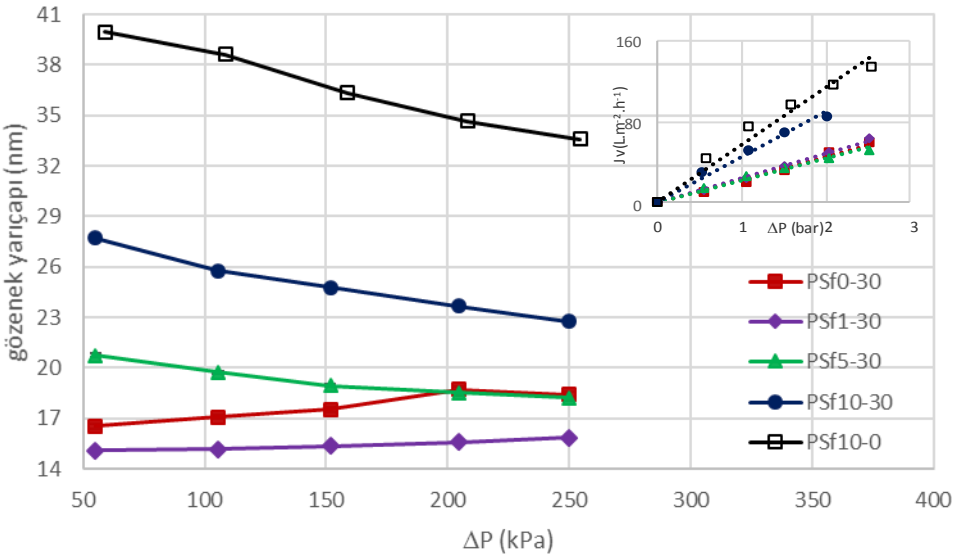
Membran gözenekliliğiyle ilgili sayısal değerlere sahip olmak için, küçük bir parça membran 24 saat boyunca oda koşullarında su içerisinde doyurulmuş ve daha sonra 50˚C'deki vakum etüvünde bir gece boyunca kurutulmuştur. Membran gözenekliliği, ε (%), gözenek hacimlerinin gözenekli membranın toplam hacmine bölünmesiyle aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır [17].

$$\varepsilon(\%) = \frac{(w_w - w_p)/\rho_w}{(w_w - w_p)/\rho_w + w_p/\rho_p} \quad (4.1)$$

Denklem (4.1)'de, w_w ve w_p sırasıyla ıslak ve kuru örnek ağırlığını, ρ_w ve ρ_p ise su (0.998 g/cm^3) ve polimer (1.24 g/cm^3) yoğunluğunu belirtmektedir. Ortalama gözenek yarıçapı, r_m (μm) aşağıda denklemi verilen filtrasyon hız metoduna göre hesaplanmıştır [17].

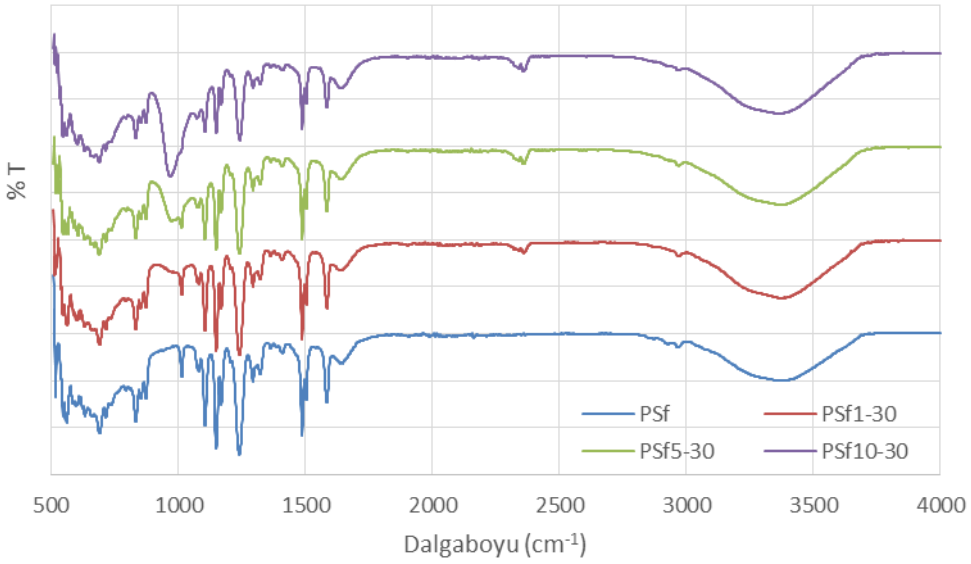
$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\mu l Q}{\varepsilon . A . \Delta P}} \quad (4.2)$$

Denklem (4.2)'de yer alan, μ, *l*, *Q*, *A* and *ΔP* sırasıyla suyun viskozitesini (8.9x10^{-4} Pa.s), membran yoğun üst katmanın kalınlığını (m), hacimsel debiyi (m^3), membranın etkin alanını (m^2) ve transmembrane basıncı (Pa) ifade etmektedir. Denklem (4.1)'den elde edilen sonuçlara göre, membran içerisindeki NaX miktarı arttıkça gözeneklilik %82'den %76'ya azalmıştır. Hesaplanan gözeneklilik değerleri, SEM fotoğraflarından ölçülen membranın üst yoğun tabakasının kalınlığı ve filtrasyon deney sonuçları, Denklem (4.2)'de kullanılarak, her bir membran için gözenek büyüklükleri hesaplanmış ve transmembran basınca göre değişimleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Tahmin edildiği gibi, NaX ilavesiyle membran gözenek yarıçapı 15 nm'den 40 nm'ye kadar faz ayrışım süreci boyunca gerçekleşen hızlı karışımdan dolayı artmıştır. Diğer yandan, gözenek çapları özellikle NaX oranının yüksek olduğu durumlarda uygulanan basınca göre küçülmüştür. Azalan gözenek büyüklüğü Şekil 4.6 içindeki aynı membranlar için elde edilmiş çözelti akısına karşılık çizilen basınç grafiğinden de görülmektedir. %5 NaX içeren PSf membrana kadar akı, basınçla doğru orantılı bir şekilde değişirken, bu oranın üstündeki membranlar için doğrusallık kaybolmaktadır. Bu durum iki türlü açıklanabilir: Yüksek basınçlarda, nanotaneciklerin membran matrisinde bulunan daha açık ve büyük boş hücrelere doğru hareket etmesi ve dolayısıyla bu gözeneklerin bloke olması, ikinci olarak da yüksek basınçlarda NaX nanotaneciklerin membran yapısından desorbe olması ve böylelikle membranın hidrofobik özelliğinin artması.



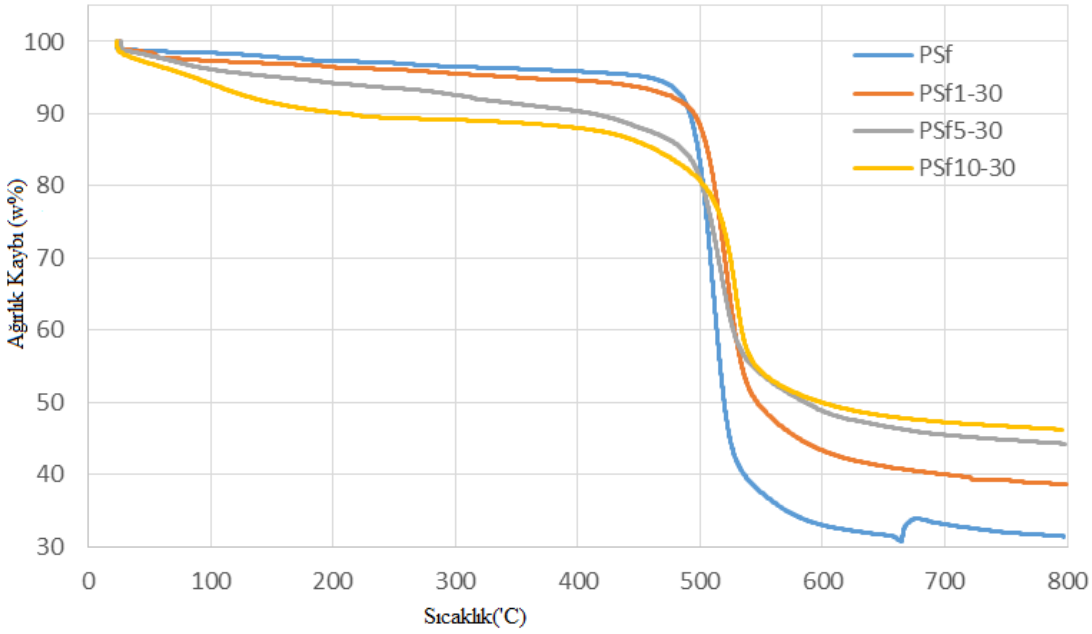
Şekil 4.6. Membran gözenek büyüklüklerinin çalışma basıncına göre değişimi. İçerdeki şekil, aynı membranların çözelti akılarının çalışma basıncıyla değişimini göstermektedir.

Saf ve NaX ilave edilmiş PSf membranların yüzey fonksiyonel grupları FTIR-ATR spektrometre ile tespit edilmiş ve 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında spektrumları Şekil 4.7'deki gibi elde edilmiştir. Spektrumlarda görülen 2970, 1450-1600, 1295-1360 ve 1160-1120 ve 1000-1250 cm^{-1} emilim bantların tamamı PSf membranındaki, doymuş ve doymamış –CH, aromatik benzen halkası, asimetrik ve simetrik –S=O grupların gerilme titreşimi ve eter –O– gruplarını ifade etmektedir. 3500 cm^{-1} dalga boyundaki geniş bir pik –OH gerilme bağlarını ifade etmektedir ve zeolit miktarıyla pik yoğunluğunda artış görülmektedir. Zeolit hidrofilik karakterinden dolayı hidrojen bağlarıyla etkileşim yaparak su buharını adsorbe eder ve bu özelliği ile membrana hidrofilik özellik kazandırır. Membran yüzeylerinde bulunan NaX nanotaneciklerin varlığı 970-1000 cm^{-1} civarında Si-O-Al gruplarını ifade eden pik ile ispatlanmaktadır. NaX miktarı arttıkça pik yoğunluğu artmaktadır.



Şekil 4.7. Saf ve NaX ilave edilmiş PSf membranların FTIR-ATR spektrumları.

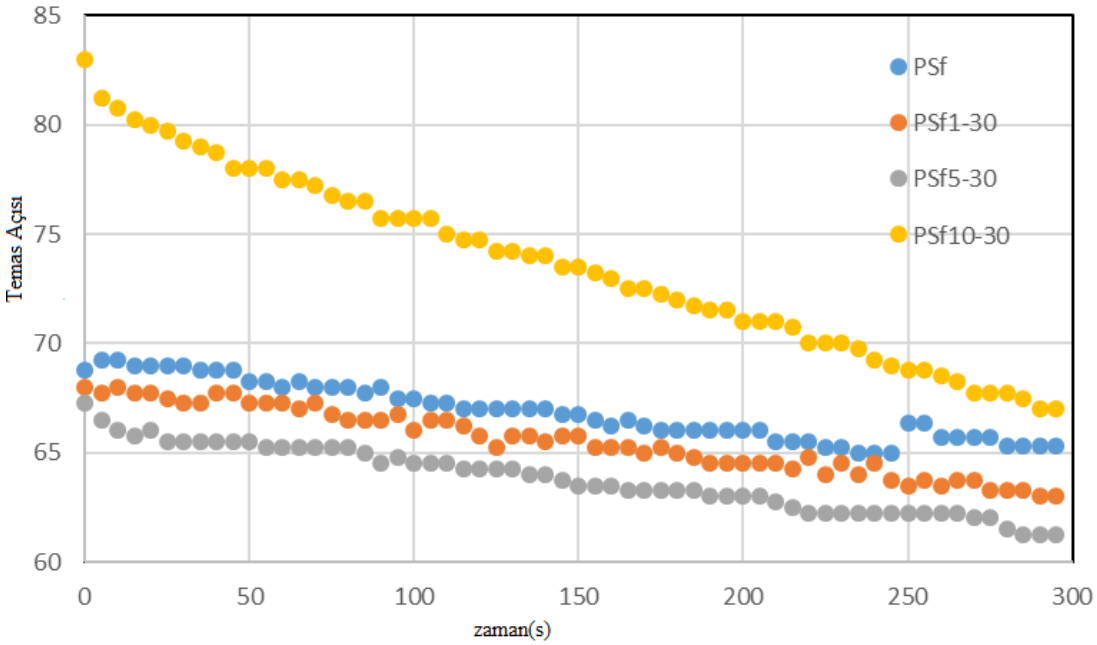
Hazırlanan membran içerisindeki zeolit miktarının tespit edilebilmesi için 1x1 cm^2'lik membranlar hazırlanıp kurutulduktan sonra TGA/DTA cihazıyla 800˚C'ye kadar azot ortamında ısıtılarak katı madde tayini yapıldı ve sonuçlar yüzde ağırlık değişimine göre Şekil 4.8'de sıcaklığa karşı çizdirilmiştir. 200˚C'ye kadar olan ağırlık değişimi saf PSf membranı için doğrusal ve nerdeyse ihmal edilebilecek kadarken, membran içerisindeki zeolit miktarı arttıkça bu değişim daha çok kendini göstermektedir. Bu durum, zeolite hidrojen bağlarıyla adsorbe olan su buharının sıcaklıkla desorbe olduklarını göstermektedir. Dolayısıyla bu sonuç FTIR-ATR analiz sonucunu pekiştirmektedir. Ağırlık kaybı genel olarak iki aşamada gerçekleşmektedir. 200˚C'ye kadar olan ilk aşama daha önceden NaX tarafından adsorbe olan su moleküllerinin desorpsiyonu ve 470˚C'de başlayıp 590˚C'de biten ikinci aşama ise PSf'nin bozunması şeklinde açıklanabilir. 800˚C'nin sonunda elde edilen kalıntı miktarı PSf0-30, PSf1-30, PSf5-30 ve PSf10-30 membranları için sırasıyla %31.4, %38.6, %44.2 ve %46.1'dir. Saf PSf membran kalıntısı referans olarak seçilip, 200˚C'ye kadar olan su buharı miktarı başlangıç değerinden çıkarıldığında ve değerlerin birim yüzey alanını ifade ettiği hatırlandığında, 0.30, 0.58 ve 1.08 mg/cm^2 değerleri sırasıyla PSf1-30, PSf5-30 ve PSf10-30 membranları için hesaplanmış olur.



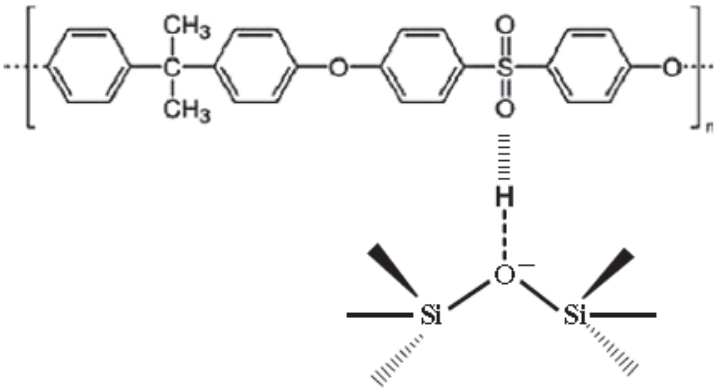
Şekil 4.8. Saf ve NaX ilave edilmiş PSf membranların TGA eğrileri.

Hazırlanan membranların hidrofilik özelliklerinin belirlenmesi için su damlacıklarıyla yaptıkları temas açıları ölçüldü. Temas açı değerleri oda koşullarında 5 dakika boyunca ölçülüp zamana göre değişimleri kaydedilmiştir. Aynı membran yüzeye damlatılan 4 damlacığın temas açı değerlerinin ortalaması alınmıştır. NaX ilavesinin membran yüzey özelliklerine (hidrofilik/hidrofobik) etkisi su damlacığının yüzey üzerindeki yaptığı açının zamana göre değişiminin ölçülmesiyle elde edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir. Orijinal PSf membranı için 5 dakikalık ölçüm boyunca yüzey temas açı değeri 69°'den 65°'ye düşmüştür. Temas açı değişimleri PSf1-30 ve PSf5-30 membranları için biraz daha artarak sırasıyla 68°'den 63°'e ve 67°'den 61°'e kadar azalmıştır. Temas açıların başlangıç ve bitiş değerleri arasındaki farklar NaX ilavesiyle membranların ıslatma kabiliyetlerinin arttırıldığını göstermektedir. Diğer taraftan, en düşük temas açı değerinin PSf10-30 membranı için elde edilmesi beklenirken, en yüksek hidrofobik yüzey anlamına gelen en yüksek temas açı değeri PSf10-30 membran için ölçüldü. Bu durum, NaX nanotaneciklerin yüksek yüzey enerjisine sahip olmaları, yüzey gözenekliliği ve yüzey pürüzlülüğü ile açıklanabilir. Buna rağmen, su moleküllerinin membran içerisine daha hızlı penetre ettiği anlamına gelen yüzey temas açı değerinin azalma hızı (0.053°/s) diğer bütün membranlardan çok daha fazladır. PSf'deki sülfonik grupla zeolitteki –OH grupları arasında Şekil 4.10'da gösterildiği gibi hidrojen bağı oluştuğu düşünülmektedir. Hidrojen bağları, hidrofilikliğin artmasına ve dolayısıyla,

membran boyunca akan su moleküllerine karşı direncin azalmasına sebep olarak akışa ivme kazandırırlar [35].



Şekil 4.9. Saf ve NaX eklenmiş PSf membranlarının zamana göre yüzey temas açı değişimleri



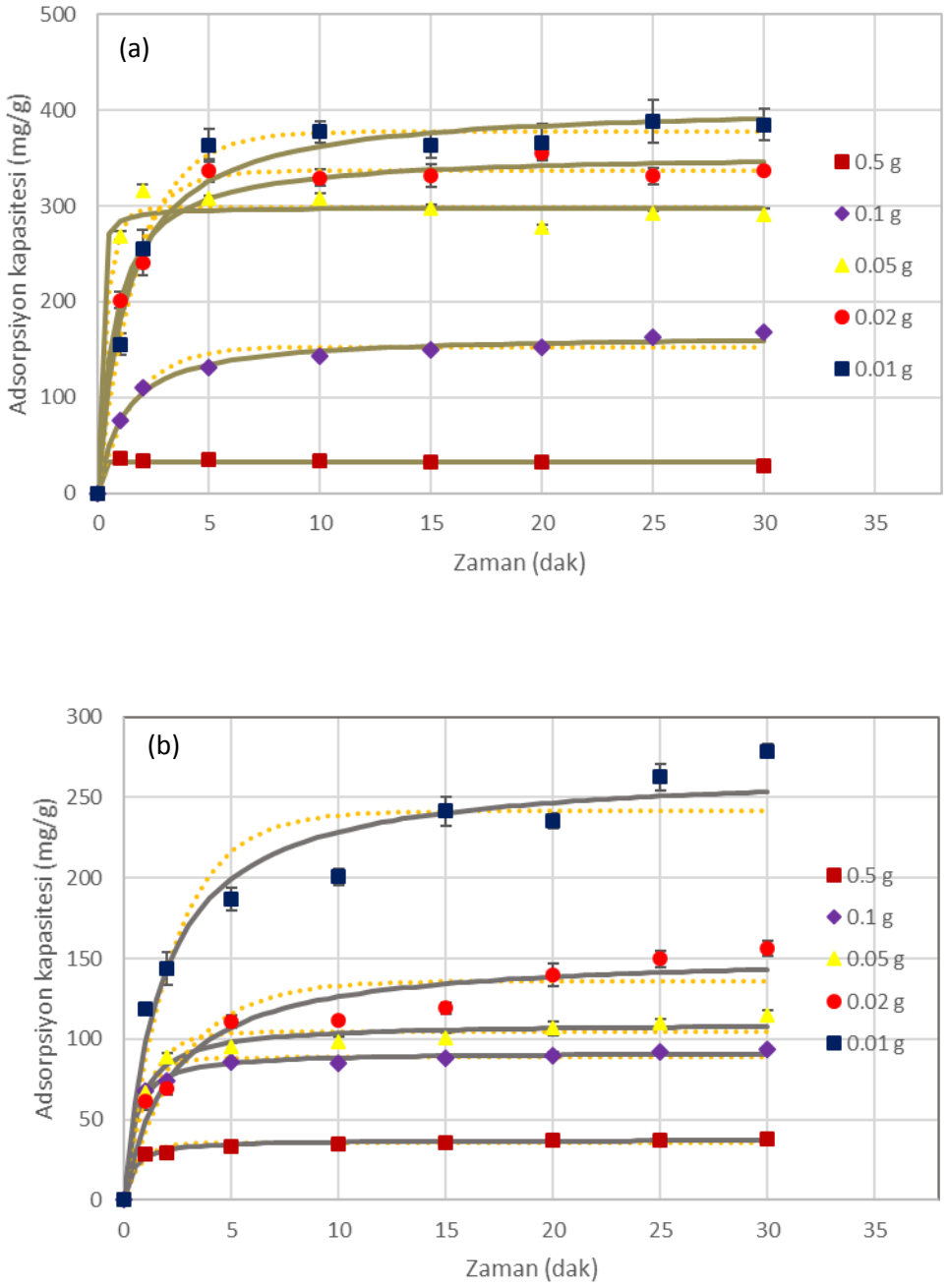
Şekil 4.10. NaX nanotanecik ile PSf arasındaki hidrojen bağı etkileşimi.

4.3. Kesikli Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Üretilen NaX nanotaneciklerin adsorpsiyon performansları kesikli adsorpsiyon deneyleriyle test edildi. Pb^{+2} ve Ni^{+2} katyonlarının sulu çözeltileriyle adsorpsiyon işlemleri, reaksiyon hacmi (20mL), reaksiyon sıcaklığı (25˚C), metal iyon konsantrasyonu (1g/L), karıştırma hızı (300 rpm) gibi bütün reaksiyon koşulları sabit

tutularak, çözelti içerisinde farklı miktarlarda (0.01 g – 0.5 g) NaX'in kullanılmasıyla yapılmıştır. NaX miktarının metal iyonları sorpsiyon kapasitelerine etkileri zamana göre Şekil 4.11'de görülmektedir. Her iki metal iyonu için adsorpsiyon prosesinin ilk aşamasında (ilk 10 dakikada) dengeye ulaştıkları gözlenmektedir. Katı sıvı oranının artması, birim NaX kütlesinde tutunan metal iyonları miktarının azalmasına sebep olmuştur. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu azalma, doymamış adsorpsiyon bölgelerinin varlığından ve toplam yüzey alanını azaltma ve difüzyon yolunu uzamasına sebep olan taneciklerin topaklanmalarından kaynaklanıyor şeklinde açıklanabilir.

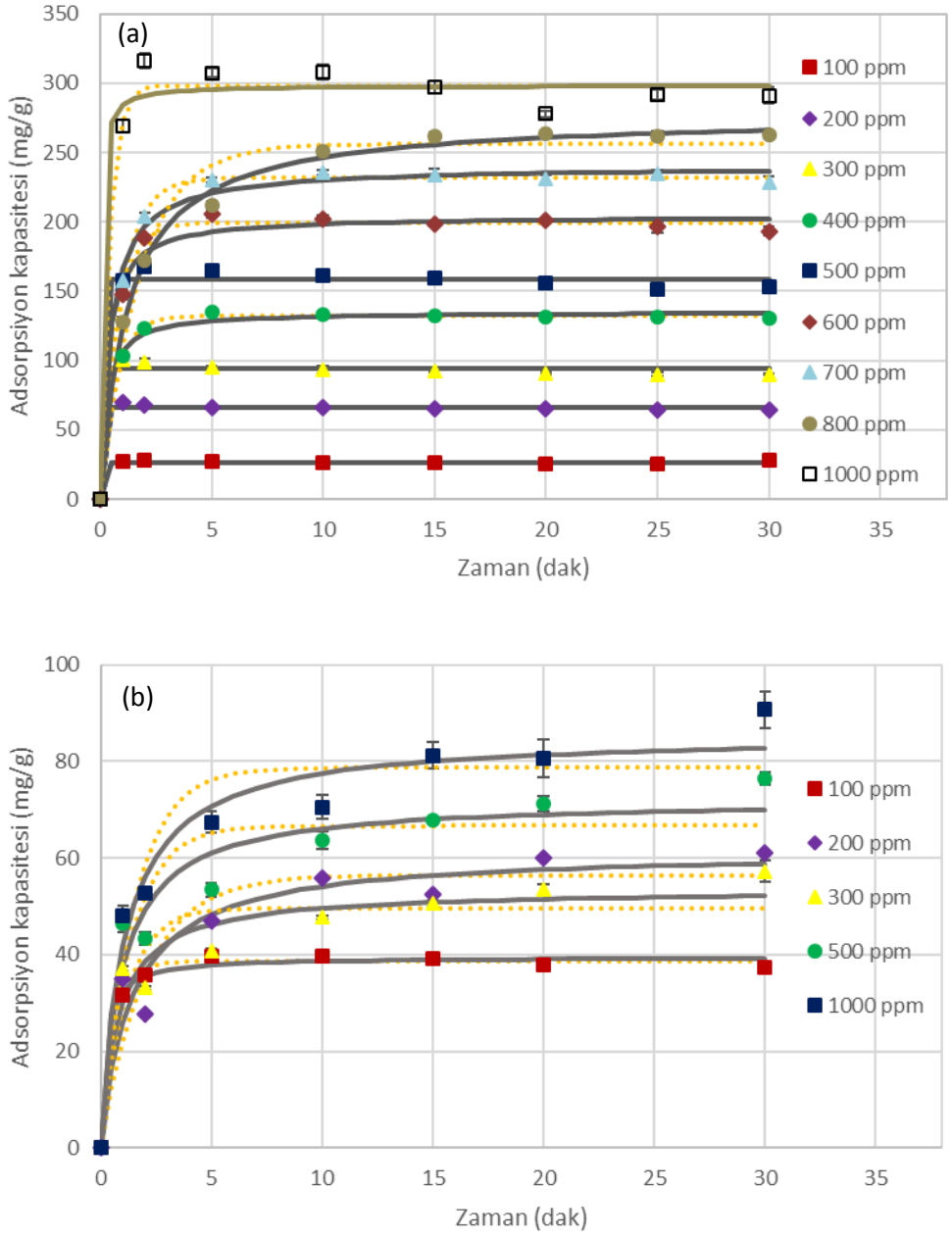
Çözelti içindeki adsorbent miktarı yüksek olduğunda, adsorpsiyon verimliliğinin düşmesine sebep olan tanecikler arasındaki etkileşim, bazı adsorpsiyon bölgelerinin fiziksel olarak tıkanmasına yol açtığından dolayı daha önemli hale gelir. Bunlara ilave olarak, metal iyonu adsorpsiyonu tersinir olduğunda, tanecikler arasındaki etkileşim metal iyonlarının desorbe olmalarına sebep olabilir. Başlangıç metal konsantrasyonu, adsorbent miktarı, çözelti pH'ı ve sıcaklık gibi sistem kinetiği ve denge koşullarını etkileyen farklı proses parametreleri doğal ve modifiye edilmiş zeolitler kullanılarak nikel iyonlarının giderildiği sistemler için yoğun bir şekilde literatürde tartışılmıştır [36]. Şekil 4.11'den, NaX nanotaneciklerin 30 dakika adsorpsiyon işlemleri sonunda kurşun ve nikel iyonları için ulaşılan maksimum sorpsiyon kapasitesi sırasıyla 385, 279 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada nikel için ulaşılan denge adsorpsiyon kapasitesi literatürde rapor edilen diğer zeolitik adsorbentlere göre çok yüksektir [36]. Bunun yanında polivinil alkol/NaX nanoliflerle elde edilmiş 343 mg nikel/g değeriyle kıyaslanabilir orandadır [12]. Kurşun iyonu için, 0.043 mm'den küçük tanecik büyüklüğündeki Fe(III) ile modifiye edilmiş zeolit kullanılarak ulaşılan maksimum adsorbsiyon miktarı 133 mg/g olarak rapor edilmiştir [36]. Yüksek sorpsiyon kapasitelerine ulaşılmasındaki en büyük etken, adsorbentin tanecik büyüklüğünün nano ölçeğinde olmasındandır. Şekil 4.11'e göre NaX tarafından adsorbe edilen maksimum metal iyonu miktarı büyükten küçüğe doğru Pb>Ni şeklindedir.



Şekil 4.11. Farklı miktarlardaki NaX nanotaneciklerin (a) Pb^{+2} ve (b) Ni^{+2} adsorpsiyonuna etkisi. Noktalı çizgiler görünüşte birinci derece, düz çizgiler ise görünüşte ikinci derece kinetik denklemlerinden elde edilmişlerdir.

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonlarının NaX adsorpsiyon kapasitesine etkisi Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Her iki metal için, katı fazda tutunan metal iyonu miktarı başlangıç metal iyonu konsantrasyonlarının artmasıyla artmış ve maksimum miktara en yüksek konsantrasyonlarda ulaşılmıştır. Yüksek metal iyonu konsantrasyonlarında, itici gücün artmasından dolayı, metal iyonunun çözeltiden katı

yüzeye taşınımı ve ardından nanotanecik gözeneklere difüzyonu artar. Şekil 4.12'ye göre adsorpsiyon sıralaması değişmemiştir.



Şekil 4.12. Başlangıç (a) Pb^{+2} ve (b) Ni^{+2} iyonu konsantrasyonlarının NaX'in adsorpsiyon kapasitesine etkisi. Noktalı çizgiler görünüşte birinci derece, düz çizgiler ise görünüşte ikinci derece kinetik denklemlerinden elde edilmişlerdir.

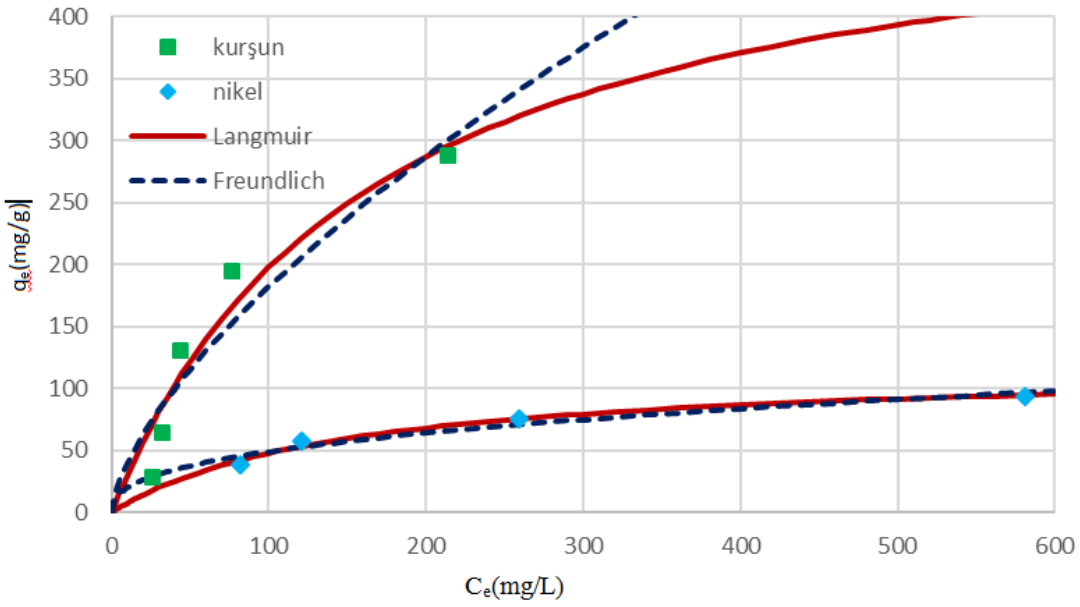
Şekil 4.11 ve 4.12'de bütün adsorpsiyon kinetik dataları Lagergren görünüşte birinci derece veya ikinci derece kinetik model denklemleriyle analiz edilmiş ve model katsayıları ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi arasındaki farktan bulunan hata miktarlarının başlangıç konsantrasyonlarına göre değişimi Tablo 4.2'de

listelenmiştir. Denklem 2.8'den elde edilen hata miktarına göre metal iyonlarının kinetik davranışı görünüşte ikinci derece kinetik modeliyle daha iyi tanımlanmaktadır. Tablo 4.2, adsorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen verim değerlerini de göstermektedir. Verim, metal çözeltilerinin başlangıç ve denge konsantrasyonları arasındaki farkın başlangıç konsantrasyonuna oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Tablo 4.2'ye göre, katı-sıvı oranlarının azalması kurşun adsorpsiyon verimliliğinin %95'den %39'a kadar azalmasına sebep olurken, başlangıç konsantrasyonunun değişimi verimlilik üzerinde sistematik bir etki oluşturmamıştır. Kurşun için maksimum verimlilik 100 mg NaX kullanıldığı durumda gerçekleşmiştir. Nikel adsorpsiyon işlemlerinde, kurşundakinden farklı olarak, başlangıç nikel konsantrasyonu azaldığında verimlilik artmıştır. Maksimum verimlilik, nikel ve NaX konsantrasyonlarının maksimum olduğu durumda gerçekleşmiştir. Bu durum çözelti kimyasıyla açıklanabilir: Düşük nikel konsantrasyonlu çözelti içinde yüksek miktarlardaki NaX, metal iyonu ile H^+ arasındaki yarışmalı adsorpsiyonun engellenmesini sağlayan yüksek çözelti pH'ına sebep olur. Çözelti pH'ının artmasının adsorbe olan metal iyonu miktarının artmasına sebep olduğu literatürde rapor edilmiştir [36].

Tablo 4.2. Metal iyonu adsorpsiyonu deneysel verilerinin görünüşte birinci ve ikinci derece kinetik model denklemleriyle karşılaştırılması.

					Görünüşte birinci derece kinetiği			Görünüşte ikinci derece kinetiği		
Nax miktarı (mg)	Metal konsantrasyonu (mg/L)	Metal	q_e deneysel (mg/g)	Verim (%)	k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	Hata	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	Hata
500	1000		29	72.6	19.8	33	29	20	33	30
100	1000		168	94.8	0.6	153	691	0.005	166	197
50	1000		291	77.7	2.4	298	1118	0.07	298	1613
20	1000		337	47.0	0.8	337	1522	0.004	355	1584
10	1000	Pb^{+2}	385	38.5	0.6	378	629	0.002	408	2779
50	500		153	81.3	4.6	159	211	10	159	214
50	300		90	75.2	28.7	94	113	30	94	114
50	200		65	83.4	23.1	66	22	25	66	23
50	100		28	72.9	19.6	27	7	20	27	7
500	1000		38	92.0	1.3	36	38	0.07	37	13
100	1000		94	42.4	1.3	89	140	0.03	92	39
50	1000		118	20.5	1	104	267	0.02	110	138
20	1000		155	7.4	0.4	136	1715	0.003	154	883
10	1000	Ni^{+2}	284	5.3	0.5	242	5116	0.002	268	2237
50	500		76	40.3	0.8	67	462	0.02	72	225
50	300		57	53.0	0.9	50	275	0.02	53	143
50	200		61	83.1	0.5	56	299	0.01	62	189
50	100		37	82.6	1.6	39	7	0.11	40	10

Adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon sistemlerinin etkin bir şekilde tasarlanması için gereklidir ve genellikle bir izoterm denklemle tanımlanır. Pb^{+2} ve Ni^{+2} katyonları için elde edilen denge dataları iyi bilinen Langmuir ve Freundlich model denklemleriyle analiz edildiler. Şekil 4.13, metal iyonları için farklı başlangıç konsantrasyonlarında ulaşılmış katı ve sıvı fazdaki denge değerleri göstermektedir. Her iki metal iyonu için de denge değerleri en iyi Langmuir izoterm modeliyle tanımlanmıştır. Buna göre adsorpsiyon sadece adsorbent yüzeyinde gerçekleşmektedir denebilir. Langmuir modele göre NaX tarafından adsorbe edilebilecek maksimum metal iyonu sırasıyla 523, 119 mg/g olarak kurşun ve nikel için tahmin edilmektedir.

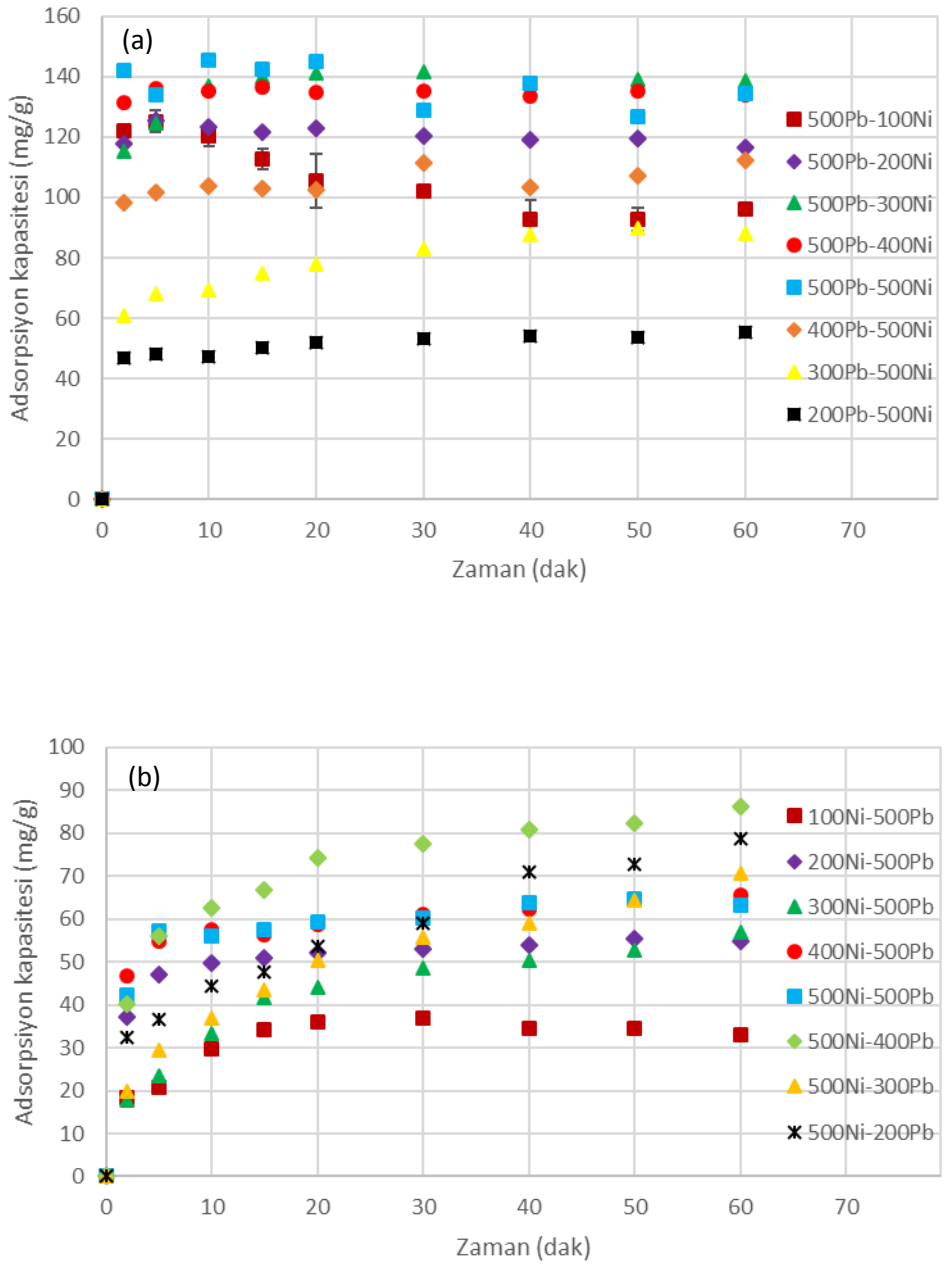


Şekil 4.13. NaX nanotaneciklerin asorpsiyon izotermleri. Semboller deneysel dataları, düz ve kesikli çizgiler herbir metal iyonu için sırasıyla Langmuir ve Freundlich model uyumluluklarını ifade etmektedir.

4.3.1. İkili Adsorpsiyon Sonuçları

Metal iyonlarının bir başka metal iyonu varlığındaki adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi için ikili metal iyonu adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Buna göre, Pb-Ni iyonik çözeltileri farklı konsantrasyonlarda hazırlanıp tekli metal iyonu adsorpsiyon deneylerindeki işlemler takip edilerek her iki metal iyonu konsantrasyonları adsorpsiyon süresi boyunca ölçülmüştür. Şekil 4.14'de kurşun ve nikel ikili katyonlarının birlikte gerçekleştirdikleri adsorpsiyon kinetik dataları görülmektedir. Şekil 4.14'de (a) ve (b) birlikte düşünüldüğünde, NaX tarafından toplam adsorbe olunan metal iyonu miktarı, tekli metal adsorpsiyon değerine göre artmıştır. Kurşun veya nikel konsantrasyonlarının artması her iki metal iyonu adsorpsiyon miktarını artırmıştır. Katı fazda adsorbe olan kurşun miktarı nikel miktarına göre daha fazladır, dolayısıyla NaX'in kurşun iyonuna karşı afinitesinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, kurşun iyonlarının adsorpsiyon prosesinin hemen ilk anlarından itibaren dengeye ulaşmasıyla da açıklanabilmektedir. Dolayısıyla, kurşun film difüzyonu ile, nikel daha yavaş olan pore difüzyonu ile katı yüzeye adsorbe olmaktadır denebilir. Yarışmalı

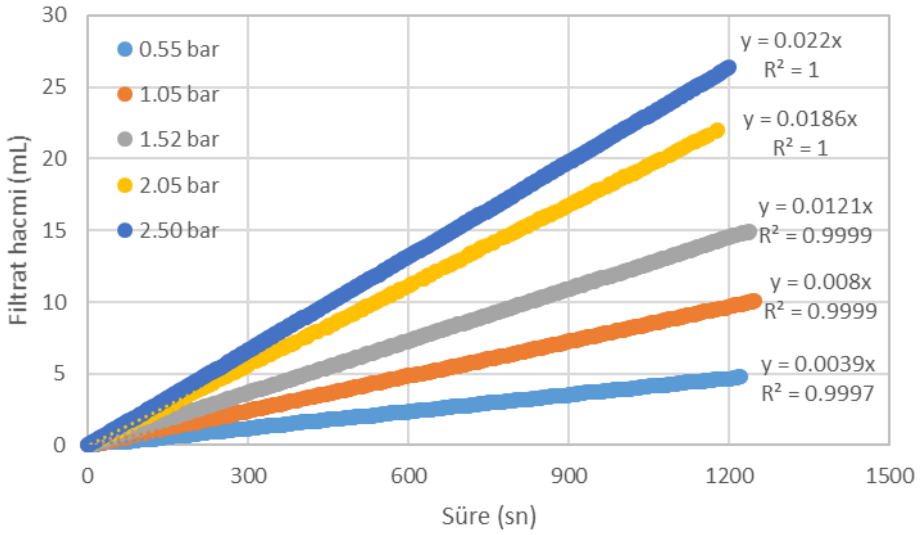
adsorpsiyonunun sonunda, adsorbe olan kurşun miktarı bütün koşullar için yaklaşık nikel miktarının iki katı kadardır.



Şekil 4.14. İkili metal iyonu adsorpsiyon kinetiği. (a) Pb^{+2} için ve (b) Ni^{+2} için değişim değerleri.

4.4. Dikey Akışlı Filtrasyon Sonuçları

Kompozit membranların hidrolik su geçirgenlik testlerinin belirlenmesi için farklı transmembran basınçlarda filtrasyon deneyleri yapıldı. Şekil 4.15'de PSf0-30 membran için farklı basınçlarda elde edilen su geçirgenlik değerleri görülmektedir.



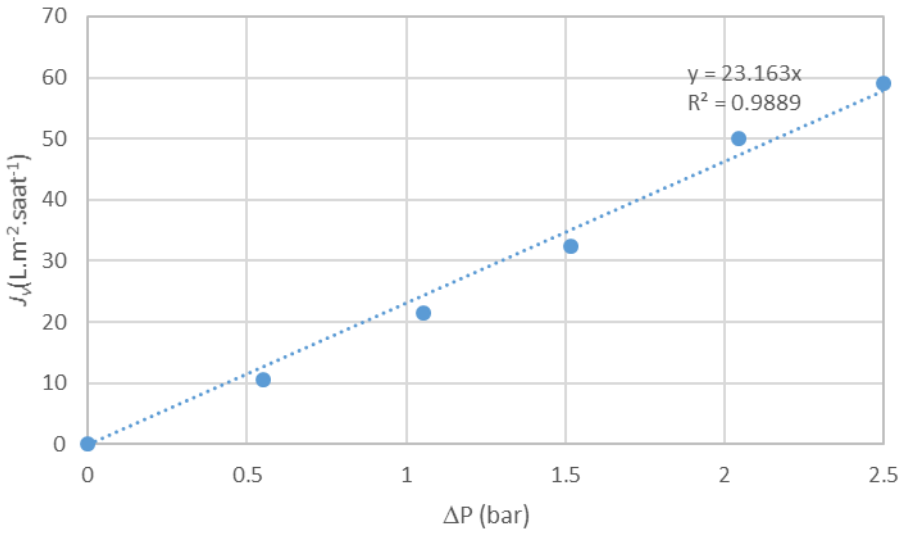
Şekil 4.15. PSf0-30 membranı için zamana göre farklı basınçlarda filtrat hacminin değişimi

Çözelti hacimsel akısı, J_v (L/m^2.saat), zamana göre filtre edilen çözelti hacminin membran alanına oranlanmasıyla Denklem 4.3'den elde edilir.

$$J_V = \frac{V_p}{t.A} \quad (4.3)$$

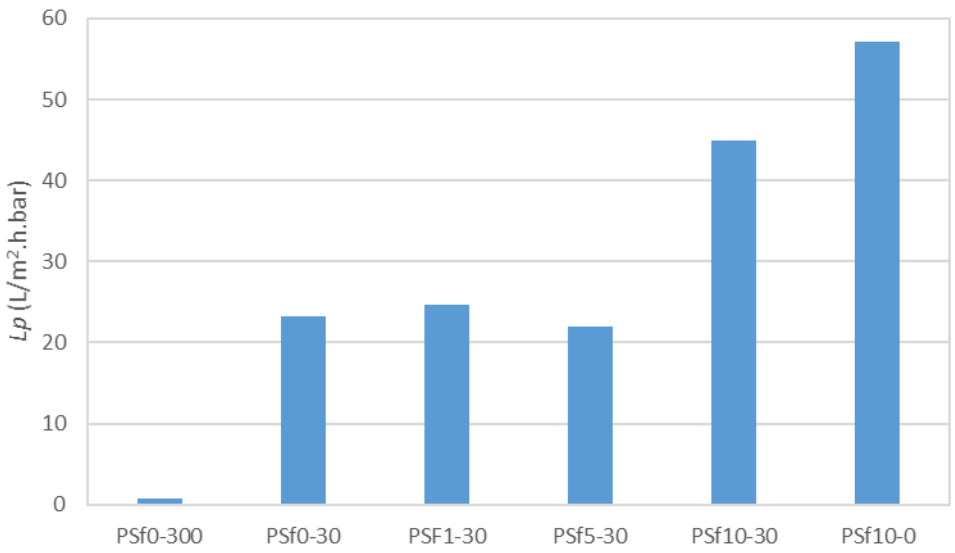
Kullanılan filtrasyon modülünün efektif membran alanı 13.4 cm^2'dir. Şekil 4.15'deki her bir transmembran basınçta elde edilen eğim değerleri membran alanına bölündüğünde membranın çözelti akıları elde edilmiş olur. Bu değerler ΔP basınç farklarına göre tekrar çizdirilirse Şekil 4.16 elde edilir. Hidrolik geçirgenlik değeri, L_p (L/m^2.saat.bar), hacimsel akının transmembran basınç farklarına göre çizdirilmiş doğrunun eğiminden Denklem 4.4'e göre hesaplanır.

$$L_p = \frac{J_v}{\Delta P} \quad (4.4)$$



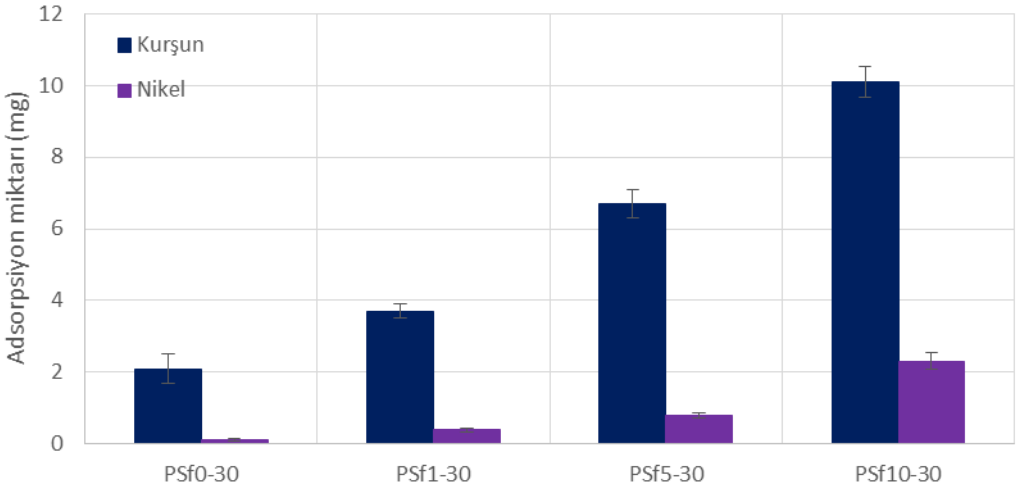
Şekil 4.16. PSf0-30 membranı için hacimsel akının transmembran basınca göre değişimi

Denklem 4.4'e göre bulunan hidrolik su geçirgenlik değeri membranlar için önemli bir değerdir ve bu şekilde diğer membranlar için elde edilen L_p değerleri Şekil 4.17'de verilmiştir. %5 NaX ilavesine kadar membranların L_p değerlerinde önemli bir değişim olmazken, bu değerin üstünde nanotanecik eklenmesi hidrolik geçirgenlik değerinin nerdeyse 2 kat artmasına sebep olmuştur. Su moleküllerinin PSF10-30 membranı boyunca geçişindeki artışa, matris içinde ve yüzeyinde yeni ve daha büyük gözeneklerin oluşması ile hidrofilik özelliğin artması en büyük sebep olarak gösterilebilir. NaX ilavesiyle membran hidrolik geçirgenlik değerinin artması, SEM, FTIR-ATR, TGA-DTA ve yüzey temas açı ölçüm sonuçlarıyla da desteklenmektedir. Bunun yanında, kompozit membran üretim süresince gerçekleştirilen evaporasyon süresinin hidrolik su geçişine etkisi incelenmiş ve sürenin uzatıldığında (PSf10-300) veya iptal edildiğinde (PSf10-0), membranların filtrasyon performanslarında büyük değişimler gözlemlenmiştir ve sonuçlar Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Evaporasyon süresinin uzatıldığında, faz dönüşümünün yavaş gerçekleşmesinden dolayı en düşük L_p değeri elde edilirken, evaporasyonun uygulanmadığı koşulda ise ani faz değişiminin gerçekleşmesi en yüksek L_p'ye sahip membranın elde edilmesini sağlamıştır.



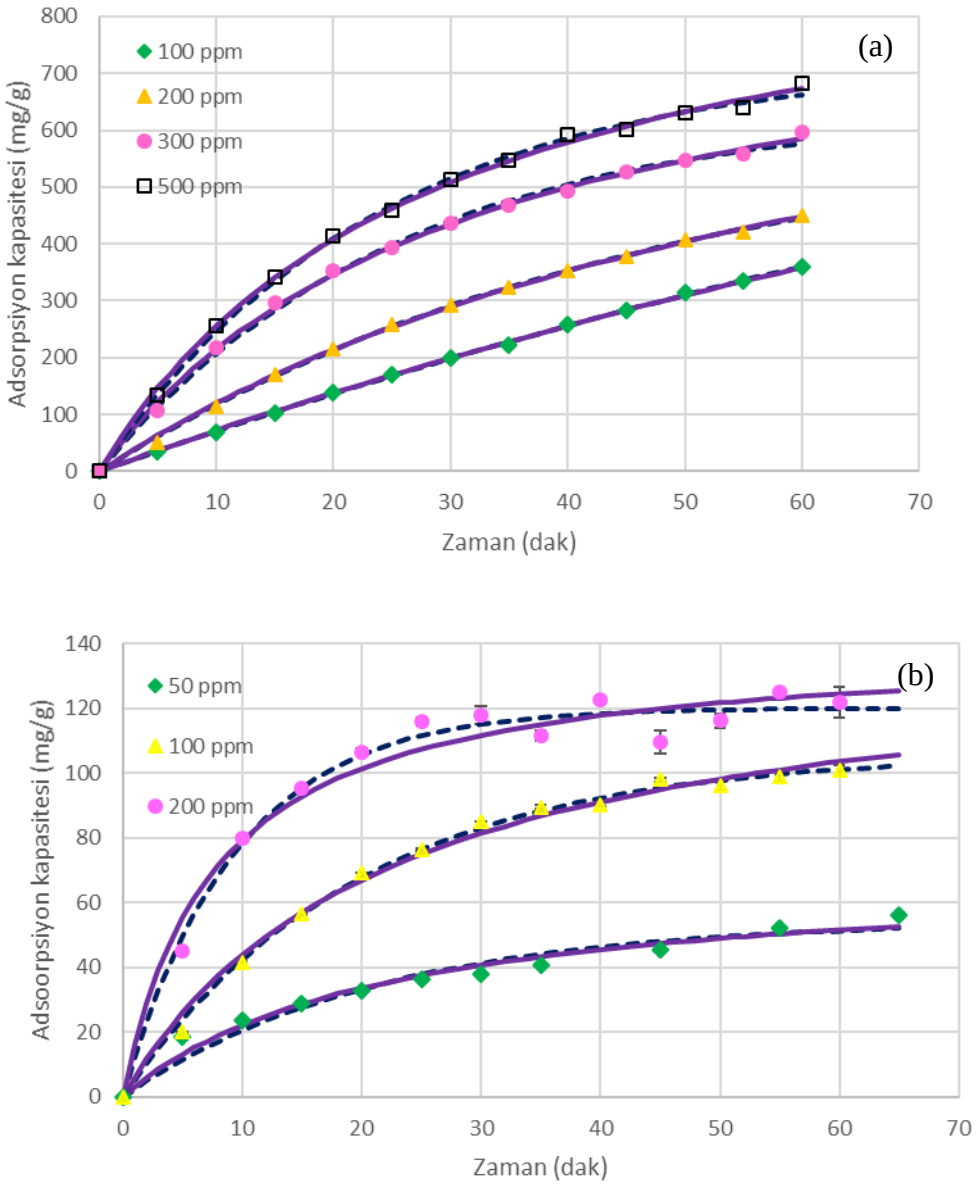
Şekil 4.17. Saf ve NaX eklenmiş PSf membranların hidrolik su geçirgenlik değerleri.

Kompozit membranların iyon değişim performansları dinamik koşullarda filtrat içindeki metal konsantrasyonunun ölçülmesi ve ardından adsorbe olan metal iyonu miktarının hesaplanmasıyla bulunmuştur ve her bir metal iyonu için değişim miktarları NaX ilavesine göre Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.18, 500 mg/L başlangıç metal konsantrasyonuna sahip çözeltinin PSf0-30, PSf1-30, PSf5-30 ve PSf10-30 membranları boyunca 1 bar basınçta ve 1 saat boyunca filtrasyonu sonunda kompozit membran tarafından adsorbe edilen metal miktarlarını göstermektedir. Bütün metal iyonları için, kompozit membran içerisindeki NaX oranının artması, tutunan metal miktarını artırmıştır. Saf PSf sadece kurşun iyonuna karşı direnç gösterirken, diğer metal iyonlarının geçişlerinde etkisiz kalmıştır. Kurşunun iyonik yarıçapı (1.19 nm) diğer kullanılan bütün iyonlardan daha büyük ve elektronegativitesi 2.33'tür [38]. Dolayısıyla, membranın kurşun katyonu için bir elek etkisi gösterebileceği ve elektronegatifliğin yüksek olması da kurşunun sadece sodyum iyonuyla yer değiştirmediği, bunun yanında, zeolitin yapısında bulunan oksijen üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftleriyle de kuvvetli etkileşim oluşturabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.18. Kurşun ve nikel iyonik çözeltilerinin PSf0-30, PSf1-30, PSf5-30 ve PSf10-30 membranları kullanılarak filtrasyonu sonucu membranlarca tutunan metal miktarları. ($C_{başlangıç}$ = 500 mg/L, ΔP = 1 bar).

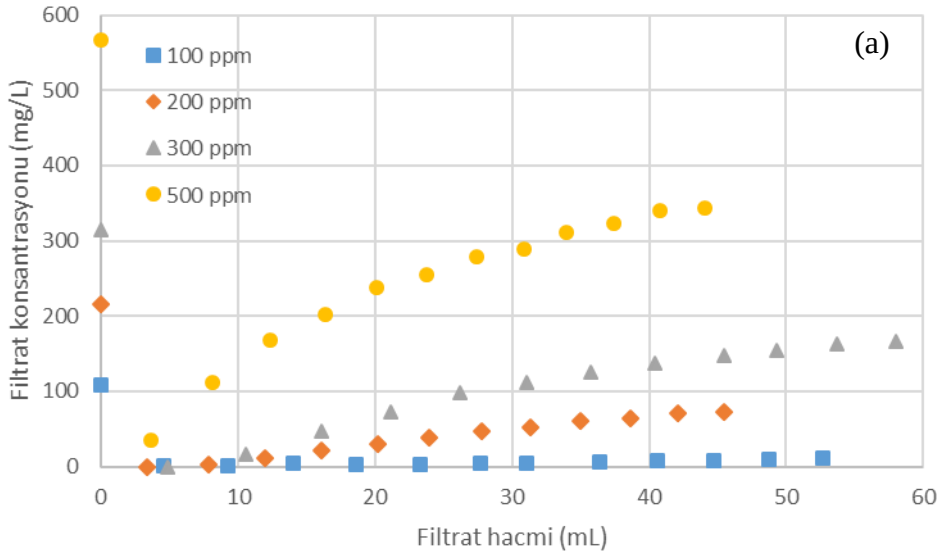
Maksimum verimliliği veren koşullara ulaşmak için en yüksek hidrolik geçirgenlik değerinin elde edildiği PSf10-0 membranı ile aynı filtrasyon şartlarında farklı kurşun ve nikel başlangıç konsantrasyonlarında geçiş deneyleri yapıldı. Şekil 4.19'da kurşun ve nikel çözeltilerinin filtrasyonu boyunca PSf10-0 membranının sorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi görülmektedir. En düşük Pb^{+2} konsantrasyonunda, adsorpsiyon miktarı filtrasyon boyunca doğrusal olarak artmaktadır. Bu sonuç, Pb^{+2} iyonları için yeterli adsorpsiyon bölgelerinin bulunduğunu gösterir. Başlangıç konsantrasyonu arttığında, NaX'deki aktif bölgeler 20 dakikaya kadar hızlı bir şekilde dolmakta ve sonrasında adsorpsiyon hızı azalmaktadır. Kurşun iyonlarının membran içerisinde kalma süresinin kalan aktif bölgeler ile iyon değişimini gerçekleştirebilecek temas süresinden az olması, adsorpsyion miktarının azalmasına sebep olmuştur. Şekil 4.19'a göre, besleme çözeltisi konsantrasyonun artırılması hibrid membranın kurşun adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Diğer taraftan, düşük konsantrasyonlarda bile nikel denge koşullarına ulaşılmıştır. Şekil 4.19'dan, filtrasyon sonunda ulaşılan katı fazdaki kurşun ve nikel miktarları sırasıyla 682 ve 122 mg/g olarak elde edilmektedir. Kurşun ve nikel için ulaşılan bu değerler, literatürde rapor edilen değerin çok üstündedir [36, 39].

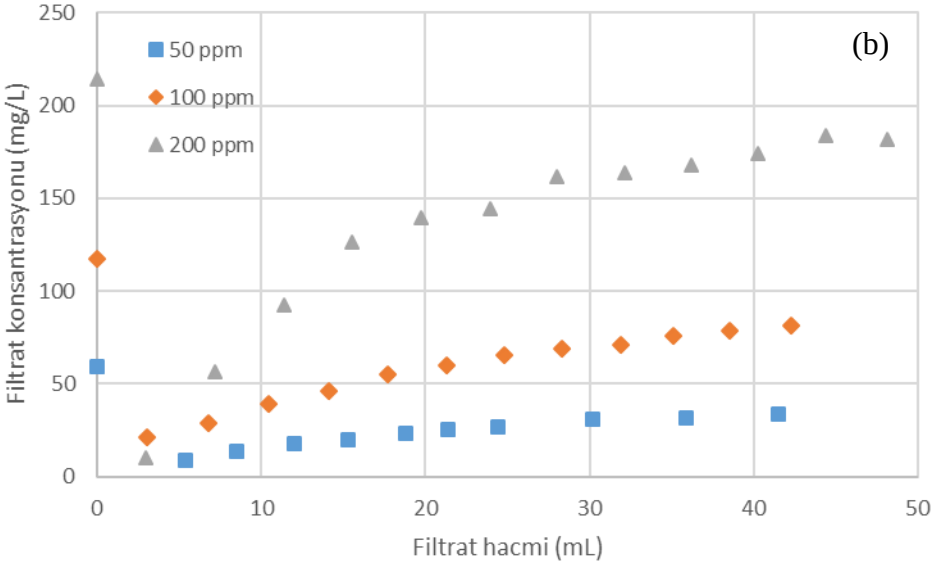


Şekil 4.19. PSf10-0 membranı boyunca başlangıç metal iyonu konsantrasyonuna göre filtre edilen (a) Pb^{2+} ve (b) Ni^{2+} iyonlarının 25˚C, pH 6 ve 1 bar transmembran basınçlarındaki adsorpsiyon kinetiği. Semboller deneysel dataları, kesikli ve düz çizgiler ise sırasıyla en uygun sanki birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik model sonuçlarını ifade etmektedir.

Kesikli adsorpsiyon sistemlerine göre, sorpsiyon ve filtrasyonun birlikte gerçekleştiği hibrid sistemleri konvektif akıştan yararlanarak adsorbentin bütün aktif bölgelerinin kullanımını sağlar. Bunun yanında, membran tarafından sağlanan eleme, sürükleme direnci ve konsantrasyon polarizasyonu, metal iyonlarının besleme çözeltisinden uzaklaştırılmasını ivmelendirir. İki veya daha fazla mekanizma hibrid membranın

metal adsorpsiyon hızını etkiler. Birincisi, metal iyonlarının çözeltiden membran arayüzeyine konvektif akışı, ikincisi, metal iyonlarının membran içerisindeki ve NaX gözeneklerindeki difüzyona dayalı hareketleri ve üçüncüsü ise aktif bölgede gerçekleşen Na^+ ve metal iyonları arasında gerçekleşen iyon değişim reaksiyonudur. Eğer reaksiyon, diğerlerinden daha yavaş gerçekleşen bir mekanizmaysa, filtrasyon prosesi reaksiyon kontrollüdür denir. PSf10-0 hibrid membranın kurşun ve nikel metalleri için sorpsiyon ve filtrasyon performansı Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekil 4.19 ve 4.20 sırasıyla katı faz ve sıvı fazdaki metal konsantrasyonlarının değişimlerinin gösterildiği aynı deney sonucunu ifade etmektedir. Şekil 4.20'e göre, filtrasyon süresi ilerledikçe filtrat konsantrasyonu her iki metal için de artış göstermektedir. Bu durum basitçe, reaksiyon hızının kütle transfer hızına göre çok daha yavaş olduğunu ve prosesin reaksiyon tarafından kontrol edildiğini gösterir. Diğer taraftan, filtrat konsantrasyonu, besleme konsantrasyonun arttırıldığı durumlarda daha belirgin bir şekilde artmaktadır. Daha yüksek kurşun veya nikel yüklü çözeltilerin arıtılması uygulamalarında membran tutucuların kullanımı, belirli bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduklarından dolayı kısıtlanmaktadır.



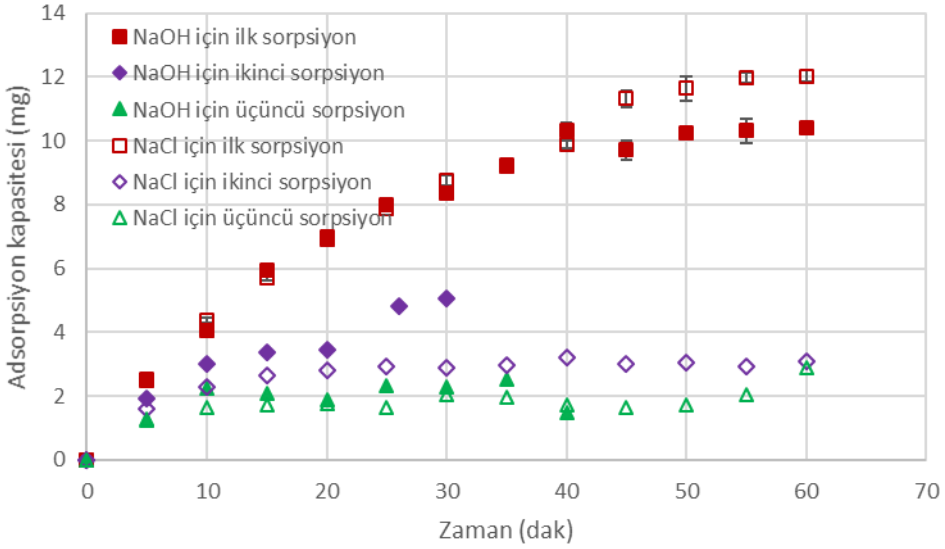


Şekil 4.20. (a) Pb^{2+} ve (b) Ni^{2+} çözeltilerinin filtre hacimlerine göre filtrat konsantrasyon değişimleri

4.4.1.Dikey Akışlı Filtrasyon Modülünde Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Sonuçları

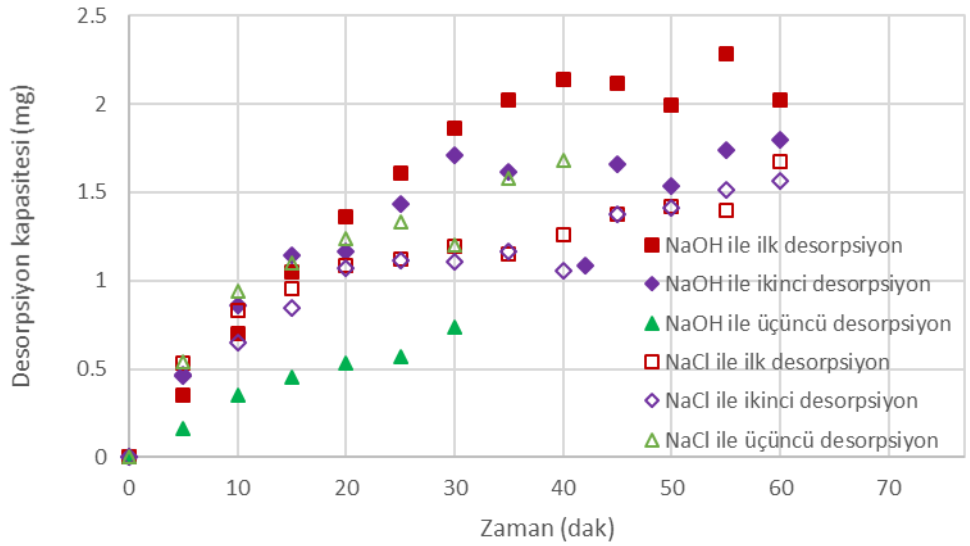
Hazırlanan membranların (PSf10-30 membranı) tekrar-tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi için iki farklı sodyum kaynağı kullanılmıştır. Tekrarlanabilirlik deneyleri 3 aşamayı kapsamaktadır. Birinci aşama 1 bar'da 1 saat 500 ppm'lik kurşun geçişini,

ikinci aşama aynı basınçta 15 dakika su ile yıkamayı ve üçüncü aşama ise aynı basınçta 1 saat boyunca membranların 0.1 M NaOH veya 0.25 M NaCl ile geçiş deneylerini içermektedir. Her bir adsorpsiyon desorpsiyon aşamasından sonra membranlar su içerisinde 4˚C'de depolanmıştır. Filtrat, depolama ve yıkama suları içerisinde kurşun değerleri tespit edilmiştir. Bu şekilde 3 set yapılmış ve adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri Şekil 4.21 ve 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.21. PSF10-30 membranının kurşun adsorplama performansının tekrarlanabilirliği

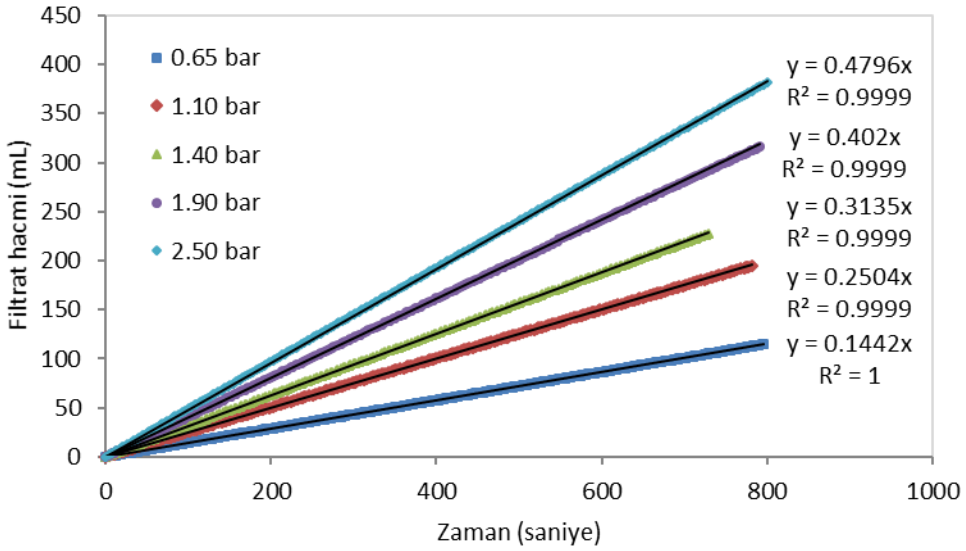
NaOH ile desorbe edilen PSf10-30 membranı herbir aşamada başlangıç adsorpsiyon değerinin %50'sini kaybetmiştir. NaCl ile desorbe edilen PSf10-30 membranı adsorpsiyon kapasitesi ikinci aşamadan sonra değişmemektedir. Fakat birinci aşamanın ardından adsorpsiyon yeteneğinin %75'ini kaybetmiştir. NaCl ile ikinci ve üçüncü kez temizlenen PSf10-30 membranı için desorpsiyon miktarları benzer olurken, NaOH ile temizlenen membran her bir aşamada kurşun desorpsiyonu açısından ciddi azalmalara uğramaktadır. Depolama suyu içerisinde kayda değer miktarlarda kurşun tespit edilememiştir. Bu durum, depolama aşamasında membranın kararlı bir yapıda bulunduğunu göstermektedir. Yıkama suyu içerisinde maksimum kurşun miktarı 0.41 mg olarak ölçülmüştür. Desorpsiyon deneylerinde diğer metal iyonları da kullanılmışlardır. Zeolitçe tutunan gümüş miktarının, farklı miktarlarda NaCl kullanılarak desorbe edilemediği sonucuna varılmıştır. Gümüş iyonlarının zeolit yüzeylerinde kuvvetli bağ oluşturduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.22. PSF10-30 membranının kurşun desorplama performansının tekrarlanabilirliği

4.5. Çapraz Akışlı Filtrasyon Sonuçları

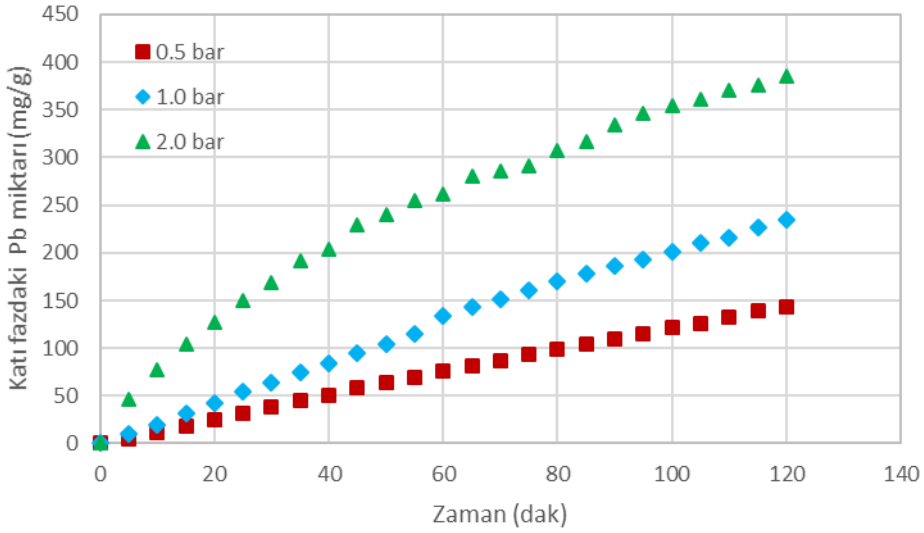
Çapraz akışlı filtrasyon modülü kullanılarak su geçiş deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde PSf10-0 membranı kullanılmıştır. Dikey akışlı filtrasyon modülü genellikle laboratuvar ölçekli araştırmalarda hızlı sonuç vermesi açısından önemlidir. Fakat çapraz akışlı filtrasyon modülü endüstride kullanılan sistemlere yakınlığı açısından elde edilen sonuçlar daha gerçekçidir. Şekil 4.23'de farklı basınçlarda su geçiş değerleri görülmektedir. Dikey akışlı filtrasyon deneylerinde de elde edildiği gibi filtrat hacimleri zamana göre doğrusal davranmaktadır ve bu da membran yapısının çalışma koşullarında kararlı olduğu anlamına gelmektedir. Farklı basınçlarda elde edilen geçiş değerleri membran etkin yüzey alanına (140 cm^2) bölünüp birim çevirmeleri yapıldığında PSf10-0 membranının hidrolik su geçiş değeri, Lp, 56 L/m^2.saat.bar olarak hesaplanır. Bulunan bu değer PSf10-0 membranının dikey akışlı modülde elde edilen değere çok yakındır. Değerler arasındaki benzerlik, üretilen membranların homojen olduğunu da göstermektedir.



Şekil 4.23. Çapraz akışlı filtrasyon modülünde PSf10-0 membranının zamana göre su geçiş değerleri

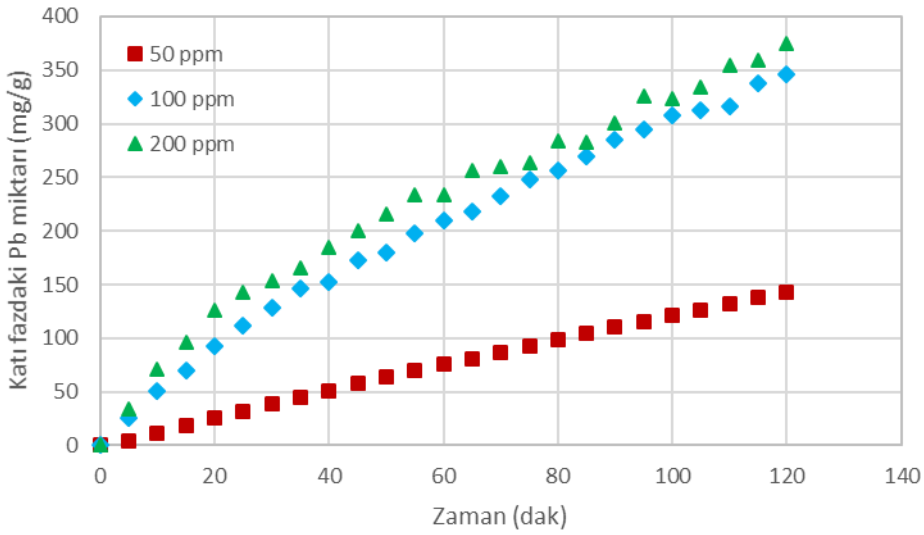
Çapraz akışlı filtrasyon deney düzeneği kullanılarak farklı konsantrasyon ve basınçlarda kurşun ve nikel çözeltilerinin PSf10-0 membranı boyunca geçişlerinde hibrid membran tarafından adsorbe edilen metal miktarları, filtrat konsantrasyonlarından belirli sürelerde alınan örneklerin AAS cihazıyla ölçülmesi ile tespit edilmiştir. 3 L hacmindeki metal çözeltileri besleme tankına dökülerek 25˚C'de 120 dakika boyunca geçiş deneylerine devam edilmiştir. Şekil 4.24'de 50 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip kurşun çözeltilerinin 0.5, 1.0 ve 2.0 bar basınçta filtrasyonları boyunca membran tarafından tutunan kurşun iyonlarının zamana göre değişimi görülmektedir. Basınçla birlikte nerdeyse doğru orantılı bir şekilde membran fazda tutunan metal miktarı artmaktadır. Basınç altında, konveksiyon ile kütle transferinin artması, geleneksel kesikli proseslere göre karşılaştırıldığında hibrid membranların daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Hem konsantrasyon farkı ve hem de basınç farkından dolayı, metal iyonlarının NaX yüzeyinde ve gözeneklerindeki bütün aktif bölgeleri kullanımı sağlanmaktadır. Şekil 4.24'deki sonuçlar aynı koşullarda dikey akışlı filtrasyon modülü kullanılarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, membran tarafından tutunan kurşun iyonu miktarında bir azalma görülmüştür. Çapraz akışlı filtrasyon deneylerinde, retentat hattı besleme çözeltisine geri verildiği için konsantrasyonunun zamana bağlı olarak azalıyor olması, konsantrasyon farkının dolayısıyla itici gücün azalmasına neden olmaktadır.

Bu yüzden aynı başlangıç konsantrasyonuna sahip metal çözeltileri için daha düşük adsorpsiyon miktarı elde edilmiş olabilir.



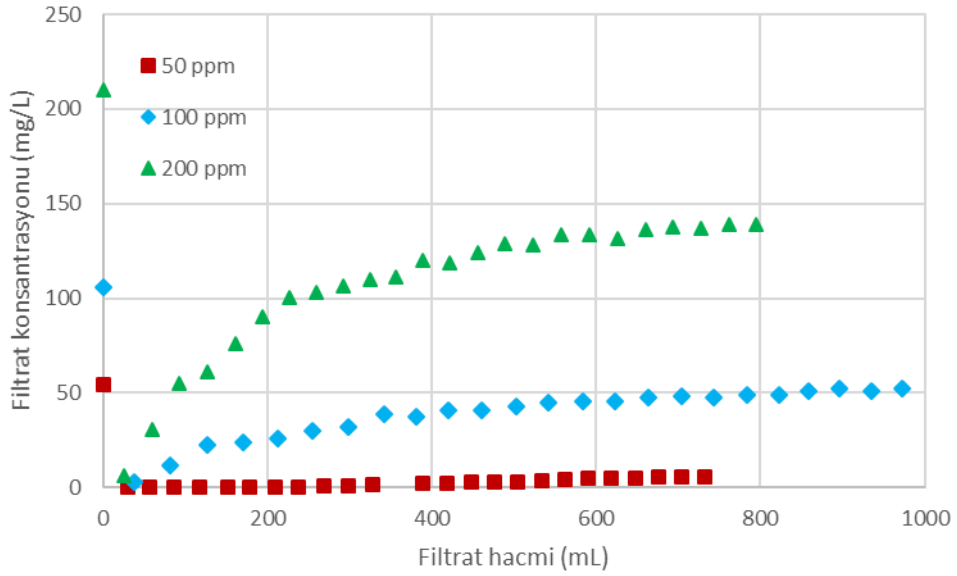
Şekil 4.24. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 50 ppm sabit kurşun besleme çözeltisinin filtrasyonu boyunca katı fazda adsorbe olan kurşun miktarının zamana karşı değişimi.

Benzer şekilde, metal iyonu besleme çözeltisi konsantrasyonları değiştirilerek sabit basınç altında PSf10-0 membranı ile geçiş deneyleri yapılmıştır ve Şekil 4.25'de zamana karşı katı fazda adsorbe olan kurşun miktarları elde edilmiştir. Başlangıç kurşun konsantrasyonuna göre, NaX tarafından adsorbe edilen kurşun miktarı artarken, yüksek konsantrasyonlarda bu artış nerdeyse ihmal edilebilir düzeye ulaşmıştır. Çözelti konsantrasyonun 100 ppm'in üzerinde olduğu durumlarda kütle transfer hızının adsorpsiyon hızına oranı artmıştır denebilir. Bu durumda, aktif bölgeler nerdeyse tamamen metal iyonlarıyla doldurulmakta ve kalan kısımların kullanılabilmesi için gerekli temas süresi sağlanamamaktadır veya her gelen yeni metal iyonu bir önceki tutunan metal iyonu ile yer değiştirmekte olabilir. Dolayısıyla, Şekil 4.25'den, hibrid membranın 200 ppm başlangıç kurşun çözeltisi ile doyma noktasına ulaştığı söylenebilir.



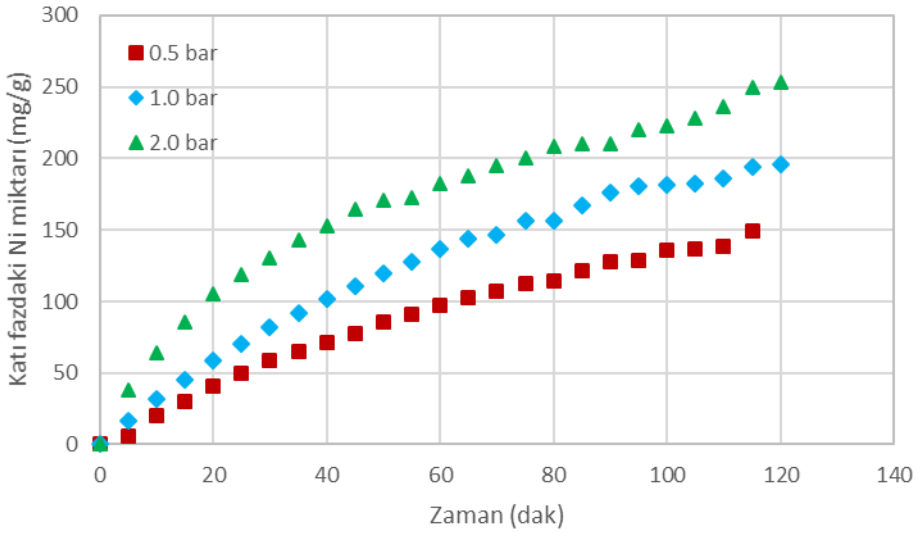
Şekil 4.25. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 0.5 bar sabit basınçta farklı kurşun besleme çözeltilerinin filtrasyonları boyunca katı fazda adsorbe olan kurşun miktarlarının zamana göre değişimi.

Şekil 4.26'da 0.5 bar sabit transmembran basınçta PSf10-0 membranı kullanılarak farklı besleme konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilen kurşun çözeltisinin filtrat konsantrasyonu ile hacim ilişkisi verilmektedir. Şekil 4.26, filtre edilen çözeltinin hangi hacme kadar çevre ve sağlık kuruluşlarının önerdiği üst limitleri sağlayabildiği ile ilgili bilgi vermesi açısından son derece önemlidir. Katı fazda tutunan metal miktarı besleme çözeltisi konsantrasyonu arttıkça belli bir seviyeye kadar artarken, filtre edilen çözelti içindeki metal iyonu konsantrasyonu filtrasyon süresince artmaktadır. İçme suları için getirilen 0.5 ppm maksimum kurşun miktarı, 50 ppm başlangıç konsantrasyonu kullanılarak 240 mL filtrat hacmine kadar sağlanmaktadır. Daha yüksek besleme konsantrasyonlarının filtrasyon işlemleri bu sistem için öngörülmemektedir.

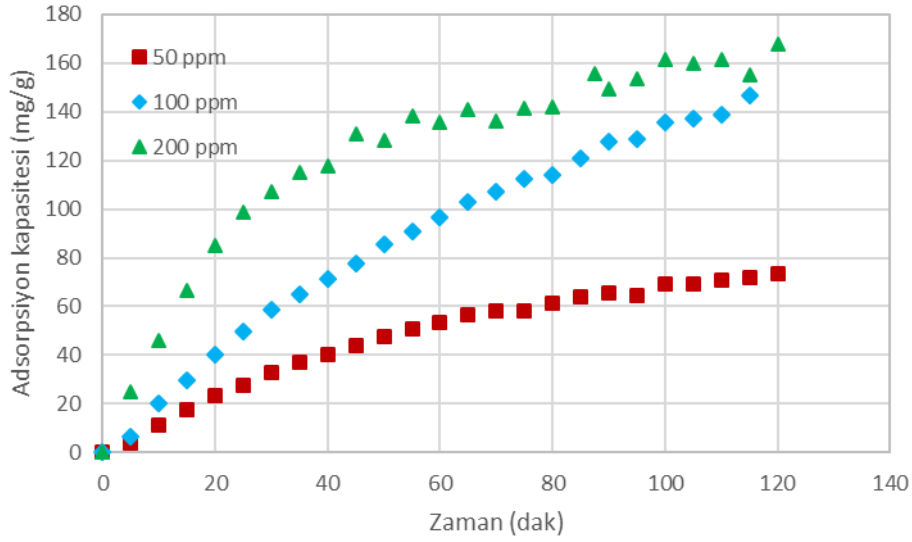


Şekil 4.26. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 0.5 bar sabit basınçta farklı kurşun besleme çözeltilerinin filtrasyonları boyunca filtre edilen çözelti konsantrasyonunun hacme göre değişimi.

Nikel çözeltilerinin PSf10-0 membranı boyunca gerçekleştirilen filtrasyon işlemleri kurşun deneylerine benzer sonuçlar vermiştir. Sabit besleme konsantrasyonunda ve sabit basınçta elde edilen katı fazda tutunan nikel miktarları sırasıyla Şekil 4.27 ve 4.28'de görülmektedir.

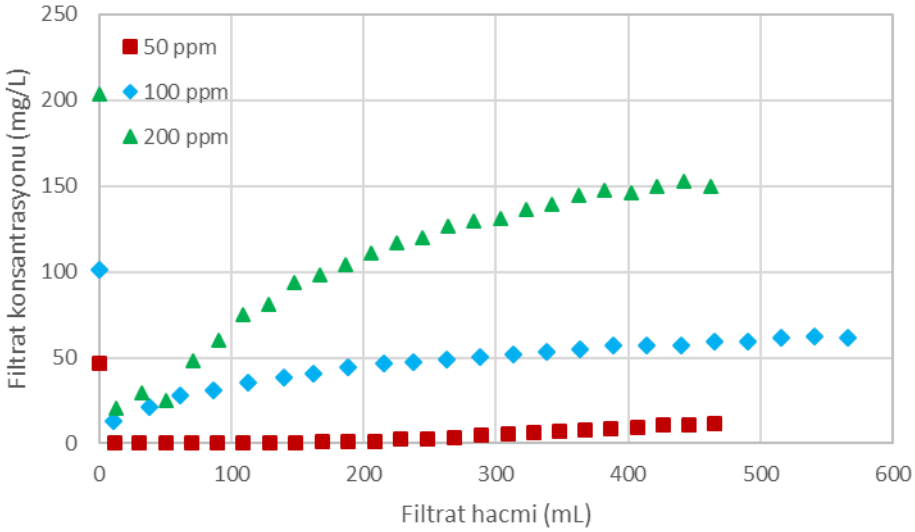


Şekil 4.27. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 100 ppm sabit nikel besleme çözeltisinin filtrasyonu boyunca katı fazda adsorbe olan nikel miktarının zamana göre değişimi.



Şekil 4.28. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 0.5 bar sabit basınçta farklı nikel besleme çözeltilerinin filtrasyonları boyunca katı fazda adsorbe olan nikel miktarlarının zamana göre değişimi.

Kurşun geçiş deney sonuçlarında elde edildiği gibi, içme sularında izin verilen üst limit 1 ppm kabul edildiğinde, üretilen hibrid membranın 0.5 bar basınçta 50 ppm'lik nikel çözeltisini 170 mL'ye kadar filtre edebileceği sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 4.29). Daha sonraki filtrasyon sürelerinde ve yüksek konsantrasyonlu besleme çözeltilerinde filtrat konsantrasyonları limit değerleri aşmaktadır.



Şekil 4.29. Çapraz akışlı filtrasyon modülü ile PSf10-0 membranı kullanılarak 0.5 bar sabit basınçta farklı nikel besleme çözeltilerinin filtrasyonları boyunca filtre edilen çözelti konsantrasyonunun hacme göre değişimi.

Basınç ve başlangıç besleme çözeltileri konsantrasyonlarının verimliliğe etkileri Tablo 4.3'de her iki metal iyonu için verilmiştir. Tablo 4.3'e göre üretilen hibrid membranlar, düşük basınç ve başlangıç metal konsantrasyonlarında, kurşun ve nikel çözeltilerinin arıtma işlemlerini başarılı bir şekilde gerçekleştirebilmektedir.

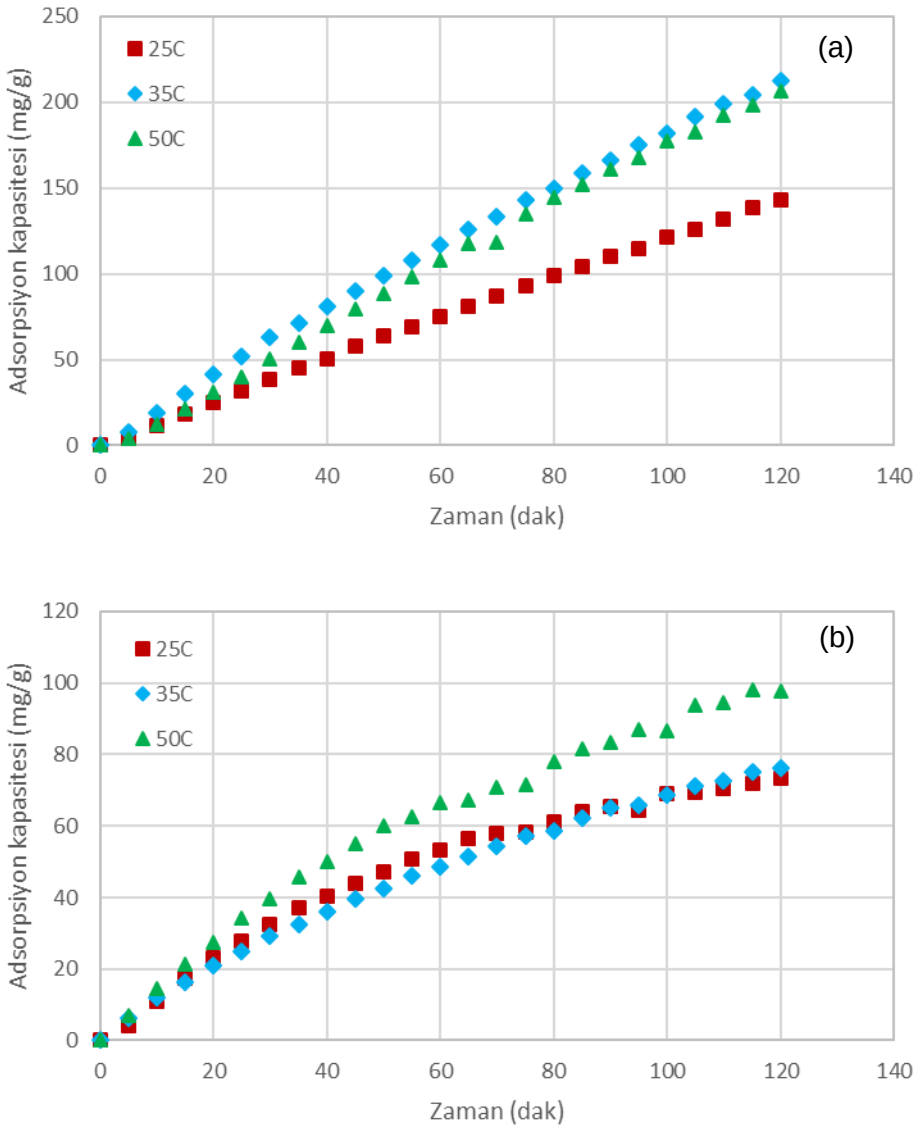
Tablo 4.3. Çapraz akışlı filtrasyon deneylerinde çalışma basıncı ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonlarının hibrid membran verimliliğine etkileri

Basınç (bar)	**Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)**	**Metal**	**% Verim**
	50		86
0.5	100		51
	200		34
	50		90
1	100	Pb^{+2}	50
	200		32
	50		30
2	100		24
	200		22
	50		75
0.5	100		59
	200		27
	50		26
1	100	Ni^{+2}	39
	200		15
	50		34
2	100		34
	200		20

4.5.1. Sıcaklığın Metal İyonu Adsorpsiyonuna Etkisi

Sıcaklığın metal çözeltileri filtrasyonu boyunca, metal iyonları adsorpsiyon davranışları üzerine etkilerini incelemek için, 25, 35 ve 50˚C sabit sıcaklıkta, 100

ppm ve 1 bar basınç altında kurşun ve nikel iyonlarının geçiş deneyleri yapıldı ve sonuçlar her iki metal iyonu için zamana göre Şekil 4.30'da çizdirilmiştir. Şekil 4.30'dan kurşun adsorpsiyon miktarının 35˚C'ye kadar artırıldığında ve bu değerden sonra sıcaklığın adsorpsiyon üzerine bir etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılırken, nikel katyonu için ise yüksek sıcaklık değerlerinde ancak adsorpsiyon miktarının artırılabileceği anlaşılmıştır. Metal iyonlarının kinetik enerjileri sıcaklıkla doğru orantılı bir şekilde artarken aynı zamanda membrandan geçiş hızları da artmaktadır. Dolayısıyla, membranca tutunan miktar artarken aynı zamanda filtrat içindeki metal iyonu konsantrasyonu da artmaktadır. Proses maliyeti göz önüne alındığında düşük sıcaklıklarda çalışılması öngörülmektedir.



Şekil 4.30 Filtrasyon sıcaklığının (a) Pb^{+2} ve (b) Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyon miktarları üzerine etkisi.

4.5.2. Çapraz Akışlı Filtrasyon Sonuçlarının Modellenmesi

Kurşun ve nikel çözeltilerinin PSf10-0 membranı boyunca farklı basınç ve başlangıç konsantrasyonlarındaki zamana göre geçiş değerleri (adsorpsiyon miktarı ve filtrat konsantrasyonu) değişkenli doğrusal model kullanılarak analiz edilmiştir. Doğrusal regresyon modelden iyi bir doğrulama ($R^2 < 0.85$) alınamadığı için model denklem değiştirilip polinom bir model kullanılarak regresyon analizleri yapılmıştır. Model değişkenlerinin derecelerinin artırılmasına rağmen yüksek doğrulama elde edilememiştir. Son olarak rasyonel bir denklem kullanılarak (Denklem 4.5) deneysel verilerin regresyon analizleri tekrar yapılmıştır. Rasyonel fonksiyon modeller, karmaşık yapıları daha düşük dereceli değişkenlerle tanımlar dolayısıyla daha az katsayıya ihtiyaç duyar. Denklem 4.5, deneysel verilere en uygun yaklaşım gösterebilecek model denklemler arasından deneme yanılmayla elde edilmiştir.

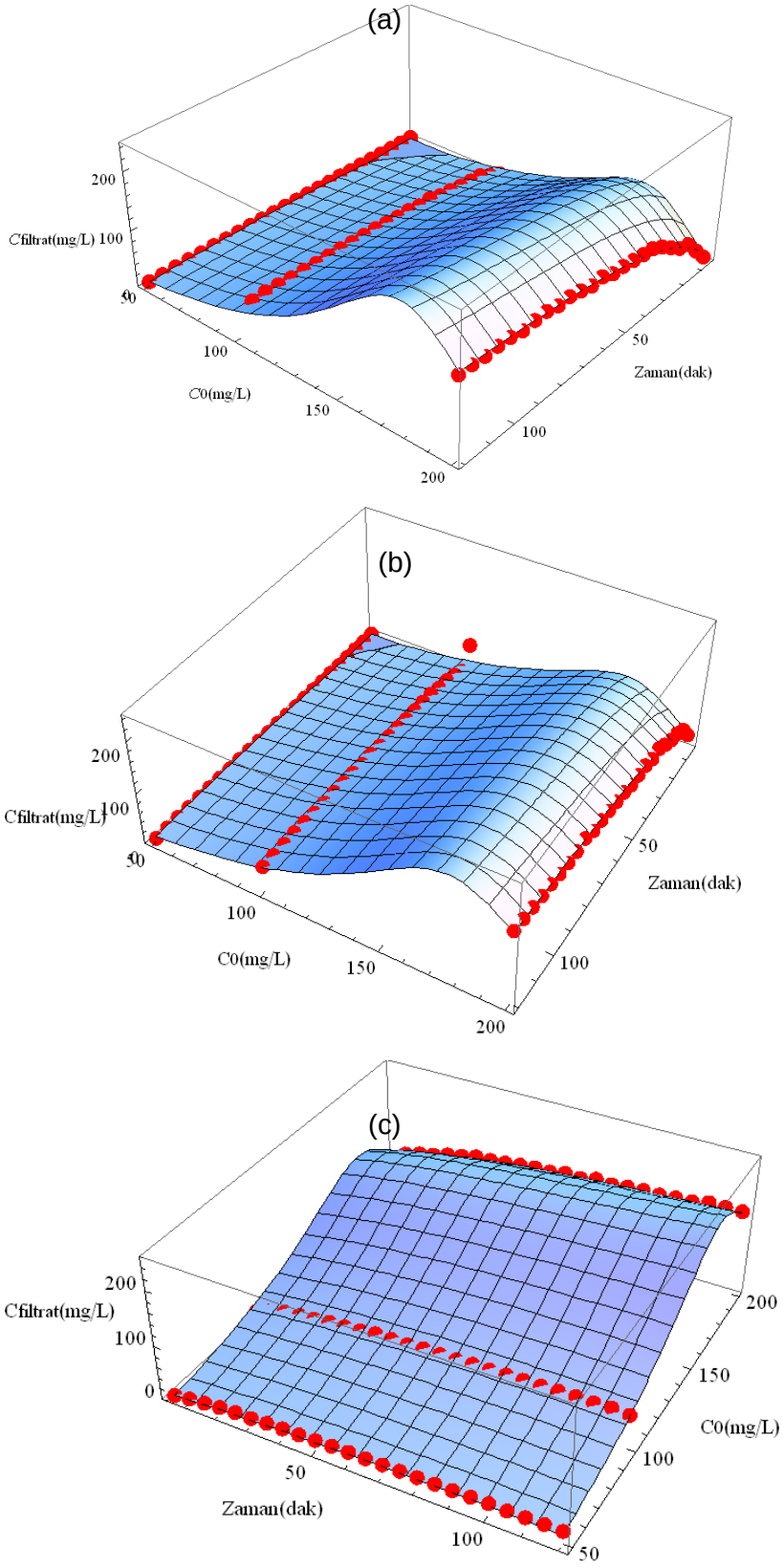
$$Y_i = \frac{a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 c_0 + a_4 c_0^{\,2} + a_5 \Delta p + a_6 \Delta p^2}{b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 c_0 + b_4 c_0^{\,2} + b_5 \Delta p + b_6 \Delta p^2} \quad (4.5)$$

Denklem 4.5'de, Y_i, metal iyonu konsantrasyonu veya adsorpsiyon kapasitesini, a_i ve b_i model sabitlerini, C_0, Δp *ve* t ise sırasıyla başlangıç metal çözelti konsantrasyonunu, transmembran basıncı ve filtrasyon süresini belirtmektedir.

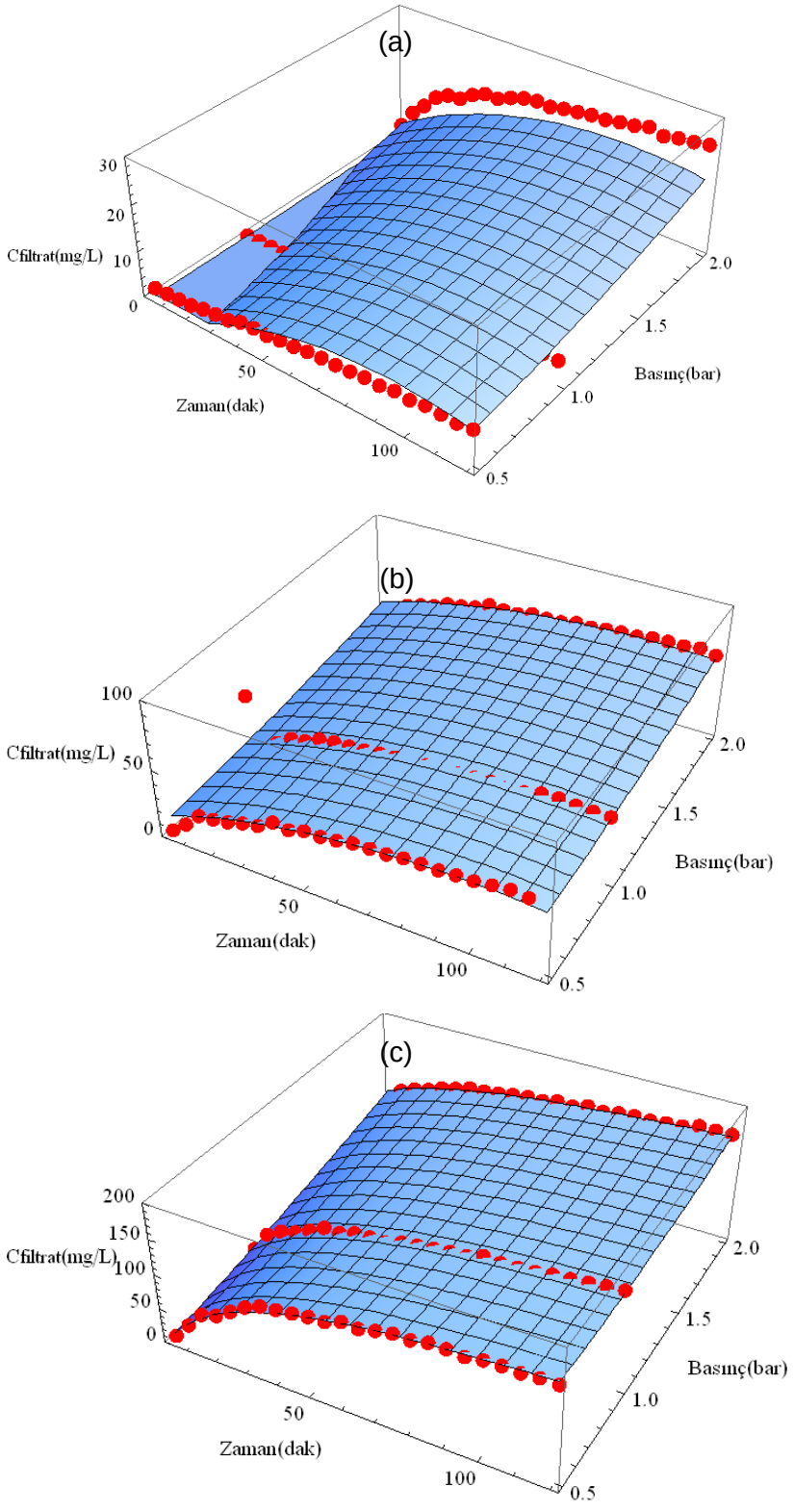
Model denklemi Mathematica programında çalıştırılmış ve model sabitleri ile R^2 değerleri aynı programdan elde edilmiştir. Tablo 4.4'de, kurşun ve nikel iyonlarının hem filtrat içindeki konsantrasyonları ve hem de membranca tutunan miktarları için elde edilen model sabitleri ile R^2 değerleri listelenmiştir. Yüksek R^2 değerleri model fonksiyonlarının deneysel verileri mükemmel bir şekilde doğruladığını gösterir. Tablo 4.4'de elde edilen fonksiyonlar ile deneysel verilerin uyumu Şekil 4.31'den şekil 4.38'e kadar kurşun ve nikel iyonlarının bir bağımsız değişken sabit tutulup diğer iki değişkene göre hedef fonksiyonunun üç boyutlu grafiklerde çizdirilmesiyle daha belirgin bir şekilde görülmektedir.

Tablo 4.4. Kurşun ve nikel iyonlarının filtre edilen çözeltideki konsantrasyonları ve membranca adsorbe edilen miktarları için en iyi sonucu veren çoklu değişkenli doğrusal olmayan regresyon model sabitleri.

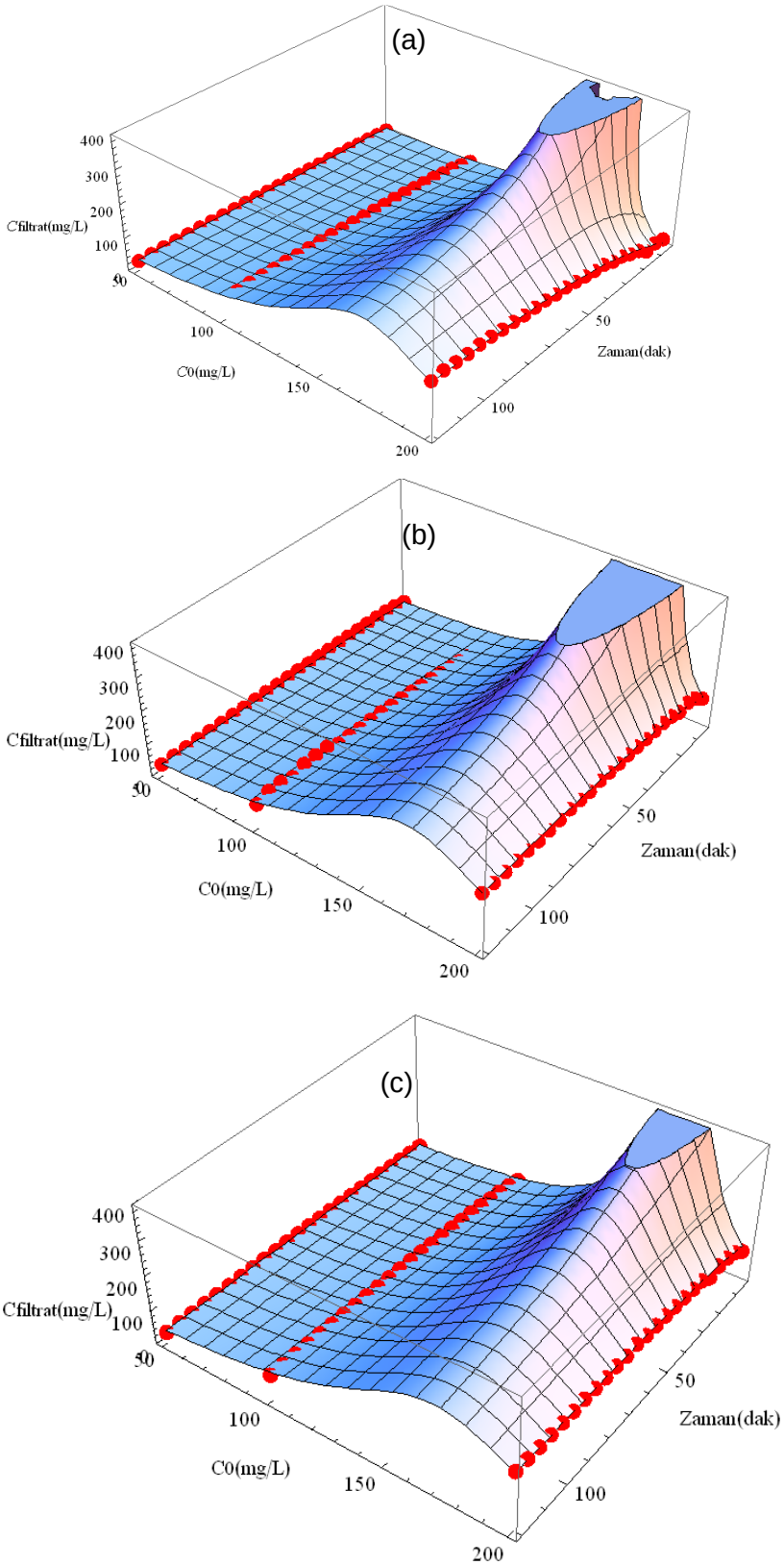
Model Sabitleri	**$C_{kurşun}$ (mg/L)**	**C_{nikel} (mg/L)**	**$m_{kurşun}$ (mg/g)**	**m_{nikel} (mg/g)**
a_o	-31965.7	2434.30	-1607840	878.517
a_1	389.929	269.57	27882.5	309.246
a_2	-2.13258	0.80906	25.2617	-0.88796
a_3	548.089	-38.03	46651.7	-11.2568
a_4	-1.98674	-0.22809	-167.376	0.07789
a_5	130.426	31994.75	-1378810	-2695.51
a_6	2569.19	-9467.13	834881	1291.71
b_0	1664.32	3178.76	32272.6	395.682
b_1	1.73394	0.84568	-58.146	1.12252
b_2	-0.01148	0.00836	0.46779	-0.00519
b_3	-17.73	-37.35014	-74.0287	-3.27561
b_4	0.04822	0.10873	0.08254	0.01151
b_5	28.1074	37.23077	-23111.2	-237.485
b_6	2.41536	-5.1533	8911.08	82.7511
SSE	5089.74		508695	23839.2
SST	529799		5437970	746806
R^2	0.9904	0.98266	0.90646	0.96808



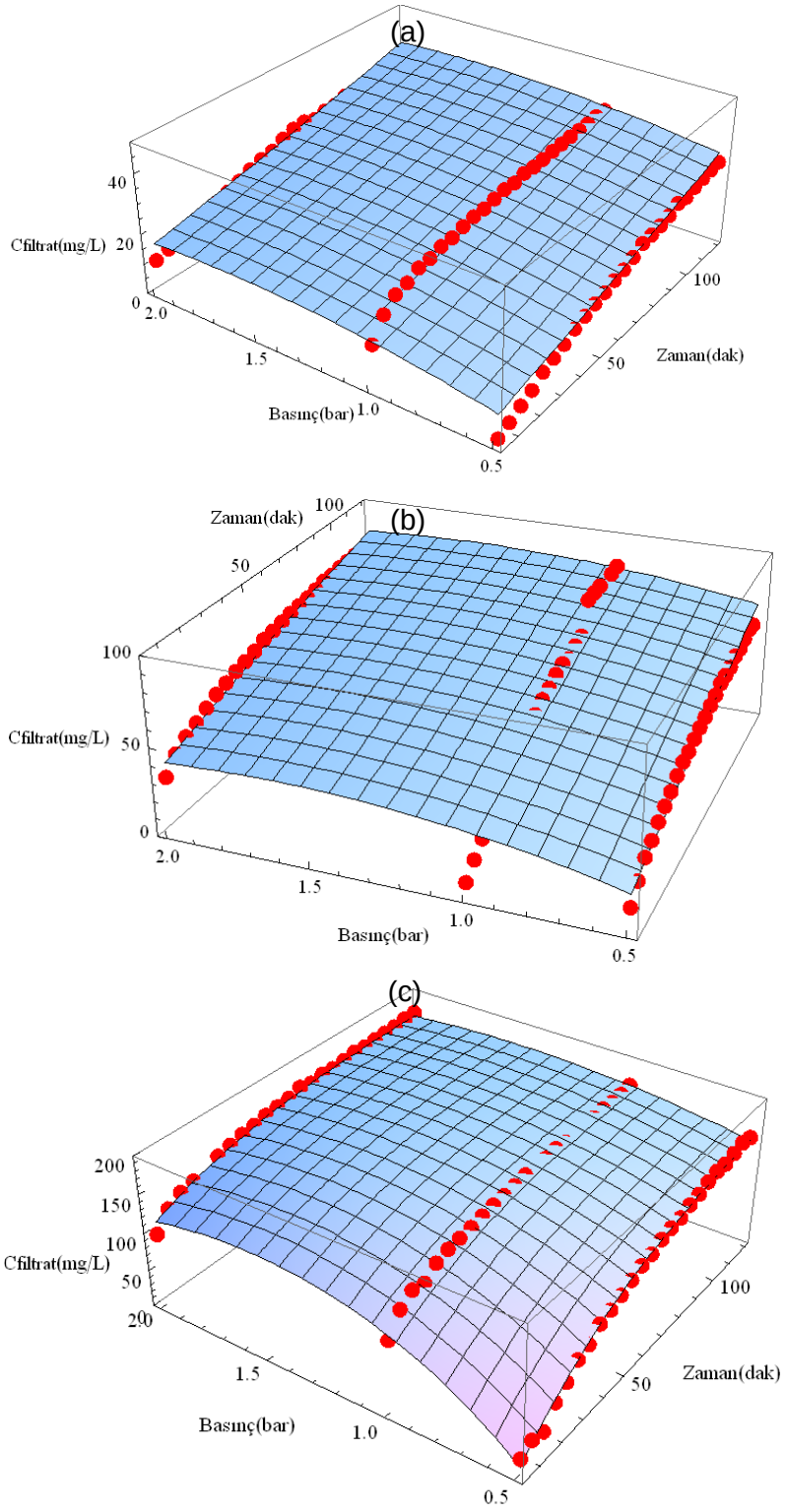
Şekil 4.31. Filtrat çözeltisi içindeki kurşun konsantrasyonunun (a) 0.5 bar, (b) 1.0 bar ve (c) 2.0 bar basınçlarda, başlangıç konsantrasyonu ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması.



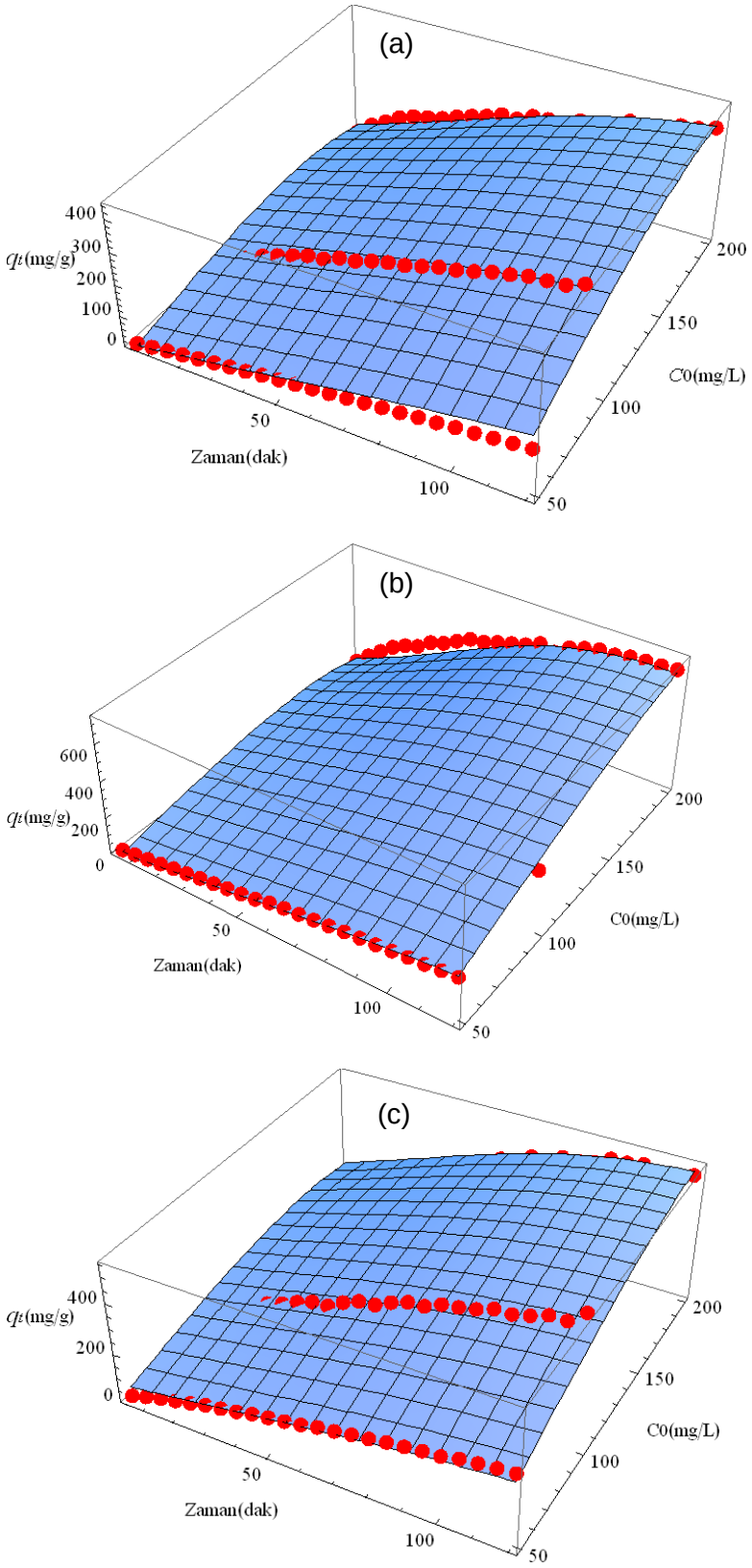
Şekil 4.32. Filtrat çözeltisi içindeki kurşun konsantrasyonunun (a) 50 ppm, (b) 100 ppm ve (c) 200 ppm başlangıç konsantrasyonlarında, transmembran basınç ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması.



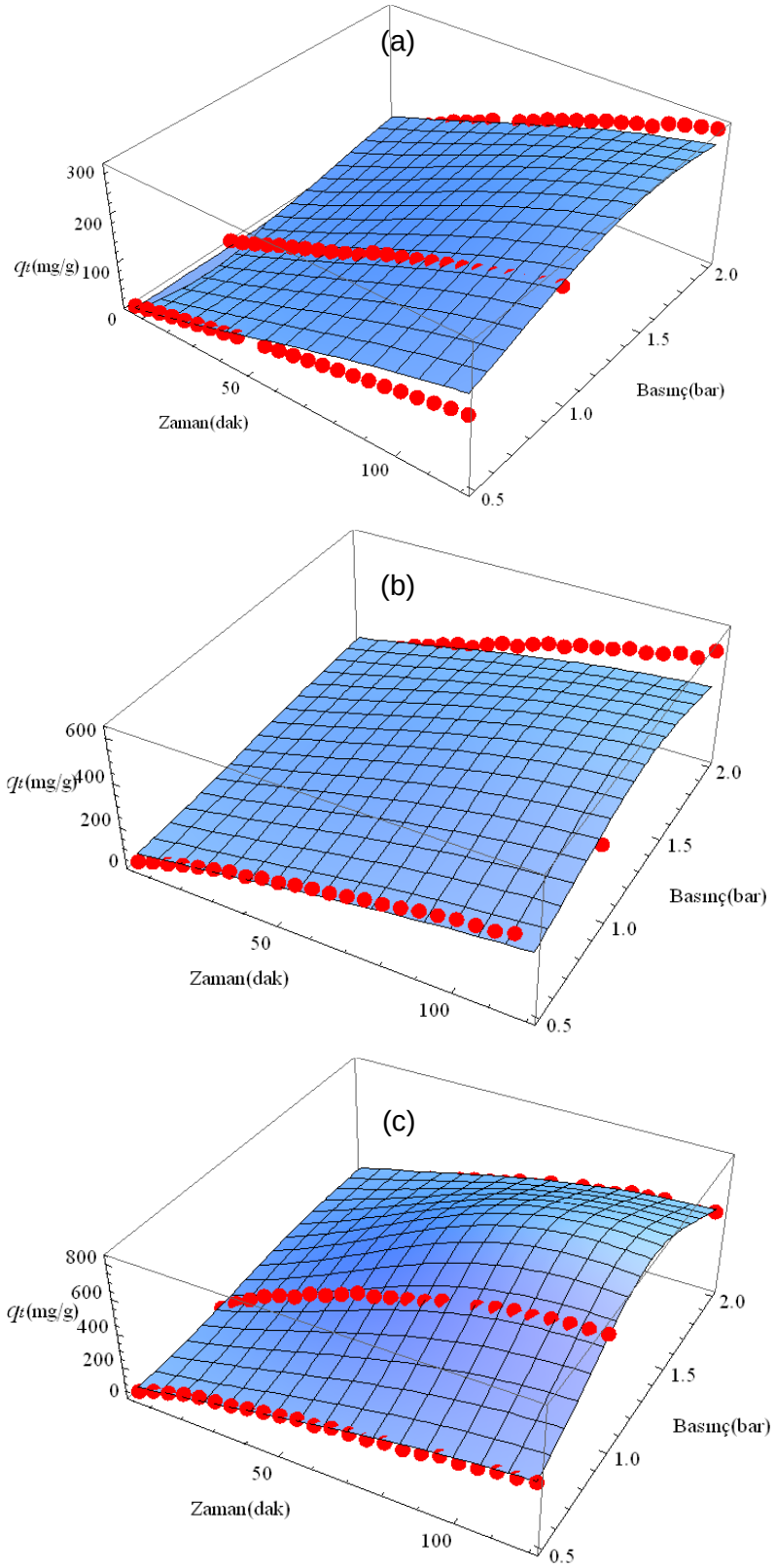
Şekil 4.33. Filtrat çözeltisi içindeki nikel konsantrasyonunun (a) 0.5 bar, (b) 1.0 bar ve (c) 2.0 bar basınçlarda, başlangıç konsantrasyonu ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması.



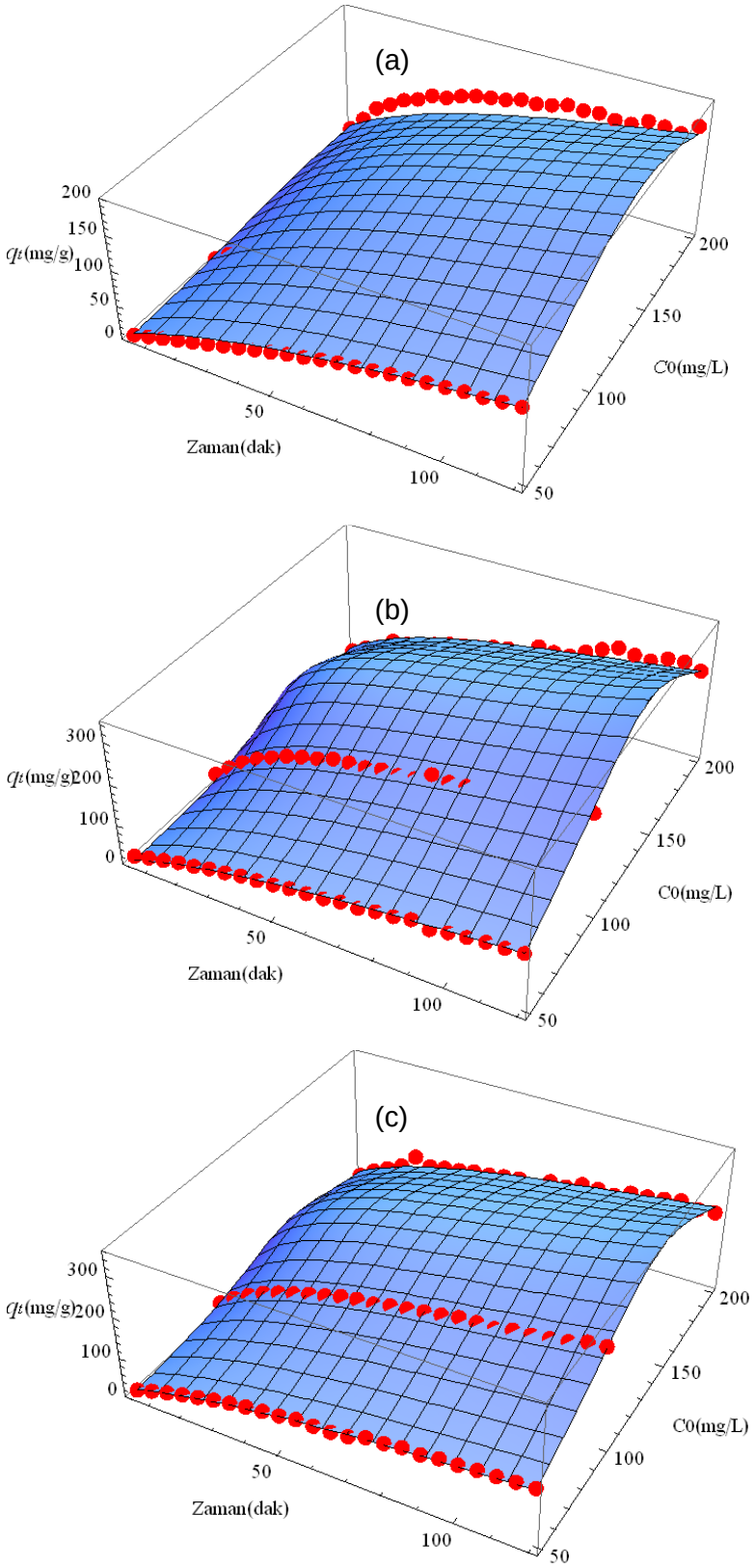
Şekil 4.34. Filtrat çözeltisi içindeki nikel konsantrasyonunun (a) 50 ppm, (b) 100 ppm ve (c) 200 ppm başlangıç konsantrasyonlarında, transmembran basınç ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması.



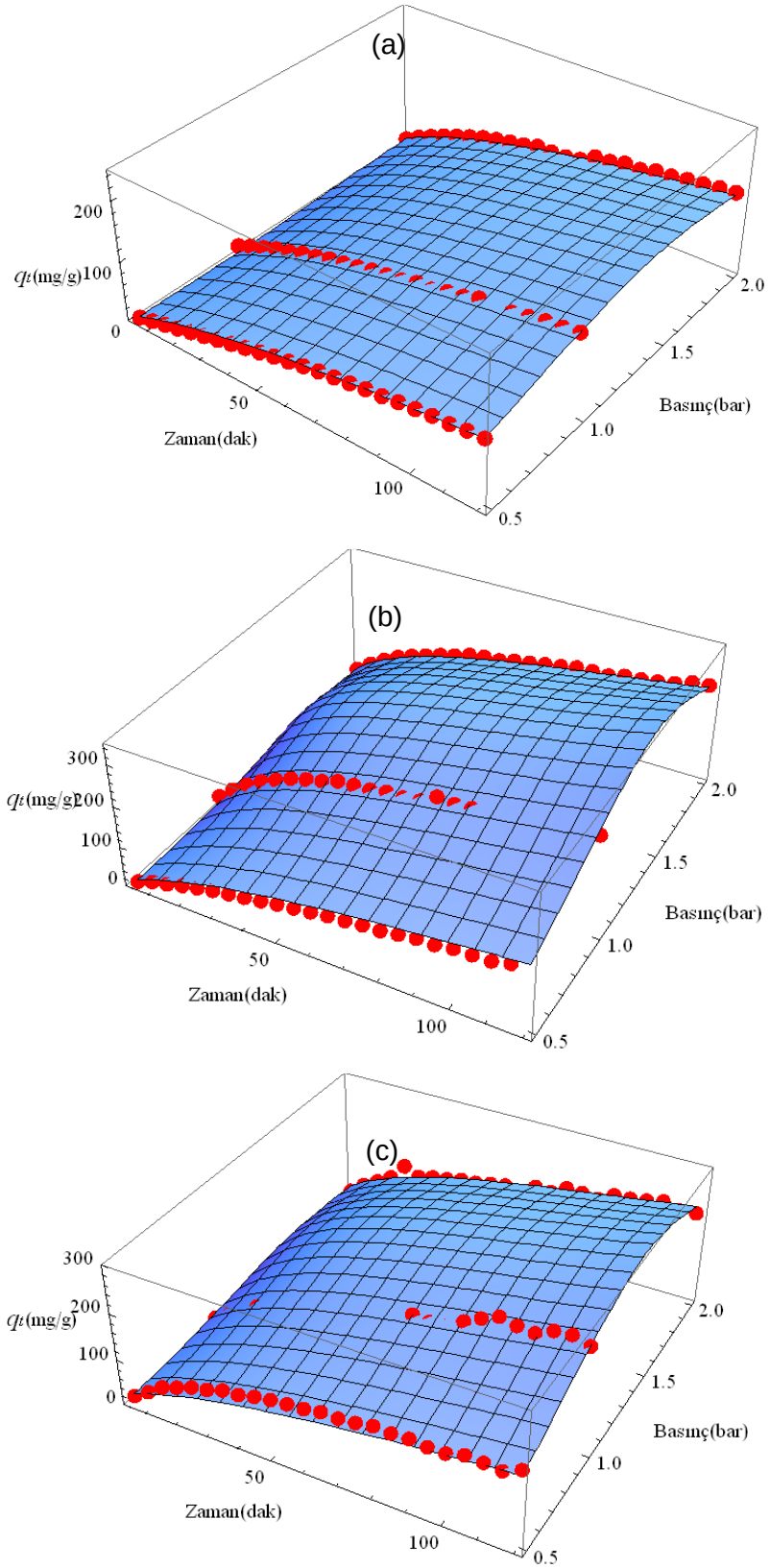
Şekil 4.35. Membranca adsorbe edilen kurşun miktarının (a) 0.5 bar, (b) 1.0 bar ve (c) 2.0 bar basınçlarda, başlangıç konsantrasyonu ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması.



Şekil 4.36. Membranca adsorbe edilen kurşun miktarının (a) 50 ppm, (b) 100 ppm ve (c) 200 ppm başlangıç konsantrasyonlarında, transmembran basınç ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması.



Şekil 4.37. Membranca adsorbe edilen nikel miktarının (a) 0.5 bar, (b) 1.0 bar ve (c) 2.0 bar basınçlarda, başlangıç konsantrasyonu ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması.



Şekil 4.38. Membranca adsorbe edilen nikel miktarının (a) 50 ppm, (b) 100 ppm ve (c) 200 ppm başlangıç konsantrasyonlarında, transmembran basınç ve filtrasyon süresine göre elde edilen deneysel verilerin model sonuçlarıyla karşılaştırılması.

Yukardaki şekillerden, hedef fonksiyonun en çok başlangıç metal konsantrasyonundan etkilendiği, konsantrasyonun arttığı her durum için, membrandan geçen ve membranca tutunan metal miktarı artmaktadır. Model fonksiyona göre, membranca filtre edilen çözeltinin minimum metal konsantrasyonu içermesi için bütün bağımsız değişkenlerin minimum değerlerinde olması gerektiği önerilmektedir.

Denklem 4.5'in varyans analiz (ANOVA) sonuçları Tablo 4.5-4.8'de özetlenmiştir. Her bir katsayının anlamlı olup olmadığı F ve P değerleriyle tespit edilmiştir. Büyük F değeri ve küçük P değeri bahsedilen katsayının model fonksiyonu için anlamlı olduğunu gösterir. Tablolardan edinilen bilgilere göre, her bir bağımsız değişkenin ayrı ayrı model fonksiyona katkıları anlamlıdır, yani kesinlikle model fonksiyonda bulunmaları gerekir. Sadece basınç ve zaman değişkenlerinin birlikte modele katkıları anlamsızdır sonucu elde edilmiştir ki bu iki değerin etkisi model fonksiyonda kullanılmamıştır.

Tablo 4.5. Kurşun iyonlarının filtrat konsantrasyonundaki değişimini tanımlamak için kullanılan ANOVA doğrusal olmayan rasyonel model değişkenleri

Kaynak	**Serbestlik derecesi**	**Karelerin toplamı**	**Karelerin ortalaması**	**F değeri**	**P değeri**
t	24	44318.8	1846.62	59.6555	$1.82 \cdot 10^{-45}$
Δp	2	15618.4	7809.22	252.279	$7.54 \cdot 10^{-38}$
C_0	2	437237	218618	7062.54	$1.53 \cdot 10^{-100}$
$\Delta p.t$	46	1265.69	27.5151	0.888883	$6.65 \cdot 10^{-01}$
$C_0.t$	46	26631.2	578.939	18.7028	$1.59 \cdot 10^{-30}$
$C_0.\Delta p$	4	1911.48	477.869	15.4377	$1.13 \cdot 10^{-09}$
Hata	91	2816.87	30.9547		
Toplam	215	529799			

Tablo 4.6. Nikel iyonlarının filtrat konsantrasyonundaki değişimini tanımlamak için kullanılan ANOVA doğrusal olmayan rasyonel model değişkenleri

Kaynak	**Serbestlik derecesi**	**Karelerin toplamı**	**Karelerin ortalaması**	**F değeri**	**P değeri**
t	24	55360.5	2306.69	22.319	$2.29 \cdot 10^{-28}$
Δp	2	23525.3	11762.6	113.813	$1.73 \cdot 10^{-25}$
C_0	2	489490	244745	2368.1	$3.37 \cdot 10^{-79}$
$\Delta p.t$	46	3534	76.826	0.743352	$8.66 \cdot 10^{-1}$
$C_0.t$	46	13286.4	288.835	2.79471	$1.48 \cdot 10^{-5}$
$C_0.\Delta p$	4	15482.9	3870.73	37.4523	$1.73 \cdot 10^{-18}$
Hata	91	9404.92	103.351		
Toplam	215	610084			

Tablo 4.7. Kurşun iyonlarının adsorpsiyon miktarlarındaki değişimi tanımlamak için kullanılan ANOVA doğrusal olmayan rasyonel model değişkenleri

Kaynak	**Serbestlik derecesi**	**Karelerin toplamı**	**Karelerin ortalaması**	**F değeri**	**P değeri**
t	24	2149690	89570.4	56.2472	$2.15 \cdot 10^{-44}$
Δp	2	518974	259487	162.949	$8.41 \cdot 10^{-31}$
C_0	2	1843300	921651	578.766	$1.78 \cdot 10^{-52}$
$\Delta p.t$	46	93634	2035.52	1.27824	$1.60 \cdot 10^{-1}$
$C_0.t$	46	221505	4815.32	3.02386	$3.42 \cdot 10^{-6}$
$C_0.\Delta p$	4	465956	116489	73.1512	$1.33 \cdot 10^{-27}$
Hata	91	144912	1592.44		
Toplam	215	5437970			

Tablo 4.8. Nikel iyonlarının adsorpsiyon miktarlarındaki değişimi tanımlamak için kullanılan ANOVA doğrusal olmayan rasyonel model değişkenleri

Kaynak	**Serbestlik derecesi**	**Karelerin toplamı**	**Karelerin ortalaması**	**F değeri**	**P değeri**
t	23	402412	17496.2	170.349	$6.59 \cdot 10^{-62}$
Δp	2	100968	50484.1	491.532	$8.63 \cdot 10^{-48}$
C_0	2	182329	91164.7	887.613	$3.82 \cdot 10^{-58}$
$\Delta p.t$	46	7746.74	168.407	1.63968	$2.43 \cdot 10^{-2}$
$C_0.t$	46	14439	313.892	3.05617	$3.85 \cdot 10^{-6}$
$C_0.\Delta p$	4	30077.8	7519.46	73.2123	$6.98 \cdot 10^{-27}$
Hata	86	8832.86	102.708		
Toplam	209	746806			

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, adsorpsiyon ve filtrasyon işlemlerinin bir arada gerçekleştiği, zeolit nanotanecik içeren polisülfon hibrid membranlar hazırlanarak, farklı proses koşullarında kurşun ve nikel, içeren sentetik çözeltilere karşı membranların adsorpsiyon ve filtrasyon performansları dikey ve çapraz akışlı filtrasyon modüllerinde tespit edilmiştir. Klasik hidrotermal yöntemle sentezlenen zeolit taneciklerin homojen ve boyutlarının 170 nm civarında olduğu ve saf NaX fazı içerdiği sonuçları elde edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri, sentezlenen NaX nanotaneciğinin kurşun ve nikel iyonlarına karşı yüksek adsorplama yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir. Polimer dökme çözeltisi içerisinde NaX oranının %0'dan %10'a kadar artırılmasıyla gözenek yarıçapları 15 nm'den 40 nm'ye kadar değişen asimetrik membranlar elde edilmiştir. NaX ilavesiyle artan hidrofiliklik ve gözenek büyüklüğü, 30 saniye evaporasyon süresine maruz bırakılan membranın hidrolik su geçirgenlik değerini (L_p) 23'den 45 L/m^2.h.bar'a kadar artırmıştır. Evaporasyon süresi uygulanmadan üretilen hibrid membranın su geçirgenlik değeri maksimum seviyeye (57 L/m^2.h.bar) ulaşmıştır. Filtrasyon boyunca, metal iyonu adsorpsiyonu hibrid membran içerisindeki NaX miktarıyla doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Maksimum NaX yüklemesi ağırlıkça %10'a kadar yapılabilmiştir. Dikey akışlı filtrasyon modülünde PSf10-0 membranın kurşun ve nikel adsorplama performansı sırasıyla 1 bar basınç altında 681 ve 122 mg/g olarak elde edilmiştir. Çapraz akışlı filtrasyon deneyleri farklı basınç, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve sıcaklıkta kurşun ve nikel katyonları için yapılmış ve hibrid membranların düşük basınç, konsantrasyon ve sıcaklıkta kullanılmaları durumlarında filtrat içindeki metal konsantrasyonlarının çevre ve sağlık örgütlerinin önerdiği limit değerlere çok daha yaklaştığı sonucuna ulaşılmıştır. Deneysel veriler çoklu değişkenli rasyonel model fonksiyonu ile analiz edilmiş ve hedef fonksiyonu tanımlamada son derece başarılı olmuştur. Sonuçlar, üretilen hibrid membranların endüstriyel atıksular içindeki ağır metalleri ekonomik ve etkili bir şekilde giderebilecek kabiliyette olduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., Water Research 33 (11) (1999) 2469–2479.
2. Sag, Y; Kutsal, T, "Biosorption of heavy metals by Zoogloea ramigera: Use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics", CHEM ENG J.60, (1995) 181-188.
3. Charkhia A., Kazemeinia M., Ahmadib S.J., Kazemian H., "Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties" Powder Technol. 231 (2012) 1–6.
4. Sue-aok N., Srithanratana T., Rangsriwatananon K., Hengrasmee S., "Study of ethylene adsorption on zeolite NaY modified with group I metal ions" Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 3997–4002
5. Wang Y., Lei Z., Chen B., Guo Q., Liu N., "Adsorption of NO and N2O on Fe-BEA and H-BEA zeolites" Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 4042–4047.
6. Bogdanchikova N., Simakov A., Smolentseva E., Pestryakov A., Farias M.H., Diaz J.A., Tompos A., Avalos M., "Stabilization of catalytically active gold species in Fe-modified zeolites" Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 4075–4083
7. Kurkina E.S., Tolstunova E.D., "The general mathematical model of CO oxidation reaction over Pd-zeolite catalyst" Appl. Surf. Sci. 182 (2001) 77–90
8. Jiang N., Yang G., Zhang X., Wang L., Shi Ch., Tsubaki N., "A novel silicalite-1 zeolite shell encapsulated iron-based catalyst for controlling synthesis of light alkenes from syngas" Catal. Commun. 12 (2011) 951–954
9. Sun H., Lu L., Chen X., Jiang Z., "Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration of ethanol", Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5367–5374
10. Gao Y., Chen M., Zhang T., Zheng X., "A novel method for the growth of ZSM-5 zeolite membrane on the surface of stainless steel" Mater. Lett. 65 (2011) 2789–2792
11. Fathizadeh M., Aroujaliana A., Raisi A., "Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process" Journal of Membrane Science 375 (2011) 88–95
12. Rad L. R., Momeni A., Ghazani B. F., Irani M., Mahmoudi M., Noghreh B., "Removal of Ni2+ and Cd2+ ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent" Chemical Engineering Journal 256 (2014) 119–127

13. Ansari M., Aroujalian A., Raisi A., Dabir B., Fathizadeh M., "Preparation and characterization of nano-NaX zeolite by microwave assisted hydrothermal method" Advanced Powder Technology 25 (2014) 722-727
14. Zhan B.Z., White M.A., Lumsden M., Neuhaus J.M., Robertson K.N., Cameron T.S., Gharghouri M., "Control of particle size and surface properties of crystals of NaX Zeolite" Chemistry of Materials 14 (2002) 3636-3642
15. Young T.H., Chen L.W., "Pore mechanism of membrane from phase inversion process" Desalination 103 (1995) 233-247
16. Yin J., Deng B., "Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment" Journal of Membrane Science 479 (2015) 256–275
17. Huang J., Zhang K., Wang K., Xie Z., Ladewig B., Wang H., "Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties" Journal of Membrane Science 423-424 (2012) 362-370
18. Oh S.J., Kim N., Lee Y.T., "Preparation and characterization of PVDF/TiO2 organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement" Journal of Membrane Science 345 (2009) 13-20
19. Arthanareeswaran G., Sriyamuna Devi T.K., Raajenthiren M., "Effect of silica particles on cellulose acetate blend ultrafilitration membranes: Part I" Separation and Purification Technology 64 (2008) 38-47
20. Han R., Zhang S., Liu C., Wang Y., Jian X., "Effect of NaA zeolite particle addition on poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composite ultrafilitration (UF) membrane performance" Journal of Membrane Science 345 (2009) 5-12
21. Zornoza B., Tellez C., Coronas J., "Mixed matrix membranes comprising glassypolymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation" Journal of Membrane Science 368 (2011) 100-109.
22. WHO Guidelines for drinking water quality 3rd edn. Incorporating the first and second agenda volume recommendations (World Health Organizations, Geneva, 2008).
23. Boysan, F., Poli-Üre Poliamin reçinesi kullanılarak atık sulardaki ağır metal kirliliğinin adsorpsiyonla gideriminin incelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü, Cevre mühendisliği anabilim dalı, Sakarya, 2008, 94, Doktora tezi
24. Anirudhan, TS., Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor, Separation and Purification Technology 45 (2005) 131–140

25. Barakat M.A, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater: a review, Arabian Journal of Chemistry, in Press (2010)
26. ÖZGE C, Devrim B, Semra Ü, "Batch and column studies on heavy metal removal using a local zeolitic tuff", Desalination 259 (2010) 17-21
27. Zamzow M.J., Eichbaum B.R., Sandgren K.R., Shanks D.E., Removal of heavy metals and other cations from waste water using Zeolites Separation Science and Technology 25 (1990) 1555–1569.
28. Loeb S., Sourirajan S., Seawater demineralization by means of an osmotic membrane, Advances in Chemistry Series, 38 (1963) 117.
29. Sourirajan S., Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, National Research Council of Canada, Ottawa, 1977.
30. Dorgan J.R., Polymer membranes for bioseparations, in:Davis S.Soane(Ed.), Polymer Applications for Biotechnology, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992, Chap. 3,pp. 64-97.
31. Ward R.A., Feldhoff P.W., Klein E., Membrane materials for therapeutic applications in medicine, in: Materials Science of Synthetic Membranes, Douglas R. Lloyd (Ed.), ACS Symposium Series No.269, American Chemical Society, Washington, D.C., 1985, Chap.5, pp. 99-118.
32. Nibou D., Mekatel H., Amokrane S., Barkat M., Trari M., "Adsorption of Zn2+ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", J. Hazard. Mater. 173 (2010) 637–646.
33. Saljoughi E., Mousavi S.M., "Preparation and characterization of novel polysulfone nanofiltration membranes for removal of cadmium from contaminated water", Separation and Purification Technology 90 (2012) 22-30.
34. Bouyer D., Werapun W., Pochat-Bohatier C., Deratani A., "Morphological properties of membranes fabricated by VIPS process using PEI/NMP/water system: SEM analysis and mass transfer modelling" Journal of Membrane Science 349 (2010) 97-112
35. Liu F., Ma B.R., Zhou D., Xiang Y.H., Xue L.X., "Breaking through tradeoff of Polysulfone ultrafiltration membranes by zeolite 4A" Microporous and Mesoporous Materials 186 (2014) 113–120

36. Malamisa S., Katsoua E., “A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms” Journal of Hazardous Materials 252– 253 (2013) 428– 461

37. Kragovic M., Dakovic A., Markovic M., Krstic J.,. Gattac G.D, Rotirotic N., “Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified Zeolite” Applied Surface Science 283 (2013) 764–774

38. Li X., Wang Z., Li Q., Ma J., Zhu M., “Preparation, characterization, and application of mesoporous silica-grafted graphene oxide for highly selective lead adsorption”, Chemical Engineering Journal 273 (2015) 630–637.

39. Li Y., Cao L., Li L., Yang C., “In situ growing directional spindle TiO2 nanocrystals on cellulose fibers for enhanced Pb2+ adsorption from water”, J. Hazard. Mater. 289 (2015) 140–148.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet YILDIRIM

Doğum Yeri ve Yılı : Manisa, 1983

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : sermuhmehmet@yahoo.com

Eğitim Durumu

Lise : Akhisar Lisesi, 2000

Lisans : Dumlupınar Üniversitesi, 2008

Yüksek Lisans : Dumlupınar Üniversitesi, 2010

Mesleki Deneyim

Özel sektör deneyimi 2011-2013
Tübitak proje asistanlığı 2013-2015
Bu tez ile ilgili yayınlar
Yıldırım M., Yürekli, Y., Application of Zeolite Nano-Particles Impregnated Polysulfone Ultrafiltration Membrane for the Removal of Heavy Metals,