KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PVA/CNT HİBRİD MEMBRAN İLE PERVAPORATİF DESALİNASYON UYGULAMASI

BEYZANUR YILMAN

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PVA/CNT HİBRİD MEMBRAN İLE PERVAPORATİF DESALİNASYON UYGULAMASI

BEYZANUR YILMAN

Prof.Dr.Nilüfer Durmaz Hilmioğlu		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....
Doç.Dr.Ayşe Aytaç		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....
Prof.Dr.Mehmet Ferdi Fellah		
Jüri Üyesi,	**Bursa Teknik Üniversitesi**	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 03.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Enerji verimliliği ve çevreci özellikleriyle dikkat çeken pervaporasyon dünyada ticarileşen ve literatürde araştırmaları devam eden bir prosestir. Desalinasyon alanında henüz ticarileşmemiş pervaporasyonun araştırmaları devam etmekte ve Türkiye'de sınırlı sayıda araştırması bulunmaktadır. Beni bu çalışma konusuna yönlendiren, çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübesini paylaşan, yardımlarını ve zamanını esirgemeyen değerli tez danışmanı hocam Prof. Dr. Nilüfer Durmaz Hilmioğlu'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı gerçekleştirebilmemiz için katkı sağlayan, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ayşe Aytaç'a;

Deneylerimde tecrübelerinden yararlandığım, çalışma ve araştırmalarımda bana yol gösteren, öneri ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Filiz Uğur Nigiz'e;

Çalışmalarım boyunca bana yardımcı ve destek olan değerli arkadaşlarım Nazlı Yenihan Yüzer ve Güler Hasırcı'ya;

Tez çalışmamı destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No : 2018/124);

Çalışmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, bugünlere gelmemi sağlayan sevgili ailem, annem Fatma Yılman, babam Bayram Yılman ve kardeşim Hazel Yılman'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran – 2019 Beyzanur YILMAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ÖZET vii
ABSTRACT viii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Desalinasyon 4
1.2. Pervaporasyon 9
1.3. Karbon Nanotüp 12
1.3.1. Karbon nanotüp tanımı ve tarihi 12
1.3.2. Karbon nanotüp üretim teknikleri 13
1.3.3. Karbon nanotüplerin kullanıldığı alanlar ve desalinasyondaki kullanımı 14
1.3.4. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi 15
1.3.5. Karbon nanotüp/polimer karşımlı karışık matriksli membranlar 16
1.4. Polivinil Alkol (PVA) 16
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 17
3. MALZEME VE YÖNTEM 21
3.1. Malzeme 21
3.1.1. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar 21
3.1.1.1. Ultrasonik karıştırıcı ve manyetik karıştırıcılar 21
3.1.1.2. Manyetik karıştırıcılar 21
3.1.1.3. Pervaporasyon ünitesi 22
3.1.1.4. İletkenlikölçer 22
3.1.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 22
3.1.1.6. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA) 23
3.1.1.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR) 23
3.1.1.8. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 23
3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar 23
3.2. Yöntem 24
3.2.1. Saf PVA membranın hazırlanması 24
3.2.2. Karbon nanotüp katkılı membranların hazırlanması 24
3.2.3. Şişme deneyleri 25
3.2.4. Pervaporasyon deneyleri 25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 27
4.1. MWCNT Katkılı PVA Membranlar ile Desalinasyon Çalışması 27
4.1.1. MWCNT katkılı PVA membranların SEM analizleri 27
4.1.2. MWCNT katkılı PVA membranların sorpsiyon sonuçları 28
4.1.3. MWCNT katkılı PVA membranların desalinasyon sonuçları 28

4.2. MWCNT-COOH Katkılı PVA Membranlar ile Desalinasyon Çalışması.....30
4.2.1. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların SEM analizleri.....31
4.2.2. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların FT-IR analizleri.....34
4.2.3. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların DSC analizi.....34
4.2.4. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların TGA analizleri.....35
4.2.5. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların sorpsiyon sonuçları.....36
4.2.6. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların pervaporasyon deney sonuçları.....38
4.2.6.2. Sıcaklığa bağlı akı ve tuz reddi değişimlerinin incelenmesi.....39
4.2.7. Elde edilen verilerin literatür ile karşılaştırması.....40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....42
KAYNAKLAR.....44
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....49
ÖZGEÇMİŞ.....50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. MSF desalinasyon prosesi 4
Şekil 1.2. Teknoloji tipine göre yıllık taahhütlü kapasite 5
Şekil 1.3. 2014 yılında açıklanan desalinasyon teknolojilerinin dağılımı..... 6
Şekil 1.4. Desalinasyon Yöntemleri..... 7
Şekil 1.5. Membran şeması 10
Şekil 1.6. Pervaporasyon şeması.....11
Şekil 1.7. a) Grafen, b) SWCNT c) MWCNT 12
Şekil 1.8. Su moleküllerinin bir SWCNT içinden geçerken 15
Şekil 3.1. Bandelin Sonorex ultrasonik.....21
Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcılar 21
Şekil 3.3. Pervaporasyon ünitesi.....22
Şekil 3.4. Membran hazırlama akış şeması 24
Şekil 4.1. (a) %0,1 MWCNT/PVA ve (b) %0,5 MWCNT/PVA membranların SEM yüzey görüntüleri, (c) %0,1 MWCNT/PVA ve (d) %0,5 MWCNT/PVA membranların SEM kesit görüntüsü.....27
Şekil 4.2. 200 ppm KCl, 200 ppm $MgCl_2$ ve 2.000 ppm NaCl'de MWCNT katkılı membranların şişme dereceleri 28
Şekil 4.3. Farklı oranlarda MWCNT katkılı PVA membranlar ile düşük tuz konsantrasyonlu pervaporasyon deneyleri 29
Şekil 4.4. Kurumaya bırakılan membranlar 30
Şekil 4.5. Pervaporasyonda kullanılmış membranlar, (a) saf PVA membran, (b) %2 katkılı MWCNT-COOH/PVA membran 30
Şekil 4.6. Kurumuş membran 31
Şekil 4.7. (a) %0, (b) %0,3, (c) %0,5, (d) %1, (e) %2 MWCNT-COOH katkılı PVA membranların SEM yüzey görüntüleri 32
Şekil 4.8. (a) %0, (b) %0,3, (c) %0,5, (d) %1, (e)%2 MWCNT-COOH katkılı membranların kesit görüntüleri 33
Şekil 4.9. Saf PVA ve %0,3 MWCNT-COOH/PVA membranların 34
Şekil 4.10. Saf PVA ile %0,3 MWCNT-COOH/PVA membranların 35
Şekil 4.11. Saf PVA, %0,3, %0,5, %1 ve %2 MWCNT-COOH yüklü PVA membranların TGA analizi 36
Şekil 4.12. 20.000 ppm NaCl, 1.000 ppm $MgCl_2$ ve 1.000 ppm KCl'de membran şişme dereceleri.....37
Şekil 4.13. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların 10.000 ppm, 15.000 ppm, 20.000 ppm ve 30.000 ppm NaCl çözeltilerindeki akı ve tuz reddi sonuçları 38
Şekil 4.14. %1'lik MWCNT-COOH içeren membranın 20.000 ppm 39

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Tuz konsantrasyonuna bağlı desalinasyon yöntemlerinin uygulanabilirliği 8
Tablo 1.2. Farklı desalinasyon yöntemleri için tipik enerji tüketim değerleri 8
Tablo 1.3. Desalinasyon yöntemleri için termal ve elektrik enerji tüketim değerleri 9
Tablo 2.1. Karbon nanotüp kullanılarak yapılan desalinasyon çalışmaları.....18
Tablo 4.1. TGA analizine göre saf PVA, %0,3, %0,5, %1 ve %2 MWCNT-COOH katkılı PVA membranların termal özellikleri.....36
Tablo 4.2. Literatürdeki pervaporasyon ile desalinasyon çalışmalarının bu çalışma ile karşılaştırması 40

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	:Membran etkin yüzey alanı, (m^2)
C_f	:Besleme suyunun iletkenliği, (µS/cm)
C_p	:Membrandan geçen akımın iletkenliği, (µS/cm)
R	:Rejection (Tuz Reddi), (%)
J	:Akı, (kg/m^2h)
W	:Elde edinlen akımın ağırlığı, (kg)
W_s	:Şişmiş membran ağırlığı, (g)
W_d	:Kuru membran ağırlığı, (g)

Kısaltmalar

Ca	:Kalsiyum
CNT	:Karbon Nanotüp
DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	:Fourier Taramalı Kızılötesi Spektropisi
GA	:Gluteraldehit
GO	:Grafen Oksit
HNO_3	:Nitrik Asit
H_2SO_4	:Sülfürik Asit
K	:Potasyum
$KMnO_4$	:Potasyum Permanganat
MWCNT	:Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT-COOH	:Fonksiyonelleştirilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NaOCl	:Sodyum Hipoklorit
NaCl	:Sodyum Klorür
NaA	:Sodyum Aljinat
MD	:Membran Distilasyonu
MED	:Multi-Effect Distillation (Çoklu Etkili Evaporasyon)
Mg	:Magnezyum
MSF	:Multi-Stage Flash (Çok Kademeli Evaporasyon)
PA	:Poliamid
PAN	:Poliakrilonitril
PET	:Polietilen Tereftalat
PVA	:Polivinil Alkol
RO	:Reverse Osmosis (Ters Osmoz)
SEM	:Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopi)
SiO_2	:Silisyum Dioksit
TGA	:Termogravimetrik Analiz
VC	:Vapor Compression (Buhar Sıkıştırmalı Evaporasyon)

PVA/CNT HİBRİD MEMBRAN İLE PERVAPORATİF DESALİNASYON UYGULAMASI

ÖZET

Bu çalışmada gelecek vaad eden, enerji ihtiyacı düşük ve çevre dostu bir membran teknolojisi olan pervaporasyon ile desalinasyon çalışması yapılmıştır. Membran malzemesi olarak yüksek hidrofiliklikliğe sahip, mekanik dayanımı yüksek bir malzeme olan polivinil alkol (PVA) ve son zamanlarda desalinasyon alanında araştırmaları artan, akıyı arttırdığı ve membran kirliliğini azalttığı bilinen karbon nanotüpler ile çalışılmıştır. Karbon nanotüp katkılı membranların akıya ve tuz reddine etkileri incelenmiştir. Fonksiyonelleşmemiş (MWCNT) ve fonksiyonelleşmiş (MWCNT-COOH) çok duvarlı karbon nanotüpler farklı oranlarda PVA polimer çözeltisine katılarak hibrit membranlar hazırlanmıştır. Membranların karakterizasyonu için SEM, FT-IR, DSC ve TGA analizleri yapılmıştır. Fonksiyonelleşmiş karbon nanotüplerin membranda daha iyi dağılım sağladığı gözlenmiştir. MWCNT/PVA membranlar ile 1.000 ppm, 1.500 ppm ve 2.000 ppm NaCl ve her birinde 200 ppm KCl ve 200 ppm $MgCl_2$ içeren çözeltiler ile 40ºC'de çalışılmıştır. MWCNT-COOH/PVA membranlar ile 10.000 ppm, 15.000 ppm, 20.000 ppm ve 30.000 ppm NaCl ve her birinde 1.000 KCl ve 1.000 $MgCl_2$ içeren çözeltiler ile 40ºC'de çalışılmıştır. İyi sonuç veren membranlardan biriyle 50ºC ve 60ºC sıcaklıklarda desalinasyonları yapılıp sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucu her iki tür karbon nanotüp içeren membranların akıyı arttırdığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Desalinasyon, Hibrit Membran, Karbon Nanotüp, Pervaporasyon.

PERVAPORATIVE DESALINATION STUDY WITH PVA/CNT HYBRID MEMBRANE

ABSTRACT

In this study, a desalination study was carried out with pervaporation, which is promising, low energy requirement and environmentally friendly membrane technology. Multi walled carbon nanotube (MWCNT) loaded PVA membranes were synthesized and used to saline water. Polyvinyl alcohol (PVA) is a material with high hydrophilicity and high mechanical strength. Carbon nanotubes increase the flux and reduce membrane contamination. The effects of carbon nanotube doped membranes on flux and salt rejection were examined. Membranes were prepared using the solution-casting technique. Non-functionalized (MWCNT) and functionalized (MWCNT-COOH) multi-walled carbon nanotubes were incorporated in the different percentages into PVA solutions. Membranes were characterized using SEM, TGA, DSC and FT-IR. Functionalized carbon nanotubes were observed to provide better distribution in the membrane. MWCNT/PVA membranes were performed with 1.000 ppm, 1.500 ppm and 2.000 ppm NaCl solutions at 40ºC. Each solutions consist 200 ppm KCl and 200 ppm $MgCl_2$. MWCNT-COOH/PVA membranes were performed with 10.000 ppm, 15.000 ppm, 20.000 and 30.000 ppm NaCl solutions at 40ºC. Each solutions consist 1.000 ppm KCl and 1.000 ppm $MgCl_2$. The effect of temperature on flux was examined with one of the best membranes at 50ºC and 60ºC. As a result of the experiments, it was observed that membranes containing both types of carbon nanotubes increased flux.

Keywords: Desalination, Hybrid Membrane, Carbon Nanotube, Pervaporation.

GİRİŞ

Su dünya üzerindeki yaşam için vazgeçilmez en temel kaynaktır. Ancak nüfus yoğunluğunun artışı, hızlı kentleşme ve endüstrileşme ile birlikte tatlı su kaynakları yetmemeye başlamıştır. Su kıtlığı sorunlarının üstesinden gelmek için deniz suyu ve tuzlu suyun tuzdan arındırılması ve işlenmiş endüstriyel atık suyun geri kazanılması gibi uygulamalar başlatılmıştır. Kısıtlı su imkanları bulunan ülkelerde okyanus ve deniz sularından tuzu arındırarak temiz içme suyu elde edilmiştir. Tuzlu suların tuzlarından arındırılarak temiz su elde etme işlemine desalinasyon denilmektedir.

En eski desalinasyon uygulamaları distilasyon ile başlamıştır. Buradaki temel prensip suyun kaynama sıcaklığına gelip buharlaşması ve sonra ayrı bir yerde yoğunlaşarak tuzdan arındırılmış olarak elde edilmesidir. Bu yöntem geliştirilerek birçok evaporasyon yöntemi geliştirilmiştir. Su kıtlığının yoğun olduğu Orta Doğu ve Kuzey Afrika bölgesi başta olmak üzere Çok Kademeli Flaş Evaporasyon (Multi Stage Flash - MSF) yaygın olarak kullanılmaktadır. MSF'nin de dahil olduğu termal yöntemler suyun kaynama sıcaklığına ulaşması için fosil yakıtlar ve elektrik gibi harcamaları nedeniyle hem masraflıdır hem de karbondioksit salınımı gibi çevreye olumsuz etkileri bulunmaktadır.

Membran teknolojileri düşük enerji ihtiyaçları ve daha çevreci özellikleriyle termal teknolojilerini geçmiş durumdadır. En gelişmiş ve yaygın olan membran teknolojisi ters osmozdur. Membran teknolojilerinde suyun tuzdan arındırılması seçici bariyer olan membran sayesinde sağlanmaktadır. Membranlarda ayrılmanın gerçekleşmesi için uygulanan teknolojiye bağlı olarak basınç farkı, konsantrasyon farkı, sıcaklık farkı gibi itici güçlerden faydalanılır.

Pervaporasyon ise desalinasyon alanında ilgi çeken potansiyel bir başka membran teknolojisidir. Pervaporasyonda konsantrasyon farkından yararlanılarak ayrım gerçekleşmektedir. Membrandan geçebilen akım membrandan geçer ve membranın öteki yüzeyinden vakum sayesinde buhar şeklinde alınmaktadır. Alınan buhar şeklindeki ürün soğuk sıvı azot kapanlarında yoğunlaşarak elde edilmektedir.

Membran distilasyonu ve pervaporasyon gibi buharlaştırma prosesleri yüksek tuzluluktaki suların desalinasyonu için ilgi çekicidir çünkü besleme suyunun osmotik basıncının üstesinden gelmek zorunda değillerdir ve iyi bir akı elde etmek için membran boyunca yüksek osmotik gradyan oluşturmaları gerekmez. Ayrıca basınçla yürütülmeyen bu proseslerde belirli kirlilik tiplerine karşı basıncın itici güç olduğu proseslerden daha dayanıklı olduğu söylenmektedir (Huth ve diğ., 2014). Pervaporasyon membranlarının gözeneksiz, yoğun ve hidrofilik olması tuz reddi açısından ekstra avantaj sağlamaktadır. Özellikle monovalent tuzlar için %99'un üzerinde tuz reddi gözlenmiştir. Ayrıca bu hidrofilik membranlar suda bulunan uçucu organik bileşiklerin de geçişini engellemektedir. Bu hidrofobik membran kullanılan membran distilasyonundan (MD) beklenilmeyecek bir özelliktir (Wang ve diğ., 2016a).

Membranların kimyasal, termal ve mekanik özelliklerini geliştirmek içim polimer matrisin içine inorganik maddeler katılabilmektedir. Polimerik membran matrisinde çeşitli inorganik katkı maddelerin kullanıldığı membranlara karışık matrisli membran (mixed matrix membrane) veya hibrid membran denilmektedir.

Bu tez çalışmasında su akısını arttıran, biyolojik kirliliğe karşı dirençli olduğu bilinen çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ile çalışılmıştır. Karbon nanotüp hidrofilik polimer polivinil alkole katılarak hibrid membranlar hazırlanmıştır. Polivinil alkol yüksek hidrofilik özelliği, iyi film oluşturma özelliği, toksik olmaması ve iyi termal ve mekanik özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir. Karbon nanotüpler aglomerasyona yatkın olduklarından yüzey iyileştirmeleri yapılmaktadır ve bu işleme fonksiyonelleştirme denilmektedir. Bu çalışmada hem fonksiyonelleştirilmemiş karbon nanotüp (MWCNT) hem de fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp (MWCNT-COOH) katkılı membranlar ile çalışılmıştır. Karbon nanotüp katkılı membranlar ile pervaporasyonda desalinasyonu ile akı ve tuz reddi incelenmiştir. Farklı tuz konsantrasyonları ve sıcaklık parametrelerinde çalışılarak akı ve tuz reddi karşılaştırmaları yapılmıştır.

Tezin birinci bölümünde desalinasyon, pervaporasyoçn, membranlar, karbon nanotüp ve polivinil alkole ait teorik bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde literatürde uygulanmış desalinasyon yöntemleri ve pervaporasyonda karbon nanotüp

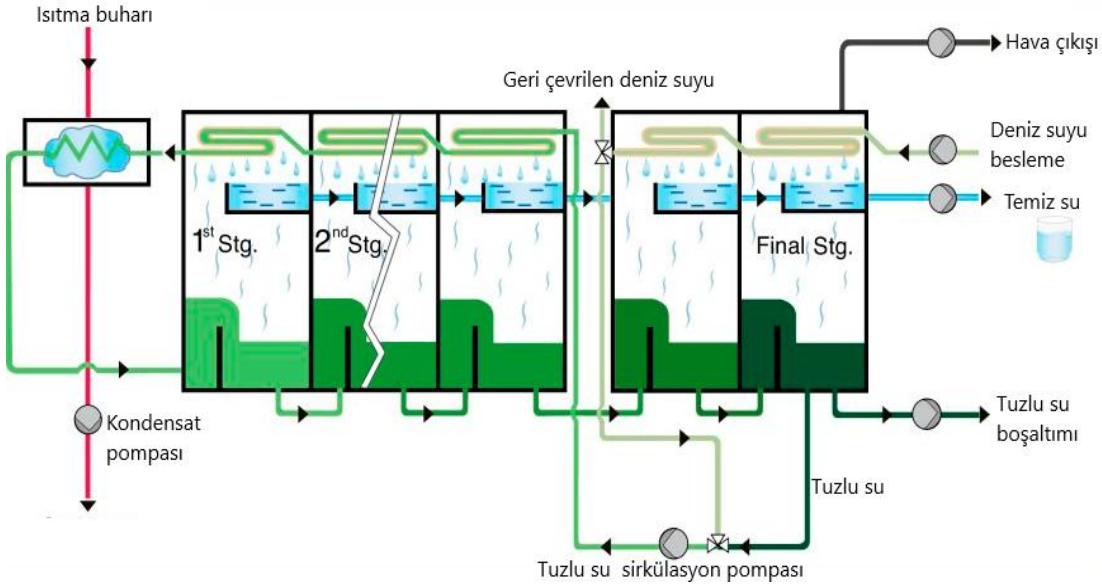
uygulamaları hakkında literatür araştırmaları verilmiştir. Tezin üçüncü bölümünde kullanılan malzemeler, uygulanan karakterizasyon yöntemleri ve yapılan deneyler hakkında bilgi verilmiştir. Tezin dördüncü bölümünde ise karakterizasyon ve pervaporasyon ile desalinasyon deneysel sonuçlarına ait bulgulara yer verilip, deney sonuçları yorumlanmıştır. Tezin son bölümünde ise yapılan çalışma genel olarak yorumlanmış ve literatüre olan katkısından bahsedilmiştir.

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Desalinasyon

Küresel nüfusta hızlı bir artış ve endüstrileşme ile su kıtlığı günümüzün en büyük zorluklarından biri haline gelmiştir. 1940 yılında dünyadaki toplam su tüketimi yılda yaklaşık 1000 km^3 iken, bu miktar 1960 yılında ikiye katlanmış, 1990 yılında 4130 km^3'e ulaşmıştır. Nüfus yoğunluğunun artması ve su kaynaklarının dünya genelinde dengeli dağılmaması nedeniyle, yaklaşık 80 ülkede nüfusun % 40'ında su arzı mevcut talebi karşılayamamaktadır (DPT, 2007).

Dünya yüzeyinin yaklaşık %71'ini kaplayan suyun %98'i tuzlu su, %2'si tatlı sudur. Ancak bu tatlı suların büyük çoğunluğu donmuş bir şekildedir ve yalnızca %0,65'i insanların ulaşabileceği şekilde yer almaktdır. Bu yüzden deniz sularından içilebilir su eldesi su kıtlığı için çözüm olarak görülmüştür (Kaminski ve diğ., 2018; Goh ve diğ., 2013).

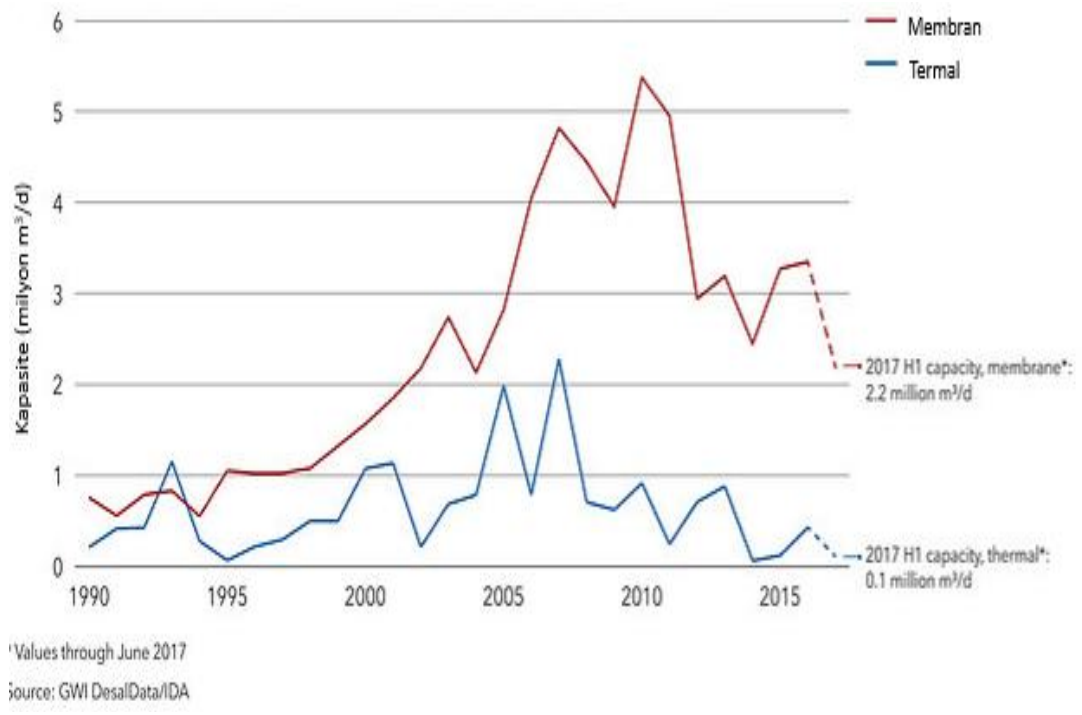


Şekil 1.1. MSF desalinasyon prosesi (Ruhrpumpen, 2011)

Dünyanın büyük alanını kaplayan deniz suyunu kullanabilmek için tuz ve minerallerinin uzaklaştırılması gerekir. Çözünmüş minerallerin uzaklaştırılması yoluyla tuzlu suların tatlı suya dönüştürülmesi sürecine "Desalinasyon" (tuzdan

arındırma) denir. Dünyanın içme suyu sorununu karşılamak için çok sayıda mühendislik girişimleri başlatılmıştır. En eski desalinasyon teknolojisi damıtmadır. Bu prensibe dayanarak, damıtma işleminin maliyetini azaltmak için birçok yönden damıtma prosesleri geliştirilmiştir ve bu da Çok Kademeli Flaş Evaporasyon (MSF), Çoklu Etkili Evaporasyon (MED), Buhar Sıkıştırmalı Evaporasyon (VC) gibi daha gelişmiş teknolojilere yol açmıştır. Bu termal teknolojiler çoğunlukla Ortadoğu ve Kuzey Afrika (MENA) bölgelerinde kullanılmaktadır.

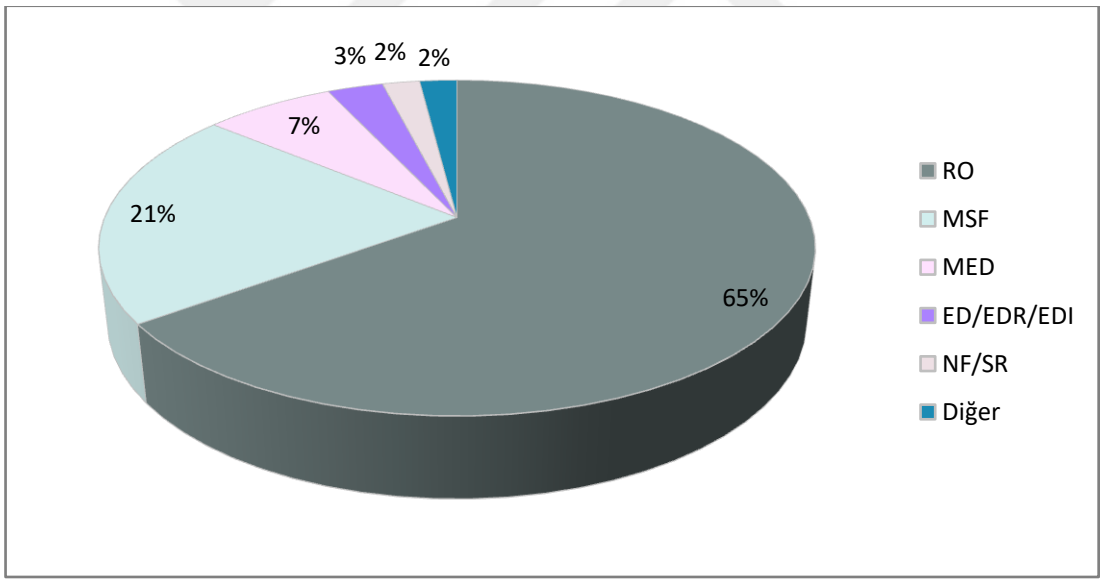
Çok kademeli flaş (MSF) Evaporasyon fosil yakıtların düşük maliyetle büyük oranda temin edildiği MENA bölgesinde yaygın desalinasyon teknolojisidir. Şekil 1.1'de MSF desalinasyon prosesinin şeması verilmiştir. MSF işlemi bölümlere ve aşamalara bölünmüştür. Tuzlu su kaynama sıcaklığına 90 ila 110°C arasında ısıtılır; basamaklar boyunca azalan bir basınç uygulanır. Su her kademede hızla buharlaşmasını sağlayan damıtma ünitelerinden geçerken geri kalanlar alt bölümlerden akmaya devam eder. MSF'ye benzer şekilde, Çoklu Etkili Evaporasyon (MED) (çok tesirli evaporasyon), bir ünitede üretilen buharın ardından gelen ünitede yoğunlaştırıldığı ve düşük ortam basıncında tekrar buharlaştırıldığı çok kademeli bir proses çeşididir. MSF'nin aksine, MED, besleme suyunun her aşamada buharlaştırma için ilave ısı tedariğine gerek kalmadan sistemin devamını sağlar.



Şekil 1.2. Teknoloji tipine göre yıllık taahhütlü kapasite (IDA yearbook 2017-2018)

Termal desalinasyon için bir diğer teknoloji, su buharlaştırma ısısının doğrudan ısıtmadan ziyade sıkıştırmadan geldiği Buhar Sıkıştırmalı (VC) Evaporasyon (termokompresyonlu evaporasyon) işlemidir. Genellikle verimliliği artırmak için bu süreç diğer işlemlerle (MED) birlikte kullanılır (IRENA, 2012; Dölgen ve diğ., 2013).

Şekil 1.2'de membran ve termal teknolojilerin yıldan yıla değişimini göstermektedir. Termal yöntemlerin fazla enerji ve yakıt tüketimi, bir yanda fosil yakıt kullanımını arttırırken diğer yandan da karbondioksit salınımı nedeniyle sera gazı oluşumunu da arttırmaktadır. Yüksek enerji maliyetleri ve sera gazı oluşumu nedeniyle enerji tüketiminin azaltılması ve yenilenebilir enerji konusunda araştırmalar yapılmaktadır. Membran teknolojisi, geleneksel tekniklere kıyasla yüksek verimlilik ve potansiyel enerji tasarrufu nedeniyle desalinasyon için cazip bir çözüm olarak kabul edilmektedir.



Şekil 1.3. 2014 yılında açıklanan desalinasyon teknolojilerinin dağılımı (Burn ve diğ., 2015) (RO: ters osmoz, MSF: Çok kademeli flaş evaporasyon, MED: Çoklu etkili evaporasyon, ED/EDR/EDI: Elektrodiyaliz, electrodialysis reversal, elektrodiiyonizasyon)

Ters osmoz (RO) membran teknolojileri arasında desalinasyon için en olgun membran teknolojisidir. IDA (International Development Association/Uluslararası Kalkınma Derneği) 2013-2014 desalinasyon yıllığının yayınladığı desalinasyon teknolojilerinin dünya üzerindeki dağılımı şekil 1.3'te verilmiştir. Bu grafiğe göre dünya geneli desalinasyon sistemlerinin %65'i ters osmoz teknolojisidir. Basınç

uygulanarak tuz içeren suyun osmotik basıncını aşarak suyun membranın diğer tarafına geçmesi, tuzların membran yüzeyinde kalması prensibine dayanır.



Şekil 1.4. Desalinasyon Yöntemleri

Desalinasyonda kullanılan yöntemler şekil 1.4'te gösterilmiştir. Diğer membran teknolojilerinin tanımları ise kısaca şöyledir:

Membran distilasyonu; itici gücün sıcaklık olduğu, hidrofobik membranların kullanıldığı prosestir. Su membrandan buhar olarak geçer. Membranın uzun süre kullanımında hidrofobikliğinin azalması ve membran ıslanmasına bağlı olarak besleme akısının azalmasına ve tuz reddinin kaybına neden olur.

Elektrodiyaliz; bir elektrik alanının etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı bir elektrokimyasal ayırma prosesidir. Düşük tuzluluktaki (acı su) sular için uygundur.

Nanofiltrasyon; itici gücün basınç farkı olduğu membran prosesidir. Ters osmoz ile ultrafiltrasyonun ayırdığı partüküllerin ara değerindeki partikülleri ayırmada kullanılır. Daha çok bakteri, virüs arıtılmasında ve suyun yumuşatılmasında kullanılır.

Bu tezde çalışılmış olan pervaporasyon membran teknolojisi ise ikinci bölümde ayrıntılı olarak anlatılmaktadır. Tablo 1.1'de bazı desalinasyon yöntemlerinin tuz

yoğunluğuna bağlı olarak tercih edilebilir olup olmadığını gösteren tablo yer almaktadır. Tablodan en geniş tuz konsantrasyon aralığında ters osmozun daha tercih edilebilir olduğu görülmektedir.

Tablo 1.1. Tuz konsantrasyonuna bağlı desalinasyon yöntemlerinin uygulanabilirliği (Baker ve diğ., 1991)

	Az Tuzlu Su		**Deniz Suyu**	**Aşırı Tuzlu Sular**
Tuzluluk	**3.000 ppm**	**3.000-10.000 ppm**	**35.000 ppm**	**>35.000 ppm**
Distilasyon/ Evaporasyon	Mümkün, ekonomik değil	İkinci uygulama	Tercih edilebilir	Tercih edilebilir
Elektrodiyaliz	Tercih edilebilir	İkinci uygulama	Ekonomik değil	-
Ters Osmoz	Tercih edilebilir	Tercih edilebilir	Tercih edilebilir	İkinci uygulama
İyon Değiştirici	Tercih edilebilir	-	-	-

Membran yöntemleri enerji tüketimi konusunda termal yöntemlere göre daha avantajlıdır. Tablo 1.2'de membran ile termal yöntemlerinin desalinasyonda harcadığı enerji tüketim yaklaşık değerlerin bir karşılaştırmasını vermiştir. Termal yöntemlerde suyu buharlaştırmak için yüksek sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Membran yöntemlerde ortam sıcaklığında da çalışılabilindiğinden sadece elektrik enerjisi kullanmak membran teknolojilerini daha avantajlı hale getirmektedir.

Tablo 1.2. Farklı desalinasyon yöntemleri için tipik enerji tüketim değerleri (Dölgen ve diğ., 2013)

Parametre	**Membran Yöntemler**		**Termal Yöntemler**	
	RO	ED	MSF	MED
İşletme sıcaklığı (ºC)	Ortam sıc.	Ortam sıc.	90-110	70
Elektrik enerjisi (kWh/m^3)	3,5 – 5,0	1,5 – 4,0*	2,5- 3,5	1,5 – 2,5
Termal enerji (kWh/m^3)	-	-	80,6	80,6

*1500-3500 ppm katı madde içeren ham su için

Tablo 1.3'te pervaporasyon da dahil olan bir enerji harcamaları tablo şeklinde verilmiştir. Xie ve arkadaşlarının (2018) yaptıkları araştırmada MSF, MED, VC, ters osmoz ve pervaporasyonun termal ve elektrik enerji harcamalarını hesaplamışlardır.

Tablo 1.3. Desalinasyon yöntemleri için termal ve elektrik enerji tüketim değerleri

Proses	**Termal (MJ/m^3)**	**Elektrik (kWh/m^3)**
Çok Kademeli Flaş E. (MSF)	250-300	3.5-5
Çoklu Etkili E. (MED)	150-220	1.5-2.5
Buhar Sıkıştırmalı E. (VC)	220-240	1.5-2
Ters Osmoz- deniz suyu	-	2.2-3.7
Ters Osmoz- az tuzlu su	-	0.7-1.2
PV- ısı geri dönüşümsüz (65ºC)	2443-2462	0.1-0.25
PV- ısı geri dönüşümlü (65ºC)	526-656	0.1-0.25

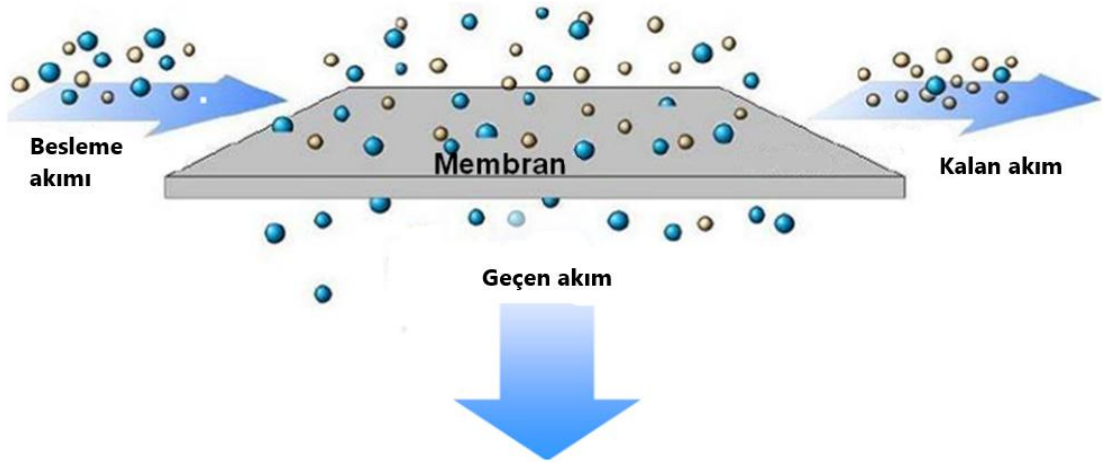
Elektrik enerji harcamalarında en düşük harcama pervaporasyona ait olduğu belirtilmiştir. Pervaporasyonun oda sıcaklığında çalışabileceği gibi yüksek sıcaklıkta da çalışabileceği fakat bu durumda termal enerjiyi tasarruflu hale getirmek için ısı geri dönüşümü veya atık ısı kullanarak daha ekonomik hale getirilmesi gerektiğinden bahsedilmiştir.

1.2. Pervaporasyon

Pervaporasyon, membran teknolojileri arasında yeni ve gelişmekte olan bir yöntemdir. Bu membran teknolojisinde sıvı karışımlar birbirinden seçici membran sayesinde ayrılır ve ayrılan sıvı buhar olarak elde edilir. Ürünün membrandan geçmesi vakum sayesinde oluşan buhar basıncı farkı sayesinde her sıcaklıkta gerçekleşir. Bu nedenle, yaygın olarak kullanılan damıtma işlemi ile karşılaştırıldığında, pervaporasyon daha fazla enerji tasarrufu sağlayan bir süreç olarak kabul edilir. Ayrıca, azeotropik damıtma ve ekstraksiyonlu damıtma işleminden daha çevre dostu bir sistemdir çünkü ayırma işlemi için klasik ayırma

işlemlerinde olduğu gibi hiçbir katkı maddesi (sürükleyici veya ekstraktantlar gibi üçüncü bileşenler) gerekli değildir (Cheng ve diğ., 2017a).

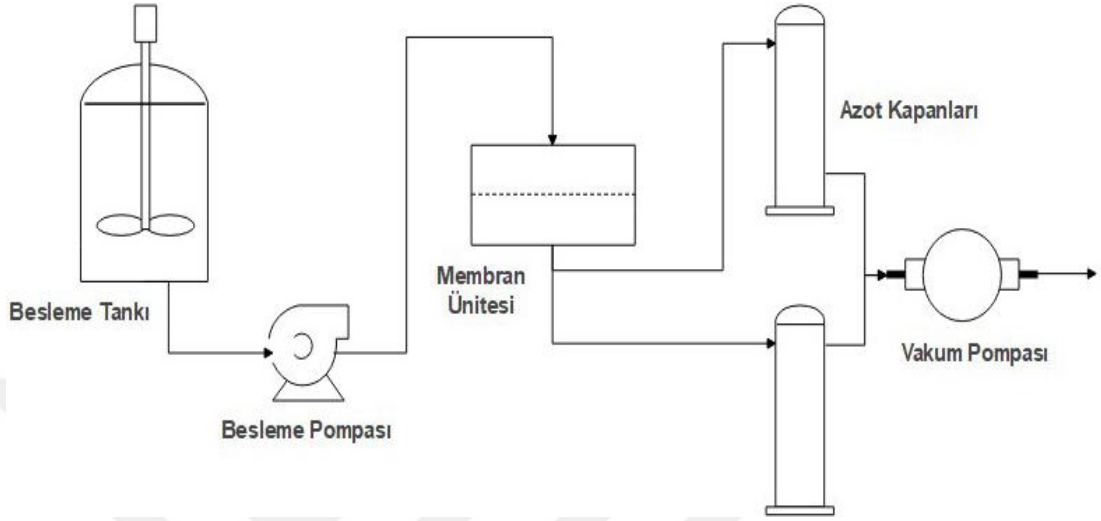
Pervaporasyonun kökenleri 19.yy'lara kadar uzanmaktadır ancak kendisine isim verilmesi 1917'de Kober tarafından yapılmıştır. Süreç ilk olarak 1950'lerde Binning ve Amerikan Petrol'de çalışan işçiler tarafından sistematik olarak incelenmiştir. Binning, prosesi organik karışımların ayrılmasıyla ilgiliydi. Bu çalışma birkaç yıl laboratuvar ve tezgah ölçeklerinde takip edilmesine ve çeşitli patentlerin alınmasına rağmen, işlem ticarileşmemiştir. O zamanki membran teknolojisi, ticari olarak rekabetçi bir süreç için gerekli olan yüksek performanslı membranları ve modülleri üretemedi. Bu süreç 1970'lerde Eli Perry ve diğerleri tarafından Monsanto'da alındı. 1973'ten 1980'e kadar Monsanto'ya verilen bir düzineden fazla patent, çok çeşitli pervaporasyon uygulamalarını kapsamaktadır, fakat bu çalışmaların hiçbiri ticari bir sürece yol açmadı. Pervaporasyon üzerine akademik araştırmalar da Aptel, Neel ve diğerleri tarafından Toulouse Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. 1980'lerde, bir Alman şirketi olan GFT alkol dehidrasyonu için bir pervaporasyon tesisini ticarileştirerek ekonomik olarak yaşayabilen pervaporasyon sistemlerinin hazırlanmasını mümkün kılmıştır (Baker, 2004 ; Aslan, 2016).



Şekil 1.5.Membran şeması

Pervaporasyon prosesinde, besleme ilk önce çalışma sıcaklığına kadar ısıtılır ve daha sonra seçici bir membranın besleme tarafıyla temasa sokulur. Şekil 1.5'de membranın şematiksel bir görüntüsü verilmiştir. Bu seçici bariyer sayesinde tuz iyonları ya da membranın seçiciliğine bağlı olarak geçemeyen maddeler membrandan geçemeyerek geri döner, su ise hidrofilik membranın diğer tarafından

faz değiştirerek buhar şeklinde alınır. Alınan buhar vakum pompası sayesinde azot kapanlarına taşınır. Burada yoğunlaşarak sıvı şekilde ürün elde edilir. Örnek bir pervaporasyon şeması şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. Pervaporasyon şeması

Pervaporasyonun mevcut gelişmiş üç uygulaması, çözücülerin dehidrasyonu, uçucu organik bileşiklerin sudan ayrılması ve organik/organik karışımların ayrılmasıdır. Halen çözücülerin dehidrasyonu, özellikle etanol ve izopropanol dehidrasyonu, büyük çapta kurulu proseslerdir. Bununla birlikte, teknoloji geliştikçe, diğer uygulamaların da büyümesi beklenmektedir.

Pervaporasyonun desalinasyon için de uygun bir yol olduğu son zamanlarda kanıtlanmıştır. Pervaporasyon ile desalinasyonun başlıca avantajları yüksek tuz reddi ve yüksek tuzluluklu besleme çözeltisi kullanımında üstünlüktür. Pervaporasyon, ters osmozdaki gibi tuzlu besleme suyunun yüksek osmotik basıncının üstesinden gelmek zorunda kalmayan membran distilasyonu (MD) gibi bir faz değişim prosesidir. Pervaporasyonda kullanılan hidrofilik membranlar, besleme akımına daha dirençli olduğundan MD'daki gibi membran ıslanması, tuz sızıntısı ve gözenek tıkanması gibi problemler yaşanmamaktadır. Genel olarak ters osmoz teknolojisinin temel sınırlamaları ise yüksek enerji maliyeti ve membran elemanlarının kirlenmeye karşı duyarlılığıdır. Pervaporasyon, enerji ihtiyacının esasen tuz besleme suyunun konsantrasyonundan bağımsız olması avantajına sahip olması nedeniyle potansiyel bir düşük enerjili membran teknolojisidir. Pervaporasyonun beslenmesi genellikle 40-75°C'ye ısıtılırsa güneş enerjisi, jeotermal enerji veya atık ısı gibi düşük dereceli

ısı kullanılması pervaporasyon desalinasyonunu daha rekabetçi hale getirecektir (Wang ve diğ., 2016b; Xie ve diğ., 2011).

Pervaporasyonda tuzlu suyun giderilmiş tuz yüzdesini veren ifade tuz reddi (R) ile akısını (J) veren ifadeler aşağıda verilmiştir.

$$R= \frac{G_f - G_p}{G_f} \text{ x } 100\% \quad (1.1)$$

Denklem 1.1'de tuz reddinin R (%) hesaplanışı gösterilmektedir. G_f (µS/cm), besleme suyunun iletkenliği, G_p (µS/cm), tuzdan arındırılmış suyun iletkenliğidir.

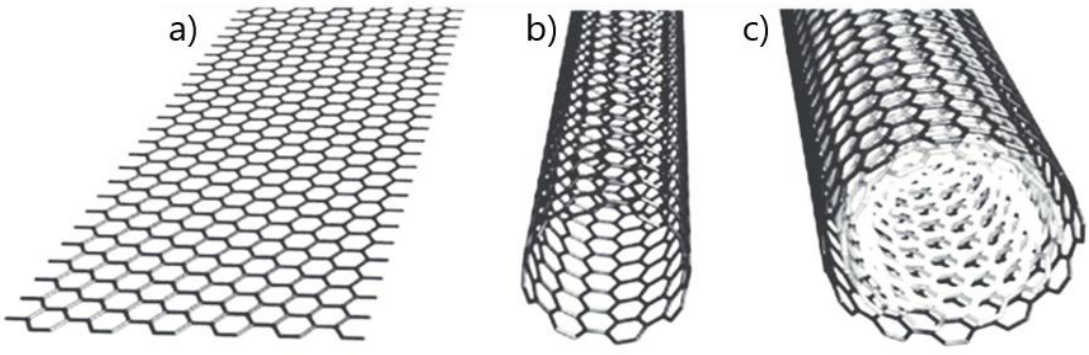
$$J= \frac{m}{A. \text{ x. } t} \quad (1.2)$$

Denklem 1.2'de J akıyı ifade etmektedir, birimi kg/m^2h'dir. m (kg) membrandan geçen madde miktarını, A (m^2) membran aktif alanı, t (h) ise deney süresini gösterir.

1.3. Karbon Nanotüp

1.3.1. Karbon nanotüp tanımı ve tarihi

Karbon nanotüp (CNT), nanometre boyutunda çap ve mikrometre büyüklüğünde uzunluğa sahip (uzunluğun çapa oranın 1000'i aştığı durumlarda) fullerenler ailesine ait karbonun bir formudur. Atomlar, grafitte olduğu gibi altıgen şeklinde düzenlenmiştir. CNT'lerdeki bağlar sp^2'dir ve petek örgülerinden oluşur ve grafit içinde olduğu gibi her bir atom üç komşuyla birleşmesiyle kesintisiz bir yapıya sahiptir. Grafen tabakasının silindir hale getirilmesiyle oluşmaktadır. Karbon nanotüp yapıları çok sağlam ve esnektir. Bükülerek ve kıvrılarak yapıları bozulmaz.



Şekil 1.7. a) Grafen, b) SWCNT c) MWCNT (Kreupl, 2004)

Karbon nanotüpler grafen tabakasının (duvar) sayısına bağlı olarak sınıflandırılır. Tek bir grafen tabakasının yuvarlanmasıyla elde edilen tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT), çok sayıda eş merkezli grafen katmanlarından oluşan çok duvarlı karbon nanotüplerdir (MWCNT) (Bruggen, 2012; Aqel ve diğ., 2012). Şekil 1.7'de bu karbon nanotüplerin şekli gösterilmiştir.

Iijima'nın CNT keşfinden önce uzun yıllardan beri, nano ölçekli, karbondan üretilen, katalitik olarak üretilen tüplerin bilinmesine rağmen bu tüpler yapısal olarak oldukça kusurluydu ve ilgi çekici özellikleri yoktu (Aqel ve diğ., 2012).

1779'da karbonun grafit formu, 10 yıl sonra da elmas keşfedilmiştir. Yaklaşık 200 yıl kadar sonra 1985'de ise fullerenler keşfedilmiştir. Fullerenin keşfiyle birlikte grafit ve elmas dışında karbonun düzenli ve kararlı yapılar oluşturabileceği fikri bilim insanlarını yeni araştırmalara yöneltmiştir. Böylelikle 1991 yılında Japon bilim adamı Sumio Iijima tarafından CNT'ler keşfedilmiştir (Aqel ve diğ., 2012).

1.3.2. Karbon nanotüp üretim teknikleri

CNT üretim yöntemlerinden en eski ve yaygın olanları ark buharlaştırma ve lazer yöntemleridir ancak bunlarda CNT üretim miktarı azdır. Ark buharlaştırma tekniğinde, katalizörlü veya katalizörsüz iki karbon elektrot arasındaki bir ark boşalmasıyla buhar oluşur. CNT'ler, ortaya çıkan karbon buharından bir araya gelerek toplanırlar.

Lazer tekniğinde, bir grafit parçası inert bir atmosfer altında lazer ışınımı ile buharlaştırılır. Bu, bir kuvars tüpünün duvarlarında soğutulan CNT'leri içeren kurumlar ile sonuçlanır. Lazer az miktarda temiz CNT üretirken, ark buharlaştırma yöntemleri genellikle büyük miktarlarda saf olmayan malzeme üretmektedir (Aqel ve diğ., 2012). Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) basit ve ekonomik olması sebebiyle son zamanlarda daha yaygın bir üretim yöntemidir. Basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda kimyasal yöntemle katı kaplama malzemesi üretmeyi temel alır. Karbon kaynağı gaz (metan, karbonmonoksit veya asetilen) sisteme gönderilir ve piroliz tepkimeleriyle parçalanır ve bir kuvars reaktör içinde yer alan metal kaplanmış taban malzeme üzerinde karbon nanotüpler oluşmaktadır (Büyük, 2017).

1.3.3. Karbon nanotüplerin kullanıldığı alanlar ve desalinasyondaki kullanımı

Yüksek ilaç yükleme kapasiteleri, geniş yüzey alanı, yüksek mekanik kuvvetleri ve yeterli kimyasal kararlılıkları sayesinde hastalıkların tanı ve tedavilerde, tümör hedefli kontrollü ilaç salınımlarında kullanımları uygundur (Raphey ve diğ., 2019).

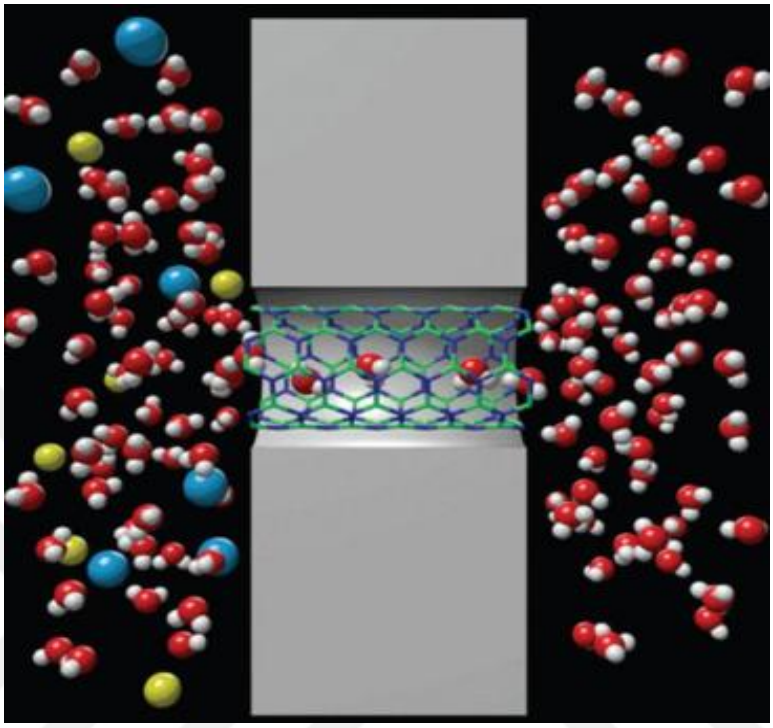
Benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen gibi tehlikeli kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Elektrostatik etkileşimler, hidrofobik etkileşimler, π-π etkileşimleri, hidrojen bağı ve kovalent etkileşimler sayesinde kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili olabilmektedir (Anjum ve diğ., 2019).

Yayıcılar, yükselticiler, transistörler, polarizatörler, dedektörler gibi Terahertz (THz) cihazlarında üstün optik ve elektronik performansları sayesinde karbon nanotüpler terahertz radyasyonu oluşturmasında, polarize etmek ve tespit etmek için kullanılmaktadır (Wang ve diğ., 2018).

CNT'lerin yüksek akıyla suyu taşıma yeteneği, maksimum tuzu reddetme, mikrobiyal kirlilik önleyici ve membranlarda az miktarda kirlenme özellikleri deniz suyunun tuzdan arındırmada kullanımı için uygun bir seçenek haline gelmiştir. Daer ve diğ. (2015) araştırıp yazmış olduğu derleme makalede CNT'lerin desalinasyonda sağladığı faydalar geniş kapsamlı yazmaktadır. Makalede yazdığına göre su molekülü zincirinin tüpler vasıtasıyla hızlı ve sürtünmesiz iletilmesi sağlanır. Karbon nanotüpün hidrofobik iç çekirdeğine giren su molekülleri aralarındaki hidrojen bağı sayesinde karbon nanotüpün iç duvarıyla minimum etkileşimle içinden geçer. Yani CNT'ler hidrofobik olduğundan dolayı su molekülleri sürtünmesiz bir şekilde tüplerden geçebilmektedir. Ayrıca CNT'ler su moleküllerinin geçmesine izin verirken çözünmüş iyonları reddetmektedir. Buna ait bir şema şekil 1.8'de verilmiştir.

Karbon nanotüplerin biyokirlilik önleyici olduğu, bakteri ve virüsleri etkisiz hale getirdiği çalışmalar da mevcuttur. PVDF/SWCNT karışık matrisli membran ile 20 dk temas süresiyle bakterilerin %80'inin inaktive olduğu ve virüslerin yok olduğu (Brady-Estevez ve diğ., 2008), polisülfon/SWCNT ince film kompozit membran ile biyokirliliğin operasyon süresince azaldığı, 1 saat temas süresiyle bakterilerin %60'ı etkisiz kaldığı (Tiraferri ve diğ., 2011), SWCNT katkılı polisülfon membranların

katkısız polisülfon membrana göre biyolojik kirliliğe daha dayanıklı olduğu (Kar ve diğ., 2013), amid ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT/PSf membranlar %94,2'lik ağır metalleri geri çevirdiği (Shah & Murthy, 2013) çalışmalar bulunmaktadır.



Şekil 1.8. Su moleküllerinin bir SWCNT içinden geçerken görüntüsü (Mohammadi & Tofighy, 2016)

1.3.4. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi

CNT'ler güçlü Van der Waals bağlarından dolayı aglomerasyon olmaya yatkındır. Bu da polimer matriksi içinde düzgün dağılımını önlemektedir. COOH, COH, NH_2 ve OH gibi polar fonksiyonel grupların CNT'lerin yüzeylerine kovalent bağlanması ve çeşitli fonksiyonel hale getirilmiş moleküllerin yüzeylerine kovalent olmayan adsorpsiyonu çözelti içine dağılmayı kolaylaştırmak için kullanılan yaygın yöntemlerdir. Böylelikle daha az aglomerasyon oluşarak çözelti içinde daha stabil ve iyi dağılım göstermiş olurlar (Mohammadi & Tofighy, 2016; Rashid & Ralph, 2017).

Yüzey oksidasyonu, CNT yapıları üzerinde oksijen içeren -OH, -COOH ve -C=O grupları oluşturmak için en yaygın ve en kolay teknik olmuştur. Oksidasyon tipik olarak, HNO_3 ve H_2SO_4 gibi kuvvetli asitler ile bir oksitleyici ajan (örn., H_2O_2, $KMnO_4$ ve NaOCl) karışımının varlığında bir geri akışlı yoğuşturucu altında gerçekleştirilir (Sarkar ve diğ., 2018).

1.3.5. Karbon nanotüp/polimer karşımlı karışık matriksli membranlar

Polimer matris içeren membranların dayanıklılığını arttırmak ve desalinasyon performanslarını geliştirmek amacıyla membrana inorganik dolgular eklenerek oluşturulan karışık matrisli membranlar (mixed matrix membrane - MMM) sıkça tercih edilen bir yöntemdir. Daha önce yapılan çalışmalarda zeolit, silika ve titanyum oksit gibi nanoparçacıklar akı ve tuz reddi iyileştirmesinde gelecek vaadeden performanslar göstermişlerdir (Goh ve diğ., 2013).

Polimerik matrise eklenen bu inorganik malzemelerin membranda düzgün dağılması önemlidir. Aglomerasyon yaygın görülen bir problemdir. Bu yüzden sonikasyon, fonksiyonelleştirme gibi yöntemlerle membranın mümkün olduğunca düzgün dağılımlı olması sağlanmalıdır (Yin & Deng, 2015).

1.4. Polivinil Alkol (PVA)

Polivinil alkol suda çözünebilen, renksiz ve kokusuz bir maddedir. Yapıştırıcılar, membran, kaplamalar ve özellikle kompozit matris olarak kullanılabilen PVA; kil, karbon nanotüp ve metal nanopartiküller gibi geniş bir dolgu yelpazesi içeren kompozitlerin üretiminde kullanılan, en umut verici düşük maliyetli polimerlerden birisidir.

PVA'nın hidrofilik özelliği dehidrasyon ve desalinasyon gibi uygulamalar için çok uygun bir polimer yapar. PVA membranı suya karşı kayda değer bir seçicilik gösterir ve sulu karışımlarda zayıf stabiliteye sahip olmasına rağmen organik karışımlara karşı iyi direnç gösteren mükemmel film oluşturma özelliklerine sahiptir. Ayrıca PVA'nın kimyasal ve ısıl direnci, toksik olmaması, iyi mekanik özelliklere sahip olması ve yüksek polar doğası sayesinde kirlenmeye karşı dayanıklılığı desalinasyon membranı için avantaj sağlar (Shameli ve Ameri, 2017; Choi ve diğ., 2013; Mallakpour ve diğ., 2014).

PVA suda çözünebildiğinden ve yüksek şişme derecesi için modifiye edilmesi gerekir. Isıl işlem, donma-çözülme işlemi, gama ışıması, kimyasal çağraz bağlama (gluteraldehit, maleik asit vb.) gibi işlemler sayesinde PVA'nın suya karşı dayanıklılığı arttırılır ve şişme derecesi kontrol edilir (Bolto ve diğ., 2009).

2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Desalinasyon alanında pervaporasyonun ticari kullanımı henüz bulunmayan ama son yıllarda artan çalışmalarla laboratuvar uygulamaları mevcuttur. Polivinil alkol (PVA) ve Poliakrilonitrilin (PAN) sıkça membranlarda kullanıldığı görülmektedir. MWCNT ise pervaporasyonda desalinasyon alanında kullanımına rastlanmamıştır. Ultrafiltrasyon, membran distilasyonu, ters ozmos gibi sistemlerde desalinasyon için kullanılmıştır. Bu çalışmada pervaporasyonda desalinasyon için MWCNT ve fonksiyonelleştirilmiş mwcnt katkılı pva membranlar hazırlanmıştır.

Tablo 2.1'de karbon nanotüp kullanılmış desalinasyon çalışmaları listelenmiştir.

Shawky ve diğerleri (2011) MWCNT katkılı aromatik poliamid (PA) nanokompozit membran kullanarak ters osmoz ile hümik asit giderimi ve desalinasyon çalışması yapmışlardır. Mekanik özelliklerin analizi sonucu membranlardaki MWCNT içeriğinin artmasıyla young modülünde, toklukta ve çekme dayanımında artma görülmüştür. Oda sıcaklığında 4.000 ppm NaCl tuz çözeltisi ile yapılan deneylerde %10'luk PA membran ile 32 L/m^{2}h akı ve %24 tuz reddi elde ederken 15 mg/g MWCNT içeren %10'luk PA membran ile 28 L/m^{2}h akı ile %76 tuz reddi elde etmişlerdir.

Gethard ve diğerlerinin (2011) yapmış olduğu çalışmada karbon nanotüp katkılı PVDF immobolize membranlar ile membran distilasyonunda desalinasyon çalışması yapmışlardır. 1000 mg/L tuzlu su çözeltisinde karbon nanotüpsüz membran ile 2 ml/cm^{2}dk akı ve %13 tuz reddi elde ederken, karbon nanotüplü membran ile akı 3,28 ml/cm^{2}dk akı ile tuz reddi %32'ye artmıştır. 34.000 mg/L tuzlu su çözeltisinde karbon nanotüpsüz membran ile 1,67 ml/cm^{2}dk akı ve %1 tuz reddi elde ederken, karbon nanotüplü membran ile 3,09 ml/cm^{2}dk akı ve %15 tuz reddi elde etmişlerdir.

Li ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (2017) GO (grafen oksit) katkılı kompozit PVA/PVDF (polivinilidin florür) membran hazırlayarak yüksek tuzluluktaki su ile pervaporasyonda desalinasyon çalışması yapmışlardır. PVA çapraz bağ ajanı olarak

gluteraldehit kullanmışlardır. Elde ettikleri en iyi sonucu 100 g/L NaCl çözeltisinde 65ºC sıcaklıkta 28 L/m^{2}h akı ve %99.99 tuz reddi ile %0,1 GO katkılı membran vermiştir.

Tablo 2.1. Karbon nanotüp kullanılarak yapılan desalinasyon çalışmaları

Membran	**Operasyon**	**Tuz Konsantrasyonu**	**Operasyon Koşulları**	**Akı**	**Tuz Reddi**	**Kaynak**
MWCNT/ aromatik poliamid	Ters osmoz	4000 ppm NaCl	20 ºC, 3,9 Mpa	0,71 L/m^{2}h	%76	Shawky ve diğ., 2011
MWCNT-COOH/PVDF	Membran distilasyonu	%3,4 NaCl	60-90 ºC	19,2 kg/m^{2}h	%99	Bhadra ve diğ., 2013
MWCNT/ PVA	Kapasitif Deiyonizas-yon	50 µS/cm sulu NaCl	25 ºC, 1,2 V	-	%93	Hou ve diğ., 2014
Karbon nanotüp immobolize membran	Membran distilasyonu	1.000 ppm	80 ºC	3,28 ml/cm^{2}dk	32%	Gethard ve diğ., 2011

Liang ve diğ. (2015) GO/PAN kompozit membran ile pervaporasyonla desalinasyon çalışmaları yapmıştır. 2.000, 35.000, 50.000 ve 100.000 ppm NaCl çözeltileriyle yaptıkları desalinasyonlarda sırasıyla 16,84, 14,31, 13,56, 11,23 L/m^{2}h akı elde etmişlerdir. 35.000 ppm NaCl çözeltisi ile 30ºC'de 14,3 L/m^{2}h, 90ºC'de 65,1 L/m^{2}h akı elde etmişlerdir. Tuz reddi değerleri %99,8'in üzerindedir.

Wang ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (2016b) Sülfolanmış polistirenetilen/bütilen stiren (S-SEBS) membran ile pervaporasyon yapmışlardır. %54,1 sülfolanma derecesine sahip membran ile 63ºC'de %1'lik NaCl çözeltisinde 22,87 kg/m^{2}h akı %99'un üzerinde tuz reddi elde etmişlerdir.

Zhou ve diğ. (2016) zeolit FAU (faujasite) membran ile pervaporasyon ile desalinasyon yapmışlardır. 90ºC'de %3,5'lik denizsuyu ile 5,64 kg/m^{2}h ve %99,8'in üzerinde tuz reddi elde etmişlerdir. 75ºC'de 20 saat süreyle hazırlanan zeolit FAU membranlar kullanarak yaptıkları deneyde besleme suyunun 30ºC'den 90ºC'ye çıkmasıyla akının 0,96 kg/m^{2}h'den 5,64 kg/m^{2}h'e çıktığını gözlemlemişlerdir.

Xie ve diğ. (2011) PVA/maleik asit/silika hibrid membran ile yaptıkları pervaporasyon ile desalinasyon çalışmasında 22ºC'de 2.000 ppm NaCl çözeltisiyle 6,93 kg/m^{2}h akı ve %99,5 tuz reddi elde etmişlerdir.

Cheng ve arkadaşları (2017b) yaptıkları pervaporasyonla desalinasyon çalışmasında PAN (poli akrilonitril) destek tabakasında GO-PVA-GA(gluter aldehit) ince film nanolifli kompozit (TFNC) membran kullanmışlardır. Vakum pompasının sağladığı basınç 100 Pa'da tutulmuştur. 70ºC'de 35 g/L NaCl sulu çözeltisiyle 69,1 L/m^{2}h akı ve %99,9 tuz reddi elde etmişlerdir. 30ºC'de yaptıkları deneyde ise yine %99,8 tuz reddi ile 18,3 L/m^{2}h akı elde etmişlerdir.

Singh ve diğ. (2015) setiltrimetilamonyum bromür/silika membran ile pervaporasyonla desalinasyon çalışması yapmışlardır. Vakum basıncı 6 mbar, 40.000 ppm NaCl sulu çözeltisi ile 25ºC'de yaptıkları deneylerde 1 kg/m^{2}h ile 2,6 kg/m^{2}h akı değerleri elde etmişlerdir. Tuz reddi değerleri %99,9'dur.

Liang ve arkadaşları (2014) üç katmanlı ince film nanolifli kompozit membran ile pervaporasyon ile desalinasyon çalışması yapmışlardır. PVA/PAN/PET polimerlerinden oluşan kompozit membran ile oda sıcaklığında 5.000 ppm NaCl çözeltisinde 8,53 L/m^{2}h, 35.000 ppm NaCl çözeltisi ile 7,24 L/m^{2}h ve 50.000 ppm NaCl çözeltisi ile 5,57 L/m^{2}h akı elde etmişlerdir. Tuz reddi değerleri %99,5'den büyüktür.

Liu ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmada 60 nm kalınlığındaki ultraince MXene membran ile pervaporasyon ile desalinasyon çalışması yapmışlardır. 65ºC'de %3,5'lik NaCl sulu çözeltisi ile 85,4 L/m^{2}h akı ve %99,5 tuz reddi, 30ºC'de 48,2 kg/m^{2}h akı elde etmişlerdir.

An ve diğ. (2014) doğal klinoptilolit bazlı fosfat kompozit membran ile pervaporasyonda desalinasyon yaptıkları çalışmada 25-95ºC sıcaklıkları arasında Na, K, Mg ve Ca iyonlarının konsantrasyonlarını da incelemişlerdir. Besleme suyu tuzluluk derecesi 50 ppm'den 1400 ppm'e yükseldiğinde, sodyum iyonlarının %97'sinden daha fazla uzaklaştırılmasının sağlandığını gözlemlemişlerdir. 1400 ppm NaCl sulu çözeltisinde 95ºC'de %95 tuz reddi ile birlikte 15 kg/m^{2}h akı elde etmişlerdir.

Cho ve arkadaşları (2011) NaA zeolit membranlar ile denizsuyunun pervaporsyonda desalinasyonunu yapmışlardır. 69ºC'de 1,9 kg/m^2h akı ve %99,9 tuz reddi elde etmişlerdir.

Chaudhri ve arkadaşlarının (2018) yaptığı pervaporasyon ile desalinasyon çalışmasında polisülfon hollow fiber üzerinde PVA-SiO_2(silika) tabakasıyla oluşan hibrit membran ile çalışmışlardır. PVA-SiO_2 membranın sıcaklık ve tuzluluk üzerinde etkileri araştırılmıştır. 333 K'de 2 g/L NaCl çözeltisinde %99,9 tuz reddi ile 20,6 kg/m^2h akı, 30 g/L'de %99,9 tuz reddi ile 10,4 kg/m^2h akı elde etmişlerdir.

Nigiz ve diğ. (2017) hidrofilik-hidrofobik kompozit membran kullanarak denizsuyu ile pervaporasyonda desalinasyon çalışması yapmışlardır. %20 oranında Zeolit 3A katkılı PEBA polimerinden oluşan membran ile en iyi sonucu 40ºC'de %99,81 tuz reddi ile 4,57 kg/m^2h akı ile elde etmişlerdir.

Chaudhri ve arkadaşları yaptıkları çalışmada (2015) polisülfon hollow fiber destekli PVA membran ile denizsuyunun pervaporasyonda desalinasyonunu yapmışlardır. En ince kalınlıkta kaplanmış membran ile 30.000 ppm NaCl çözeltisinde 344 K'de 7,4 L/m^2h akı elde etmişlerdir.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

3.1.1. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar

3.1.1.1. Ultrasonik karıştırıcı ve manyetik karıştırıcılar

Karbon nanotüplerin polimerde daha iyi dağılımı sağlanması için Şekil 3.1'deki ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Bandelin Sonorex ultrasonik karıştırıcı

3.1.1.2. Manyetik karıştırıcılar

Polimer çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan manyetik karıştırıcılar Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcılar

3.1.1.3. Pervaporasyon ünitesi

Desalinasyon deneyinin yapıldığı pervaporasyon ünitesi Şekil 3.3'de gösterilmektedir.



Şekil 3.3.Pervaporasyon ünitesi

3.1.1.4. İletkenlikölçer

Suyun iletkenliği VWR pHenomenal CO 3100L marka cihaz ile ölçülmüştür. İletkinlik birimi µS/cm'dir.

3.1.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu ile mebranların yüzey ve kesit görüntüleri incelenmiştir. Membranların SEM analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarında yaptırılmıştır. Membran örnekleri azot ile kırılarak kesit görüntüleri ve altın kaplanarak yüzey görüntüleri incelenmiştir.

3.1.1.6. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Membranların termal kararlılıklarını incelemek için termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Analizler Kocaeli Üniversitesi Polimer Teknolojileri laboratuvarında yapılmıştır. Analizler oda sıcaklığında başlatılıp 20ºC/dk hızla 800ºC'ye kadar ısıtılmıştır.

3.1.1.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR)

FT-IR analizler Kocaeli Üniversitesi Polimer Teknolojileri laboratuvarında yapılmıştır.

3.1.1.8. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Membranların termal özelliklerini incelemek için DSC analizleri Kocaeli Üniversitesi Polimer Teknolojileri laboratuvarında yapılmıştır.

3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar

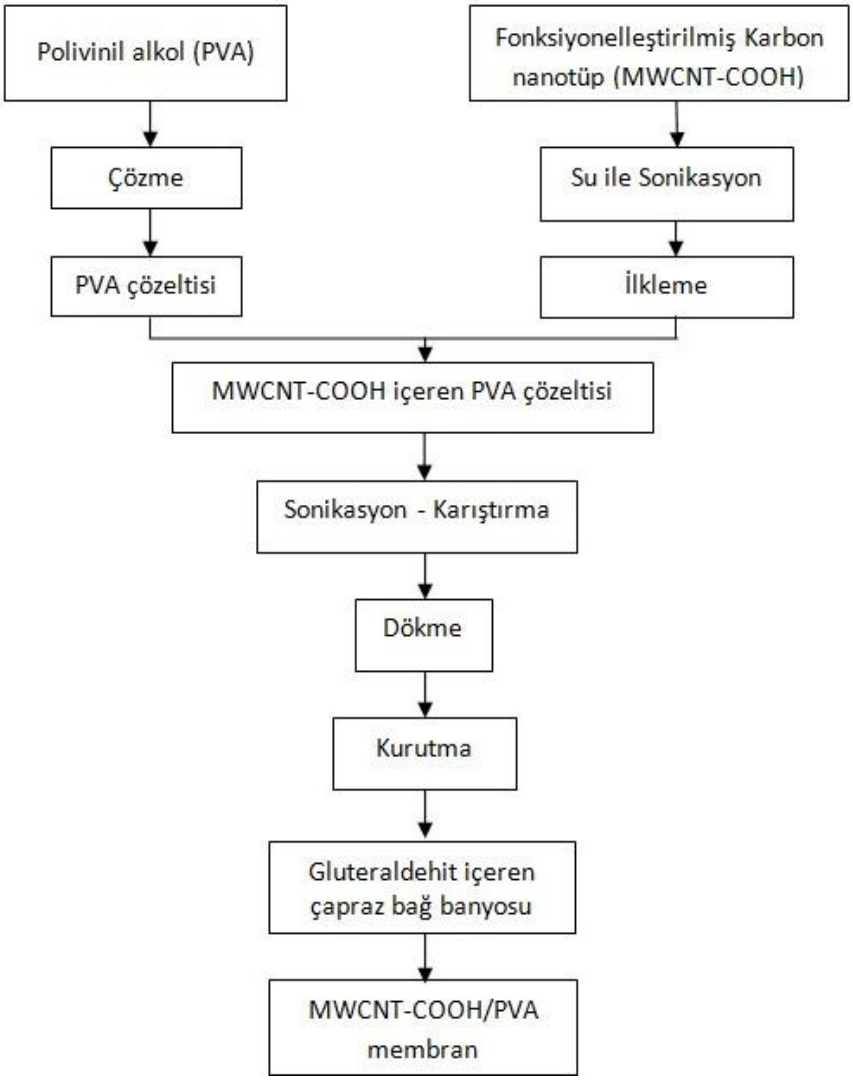
* Karbon nanotüpler (MWCNT): yarıçapı 10-30 nm, uzunluğu 10-30 nm olan karbon nanotüpler Grafen CO. firmasından temin edilmiştir.
* COOH fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler (MWCNT-COOH): yarıçapı 10-30 nm, uzunluğu 10-30 nm olan karbon nanotüpler Grafen CO. firmasından temin edilmiştir.
* Poli(vinil) alkol (PVA): Molekül ağırlığı 125,000 g/mol olan PVA Aldrich Chemistry tarafından temin edilmiştir.
* Gluteraldehit: %50 sulu çözeltisi Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.
* Hidroklorik asit (HCl): J.T.Baker Inc. firmasından temin edilmiştir.
* 2-propanol: Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
* Sodyum Klorür (NaCl): Carlo Erba Reagents firmasından temin edilmiştir.
* Magnezyum klorür ($MgCl_2$): 203,3 g/mol molekül ağırlığındaki $MgCl_2$ Merck firmasından temin edilmiştir.
* Potasyum Klorür (KCl): 74,55 g/mol molekül ağırlığındaki KCl Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Saf PVA membranın hazırlanması

Ağırlıkça %6'lık PVA-distile su karışımı hazırlanmıştır. Karışım manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 90ºC'de 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan membran çözeltisi soğuduktan ve baloncukların gitmesi için bekledikten sonra cam petri kabına dökülüp oda sıcaklığında 2 gün kurumaya bırakılmıştır. PVA suda çözünebilen bir polimer olduğundan kuruyan membran çapraz bağ banyosunda 3 saat kadar bekletilmiştir. Çapraz bağ banyosunun içeriği çapraz bağ ajanı gluteraldehit, izopropil alkol, hidroklorik asit ve distile sudur.

3.2.2. Karbon nanotüp katkılı membranların hazırlanması



Şekil 3.4. Membran hazırlama akış şeması

CNT katkılı membranlar için yine aynı şekilde PVA çözeltileri hazırlanmıştır. Membranlarda iki farklı karbon nanotüp kullanılmıştır. Yapılan ilk membranlarda fonksiyonelleşmemiş karbon nanotüp (MWCNT) kullanılmıştır. %0,1 , %0,3 ve %0,5 oranlarında katkılı membranlar hazırlanmıştır. Fonksiyonelleştirilmiş olan karbon nanotüplü (MWCNT-COOH) membranlar ağırlıkça %0,1 , %0,3 , %0,5 , %1 ve %2 oranlarında MWCNT-COOH katılarak hazırlanmıştır. Karbon nanotüpler polimer çözeltisine katılmadan önce az miktarda saf su içinde sonikasyon cihazı ile iyice dağılımı sağlanmıştır. Daha sonra ilkleme yöntemi ile PVA çözeltisine katılmıştır. Yapılan işlemlerin akış şeması şekil 3.4'te verilmiştir.

3.2.3. Şişme deneyleri

Şişme deneylerinde farklı oranlarda CNT içeren membranların tuzlu suya olan ilgileri ve şişme dereceleri öğrenilir. Pervaporasyon deneylerinde de kullanılacak farklı tuz konsantrasyonları ile sorpsiyon kaplarında 10'ar ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Her membrandan $1cm^2$'lik parçalar kesilerek sorpsiyon kaplarına yerleştirilmiştir. İlk kuru ağırlıkları ölçüldükten sonra her saat başı ağırlıklarına bakılarak şişme dereceleri hesaplanmıştır. Denklem 3.1'de şişme derecesinin formülü verilmiştir. Denklemdeki W_s şişmiş membranın ağırlığını, W_d kuru membranın ağırlığını ifade etmektedir.

$$\text{Şişme derecesi (\%)} = \left[\frac{Ws - Wd}{Wd}\right] \text{ x } 100 \qquad (3.1)$$

3.2.4. Pervaporasyon deneyleri

Pervaporasyon deneylerinde MWCNT ve MWCNT-COOH katkılı membranlar için farklı konsantrasyonlarda çalışılmıştır. MWCNT katkılı membranlar ile 1.000, 1.500 ve 2.000 ppm NaCl ile desalinasyon çalışması yapılmıştır. Ayrıca her birinde 200 ppm KCl ile 200 ppm $MgCl_2$ sabit konsantrasyonlarda bulunmaktadır. MWCNT-COOH membranlar ile 10.000, 15.000, 20.000 ve 30.000 ppm NaCl konsantrasyonlarında ve her birinde sabit 1.000 ppm KCl ve 1.000 ppm $MgCl_2$ bulunmaktadır. Buradaki amaç deniz suyuna daha yakın bir iletkenlik elde edebilmek içindir. Farklı tuz konsantrasyonları altında akı ve tuz reddi gözlenmiştir. Sıcaklık olarak 40ºC'de çalışılmıştır. Sıcaklığın etkisini incelemek için en iyi sonuçları veren bir membran ile 50ºC ve 60ºC'lerde çalışılmıştır.

Akıyı hesaplamak için denklem 3.2 kullanılmıştır. J akı (kg/m^2h), W membrandan geçen akımın ağırlığı (kg), A membran etkin yüzey alanı (m^2) ve t deney süresi (h) dir.

$$J = \frac{W}{A.t} \tag{3.2}$$

Membranın yüzde ne kadar tuzu geri çevirdiğini ifade eden tuz reddi (R) denklem 3.3'te verilmiştir. C_f besleme suyunun iletkenliğini C_p ise membrandan geçen akımın iletkenliğini ifade etmektedir. İletkenlik birimi µS/cm'dir.

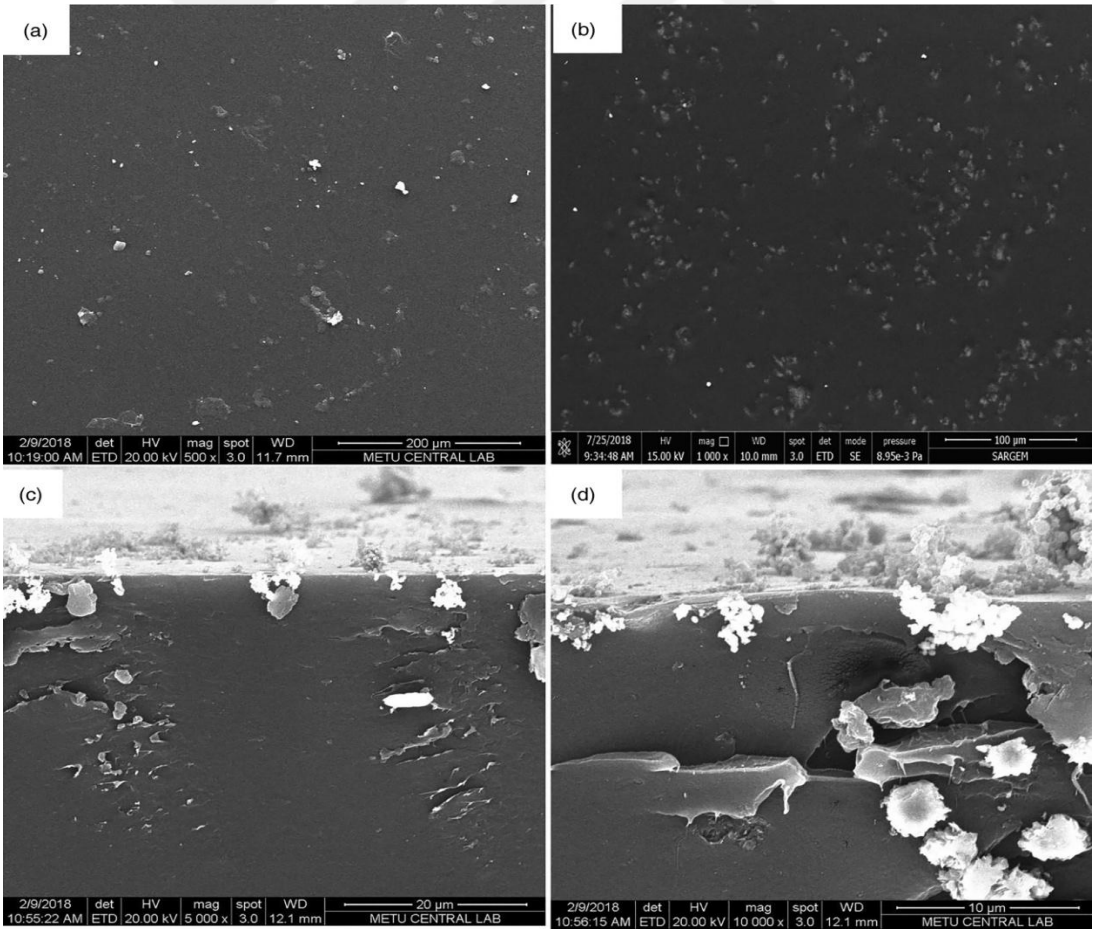
$$R\ (\%) = \left[\frac{C_f - C_p}{C_f}\right] \times 100 \tag{3.3}$$

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. MWCNT Katkılı PVA Membranlar ile Desalinasyon Çalışması

4.1.1. MWCNT katkılı PVA membranların SEM analizleri

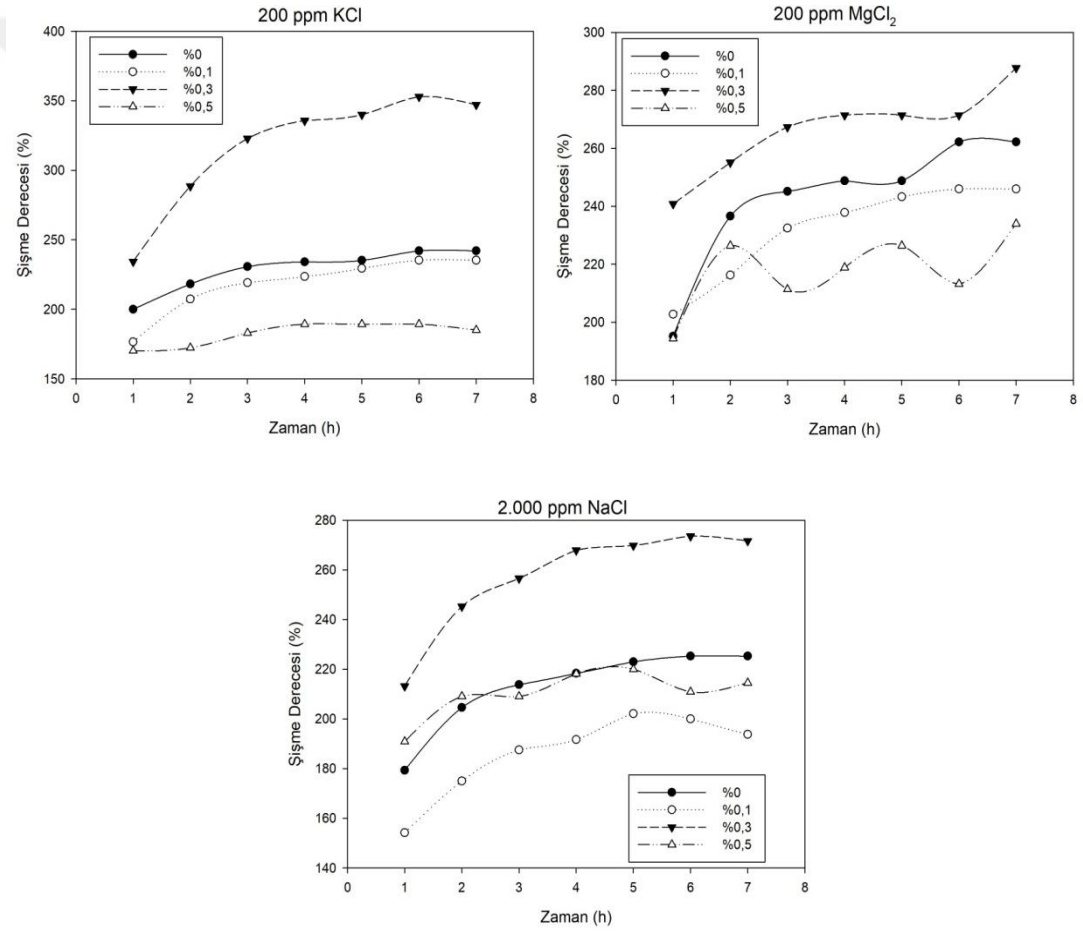
Karbon nanotüplerin membran matrisinde dağılımını incelemek amaçlı çekilen SEM görüntüleri çekilmiştir. Fonksiyonelleştirilmemiş karbon nanotüpler aglomerasyona yatkın olduğu bilinmektedir. Şekil 4.1'de verilen SEM görüntülerinde %0,1 ve %0,5 oranlarında MWCNT yüklü membranların yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Karbon nanotüpler yüzey görüntülerinde pürüzlülük halinde, kesit görüntülerinde ise beyaz kümeler halinde belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.1. **(**a) %0,1 MWCNT/PVA ve (b) %0,5 MWCNT/PVA membranların SEM yüzey görüntüleri, (c) %0,1 MWCNT/PVA ve (d) %0,5 MWCNT/PVA membranların SEM kesit görüntüsü

4.1.2. MWCNT katkılı PVA membranların sorpsiyon sonuçları

Membranların şişme dereceleri, çözelti ile membran arasındaki ilişkiyi görebilmek ve membranların pervaporasyondaki verimini değerlendirmek için önemlidir. Karbon nanotüp katkılı membranların 200 ppm KCl, 200 ppm $MgCl_2$ ve 2.000 ppm NaCl çözeltilerindeki şişme derecesi grafikleri şekil 4.2'de verilmiştir. Bu tuz konsantrasyonları pervaporasyondan önce deneme amaçlı seçilerek membranların bu konsantrasyonlarda şişme dereceleri incelenmiştir. %0,3 MWCNT yüklü membran tüm çözeltilerde en yüksek şişme derecesini vermiştir. Saf PVA şişmesi ondan sonra gelmektedir.

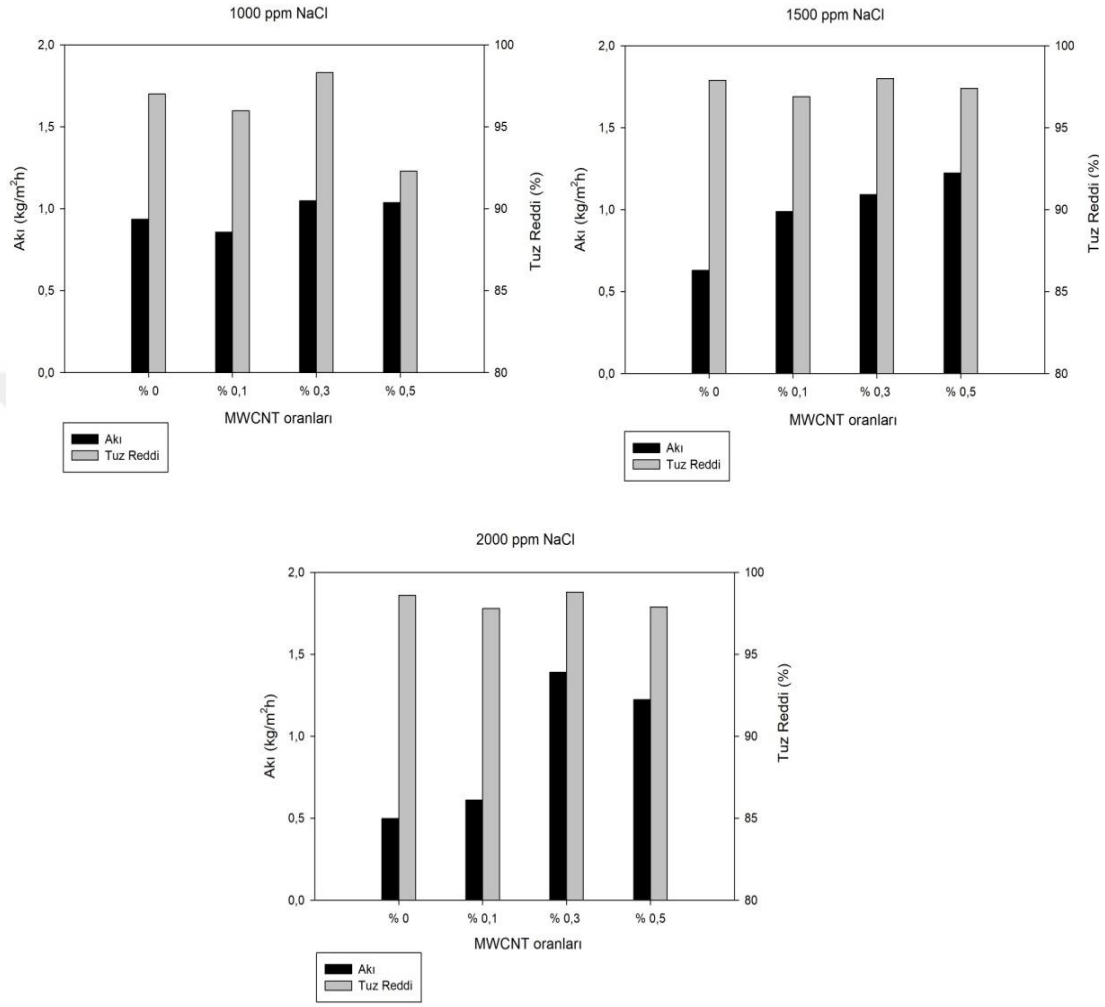


Şekil 4.2. 200 ppm KCl, 200 ppm $MgCl_2$ ve 2.000 ppm NaCl'de MWCNT katkılı membranların şişme dereceleri

4.1.3. MWCNT katkılı PVA membranların desalinasyon sonuçları

MWCNT katkılı PVA membranların pervaporasyon deney sonucu elde edilen akı ve tuz reddi değerlerini gösteren grafik şekil 4.3'te verilmiştir. Deneyler 1.000 ppm,

1.500 ppm ve 2.000 ppm NaCl içeren ve her birinde sabit 200 ppm KCl ile 200 ppm $MgCl_2$ içeren çözeltiler ile 40ºC'de yapılmıştır. Tüm deneylerde %92'den fazla tuz reddi sağlanmıştır. Tuz konsantrasyonu arttıkça tuz reddinin arttığı gözlenmiştir.

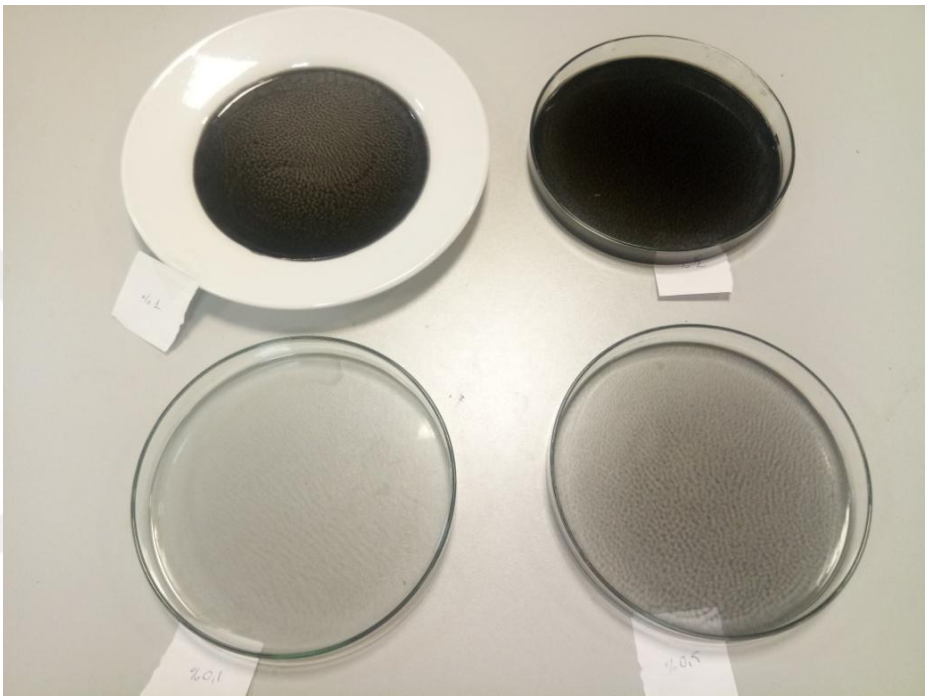


Şekil 4.3. Farklı oranlarda MWCNT katkılı PVA membranlar ile düşük tuz konsantrasyonlu pervaporasyon deneyleri

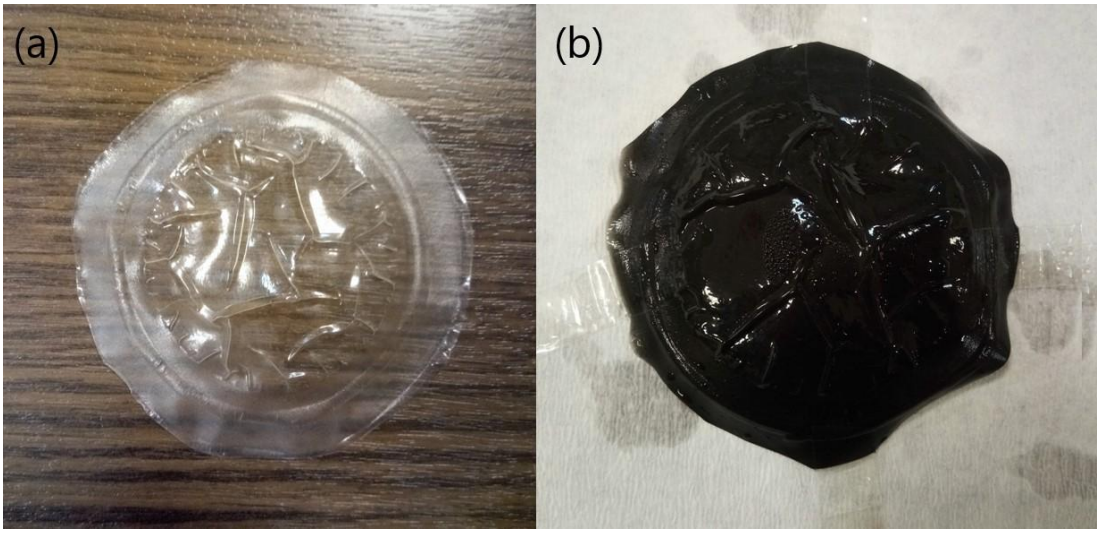
Genel olarak akılar, membrandaki MWCNT oranı arttıkça artmıştır. Bunun sebebi su moleküllerinin MWCNT deliklerinden dirençsiz bir şekilde geçebilmesinden kaynaklanabilir. PVA polimeri, tuz varlığında daha katı bir davranış sergiler. Bu nedenle, membran saf halde daha yüksek bir kristallik oranına sahip olduğundan, yüksek NaCl konsantrasyonunda kompozit membrandan daha düşük akı değerlerine sahiptir. Birçok çalışmada, besleme çözeltisinde NaCl arttıkça akı değerlerinde düşüş bildirilmiştir (Liang ve diğ., 2014; Chaudhri ve diğ., 2018). En yüksek akı 2.000 ppm NaCl çözeltisinde %0,3 katkılı membran ile 1,39 kg/m^{2}h akı ve %98,8 tuz reddi ile elde edilmiştir.

4.2. MWCNT-COOH Katkılı PVA Membranlar ile Desalinasyon Çalışması

MWCNT-COOH katkılı membranların hazırlandıktan sonra cam ve melamin tabaklara dökülerek kurutulurken görüntüleri şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.5'te %0,1 katkılı kurumuş bir membranın resmi verilmiştir. Şekil 4.6'da a) saf PVA membran ve b) %2 katkılı MWCNT-COOH/PVA membranların pervaporasyonda kullanıldıktan sonraki halleri verilmiştir.



Şekil 4.4.Kurumaya bırakılan membranlar



Şekil 4.5. Pervaporasyonda kullanılmış membranlar, (a) saf PVA membran, (b) %2 katkılı MWCNT-COOH/PVA membran

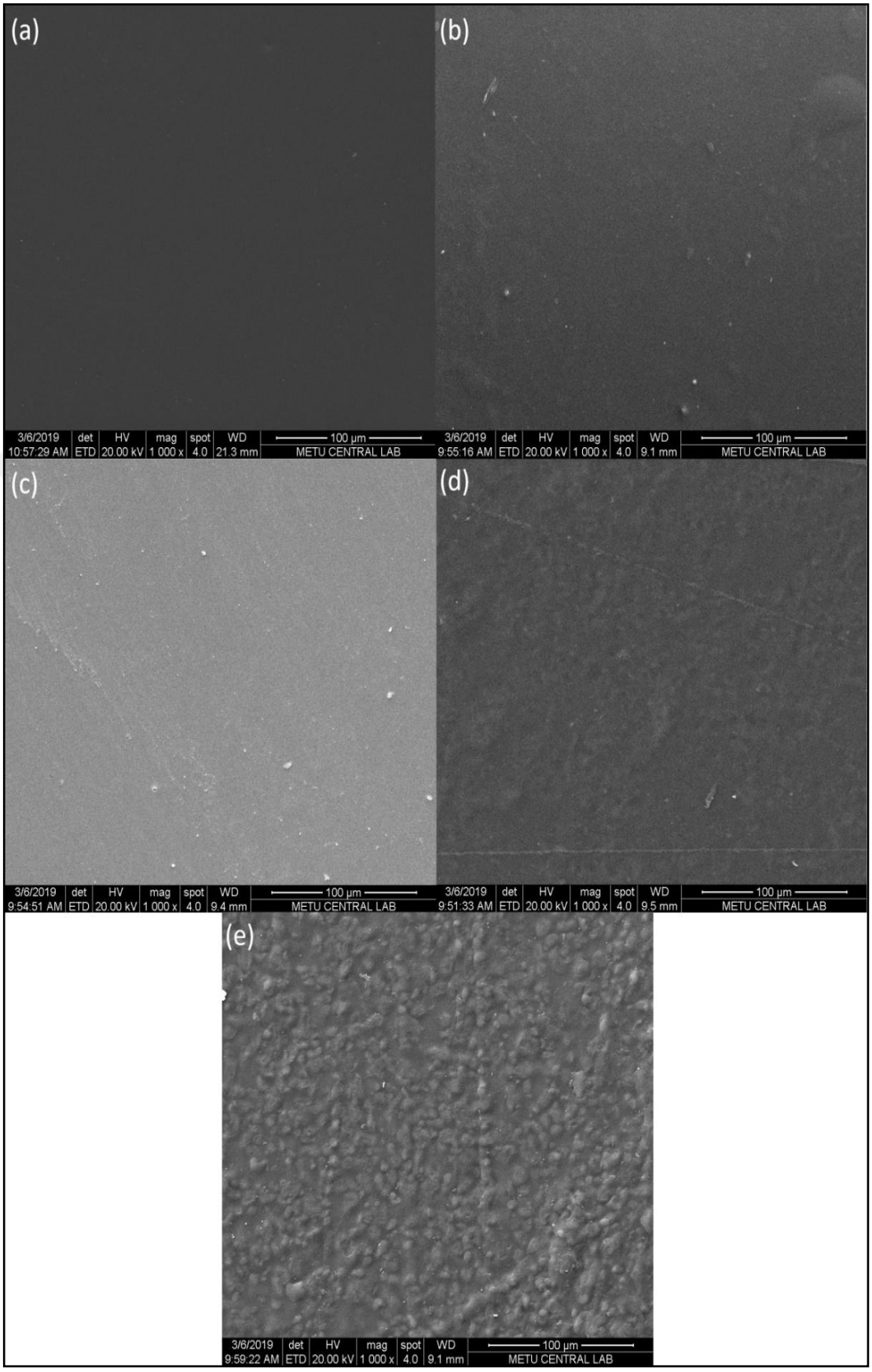


Şekil 4.6.Kurumuş membran

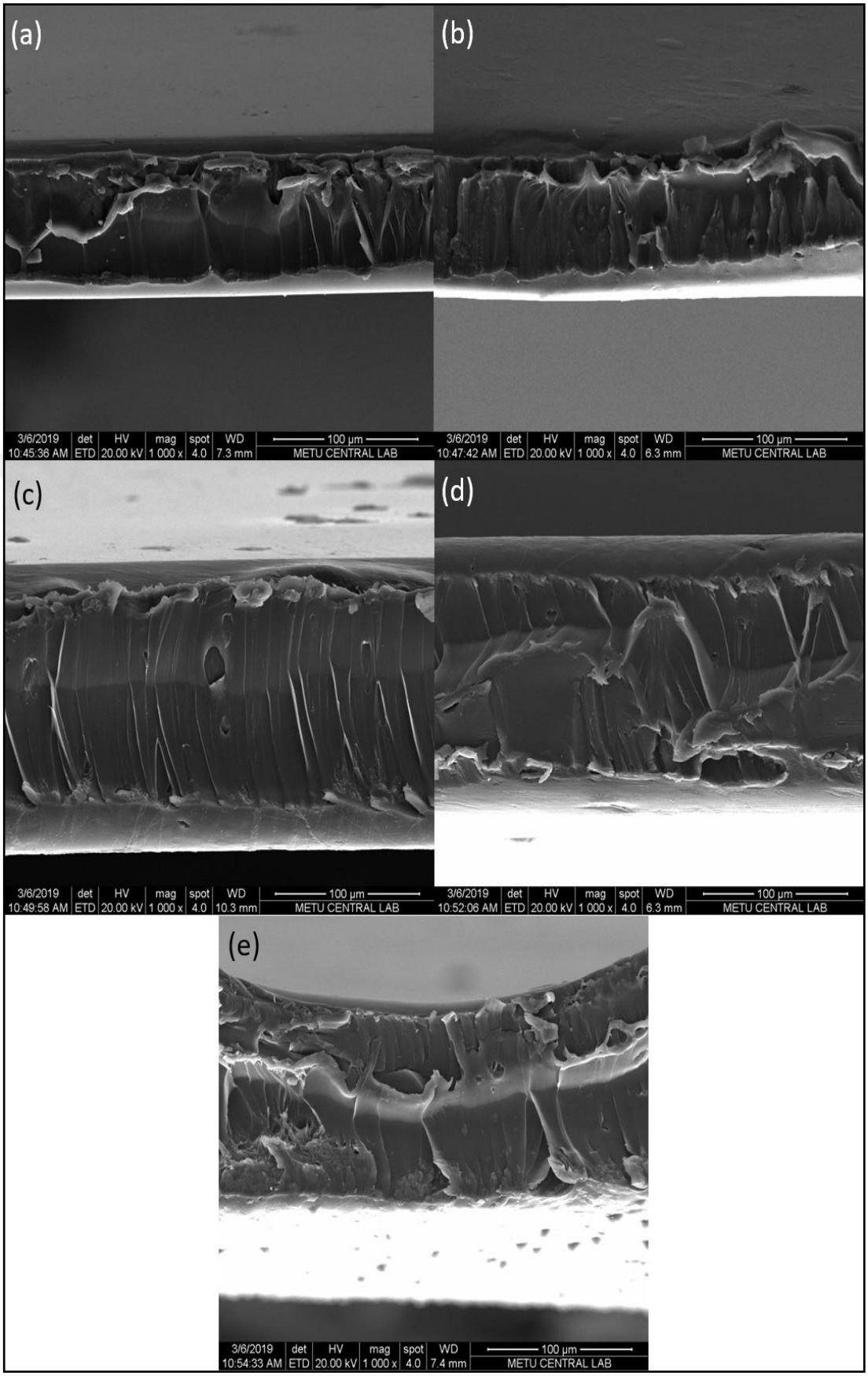
4.2.1. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların SEM analizleri

MWCNT-COOH katkılı PVA membranların yüzey SEM görüntüleri şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.7.(a)'da saf PVA membranın yüzey görüntüsünden içinde başka bir malzeme içermediğinden beklenildiği gibi hiçbir pürüzlülük yoktur. Diğer resimlerde karbon nanotüp oranı arttıkça pürüzlülük arttığı görülmektedir. En belirgin görüntü şekil 4.7.(e)'de %2 oranında MWCNT-COOH içeren membranda görülmektedir.

Membranların kesit görüntüleri ise şekil 4.8'de verilmiştir. Kesit görüntülerinde fonksiyonelleştirilmemiş karbon nanotüplerin Şekil 4.1'deki SEM görüntülerinde olduğu gibi belirgin bir aglomerasyon görülmemektedir. Buradan karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmiş olduğundan dolayı membran yüzeyinde düzgün dağılım sağladığı çıkarılabilmektedir. Membranlardaki karbon nanotüp oranı arttıkça membranlarda yapısal bir değişim görülmektedir.

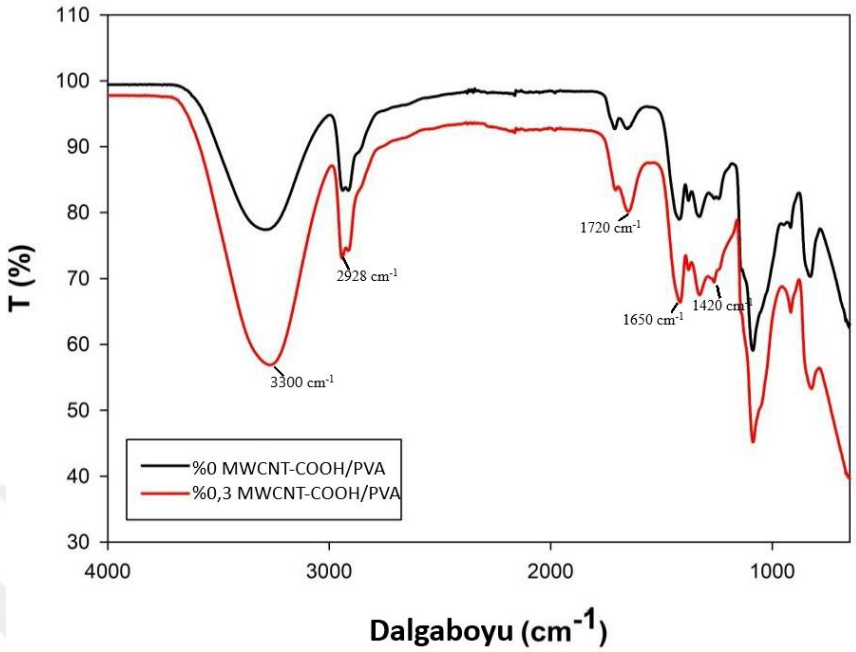


Şekil 4.7. (a) %0, (b) %0,3, (c) %0,5, (d) %1, (e) %2 MWCNT-COOH katkılı PVA membranların SEM yüzey görüntüleri



Şekil 4.8. (a) %0, (b) %0,3, (c) %0,5, (d) %1, (e)%2 MWCNT-COOH katkılı membranların kesit görüntüleri

4.2.2. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların FT-IR analizleri



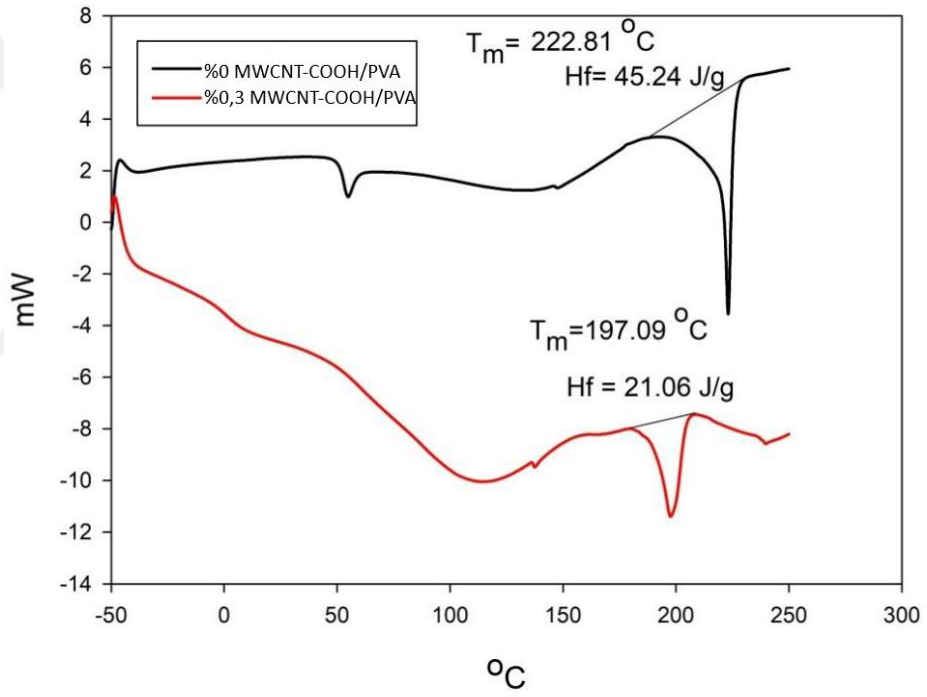
Şekil 4.9.Saf PVA ve %0,3 MWCNT-COOH/PVA membranların FTIR spektrumu

%0,3 MWCNT-COOH katkılı PVA membran için çekilen FT-IR spektrumu şekil 4.9'da verilmiştir. 3280-3295 cm^{-1} arasındaki pikler membrandaki O-H germe titreşimine karşılık gelir (Mallakpour & Dinari, 2013). O-H bandının yoğunluğu O-H gruplarıyla fonksiyonelleşmiş karbon nanotüplerin birleşmesine bağlı olarak artmıştır. Literatürden bilindiği üzere, MWCNT-COOH'un FT-IR spektrası 1720 cm^{-1}'de nispeten zayıf bir C=O germe bandı ve 3300 cm^{-1}'de O-H germe bandı sergilemiştir (Jang ve diğ., 2015). Güçlü CH_2 ve CH_3 titreşim tepe noktaları 2928 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Asimetrik ve simetrik karboksilat gerginliği sırasıyla 1650 cm^{-1}'de ve 1420 cm^{-1}'de bulunmuştur.

4.2.3. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların DSC analizi

%0,3 MWCNT-COOH katkılı PVA membran için yapılan DSC analizi şekil 4.10'da verilmiştir. DSC sonuçlarına göre saf PVA membran 55ºC'de tek bir geniş camsı geçiş piki (Tg) vermiştir. Erime sıcaklığı 222,81ºC'de ΔH_f değeri 45,24 J/g'dır. %0,3 MWCNT-COOH/PVA membran erime sıcaklığı 197,09ºC'de ΔH_f değeri 21,06 J/g ile göstermiştir. Maddelerin kristalinite yüzdesi $\%X= [(\Delta H_2-\Delta H_1)/H^*]$ formülüyle bulunmaktadır. ΔH_1 kristallenme entalpisi, ΔH_2 erime entalpisini, H* maddenin

spesifik erime entalpisini ifade etmektedir. PVA için spesifik erime entalpisi 138,60 J/g'dır (Guirguis & Moselhey, 2012). PVA soğuk kristallenme piki vermediği için ΔH_1 sıfır alınmıştır. Saf PVA'nın kristallenme yüzdesi % 32,64 olarak bulunmuştur. CNT katkılı PVA membranda kristallenme yüzdesi için %X= [ΔH_2/W.H*] formülü kullanılmıştır. W burada saf PVA'nın yüzdesidir. %0,3 MWCNT-COOH katkılı PVA membran için kristallenme yüzdesi % 15,66 bulunmuştur. Karbon nanotüplü PVA membran saf PVA membrana kıyasla daha düşük erime sıcaklığına ve entalpi değerine sahiptir. Sonuç olarak bu durum karbon nanotüplü PVA membranın daha düşük yüzde kristalinite değerine sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum CNT'lü membranlarda akının daha fazla olacağını gösterir.

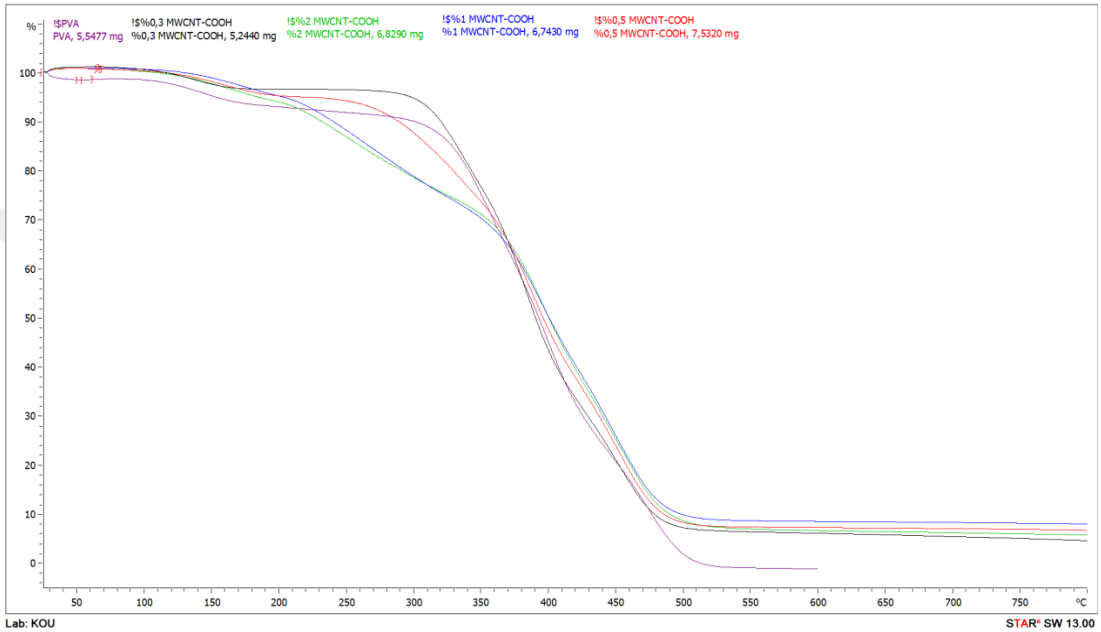


Şekil 4.10. Saf PVA ile %0,3 MWCNT-COOH/PVA membranların DSC analizi

4.2.4. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların TGA analizleri

Membranların termal kararlılıklarını incelemek için TGA analizi yapılmıştır. TGA analiz grafiği şekil 4.11'de görülmektedir. Saf PVA grafiğine bakıldığında üç adımlı bir bozunma görülmektedir. Bu adımların başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tablo 4.1'de verilmiştir. %1 ve %2 karbon nanotüp içeren membranlarda da 3 adımlı bir bozunma görülmektedir. %0,3 ve %0,5 karbon nanotüp içeren membranlarda ise 2 adım tespit edilebilmiştir. Membranlardaki ilk adımdaki bozunmada çözücünün yani suyun

serbest kalması sonucu bir ağırlık kaybı yaşanmıştır. Bu tüm membranlar için genel olarak 110ºC ile 185ºC arasında yaşanmıştır. İkinci adımda ise PVA zincirlerinde kopmalar gerçekleşmiştir. Son adımda ise tam bozunma gerçekleşmiştir. Yaklaşık 220ºC'ye kadar CNT'lü membranların termal stabilitesi saf PVA membrandan daha yüksek olduğu görülmektedir. Analiz sonucu saf PVA'dan geriye kalıntı kalmazken karbon nanotüp katkılı membranlarda %5-8 arasında kalıntı kalmıştır.



Şekil 4.11.Saf PVA, %0,3, %0,5, %1 ve %2 MWCNT-COOH yüklü PVA membranların TGA analizi

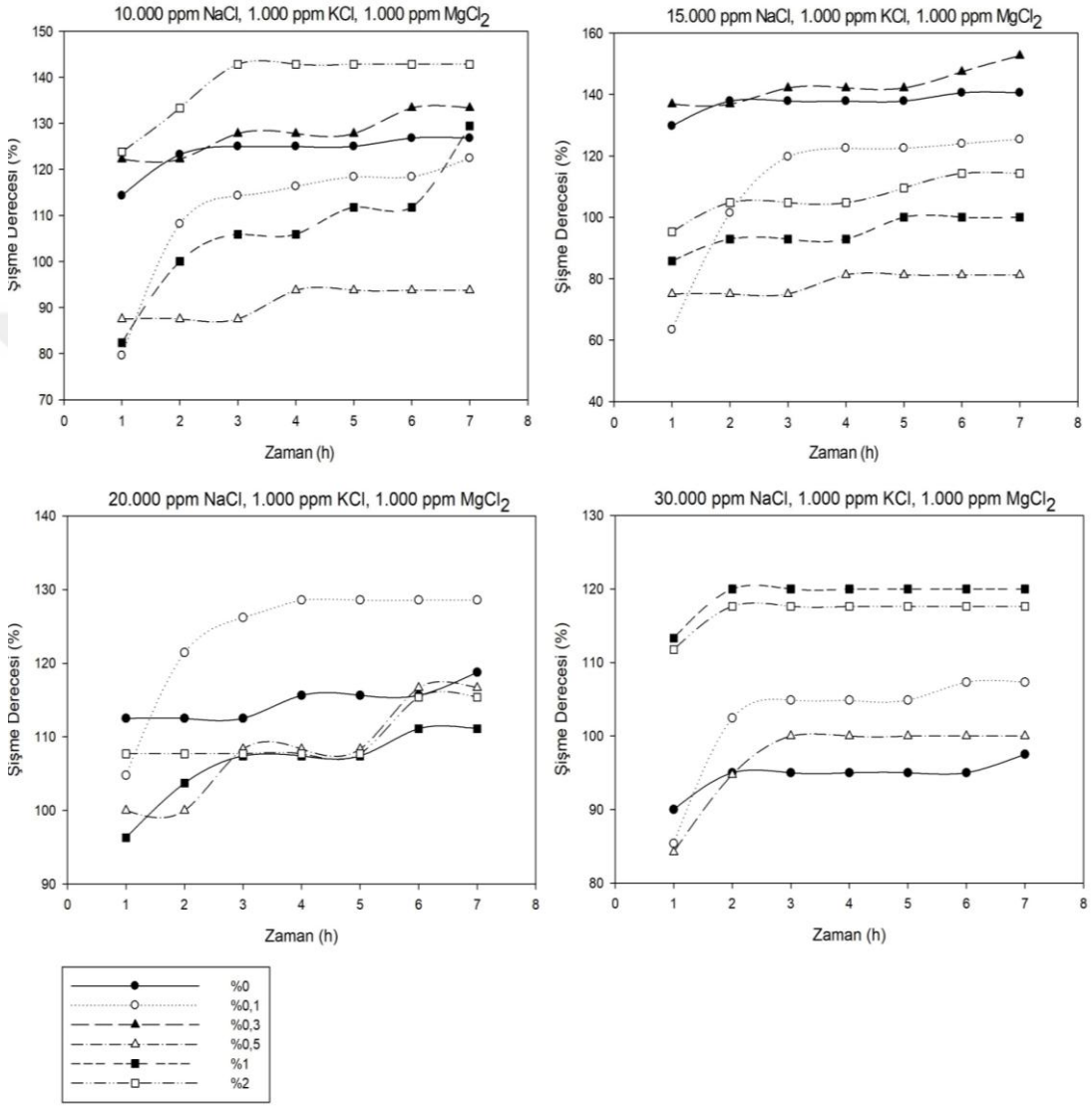
Tablo 4.1. TGA analizine göre saf PVA, %0,3, %0,5, %1 ve %2 MWCNT-COOH katkılı PVA membranların termal özellikleri

	1.Adım		2.Adım		3.Adım		Kalan (wt. %)
	T_{onset}(°C)	T_{endset}(°C)	T_{onset}(°C)	T_{endset}(°C)	T_{onset}(°C)	T_{endset}(°C)	
PVA	110,87	164,02	335,90	414,73	395,37	464,20	0
%0,3	114,59	161,81	332,04	444,45	-	-	5
%0,5	127,32	185,74	334,37	462,35	-	-	7
%1	128,58	184,95	221,42	281,88	368,57	476,63	8
%2	123,81	173,76	216,71	284,73	369,29	473,14	6

4.2.5. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların sorpsiyon sonuçları

Şişme deneyleri için 10.000 ppm, 15.000 ppm, 20.000 ppm, 30.000 ppm NaCl ve her biri için aynı miktarlarda 1.000 ppm $MgCl_2$ ve 1.000 ppm KCl çözeltileri hazırlanmıştır. %0, %0,1, %0,5, %1 ve %2 oranlarında MWCNT-COOH katkılı PVA membranlardan $1cm^2$'lik parçalar kesilerek 10'ar ml tuzlu su içeren deney

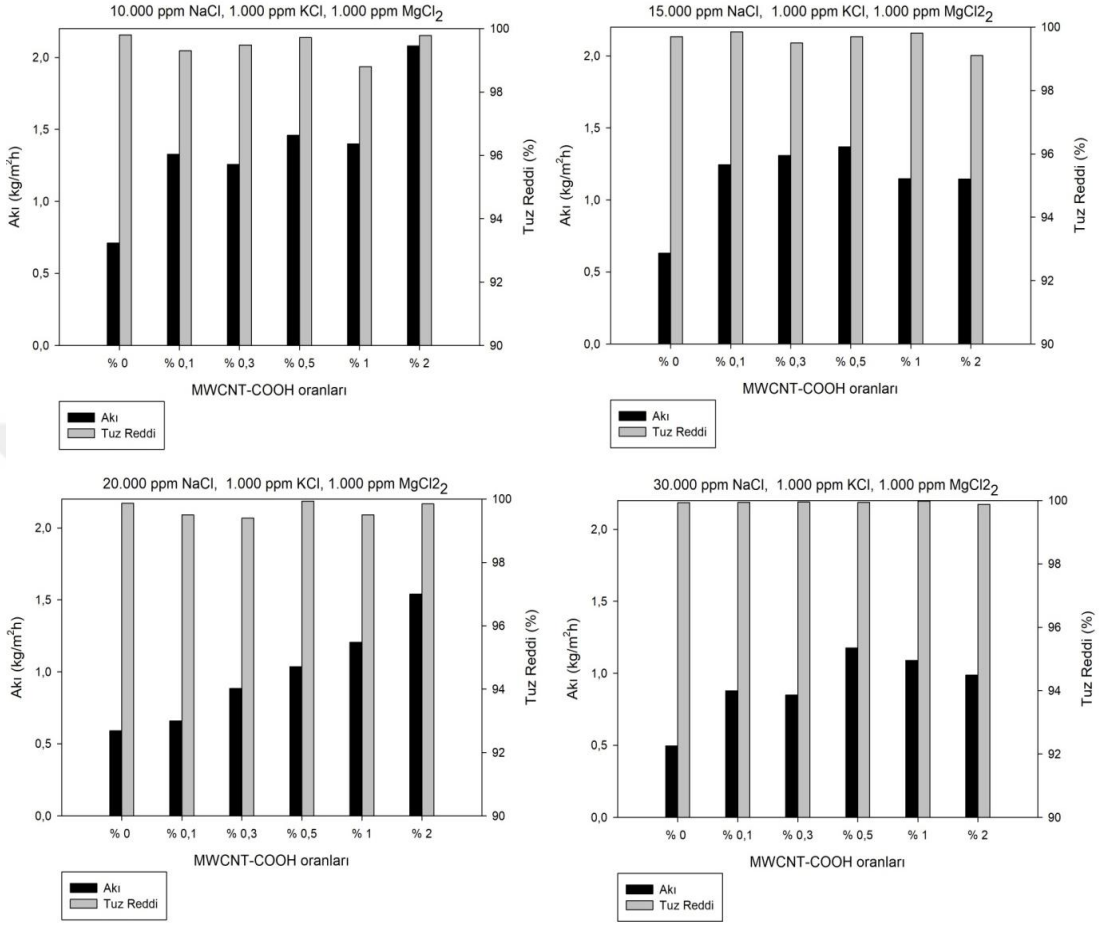
kaplarına kuru ağırlıkları tartıldıktan sonra konulmuştur. Her saat başı membranların fazla suyu bir süzgeç kağıdıyla aldırıldıktan sonra ağırlıkları tartılmıştır. Toplam 7 kez ölçüm alındıktan sonra 24 saat süre tamamlanmış ve ağırlıklarının değişmediği gözlenmiştir. Elde edilen veriler ile şekil 4.12'deki grafikler oluşturulmuştur.



Şekil 4.12. 20.000 ppm NaCl, 1.000 ppm $MgCl_2$ ve 1.000 ppm KCl'de membran şişme dereceleri

Saf PVA membranın şişme derecesinin tuz konsantrasyonu arttıkça düştüğü görülmektedir. 30.000 ppm NaCl'de en düşük şişme saf PVA'da gerçekleşmiştir. Tuz konsantrasyonu arttıkça PVA daha sertleşmekte ve tuz membrandaki çapraz bağları güçlendirmektedir. Çapraz bağları güçlü olan membran ise daha az şişmektedir. %0,1, %0,5, %1 ve %2 oranlarında katkılı membranlarda tuz konsantrasyonuna bağlı çok büyük değişiklik görülmemiştir.

4.2.6. MWCNT-COOH atkılı PVA membranların pervaporasyon deney sonuçları



Şekil 4.13. MWCNT-COOH katkılı PVA membranların 10.000 ppm, 15.000 ppm, 20.000 ppm ve 30.000 ppm NaCl çözeltilerindeki akı ve tuz reddi sonuçları

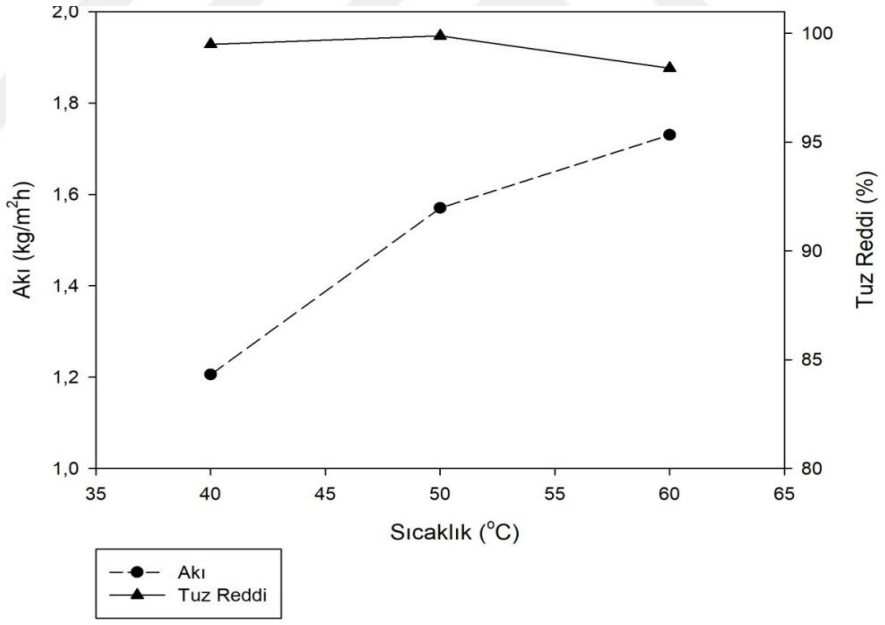
MWCNT-COOH katkılı PVA membranların pervaporasyon sonucu elde edilen akı ve tuz reddi sonuçları şekil 4.13'deki grafiklerde verilmiştir. Grafikler genel olarak yorumlandığında MWCNT-COOH katkılı membranların saf PVA'lı membrana göre akıyı arttırdığı görülmektedir. 10.000 ppm NaCl tuz çözeltisinde %2 MWCNT-COOH/PVA membran ile 2,08 kg/m^{2}h akı ile saf PVA membrana göre %192,9 artış elde etmiştir. Akı değerlerinin suyun tuz konsantrasyonu arttıkça azaldığı görülmektedir. Tuz konsantrasyonunun artması membran sınır tabakasında konsantrasyon polarizasyonunu arttırdığı için akı düşmüş olabilir (Liang ve diğ, 2014; Bhadra ve diğ, 2013).

Tuz reddi genellikle akı ile ters orantılıdır. Çünkü akı artışını etkileyen etkenlerden biri de membranın şişme derecesidir. Membran ne kadar şişerse o kadar akı artar.

Fakat şişme sonucu istenmeyen maddelerin geçişiyle seçicilik yani tuz reddi bir miktar azalmıştır. Ancak buna rağmen genel olarak tuz reddi değerleri % 98'in üzerindedir.

4.2.6.2. Sıcaklığa bağlı akı ve tuz reddi değişimlerinin incelenmesi

Genel olarak iyi sonuç veren membranlardan biri olan %1 MWCNT-COOH/PVA membran ile 40-50-60ºC sıcaklıklarında 20.000 ppm NaCl çözeltisiyle çalışılarak sıcaklığın akı üzerinden etkisi incelenmiştir. Sonuçlardan elde edilen grafik şekil 4.14'de verilmiştir. Sıcaklık 40ºC'deyken akı 1,205 kg/m^{2}h, 50ºC'de 1,57 kg/m^{2}h, 60ºC'de 1,73 kg/m^{2}h'dir. Sıcaklık arttıkça akı artmıştır çünkü pervaporasyon işleminin itici gücü, membrana gelen akım ve geçen akım arasındaki kısmi buhar basıncı farkıdır. Besleme sıcaklığı arttıkça, besleme tarafındaki su buharı basıncı artarken, geçen akım tarafındaki buhar basıncı değişmedi; bu nedenle, itici güç artmış, su akısındaki artışa yol açmıştır (Liang ve diğ., 2015).



Şekil 4.14. %1'lik MWCNT-COOH içeren membranın 20.000 ppm NaCl çözeltisinde sıcaklığa bağlı akı ve tuz reddi değişimi

Tuz reddi değerleri ise %99,5-%99,89-%98,4 şeklinde değişmiştir. Sıcaklık arttıkça membrandaki polimer zincirleri gevşemektedir ve aralarında boş alanlar meydana gelmektedir. Böylece daha fazla miktarda su molekülü bir anda geçerken akı artmaktadır. Fakat bu boş alanlardan tuz moleküllerinin de geçebilmesi kolaylaştığı için geri çevrilen tuz yüzdesinde düşme meydana gelmiştir.

4.2.7. Elde edilen verilerin literatür ile karşılaştırması

Tablo 4.2'de literatürdeki diğer çalışmalar ile bu çalışmanın karşılaştırması tablo halinde verilmiştir. 2017 yılında bu çalışmaya başlandığı zaman daha önce karbon nanotüp ve PVA kullanılarak yapılan hibrit membran ile pervaporatif desalinasyon çalışması bulunmamaktaydı. 2019 yılında yayınlanan bir makalede karbon nanotüplü PVA membran ile pervaporasyonla desalinasyon çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmada farklı molekül ağırlığındaki PVA'nın çapraz bağlanması maleik asit ile yapılmıştır. Ayrıca bu çalışmadan farklı olarak değişik tuz konsantrasyonları ve değişik sıcaklıklarda çalışılmıştır.

Tablo 4.2. Literatürdeki pervaporasyon ile desalinasyon çalışmalarının bu çalışma ile karşılaştırması

Membran ve katkı oranları	**Tuz konsantras-yonu**	**Sıcaklık**	**Basınç**	**Akı**	**Tuz Reddi**	**Kaynak**
PVA-(%0,1)GO / PVDF	100 g/L NaCl	65ºC	30 mbar	28 L/m^{2}h	>%99.99	Li ve diğ., 2017
GO/PAN	35.000 ppm NaCl	90ºC	1 mbar	65,1 L/m^{2}h	> %99.8	Liang ve diğ., 2015
S-SEBS 54.1%	%1 NaCl	63ºC	60 mbar	22,87 kg/m^{2}h	%99.9	Wang ve diğ., 2016b
PVA/MA/silika hibrit membran	2.000 ppm NaCl	22ºC	8 mbar	6,93 kg/m^{2}h	>%99.5	Xie ve diğ., 2011
Zeolit FAU membran	%3,5 NaCl	90ºC	<100 mbar	5,64 kg/m^{2}h	> %99.8	Zhou ve diğ., 2016
GO–PVA–GA/PAN TFNC membran	35 g/L NaCl	30ºC	1 mbar	18,3 L/m^{2}h	%99.9	Cheng ve diğ., 2017b
CTAB–SiO_2	40.000 ppm NaCl	25ºC	6 mbar	2,6 kg/m^{2}h	%99.9	Singh ve diğ., 2015
PVA/PAN/ PET	35.000 ppm NaCl	Oda sıcaklığı	1 mbar	7,24 L/m^{2}h	%99.5	Liang ve diğ., 2014
NaA zeolit membran	Deniz suyu	69ºC	1,33 mbar	1,9 kg/m^{2}h	%99.9	Cho ve diğ., 2011
doğal klinoptilolit-fosfat kompozit membran	1.400 ppm NaCl	95ºC	-	15 kg/m^{2}h	%95	An ve diğ., 2014
polisülfon hollow fiber/ PVA-SiO_2	2.000 ppm - 30.000 ppm NaCl	60ºC	-	20,6 kg/m^{2}h - 10,4 kg/m^{2}h	%99,90	Chaudhri ve diğ., 2018

Tablo 4.2. (Devam) Literatürdeki pervaporasyon ile desalinasyon çalışmalarının bu çalışma ile karşılaştırması

Membran ve katkı oranları	**Tuz konsantras-yonu**	**Sıcaklık**	**Basınç**	**Akı**	**Tuz Reddi**	**Kaynak**
PEBAX 1657	0-3,5 mol/L NaCl	60ºC	-	7,3 g/m^{2}h	%100	Hamouda ve diğ., 2011
%20 zeolit 3A/PEBA	Deniz suyu	40ºC	1 mbar	4,57 kg/m^{2}h	%99,81	Nigiz ve diğ., 2017
PVA/polisülfon kompozit	30.000 ppm NaCl	344 K	-	7,4 L/m^{2}h	%99,90	Chaudhri ve diğ., 2015
PVA/ C-MWCNT/ MA	35.000 ppm NaCl	22ºC	6 Torr (8 mbar)	6,96 kg/m^{2}h	%99,91	Yang ve diğ.,2019
MWCNT/ PVA	2.000 ppm NaCl	40ºC	16 mbar	1,39 kg/m^{2}h	%98,8	Yılman ve diğ., 2018 (bu çalışma)
MWCNT-COOH/PVA	10.000 ppm NaCl	40ºC	10 mbar	2,08 kg/m^{2}h	%99,78	Bu çalışma

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında fonksiyonelleştirilmiş (MWCNT-COOH) ve fonksiyonelleştirilmemiş (MWCNT) karbon nanotüp katkılı polivinil alkol (PVA) hibrit membranlar ile pervaporasyon ile desalinasyon çalışması yapılmıştır. Farklı oranlarda karbon nanotüp katkılı hibrit membranlar ile farklı NaCl, KCl ve $MgCl_2$ tuzlu su çözeltileri ile desalinasyon deneyleri yapılmıştır. Karbon nanotüp oranlarının ve tuz konsantrasyonlarının akıya ve tuz reddine olan etkileri incelenmiştir. İyi sonuç veren membranlardan bir tanesiyle sıcaklık değişiminin akıya ve tuz reddine etkisi incelenmiştir.

Deneylerde kullanılan membranlar laboratuvarda dökme-buharlaştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. İyi hidrofiliklik, yüksek termal ve kimyasal kararlılık özelliklerinden dolayı polimer olarak polivinil alkol seçilmiştir. Polivinil alkol suda çözünebilen bir polimer olduğundan gluteraldehit, hidroklorik asit, izopropil alkol ve distile sudan oluşan çapraz bağ banyosunda çapraz bağlar oluşması sağlanmıştır.

Keşfedildiğinden bu yana birçok araştırma alanının ilgisini çeken karbon nanotüpler desalinasyondaki avantajlarından dolayı bu çalışmada membranlara katılarak hibrit membran oluşturulmuştur. Karbon nanotüpler polimer matrisinde iyi dağılım sağlaması için sonikasyon cihazında bir süre tutulmuştur. Daha sonra hazırlanan PVA çözeltisi yavaş yavaş eklenerek (ilkleme işlemi ile) aglomerasyon oluşumu en aza indirilmiştir. Hazır olarak alınan asitle fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin polimerde daha iyi dağıldığı gözlenmiştir.

SEM görüntülerinde fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin membranda daha iyi dağıldığı, fonksiyonelleşmemiş CNT'lerin aglomerasyona uğradığı görülmektedir. FTIR spektrasında O-H bandının yoğunluğu O-H gruplarıyla fonksiyonelleşmiş karbon nanotüplerin birleşmesine bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. %0,3 MWCNT-COOH katkılı PVA membranın saf PVA membrana göre daha düşük erime sıcaklığı ve entalpiye sahip olduğu ve bunun da daha düşük kristaliniteye sahip olduğunu belirtmektedir. Bu durum şişme derecelerindeki yükselmeyi

açıklamaktadır. Şişme deneylerinde tuz konsantrasyonu arttıkça saf PVA'nın şişme derecesinin düştüğü gözlenmiştir. CNT'lü membranlarda bu değişim daha az olmuştur.

Fonksiyonelleştirilmemiş karbon nanotüpler ile 1.000 ppm, 1.500 ppm ve 2.000 ppm NaCl ile 40ºC'de pervaporasyon çalışması yapılmıştır. NaCl çözeltilerine ilave her birinde 500 ppm KCl ve 500 ppm $MgCl_2$ tuz çözeltileri bulunmaktadır. Elde edilen tuz reddi değerleri %92,30 ile %98,80 aralığında değişmektedir. Elde edilen akı değerleri 0,497 kg/m^2h ile 1,39 kg/m^2h aralığında değişmektedir. En yüksek akıyı %0,3 MWCNT katkılı membran 1,39 kg/m^2h akı ve %98,8 tuz reddi ile vermiştir.

Fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp katkılı PVA membranlar ile 10.000 ppm, 15.000 ppm, 20.000 ppm ve 30.000 ppm NaCl ile 40ºC'de çalışılmıştır. Her bir çözeltide ayrıca 1.000 ppm KCl ve 1.000 ppm $MgCl_2$ bulunmaktadır.Elde edilen 0,59 kg/m^2h ile 2,08 kg/m^2h arasında değişmektedir. Tuz reddi değerleri %98,30 ile %99,9 arasında değişmektedir. En yüksek akıyı %2 MWCNT-COOH katkılı PVA membran 10.000 ppm NaCl çözeltisinde 2,08 kg/m^2h akı ve %99,78 tuz reddi ile vermiştir. Saf PVA membrandaki akıya göre %192,9 artış elde etmiştir.

Karbon nanotüplü membranlar saf PVA membranla kıyaslandığında akıyı arttırdığı kanıtlanmıştır. Ayrıca çevre dostu olduğu bilinen pervaporasyon tüm konsantrasyondaki tuz çözeltilerinde yüksek tuz reddi verebildiğinden desalinasyon için uygun bir çalışma olduğu görülmektedir.

Bu çalışmaya öneri olarak polivinil alkole grafen, grafen oksit ve farklı kimyasallar veya işlemlerle fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin katkısı incelenebilir. Ayrıca çalışılan membranlar denizsuyunda denenerek pervaporatif desalinasyon için uygulanabilirliği belirlenebilir.

KAYNAKLAR

Aqel A., Abou El-Nour K.M.M., Ammar R.A.A., Al-Warthan A., Carbon Nanotubes, Science and Technology Part (I) Structure, Synthesis And Characterisation, *Arabian Journal of Chemistry,* 2012, **5**, 1-23.

Aslan M., *Membran Teknolojileri*, 1.Baskı, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Ankara, 2016.

An W., Zhou X., Liu X., Chai P.W., Kuznicki T., Kuznicki S.M., Natural Zeolite Clinoptilolite-Phosphate Composite Membranes for Water Desalination by Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 2014, **470**, 431-438.

Anjum H., Johari K., Gnanasundaram N., Ganesapillai M., Arunagiri A., Regupathi I., Thanabalan M., A Review on Adsorptive Removal of Oil Pollutants (BTEX) from Wastewater Using Carbon Nanotubes, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **277**, 1005-1025.

Baker R.W., Cussler E.L., Eykamp W., Koros W.J., Riley R.L., Strarhmann H., *Membrane Separation Systems,* Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, 1991.

Baker R.W., *Membrane Technology and Application,* 2nd edition, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, 2004.

Burn S., Hoang M., Zarzo D., Olewniak F., Campos E., Bolto B., Barron O., Desalination Techniques – A Review of the Opportunities for Desalination in Agriculture, *Desalination*, 2015, **364**, 2-16.

Büyük M., Karbon Nanotüp Üretiminde Metal Katalizörün Taban Malzemeye Tutunma Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2017.

Bhadra M., Roy S., Mitra S., Enhanced Desalination Using Carboxylated Carbon Nanotube Immobilized Membranes, *Separation and Purification Technology*, 2013, **120**, 373–377.

Brady-Estévez A.S., Kang S., Elimelech M., A Single-Walled Carbon-Nanotube Filter for Removal of Viral and Bacterial Pathogens, *Small*, 2008, **4**(4), 481–484.

Bruggen B.V., The Separation Power of Nanotubes in Membranes: A Review, *ISRN Nanotechnology*, 2012, http://dx.doi.org/10.5402/2012/693485.

Bolto B., Tran T., Hoang M., Xie Z., Crosslinked poly(vinyl alcohol) Membranes, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 969-981.

Chaudhri S.G., Rajai B.H., Singh P.S., Preparation of Ultra-Thin Poly(Vinyl Alcohol) Membranes Supported on Polysulfone Hollow Fiber and Their Application for Production of Pure Water from Seawater, *Desalination*, 2015, **367**, 272-284.

Chaudhri S.G., Chaudhari J.C., Singh P.S., Fabrication of Efficient Pervaporation Desalination Membrane by Reinforcement of Poly(Vinyl Alcohol)–Silica Film on Porous Polysulfone Hollow Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**, 1-13.

Cheng X., Pan F., Wang M., Li W., Song Y., Liu G., Yang H., Gao B., Wu H., Jiang Z., Hybrid Membranes for Pervaporation Separations, *Journal of Membrane Science*, 2017a, **541**, 329-346.

Cheng C., Shen L., Yu X., Yang Y., Li X., Wang X., Robust Construction of a Graphene Oxide Barrier Layer on a Nanofibrous Substrate Assisted by the Flexible Poly(Vinylalcohol) for Efficient Pervaporation Desalination, *Journal of Material Chemistry A*, 2017b, **5**(7), 3558-3568.

Cho C.H., Oh K.Y., Kim S.K., Yeo J.G., Sharma P., Pervaporative Seawater Desalination Using NaA Zeolite Membrane: Mechanisms of High Water Flux and High Salt Rejection, *Journal of Membrane Science*, 2011, **371**(1-2), 226-238.

Choi J., Jegal J., Kim W., Choi H., Incorporation of Multiwalled Carbon Nanotubes into Poly(vinyl alcohol) Membranes for Use in the Pervaporation of Water/Ethanol Mixtures, *Polymers an Polymer Composites*, 2013, **21**(7),449-456.

Daer S., Kharraz J., Giwa A., Hasan S.W., Recent Applications of Nanomaterials in Water Desalination: A Critical Review and Future Opportunities, *Desalination*, 2015, **367**, 37–48.

DPT (Devlet Planlama Teşkilatı), *Toprak ve Su Kaynaklarının Kullanımı ve Yönetimi*, T.C. Başbakanlık – Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 2007.

Dölgen D., Sarptaş H., Alpaslan M.N., Desalinasyon Tesislerinde Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanımı, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu (YEKSEM 2013), Girne, Kıbrıs, Ekim 2013.

Gethard K., Sae-Khow O., Mitra S., Water Desalination Using Carbon-Nanotube-Enhanced Membrane Distillation, *ACS Applied Material and Interfaces*, 2011, **3**, 110-114.

Goh P.S., Ismail A.F., Ng B.C., Carbon Nanotubes for Desalination: Performance Evaluation and Current Hurdles, *Desalination*, 2013, **308**, 2-14.

Hou C.H., Liu N.L., Hsu H.L., Den W., Development of Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(Vinyl Alcohol) Composite as Electrode for Capacitive Deionization, *Separation and Purification Technology*, 2014, **130**, 7–14.

Hamouda S.B., Boukbakri A., Nguyen Q.T., Amor M.B., PEBAX Membranes for Water Desalination by Pervaporation Process, *High Performance Polymers*, 2011, **23**(2), 170-173.

Huth E., Muthu S., Ruff L., Brant J., Feasibility Assessment of Pervaporation for Desalinating High-Salinity Brines, *Journal of Water Reuse & Desalination,* 2014, **4**(2), 109-124.

IRENA (International Renewable Energy Agency), Water Desalination Using Renewable Energy, *Technology Policy Brief,* 12, January 2013.

Jang M.G., Lee Y.K., Kim W.N., Influence of Lactic Acid-Grafted Multi-Walled Carbon Nanotube (LA-*g*-MWCNT) on the Electrical and Rheological Properties of Polycarbonate/Poly(Lactic Acid)/LA-*g*-MWCNT Composites, *Macromolecular Research,* 2015, **23**(10), 916-923.

Kaminski W., Marszalek J., Tomczak E., Water Desalination by Pervaporation – Comparison of Energy Consumption, *Desalination*, 2018, **433**, 89-93.

Kar S., Subramanian M., Pal A., Ghosh A.K., Bindal R.C., Prabhakar S., Nuwad J., Pillai C.G.S., Chattopadhyay S., Tewari P.K., Preparation, Characterisation and Performance Evaluation of Anti-Biofouling Property of Carbon Nanotube-Polysulfone Nanocomposite Membranes, *AIP Conferance Proceedings,* 2013, **1538**, 181-185.

Kreupl F., Graham A.P., Liebau M., Duesberg G.S., Seidel R., Unger E., Carbon Nanotubes for Interconnect Applications, IEDM Technical Digest, IEEE International Electron Devices Meeting, December 2004, 683-686.

Li L., Hou J., Ye Y., Mansouri J., Zhang Y., Chen V., Suppressing Salt Transport through Composite Pervaporation Membranes for Brine Desalination, *Applied Sciences,* 2017, **7**(8), 856.

Liang B., Pan K., Giannelis E., Cao B., High Performance Hydrophilic Pervaporation Composite Membranes for Water Desalination, *Desalination,* 2014, **347**, 199-206.

Liang B., Zhan W., Qi G., Lin S., Nan Q., Liu Y., Cao B., Pan K., High Performance Graphene Oxide/Polyacrylonitrile Composite Pervaporation Membranes for Desalination Applications, *Journal of Material Chemistry A*, 2015, **3**(9), 5140-5147.

Liu G., Shen J., Liu Q., Liu G., Xiong J., Yang J., Jin W., Ultrathin Two-Dimensional MXene Membrane for Pervaporation Desalination, *Journal of Material Science,* 2018, **548**, 548-558.

Mohammadi T., Tofighy M. A., Carbon Nanotubes Membranes, Editor: Ahmed W., *Nanomaterials and Nanotechnology,* One Central Press Ltd, Manchester, 180-215, 2016.

Mallakpour S., Dinari M., Enhancement in Thermal Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposites Reinforced with Al_2O_3 Nanoparticles, *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 2013, **32**(4),217-224.

Mallakpour S., Abdolmaleki A., Borandeh S., l-Phenylalanine Amino Acid Functionalized Multi Walled Carbon Nanotube (MWCNT) as a Reinforced Filler for

Improving Mechanical and Morphological Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/MWCNT Composite, *Progress in Organic Coatings*, 2014, **77**, 1966-1971.

Nigiz F.U., Veli S., Hilmioğlu N.D., Deep Purification of Seawater Using a Novel Zeolite 3A Incorporated Polyether-Block-Amide Composite Membrane, *Separation and Purification Technology*, 2017, **188**, 90-97.

Raphey V.R., Henna T.K., Nivitha K.P., Mufeedha P., Sabu C., Pramod K., Advanced Biomedical Applications of Carbon Nanotube, *Materials Science & Engineering C*, 2019, **100**, 616-630.

Rashid H., Ralph S., Carbon Nanotube Membranes: Synthesis, Properties, and Future Filtration Application, *Nanomaterials*, 2017,**7,** 99.

Ruhrpumpen, Desalination Catalog
http://pdf.directindustry.com/pdf/ruhrpumpen/desalination-pumps-reverse-osmosis-multi-stage-flash-desalination-multi-effect-distillation/38190-304245-_5.html
(Ziyaret tarihi : 07.06.2019)

Shameli A., Ameri E., Synthesis of Cross-Linked PVA Membranes Embedded with Multi-Wall Carbon Nanotubes and Their Application to Esterification of Acetic Acid with Methanol, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **309**, 381–396

Shawky H.A., Chae S.R., Lin S., Wiesner M.R., Synthesis and Characterization of a Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposite Membrane for Water Treatment, *Desalination*, 2011, **272**, 46–50.

Singh P.S., Chaudhri S.G., Kansara A.M., Schwieger W., Selvam T., Reuss S., Aswal V.K., Cetyltrimethylammonium Bromide–Silica Membrane for Seawater Desalination Through Pervaporation, *Bull. Mater. Sci*., 2015, **38**(2), 565–572.

Sarkar B., Mandal S., Tsang Y.F., Kumar P., Kim K.H., Ok Y.S., Designer Carbon Nanotubes for Contaminant Removal in Water and Wastewater: A Critical Review, *Science of the Total Environment*, 2018, **612**, 561-581.

Shah P., Murthy C.N., Studies on the Porosity Control of MWCNT/Polysulfone Composite Membrane and its Effect on Metal Removal, *Journal of Membrane Science*, 2013, **437**, 90-98.

Tiraferri A., Vecitis C.D., Elimelech M., Covalent Binding of Single-Walled Carbon Nanotubes to Polyamide Membranes for Antimicrobial Surface Properties, *ACS Applies Materials and Interfaces*, 2011, **3**, 2869-2877.

Wang Q., Li N., Bolto B., Hoang M., Xie Z., Desalination by Pervaporation: A Review, *Desalination*, 2016a, **387**, 46-60.

Wang Q., Lu Y., Li N., Preparation, Characterization and Performance of Sulfonated Poly (Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene) Block Copolymer Membranes for Water Desalination by Pervaporation, *Desalination*, 2016b, **390**, 33-46.

Wang R., Xie L., Hameed S., Wang C., Ying Y., Mechanisms and Applications of Carbon Nanotubes in Terahertz Devices: A Review, *Carbon*, 2018, 132, 42-58.

Xie Z., Hoang M., Duong T., Ng D., Dao B., Gray S., Sol–gel Derived Poly(Vinyl Alcohol)/Maleic Acid/Silica Hybrid Membrane for Desalination by Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 2011, **383**, 96-103.

Xie Z., Ng D., Hoang M., Zhang J., Gray S., Study of Hybrid PVA/MA/TEOS Pervaporation Membrane and Evaluation of Energy Requirement for Desalination by Pervaporation, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, **15**, 1913.

Yang G., Xie Z., Cran M., Ng D., Gray S., Enhanced Desalination Performance of Poly (Vinyl Alcohol)/Carbon Nanotube Composite Pervaporation Membranes via Interfacial Engineering, *Journal of Membrane Science,* 2019, **579**, 40-51.

Yılman B., Nigiz F.U., Aytaç A., Hilmioğlu N.D., Multi-Walled Carbon Nanotube Doped PVA Membrane for Desalination, *Water Supply*, 2018, **19**(4): 1229-1237.

Yin J., Deng B., Polymer-Matrix Nanocomposite Membranes for Water Treatment, *Journal of Membrane Science*, 2015, **479**, 256-275.

Zhou C., Zhou J., Huang A., Seeding-Free Synthesis of Zeolite FAU Membrane for Seawater Desalination by Pervaporation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **234**, 377-383.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Yılman B., Nigiz F.U., Aytac A., Hilmioglu N.D., (2018) Production and Characterization of Functionalized Carbon Nanotube-Loaded Polyvinyl Alcohol Membranes for Desalination, *International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*, Ankara/Turkey, 364–371.

Yılman B., Nigiz F.U., Aytac A., Hilmioglu N.D., Multi-Walled Carbon Nanotube Doped PVA Membrane for Desalination, *Water Supply*, 2018, **19**(4), 1229-1237.

Yılman B., Nigiz F.U., Aytac A., Hilmioglu N.D., Fonksiyonelleştirilmiş Karbon Nanotüp Katkılı Polivinil Alkol Membranlar ile Desalinasyon Çalışması, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 26-28 Nisan 2019.

ÖZGEÇMİŞ

Beyzanur Yılman; 1992 yılında İzmit'te doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini İzmit'te tamamladı. 2011 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden hazırlıkla birlikte 2016 yılında mezun oldu. 2016-2017 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başlamış ve halen devam etmektedir.