



**Uşak Üniversitesi Fen ve Doğa
Bilimleri Dergisi**
Usak University Journal of Science and Natural Sciences

<http://dergipark.gov.tr/usufedbid>



Araştırma Makalesi / Research Article

**Poli(Vinil Alkol)/Selüloz Kompozit Membranlarla Zn(II)
İyonlarının Sulu Çözeltilerden Ayrılması**

Cemal Çifci^{1}, Ayten Kaya²*

¹*Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye*

²*Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Afyonkarahisar, Türkiye*

Geliş: 5 Mayıs 2019

Kabul: 24 Mayıs 2019 / Received: 5 May 2019

Accepted: 24 May 2019

Abstract

In this study separation of Zn(II) ions from aqueous solutions was investigated using filtration technique. Poly(vinyl alcohol)/cellulose composite membranes were used in the retention. Alginate acid and polyvinyl alcohol polymers were used as complexing agents to enhance the retention. Aqueous solution of Zn(II) were filtrated at different pH, contents of the membranes and pressure. The optimum retention for Zn(II) was found as 52% using 0.25% PVA (m/v)/cellulose composite membranes when filtration was carried out in the presence of AA at pH 7.0, pressure of 60 Psi.

Keywords: *Filtrasyon, kompozit membran, Zn(II) iyonu.*

Özet

Bu çalışmada Zn(II) iyonlarının sulu çözeltilerden filtrasyon tekniği ile ayrılması araştırılmıştır. Ayrırma işlemleri poli(vinil alkol)/selüloz kompozit membranları ile yapılmıştır. Aljinik asit ve polivinil alkol polimerleri tutulmayı arttırma amacıyla kompleksleştirici polimerler olarak kullanılmıştır. Zn(II) iyonları içeren sulu çözeltiler değişik çözelti pH değerlerinde değişik membranlar kullanılarak değişik basınçlarda filtre edilmiştir. Zn(II) iyonları için uygun tutulma değeri %0,25 PVA (m/v)/selüloz kompozit membranlar kullanılarak AA varlığında pH 7’de, 60 Psi basınçta %52 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: *Filtrasyon, kompozit membran, Zn(II) iyonu.*

©2019 Usak University all rights reserved.

1. Giriş

Membran teknolojisi; yaygın ayırma metotlarına göre ekonomikliği ve uygulama kolaylığı bakımından son yıllarda ayırma işlemlerinde oldukça fazla tercih edilmektedir [1]. Membran imalatındaki temel amaç, uygun mekanik kuvvete sahip ve yüksek seçicilik derecesiyle yüksek süzüntü sağlayabilen bir materyal üretmektir. Yüksek dereceli seçiciliğe, küçük gözeneklere sahip bir membran kullanımıyla ulaşılabilir ve bu yüzden, bu tür membranlarda düşük geçirgenlik görülür. Geçirgenlik gözenekliğinin artışıyla

*Corresponding author:

E-mail: cificemal@aku.edu.tr

artmaktadır [2]. Membranların çalışma sistemi temelde filtrasyon boyunca çözeltinin derişik ve süzüntü şeklinde ikiye ayrılması ve filtrasyon sonunda derişik kısmın tutulması süzüntünün membrandan geçmesi şeklinde ifade edilebilir [3-6]. Günümüzde membranların yapımında polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimer içerikli membranların özellikleri amaca yönelik olarak rahatlıkla geliştirilebilir [7].

Endüstriyel gelişimin artması ile metaller hava, su ve toprakta birikmeye başlamıştır. Metaller, yeryüzü sularının yanında bitki ve hayvan toplulukları üzerinde de zararlı bir etkiye sahiptir. Atık sulardan ağır metal iyonu uzaklaştırılması teknolojik araştırmaların başında gelir. Bu nedenle sulu ortamdaki ağır metallerin insan sağlığına çok zararlı olan toksin etkilerinin azaltılması ve ekonomik öneme sahip olan ağır metallerin geri kazanımı gerekmektedir. Ağır metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında membranların kullanımı günümüzde çok önem kazanmıştır [8-9].

Bu çalışmada Zn(II) iyonlarının, polivinil alkol ve aljinik asit kompleksleştiricileri varlığında sulu çözeltilerden filtrasyon tekniği ile ayrılması, polivinil alkol/selüloz kompozit membranlar kullanılarak araştırılmıştır. Filtrasyon basıncının, karıştırma hızının, çözelti pH'sının ve membranın PVA içeriğinin tutulma ve akı üzerine etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Çözeltilerin Filtrasyonu

Filtrasyon sistemi basınç ayarlayıcı azot gaz tüpü, manyetik karıştırıcı ve filtrasyon hücresinden oluşmaktadır. pH'ı ve konsantrasyonu ayarlanmış 300 mL metal çözeltisi filtrasyon hücresinin çözelti konan bölümüne konur ve azot gazı yardımıyla istenen basınç ayarlanarak, filtrasyon sistemine yerleştirilmiş 7,6 cm çapındaki membrana gönderilir. 300 mL çözelti membrandan tamamen geçene kadar geçen süre, akı hesaplamak için not edilir. Filtrat çözeltisinden numune alınarak metal analizi yapılır.

2.2. Deneylerde Kullanılan Maddeler

Poli(vinil alkol) (PVA); Sigma firmasına ait PVA membran yapımında ve filtrasyon işlemlerinde kompleksleştirici polimer olarak kullanılmıştır. Aljinik Asit (AA); Sigma firmasına ait AA (orta viskoziteli sodyum tuzu) filtrasyon işlemlerinde kompleksleştirici polimer olarak kullanılmıştır. Selüloz Filtre (Macherey-Nagel, MN 640 de); Macherey – Nagel firmasına ait selüloz filtre membran yapımında destek olarak kullanılmıştır. (ZnCl₂)·H₂O; Merck firmasına ait bu madde yapay olarak ağır metal içeren sulu çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Diğer kimyasal maddeler; Merck firmasına ait olan ve çalışmalarda kullanılan diğer kimyasal maddelerden HCl ve NH₃ ise pH'ı ayarlamak için kullanılmıştır.

2.3. Membranların Hazırlanması

Membranlar önceki çalışmamızda açıklandığı gibi hazırlandı [10]. Membranların hazırlanması kısaca şöyledir; %0,25 (m/v) ve %0,35 (m/v) içerikli kompozit membran hazırlamak için %4'lük poli(vinil alkol) (PVA) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerden ayrı ayrı beherlere 2,5 mL ve 3,5 mL PVA alınarak su ile 40 mL'ye tamamlandı ve oluşan 40 mL'lik çözeltiler 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çapı 7,6 cm olan selüloz filtreler hazırlandı. 30 dakika karıştırılan çözeltiler petri kablarına döküldü. Hazırlanan selüloz filtreler petri kabının içine daldırıldı. Dökülen membranlar 60 °C'de etüvde tam

kuruluğa ulaşıncaya kadar bekletildi. Kurutulan membranlar 100 °C'de 3 saat etüvde bekletildi. Hazırlanan %0,25 (m/v) PVA/selüloz ve %0,35(m/v) PVA/selüloz kompozit membranları sırasıyla MI ve MII şeklinde isimlendirilmiştir.

2.4. Yüzde Tutulma ile Akının Bulunması

Filtrattaki Zn(II) iyonlarının derişimleri ICP – OES (Perkin-Elmer, 4300 DV) cihazı ile bulunmuştur.

İyonların tutulması;

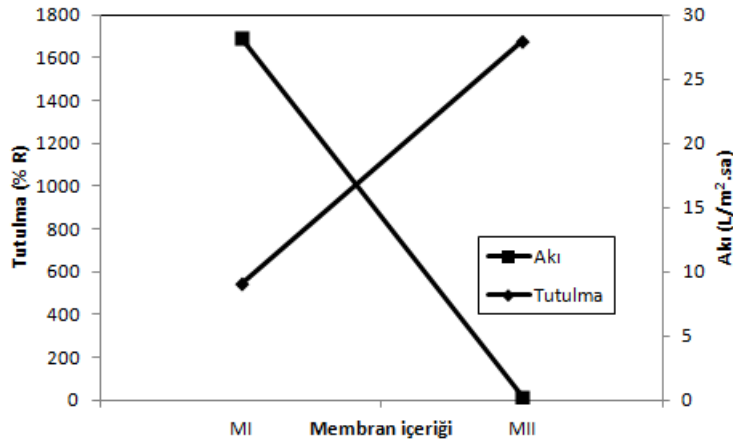
$$\%R=(1 - \frac{c_f}{c_b})\times 100 \quad (1)$$

eşitliği kullanılarak bulunmuştur. Burada C_f ve C_b sırasıyla filtratın ve besleme çözeltisinin derişimidir. Filtrat akısı da; birim zamanda membran alanından geçen filtrat hacminin membran alanına ve birim zamana bölünmesiyle ($L/m^2.sa$) biriminde bulunmuştur.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Membran İçeriğinin Zn(II) İyonları için Yüzde Tutulma ve Akı Üzerine Etkisi

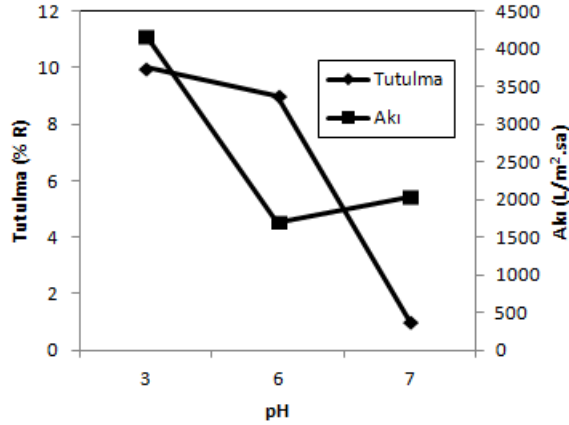
$1 \times 10^{-4} M$ Zn(II) çözeltisi MI ve MII membranları kullanılarak pH 6,0'da ve 60 psi basınçta filtre edilmiştir. Membrandaki PVA içerik artışının tutulma ve akıya etkileri Şekil 1'de verilmiştir. Membranın PVA içeriğindeki artışla tutulma artmakta akı ise azalmaktadır. Membrandaki PVA içeriği artışıyla gözenekli filtrenin gözenekleri daha çok polimer ile kaplanır ve membranın gözenek boyutu azalır dolayısıyla akı azalır ve tutulma artar. Ancak bu şekilde görüldüğü gibi MII membranındaki akı çok azaldığından bundan sonraki çalışmalarda MI membranı kullanılmıştır.



Şekil 1. Membran içeriğinin PVA varlığında Zn(II) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. ($C_{Zn(II)} = 1 \times 10^{-4} M$, $C_{PVA} = 2 \times 10^{-4} \text{ bg/L}$, $P = 60 \text{ psi}$, $pH = 6$)

3.2. pH'in Zn(II) İyonları için Yüzde Tutulma ve Akı Üzerine Etkisi

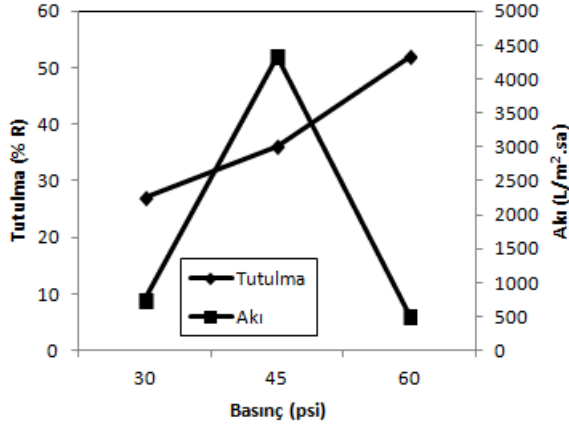
$1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Zn(II) ile $2 \times 10^{-4} \text{ bg/L}$ PVA içerikli çözeltilerin 60 Psi basınçta, MI membranı ile pH 3, 6, ve 7'de yapılan filtrasyonunun tutulmaya ve akıya etkileri Şekil 2'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi Zn(II) - PVA çözeltisinin pH'ı 3'den 6'ya arttırdığımızda akı düşmüş ve tutulmada çok az düşmüştür. pH 7'de ise tutulma iyice azalmıştır. Bu durum pH 7'de Zn(II)'nin hidrolize uğradığını dolayısıyla PVA ile neredeyse hiç kompleks yapamadığını ve tutulmanın iyice azaldığını göstermektedir. Ayrıca pH 7'de kekleşmedeki artıştan dolayı akı düşmüştür.



Şekil 2. pH'in PVA varlığında Zn(II) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi.
($C_{\text{Zn(II)}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{PVA}} = 2 \times 10^{-4} \text{ bg/L}$, $P = 60 \text{ psi}$, Membran = MI)

3.3. Basıncın Zn(II) İyonları için Yüzde Tutulma ve Akı Üzerine Etkisi

Zn(II) iyonları ve PVA kompleksleri karışımıyla yapılan tutulma yüzdeleri düşük çıkmıştır. Zn(II) ve PVA karışımlarıyla bulunan optimum membran kalınlığı ve basınç değerlerinde tutunmayı daha yüksek değerlerde bulmak için araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar neticesi Zn(II) iyonları ve AA kompleksleri karışımında daha yüksek tutulmalara ulaşılmıştır. $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Zn(II) ile $2 \times 10^{-4} \text{ bg/L}$ AA içerikli çözeltilerin pH 6'da MI membranları ile 30 Psi, 45 Psi, ve 60 Psi basınçlarda yapılan filtrasyonunun tutulma ve akıya etkileri Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Görüldüğü gibi Zn(II)-AA çözeltisinin filtrasyonunda basınç 30 Psi'den 45 Psi'ye arttığında akı da artmıştır. Ancak basıncın 60 Psi'ye çıkartılması ile membran yüzeyindeki kekleşmeden dolayı akı düşmüştür. Akının en düşük olduğu 60 psi'de tutulma artarak %52 değerine ulaşmıştır.



Şekil 3. Basıncın AA varlığında Zn(II) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. ($C_{Zn(II)} = 1 \times 10^{-4}$ M, $C_{AA} = 2 \times 10^{-4}$ bg/L, pH = 6, Membran = MI)

4. Sonuç

Bu çalışmada Zn (II) iyonlarının, kompleksleştirici olarak PVA ve AA içeren sulu çözeltilerden filtrasyon tekniği ile ayrılması araştırılmıştır. Membranın içeriğinin, pH'ın ve filtrasyon basıncının tutulma ve akı üzerine etkileri incelenmiştir. Kompleksleştirici olarak AA kullanıldığında en iyi tutulmanın %0,25 PVA (m/v) / selüloz membran ile 60 Psi basınçta ve pH 6'da %52 olduğu bulunmuştur. Bu çalışmalar metal tutulmasını sağlayan ve belirlenen parametre değerlerinde hassas çalışıldığı takdirde uygulanabilir olan bir çalışmadır. Bu membranlar, ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanıldığı gibi, diğer büyük moleküllü maddelerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında 60 psi basınca kadar rahatlıkla kullanılabilir.

Kaynaklar

1. Tang YP, Luo L, Thong Z, Chung TS. Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal, *Journal of Membrane Science*, 2017;541:434-446.
2. Stephenson, T, Simon, J, Jefferson, B, Brindle, K. *Membrane bioreactors for wastewater treatment*, IWA Publishing, London, England, 2000.
3. Lastra A, Gomeza D, Romerob J, Francisco JL, Luque S, Alvarez JR. Removal of metal complexes by nanofiltration in a TCF pulp mill: technical and economic feasibility. *Journal of Membrane Science*, 2004;242:97-105.
4. Gzara L ve Dhahbi M. Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants. *Desalination*, 2001;137:241-250.
5. Judd SJ. Membrane technology costs and me. *Water Research*, 2017;122:1-9.
6. Hosseini, SM, Madaeni, SS, Khodabakhshi, AR. Heterogeneous cation exchange membrane: preparation, characterization and comparison of transport properties of mono and bivalent cations. *Separation Science and Technology*, 2010;45:2308-2321.
7. Mokhtar M, Dickson SE, Kim Y, Mekky W. Preparation and characterization of ion selective membrane and its application for Cu²⁺ removal, *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, 2018;60:475-484.

8. Chen SH, Wu BH, Fu JC, Wang GJ, Wan LS, Xu ZK. Vertically oriented microporous membranes prepared by bidirectional freezing. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018;36:880-887.
9. Al-Asheh S, Banat F, Mohai F. Sorption of copper and nickel by spent animal bones, *Chemosphere*, 1999;39(12):2087-2096.
10. Çifci C and Kaya A. Preparation of poly(vinyl alcohol)/cellulose composite membranes for metal removal from aqueous solutions. *Desalination*, 2010; 253:175-179.