

ÖZET

Aktif Tabakası Titanya Olan Nanofiltrasyon Seramik Membran

Mevcut buluş, sıcak tekstil atık suyunun geri kazanımı için nanofiltrasyon membranı olarak kullanılabilecek bir titan altlık, titan kalın tabaka, alumina ultrafiltrasyon, koloidal titan nanofiltrasyon ve polimerik titan nanofiltrasyon tabakalarını içeren bir nanofiltrasyon membranı tarif etmektedir.

Membranın oluşturulması için ilk olarak %60'ı 10 mikron, %40'ı 0.2 mikron olan bir anataz titan tozu karışımından %40'tan büyük gözenekliliği olan bir titanya tüp oluşturulmuş ve bu tüp elle dökme yöntemiyle gözeneklerinin içerisine girecek bir titan kalın tabaka ile kaplanmıştır. Kaplanan kalın tabaka 1000°C'de sinterlenmiştir. Daha sonra 1 mikronluk rutil tozlarından hazırlanan titan kalın tabaka ile kaplanan tüp elle dökme yöntemiyle bir koloidal alumina tabakası ile kaplanmış ve bu tabaka 600°C'de 3 saat sinterlenmiştir. Daha sonra koloidal alumina tabakası bir koloidal titan tabakası ile kaplanmış ve bu tabaka da 400°C'de 1 saat sinterlenmiştir. Son olarak koloidal titan tabakasının da bir polimerik titanya nanofiltrasyon tabakası ile kaplanıp 400°C'de 1 saat sinterlenmesiyle buluşta bahsi geçen nanofiltrasyon membran oluşturulmuştur.

Kaplanan her bir ilave ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon tabakası membranın KOİ ve renk giderim değerlerini arttırmış ve kaplanan her bir titanya ultrafiltrasyon ve titanya nanofiltrasyon tabakası, alümina ultrafiltrasyon tabakasından süzüntüye geçen alümina miktarını azaltmıştır.

İSTEMLER

- 5 1) Bir inorganik nanofiltrasyon membran olup özelliği; bir titanya tübüler seramik altlık (100), en az bir titanya MF ara kalın tabaka (101), en az bir alümina UF membran tabakası (102), en az bir titanya UF membran tabakası (103) ve en az bir titanya NF membran tabakası (104) içermesidir.
- 2) İstem 1'deki gibi bir membran olup özelliği tek kanallı olmasıdır.
- 10 3) İstem 1'deki gibi bir titanya tübüler seramik altlık (100) olup özelliği, gözenekliliğinin %40'ın üzerinde olmasıdır.
- 4) İstem 1'deki gibi bir titanya tübüler seramik altlık (100) olup özelliği ağırlıkça %60'ı 10 mikron, %40'ı ise 0.2 mikron olan anataz tozlarının karışımından üretilmiş olmasıdır.
- 15 5) İstem 1'deki gibi bir titanya MF ara tabaka (101) olup özelliği, 1 mikronluk rutil tozlarından üretilmiş olmasıdır.
- 6) İstem 1'deki gibi bir titanya NF membran tabakası (104) olup özelliği, polimerik sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş olmasıdır.
- 7) Bir inorganik nanofiltrasyon membranın üretim yöntemi olup özelliği,
- Anataz toz karışımının hazırlanması ve turbulada karıştırılması (A)
 - 20 • Karıştırılan toz karışımından seramik çamur elde edilmesi (B)
 - Elde edilen seramik çamurun kürlenmesi (C)
 - Kürlenmiş seramik çamurun ekstrüzyonu (D)
 - Ön kurutma işleminin yapılması (E)
 - Kurutma işleminin yapılması (F)
 - 25 • Kurutma işlemi sonrası sinterleme yapılarak titanya tübüler seramik altlığın (100) elde edilmesi (G)
 - Titanya MF ara kalın tabaka (101) çözeltisinin sentezi (H)
 - H işlem basamağında sentezlenen titanya MF ara kalın tabaka (101) çözeltisinin G işlem basamağında elde edilen titanya tübüler seramik altlık (100) içine kaplanması (I)
 - 30 • I işlem basamağındaki kaplama işlemi sonrası kurutma ve sinterleme yapılmasıyla titanya MF ara kalın tabakanın (101) oluşturulması (J)
 - Kolloidal sol-jel yöntemi ile alümina sol sentezi (K)

- Sentezlenen alümina sole esneklik sağlayıcı organik katkıların ilavesi (L)
- K işlem basamağında sentezlenip L işlem basamağında organik katkıları ile katkılanırılan kolloidal alümina solün J işlem basamağında oluşturulan titanya MF ara kalın tabaka (101) üzerine kaplanması (M)
- M işlem basamağındaki kaplama işlemi sonrası kurutma ve sinterleme işlemleriyle alümina UF membran tabakasının (102) oluşturulması (N)
- Kolloidal sol-jel yöntemi ile titanya sol sentezi (O)
- Sentezlenen titanya sole esneklik sağlayıcı organik katkıların ilavesi (P)
- O işlem basamağında sentezlenen ve P işlem basamağında organik katkıları ilave edilerek hazırlanan kolloidal titanya solün N işlem basamağında oluşturulan alümina UF membran tabaka (102) üzerine kaplanması (R)
- Kaplama işlemi sonrası kurutma ve sinterleme işlemi yapılmasıyla titanya UF membran tabakasının (103) oluşturulması (S)
- Polimerik sol-jel yöntemi ile titanya sol sentezi (T)
- S işlem basamağında oluşturulan titanya UF membran tabaka (103) üzerine sentezlenen polimerik titanya solün kaplanması (U)
- U işlem basamağındaki kaplama işlemi sonrası kurutma ve sinterleme işlemleriyle titanya NF aktif membran tabakasının (104) oluşturulması ile aktif tabakası titanya olan nanofiltrasyon seramik membran (105) elde edilmesi (V)

İşlem basamaklarını içermesidir.

TARİFNAME

Aktif Tabakası Titanya Olan Nanofiltrasyon Seramik Membran

Buluşun İlgili Olduğu Teknik Saha

- 5 Mevcut buluş, tekstil sanayii sıcak atık sularından organik madde ve renk giderimi için kullanılan aktif tabakası titanya olan bir nanofiltrasyon membran (NF) ile ilgilidir.

Tekniğin Bilinen Durumu

- Sanayi proseslerinde büyük miktarda yeraltı suyu kullanan tekstil üreticileri alternatif su kaynakları ve kullanımına odaklanmaktadır. Proses sularının veya atık suların üretim proseslerinde tekrardan kullanılmaları yeraltı suyu tüketiminin azaltılmasını sağlamaktadır. Atık sular içerisindeki, kimyasalların geri kazanımı ise ekonomiye katkı sağlayarak yeraltı sularının fazla kullanılması sorununa çözüm olabilecek önemli adımlardan biridir. Ancak bu suların etkin kullanımları ve geri kazanımları için koagülasyon/flokülasyon, biyolojik arıtma, kum filtrasyonu gibi klasik yöntemlerin yanı sıra yeni arıtma yöntemlerinin de kullanılması gerekmektedir.

- Geleneksel tekstil atık su arıtma yöntemleri olan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmalar atık su yönetmeliklerine uygunluğu sağlamada yeterli olsa da suyun ve içerdiği kimyasalların yeniden kullanımı için yeterli değildir. Geri kazanım için polimerik membranların kullanımı da suyun yüksek derecede alkali ve yüksek sıcaklıkta olduğu, mekanik ve termal kararlılığın gerekli olduğu ortamlarda uygun olmamaktadır. Koşulların sert olduğu bu tip ortamlarda, yapısal bütünlüklerini koruyamadıkları için polimerik membranların ayırma performansları düşmekte, kararlılıkları ortadan kalkmaktadır. Alkali ya da asidik olmayıp sadece sıcaklığın yüksek olduğu (70-90 °C) proses sularının polimerik membranlar ile arıtılmasında membran yapısında problem çıkmaması için, atık sular düşük sıcaklıklara getirilerek arıtmaları sağlanabilmektedir. Ancak sıcak suyun arıtma amacıyla soğutulması sonrasında kullanım amacıyla tekrar ısıtılması prosesin uzamasına ve enerji verimliğinin düşmesine neden olmaktadır. Seramik membranların ise termal dayanımının yüksek olması özelliği ile yüksek sıcaklıktaki sular filtre edilebilmekte ve yüksek sıcaklıkta düşük viskozitenin etkisi ile yüksek süzüntü akıları elde edilebilmektedir.

Membran ayırma yöntemleri, kimya, petrokimya, ilaç, tarım-gıda üretim endüstrilerinin yanı sıra biyoteknolojide başta içme suyu üretimi ve endüstriyel atık su arıtımı olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır.

5 Atık su arıtma proseslerinde kullanılan membranlar, arıtılacak suyun basınç farkı sayesinde membranın bir tarafından diğer tarafına geçerken suyun geçişine izin veren ancak istenmeyen bileşenlerin geçişine izin vermeyen bariyerlerdir.

10 Membranları ayırma proseslerine, malzemelerine, geometrik şekillerine, gözenek çaplarına göre sınıflandırmak mümkündür. Malzemelerine göre sınıflandırıldıklarında; sentetik ve ya doğal polimerlerden yapılan membranlar, organik, seramik ve metal gibi malzemelerden yapılan membranlar, inorganik ve inorganik-organik malzemelerin karışımından yapılan membranlar, kompozit membranlar olarak isimlendirilir. Membranlar gözenek çaplarına yani ayırma özelliklerine göre mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) olarak sınıflandırılabilir. Geometrik olarak ise membranlar plaka, disk, içi boş fiber, tek kanallı tüp ya da çok 15 kanallı tüp şeklinde olabilirler.

Seramik membranlar;

- 1) asitlere, bazlara, oksidantlara ve organik solventlere karşı yüksek dayanım,
- 2) yüksek sıcaklıklara dayanım,
- 3) buharla dezenfekte edilebilme,
- 20 4) aşınmalara karşı yüksek dayanım,
- 5) kolay yıkanma ve
- 6) uzun kullanım ömürleri

ile polimerik membranlara üstünlük sağlarlar.

25 Seramik membranlar, ortalama gözenek çapları aktif membran tabakasına doğru giderek azalan birden fazla inorganik membran tabakasından meydana gelmektedir. Seramik membranlar aktif membran tabakalarının ortalama gözenek boyutuna göre isimlendirilmektedir. Örneğin; aktif membran tabakasının ortalama gözenek çapı 50

nm'den büyük olan seramik membranlar mikrofiltrasyon (MF), 2 ila 50 nm arasında olan membranlar ultrafiltrasyon (UF) ve 2 nm'den az olan membranlar nanofiltrasyon (NF) seramik membranlar olarak adlandırılır.

5 NF seramik membranlar, gözenek çapı 50 nm'den büyük makro gözenekli bir seramik altlıktan, tercihen gözenek çapı 50 nm'den büyük makro gözenekli bir ara tabakadan, ortalama gözenek çapı 2 ila 50 nm arasında değişebilen bir ya da tercihen daha fazla sayıda mezogözenekli tabakadan ve ortalama gözenek çapı 2 nm'den az olan mikrogözenekli bir aktif membran tabakasından meydana gelmektedir. NF seramik membranı oluşturan her bir membran tabakası; membran tabakasına ait solün 10 sentezlenmesi, sentezlenen solün bir altta yer alan ve ortalama gözenek çapı daha büyük olan membran tabakası üzerine kaplanması, kurutulması ve sinterlemesi ile elde edilir. NF membranı meydana getiren membran tabaka sayısının artması arıtım ve geri kazanım verimini arttırmakta ancak NF seramik membran prosesinin zorluğu da her bir membran tabakasının çatlaksız, hasarsız, muntazam bir şekilde oluşturulması 15 gerekliliği nedeniyle artmaktadır.

Tekniğin bilinen durumunda var olan seramik NF membranlar ekstrüzyon tekniği ile üretilen makro boyutta (> 50 nm) gözeneğe sahip bir seramik altlıktan, koloidal sol-jel tekniği ile üretilen mezo gözeneğe (2-50 nm) sahip bir ya da birden fazla UF membran tabakasından ve polimerik sol-jel tekniği ile üretilen mikro gözeneğe (< 2 nm) sahip bir 20 aktif NF membran tabakasından oluşmaktadır. Kullanım koşullarına (ortam sıcaklığı, pH vb) bağlı olarak,

- seramik altlık; α - Al_2O_3 (Alfa alüminyum oksit veya alfa alümina), TiO_2 (Titanyumdioksit veya titanya), ZrO_2 (Zirkonyum dioksit veya zirkonya) ya da TiO_2 - ZrO_2 karışımından,
- 25 • UF membran tabakaları; γ - Al_2O_3 (Gama alüminyum oksit veya gama-alümina), TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 ya da TiO_2 - ZrO_2 karışımından,
- NF membran tabakası; γ - Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 (Silisyum dioksit veya silika) ya da TiO_2 - ZrO_2 ve ya SiO_2 - ZrO_2 karışımlarından

oluşabilmektedir. Seramik nanofiltrasyon membranlar 10 mm ya da 25 mm dış çapa, 30 250, 580, 850, 1020, 1178 mm uzunluğa, 1, 7, 8, 19, 23, 49 adet kanal sayısına ve farklı geometrilere sahip olabilmektedir.

US 6,464,881 numaralı Amerika patent dokümanında, ayırma eşiği 100-200 dalton arasında olan bir inorganik NF membranın nasıl üretildiği tarif edilmektedir. Bu dokümandaki membran, Al_2O_3 ve TiO_2 tozlarından oluşan bir altlık, bu altlığın üzerine kaplanan titanya kalın tabaka, ZrO_2 ultrafiltrasyon tabakası ve bu tabakanın da üzerine kaplanan sol-jel yöntemiyle üretilen bir nanofiltrasyon ZrO_2 tabakasından oluşmaktadır. Söz konusu altlık, şeker sanayindeki atık suların filtrasyonunda kullanılmaktadır. US 6,464,881 numaralı patent dokümanında bahsi geçen altlık, tane boyutu 5 ve 15 mikron arasında değişen alümina ve titanyum dioksit tozlarından oluşmaktadır ve %40 üzerinde gözenekliliğe sahip olup 7-19 kanallıdır.

10 CN 1270813 numaralı Çin patent dokümanında tüp şeklindeki bir titanyum dioksit altlık üzerine 3 katmanlı bir NF membran geliştirilmiştir. CN 1270813 numaralı patent dokümanındaki yöntemde titanyum dioksit tüp şeklindeki altlığın üzeri ilk olarak bir titanya MF membran tabakası ile kaplanmış, bu tabaka daha sonra bir zirkonya UF tabakası ile kaplanmış ve bu tabaka da bir NF titanya membran tabakası ile kaplanmıştır. Söz konusu patent dokümanında geliştirilen NF membran tabakası sol-jel yöntemi ile üretilmiş olup titanyum izobütoksidin asetilaseton ile kompleksleştirilmesi ve izobütanol ve sulu ortamda polikondenzasyonunu ve bunun asidik bir ortamda peptizasyonunu esas almıştır. CN 1270813 numaralı patent dokümanındaki geliştirilen NF membranın 1000 Daltonluk ayırma gücü ve % 90 moleküler kütle reddetme oranı olduğu belirtilmiştir.

US 20130270178 A1 numaralı Amerikan patent dokümanında daha kısa süreli membran oluşumu sürelerinde daha az kusur içeren daha küçük ve düzgün dağılımlı kalınlıklarda daha yüksek akı değerine sahip gözenekli bir seramik membran filtre geliştirilmiştir. Bu dokümandaki yöntemde gözenekli bir MF membran altlığı üzerine oluşturulan bir titanya UF membran tabakası üzerine bir silika UF membran tabakası oluşturulmuştur. Söz konusu patent dokümanında geliştirilen titanya UF membran tabakasının ortalama gözenek çapı gözenekli MF membran altlığın ortalama gözenek çapından ve geliştirilen silika UF membran tabakasının ortalama gözenek çapı, titanya UF membran tabakasının ortalama gözenek çapından küçüktür ve titanya membran tabakası içine nüfuz etmez. US 20130270178 A1 numaralı patent dokümanında gözenekli membran altlığı olarak ortalama gözenek çapı 0.2 μm olan 30 mm dış çapa, 3 mm hücre iç çapına 50 cm uzunluğa sahip 37 hücreli monolit şekilli alümina

kullanılmıştır. Titanya UF membran tabakası titanyum izopropoksidin hidrolizi ile elde edilen solün su ile seyreltilerek membran altlığının hücreleri içerisinde dolaştırılması ve ardından 500 °C sıcaklıkta termal işleme maruz bırakılması ile oluşturulmuştur. Silika membran tabakası tetraetoksisilanın hidrolizi ile oluşturulan solün etanol ile seyreltilmesinin ardından silika solün membran altlığının iç yüzeyinden geçirilmesi ve 500 °C sıcaklıkta termal işleme maruz bırakılması ile oluşturulmuştur.

CN1558790A numaralı Çin patent dokümanında makro gözenekli titanyum dioksit taşıyıcıdan, bir ya da iki ara ayırma tabakasından ve bir adet üst metal oksit NF ayırma tabakasından oluşan bir inorganik NF membran geliştirilmiştir. Söz konusu patent dokümanında geliştirilen inorganik NF membranının moleküler ağırlık engelleme sınırı 100 ve 2000 Dalton, tercihen 800 ve 2000 Dalton arasındadır. İnorganik nanofiltrasyon membranının altlığı gözenekliliği %35 ve sinterleme sıcaklığı 1390 °C olan titanyum oksittir. Söz konusu patent dokümanında kontrol amacıyla gözenekliliği % 31, sinterleme sıcaklığı 1730 °C olan alümina ve gözenekliliği %37 olan zirkonya altlıklar da kullanılmıştır. Bu üç altlık üzerine uygun bir yüzey ajanı ile kararlı hale getirilen titanyum dioksit süspansiyonunun biriktirilmesi ve 1050 °C sıcaklıkta sinterlenmesi ile ortalama mikro gözenekli titanyum oksit filtrasyon membran tabakası oluşturulmuştur. Titanyum oksit ya da zirkonyum oksitten oluşan UF membranı 50 Kilo Dalton moleküler ağırlık engelleme sınır değerine sahiptir. Söz konusu patent dokümanında bu UF membranları üzerinde iki metodla NF membran tabakaları oluşturulmuştur. İlk metotta titanyum izobütoksit ve hidroliz reaksiyonunu geciktirmek için şelatlaştırıcı olarak su ve izobütanol içerisinde asetilaseton kullanılmıştır. İkinci metotta titanyum izobütoksit ve izobütanol karışımı monovalant su ve asit karışımı üzerine yavaş yavaş ilave edilmiştir. Elde edilen beyaz karışım asidik ortamda tamamen şeffaf olana kadar birkaç gün bekletilmiştir. CN1558790A numaralı patent dokümanında bir titanya, alümina ve ya zirkonya altlıktan, polykondenzasyonunu takiben 350 °C sıcaklıkta sinterleme ile elde edilen bir opsiyonel titanya UF membranından ve aynı yöntemle elde edilen bir NF membranından oluşan membrana ait sonuçlar ve bir titanya, alümina ve ya zirkonya altlıktan, hidroliz ve peptizasyonu takiben 300 °C sıcaklıkta sinterleme ile elde edilen bir opsiyonel titanya UF membranından ve aynı yöntemle elde edilen bir NF membranından oluşan membrana ait sonuçlar verilmiştir. Sonuçlarda sadece altlık olarak titanyum dioksitin kullanıldığı membranlarda %90 moleküler kütle ayırma oranına tekabül eden 1000 Dalton mertebesinde ayırmaya sahip olduğu görülmüştür.

US 2009013975 A1 numaralı Amerikan patent dokümanı, fonksiyonel tabakalarının gözenek çapları 1 nm'den az olan titanya ve/ve ya zirkonya olan bir tabakalar sisteminden oluşan gaz ayırmak ve özellikle N_2/O_2 , CO_2/H_2 ve N_2/CO_2 gaz karışımlarını ayırmak için kullanılacak bir cihazın üretimi ile ilgilidir. Söz konusu patent dokümanında gaz ayırma sistemini üretmek için öncelikle altlık olarak gözenekli seramik ya da metalik bir film hazırlanır. Bir sermet de altlık olarak kullanıla bilinir. Bir ya da daha fazla seramik ara tabaka, altlığın bir ya da her iki yüzünde uygulanır. Gaz ayırmak için gerekli aktif membran tabakası sol-jel yöntemi ile ya da kimyasal ve fiziksel biriktirme yöntemleri ile uygulanabilir. US 2009013975 A1 numaralı patent dokümanında bir titanya ara tabaka ıslak toz spreyleme ya da serigrafi (screen printing) yöntemiyle 316L paslanmaz çelik film altlık üzerine kaplanmış ve 900 °C sıcaklıkta 1 dakika ön sinterleme yapılmıştır. Ön sinterlemeden sonra 950 °C sıcaklıkta 1 saat sinterleme yapıldıktan sonra vakum altında aktif membran tabakası olarak titanya ya da alternatif olarak zirkonya kaplanmışdır. Titanyum propilat, zirkonyum propilat gibi bir organik başlangıç kimyasalından oluşan veya asetil aseton ve bir α karboksilik asitin kullanıldığı bir sol, döndürerek kaplama ya da daldırma prosesi ile uygulanmıştır. Solün organik içeriği 600 °C sıcaklıkta 1 saat süren proliz işlemi ile uzaklaştırılmış ve ardından 1000 °C'de sinterleme yapılmıştır.

Tekniğin bilinen durumunda var olan seramik nanofiltrasyon membranlar, genellikle altlık üzerinde 2-3 membran katmanından oluşmaktadır. Bu katmanlar 1 kalın ara tabaka, 1 ultrafiltrasyon membran tabakası ve 1 nanofiltrasyon membran tabakası olabildiği gibi 2 ultrafiltrasyon membran tabakası ve 1 nanofiltrasyon tabakası da olabilmektedir. Ara tabaka, altlığın içine kaplanan ilk tabakadır ve amacı mikrofiltrasyon yapmanın yanı sıra üstüne yapılacak ultrafiltrasyon tabakası için düzgün bir yüzey oluşturmaktır. Tekniğin bilinen durumundan farklı olarak mevcut buluş, altlık üzerinde 1 kalın ara tabaka, 2 ultrafiltrasyon membran tabakası ve 1 adet nanofiltrasyon membran tabakasından oluşmaktadır. Membran tabaka sayılarının fazlalaşması % KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve renk giderimine olumlu yönde etki etmiştir.

Buluşun Çözümünü Amaçladığı Teknik Problem

Seramik membranlar, termal dayanımlarının yüksek olmasına ilave olarak asitlere, bazlara, oksidantlara, organik solventlere ve aşınmalara karşı da yüksek dayanımları,

buharla dezenfekte edilebilme, kolay yıkanabilme özelliklerinin olması ve dolayısıyla kullanım ömürlerinin uzun olması sayesinde polimerik membranlara üstünlük sağlarlar.

Mevcut buluş ile tekstil sanayii emprime yıkama işlemleri sonucunda oluşan atık sularından boyar maddeler, kostik, hidrojen sülfid, sabun ve çeşitli inorganik bileşikleri ayırıp, sıcaklığı 70-95 °C olan suyun geri kazanılarak yeniden prosese dâhil edilmesi sağlanmaktadır.

Mevcut buluşta tarif edilen seramik membran tekstil endüstrisi emprime yıkama işlemleri sonucunda oluşan sıcak atık suların filtrasyonunda kullanılmış ve renk giderimi %94-97, KOİ giderimi %89-94 olmuştur. Mevcut buluşun, daha ayrıntılı ve spesifik olarak ifade edilebilmesi için örnek bir uygulamaya ait sonuçlar aşağıda belirtilmiştir. İstemler, aşağıdaki örneklerle sınırlı olarak yorumlanamaz.

Mevcut buluşta aktif tabakası titanya olan nanofiltrasyon seramik membran (105) açıklanmaktadır. Aktif tabakası titanya olan nanofiltrasyon seramik membran (105) bir titanya tübüler seramik altlıktan (100), en az bir titanya MF ara kalın tabakadan (101), en az bir alümina UF membran tabakasından (102), en az bir titanya UF membran tabakasından (103) ve en az bir titanya NF membran tabakasından (104) oluşmaktadır.

Örnek Uygulama:

Aynı sanayi dalına ait aynı özellikteki atık suda kıyaslama yapabilmek amacıyla, bir tekstil firmasından sıcak su geri kazanımı için temin edilen emprime karışım banyo numuneleri ile mevcut buluşta geliştirilen seramik membran ve bir titanya altlıktan, bir titanya ultrafiltrasyon membran tabakasından ve bir titanya nanofiltrasyon membran tabakasından oluşan 25 cm uzunluğa, 6 mm iç ve 10 mm dış çapa sahip tek kanallı 3 kDa (kilo Dalton) ticari seramik membran ile laboratuvar ölçeğinde karşılaştırmalı çapraz akış membran filtrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalara ait sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1’e bakıldığında mevcut buluşta geliştirilen aktif tabakası titanya olan NF seramik membranın hem KOİ hem de renk giderimi performansının ticari 3 kDa NF seramik membranına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Aktif tabakası titanya olan mevcut buluş kapsamında geliştirilen NF seramik membranın kullanımı ile ticari 3 kDa NF seramik membrana kıyasla KOİ

gideriminde yaklaşık %2-8, renk gideriminde ise %1-4 aralığında artış olmuştur. Mevcut buluş, NF membranı meydana getiren membran tabaka sayısını artırarak aynı şartlar altında aynı atık su ile çalışıldığında daha yüksek giderim performansına ulaşılmasını sağlamıştır.

- 5 **Tablo 1:** 3kDa (Ticari) ve aktif tabakası titanya olan NF seramik membranın giderim sonuçları

Atık su	Kullanılan Membran	KOI giderimi (%)	Renk giderimi (%)	İşletme Basıncı (bar)	Atık su Sıcaklığı (°C)
Emprime	3kDa (Ticari)	87	93-95	2	80±5
	Aktif tabakası titanya olan NF seramik membran	89-94	94-97	2	80±5

Şekillerin Açıklaması

Şekil 1: Aktif tabakası titanya olan nanofiltrasyon seramik membranın (105) görünümü

- 10 **Şekil 2:** Aktif tabakası titanya olan nanofiltrasyon seramik membranı (105) oluşturan seramik altlık (100) ve membran tabakalarının görünümü

Şekil 3: Aktif tabakası titanya olan nanofiltrasyon seramik membranın (105) üretim yöntemi basamakları

Şekillerdeki Referansların Açıklamaları

- 15 **100:** Titanya tübüler seramik altlık
- 101:** Titanya MF ara kalın tabaka
- 102:** Alümina UF membran tabakası

103: Titanya UF membran tabakası

104: Titanya NF aktif membran tabakası

105: Aktif tabakası titanya olan nanofiltrasyon seramik membran

A: Anataz toz karışımının hazırlanması ve turbulada karıştırılması

5 **B:** Karıştırılan toz karışımından seramik çamur elde edilmesi

C: Elde edilen seramik çamurun kürlenmesi

D: Kürlenmiş seramik çamurun ekstrüzyonu

E: Ön kurutma

F: Kurutma

10 **G:** Sinterleme yapılarak titanya tübüler seramik altlığın (100) elde edilmesi

H: Titanya MF ara kalın tabaka (101) çözeltisinin sentezi

I: H işlem basamağında sentezlenen titanya MF ara kalın tabaka (101) çözeltisinin G işlem basamağında elde edilen titanya tübüler seramik altlık (100) içine kaplanması

15 **J:** I işlem basamağındaki kaplama işlemi sonrası kurutma ve sinterleme yapılmasıyla titanya MF ara kalın tabakanın (101) oluşturulması

K: Kolloidal sol-jel yöntemi ile alümina sol sentezi

L: Alümina sol esneklik sağlayıcı organik katkıların ilavesi

20 **M:** K işlem basamağında sentezlenip L işlem basamağında organik katkı ile katkılanmış kolloidal alümina solün J işlem basamağında oluşturulan titanya MF tabaka (101) üzerine kaplanması

N: M işlem basamağındaki kaplama işlemi sonrası kurutma ve sinterleme işlemleriyle alümina UF membran tabakasının (102) oluşturulması

O: Kolloidal sol-jel yöntemi ile titanya sol sentezi

P: Titanya sole esneklik sağlayıcı organik katkıların ilavesi

R: O işlem basamağında sentezlenen ve P işlem basamağında organik katkı ile katkılanırılan kolloidal titanya solün N işlem basamağında oluşturulan alümina UF membran tabaka (102) üzerine kaplanması

- 5 **S:** Kaplama işlemi sonrası kurutma ve sinterleme işlemi yapılmasıyla titanya UF membran tabakasının (103) oluşturulması

T: Polimerik sol-jel yöntemi ile titanya sol sentezi

U: S işlem basamağında oluşturulan titanya UF membran tabaka (103) üzerine sentezlenen polimerik titanya solün kaplanması

- 10 **V:** U işlem basamağındaki kaplama işlemi sonrası kurutma ve sinterleme işlemleriyle titanya NF aktif membran tabakasının (104) oluşturulması ile aktif tabakası titanya olan nanofiltrasyon seramik membran (105) elde edilmesi

Buluşun Açıklanması

- 15 Mevcut buluşta açıklanan aktif tabakası titanya olan nanofiltrasyon seramik membran (105), bir titanya tübüler seramik altlık (100) üzerine kaplanmış kalınlığı 10 µm ila 50 µm arasında olabilen en az bir titanya MF ara kalın tabaka (101), ara kalın tabaka (101) üzerine kaplanmış en az bir alümina ultrafiltrasyon membran tabakası (102), alümina ultrafiltrasyon membran tabakası (102) üzerine kaplanmış bir titanya ultrafiltrasyon membran tabakası (103) ve titanya ultrafiltrasyon membran tabakası (103) üzerine
- 20 kaplanmış bir titanya nanofiltrasyon aktif membran tabakasından (104) oluşmaktadır.

- Mevcut buluştaki membranın oluşturulması için ilk olarak; %60'ı 10 mikron, %40'ı 0.2 mikron olan bir anataz toz karışımı hazırlanır ve bu karışım turbulada yaklaşık 6-8 saat süre ile karıştırılır (A). Belirtilen sürede karıştırılan toz karışımına su, yağlayıcı (stearik asit, oleik asit, etilen glikol, gliserin, naftanik asit, çinko stearat, amonyum stearat vb.),
- 25 bağlayıcı (metil selüloz, karboksi metil selüloz, hidroksietil selüloz, hidroksi propil metil selüloz gibi selüloz türevleri, polivinil alkol, akrilikler, nişasta vb.) ve plastikleştirici (parafin, gliserol, polietilen glikol gibi organik bileşikler) ilave edilerek bir seramik çamur elde edilir (B). Elde edilen seramik çamur kürlenir (C) ve kürlenmiş çamurdan ekstrüzyon yöntemi ile %40'tan büyük gözenekliliği olan tüp şeklinde (tübüler) bir

titanya seramik altlık (100) oluşturulur (D). D işlem basamağında elde edilen titanya tübüler seramik altlığa (100) ön kurutma (E) ve kurutma (F) işlemleri uygulanarak titanya tübüler seramik altlık (100) 1100°C'de 3 saat sinterlenir (G). G işlem basamağında oluşturulan sinterlenmiş titanya tübüler seramik altlık (100) içine kaplanmak üzere bir 1 mikronluk rutil tozlarından titanya MF ara kalın tabaka (101) çözeltisi sentezlenir (H). H işlem basamağında sentezlenen çözelti, titanya tübüler seramik altlık (100) içine kaplanır (I). Kaplanan titanya MF ara kalın tabaka (101) oda şartlarında kurutulduktan sonra 1000 °C'de 3 saat sinterlenir (J). Titanya ara kalın tabakanın (101) üzerine kaplanmak üzere, kolloidal sol-jel yöntemi ile bir alümina sol sentezlenir (K). Sentezlenen alümina sol, esneklik sağlayıcı bazı organik katkıları (hidroksi propil selüloz, polietilen glikol, polivinil alkol gibi) ilave edilir (L). L işlem basamağından sonra alümina sol, titanya MF ara kalın tabaka (101) üzerine kaplanır (M). Oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 600°C'de 3 saat sinterlenir. Böylece alümina UF membran tabakası (102) elde edilir (N). Kolloidal sol-jel yöntemi ile titanya sol sentezlenir (O). Sentezlenen titanya sol esneklik sağlayıcı organik katkıları (hidroksi propil selüloz, polietilen glikol, polivinil alkol gibi) ilave edilir (P). O işlem basamağından sonra titanya sol alümina UF membran tabaka (102) üzerine kaplanır (R). Oda şartlarında kurutulduktan sonra 400 °C'de 1 saat sinterlenir. Bu sayede titanya UF membran tabakası (103) elde edilmiş olur (S). Polimerik sol-jel yöntemi ile titanya sol sentezlenir (T). Sentezlenen titanya sol titanya UF membran tabaka (103) üzerine kaplanır (U). Titanya NF aktif membran tabakasının (104) oluşması için oda şartlarında kurutmanın ardından 400 °C'de 1 saat sinterlenir. Böylece aktif tabakası titanya olan nanofiltrasyon seramik membran (105) elde edilmiştir (V).

Sıcak emprime banyosundan alınan örneklerde, 2 bar basınçta alümina ultrafiltrasyon membranı ile %62 KOİ giderimi, %48 renk giderimi değerleri elde edilirken bu membran tabakasına bir titanya ultrafiltrasyon tabakasının kaplanması ile KOİ giderim değeri %91'e, renk giderim değeri ise %85'e çıkmıştır. Titanya ultrafiltrasyon membran tabakasına (103) bir titanya nanofiltrasyon aktif membran tabakasının (104) kaplanması ile ise %93 KOİ giderimi ve %96 renk giderimi değerleri elde edilmiştir. Aynı zamanda alümina ultrafiltrasyon membran tabakası (102) üzerine kaplanan her bir titanya membran tabakasının, kimyasal dayanımı titanyaya göre daha az olan alüminanın süzüntüye geçme miktarının azalmasını sağladığı tespit edilmiştir. Alümina ultrafiltrasyon membran tabakasına (102) bir titanya ultrafiltrasyon membran tabakası

(103) kaplanması ile süzöntüdeki alümina miktarı 0.220 mg/L mertebelerinde olurken, titanya ultrafiltrasyon membran tabakasının (103) üzerine bir titanya nanofiltrasyon aktif membran tabakasının (104) kaplanması ile süzöntüdeki alümina miktarının %79.5 azalarak 0.045 mg/L mertebelerine düştüğü görülmüştür.

- 5 **Tablo 2:** Aktif tabakası titanya olan NF seramik membranın (105) her bir tabakasının giderim verimine etkisinin incelenmesi

Atık su	Kullanılan Membran	KOİ giderimi (%)	Renk giderimi (%)	İşletme Basıncı (bar)	Atık su Sıcaklığı (°C)
Emprime	Aktif tabakası alümina membran tabakası olan (102) UF seramik membran	62	48	2	80±5
	Aktif tabakası titanya membran tabakası olan (103) UF seramik membran	91	85	2	80±5
	Aktif tabakası titanya membran tabakası (104) olan NF seramik membran (105)	94	97	2	80±5

Buluşun Sanayiye Uygulanma Biçimi

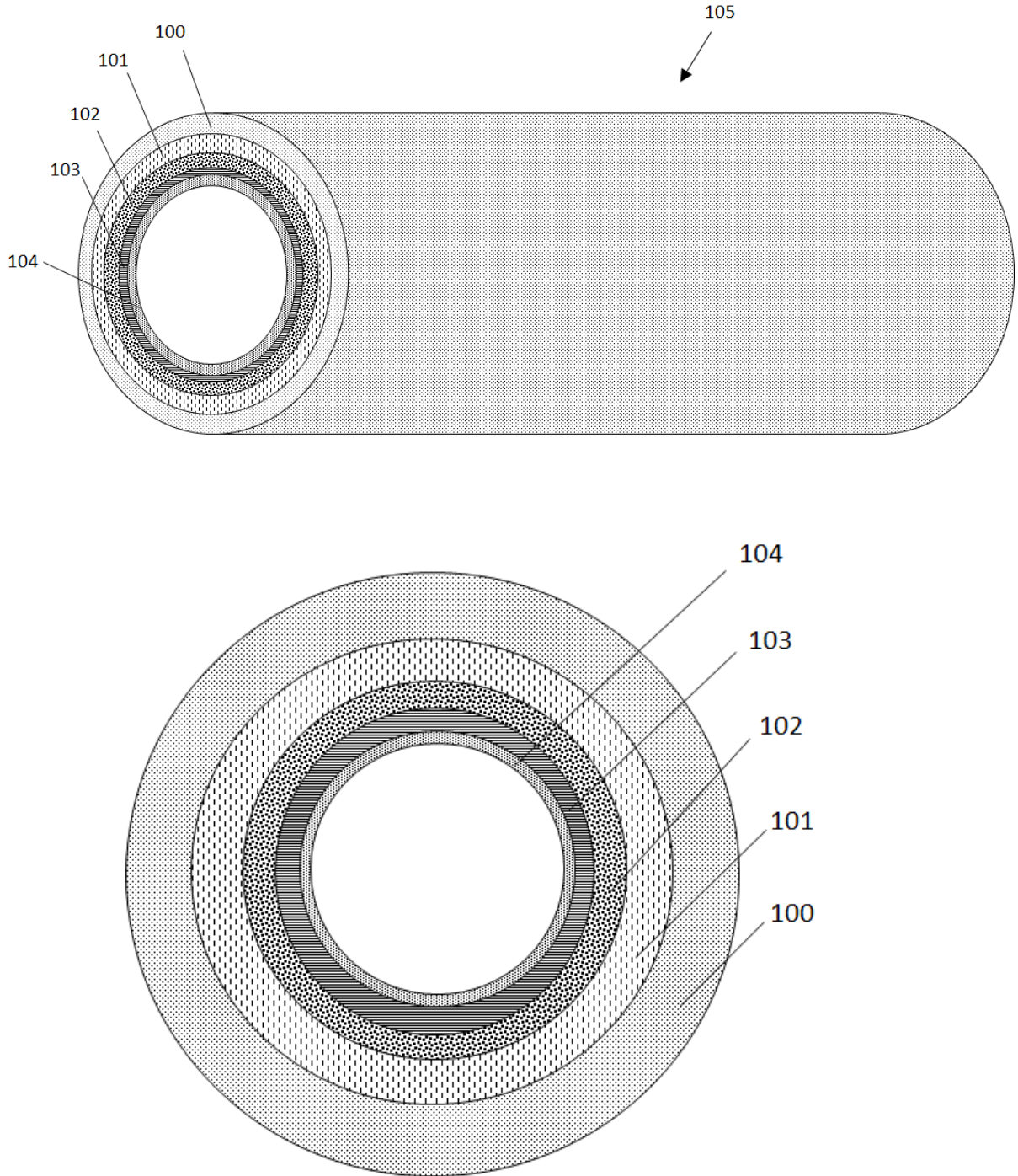
- 10 Seramik membranlar, polimerik membranlara kıyasla, dünya genelinde çok çeşitli endüstriyel su arıtma ve içme suyu arıtma proseslerinde uygulama alanı bulmaktadır. Seramik membranlar, daha yüksek filtrasyon akılarına çalışabilme, yüksek basınçlar kullanarak daha etkin geri yıkama işlemleri ile çalışabilme, daha geniş aralıklı geri yıkama işlemleri ile çalışabilme, kimyasal temizleme ihtiyacının düşük olması, yırtılma

sorunu olmaması nedeniyle uzun ömre sahip olma, uzun vadede daha ekonomik olma gibi polimerik membranlara kıyasla çok sayıda avantaja sahiptir.

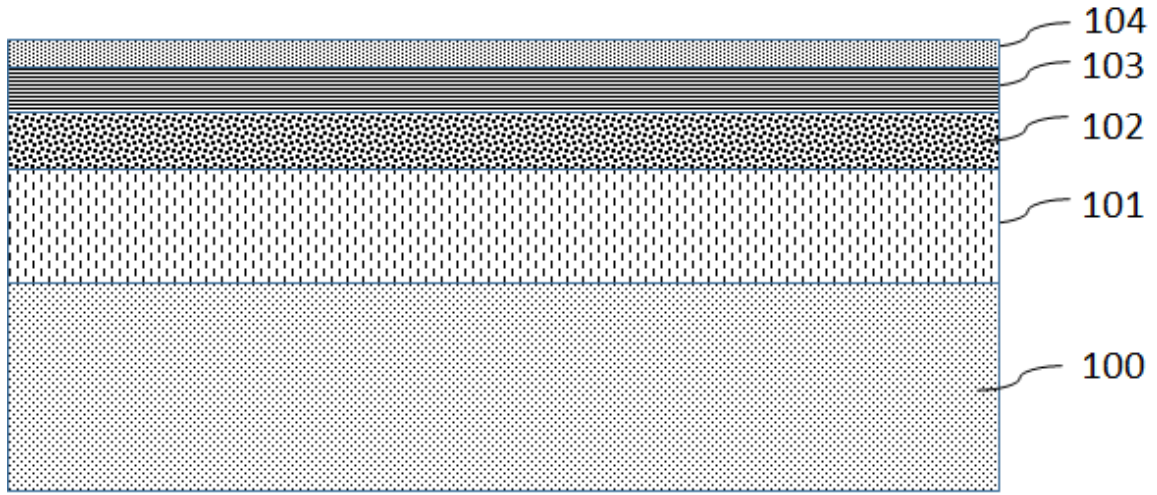
5 Mevcut buluş emprime yıkama işlemleri sonucunda oluşan atık sulardan boyar maddeler, kostik, hidrojen sülfid, sabun ve çeşitli inorganik bileşikler ayırıp, sıcaklığı 70-95 °C olan suyun geri kazanılarak yeniden prosese dâhil edilmesi amacıyla tekstil endüstrisi için geliştirilmiş olsa da metal endüstrisi gibi su tüketimi fazla olan ve atık suların geri kazanımına ilave olarak katma değeri yüksek kimyasalların geri kazanımına ihtiyaç duyulan çalışmaların yüksek sıcaklık ve yüksek pH değerlerinde yürütüldüğü bu nedenle polimerik membranların kullanımının sınırlı olduğu pek çok 10 sanayiye uygulanabilir.

Global seramik membran pazarı seramik membranların tekstil, metal, gıda, kimya, petrokimya, ilaç gibi farklı sanayilerdeki uygulamalarının artması ile birlikte hızla büyümektedir. Dünyada, yiyecek ve içecek endüstrisinde, seramik membranlar meyve suyu, şarap ve bira berraklaştırma, meyve suyu konsantre etme, sterilizasyon, süt ve 15 peynir altı suyunun ayrılması ve fraksiyonlanmasının yanı sıra peynir altı suyunun tuzdan arındırılması, ürün susuzlaştırma gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. İlaç sanayinde atık sudan farmasötik ayırma, yağ su ayırma, mikroplar ve virüs tutma, organik çözücü filtreleme, boya ve pigment ayırma, asitler ve kostik filtreleme gibi çeşitli amaçlar için dünyada seramik membran kullanım oranı giderek artmaktadır.

Şekil 1:



Şekil 2:



Şekil 3:

