

BİR ELEKTROKİMYASAL İŞLEME UYGULAMASINDA ATIK ELEKTROLİTTE BAKIR İYONU (CU^{2+}) TAYİNİ VE ARITIMI

Gözde ERGİN, Selis ÖNEL*

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, 06800, Ankara, Türkiye
gozdeergin@gmail.com, selis@hacettepe.edu.tr*

(Geliş/Received: 11.12.2012; Kabul/Accepted: 14.08.2014)

ÖZET

Yeni bir elektrokimyasal işleme tezgahında bakır iş parçalarının işlenmesi sonrası ağır metal iyonları ile kirlenen elektrolitin sisteme yeniden beslenmeye hazır hale getirilmesi amacı ile tezgah çevre birimleri dahilinde arıtım yöntemleri incelenmiştir. Elektrokimyasal işleme (EKİ), metal bir parçanın yüzeyinin iyonlaştırma yöntemi ile işlenmesine ve metal iyonlarının elektrolit ile işleme bölgesinden uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Endüstriyel sularda bulunan ağır metal iyonlarının giderilmesi ve suların yeniden kullanıma hazır hale getirilmesi sistem verimliliğinin artırılması ve çevre sağlığının korunması açısından önem taşımaktadır. Bu çalışmada, EKİ sonucu bakır iyonları ile kirlenen elektrolitin arıtılması için iyon değiştirme yöntemi tercih edilerek üç-aşamalı bir uygulama önerilmiştir. İyon değiştirici olarak birinci aşamada kağıt filtre, ikinci aşamada Türkiye’de yaygın rezervleri bulunan doğal bir zeolit ve son aşamada polimer bazlı katyon tutucu Lewatit TP 207 reçinesi kullanılmıştır. Bakır iyonları ile kirlenen elektrolitte zeolit ile iki saat etkileşim sonucu % 40, kağıt filtre ile üç kez filtreleme sonucu % 90, Lewatit TP 207 reçine kolonu ile işlem sonrası ise % 100 oranında arıtma sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal iyonu, İyon değiştirme, Metal işleme, Elektrokimyasal işleme

DETERMINATION AND REMOVAL OF COPPER IONS (CU^{2+}) IN THE WASTE ELECTROLYTE IN AN ELECTROCHEMICAL MACHINING APPLICATION

ABSTRACT

Water treatment methods, as part of the peripheral units of a novel electrochemical machining device, were investigated with the aim of preparing the electrolyte, which was contaminated with heavy metal ions after machining of copper work pieces, for refeeding back to the system. Electrochemical machining (ECM) depends on machining the surface of a metal piece by ionization and removal of metal ions from the work area via the electrolyte. Removal of heavy metal ions in industrial waters and treatment of these waters for reuse is crucial in terms of increasing system efficiency and protecting environmental health. In this study, the ion exchange method was selected and a three-step application is proposed for the treatment of the electrolyte contaminated with copper ions after ECM. As the ion-exchanger, a paper filter was used in the first step, a natural zeolite with wide reserves in Turkey was used in the second step, and a polymer based cation exchange Lewatit TP 207 resin was used in the final step. Purification of the electrolyte, contaminated with copper ions, was achieved at 40 % as a result of treatment with the zeolite for two hours, at 90 % as a result of filtering three times using the paper filters, and at 100 % after treatment with the Lewatit TP 207 resin.

Keywords: Heavy metal ion, Ion exchange, Metal machining, Electrochemical machining

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal iyonları toprak, hava ve su için önemli kirlenmeler arasındadır. Kirlenme, bu sahalarda

barınan canlı organizmalar için tehlike oluşturmaktadır. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve karmaşık yöntemler gerektirmekte ve temizleme çalışmaları uzun sürmektedir. Bu

nedenle su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak önem kazanmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında verimli ve ekonomik yöntemler kullanılması sonucu doğal kaynak tüketiminin azaltılması ile ülke ekonomisine fayda sağlanabilmektedir. Atık sularda ağır metal bulunması arıtma verimini olumsuz etkilemektedir ve suyun ayrılarak uzaklaştırılması sonucu oluşan çamurun tarımsal amaçlı kullanımını imkansız hale getirmektedir. Suyun tamamen arıtımı için karmaşık ve pahalı yöntemlerin gerektiği durumlarda atık sular akarsu, deniz veya alıcı ortamlara bırakılmadan önce atığın cinsine ve alıcı ortama uygun yöntemler seçilerek zehirli maddelerden belirli oranda arındırılmalıdır. Aksi takdirde bu maddeler, deşarj edildikleri ortamda oksijeni tüketerek zehirlenme yoluyla canlı hayatını tehlikeye sokmaktadır.

Endüstriyel sularda kirlilik yaratan en önemli inorganik maddeler metal iyonlarıdır. Sudaki metal iyonlarının tayininde endüksiyonla çiftlenmiş plazma-kütle spektrometresi (inductively coupled plasma-mass spectrometer, ICP-MS), nötron aktivasyon analizi (neutron activation analysis, NAA), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS) ve/veya atomik absorpsiyon spektrometresi (atomic absorption spectrometry, AAS) gibi analitik analiz cihazları kullanılmaktadır[1-3]. Eser miktarda metal iyonlarının tayin edilip arıtılmasında kullanılan yöntemlerin amacı, daha düşük analit derişimlerinin tayin edilebilmesi ve analitin matriks bileşenlerinden etkin bir biçimde ayrılmasıdır. Su ve sulu çözeltilerden ağır metal ve/veya metal iyonlarını arıtmak için kullanılan başlıca yöntemler i) iyon değiştirme yöntemi[4], ii) sıvı-sıvı ekstraksiyonu[5], iii) çöktürme[6] ve iv) yüzdürme[7] olarak sıralanabilir.

İyon değiştirme, özellikle deniz suyunda metal iyonu tayini ve giderilmesi için yaygın olarak kullanılan etkili bir yöntemdir. Deniz suyunda metal iyon tayini için Amberlite XAD-2000, Amberlite XAD-16, Amberlite XAD-1180, Chromosorb 105 ticari isimleriyle satılan polimer bazlı birçok katyon tutucu reçine kullanılmaktadır [8-11]. Lewatit TP 207, bakır iyonuna (Cu^{2+}) olan aşırı duyarlılığının yanında sodyum iyonuna (Na^+) olan aşırı ilgisizliği sebebi ile tuzlu su içeren sistemlerde bakır arıtımı için oldukça elverişlidir. Lewatit TP 207 reçinesinin metal iyonlarına karşı seçiciliği çoktan aza sırasıyla Fe^{3+} > Cu^{2+} > H^+ > Hg^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Na^+ olarak belirtilmiştir.

Polimer bazlı sentetik iyon değiştiricilere ek olarak, nispeten daha düşük maliyetli doğal iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları doğal olarak negatif yüklü ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olan zeolit, kitosan, kil ve uçucu

küldür[12]. Zeolit, gözenekli yapısı ve yüksek iyon değiştirme kapasitesi sayesinde ağır metalleri tutma ve soğurma özelliğine sahiptir. Çevre dostu yapısı ve düşük maliyeti sebebi ile birçok endüstriyel alanda ve çeşitli çevre projelerinde tercih edilmektedir. Zeolit metal iyonlarına karşı seçiciliği çoktan aza sırasıyla Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^+ > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+} olarak değişmektedir[13]. Zeolit ile yapılan çalışmalarda metal iyonu tutma kapasitesinin metal iyonunun başlangıç derişimine ve cinsine bağlı olarak % 10 ile % 85 arasında değiştii belirtilmiştir [14].

Yüksek derişime sahip metal iyon çözeltilerinin arıtım sürecinde polimer bazlı ve doğal reçinelere ek olarak kağıt filtreler etkin olarak kullanılmaktadır [15]. Kağıt filtre, akışkanlar içindeki parçacıkları ayırmak için kullanılan yarı geçirgen bir bariyerdir. Kağıt filtrenin önemli parametreleri filtrenin ıslaklığa karşı mukavemeti, gözenekliliği ve parçacık tutma kapasitesidir.

Bu çalışmada bakır iş parçalarının EKİ tezgahında işlem görmesi sonucu oluşan atık elektrolitin temizlenmesi amaçlanmıştır. EKİ, anodik kutupta bulunan iletken bir parça yüzeyinin, katodik kutuptaki takım üzerinden geçirilen doğru akım ile iyonlaştırılması yolu ile işlenmesine ve iyonların bir elektrolit ile işleme bölgesinden uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Elektrolit olarak genellikle NaNO_3 veya NaCl sulu çözeltileri kullanılmaktadır[16]. EKİ yönteminin günümüzde tercih edilme sebebi işlem sırasında takım ucu ve iş parçası arasında fiziksel temas bulunmaması ve artık gerilme oluşmamasıdır. Dolayısı ile elektrotlarda mekanik veya ısıya dayalı aşınma oluşmamaktadır[17-19].

EKİ sistemin kontrollü çalışmasının sağlanabilmesi için elektrolit derişiminin sabit tutulması gerekmektedir. Anodik kutupta bulunan iş parçasında metal iyonlarının çözünme hızına bağlı olarak elektrolitin iyon derişiminin artması iletkenliğinin artmasına ve iş parçası yüzeyinden istenilenden daha fazla metal iyonu kopmasına sebep olmaktadır[20-23]. Buna bağlı olarak elektrokimyasal yöntem ile işlenecek malzemenin yüzeyinde hedeflenen şekilde ve miktarda aşınma elde edilebilmesi için elektrolit derişimini sabit tutabilmek ve çevreye zararlı ağır metaller içeren atık oluşmasını engellemek amacı ile elektrolit sıvısının arıtılması ve sistem için uygun hızda dolaşımının sağlanması gerekmektedir[20, 24-28]. Bu çalışmada, elektrolit olarak tuzlu su kullanılmıştır ve bakır iyonlarının ayrılmasında ekonomik, etkin ve yaygın olan adsorpsiyona dayalı yöntemler incelenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEMLER (MATERIALS AND METHODS)

Bakır iş parçalarının elektrokimyasal işleme (EKİ) yöntemiyle işlenmesi sonucu oluşan elektrolit atığı içinde bulunan iyonların derişim tayini ve ağır metal

iyonlarının giderilmesi amacıyla kullanılacak yöntemler arasında en avantajlısı iyon değiştirme yöntemidir. İyon değiştirme yöntemi ile EKİ cihazında kullanılan elektrolit içindeki bakır iyonlarının (Cu^{2+}) arıtılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yapılan bu çalışmada katı faz, yani adsorban olarak zeolit, filtre ve Lewatit TP 207 reçinesi ayrı ayrı ve birlikte aşamalı olarak kullanılmıştır.

2.1. Doğal Reçine (Natural Resin)

Çalışmada ilk olarak doğal bir reçine olan zeolit kullanılmıştır. Zeolitin kullanılması nedeni düşük maliyetli olmasının yanında doğal ve çevre dostu bir yapıya sahip olmasıdır [29]. Deneysel çalışmalarda bakır ile kirlenmiş elektrolit çözeltisinin zeolit ile arıtılması için uygun karışma süresi ve zeolitin Cu^{2+} tutma kapasitesi tespit edilmiştir.

Zeolit ile yapılan önceki çalışmalar [13-14] temel alınarak arıtım yapılacak Cu^{2+} ile kirlenmiş elektrolitin asitlik değeri tampon çözeltiler kullanılarak en yüksek geri dönüşüm sağlayan pH 7'ye ayarlanmıştır. Elektrolitin Cu^{2+} başlangıç derişimi 100 mg/L olarak saptanmıştır. Atık elektrolit 25 ml hacminde beş örnek halinde hazırlanarak her örneğe 1 g zeolit eklenmiştir. Örnekler, karıştırıcı kullanılarak 1, 2 ve 3 saat karıştırılmıştır. Belirtilen süreler sonunda her örnek için zeolitin tuttuğu Cu^{2+} miktarı tespit edilmiştir.

2.2. Filtre (Filter)

Yüksek metal iyonu derişimine sahip çözeltilerin arıtım işleminde, kağıt filtrenin etkin olarak kullanılması mümkündür [15]. Bu çalışmada Whatman marka 41 μm gözenek boyutuna sahip kağıt filtrenin, elektrolitte bulunan bakır iyonlarını arındırmadaki etkinliği belirlenmiştir. Cu^{2+} ile kirlenen elektrolit 1, 2, 3, 4 ve 5 kez filtrelenmiş, elektrolit içindeki Cu^{2+} derişiminin değışimi saptanmıştır. Kirli sıvıların filtre ile arıtılma işleminde, çöken kirlilikler filtre üzerinde yoğun bir tabaka oluşturarak metal iyonlarının filtre üzerinde kalmasını sağlamaktadır.

2.3. Polimer Bazlı Reçine (Polymer Based Resin)

Bakır iyonları ile birlikte sodyum iyonları içeren elektrolit çözeltisinden bakır iyonlarının ayrıştırılması amacı ile Lanxess firması ürünü olan Lewatit TP 207 katyon tutucu reçine kullanılmıştır. Bu reçinenin Cu^{2+} duyarlılığı ve seçiciliği çok yüksek iken Na^+ duyarlılığı oldukça azdır. EKİ çalışmasında elde edilen elektrolit bünyesinde 150 g/L NaCl çözeltisi bulunmaktadır. Ortamda Na^+ bulunması, bu iyonun karşı duyarlılığı az olan bir reçine kullanılmasını gerektirmektedir. Lewatit TP 207 katyon tutucu reçine

Cu^{2+} tutma eğiliminin Na^+ tutma eğilimine göre yüksek olması bakımından uygundur.

2.4. Cihazlar (Devices)

Elektrolit içinde bulunan Cu^{2+} tayini Thermo Scientific ICE 300 Series atomik absorpsiyon spektrometre cihazı ile yapılmıştır. pH, tuzluluk ve elektrik iletkenliği ölçümleri Zenith of Measuring/Testing Instruments cihazı ile yapılmıştır.

3.5. Lewatit TP 207 Reçine Kolonunun Hazırlanması (Preparation of Lewatit TP 207 Resin Column)

Reçine kolonu renksiz cam malzemeden yapılmıştır. 10 cm uzunluğa ve 1 cm iç çapa sahiptir. Yaklaşık 1,5 g reçine ile doldurulmaktadır ve yatak uzunluğu 2 cm'dir. Reçinenin bakır iyonuna karşı yüksek seçiciliği sebebi ile kolon için ön koşullama gerekmemektedir. Olası kirliliklerin giderilmesi amacıyla kolon her kullanımdan önce aseton ve saf su ile yıkanmıştır.

2.6. Örnek Hazırlama (Sample Preparation)

EKİ tezgahında sabit çalışma koşullarında bakır parça işleme sonrası toplanan atık elektrolit ile analiz yapılmaktadır. Atık elektrolit, deterjan ve aseton ile yıkanmış 500 ml hacimli plastik şişelerde depolanmıştır.

2.7. Elektrolitte Cu^{2+} Derişimi Tayini (Determination of the Concentration of Cu^{2+} in the Electrolyte)

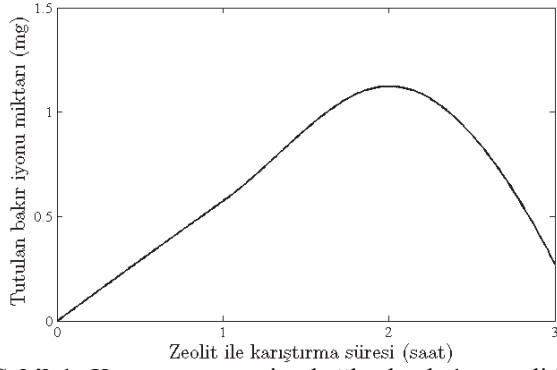
25 ml örnek çözeltinin pH değeri 2 ml tampon çözelti kullanılarak 4'e ayarlanmıştır. Kolon aseton, saf su ve boş (blank) çözeltiler ile yıkanmıştır. Örnek kolondan geçirildikten sonra reçine tarafından tutulan bakır iyonlarının geri alınması amacıyla kolon 20 ml 1 M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Cu^{2+} içeren asit çözeltisi ısıtılarak asit çözeltisinin uçması sağlanmıştır. Kalan tortu saf su ile pH değeri 2 olana kadar seyreltilmiştir. Tortu içindeki Cu^{2+} derişimi alevli atomik absorpsiyon cihazı ile belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Zeolit Kapasitesi (Zeolite Capacity)

Zeolitin en yüksek Cu^{2+} tutma kapasitesi karıştırma süresine bağlı olarak saptanmıştır. 1 g zeolit, en etkili karıştırma süresi olarak tespit edilen 2 saat sonunda 1,15 mg Cu^{2+} tutmuştur (Şekil 1). Bu koşullar altında zeolitin en yüksek kapasitesi 1,15 mg Cu^{2+} /g zeolit olarak saptanmıştır ve elektrolitte yaklaşık olarak % 40 oranında arıtım ifade etmektedir.

Zeolit için kapasite değerinin yazındaki diğer çalışmalara nispeten daha düşük tespit edilme sebebi

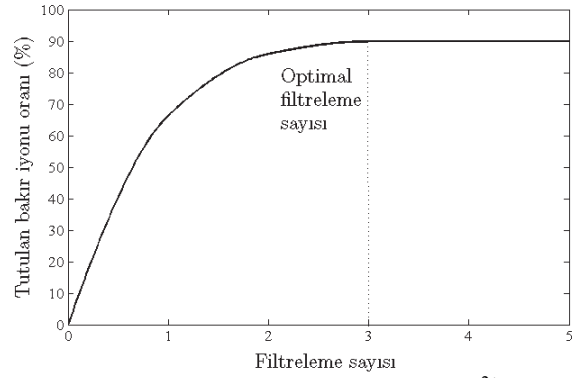


Şekil 1: Karıştırma süresine bağlı olarak 1 g zeolitin Cu^{2+} tutma kapasitesi (Cu^{2+} retention capacity of 1 g of zeolite with respect to mixing time)

ortamda NaCl tuzundan kaynaklanan aşırı miktarda sodyum iyonunun girişim yapması ile açıklanabilir [14]. Elektrolitin zeolit ile karıştırılması sırasında zeolit gözenekleri, tutulması hedeflenen bakır iyonlarından önce sodyum iyonları ile dolmaktadır.

3.2. Filtreleme Verimi ve Sayısı (Filtering Efficiency and Number)

Uygun filtreleme sayısının saptanması için kullanılan filtre sayısına bağlı olarak kirli elektrolitin Cu^{2+} derişimi ve filtrenin Cu^{2+} tutma oranı tespit edilmiştir (Şekil 2). Filtre için kapasite hesabı yapılamadığından 25 ml çözelti içerisindeki 2,5 mg bakır iyonunu tutma verimi hesaplanmıştır. Burada verim ile kastedilen filtre tarafından tutulan Cu^{2+} miktarının filtreden geçen çözelti içindeki toplam Cu^{2+} miktarına oranının yüzde olarak ifade edilmesidir. Tekrarlanan

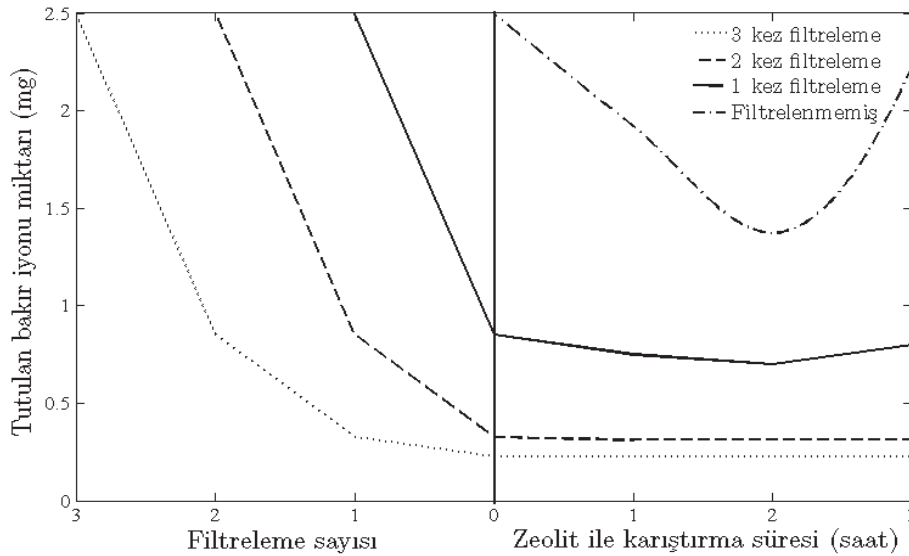


Şekil 2: Filtreleme sayısına bağlı Cu^{2+} tutma verimi (Cu^{2+} retention efficiency with respect to filtration number)

üç filtreleme sonrasında (Şekil 2) filtreleme sayısındaki artışın etkili olmadığı görülmüştür.

3.3. Filtre ve Zeolit (Filter and Zeolite)

Filtre ve zeolitin beraber kullanılması ile daha verimli bir arıtım sağlanacağı öngörülerek filtrelemeyi takiben zeolit ile karıştırma sonucu elektrolit içinde bakır iyon derişiminin değişimi incelenmiştir. Şekil 3'te hiç filtreleme yapılmadan ve 1, 2 ve 3 kez kağıt filtreden geçirildikten sonra zeolit ile karıştırma işlemine tabi tutulan örneklerde Cu^{2+} derişimi görülmektedir. Filtreleme yapılmadan zeolit ile karıştırılan örnekte 2 saat karıştırma süresinin en etkili arıtım sağladığı ve bundan sonra zeolitin bakırı geri bıraktığı izlenmiştir. Filtreleme işlemine tabi tutulan örnekler için ise filtrenin zeolite göre daha baskın arıtım verimi sağlamasından dolayı filtreden sonra zeolit ile arıtım yapmanın etkisiz olduğu



Şekil 3: Elektrolitteki Cu^{2+} derişiminin filtreleme tekrarına ve akabinde zeolit ile karıştırma süresine bağlı değişimi (Concentration profile of Cu^{2+} in the electrolyte with respect to times of filtration and, subsequently, time of mixing with the zeolite)

görülmektedir.

Sonuç olarak, filtreleme işleminin daha etkili olması ve filtrelerin uzun süreli kullanımının sağlanması açısından elektrolitin ilk olarak zeolit ile işlem görmesi gerektiği anlaşılmıştır.

3.4. Lewatit TP 207 (Lewatit TP 207)

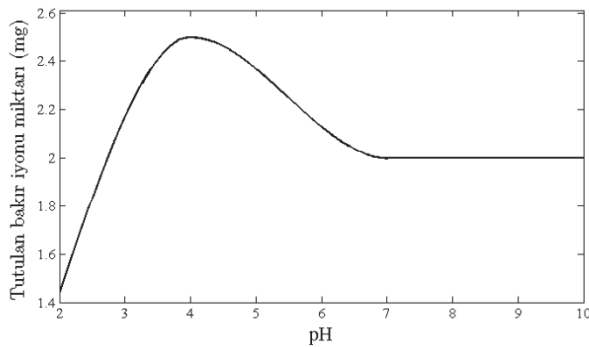
Zeolit ve filtreler ile yapılan çalışmalar sonucunda elektrolitin ihtiva ettiği Cu^{2+} derişiminin, elektrolitin tezgah içinde yeniden kullanılması ve Çevre ve Orman Bakanlığı'nın [29] belirlediği alıcı bölgeye deşarj edilmesi için uygun değerde olmadığı tespit edilmiştir.

Elektrolit içindeki kirliliklerin, zeolit ve filtre arıtım sistemleriyle ayrı ayrı ve birlikte, istenilen değere düşürülememesinden dolayı yeni bir çözüm yolu olarak % 100 arıtım sağlayabilen Lewatit TP 207 katyon tutucu polimer bazlı reçine kullanılmıştır.

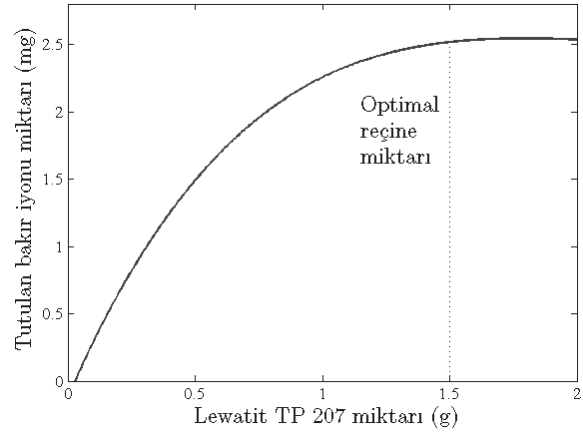
Lewatit TP 207, stiren ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$) matriksi içinde işlevsel iminodiasetik asit grupları içeren iyon değıştirici bir reçinedir. Lewatit TP 207 ile iyon değıştirme süreci birçok parametreye bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu parametrelerin başlıcaları Cu^{2+} ile kirlenen elektrolitin pH değeri, kolon içerisindeki reçine miktarı ve tuzdan kaynaklı oluşabilecek olan matriks etkisidir [30-32]. Parametreler için uygun koşullar, örnek içindeki metal iyon derişimi ve kolondan geçirildikten sonra kolonda tutulan metal iyonu derişimi arasındaki farklar incelenerek saptanmıştır.

3.4.1. pH Etkisi (pH Effect)

Bakır iyonları ile kirlenen atık elektrolitin pH değerinin reçinenin Cu^{2+} tutma kapasitesi üzerindeki etkilerinin anlaşılması için çalışmalar 2-10 arasında değışen pH değerlerinde yapılmıştır. Cu^{2+} geri dönüşüm oranının en yüksek olduğu pH değerinin şekil 4'te görüldüğü gibi 4 civarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4: Elektrolit pH değerinin 2,5 mg Cu^{2+} geri dönüşümüne etkisi. Yıkama: 1 M HCl, reçine miktarı: 1,5 g. (Effect of electrolyte pH value on the recycle of Cu^{2+} . Washing: 1 M HCl, resin amount: 1.5 g)



Şekil 5: Reçine miktarının Cu^{2+} geri dönüşümüne etkisi. Yıkama: 1 M HCl. (Effect of the resin amount on the recycle of Cu^{2+} . Washing: 1 M HCl)

3.4.2. Reçine Miktarı Etkisi (Effect of Resin Amount)

Bakır iyonlarının geri dönüşümünde reçine miktarı, çözelti içinde bulunan Cu^{2+} miktarı ile paralellik göstermiştir. 25 ml hacminde 2,5 mg bakır içeren örnekler 1, 1,5 ve 2 g reçine içeren kolonlardan geçirilerek kolonun tuttuğu Cu^{2+} derişimi tespiti ile uygun reçine miktarı saptanmıştır. Şekil 5'te görülen çalışma sonucu 2,5 mg Cu^{2+} içeren 25 ml (100 ppm) çözeltinin % 100 arıtımı için gereken reçine miktarı 1,5 g olarak tespit edilmiştir.

Lewatit TP 207 reçinesinin çalışmada kullanılan sistem için Cu^{2+} tutma kapasitesi 1,66 mg/g ve metal iyonu tutma kapasitesi 28,3 mg/g olarak saptanmıştır. Bu değerlerin yazında tespit edilen 152,5 mg metal iyonu/g-reçine [30] değerinden daha düşük tespit edilmesinin sebebi bakır iyonlarının NaCl içeren tuzlu ortamda bulunması ve buna bağlı olarak sodyum iyonlarının girişim yapmasıdır.

3.4.3. Matriks Etkisi (Matrix Effect)

NaCl ve benzeri tuzların, metal iyonlarının katyon tutucu reçine ile tutulmasında matriks etkisi yarattığı bilinmektedir. Bu etki genelde AAS cihazında analit sinyalini zayıflatacak şekilde ortaya çıkar. Matriks etkisi daha seyreltik çözeltiler kullanılarak, numune verme şekli değıştirilerek ya da sıvı içindeki tuzun AAS öncesi giderilmesi sağlanarak engellenebilir.

Amberlite XAD-2000, Amberlite XAD-16, Amberlite XAD-1180 ve Chromosorb 105 ticari isimleriyle satılan polimer bazlı katyon tutucu reçinelerin kullanıldığı önceki çalışmalarda [8-11] çözeltideki tuz miktarının metal iyonu derişimi tayininde oldukça düşük oranda matriks etkisine sahip olduğu gösterilmiştir.

Tablo 1: Zeolit ve filtre sonrası Lewatit TP 207 kullanılması sonucu elektrolitte Cu^{2+} derişimi (Cu^{2+} concentration in the electrolyte as a result of Lewatit TP 207 application after the zeolite and the filter)

<i>Elektrolitte Cu^{2+} derişimi (mg/l)</i>	
Başlangıç	100
Zeolit ve Filtre sonrası	18
Lewatit TP 207 sonrası	0

3.5. Zeolit ve Filtreyi Takiben Lewatit TP 207 Kullanılması (Application of Lewatit TP 207 Following the Zeolite and the Filter)

25 ml çözelti içindeki 2,5 mg bakır iyonunun giderilmesi amacıyla zeolit ile karıştırma ve filtreleme işlemlerini takiben Lewatit TP 207 reçinesi kullanılmıştır (Tablo 1). Lewatit TP 207 reçinesi ile çözelti içindeki bakır iyonları tamamen giderilmiştir. Elektrolit yeniden kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.

3.6. Elektrolitin Geri Çevrimi (Recycle of the Electrolyte)

Çalışmada Lewatit TP 207 reçinesinin elektrolit içinde bulunan bakır iyonlarını arıtmada zeolitten daha etkin olduğu kanıtlanmıştır. Zeolit, elektrolit içinde NaCl tuzundan kaynaklanan sodyum iyonlarını bakır iyonları ile birlikte tutmaktadır. Elektrolitin zeolit ile etkileşiminden sonra sisteme geri beslenebilmesi için tuz eklemesi yapılması gerekmektedir. Tablo 2’de kirli elektrolitin zeolit, Lewatit TP 207 ve filtre ile etkileşimi sonucunda tuzluluğunun ve iletkenliğinin değişimi görülmektedir.

Tablo 2’de görülen sonuçlara göre iyon değiştirme işleminde kullanılan katı fazlar arasında elektrolitik ortamda en az iletkenlik ve tuzluluk değişimine sebep olan adzorbant Lewatit TP 207 reçinesidir. Lewatit TP 207 reçinesi bakır iyonlarını % 100 oranında tutabilme özelliği ile zeolite göre üstünlük sağlamaktadır.

Tablo 2: İşleme öncesi, arıtma öncesi ve sonrası elektrolit iletkenlik ve tuzluluk değerleri ve kağıt filtre, zeolit ve Lewatit TP 207 için Cu^{2+} tutma yüzdeleri (Pre-machining, pre- and after-treatment conductivity and salinity values of the electrolyte, and the Cu^{2+} retention percentages for paper filter, zeolite and Lewatit TP 207)

	<i>İletkenlik (mS)</i>	<i>Tuzluluk (ppt)</i>	<i>Cu^{2+} tutma oranı (%)</i>
Tuzlu su	162,9	145	-
Atık elektrolit	168,5	145	-
Arıtma sonrası			
Lewatit TP 207 ile	160,3	141	100,0
Zeolit ile	104,3	138	43,2
Filtre ile	167,1	145	90,0

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bakır iş parçalarının elektrokimyasal yöntemle işlenmesi sonucu oluşan atık elektrolitin bakır iyonlarından (Cu^{2+}) arıtılarak sistemde tekrar kullanılabilmesi amacı ile düşük maliyetli ve verimli çalışan çok aşamalı bir yöntem önerilmiştir. İyon değiştirme temel alınan bu arıtım yönteminde zeolit, kağıt filtre ve Lewatit TP 207 reçinesi kullanılmıştır. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafınca atık sularda bulunabilecek en yüksek Cu^{2+} derişimi 2 mg/l olarak belirlenmiştir [29]. Bu çalışmada geliştirilen arıtım yöntemi ile atık elektrolit içindeki NaCl tuzu korunarak bakır iyonlarının tamamının arıtılması sağlanmıştır ve elektrolit yeniden kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.

- Zeolit için uygun karıştırma süresi 2 saat ve uygun adzorbant miktarı her 1,15 mg bakır iyonuna 1 g zeolit olarak bulunmuştur. Cu^{2+} tutma oranı % 40 olarak tespit edilmiştir. Ortamda yüksek miktarda bulunan NaCl tuzu (150 g/l) ve bu tuzdan kaynaklı Na^+ ve diğer matriks iyonlarının girişim yapması genelde % 70 olarak belirtilen zeolit kapasitesinin % 40’a düşmesine sebep olmuştur. Bu sonuç, zeolitin tuzlu ortamda metal iyon arıtımının incelendiği ilk çalışma olması açısından önem taşımaktadır. Çalışma sonucu zeolitin yüksek metal iyon derişimine sahip tuzlu suların ön arıtımında pahalı reçinelere göre ekonomik bir seçenek olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir.
- Kağıt filtre kullanılarak uygun filtre ve filtreleme sayısı tespit edildikten sonra Cu^{2+} içeren tuzlu sulu çözeltiler ekonomik bir şekilde arındırılabilir. Uygun filtreleme sayısı ve filtrenin arıtım verimi kirli elektrolitin ağır metal iyonu derişimine bağlı olarak artmaktadır. Filtreleme sonucu 25 ml elektrolit içindeki 2,5 mg bakır iyonunun arıtılmasında % 90 oranında verim sağlanmıştır. Diğer ağır metaller için de uygun gözenekli kağıt filtre ve filtreleme sayısı tespit edilerek ekonomik bir arıtım sağlanabileceği öngörülmüştür.
- Lewatit TP 207 reçinesi kullanılarak elektrolitin bakır iyonlarından % 100 oranda temizlenmesi

sağlanmıştır. Reçinenin bu çalışma koşulları altında Cu^{2+} tutma kapasitesi 1,66 mg/g olarak saptanmıştır. Lewatit TP 207 reçinesinin, geri yıkanabilir olması ve Cu^{2+} için yüksek ilgisinin yanında Na^+ için düşük ilgisi sebebiyle, tuzlu sulu çözeltilerde ağır metal iyonlarının arıtımı için etkin kullanılabilecek bir adzorbant olduğu sonucuna varılmıştır.

- Zeolit ile karıştırma ve filtreleme işlemleri tek başına veya birlikte elektrolit içindeki Cu^{2+} derişimini Çevre ve Orman Bakanlığı'nın belirlediği üst sınır olan 2 mg/l'nin altına düşürmemektedir. Cu^{2+} derişimini istenilen değere indirmek için Lewatit TP 207 kolonu kullanmanın zorunlu olduğu anlaşılmıştır. Lewatit TP 207 reçinesinin kağıt filtre ve zeolite göre yüksek maliyetli olmasından dolayı Cu^{2+} içeren elektrolit arıtımında elektrolitin başlangıç derişimine göre reçine kolonundan önce filtre ve/veya zeolit ile ön arındırma önerilmektedir.

Sonuç olarak, EKİ sonrası kirlenen elektrolitten ağır metal iyonu giderilmesinde kağıt filtre, zeolit ve Lewatit TP 207 adzorbant malzemelerinin art arda kullanılması ile % 100 verim sağlanarak uygulanabilir ve ekonomik bir arıtma gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir.

5. TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Çalışma, T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı 621.TGSD.2010 numaralı Teknogirişim Programı, 111M226 numaralı Tübitak Araştırma desteği ve Hacettepe Üniversitesi 013D01602001 numaralı BAB desteği ile gerçekleşmiştir. ODTÜ Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Böl. öğretim üyesi Prof. Dr. E. Mirzahan Hızal'a desteği için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Minczewski, J., Chwastowska, J. ve Dybczynski, D., **Separation and Preconcentration Methods, in Inorganic Trace Analysis**, E. Horwood, Chichester, 1982.
2. Mizuike, A., **Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis**, Springer, Berlin, 1981.
3. Ivanova, E., Benkhedda, K. ve Adams, F., "Determination of Copper, Manganese and Nickel in Biological Samples and Sea-Water by Flow Injection On-line Sorption Preconcentration in a Knotted Reactor Coupled with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", **J. Anal. At. Spect.**, Cilt 13, 527–531, 1998.
4. Yeager, H. L. ve Steck, A., "Ion-Exchange Selectivity and Metal Ion Separations with a Perfluorinated Cation-Exchange Polymer", **Analytical Chemistry**, Cilt 51, No 7, 862-865, 1979.
5. Bruhn, C.G., Vilches, C. ve Cid, H.J., "Optimization of Flame Atomic Absorption Spectrometry with Preconcentration by Flow-Injection On-line Sorbent Extraction of Cadmium and Lead in Biological Materials", **Boletin Soc. Chilena Quimica**, Cilt 44, 321–335, 1999.
6. Divrikli, U., Soylak, M. ve Elci, L., "Determination of Chromium by Atomic Absorption Spectrometry Following Coprecipitation with Cerium (IV) Hydroxide", **3rd Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry**, Antalya-Turkey, 145, 4–9 Haziran 2000.
7. Blöcher, C., Dorda, J., Mavrov, V., Chmiel, H., Lazaridis, N.K. ve Matis, K.A., "Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater", **Water Research**, Cilt 37, 4018-4026, 2003.
8. Soylak, M., Saracoglu, S., Elci, L. ve Dogan, M., "Determination of Trace Metals Ions in Seawater by Atomic Absorption Spectrometry After Separation/Preconcentration with Calmagite on Amberlite XAD-1180", **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, Cilt 82, No 4, 225–231, 2002.
9. Soylak, M. ve Elci, L., "Preconcentration and Separation of Trace Metal Ions from Sea Water Samples by Sorption on Amberlite XAD-16 after Complexation with Sodium Diethyl Dithiocarbamate", **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, Cilt 66, No 1, 51-59, 1997.
10. Bag, H., Elci, A. ve Elci, L., "Determination of Lead, Iron, Manganese and Zinc in Sea Water Samples by Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with Chromosorb 105", **Eurasian Journal of Analytical Chemistry**, Cilt 1, No 1, 42-54, 2006.
11. Narin, İ., Soylak M., Elci, L., Dogan, M., "Separation and Enrichment of Chromium, Copper, Nickel and Lead in Surface Seawater Samples on a Column Filled with Amberlite XAD-2000", **Analytical Letters**, Cilt 34, No 11, 1935–1947, 2001.
12. Babel, S. ve Kurniawan, T.A., "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 97, 219–243, 2003.
13. Young-Hoon, J., Si-Hyun, D., Yoon-Seok J., ve Sung-Ho K., "The Removal of Metal Ions (Cu^{2+} and Zn^{2+}) using Waste-reclaimed Adsorbent for Plating Wastewater Treatment", **Process Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science**, San Francisco, USA, Cilt 2, 691-695, 20-22 Ekim 2010.
14. Erdem, E., Karapinar, N. ve Donat, R., "The removal of heavy metal cations by natural zeolites", **Journal of Colloid and Interface Science**, Cilt 280, 309–314, 2004.
15. Frew, R.G. ve Pickering, W. F., "The Sorption of Metal Slats by Filter Paper", **J. Chromatog.**, Cilt 47, 86-91, 1970.

16. Hocheng, H., Sun, Y.H., Lin, S.C. ve Kao, P.S., "A material removal analysis of electrochemical machining using flat-end cathode", **Journal of Materials Processing Technology**, Cilt 140, 264–268, 2003.
17. Bhattacharyya, B., Mitra, S. ve Boro, A.K., "Electrochemical machining: new possibilities for micromachining", **Robotics and Computer Integrated Manufacturing**, Cilt 18, 283–289, 2002.
18. Bhattacharyya, B. ve Munda, J., "Experimental investigation into electrochemical micromachining (EMM) process", **International Journal of Materials Processing Technology**, Cilt 140, 287–291, 2003.
19. Ozerkan, H.B., Cogun, C., "Development and experimental investigation of electrochemical drilling method using rotary tube tool", **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 28, No 4, 885-895, 2013.
20. Onel, S., "Investigation and application of automatic controlled electrochemical machining (ECM)", **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 29, No 1, 1-8, 2014.
21. Rajurkar, K.P., Zhu, D. ve Wei, B., "Minimization of machining allowance in electrochemical machining", **Annals of the CIRP**, Cilt 47, No 1, 165-168, 1997.
22. Yeager, H.L. ve Steck, A., "Ion-exchange selectivity and metal ion separations with a perfluorinated cation-exchange polymer", **Analytical Chemistry**, Cilt 51, No. 7, 862–865, 1979.
23. Rajurkar, K.P., Sundaram M.M., Malshe A.P., "Review of Electrochemical and Electrodischarge Machining", **Procedia CIRP**, No.6, 13-26, 2013.
24. Gode, F. ve Pehlivan, E., "A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 100, 231–243, 2003.
25. Cheng-Chien, W., Chia-Yuan C. ve Chuh-Yung C., "Study on metal ion adsorption of bifunctional chelating/ion-exchange resins", **Macromol. Chem. Phys.**, Cilt 202, No 6, 882-890, 2001.
26. De Silva, A.K.M., Altena, H.S.J. ve McGeough, J.A., "Precision ECM by process characteristic modelling", **Ann. CIRP.**, Cilt 49, No 1, 151–155, 2000.
27. Bhattacharyya, B., Munda, J. ve Malapati, M., "Advancement in electrochemical micromachining", **International Journal of Machine Tools & Manufacture**, Cilt 44, 1577–1589, 2004.
28. Zhiyong, L. ve Zongwei N., "Process parameter optimization and experimental study of micro-holes in Electrochemical Micromachining using pulse current", **Advanced Materials Research**, Cilt 135, 293-297, 2010.
29. **Çevre ve Orman Bakanlığı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği**, 2004.
30. Pehlivan, E. ve Altun, T., "Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 140, 299–307, 2007.
31. Abreu, M. R. T., Barros, F. C. F., Raulino, G. S. C., Moura, C. P., Nascimento, R. F., "Metal Ions Removal From Synthetic Solutions and Produced Water Using Activated Zeolite", **International Journal of Civil & Environmental Engineering**, Cilt 12, No 3, 20-25, 2012.
32. Yahorava V., Kotze M., Auerswald D., "Evaluation of different adsorbents for copper removal from cobalt electrolyte", **The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference 2013**, 283-298, 2013