

**BİR ELEKTROKİMYASAL İŞLEME UYGULAMASINDA
ATIK ELEKTROLİTİN AĞIR METAL İYONLARINDAN
ARINDIRILMASI VE GERİ KAZANIMI**

**REMOVAL OF HEAVY METAL IONS IN THE WASTE
ELECTROLYTE AND IT'S RECYCLE IN AN
ELECTROCHEMICAL APPLICATION**

GÖZDE ERGİN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEL LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

**2012
ANKARA**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL

Üye (Danışman) :.....
Yrd. Doç. Dr. Selis ÖNEL

Üye (İkinci Danışman) :.....
Prof. Dr. Mirzahan HIZAL

Üye :.....
Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

Üye :
Doç. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Biricik annem Türkan ERĖİN
ve canım babam Namık ERĖİN'e
(Mayıs 2012, ANKARA)

BİR ELEKTROKİMYASAL İŞLEME UYGULAMASINDA ATIK ELEKTROLİTİN AĞIR METAL İYONLARINDAN ARINDIRILMASI VE GERİ KAZANIMI

Gözde Ergin

ÖZ

Bu çalışmada elektrokimyasal işleme tezgahında bakır parçaların işlenmesi sonrası ağır metal iyonları ile kirlenen elektrolit sıvısının arıtılarak sisteme yeniden beslenmeye hazır hale getirilmesi amacı ile tezgah çevre birimleri dahilinde yeni bir sistem önerilmiştir. Elektrokimyasal işleme (EKİ) metal bir parçanın yüzeyinin iyonlaştırma yöntemi ile işlenmesine ve metal iyonlarının elektrolit ile işleme bölgesinden uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Elektrolit, işlenen metalden kopan iyonlar ile kirlenmektedir. Su kaynaklarının hızla tükendiği çağımızda, endüstriyel sularda bulunan ağır metal iyonlarının giderilmesi ve suların yeniden kullanıma hazır hale getirilmesi önem taşımaktadır. Elektrokimyasal işleme sonucu bakır iyonları ile kirlenmiş elektrolit sıvısının arıtılması için iyon değiştirme yöntemi, iyon değiştirici olarak ise kağıt filtre, Türkiye’de yaygın rezervleri olan doğal zeolit ve polimer bazlı katyon tutucu reçine Lewatit TP 207 kullanılmıştır. Lewatit TP 207 reçimesinin bakır iyonlarının arıtımında % 100 verim sağladığı tespit edilmiştir. Ağır metal iyonları içeren elektrolit sıvısını en verimli şekilde arıtma ve sisteme geri besleme yöntemi geliştirilmiş ve matematiksel olarak modellenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda bakır iyonları ile kirlenmiş elektrolit sıvısı bakır iyonlarından zeolit ile 2 saat etkileşime girdikten sonra % 40 oranında, filtre ile 3 kez filtrelendikten sonra % 90 oranında arındırılmıştır. Lewatit TP 207 kolonundan geçirildikten sonra ise %100 oranında arıtma sağlanmıştır. Geliştirilen matematiksel model ile bakır iyon derişimine bağlı olarak reçine kolonunda geri-yıkama yapılmaksızın kolonun en fazla kullanım süresi 23 saat olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal İşleme, Elektrokimyasal İşleme, Ağır Metal İyonu, İyon Değişirme

Danışman: Yrd. Doç Dr. Selis ÖNEL, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı

Eş Danışman: Prof. Dr. Mirzahan HIZAL, ODTÜ, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Enerji Sistemleri Anabilim Dalı

REMOVAL OF HEAVY METAL IONS IN THE WASTE ELECTROLYTE AND IT'S RECYCLE IN AN ELECTROCHEMICAL APPLICATION

Gözde Ergin

ABSTRACT

In this study, a new system within the peripheral units of an electrochemical machine is proposed for the purpose of treatment and preparation for recycling of an electrolyte solution polluted with heavy metal ions during machining of a copper work piece. Electrochemical machining (ECM) depends on the machining of a metal piece by ionization of the atoms on the material surface and removal of the metal ions from the work area. The electrolyte is polluted by the ions removed from the surface. In a century where water resources are rapidly diminishing, waste water treatment and reuse of water are of great importance. In this study, to remove the copper ions from a polluted electrolyte solution, ion exchange method is used with filter paper, an adsorbent zeolite that is found in wide reserves in Turkey, and a cation holder polymer based resin Lewatit TP 207 are used as ion-exchange media. Lewatit TP 207 resin has been found to provide 100% efficiency in the removal copper ions in the electrolyte. A treatment and recycle system is developed and mathematically modeled for the removal of copper ions and reuse of the electrolyte. The results of experiments indicates that the copper ions in the electrolyte solution can be removed 40 % after two hours of mixing with zeolite and 90 % after three times filtrating with filter paper. 100 % of copper ions can be removed using Lewatit TP 207 resins. The maximum application time for the resin column without any backwashing and depending on the concentration of copper has been determined as 23 hours by using the mathematical model.

Keywords : Metal Machining, Electrochemical Machining, Heavy Metal Ion, Ion Exchange

Advisor: Asst. Prof. Selis ÖNEL, Hacettepe University, Department of Chemical Engineering, Department of Unit Operations and Thermodynamics

Co-Advisor: Prof. Dr. Mirzahan HIZAL, METU, Department of Electrical and Electronics Engineering, Department of Energy Systems

TEŞEKKÜR

Bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamda yol gösterici ve destekleyici olan tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Selis ÖNEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım esnasında bana bilgi ve tecrübeleri ile yardımcı olan tezimde eş danışman Prof. Dr. Mirzahan HIZAL'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında laboratuvar çalışmalarımda her türlü desteğini gördüğüm, Yüksek Kimya Mühendisi Duygu GÜLAY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi destek aldığım T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı 621.TGSD.2010 numaralı 2010 yılı Teknogirişim Sermayesi Desteği ve Tübitak 111M226 numaralı 1002 Hızlı Destek Programı fonuna teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında beni tartışmaları ile yönlendiren, bana emeği ve bilgisi ile yardımcı olan Altuğ BİTLİSLİOĞLU'na teşekkür ederim.

Tez dönemim boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen Yücel TORUN, Ayça ŞEKER, Baran ARSLAN, Gürkan ERGİN ve Semra ERGİN'e teşekkür ederim.

Son olarak her durumda ve her zaman yanımda olan, beni maddi ve manevi destekleyen canım aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ELEKTROKİMYASAL İŞLEME.....	3
2.1. Avantajları.....	6
2.2. Elektrokimyasal İşleme Cihazında Önemli Unsurlar.....	6
2.2.1. Servo Sistem.....	6
2.2.2. Katot Ucu İlerleme Hızı.....	6
2.2.3. Elektrolit.....	7
2.2.4. Katot Ucu Tasarımı.....	7
2.3. Kirli Elektrolit Arıtımı.....	7
2.3.1. Doğal Zeolit.....	8
2.3.1.1. Zeolitin Kullanım Alanları.....	8
2.3.2. Lewatit TP 207.....	9
2.3.2.1. Lewatit TP 207'nin Kullanım Alanları.....	10
2.3.3. Kağıt Filtre.....	11
2.4. Bakır Metalinin Özellikleri.....	11
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	12
2.6. Sudan ve Sulu Çözeltilerden Metal İyonlarını Arındırma Yöntemleri... 14	
3. MALZEME VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
3.1. Malzemeler	21
3.1.1. Cihazlar.....	21

3.1.2. Kimyasallar.....	25
3.1.3. Malzemelerin Temizliği.....	27
3.1.4. Örnek Alınması.....	27
3.2. Yöntem.....	27
3.2.1. Elektrolitin Hazırlanması.....	27
3.2.2. Uygun Elektrolit Hızının Bulunması.....	28
3.2.3. Kirli Elektrolit İçindeki Cu Bileşenlerinin Saptanması.....	29
3.2.4. Metal İyon, Metal Hidroksit ve Metal Klorür Miktarı.....	30
3.2.4.1. İletkenlik, Gerilim ve Akım Değerleri Yardımı ile Verim Hesabı.....	32
3.2.4.2. MKH'nın Temiz ve Kirli Elektrolitlerin Akım Değeri ile Hesaplanması.....	33
3.2.5. Deney Aşamaları.....	34
3.2.5.1. Lewatit TP 207 Reçinesi ile Arındırma.....	34
3.2.5.2. Zeolit ile Arındırma.....	40
3.2.5.3. Filtre ile Arındırma.....	46
3.2.5.4. Filtre ve Zeolit ile Arındırma.....	50
3.2.5.5. Filtre, Zeolit ve Lewatit TP 207 ile Arındırma.....	57
3.2.5.6. Tuzluluk, İletkenlik ve Bakır İyonlarının Temizlenme Verimi.....	58
3.2.5.7. Elektrolit Olarak NaOH Çözeltisi Kullanılması.....	60
3.2.6. En Verimli Koşullar.....	62
4. ARITIM SİSTEMİ İÇİN YAPILAN HESAPLAMALAR.....	63
4.1. Zeolit ile Arındırma	63
4.2. Bakır İyonunun Zeolit ile Adsorplanma Kinetiğinin Modellenmesi.....	64
4.3. Filtre ile Arındırma	78
4.4. Lewatit TP 207 ile Arındırma	79
4.5. Bakır İyonunun Lewatit TP 207 ile Adsorplanma Kinetiğinin Modellenmesi.....	81
5. ÇEVRE BİRİMLERİNİN MODELLENMESİ.....	85

5.1. Zeoliti Takiben Lewatit TP 207 ile Arındırma Modeli.....	85
5.2. Filtreyi Takiben Lewatit TP 207 ile Arındırma Modeli.....	85
5.3. Filtre, Zeolit ve Lewatit TP 207 ile Arındırma Modeli.....	87
6. SONUÇLAR	99
7. ÖNERİLER.....	101
KAYNAKLAR.....	102
EKLER.....	106
ÖZGEÇMİŞ.....	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. EKİ'nin basit çalışma prensibi.....	3
Şekil 2.2. EKİ'de gerçekleşen tepkimelerin şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.3. a) Yalıtılmamış katot uç b) Yalıtkan reçine ile kaplanmış katot uç.....	7
Şekil 2.4. a) Doğal zeolit b) Zeolitin kimyasal yapısı.....	8
Şekil 2.5. Lewatit TP 207 reçinesi.....	10
Şekil 2.6. Kağıt filtre.....	11
Şekil 3.1. EKİ tezgahının şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.2. Geliştirilen EKİ cihazı.....	22
Şekil 3.3. Geliştirilen EKİ cihazının işleme bölgesi.....	23
Şekil 3.4. Geliştirilen EKİ cihazının katot ucu.....	23
Şekil 3.5. Tuzlu suyun iletkenlik değerleri (deneysel sonuçlar).....	28
Şekil 3.6. a) Kirli elektrolit, b) CuCl_2 , c) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, d) CuO içeren saf su karışımlar....	30
Şekil 3.7. Kullanılan elektrolitin deneysel ve yazın [41] iletkenlik değerleri.....	32
Şekil 3.8. Reçine kolonu.....	35
Şekil 3.9. Lewatit TP 207 reçinesi ile arındırma yönteminin deneysel akış şeması.....	36
Şekil 3.10. pH'ın, Lewatit TP 207 verimi üzerindeki etkisi (deneysel sonuçlar).....	37
Şekil 3.11. Reçine miktarının bakır iyonu geri dönüşümü üzerine etkisi (deneysel sonuçlar).....	39
Şekil 3.12. Zeolit ile arındırma yönteminin deneysel akış şeması.....	41
Şekil 3.13. Elektrolit Cu iyonu başlangıç derişimi ve zeolit ile karıştırma süresinin Cu iyonlarının zeolit üzerinde tutunmasına etkisi (deneysel sonuçlar).....	42
Şekil 3.14. Başlangıç derişimi ve zeolit ile karıştırma süresinin, zeolitin bakır iyonu tutma verimi üzerindeki etkisi (deneysel sonuçlar).....	43
Şekil 3.15. Zeolit miktarı ve karıştırma süresinin zeolitin bakır iyonu tutma verimi üzerindeki etkisi (deneysel sonuçlar).....	45
Şekil 3.16. Zeolitin adsorpsiyon değeri (deneysel sonuçlar).....	46
Şekil 3.17. Filtre ile arındırma yönteminin deneysel akış şeması.....	47
Şekil 3.18. Filtreleme sayısının, elektrolit sıvısı içinde bulunan bakır iyon derişimi üzerine etkisi ($V=25$ ml) (deneysel sonuçlar).....	48

Şekil 3.19. Filtreleme sayısı ve bakır iyonu başlangıç derişiminin, filtrenin bakır iyonu tutma verimi üzerine etkisi (deneysel sonuçlar).....	49
Şekil 3.20. Filtrelenmiş ve zeolit ile bekletilmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=100\text{ppm}$, deneysel sonuçlar).....	51
Şekil 3.21. Filtrelenmiş ve zeolit ile bekletilmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=50\text{ppm}$, deneysel sonuçlar).....	52
Şekil 3.22. Filtrelenmiş ve zeolit ile bekletilmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=25\text{ppm}$ deneysel sonuçlar).....	53
Şekil 3.23. Zeolit ile bekletilmiş ve filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=100\text{ppm}$, deneysel sonuçlar).....	55
Şekil 3.24. Zeolit ile bekletilmiş ve filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=50\text{ppm}$, deneysel sonuçlar).....	56
Şekil 3.25. Zeolit ile bekletilmiş ve filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=25\text{ppm}$, deneysel sonuçlar).....	57
Şekil 3.26. Elektrolit olarak kullanılan NaCl ve NaOH çözeltilerinin bakır malzeme yüzeyinde oluşturdıkları işleme bölgelerinin pürüzsüzlüklerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.1. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun 1. derece kinetik modele uygunluğu.....	66
Şekil 4.2. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Pseudo 1. derece kinetik modele uygunluğu.....	68
Şekil 4.3. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Pseudo 2. derece kinetik modele uygunluğu.....	69
Şekil 4.4. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Elovich modele uygunluğu.....	70
Şekil 4.5. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun dış difüzyon modeline uygunluğu.....	71
Şekil 4.6. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Weber-Morris modele uygunluğu.....	73
Şekil 4.7. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun gözenek ve yüzey kütle difüzyonu modeline uygunluğu.....	74
Şekil 4.8. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygunluğu.....	75
Şekil 4.9. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygunluğu.....	76
Şekil 4.10. İşleme zamanına bağlı olarak değişen kolon iç çapı ve reçine miktarı.....	80
Şekil 4.11. Elektrolit sıvısı içindeki bakır iyon başlangıç derişimine bağlı olarak değişen reçine kolonu kullanım süresi.....	81
Şekil 4.12. Bakır iyonunun Lewatit TP 207 ile sorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygunluğu.....	82

Şekil 4.13. Bakır iyonunun Lewatit TP 207 ile sorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygunluğu.....	83
Şekil 5.1. Başlangıç bakır iyon derişimi, zeolit ile karıştırma süresi ve filtreleme sayısına bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresinin saptanması için hazırlanan yazılımın (Ek 2-3) akım şeması.....	86
Şekil 5.2. Başlangıç derişimi ve zeolit ile karıştırma süresine bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresi (model sonucu).....	87
Şekil 5.3. Başlangıç derişimi ve filtreleme sayısına bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresi (model sonucu).....	88
Şekil 5.4. Filtreleme sayısı ve zeolit ile karıştırma süresine bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=100\text{ppm}$, model sonucu).....	89
Şekil 5.5. Şekil 5.4'teki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi.....	89
Şekil 5.6. Filtreleme sayısı ve zeolit ile karıştırma süresine bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=50\text{ppm}$, model sonucu).....	90
Şekil 5.7. Şekil 5.6'daki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi.....	90
Şekil 5.8. Filtreleme sayısı ve zeolit ile karıştırma süresine bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=25\text{ppm}$, model sonucu).....	91
Şekil 5.9. Şekil 5.8'deki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi.....	91
Şekil 5.10. Zeolit ile karıştırma süresi ve filtreleme sayısına bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=100\text{ppm}$, model sonucu).....	93
Şekil 5.11. Şekil 5.10'daki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi.....	94
Şekil 5.12. Zeolit ile karıştırma süresi ve filtreleme sayısına bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=50\text{ppm}$, model sonucu).....	94
Şekil 5.13. Şekil 5.12'deki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi.....	95
Şekil 5.14. Zeolit ile karıştırma süresi ve filtreleme sayısına bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=25\text{ppm}$, model sonucu).....	96
Şekil 5.15. Şekil 5.14'teki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi.....	97
Şekil 5.16. Elektrokimyasal işleme cihazı ve arıtım birimlerinin şematik gösterimi.....	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. EKİ cihazının çalışma parametreleri.....	4
Çizelge 2.2. Elektrokimyasal işleme sırasında meydana gelen tepkimeler.....	5
Çizelge 2.3. Zeolitin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	9
Çizelge 2.4. Lewatit TP 207 reçinesinin özellikleri.....	10
Çizelge 2.5. Kullanılan adsorbanın kimyasal bileşimi.....	15
Çizelge 2.6. Filtrenin bakır iyonlarının arındırılması üzerindeki etkisi.....	17
Çizelge 3.1. EKİ tezgahının çalışma parametreleri.....	24
Çizelge 3.2. Alevli AAS'nin bakır için çalışma koşulları.....	24
Çizelge 3.3. Bakır standartlarının derişimleri.....	26
Çizelge 3.4. Değişen tuz miktarına bağlı olarak ölçülen iletkenlik değerleri.....	28
Çizelge 3.5. Deneysel malzeme kopma hızı hesaplamaları.....	30
Çizelge 3.6. Malzeme kaldırma hızı hesaplamalarında kullanılan değerler.....	31
Çizelge 3.7. Lewatit TP 207 reçinesinin farklı başlangıç derişim değerlerinde bakır iyonu tutma verimi (%)......	35
Çizelge 3.8. Lewatit TP 207 reçinesinin farklı pH değerlerinde bakır iyonu tutma verimi (%)......	37
Çizelge 3.9. Lewatit TP 207 reçine miktarına bağlı olarak reçinenin tuttuğu bakır iyon miktarı (mg)......	38
Çizelge 3.10. Matriks iyonlarının bakır (Cu) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri (V= 25 ml, N=2)......	40
Çizelge 3.11. Karıştırma süresi ve başlangıç derişimine göre ölçülen, bakır iyon derişimi (V= 100 ml)......	41
Çizelge 3.12. Zeolitin bakır iyonu tutma verimi (%)......	43
Çizelge 3.13. Zeolit miktarı ve karıştırma süresinin, zeolitin bakır iyonu tutma verimi üzerindeki etkisi (V=100 ml)......	44
Çizelge 3.14. Filtrelemenin ve başlangıç derişiminin elektrolit içindeki bakır iyon derişimi üzerine etkisi (V=25 ml)......	48
Çizelge 3.15. Filtreleme sayısı ve bakır iyonu başlangıç derişimine bağlı olarak değişen filtre etkinliği.....	49
Çizelge 3.16. Filtrelenmiş ve sonrasında zeolit ile işlem yapılmış elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi (C ₀ =100ppm, V= 25 ml)......	50
Çizelge 3.17. Filtrelenmiş ve sonrasında zeolit ile işlem yapılmış elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi (C ₀ =50ppm, V= 25 ml)......	51
Çizelge 3.18. Filtrelenmiş ve sonrasında zeolit ile işlem yapılmış elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi (C ₀ =25ppm, V= 25 ml)......	53

Çizelge 3.19. Zeolit ile bekletilmiş ve sonrasında filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=100$ ppm, $V=25$ ml).....	54
Çizelge 3.20. Zeolit ile bekletilmiş ve sonrasında filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=50$ ppm, $V=25$ ml).....	55
Çizelge 3.21. Zeolit ile bekletilmiş ve sonrasında filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=25$ ppm, $V=25$ ml).....	56
Çizelge 3.22. Filtre, zeolit ve Lewatit TP 207'nin beraber kullanılmasının bakır iyon derişimi üzerine etkisi ($V=25$ ml).....	58
Çizelge 3.23. Elektrolit, kirli elektrolit, reçineden geçirilmiş elektrolit, filtrelerden geçirilmiş elektrolit ve zeolit ile bekletilmiş elektrolitin iletkenlik, tuzluluk değerleri ve kullanılan arıtım yöntemlerinin bakır iyonlarını temizleme verimleri.....	59
Çizelge 3.24. Elektrolit olarak NaOH kullanıldığında deneysel malzeme kopma hızı.....	60
Çizelge 3.25. Elektrolit olarak NaOH çözeltisi kullanıldığında malzeme kaldırma hızı hesaplamalarında kullanılan değerler.....	60
Çizelge 3.26. Lewatit TP 207 reçinesi için en verimli çalışma koşulları.....	62
Çizelge 3.27. Zeolit için en verimli çalışma koşulları.....	62
Çizelge 4.1. Zeolit için hesaplanan matematiksel denklem sabitleri.....	64
Çizelge 4.2. Zeolit adsorplama kinetiğinin modellenmesinde kullanılan eşitlikler.....	65
Çizelge 4.3. Zeolit için 1. derece kinetik model parametrelerinin değerleri.....	66
Çizelge 4.4. Zeolit için Pseudo- 1. derece kinetik model parametrelerinin değerleri.....	67
Çizelge 4.5. Zeolit için Pseudo- 2. derece kinetik model parametrelerinin değerleri.....	68
Çizelge 4.6. Zeolit için Elovich model parametrelerinin değerleri.....	70
Çizelge 4.7. Zeolit için dış difüzyon model parametrelerinin değerleri.....	71
Çizelge 4.8. Zeolit için Weber-Morris partikül içi difüzyon model parametrelerinin değerleri.....	72
Çizelge 4.9. Zeolit için gözenek ve yüzey kütle difüzyonu model parametrelerinin değerleri.....	73
Çizelge 4.10. Zeolit için Langmuir model parametrelerinin değerleri.....	75
Çizelge 4.11. Zeolit için Freundlich model parametrelerinin değerleri.....	76
Çizelge 4.12. Zeolit için modeller sonucu hesaplanan parametreler ve değerleri.....	77
Çizelge 4.13. Filtre için hesaplanan matematiksel denklem sabitleri.....	79

Çizelge 4.14.Lewatit TP 207 için Langmuir model parametrelerinin değerleri.....	82
Çizelge 4.15.Lewatit TP 207 için Freundlich model parametrelerinin değerleri.....	83
Çizelge 4.16.Lewatit TP 207 için modeller sonucu hesaplanan parametreler.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

EKİ	: Elektro Kimyasal İşleme
DC	: Doğru Akım
°C	: Santigrat derece
µm	: mikrometre
dak.	: dakika
Cu	: Bakır
Na	: Sodyum
Fe	: Demir
H	: Hidrojen
Cl	: Klor
EEİ	: Elektro Erozyon İşleme
CNC	: Bilgisayar Sayımlı Kontrol
Å	: Ångström
Pb	: Kurşun
Cd	: Kadmiyum
Cs	: Sezyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Zn	: Çinko
Ni	: Nikel
Hg	: Civa
Mn	: Mangan
Sr	: Stronsiyum
Ba	: Baryum
Ca	: Kalsiyum
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

ppm	: mg/L düzeyinde derişim
ppb	: µg/L düzeyinde derişim
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
N_j	: Uyarılmış düzeydeki atom sayısı
N_o	: Temel düzeydeki atom sayısı
k_b	: Boltzmann sabiti
E_j	: Uyarılmış düzey ile temel düzey arasındaki enerji farkı
P_j, P_o	: İstatistiksel faktörler
I_o	: Ortama gelen ışıma şiddeti
I	: Ortamdan çıkan ışıma şiddeti
mS	: MiliSiemens
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
EDS	: Enerji Yayıcı Spektroskopi
Na-DDTC:	Sodyum Dietil Ditiokarbamat
XRF	: X Ray Floresans
MKH	: Malzeme kaldırma hızı
F	: Kolomb sabiti
v	: Element yükü
ρ	: Yoğunluk
A	: Elementin mol kütlesi (g)
G	: İletkenlik (S)
I	: Akım (A)
C_o	: Başlangıç bakır iyon derişimi (ppm)
C_f	: Çıkış bakır iyon derişimi (ppm)
y_z	: Zeolitin bakırıyonu tutma verimi
y_f	: Filtrenin bakır iyonu tutma verimi
b	: Langmuir denge sabiti (L/g)

C_e	: Bakır iyonlarının denge derişlimi (mg/L)
C_t	: Herhangi bir t zamanındaki bakır iyon derişimi(mg/L)
D	: Gözenek ve yüzey difüzyon toplamı (cm^2/s)
d	: İyon değiştirici partikülün ortalama çapı (cm)
k	: 1. derece hız sabiti(L/min)
k_1	: Pseudo-1 derece hız sabiti (L/min)
k_2	: Pseudo-2. derece hız sabiti (g/mgmin)
k_{id}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g min}^{1/2}$)
k_f	: Kütlev transfer katsayısı
k_F	: Freundlich sabiti (mg/g)
m	: Adsorbent miktarı (g/cm^3)
n	: Freundlich sabiti
q_e	: Denge sorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: Herhangi bir t zamanındaki sorpsiyon kapasitesi(mg/g)
Q_0	: Langmuir sabiti (tek tabaka kapasitesi ile ilgili) (mg/g)
t	: Zaman
V	: Metal iyonu çözeltisi hacmi (L)
α	: Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g min)
β	: Desorpsiyon sabiti (mg/g min)
y_1	: 100ppm ve üzeri derişimler için zeolitın adsorpsiyon verimi
y_2	: 50 ve 100 ppm arası derişimler için zeolitın adsorpsiyon verimi
y_3	: 25 ve 50 ppm arası derişimler için zeolitın adsorpsiyon verimi
y_4	: 100ppm ve üzeri derişimler için filtrenin adsorpsiyon verimi
y_5	: 50 ve 100 ppm arası derişimler için filtrenin adsorpsiyon verimi
y_6	: 25 ve 50 ppm arası derişimler için filtrenin adsorpsiyon verimi
t_k	: Reçine kolonu kapasitesinin dolma süresi (saat)

1. GİRİŞ

Bu çalışmada metal parçaların elektrokimyasal yöntemle işlenmesi sonucunda oluşan ve ağır metal iyonları ihtiva etmesi dolayısı ile arıtılması gereken atık elektrolit sıvısının yeniden kullanılabilmesi için bir sistem önerilmiştir. Günümüzde endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal iyonları, toprak, hava ve su için önemli kirleticiler arasındadır. Kirlenen bu sahalar, bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler 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 daha da önem kazanmaktadır. Toprak ve havada kirlilik yaratan materyallerin zamanla yağmur, kar gibi etkenlerle suya geçmesinden dolayı kirlilikler içinde en önemlisi su kirliliği olarak düşünülebilir. Bu nedenle su kirlenmesinde özellikle endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal kirliliğinin dünyaca kabul edilen limit olan 0,5 - 3 ppm'e kadar indirmek gerekmektedir.

Sanayi atık sularının arıtılması için verimli ve ekonomik yöntemler geliştirilmesi ve kullanılması sonucu doğal kaynak tüketiminin azaltılması ile ülke ekonomisine fayda sağlanabilmektedir. Atık sularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atık suların arıtma verimini etkilemekte ve suyun ayrılması sonrası oluşan çamurun özellikle 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 ortama göre uygun yöntemler seçilerek zehirli maddelerden belirli oranda arındırılmalıdır. Aksi takdirde bu maddeler, deşarj edildikleri ortamda oksijeni tüketerek, zehirlenme yoluyla akarsu, göl ve denizlerdeki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadır.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallerden en önemlilerinden biri bakırdır. Bakır genelde metal işleme sanayi atık sularında bulunur. Metal sanayi atık suları nicelik açısından az olmakla birlikte, toksik özellikte olmaları nedeniyle alıcı ortama verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir.

Bu çalışmada elektrokimyasal işleme sonucu bakır iyonları ile kirlenmiş elektrolit sıvısının arıtılıp sisteme yeniden beslenmesi amaçlanmıştır. Elektrokimyasal

işleme (EKİ) yöntemi anodik kutuptaki işlenecek parçanın yüzeyinden metal atomlarının katotik kutuptaki takım üzerinden geçirilen doğru akım yardımıyla parçalanarak iyon haline dönüştürülmesi ve bu metal iyonlarının elektrolit olarak adlandırılan iletken sıvı yardımıyla işleme bölgesinden uzaklaştırılması şeklinde tanımlanmaktadır.

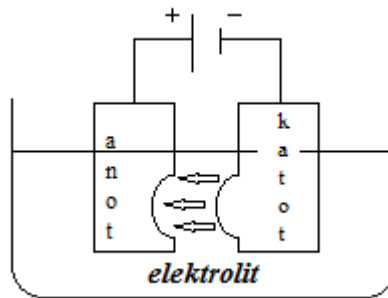
Eser miktardaki metal iyonların tayin edilip arıtılmasında kullanılan yöntemlerin amacı, daha düşük analit derişimlerinin tayin edilebilmesi ve analitin matriks bileşenlerinden etkin bir biçimde ayrılmasıdır. Ayırma için sıkça kullanılan teknikler; iyon değıştirme, elektro biriktirme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonudur. İyon değıştirme yöntemi ile elektrokimyasal işleme cihazının elektroliti içerisindeki bakır iyonlarının arıtılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yapılan bu çalışmada katı faz yani adsorban olarak zeolit, filtre ve Lewatit TP 207 reçinesi kullanılmıştır. Ayrıca yapılan deneylerin sonucunda, elektrokimyasal işleme aletinin elektroliti için bir arıtım modeli geliştirilmiştir. Bu çalışmada, atık suların temizlenmesinde hem ekonomiklik hem de etkinlik açısından ve kullanılabilirliği oldukça yaygın olduğundan adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışma ile atık suların arıtılıp yeniden kullanılmasının öneminin ve ekonomiye sağlayacağı yararın vurgulanması amaçlanmaktadır.

Tez kapsamında ilk bölümde elektrokimyasal işleme yönteminin önemi, çalışma prensibi ve avantajları vurgulanmıştır. Bu yöntemle metal işleme sonrası oluşan atık elektrolitin arıtılmasında adsorban olarak kullanılan malzemelerin özellikleri belirtilmiştir. Malzeme ve deneyler kısmında laboratuvar çalışmaları anlatılmış, sonuçlar yorumlanmıştır. Hesaplamalar kısmında zeolit, filtre ve Lewatit TP 207'nin adsorplama kinetikleri yazında varolan modeller ile açıklanmıştır. Modelleme kısmında ise elektrokimyasal işleme sırasında bakır iyonları ile kirlenmiş elektrolit sıvısının arıtılıp sisteme yeniden beslenmesi amacı ile elektrolitin çıkış derişimine bağlı olarak en verimli arıtma parametrelerini belirlemek amacı ile matematiksel bir model geliştirilmiştir.

2. ELEKTROKİMYASAL İŞLEME

Elektrokimyasal işleme (EKİ) yöntemi talaşlı imalata dayanan geleneksel işleme yöntemlerine ve geleneksel olmayan yeni yöntemlere göre üstün nitelikli işleme yapılmasını sağlamaktadır ve daha fazla kullanım avantajına sahiptir. Günümüzde elektronik, havacılık, uzay ve tıbbi malzeme sanayilerinin özel üretim talepleri talaşlı imalat yöntemleri ile karşılanamamaktadır [1]. Ülkemizde uygulama alanı bulamayan EKİ yönteminin bu tür alanlarda büyük avantajlar sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu yöntemle çok ince plakalar, aşırı kırılgan malzemeler ve karmaşık şekillere sahip parçalar kolaylıkla ve çok yüksek yüzey pürüzsüzlüğü sağlanarak işlenebilmektedir [2].

Bu çalışmada kullanılan EKİ tezgahını oluşturan ana unsurlar üç-eksende hareket edebilen otomatik kontrollü bir tezgaha bağlı takım ucu sistemi, darbeli DC (doğru akım) güç kaynağı, elektrolit dolaşım ve arıtma birimleridir. Güç kaynağı kullanılarak takım ucu ve işlenecek malzeme arasında voltaj farkı yaratılarak takım ucunun katot, işlenecek malzemenin anot olarak görev yapması sağlanmaktadır. EKİ yöntemi anodik kutuptaki işlenecek parçanın yüzeyinden metal atomlarının katodik kutuptaki takım üzerinden geçirilen doğru akım yardımıyla parçalanarak iyon haline dönüştürülmesi ve bu metal iyonlarının elektrolit olarak adlandırılan iletken sıvı yardımıyla işleme bölgesinden uzaklaştırılması şeklinde tanımlanmaktadır. Bu işleme yöntemi ile iletken olmak koşuluyla sert ve karmaşık şekillere sahip her metal işlenebilir [3]. EKİ'nin basit çalışma prensibi Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. EKİ'nin basit çalışma prensibi[4]

EKİ yönteminde işleme verimliliğini etkileyen en önemli değişkenler uygulanan gerilim ve darbe özelliği, elektrolit derişimi ve iletkenliği, elektrotlar arasındaki

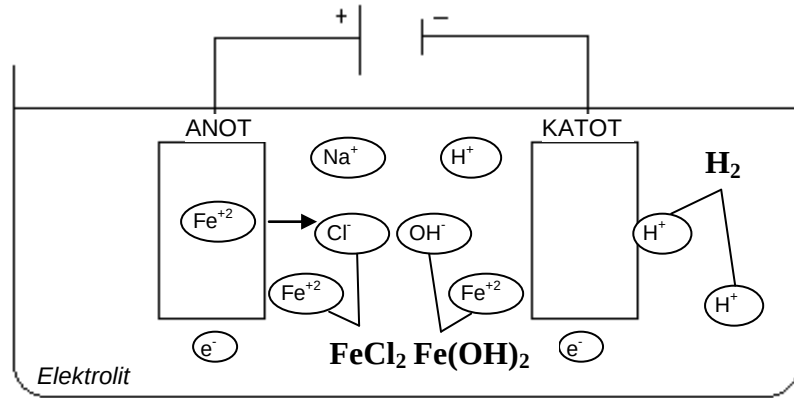
mesafe ve kullanılan akım yoğunluğudur [3-5].0,1 mm'den daha düşük elektrot mesafelerinde, 8-30 V gerilim ve 10-100 A/cm² akım yoğunluk değerlerinde çalışılmaktadır. Katodun iş parçası yüzeyindeki hareketinin hızı 1-20 mm/dak civarındadır. İşlemin 20-50 °C arası sıcaklıklarda olması hem işleme kolaylığı hem de boyutsal kararlılık sağlamaktadır. Elektrotlar arası bölgede oluşan ısı, kirlilikler ve gaz baloncukları 1-6 cm³/s civarı hız ile akan elektrolit ile işlenen bölgeden uzaklaştırılır. Bu özellikler sonucunda 0,1-2,5 µm arası yüksek yüzey pürüzsüzlükleri elde edilebilmektedir [2-6]. EKİ ile ilgili çalışma değerleri Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1.EKİ cihazının çalışma parametreleri [5]

Katot uç	Bakır, çelik yada pirinç
Güç kaynağı	5 – 30 V, Doğru akım (DC)
Akım yoğunluğu	10 – 500 A/cm ²
Malzeme kopma hızı	1600 mm ³ /dak.
Elektrolit	NaCl (60 – 240 g/L) NaOH (60 – 240 g/L) NaNO ₃ (120 – 480 g/L)
Elektrolit hızı	6 cm ³ /s
Uygulama	Sert malzemelerin işlenmesi
Sıcaklık	20 – 50°C

Sistemin kontrollü çalışmasının sağlanabilmesi için katot ucu tasarımını doğru yapmak, katot ile anot arasındaki mesafeyi doğru ayarlamak, akım yoğunluğu ve voltaj değerlerini kontrol altında tutmak ve sistemin kararlı çalışabilmesi için elektrolit derişimini sabit tutmak gerekmektedir [3]. Elektrolit sıvısının anodik kutupta bulunan işlenecek malzemeden kopan metal iyonlarıyla kirlenmesi iletkenliğinin artmasına ve işlenecek malzemeden istenilenden daha fazla metal iyonu kopmasına sebep olmaktadır. Dolayısı ile elektrokimyasal yöntem ile işlenecek malzemenin yüzeyinde hedeflenen şekilde ve miktarda aşınma elde edilebilmesi için elektrolit derişimini sabit tutabilmek ve çevreye zararlı ağır metal ve metal bileşikleri oluşmasını engellemek amacı ile elektrolit sıvısının arıtılması ve sistem için uygun hızda dolaşımının sağlanması gerekmektedir. Metal endüstrisinde EKİ tezgahı ile en çok işlenen metallerin başında demir, nikel, bakır

ve bu metallerin alaşımları gelmektedir. Elektrolit sıvısını metal iyonlarından arındırabilmek için sistemin çalışma şartlarına göre fiziksel, kimyasal veya bunların birleşimi yöntemler kullanmak gerekmektedir. Elektrolit içerisine zeolit, perlit gibi doğal mineraller ve diğer kimyasal katkı maddeleri eklenerek metal iyonlarının çöktürülmesi veya iyon değiştirme ve benzeri süzdürme yöntemleri vasıtası ile metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması mümkündür [7-10].Demir iş parçasının elektrokimyasal yöntemle işlenmesi sonucu elektrolit içine çözülerek karışan demir iyonları ile ortamda bulunan diğer kimyasalların olası tepkime mekanizmaları Şekil 2.2 ve Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2.EKİ’de gerçekleşen tepkimelerin şematik gösterimi [4]

Çizelge 2.2. Elektrokimyasal işleme sırasında meydana gelen tepkimeler [4]

Anottaki tepkimeler	Katottaki tepkimeler
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 \downarrow$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{FeCl}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}^-$ $2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$ $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3$ $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HCl}$ $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$ $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}(\text{OH}) + \text{H}^+$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$

2.1. Avantajları

EKİ yönteminde, iş parçasından daha sert takım ucu kullanılabilmekte ve takım ile işlenen parça arasında fiziksel temas olmadığından takım aşınması gibi sorunlar oluşmamaktadır. Talaşlı imalatın yeterli kalmadığı durumlarda tercih edilen yeni bir teknoloji elektro-erozyon ile işleme (Electrodischarge) EEİ yöntemidir. EKİ'nin EEİ yöntemine göre üstünlüğü sistemde çok yüksek sıcaklık ve ark oluşumunun neden olabileceği ısıl gerilimlerin ve takım aşınmasının oluşmamasıdır. EKİ yönteminin hassasiyeti ve tekrar edilebilirliği daha yüksektir. Bu yöntemde mekanik kuvvet uygulanmadığı için işlenecek parçanın tezgaha bağlanması ve sabitlenmesi daha kolaydır [1-2].

2.2. Elektrokimyasal İşleme Cihazında Önemli Unsurlar

2.2.1. Servo Sistem

Bu tez kapsamında kullanılan elektrokimyasal işleme cihazında takım ucunun Z-eksenindeki hareketini CNC'ye ek olarak kontrol eden servo sistem bulunmaktadır. Servo sistem anot ve katot arası boşluk mesafesinin sabit kalmasını sağlamaktadır. Bu mesafe sabit kalmaz ise katot uç anot uca değer ve kısa devre oluşur bu durumda anot katot arasından akım geçememekte ve işleme gerçekleşmemektedir [11].

2.2.2. Katot Ucu İlerleme Hızı

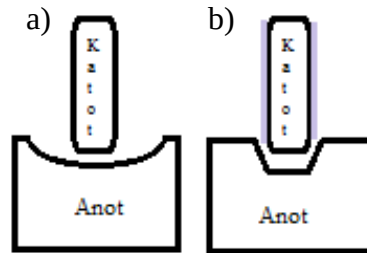
Elektrokimyasal işleme alanında yapılan çalışmalarda anot ve katot arası boşluk mesafesinin 0,01 – 0,07 mm arası değişen değerlerde tutulmasının uygun olduğu saptanmıştır. Boşluk mesafesi ne kadar küçük olursa, işleyen ve işlenen metal arasındaki elektrik direnci o kadar düşük olmaktadır. Elektrik direncinin düşük olması ara bölgeden geçen akımın yüksek olmasına sebebiyet vermektedir. Yüksek akım sonucu da anottan kopan metal iyon miktarı artmaktadır [3]. Katot ucunun ilerleme hızı, kopan malzeme miktarı ile doğru orantılıdır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada katot ucunun ilerlemesi, Z-ekseni boyunca kontrol edilebilen bilye yataklı mil yardımı ile gerçekleştirilmektedir.

2.2.3. Elektrolit

Elektrolit, anot ile katot arasında, iletkenlik sağlaması ve işlemenin gerçekleşmesi için gereklidir. Elektrolit, ara bölgede oluşan ısıyı kontrol altında tutulması ve işleme sonucu oluşan talaşın ara bölgeden uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Elektrolit hızının işleme yüzeyi ve aletin çalışma parametrelerine bağlı olarak 4 - 6 cm³/s arasında değişen değerlerde tutulması gerekmektedir. Elektrolit sıvısı, iletkenlik değerinin iyi olmasına ek olarak, korozif olmamalı ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır [5].

2.2.4. Katot Ucu Tasarımı

Katot ucu tasarımında en önemli nokta iletkenliği iyi olan bir malzeme seçilmesidir. Elektrokimyasal işlemede önemli sorunlardan biri katot ucun kenarlarından geçen akım sonucu, işlemenin kontrolünün zorlaşması ve anot iş parçasından istenilenin dışında malzeme kopmasıdır. Şekil 2.3.a'da yalıtkan malzeme ile kaplanmamış, Şekil 2.3.b'de ise yalıtkan reçine ile kaplanmış katot uç gösterilmiştir. Dolayısı ile katot ucu, sadece anot yüzüne bakan kısmı açıkta kalacak şekilde yalıtkan bir malzeme ile kaplanmalıdır.



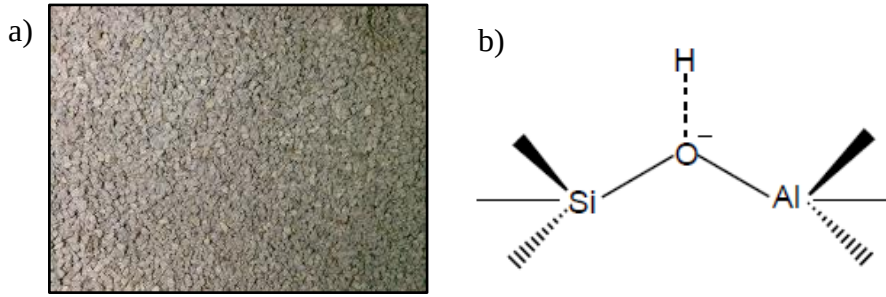
Şekil 2.3. a) Yalıtılmamış katot uç b) Yalıtkan reçine ile kaplanmış katot uç [6]

2.3. Kirli Elektrolit Arıtımı

Bu çalışmada elektrokimyasal işleme sonucu bakır iyonları ile kirlenmiş elektrolit sıvısının arıtımı için adsorban olarak doğal zeolit, Lewatit TP 207 katyon tutucu polimer bazlı reçine ve kağıt filtre kullanılmıştır.

2.3.1. Doğal Zeolit

Mikro gözenekli ve kristal yapıya sahip bir mineral olan zeolit, yaklaşık 260 yıl önce İsveç mineralog Axel Fredrick Cronstedt tarafından keşfedilmiştir [12]. Cronstedt araştırmaları sırasında, zeoliti volkanik patlamalar sonucu oluşan kayaların gözeneklerinde bulmuştur. Mineralog Cronstedt zeolitın ısıtıldığında yüksek oranda buhar ürettiğini fark ettikten sonra bu minerale 'zeolit' denmesinin yerinde olduğunu saptamıştır. 'Zeo' Yunanca kaynamak, 'litos' ise taş demektir [12]. Zeolit yapıları silikon ve alüminyum katyonlarından oluşmaktadır. Bu katyonlar dört oksijen (O) tarafından tetrahedral olarak koordine edilirler ve böylece 3 boyutlu makro moleküler kristaller oluşur. Bu kristallerin 4-12 Å boyutları arasında değişen gözenekleri vardır [13]. Çalışmada kullanılan doğal zeolit ve zeolitın moleküler yapısı Şekil 2.4.a ve Şekil 2.4.b'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. a) Doğal zeolit b) Zeolitın kimyasal yapısı [14]

2.3.1.1. Zeolitın Kullanım Alanları

Doğal zeolit, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin elverişli olmasından kaynaklı olarak, son yıllarda giderek daha önemli bir malzeme haline gelmiştir [15]. Gözenekli yapıları ile iyon değiştirici olarak rol oynamaları, doğal zeolitlerin en önemli özelliğidir. Başlarda zeolit, suyun ve organik bileşiklerin uçurulması için kullanılan gazların saflaştırılmasında kullanılmıştır; ancak yapılan çalışmalar sonucunda, farklı izomer ve gaz bileşiklerinin ayrıştırılması için de kullanılmıştır [16]. Günümüzde radyo aktif atıkların temizlenmesinde de kullanılan zeolitın en önemli özelliği gözenekli yapısı sayesinde, iyon tutabilmesidir. Bu özelliği zeolitın atık su içindeki metal iyonlarının temizlenmesi yönünde kullanımını yaygınlaştırmıştır. İyon tutma işlemi zeolitın doğasına, seçiciliğine ve tutulacak katyonun derişimine

bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Zeolitin metal iyonlarına karşı olan seçiciliği $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^{+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$ olarak değişmektedir [10]. Zeolitin iyon tutma özelliğinin iyi olmasına ek olarak düşük maliyetli olması atık sulardaki metal iyon kirliliklerinin zeolit ile giderilmesinde birçok endüstri alanında tercih sebebi olmuştur [17]. Zeolitin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.3'te görülmektedir.

Çizelge 2.3.Zeolitin kimyasal ve fiziksel özellikleri [18]

Kimyasal bileşeni	%	Fiziksel özellikleri	Değerler
SiO ₂	69,31	Gözeneklilik	%41,5
Al ₂ O ₃	13,11	Yoğunluk	2,27 g/cm ³
Fe ₂ O ₃	1,31	Birim hacimdeki ağırlık	1,32 g/cm ³
CaO	2,07	Özgün örneğin su absorpsiyonu	% 31,3
MgO	1,13	Öğütülmüş örneğin su absorpsiyonu	% 103,7
Na ₂ O	0,52	Yağ absorpsiyonu	51 g yağ / 100 g örnek
K ₂ O	2,83	Aklık	% 68
SO ₃	0,10	pH	7,5
H ₂ O	6,88		
Si / Al	4,66		

2.3.2. Lewatit TP 207

Tez çalışması kapsamında tuzlu sudan ağır metal iyonlarının arındırılması amacıyla uygun polimer bazlı katyon tutucu reçine tercih edilmiştir.

Lewatit TP 207, stiren (C₆H₅CH=CH₂) matriksi içinde işlevsel iminodiasetik asit grupları içeren iyon değiştirici bir reçinedir. Polistiren; köpük, sentetik kauçuk ve plastik yapımında kullanılan, reaktif, renksiz ve organik bir hammaddedir [8]. Lewatit TP 207 zayıf asit çözeltisinden zayıf bazik çözeltisine kadar geniş bir aralıkta çalışabilen, çözelti içindeki ağır metal ve/veya metal iyonlarının arındırılmasında etkin olarak kullanılan bir reçinedir. Lewatit TP 207 reçinesinin metal iyonlarına karşı olan seçiciliği $Cu^{2+} > Fe^{3+} > H^{+} > Hg^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Na^{+}$ olarak değişmektedir. Magnezyum, kalsiyum ve sodyuma olan ilgisizliği, Lewatit TP 207 reçinesinin, tuzlu sulu çözeltilerin arıtılmasında aktif olarak kullanılmasını

sağlamaktadır [19-20]. Çalışmada kullanılan Lewatit TP 207 reçinesi Şekil 2.5'te, reçinenin özellikleri ise Çizelge 2.4'te görülmektedir.

Çizelge 2.4. Lewatit TP 207 reçinesinin özellikleri [8]

Özellik	Değerler
İşlevselGrup	İminodiasetik asit, çapraz bağlantılı polistiren
Matriks yapısı	Makro gözenek
pH aralığı	0 - 14
Tane genişliği	0,4 – 1,25 mm



Şekil 2.5.Lewatit TP 207 reçinesi

2.3.2.1. Lewatit TP 207'nin Kullanım Alanları

Lewatit TP 207 reçinesi özellikle metal işleme endüstrisinde, soğutma sularının arındırılmasında ve deniz sularında mevcut olan metal iyon kirliliklerinin ölçülerek tayin edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında atık su arıtım tesislerinde temizleyici reçine olarak görev yapmaktadır. Lewatit TP 207 galvanize sanayide durulama suyunda bulunan yararlı metallerin geri kazanılmasında, hidrometalurjik çözeltiler içinde bulunan ağır metallerin arındırılmasında ve kirlenmiş yer altı suyunda bulunan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Lewatit TP 207 reçinesi ağır metal ve metal iyonları içeren atık sivilarda etkili ve ekonomik bir arıtım sağlamaktadır. Lewatit TP 207 katyon tutucu reçinenin, endüstri ürünü olması sebebiyle kullanımı oldukça kolaydır. Reçinenin geri yıkanabilir ve birçok kez kullanılabilir olması, bu reçinenin metal iyonlarının arındırılması için tercih edilmesini sağlamıştır [19-20].

2.3.3. Kağıt Filtre

Kağıt filtre akışkanlar içindeki partikülleri ayırmak için yaygın olarak kullanılan yarı geçirgen bir bariyerdir. Kağıt filtrenin önemli parametreleri filtrenin ıslaklığa karşı mukavemeti, gözenekliliği, partikül tutma verimi ve kapasitesidir. Yüksek derişimlere sahip metal iyon çözeltilerinin arıtım işleminde, kağıt filtrenin etkin olarak kullanılması mümkündür [21]. Şekil 2.6'da çalışmada kullanılan kağıt filtre gösterilmiştir.



Şekil 2.6.Kağıt filtre

2.4. Bakır Metalinin Özellikleri

Bakır metalinin iletkenliğinin çok yüksek olması ve ekonomik olarak temin edilebilmesi bu metalin elektrik-elektronik sanayi için vazgeçilmez bir malzeme olmasını sağlamıştır. Bakır birçok metal ile alaşım halinde kullanılmaktadır. Bakır metalinin en önemli özelliği yumuşak malzeme olmasıdır. Bakır kolayca şekil alabilmesi ve bükülebilmesi nedeniyle bozuk paraların, elektrik tellerinin ve su borularının yapımında kullanılmaktadır.

Her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakır canlı vücuduna alınmaktadır. Vücuda alınan bakır miktarının tahammül edilen sınırı (1000 µg/dL)aşması durumunda ciddi sağlık problemleri ortaya çıkabilmektedir. Havadaki bakır derişimi oldukça düşüktür (% 0,01)bundan dolayı soluma ile bakıra maruz kalma ihmal edilebilir. Fakat bakır cevherini metale işleyen endüstrilerde çalışan ve bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadır. Bakır dumanına, tozuna veya sisine endüstriyel olarak maruz kalma durumunda burunda mukoza tabakasında kaşınma, yanma ve acı hissi belirir. Bu durum ağız ve göz tahrişine, baş ağrılarına,

karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kanserojen olup olmadığı henüz saptanmamıştır [22]. Bakıra uzun süreli maruz kalmanın sürekliliği durumunda, zehirlenme gerçekleşir. Kronik bakır zehirlenmesi Wilson Hastalığı ile sonuçlanmaktadır ve karaciğer sirozu, beyin ile karakterize edilmektedir. Uzun süreli yüksek derişimdeki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekanın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren bilimsel makaleler bulunmaktadır [23-24]. Bakır miktarı kanda 0,9 mg/L düzeyini geçmemelidir. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme sularında belirlediği bakır sınır değeri 0,05–1,5 mg/L'dir. Türkiye için Çevre ve Orman Bakanlığı'nın belirlediği içme suyundaki bakır sınır değeri ise 2 mg/L'dir [25]. Bu sebeple bakır iyonları ile kirlenmiş suların, alıcı bölgeye verilmeden önce bakır iyon derişiminin kabul edilen değere düşürülmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında elektrolit içindeki bakır iyon miktarının uygun arıtma yöntemleri kullanılarak düşürülmesi ve bakır iyonlarının uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Bu çalışmada kirli elektrolit içindeki bakır iyon tayini AAS ile yapılmıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan atomların elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının N_j , temel düzeydeki atom sayısına N_o , oranı Boltzman eşitliği (Eşitlik 2.1) ile verilmektedir [26].

$$N_j / N_o = (P_j / P_o) e^{-(E_j / k_b T)} \quad (2.1)$$

Burada; k_b Boltzmann sabitini ($1,38 \times 10^{-16}$ J s), T sıcaklık değerini (K), E_j uyarılmış düzey ile temel düzey arasındaki enerji farkını, N_j uyarılmış atom sayısını, N_o temel düzeydeki atom sayısını, P_j ve P_o ise istatistiksel faktörleri göstermektedir.

Absorpsiyon işleminde atom düşük bir enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılmaktadır. Atomların dönme ve titreşim hareketi yapacak kadar

enerjileri olmadığı için ve bütün elektronik geçişleri temel düzeyde olduğu için atomik absorpsiyon spektrumları sadece birkaç dar çizgiden ibarettir. Günümüzde 70'in üzerinde elementin duyarlı olarak tayini AAS ile yapılabilir. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlenmiştir. Temel ilkeleri 19.yy'dan bu yana bilinmesine rağmen günlük ve rutin çalışmalara uygulanabilmesi 1955 yılından sonra gerçekleşmiştir [26]. Atomik absorpsiyon spektroskopisi özellikle metallerin eser analizinde kullanılan bir yöntemdir ve analiz edilecek örnekteki toplam metal miktarının tayininde kullanılır. Metalin örnekteki molekül şekli AAS yöntemi için önemli değildir. Örneğin, bir su örneğindeki toplam bakır tayininde bu bakırın hangi molekül şeklinde olduğu önemli değildir. Yöntem aşırı duyarlı olduğundan dolayı 1 ppm ve altındaki derişim değerlerindeki elementlerin tayininde kullanılabilir. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi, tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir. Bu serbestlik, örnekteki analiz elementini diğer elementlerden ayırmayı gereksiz kılmaktadır. Analiz elementini ayırma zorunluluğunun olmaması büyük zaman kazandırmaktadır ve birçok hata kaynağını gidermektedir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz Beer - Lambert yasasına dayanır. Bu yasa eşitlik 2.2'de gösterilmektedir ve ilgilenilen elementin derişimiyle ve ışın yoluyla doğru orantılıdır:

$$A = \log I_o / I \quad (2.2)$$

A tanımlanan absorbands değerini, I_o ortama gelen ışın şiddetini, I ortamdan çıkan ışın şiddetini göstermektedir.

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle element analizi yapıldığında, element önce yüksüz hale daha sonra buhar haline getirilir. Daha sonra analiz edilecek element bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna aktarılır. Ortama gelen ışın şiddeti ile ortamdan çıkan ışın şiddeti farkı, analiz elementinin absorpladığı ışın şiddetini gösterir. Bu değer yardımı ile analiz edilen elementin ne olduğu saptanır. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP (Inductively Coupled Plasma), lazer teknikleri ve alevli AAS kullanımı oldukça popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan genel analitik uygulamalarda tercih edilmektedir[23]. Bu tez çalışmasında kirli elektrolit sıvısı içinde Cu iyon tayininde de AAS yöntemi kullanılmıştır.

2.6. Sudan ve Sulu Çözeltilerden Metal İyonlarını Arındırma Yöntemleri

Arıtılmadan alıcı ortamlara verilen atık sular, su kaynaklarını kirletmekte ve tekrar kullanımını kısıtlamaktadır. Atık sularda bulunan, çevre ve canlılar için en tehlikeli olan maddeler ağır metal ve/veya metal iyonlarıdır. Eser miktarda bile sakıncalı olan bu maddeler arasında en önemli grubu Cu, Ni, Pb, Cr gibi elementler oluşturur [28-29]. Su ve sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının arıtılması birçok sanayi kuruluşunun başlıca sorunlarından biridir. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından metal sanayi atık sularındaki bakır iyon derişimi üst sınırı 2 ppm olarak belirlenmiştir [25]. Atık suların, Çevre ve Orman Bakanlığı'nın belirlediği üst derişim sınırları aşmaması vesanayi atık sularındaki ağır metallerin ve diğer metallerin çevreye ve evsel atık su arıtma tesislerine zarar vermemesi amacıyla önceden arıtılması gerekmektedir. Su ve sulu çözeltilerden ağır metal ve/veya metal iyonlarını arıtmak için başlıca iyon değiştirme, çöktürme ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri kullanılmaktadır.

i) İyon değiştirme yöntemi: Bu yöntem çözelti içinde bulunan iyonların temas ettikleri katı maddenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirmesine dayanır. Örnek çözeltisi iyon değiştirici reçineden geçirilirken analit iyonları reçinede tutunmalı, matriks tutunmamalıdır. Böylece seçimli olarak bir ayırma sağlanır. Reçine üzerinde tutunan eser elementler, reçine hacmi sıvıya göre daha küçük olduğundan deriştirilmiş olur. Eser elementlerin arıtımında iyon değiştirme yöntemi kullanılacaksa, iyon değiştirici analit için seçimlilik göstermeli ve iyon değiştirme kapasitesi yüksek olmalı, iyon değiştirme hızlı gerçekleşmeli ve dengeye çabuk ulaşmalıdır. İyon değiştirme dengesi tersinir olmalı, reçine durağan özellik göstermelidir. Reçine sıcaklık ile bozulmamalı, su ile şişmemelidir[7].

Sağ ve arkadaşları [30] atık sulardan bakır iyonlarını arındırmak için aktif çamur ile biyosorpsiyon yöntemini kullanmıştır. Ölü hücrelerle ağır metal iyonlarının adsorplanarak giderimi olayı 'biyosorpsiyon' olarak tanımlanmaktadır. Çalışmada biyosorpsiyon işlemini yapan hücreler atık sudaki bakır (Cu) iyonlarının tutulmasında aktif rol oynamıştır. Cu iyonlarının başlangıç derişimleri 0,39 - 4,94 mmol/L arasında değişmektedir. Çalışmada atık sulardaki bakır iyonları, başlangıç derişimine ve sistemin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak % 40,5 ile % 76,9 arasında değişen verim değerleri ile adsorplanmıştır. Bakır iyonu başlangıç

derişimi arttıkça, biyosorpsiyon verimi düşmüştür. Çalışma sonucunda; biyosorpsiyon metodunun, tutulmuş ölü hücre tekniğinin kesikli sistem ile birlikte kullanılması suretiyle, atık sulardaki ağır metallerin adsorplanmasında önemli bir çözüm teklifi olabileceği belirtilmiştir.

Jo ve arkadaşları [10] atık sulardaki metal iyonlarını arındırmak için geri kazanılmış atık adsorban kullanmışlardır. Kullanılan adsorbanın kimyasal bileşimi Çizelge 2.5'te görülmektedir.

Çizelge 2.5. Kullanılan adsorbanın kimyasal bileşimi [10]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
45,58	18,60	8,08	2,17	0,7 8	0,18	0,51
TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	C	ZrO ₂	Kayıp	Toplam
1,33	0,24	0,05	18,07	0,33	4,07	100,00

Arıtım işlemi kesikli sistem yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan bakır iyon derişimi 11,35 - 18,8 mg/L arasındadır. Metal iyonlarını tutmuş adsorbanın analizi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji yayıcı spektroskopi (EDS) yardımı ile yapılmış ve sonucunda adsorbanın bakır iyonuna karşı yüksek seçiciliği olduğu saptanmıştır. Ayrıca adsorbanın bakır için kapasitesinin 0,37 – 5,1 mg/g adsorban oranında olduğu belirtilmiştir. Çalışma sonucu olarak düşük maliyeti ve yüksek arıtım kapasitesine sahip olması sebebiyle, atık sulardan metal iyonlarının arındırılması için geri kazanılmış atık adsorban kullanmanın etkili olacağı önerilmiştir.

Wang ve arkadaşları [9] sudan metal iyonlarının arındırılması için iyon değıştirici olarak görev yapan çift fonksiyonlu şelat reçineler kullanmışlardır. Şelat polimeri yüksek performanslı bir malzeme olması sebebiyle seçilmiştir. Çalışmada şelat bazlı reçinelerin diğer iyon değıştirici reçinelere göre, metal katyonların sorpsiyonunda daha yüksek bir seçiciliğe sahip olduğu belirtilmektedir. Şelat bazlı iyon değıştirici reçinelerin analizi atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile yapılmıştır. Çalışmada kullanılan bakır iyon derişimi 0 - 6,25 mmol/L arasındadır. Çıkan sonuçlara göre şelat bazlı reçinelerin sulardaki bakır iyonlarını başlangıç

derişimine bağlı olarak % 34 ile % 86 arasında değişen verim değerleri ile tuttuğu saptanmıştır. Düşük derişimlerde verim yüksek iken, yüksek derişimlerde verim düşmüştür. şelat reçineler ile adsorpsiyonun hızlı olduğu ve kullanılan yöntemin sulardan metal iyonlarını arındırmak için etkin olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Soylak ve arkadaşları deniz suyunda bulunan metal iyonu tayini ve arıtımı üzerine çalışmışlardır. Deniz suyu tuz derişimi 30 g NaCl / L'dir. Calmagite ve sodyum dietil ditiokarbamat (Na-DDTC) ile zenginleştirilen metal iyonları, Amberlite XAD-1180 [28], Amberlite XAD-2000 [29], Amberlite XAD-16 [31] iyon değiştirici reçineleri ile arındırılmıştır. Çalışmada calmagite ve Na-DDTC kimyasalları, deniz suyundaki matriks etkilerini yok etmek amacı ile kullanılmıştır. Amberlite XAD-1180, XAD-2000 ve XAD-16 reğinelerinin ne kadar metal iyonu tuttuğu atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile saptanmıştır. Çalışmada çıkan sonuçlara göre deniz suyundaki bakır iyonunun % 95'e yakını Amberlite XAD reçineleri tarafından tutulmuştur. Çalışmada kullanılan bakır iyon derişimi 0 – 0,4 mg/L arasındadır. Bakır iyon derişimi düştükçe metal iyonu geri kazanım veriminin de düştüğü belirtilmiştir. 0,05 mg/L bakır iyon derişimi için geri kazanım verimi % 100 iken, 0,2 mg/L bakır iyon derişimi için geri kazanım veriminin % 93 olduğu belirtilmiştir. Reçinenin metal iyonu tutma veriminin oldukça yüksek olduğu, geri yıkanabilir ve birçok kez aynı verimle kullanılabilir olması vurgulanarak, yöntemin deniz suyundaki metal iyonlarının tayini ve arındırılması ile ilgili etkinliğinin yüksek olduğu belirtilmiştir.

Vaughan ve arkadaşları [32] sulu çözeltilerdeki metal iyonlarını arındırmak için modifiye edilmiş mısır koğanları kullanmışlardır. Çalışmada sitrik asit yada fosforik asit ile modifiye edilmiş mısır koğanları ile metal iyonlarının absorplanması incelenmiştir. Çalışmada, su ve sulu çözeltilerden metal iyonlarının arındırılması için kullanılan polimer bazlı katyon tutucu iyon değiştirici reçinelerin, doğada çözünemez ve yenilenebilir olmaması sebebiyle tercih edilmediği belirtilmiştir. Sentetik reçinelerin ise etkili bir arıtım sağlamasına karşın maliyetinin yüksek olması sebebiyle tercih edilmediği belirtilmiştir. Çalışmada tarımsal atıkların yılda 320 ton gibi yüksek değerde olduğu ve bazı atıkların iyon değiştirici olarak görev aldığı belirtilmiş, bu kapsamda metal iyonlarının arındırılması için tarımsal atıkların kullanılması önerilmiştir. Mısır koğanı değirmencilik prosesinin yan ürünüdür ve

elde edilme maliyeti oldukça düşük bir maddedir. Mısır koçanının yapısında bulunan birçok polimerik malzeme, mısır koçanında iyon değişimi için gerekli fonksiyonel grupları oluşturmaktadır. Çalışmada kullanılan bakır iyon derişimi 5 – 50 mM arasındadır. 1 g modifiye edilmiş mısır koçanının 0,5mmol oranında bakır iyonu tuttuğu saptanmıştır. Çalışma sonucuna göre modifiye edilmiş mısır koçanın, birçok polimer bazlı iyon değiştirici ile aynı oranda metal iyonu tutma kapasitene sahip olduğu belirtilmiştir.

Frew ve arkadaşları [21] kağıt filtrenin iyon değiştirici özelliklerinden faydanarak kağıt filtre ile metal tuzlarının sorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Whatman 41 marka kağıt filtre ile yapılan çalışmada, filtre yüzeyinin sodyum (Na) ya da hidrojen (H) ile koşullanması için filtre hidroklorik asit (HCl) ya da sodyum klorür (NaCl) ile yıkanmıştır. Çalışmada kullanılan bakır iyon derişimi 2 – 10 mmol/L arasındadır. Değişen başlangıç derişimine bağlı olarak 1 g filtrenin tuttuğu bakır iyonu miktarı Çizelge 2.6'da görölmektedir. Çalışma sonucunda yüksek derişime sahip metal iyonu içeren sulu çözeltilerin arıtılmasında yardımcı eleman olarak kağıt filtre kullanılmasının etkin olacağı belirtilmiştir.

Çizelge 2.6. Filtrenin bakır iyonlarının arındırılması üzerindeki etkisi [21]

[Cu ⁺²] (mmole/l)	*Na ⁺ kağıt filtre, Adsorblanan Cu ⁺⁺ (µmoles/g)	**H ⁺ kağıt filtre, Adsorblanan Cu ⁺⁺ (µmoles/g)
2	2,1	1,65
3	2,1	1,85
4	2,45	2,05
5	2,75	2,3
6	3,1	2,6
7	3,5	2,9
8	4,15	3,2
9	4,45	3,55
10	4,85	3,9
*Whatman 41 filtre sodyum klorit (NaCl) ile yıkanmış, yüzey sodyum (Na) ile koşullanmış		
**Whatman 41 filtre hidroklorik asit (HCl) ile yıkanmış, yüzey hidrojen (H) ile koşullanmış		

Iwatsuki ve arkadaşları [33] deniz tuzu içinde bulunan çözölmüş ve çözölmemiş metal bileşiklerin XRF (X-ray floresans) metodu ile tayinini incelemişlerdir. Tuz içindeki bakır iyon derişimi 0,2 mg/L'dir. Kurutulmuş deniz tuzu membran filtrelerden geçirilerek, filtreler XRF metodu ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak deniz tuzu içinde çözönmüş bakır iyonları % 100 verim ile uzaklaştırılmıştır. XRF metodunun diğler arındırma yöntemine göre hızlı ve basit olması sebebiyle tercih edildiğı belirtilmiştir.

ii) Çöktürme yöntemi: Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelti oluşturularak, eser elementlerin bu çökeltiiler üzerinde adsorplanmaları sağlanmaktadır. Çöktürme yöntemi ile eser bileşenler tek başına ayrılması sağlandığı gibi ana bileşenlerin de ayrılması sağlanabilmektedir. Çökeltme pH'sı denetlenmek suretiyle çöktürölecek metalin seçimi belirlenmektedir.

Eser elementlerin birlikte çöktürme ile kantitatif olarak ayrılmasında 'toplayıcı' adı verilen taşıyıcılar kullanılmaktadır. Örneğ çözeltisine yeterli miktarda çökelti oluşmasını sağlayacak kadar taşıyıcı ilave edilmelidir. Bu çökeltinin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çökelti üzerinde adsorplanmaktadır. Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de deriştirilmesi sağlanmaktadır [34].

Negrea ve arkadaşları [35] atık sulardan bakır iyonlarını arındırmak için birlikte-çöktürme yöntemi kullanmışlardır. Gravimetrik analizlerde çok sık kullanılan çöktürme işleminin, iki çözeltinin tepkimeye girmesi sonucunda istenilen maddenin çöktürölmesi esasına dayanır. Çalışmada kullanılan bakır iyon derişimleri 5 g/L, 10 g/L ve 15 g/L'dir. Bakır için çöktürme elemanı olarak 15% NaOH ve 20% Na₂CO₃ çözeltiiler kullanılmıştır. Çökme hızının başlangıç iyon derişimi arttıkça azaldığı belirtilmiştir. Denge koşuluna ulaşıldığında çözeltide çözönmüş halde 1,1 mg/L Cu iyonu kaldığı saptanmıştır. Çalışmalar sonucunda birlikte-çöktürme yönteminin, yüksek metal iyon derişimine sahip atık sulardaki bakır iyonlarının arındırılmasında etkin olarak kullanılabileceğı belirtilmiştir.

Djedidia ve arkadaşları [36] çalışmada, atık sulardan metal iyonlarının çeşitli bileşikler halinde çöktürölüp toprak, uçucu kül ve arıtma çamuru ile arındırılmasını

incelemiştir. Çalışmada kullanılan bakır iyon derişimleri 4 - 40 mg/L arasındadır. Bakır iyonları için çöktürücü eleman olarak sodyum hidroksit (NaOH), kalsiyum hidroksit (CaOH_2), sodyum hidroksit ve sodyum sülfür ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) birlikte kullanılmıştır. Bakırlı çöktürülen toprak, uçucu kül ve arıtma çamuru tarafından tutulması sağlanmıştır. Başlangıç iyon derişimi düştükçe arıtım veriminin düştüğü saptanmıştır. Toprak, uçucu kül ve arıtma çamurunun, atık sulardan bakır iyonlarını % 88 ile % 100 arasında değişen verimle arındırdığı belirtilmiştir.

Batley ve arkadaşı [37] deniz suyundaki (30 g NaCl/ L) ağır metal iyonlarını civa ile elektrodpozisyon yöntemi kullanarak pirolitik grafit kaplı tüpler üzerinde biriktirmişler ve tüplere yapışmış metal iyon miktarı tayinini atomik absorpsiyon cihazı ile saptamışlardır. Bu yöntem metal iyonlarını bir bölgede zenginleştirilmesini sağlayarak tayinlerini olanaklı hale getirmiştir. Çalışmada kullanılan ağır metal iyon derişimleri 0,02 ppb'dir. Yöntemin çok düşük derişime sahip metal iyonlu sistemlerde etkin olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

iii) Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi: Bu yöntem birbiri içinde çözünemeyen, karışamayan, aynı kap içinde bulundukları durumda dışarıdan bir etki yapılmadığı takdirde ayrı fazlar halinde kalan iki sıvı arasındaki kütle aktarımına dayanmaktadır. Biri 'girdi' (çözelti) diğeri çözücü olarak adlandırılan bu ikili sistemde çözücü 'girdi' (çözelti) içerisindeki istenilen bileşene seçimli olarak etki eder [38].

Mendiguchi'a ve arkadaşları [39] deniz suyunda bulunan bakır iyonlarının tayini ve uzaklaştırılması için sıvı membran kullanmışlardır. Sıvı membran, ön çöktürme ve ayırma işlemi için di-2-etilheksil fosforik asit barındıran parafin içermektedir. Çalışmada kullanılan bakır iyon derişimi 0,5 mg/L, tuz derişimi ise (NaCl) 35 g/L'dir. Bu yöntem ile deniz suyundan bakır iyonları % 90 oranında arındırılmıştır. Yöntemin basitliği ve doğruluğu bakımından diğeri yöntemlere göre üstün olduğu belirtilmiştir.

iv) Çöktürme - iyon değişirme yöntemi: Maruyama ve arkadaşları [40] sulardan metal iyonları ayırmak için fiziksel ve kimyasal yöntemi beraber kullanmışlardır. Fiziksel-kimyasal yöntem pıhtılaşma, çökelme, filtreleme ve karbon ile adsorplama içermektedir. Çalışmada pıhtılaştırıcı ve çöktürücü olarak düşük ve yüksek dozda

kireç ve demir sülfat, filtre olarak ise taşkömürü ve kum karışımı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan bakır iyon derişimi en az 20 mg/L'dir. Bakır için en yüksek arıtma verimi demir sülfat ve düşük dozda kireç kullanılan sistemlerde sağlanmıştır. Bu verim % 95-100 arasındadır. Yüksek dozda kirecin kullanıldığı fiziksel-kimyasal ayırma sisteminde ise bakır arıtım verimi %90-95 arasındadır. Fiziksel ve kimyasal yöntemin beraber kullanılmasının sudan metal iyon arıtım verimini artırdığı belirtilmiştir.

3. MALZEME VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

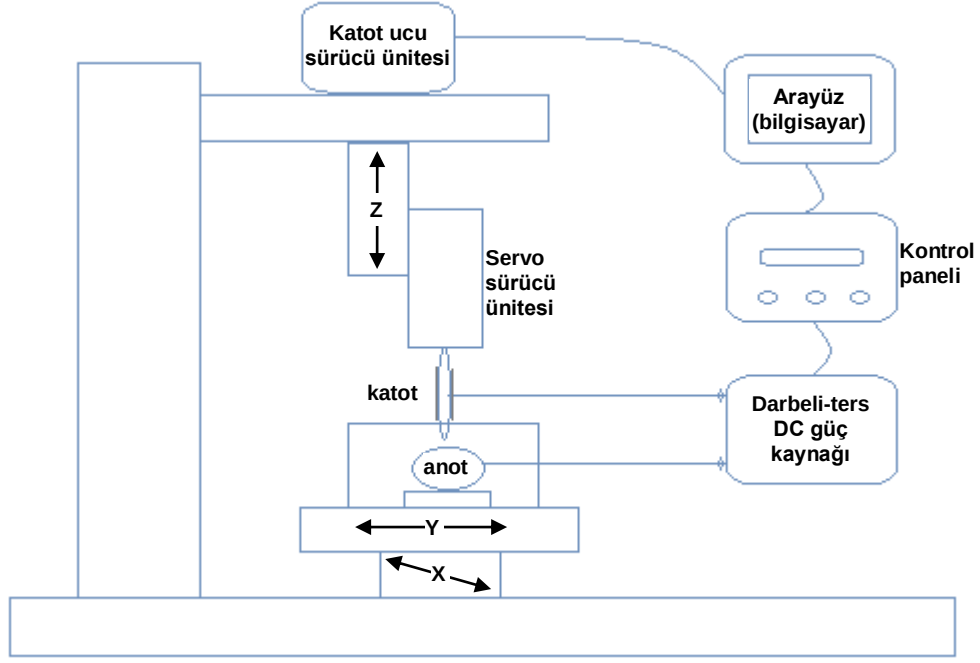
Çalışmada elektrokimyasal işleme için özel olarak geliştirilen otomatik kontrollü bir tezgah kullanılmıştır. Bu sistemde elektrotlar arası bir potansiyel farkı yaratılarak, işlenecek metal parçası yüzeyinden metal iyonlarının kopması ve kopan metal iyonlarının elektrolit sıvısı içine karışması sağlanarak işleme yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında elektrolit sıvısına karışan bakır (Cu) iyonlarının tayini, artırılması ve temizlenmiş elektrolit sıvısının yeniden kullanılması amaçlanmıştır.

3.1. Malzemeler

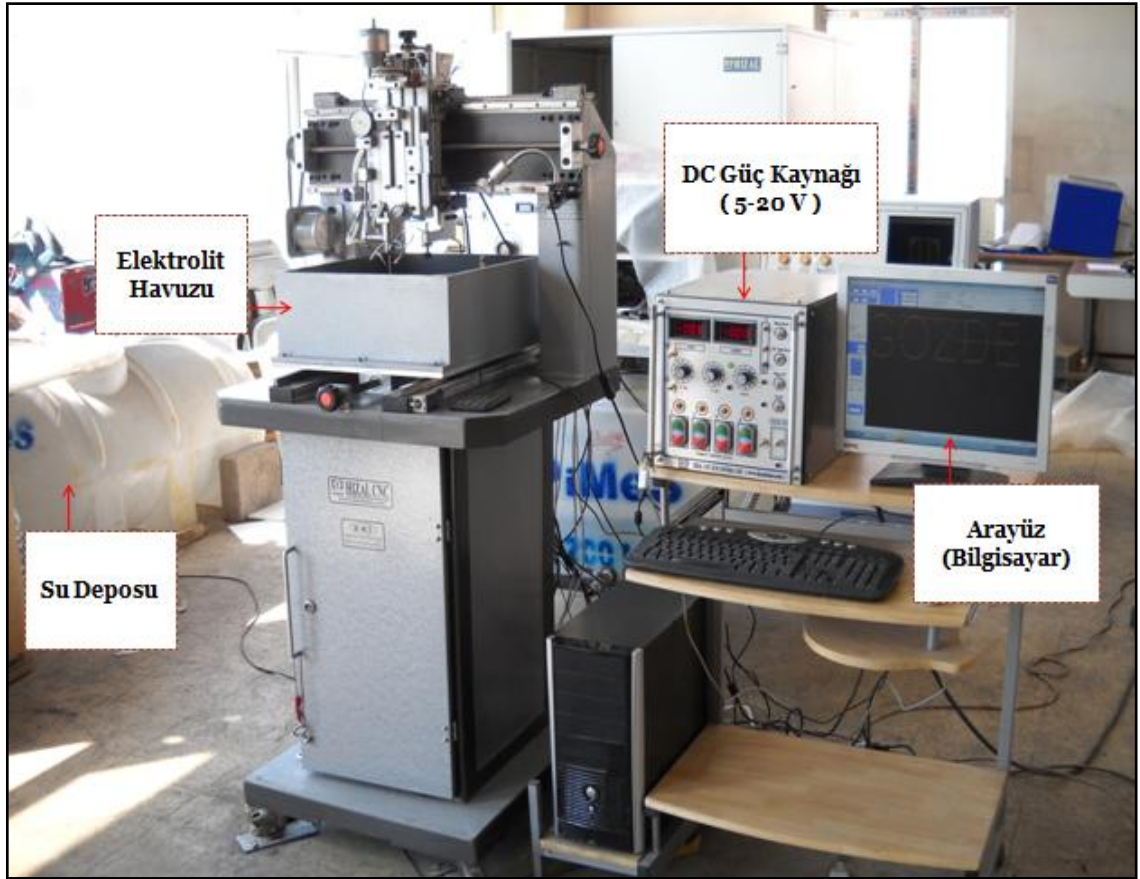
3.1.1. Cihazlar

Elektrokimyasal İşleme Tezgahı

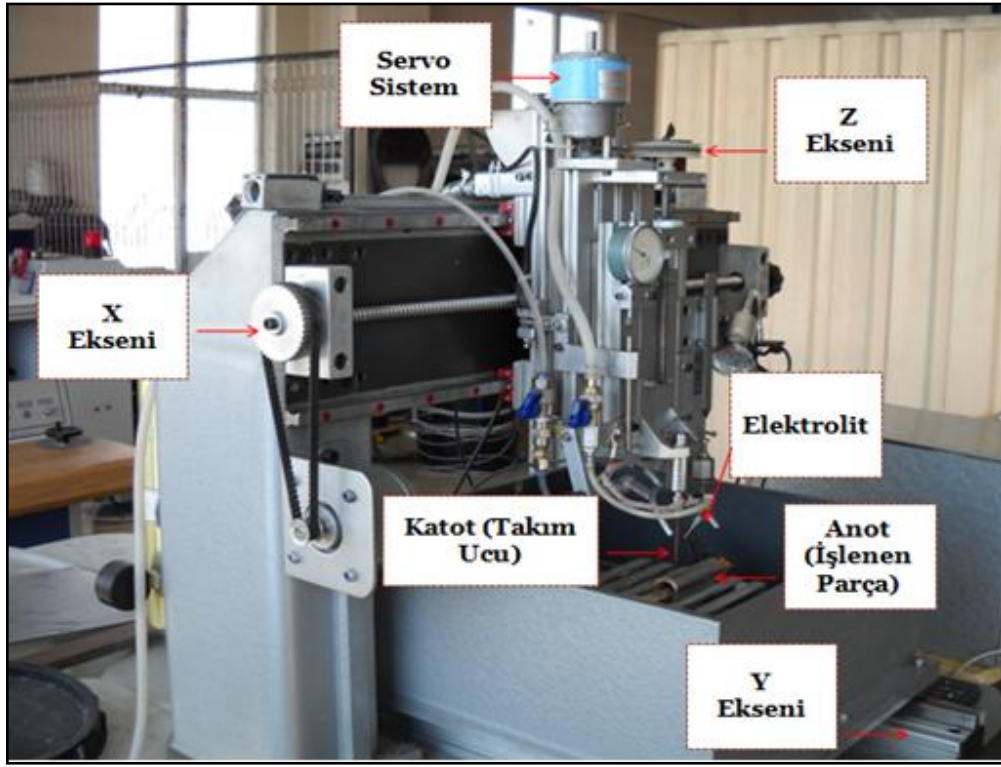
Elektrokimyasal işleme tezgahı 5 – 20 V arasında çalışabilen, doğru akım bir güç kaynağına (DC power supply), işlemenin kontrolünün sağlanabilmesi için bir kontrol paneline ve arayüz olarak bir bilgisayara sahiptir (Şekil 3.1). EKİ aleti üç ekseninde hem bilgisayar hem de el ile kontrol edilebilmektedir. Elektrolit havuzu 40 cm x 40 cm boyutundadır (Şekil 3.2). Elektrolit pompa yardımı ile 2 ml/s hızında akıtılmaktadır. Cihazda Z-eksenine yardımcı servo sistem bulunmaktadır. Servo sistem yardımı ile anot ve katot arası mesafe kısa devre oluşmasını engellemek için kontrol edilebilmektedir. Katot uç olarak çapı 2,5 mm olan, çevresi yalıtkan epoksi reçine ile kaplı elektrolitik bakır tel kullanılmıştır. İşlemeyi daha kontrollü hale getirmek amacıyla iş parçası ve katot ucu altındaki elektrolit film kalınlığını inceltmek ve kirli elektroliti anot yüzeyinden süpürmek için elektrolitin akıtıldığı yere yakın, hava üfleme sistemi sabitlenmiştir (Şekil 3.3). Üfleme sistemi kompresör ile basınçlı hale getirilmiş hava ile çalışmaktadır. Elektrokimyasal işleme cihazında atık kontrolü için, iki adet 100 litrelik su deposu bulunmaktadır (Şekil 3.4). Bu depolardan bir tanesi kirli elektrolit sıvısının toplanması için, diğeri ise temiz elektrolit sıvısı için kullanılmaktadır. Elektrokimyasal işleme tezgahının çalışma değerleri Çizelge 3.1’de görülmektedir.



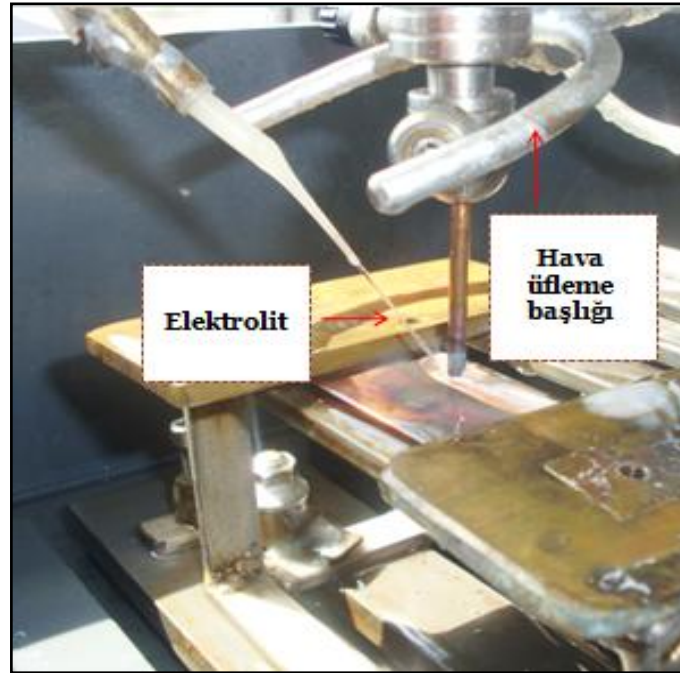
Şekil 3.1. EKİ tezgahının şematik gösterimi



Şekil 3.2. Geliştirilen EKİ cihazı



Şekil 3.3. Geliştirilen EKİ cihazının işleme bölgesi



Şekil 3.4. Geliştirilen EKİ cihazının katot ucu

Çizelge 3.1. EKİ tezgahının çalışma parametreleri

Katot uç	Elektrolitik bakır tel
Güç kaynağı	5 - 20 V, Doğru akım (DC)
Akım	2 A
Elektrolit	NaCl (150 g/L) NaOH (150 g/L)
Elektrolit hızı	2 cm ³ /s

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Tez kapsamında elektrolit içinde bulunan bakır (Cu) iyon tayininde Thermo Scientific marka ICE 300 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Alevleştirici olarak hava/asetilen karışımı kullanılmıştır. Çizelge 3.2’de AAS’nin tayin edilen bakır elementi için çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.2. Alevli AAS’nin Cu için çalışma koşulları

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)
Cu	324,8	0,7	25

pH, Tuzluluk ve İletkenlik Ölçer

Çalışmalar için hazırlanan model çözeltilerin ve analizi yapılacak örnek çözeltilerin pH, tuzluluk ve iletkenlik tayinlerinde Zenith marka ölçüm aleti kullanılmıştır. pH 0-14, iletkenlik 0-500 mS, tuzluluk ise 0-500 ppt arasında ölçülmüştür. Ölçüm aletinin iletkenlik için hassasiyet değeri $\leq$ % 0,5, tuzluluk için hassasiyet değeri $\pm$ % 0,5 ve pH için hassasiyet değeri ± 1 %’dir.

Saf Su Cihazı

Şimşek Laborteknik marka SS200 model su arıtma cihazı, çalışmada gereken tüm sulu çözeltilerin hazırlanması için gerekli saf suyun temininde kullanılmıştır.

Mikro Pipet

Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Isotherm marka 100-1000 µl arasında ayarlanabilen mikro pipet kullanılmıştır.

Hassas Tartı

Reçine, zeolit ve tuzun tartılmasında 200 g'a kadar 0,0001 g hassasiyet ile ölçüm yapabilen Mettler Toledo marka AB204 model elektronik tartı kullanılmıştır.

Soğutucu

Deneylerde kullanılan çözeltilerin saklanma ve derişimlerinin sabit tutulması amacıyla Arçelik marka 4040/T model soğutucu kullanılmıştır.

3.1.2. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve saf su kullanılmıştır.

Lewatit TP 207: Adsorban olarak Lanxess firmasının ürünü olan Lewatit TP 207 polimer bazlı katyon tutucu reçine kullanılmıştır. Ürün ÖkoteK Çevre Teknolojisi ve Kimya San. Ltd.Şti. firmasından temin edilmiştir.

Zeolit: Adsorban olarak $\text{Na}_{0.1}\text{K}_{8.57}\text{Ba}_{0.04}(\text{Al}_{9.31}\text{Si}_{26.83}\text{O}_{72})\cdot 19,56\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip doğal zeolit kullanılmıştır.

Kağıt Filtre: Çözeltilerin süzülmesi ve metal iyonlarının tutulmasında 20 µm gözenek boyutuna sahip Whatman 41 marka selüloz bazlı kağıt filtre kullanılmıştır.

Aseton: Cam malzemelerin temizliğinde 2 litrelik cam şişelerde bulunan Merck marka sıvı aseton kullanılmıştır.

1 M HCl: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik derişik HCl çözeltisinden 8,3 mL alınıp saf su ile 100,0 mL'ye tamamlanmıştır. Reçine kolonu her kullanımdan sonra, tutulan bakır iyonlarını reçineden ayırmak için 10 ml 1M'lık HCl çözeltisi ile yıkanmıştır.

pH 2,0 tamponu: 245,0 μL % 85'lik $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ ve 3,12 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ karıştırıldıktan sonra 100,0 mL'ye seyreltilmiş ve çözeltilerdeki pH düzenlemesi için kullanılmıştır.

pH 4,0 tamponu: 15,4 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ suda çözülmüş, üzerine 57,6 mL 14,3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100,0 mL'ye tamamlanmış ve çözeltilerdeki pH düzenlemesi için kullanılmıştır.

pH 7,0 tamponu: 1,25 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1,067 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözülmüş, saf su ile karıştırılarak 100,0 mL'ye tamamlanmış ve çözeltilerdeki pH düzenlemesi için kullanılmıştır.

pH 10,0 tamponu: 1,07 g NH_4Cl suda çözülmüş, üzerine 800,0 μL 14,7 M NH_3 eklenmiş ve saf su ile 100,0 mL'ye tamamlanmış ve çözeltilerdeki pH düzenlemesi için kullanılmıştır.

AAS'de kullanılan standart çözeltiler

Yapılan deneysel çalışmalar için üç adet standart çözelti kullanılmıştır. Kullanılan bu standart çözeltiler analiz derişim değerinden daha yüksek değerlerde hazırlanıp aşamalı olarak seyreltilerek kullanılmıştır. Standartlar hazırlanmadan önce analit için ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ara stok çözeltisi bakır nitrat tuzundan derişimi 1000 mg/L olacak şekilde % 1'lik HNO_3 ile hazırlanmıştır. Bakır (Cu) için 50,0 ppm ($\mu\text{g/mL}$)'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bakır (Cu) analiti için ara stok çözeltisinden; 1000 μL , 2000 μL ve 3000 μL seklinde miktarlar alınarak son hacimleri 1,0 M HNO_3 ile 50,0 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan standart çözeltilerin $\mu\text{g/mL}$ cinsinden derişim değerleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bakır standartlarının derişimleri

Standart no	Derişim ($\mu\text{g/mL}$)
1	1,0
2	2,0
3	3,0

3.1.3. Malzemelerin Temizliği

Laboratuarda kullanılan malzemelerden kaynaklanabilecek kimyasal kirlenme ve analit derişimdeki değişimleri önlemek amacıyla tüm plastik ve cam malzemelerin temizleme işlemlerinde şu protokol kullanılmıştır:

1. Deterjanlı su ile yıkama ve su ile durulama
2. Aseton ile yıkama
3. 1:1 HCl ile yıkama
4. Saf su ile durulama
5. Kurutma

3.1.4. Örnek Alınması

Elektrokimyasal işleme sonucunda bakır iyonları ile kirlenmiş elektrolit örnekleri önceden temizlenmiş olan plastik şişelere alınmıştır. Alındığı gün analizi yapılamayan örnekler soğutucuda 4 °C’de saklanmıştır.

3.2. Yöntem

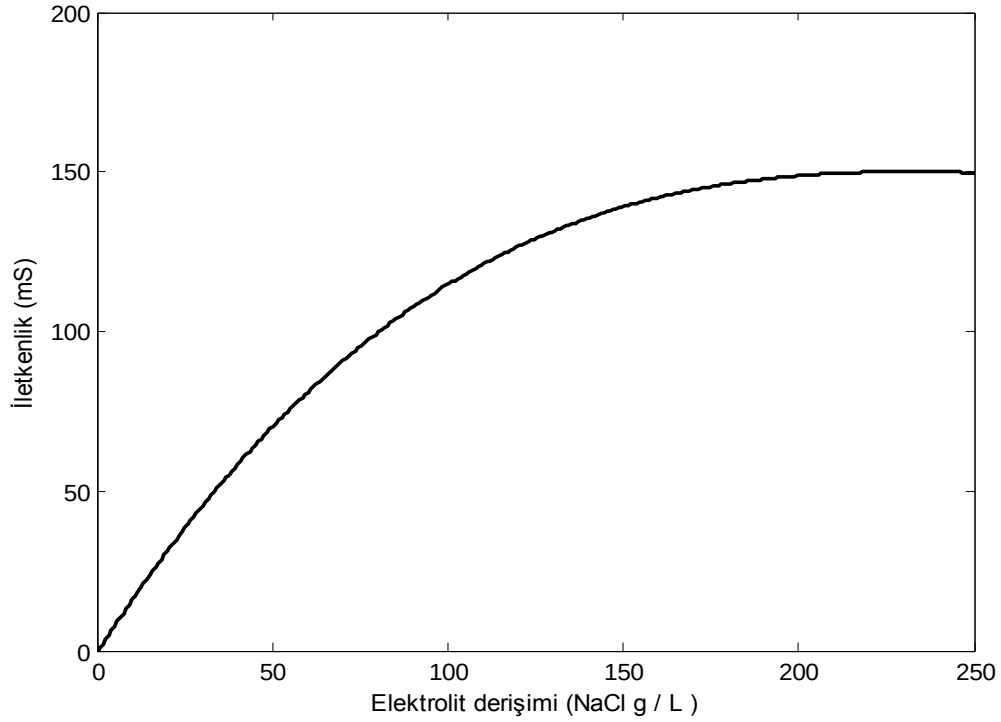
3.2.1. Elektrolitin Hazırlanması

Elektrolit sıvısının derişimi bu sıvıdan geçen elektrik akımının değerini etkilediği için önem taşımaktadır. Elektrolit sıvısı derişimi 150 g NaCl / lt saf su olarak belirlenmiştir. 150 g tuz değerı, elektrolitin iletkenlik değerı göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Elektrolitin iletkenlik değerinin derişime göre belirlenmesi için 1 litre saf suya sırasıyla 10 g, 30 g, 50 g, 100 g, 150 g, 200 g ve 250 g NaCl eklenmiş ve her bir çözeltinin iletkenliği ölçülerek Çizelge 3.4’teki iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Şekil 3.5’te de iletkenliğin derişime göre değişimi gösterilmiştir. İletkenlik ölçen cihazın çalışma aralığına uygun olarak örnekler 10 ml’den 20 ml’ye seyreltilerek analiz edilmiştir.

Ortalama olarak 150 g NaCl / lt derişiminden daha yüksek değerlerde çözeltinin doygun hale gelmesinden dolayı iletkenlik değerinde kayda değer bir artış gözlemlenmemiştir. Yapılan ölçümler sonucunda elektrokimyasal olarak bakır işleminde iletkenlik sağlaması için kullanılan elektrolit sıvısının derişiminin 150 g NaCl / lt olması uygun bulunmuştur.

Çizelge 3.4. Değişen tuz miktarına bağlı olarak ölçülen iletkenlik değerleri

NaCl Miktarı (g/L saf su)	İletkenlik (mS)
10	15,67
30	43,28
50	72,13
100	114,6
150	140,8
200	148,1
250	150,2



Şekil 3.5. Tuzlu suyun iletkenlik değerleri (deneysel sonuçlar)

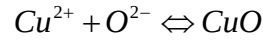
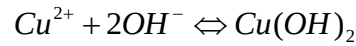
3.2.2. Uygun Elektrolit Hızının Bulunması

Elektrolit işleme bölgesine bir pompa yardımıyla beslenerek, hızı kelebek vana yardımı ile kontrol edilmiştir. Yapılan çalışmalarda 2 ml/s akış hızının elektrolit için uygun olduğu belirlenmiştir. Bu değer üzerindeki hız değerlerinde elektrolit anot yüzeyine çarpıp saçılma göstermiş, anot ile katot arasında iletkenlik sağlayacak bir sıvı film yüzeyi oluşturulamamıştır. 2ml/s'nin altındaki hız değeri için ise elektrolit

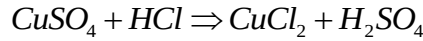
ara bölgede, anottan kalkan talaşların süpürülmesi için yeterli akış gücü sağlayamamıştır.

3.2.3. Kirli Elektrolit İçindeki Cu Bileşenlerinin Saptanması

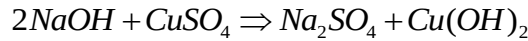
Kirli elektrolit sıvısının içinde bakır iyonu dışında hangi bileşenlerin olduğunun saptanması için ayrı fiziksel testler yapılmıştır. Fiziksel testlerde bakırlı bileşiklerin renklerine bakılarak hangi bileşik oldukları saptanmıştır. Kirli elektrolit içinde bulunan iyonlardan kimyasal olarak aşağıdaki tepkimelerin olması beklenmektedir:



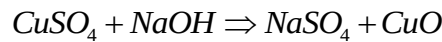
$CuCl_2$ bileşiği seyreltilmiş hidroklorik asit ile bakır sülfat tozunun karıştırılması ile elde edilmiştir. Tepkime sonucu yeşil-mavi arası bakır klorür çökeltisi ve renksiz sülfirik asit çözeltisi oluşmuştur.



$Cu(OH)_2$ bileşiği sodyum hidroksit çözeltisi ile bakır sülfat çözeltilerinin karıştırılması sonucu elde edilmiştir. Tepkime sonucu oluşan sodyum sülfat renksiz, bakır hidroksitin rengi ise koyu mavidir.

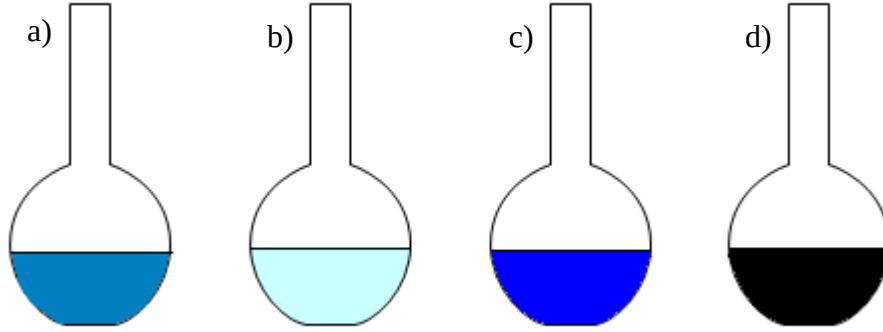


CuO bileşiği sodyum hidroksit çözeltisi ile bakır sülfat çözeltilerinin karıştırılması sonucu elde edilmiştir. Tepkime sonucu oluşan sodyum sülfat renksiz, bakır oksitin rengi ise siyahtır.



Bu tepkimeler sonucu oluşan tüm bileşikler suda çözünmeyip dibe çökmektedir. Bu bileşiklerden hangilerinin kirli elektrolit çözeltisi içinde daha yoğun olduğunun saptanması amacıyla, renk analizi yapılmıştır. Kirli elektrolit, $CuCl_2$, $Cu(OH)_2$ ve CuO bileşiklerinden oluşan sulu karışımların eşit hacimlerinin (25 ml) renklerinin birbiri ile uyumluluğuna bakılmıştır. Bakır klorür yeşil- mavi arası (turkuaz), bakır

hidroksit koyu mavi, bakır oksit ise siyah renktedir. Kirli elektrolitin rengi ise koyu mavidir ancak bakır hidroksit bileşiği kadar koyu bir mavi değildir. Tüm bileşiklerin ve çözeltilerin renkleri Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6. a) Kirli elektrolit, b) CuCl_2 , c) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, d) CuO içeren saf su karışımları

Renk çalışması sonucunda bakır oksit ve/veya bakır klorür bileşiklerinin atık elektrolit içinde olabileceği sonucuna varılmıştır, ancak siyah renkteki bakır oksit atık içinde gözlemlenmemiştir. Yazında elektrokimyasal işleme sonucunda metal klorür ve metal hidroksit çökeltilerinin oluşacağı belirtilmiştir [4]. Sonuç olarak kirli elektrolit içinde bakır klorür ve/veya bakır hidroksit bulunduğu; ancak bakır oksit bulunmadığı saptanmıştır.

3.2.4. Metal İyon, Metal Hidroksit ve Metal Klorür Miktarı

Elektrokimyasal işleme aletinin verimi işleme parçasından çözünen bakır miktarının deneysel ve teorik olarak karşılaştırılması sonucunda saptanmıştır. Deneysel veriler Çizelge 3.5'te gösterilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda çözelti içindeki bakır (Cu) iyon miktarının 124ppm değil 100 ppm olduğu belirlenmiştir. Ağırlık ölçümü ve AAS ile yapılan ölçüm arasındaki fark olan 24 ppm ise bakır hidroksit ve bakır klorür bileşiği olduğu öngörülmektedir.

Deneylerde 27 dakika içinde 2 A akım değeriyle bakır malzemedan 0,665 g koparılması sağlanmıştır.

Çizelge 3.5. Deneysel malzeme kopma hızı hesaplamaları

Bakır malzemenin işlemeden önceki ağırlığı	6,099 g
Bakır malzemenin işlendikten sonraki ağırlığı	5,434 g
Akım	2 A
Gerilim	24 V
Toplam atık hacmi	5340 ml
İşleme süresi	27 dakika
Atık derişimi	124 ppm
Çözünen bakır miktarı	6,099 - 5,434 g = 0,665 g

Malzeme kaldırma hızı, MKH (material removal rate, MRR) elektrokimyasal işleme cihazından dakikada kaç gram malzeme kopabileceğini belirleyen, ayrıca elektrokimyasal işleme cihazının işleme verimini gösteren bir değerdir;

$$MKH = \frac{IA}{F \rho v} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte I akım değerini (amper), A elementin mol kütlesini (g), F coulomb sabitini, ρ elementin yoğunluğunu, v ise elementin yükünü göstermektedir.

Teorik olarak eşitlik 3.1 ile yapılan hesaplamalarda 27 dakika içinde 2 A akım gücüyle bakır malzemedan, 1,065 g malzeme kaybı olması beklenmektedir. Çizelge 3.6'da MKH hesaplamaları için kullanılan değerler gösterilmektedir.

Çizelge 3.6. Malzeme kaldırma hızı hesaplamalarında kullanılan değerler

I (A)	MKH (cc/s)	MKH (mm ³ /min)	Malzeme kaybı (g)
2	7,34x10 ⁻⁵	4,404	1,065

$$A_{Cu} = 63,546 \text{ g/mol}, v_{Cu} = +2, F = 96500 \text{ coulomb}, \rho_{Cu} = 8,96 \text{ g/cm}^3$$

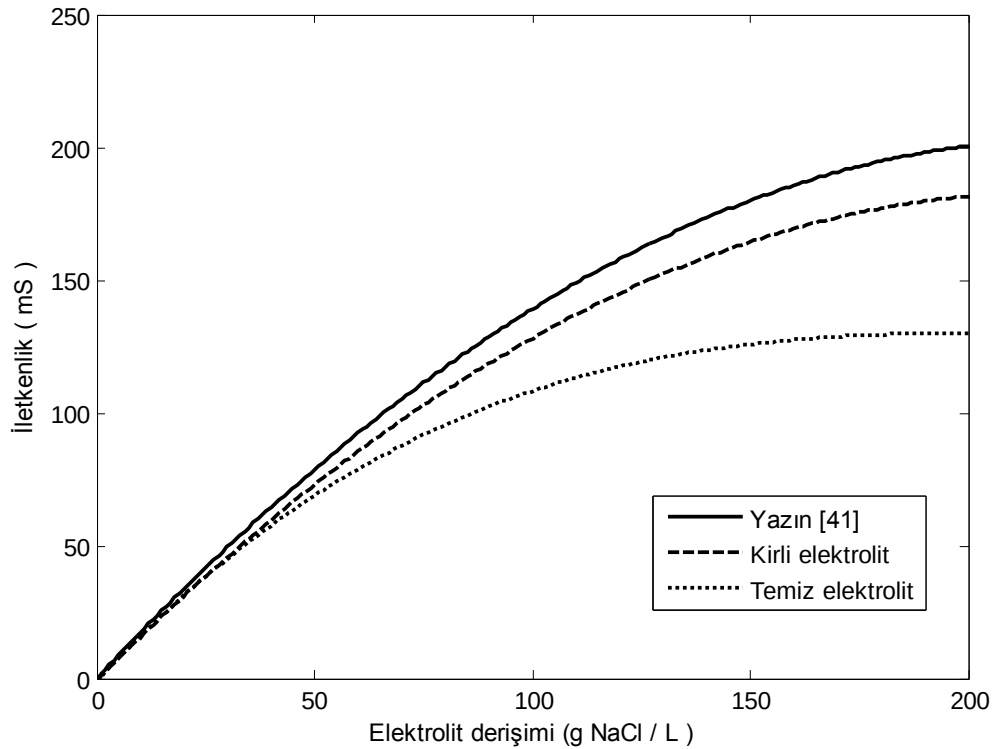
Hesaplamalar sonucunda $MKH_{deneysel}$ 0,665 gr, MKH_{teorik} ise 1,065 gr olarak saptanmıştır. Sistemin malzeme kaldırma verimliliği, eşitlik 3.2 kullanılarak % 62,5 olarak hesaplanmıştır.

$$\%verim = \frac{MKH_{deneysel}}{MKH_{teorik}} \quad (3.2)$$

Elektrokimyasal işleme cihazında sabit 24 V çalışma koşulu için en verimli akım değeri 2 A'dır. Bu çalışma koşullarında yapılan bakır işlemesi sonucunda elektrolit sıvısı içinde bulunan bakır (Cu) iyon derişimi en fazla 100 ppm olarak saptanmıştır. EKİ aletinin farklı çalışma koşullarında 100 ppm'den daha yüksek derişim elde edilememektedir.

3.2.4.1. İletkenlik, Gerilim ve Akım Değerleri Yardımı ile Verim Hesabı

Kirli elektrolit ve temiz elektrolit arasındaki iletkenlik ve akım farkından elektrokimyasal işleme aletinin verimi hesaplanabilmektedir. Temiz ve kirli elektrolit sıvılarının ölçülen iletkenlik değerleri ile yazında [41] belirtilen derişime bağı NaCl çözeltisinin iletkenlik değerleri Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Kullanılan elektrolitin deneysel ve yazın [41] iletkenlik değerleri

150 g NaCl / lt derişimindeki temiz elektrolit sıvısının iletkenlik değeri 125 mS, aletin çalışma gerilimi 24 voltur. İletkenlik G (S), akım I (A) ve gerilim V (volt) arasındaki ilişki eşitlik 3.3'te gösterilmiştir.

$$G = \frac{I}{V} \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3 kullanılarak elektrolitten geçmesi gereken akım değeri 3,0 A olarak hesaplanmıştır. Sistemin çalışması sırasında okunan akım değeri ise 2,0 A'dır. Dolayısı ile eşitlik 3.4 ile hesaplanan verim % 66 olarak bulunmaktadır.

$$\%verim = \frac{I_{pratik}}{I_{teorik}} \quad (3.4)$$

150 g NaCl / lt derişimindeki kirli elektrolit sıvısının iletkenlik değeri 165 mS, aletin çalışma gerilimi 24 voltur. Eşitlik 3.3 kullanılarak elektrolitten geçmesi gereken akım değeri 3,96 A olarak hesaplanmıştır. Sistemin çalışması sırasında okunan akım değeri ise 2,4 A'dır. Dolayısı ile eşitlik 3.4 ile hesaplanan verim % 60 olarak bulunmaktadır.

Yapılan hesaplamalar sonucu MKH'ya bağlı olarak hesaplanan alet verimi % 62,5, temiz ve kirli elektrolit için ölçülen iletkenlik sonucu olması gereken akım değeri kullanılarak hesaplanan alet verimi ise sırasıyla % 66 ve % 60 olarak bulunmuştur.

Şekil 3.7'de ölçülen yazın [41] değerleri ile bu çalışmada ölçülen temiz ve kirli elektrolit sıvısının iletkenlik değerleri görölmektedir. Bu çalışmada temiz elektrolit için elde edilen değerlerle yazında [41] verilen iletkenlik değerlerinin farklı çıkma nedeni, ölçüm aletinden kaynaklanan hatalar ve kullanılan tuzun sofra tuzu olması sebebi ile saf olmaması olabilir. Kirli elektrolit sıvısının iletkenlik değerinin deneysel elektrolit iletkenlik değerinden fazla ölçölmesinin sebebi ise kopan bakır iyonlarının ve oluşan bakır hidroksit ve bakır klorür bileşenlerinin ortamın iletkenlik değerini artırmasından kaynaklı olabileceği öngörülmektedir.

3.2.4.2. MKH'nın Temiz ve Kirli Elektrolitlerin Akım Değeri ile Hesaplanması

Kirli elektrolit için okunan akım değeri 3,96 amper ile eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanan MKH değeri 2,1087 g'dır. Temiz elektrolit için okunan akım değeri 3,0

amper ile eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanan MKH değeri 1,5975 g'dır. Temiz ve kirli elektrolit akım değeri farkı bize deneysel olarak hesaplanan MKH değerini yada bu değere yakın bir sonucu vermelidir.

$$MKH_{kirli} - MKH_{temiz} = 2,1087 - 1,5975 = 0,5112 \text{ g}$$

Bu değer deneysel olarak hesaplanan MKH değeri 0,665 g'a oldukça yakındır. Böylece ölçülen iletkenlik değerlerinin doğru olduğu söylenebilir. EKİ tezgahı için çalışma veriminin hesaplananlar içinde en düşük değer olan % 60 olduğu kabul edilecektir.

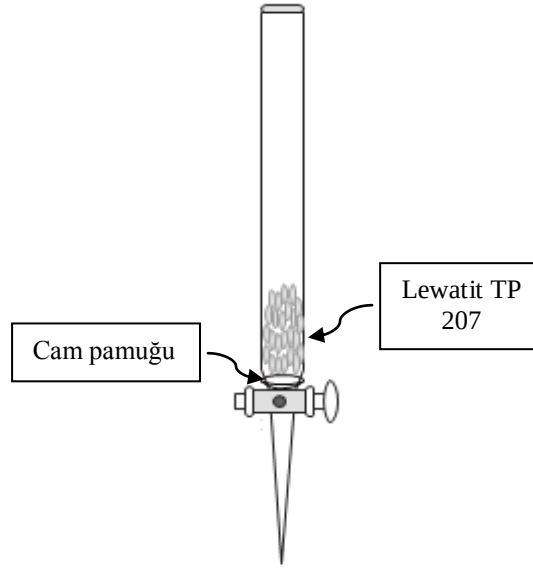
3.2.5. Deney Aşamaları

Bu çalışma kapsamında bakır (Cu) iyonlarının elektrolit sıvısından arındırılması ve elektrolit sıvısının yeniden kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, elektrolitin arıtımı için iki farklı reçine ve selüloz bazlı kağıt filtreler kullanılmıştır. Polimer bazlı reçine olarak Lewatit TP 207, doğal reçine olarak ise zeolit kullanılmıştır. Selüloz bazlı kağıt filtre olarak Whatman 41 marka kağıt filtre kullanılmıştır. Deneylerde başlangıç derişiminin etkisinin saptanması için, üç farklı başlangıç bakır iyon derişimine sahip elektrolit örnekleri hazırlanmıştır. Bu derişim değerleri 100, 50 ve 25 ppm'dir.

3.2.5.1. Lewatit TP 207 Reçinesi ile Arındırma

Kolonunun Hazırlanması

Reçine kolonu 1 cm iç çapa sahip, 10 cm uzunluğunda cam malzemedan yapılmış içerisinde 1,5 g reçine bulunan, reçine yatak boyu 2 cm olan bir tüptür (Şekil 3.8). Lanxess firmasının ürünü olan Lewatit TP 207 reçinesi elektrolit sıvısı içinde bulunan bakır (Cu) iyonlarının adsorplanarak arıtımında kullanılmıştır. Lewatit TP 207 reçinesi bakır iyonuna karşı yüksek seçiciliğe sahip olduğundan, kolonda bakır iyonu için ön koşullama yapılması gerekmemektedir. Kolondaki olası kirlilikleri gidermek amacıyla kolon, her kullanımdan önce aseton ve bol saf su ile yıkanmıştır.



Şekil 3.8. Reçine kolonu

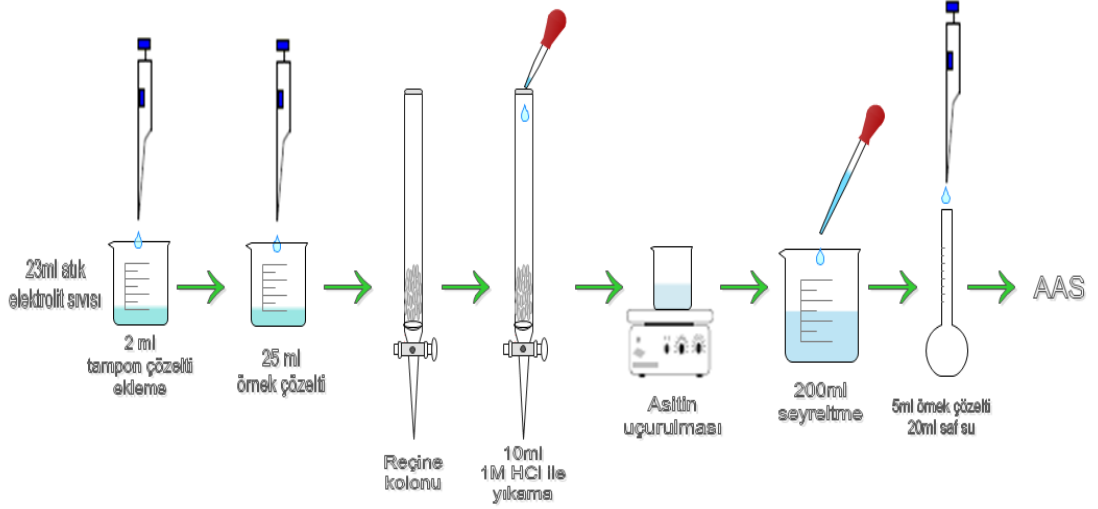
Çalışmada Şekil 3.9'da gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Öncelikle 23 ml kirli elektrolit sıvısına 2 ml tampon çözelti eklenerek pH düzenlemesi yapılmış ve sonrasında örnek çözelti 1,5 g reçine içeren kolondan geçirilmiş bakır (Cu) iyonlarının reçine tarafından adsorplanması sağlanmıştır. İşlem sonrasında bakır iyonlarını reçineden ayırmak amacıyla kolon 10 ml'lik 1M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Bir sonraki adımda asit çözeltisi ısıtıcıda uçurulmuş ve bakır (Cu) iyonlarının derişik hale gelmesi sağlanmıştır. AAS cihazının çalışma prensibine göre derişik bakır iyonlu çözelti 200 ml'ye seyreltilmiş, pH değerinin 2 olması sağlanmıştır. AAS cihazı, metal iyonları için mg/L (ppm) düzeyinde okuma yaptığından, son olarak örnek çözelti 1/5 oranında seyreltilmiştir.

Lewatit TP 207'nin elektrolit içindeki bakır (Cu) iyonu tutma veriminin tüm derişimlerdeki örnekler için % 100 olduğu Çizelge 3.7'de görüldüğü gibi tespit edilmiştir.

Çizelge 3.7. Lewatit TP 207 reçinesinin farklı başlangıç derişim değerlerinde bakır iyonu tutma verimi (%)

Lewatit TP 207	$C_0=100$ ppm	$C_0=50$ ppm	$C_0=25$ ppm
verimi (%)	100	100	100

C_0 = Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi



Şekil 3.9. Lewatit TP 207 reçinesi ile arındırma yönteminin deneysel akış şeması

pH Etkisi

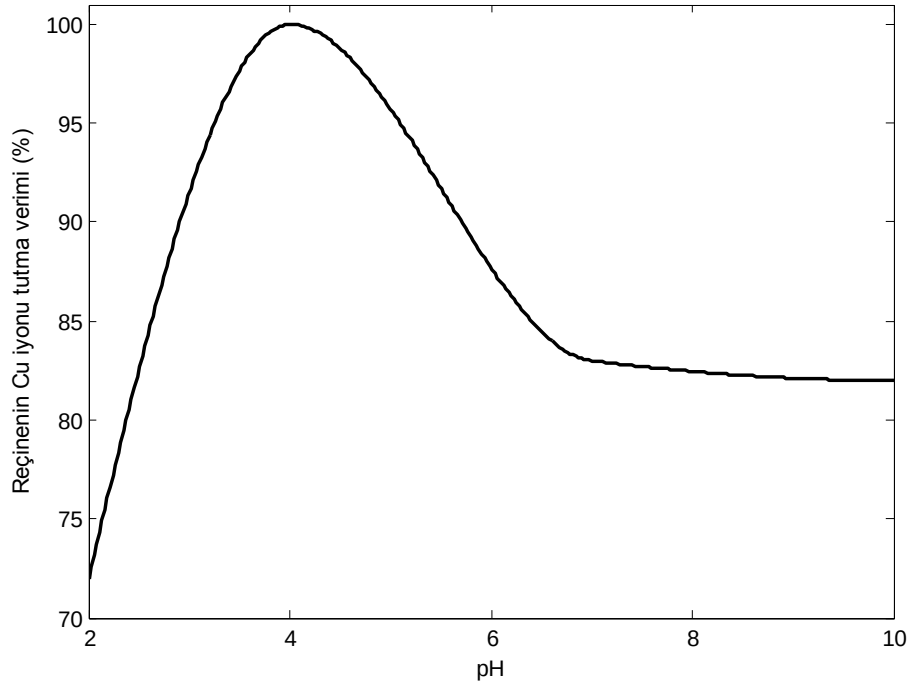
Çalışmada elektrolit sıvısı içinde bulunan bakır iyonlarının Lewatit TP 207 reçinesi kullanılarak arındırılması sürecinde reçine için en yüksek verimliliği sağlayan pH çalışma değeri saptanmıştır. pH etkisinin incelenmesi için yapılan işlemler şu şekildedir:

1. Reçine kolonu, olası kirliliklerden arındırılmak üzere, aseton ve saf su ile yıkanmıştır.
2. Bakır parçası elektrokimyasal işleme tezgahında işlem gördükten sonra toplanan kirli elektrolit sıvısı tampon çözeltiler kullanılarak 2, 4, 7 ve 10 pH değerlerine ayarlanmıştır.
3. 25 ml hacminde hazırlanan örnekler reçine kolonundan geçirilmiştir.
4. Her örnekten sonra, metal iyonlarının geri kazanımı için kolon 10 ml 1M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır.
5. Metal iyonlarını içeren asit çözeltisi ısıtıcıda kuruyana kadar bekletilmiştir.
6. Isıtıcıdan alınan çözelti AAS için pH değeri 2 olması gerektiğinden 200 ml'ye seyreltilmiştir.
7. Örnek çözeltilerden alınan 5 ml örnek balon jode 1/5 oranında 25ml'ye seyreltilmiştir.
8. Örneklerin analizi AAS cihazında yapılmıştır.

Reçinenin farklı pH değerlerinde bakır iyonu tutma verimi Çizelge 3.8 ve reçinenin bakır iyonu tutma veriminin pH'a göre değişimi Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Tampon çözeltiler yardımıyla elektrolit sıvısının pH değerleri değiştirilmiş ve değişik pH değerlerinde, reçinenin tuttuğu bakır iyon miktarı saptanmıştır. Sonuç olarak tez kapsamında elde edilen bakır iyonları içeren elektrolitin arıtılmasında kullanılan reçine için en etkin pH değerinin 4 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.8. Lewatit TP 207 reçinesinin farklı pH değerlerinde bakır iyonu tutma verimi (%)

pH	Reçinenin bakır (Cu) iyon tutma verimi (%)
2	71,9
4	100
7	82,9
10	82,2



Şekil 3.10. pH'ın, Lewatit TP 207 verimi üzerindeki etkisi (deneysel sonuçlar)

Reçine Miktarı Etkisi

Tez kapsamında polimer bazlı katyon tutucu reçine miktarının elektrolit içindeki bakır (Cu) iyonlarının giderilmesi üzerindeki etkisi ve reçinenin bu koşullar için kapasitesi belirlenmiştir. Bunun için elektrokimyasal işleme cihazında bakır metali işlendikten sonra kirli elektrolit sıvısından örnekler toplanmıştır:

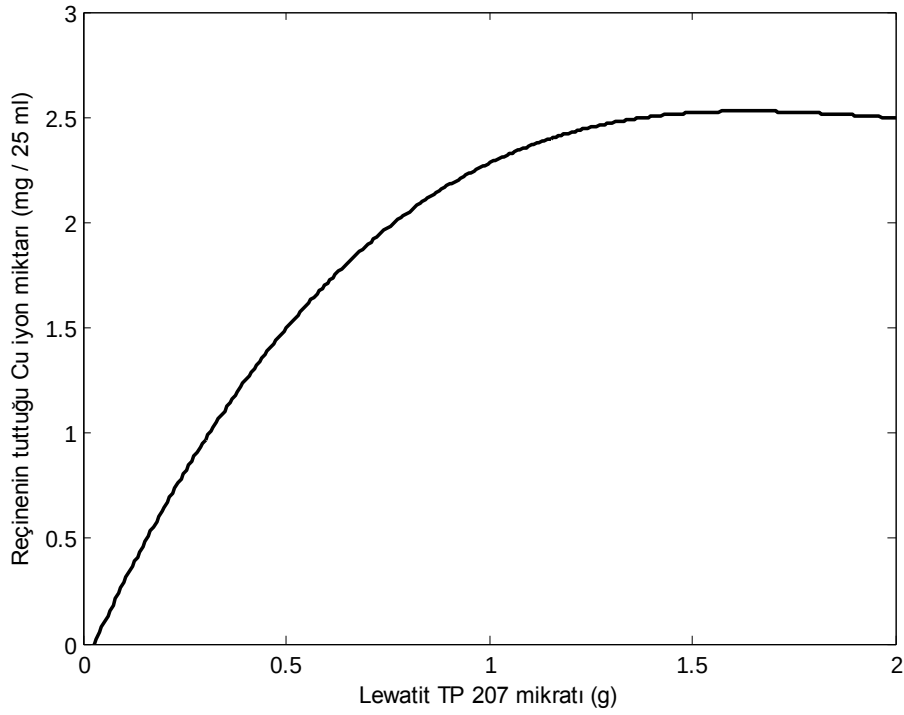
1. 25ml'lik örnekler 1, 1,25, 1,5, 1,75 ve 2 g reçine miktarına sahip kolondan geçirilmiştir.
2. Şekil 3.5'te gösterilen yöntem uygulanarak kolonun tuttuğu bakır (Cu) iyonu derişimi tespit edilmiş ve uygun reçine miktarı saptanmıştır.

Çizelge 3.9 ve Şekil 3.11'de farklı miktarlarda reçinenin tuttuğu bakır iyon derişimi gösterilmiştir.

Çizelge 3.9. Lewatit TP 207 reçine miktarına bağlı olarak reçinenin tuttuğu bakır iyon miktarı (mg)

Reçine miktarı (g)	Reçinenin tuttuğu bakır (Cu) miktarı (2,5 mg Cu, V= 25 ml)
0,25	0,55
0,5	1,62
1	2,37
1,25	2,42
1,5	2,5
1,75	2,5
2	2,5

Şekil 3.11.'de görüldüğü üzere 1,5 g Lewatit TP 207 reçine miktarının ortamda bulunan 2,5 mg bakır iyonunun tutulması için yeterli olduğu görülmüştür. Ancak Lewatit TP 207, elektrolit içinde sadece bakır metalini tutmamış, ortamda aşırı miktarda bulunan sodyum (Na) metalinin bir kısmını da tutmuştur. Lewatit TP 207 için kapasite hesabı yaparken, ortamdaki tuzluluk değişimi ölçülmüş ve 1,5 g reçinenin 2,5 mg bakır iyonuna ek olarak 40 mg sodyum (Na) iyonu tuttuğu hesaplanmıştır. Sonuç olarak 1,5 g Lewatit TP 207 reçinesi 2,5 mg (Cu) + 40 mg (Na) = 42,5 mg metal iyonu tutmuştur.



Şekil 3.11. Reçine miktarının bakır (Cu) iyonu geri dönüşümü üzerine etkisi
(deneysel sonuçlar)

Bu sonuçlar ışığında reçine kapasitesi 28,3 mg metal iyonu / g reçine olarak saptanmıştır. Yazında Lewatit TP 207 reçinesinin Cu iyonu tutma kapasitesi 152,5 mg/g olarak verilmiştir [42]. Bu çalışmada ise Cu iyonlarının tuzlu ortamda bulunmasından dolayı, bakır için reçine kapasitesi daha düşük tespit edilmiştir.

Bakır İyonunun Reçineden Geri Kazanımı Sürecinde Matriks Etkisi

Çalışmada tuzlu su kullanılmasından dolayı bakır iyonunun arındırılmasında kullanılan polimer bazlı reçinenin üzerinde, alkali, toprak alkali iyonları ile bazı metal iyonlarının etkisi incelenmiştir. Alkali ve toprak alkali iyonlarının bakır iyonlarının geri kazanımına olan etkisinin Çizelge 3.10'da görüldüğü üzere oldukça düşük ve kabul edilebilir değerlerde olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak Na^+ , K^+ , I^- , Cl^- iyonları varlığında bakır iyonları %97 ile % 99 oranında geri kazanılmıştır.

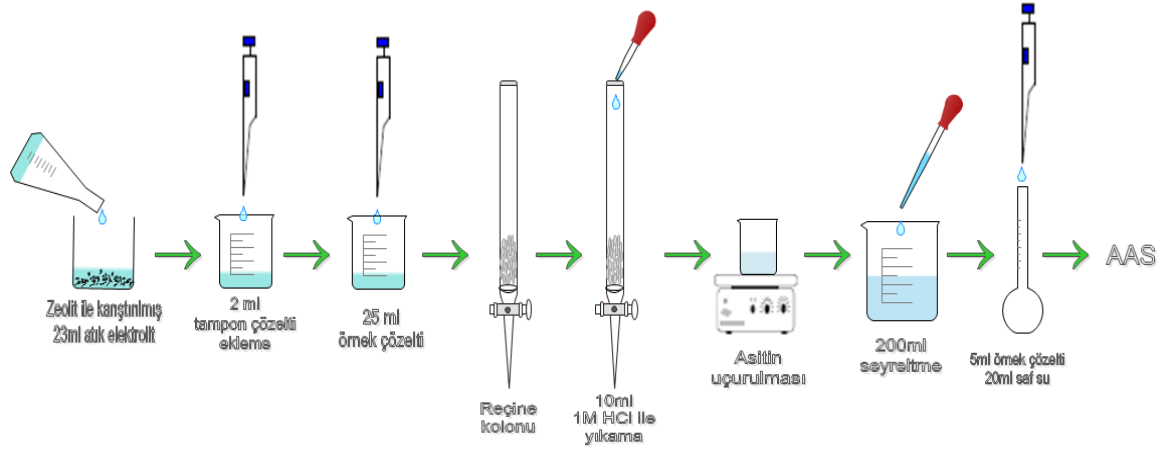
Çizelge 3.10. Matriks iyonlarının bakır (Cu) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri (V= 25 ml, N=2)

İyon	(mg/l)	Eklenen Madde	Geri kazanılan Cu (%)
Na ⁺	10000	NaCl	98
	60000		97
K ⁺	100	KI	99
	1000		98
I ⁻	300	KI	99
	3000		98
Cl ⁻	15000	NaCl	98
	90000		97

3.2.5.2. Zeolit ile Arındırma

Bu çalışmada zeolitin bakır (Cu) iyonlarının arıtılması üzerinde ne kadar etkin olduğu saptanması amacı ile Şekil 3.12’de gösterilen deney düzeneği kullanılarak:

1. 33 ml’lik 5 tane plastik şişeye, arıtımı yapılacak elektrolit çözeltisinden 100’er ml konulmuştur.
2. Üzerine 2 g zeolit eklenmiştir.
3. Örnekler 90 rpm hızındaki karıştırıcı yardımıyla sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5’er saat karıştırılmıştır.
4. Reçine kolonu olası kirliliklerden arındırılmak üzere aseton ve saf su ile bolca yıkanmıştır.
5. Elektrolit sıvısı tampon çözeltiler yardımıyla reçine kolonunun en verimli çalışma pH değeri olan 4’e ayarlanmıştır.
6. Zeolitle bekletilmiş örnekler sırasıyla reçine kolonundan geçirilmiştir.
7. Reçine kolonu her örnekten sonra 10 ml’lik 1M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır.
8. Asit çözeltisi ısıtıcıya konup, asitin uçması sağlanmıştır.
9. Elde kalan derişik bakır iyonlu çözeltiler 200 ml’ye seyreltilmiştir.
10. AAS cihazının en verimli çalıştığı pH değeri 2 olduğundan, analizi yapılacak çözeltilerin pH değeri tampon çözelti yardımıyla 2’ye ayarlanmıştır.
11. Örnekler 25ml balon jojelerde 1/5 oranında seyreltilmiştir.
12. Son olarak örnekler AAS cihazında analize gönderilmiştir.



Şekil 3.12. Zeolit ile arındırma yönteminin deneysel akış şeması

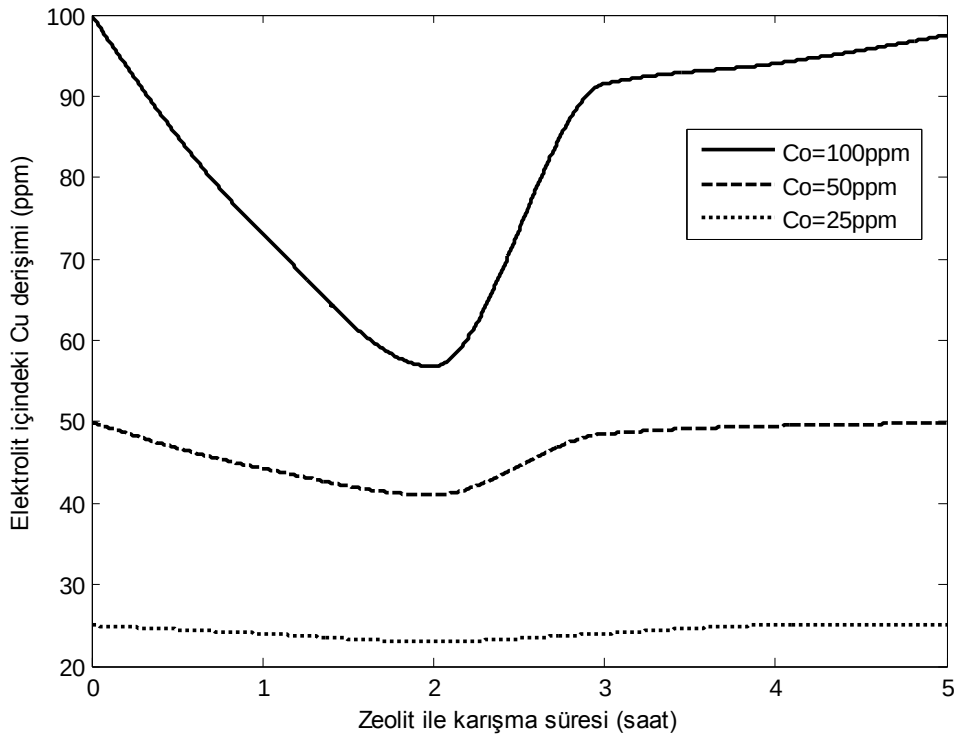
Tüm bu işlemler üç farklı başlangıç derişimine sahip elektrolit çözeltisi için tekrarlanmıştır. AAS analizi sonucu olarak Çizelge 3.11 ve Şekil 3.13’de görüldüğü üzere üç farklı başlangıç derişiminde zeolit için uygun karıştırma süresinin 2 saat olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.11. Karıştırma süresi ve başlangıç derişimine göre ölçülen, bakır iyon derişimi ($V= 100 \text{ ml}$)

	Elektrolit içinde bulunan bakır (Cu) iyon derişimi(ppm)		
Karışma süresi (saat)	$C_0= 100 \text{ ppm}$	$C_0= 50 \text{ ppm}$	$C_0= 25 \text{ ppm}$
1	73,2	44,3	24
2	56,8	41	23,6
3	91,5	48,5	24,2
4	94	49,5	25
5	97,5	49,5	25

$C_0 =$ Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi

Elektrolitin Cu iyonu başlangıç derişimi düştükçe, tuzdan (NaCl) kaynaklı olarak ortamda bulunan sodyum (Na) iyonlarının bakır (Cu) iyonlarına göre zeolit üzerine tutunma ilgilerinin daha baskın olduğu gözlemlenmiştir. Zeolitın gözenekli yapısının öncelikle sodyum (Na) iyonları ile dolması ve bakır (Cu) iyonlarının zeolit tarafından tutulmasına engel olmaktadır. Şekil 3.13 ve 3.14'te görüldüğü üzere, zeolit için en verimli karıştırma süresi 2 saat olarak tespit edilmiştir. Zeolitın bakır iyonuna karşı seçiciliği Lewatit TP 207 reçinesi kadar yüksek olmadığından 2 saatten fazla karıştırma uygulandığında, zeolitın bünyesindeki bakır (Cu) iyonlarını bırakıp, ortamda fazla miktarda bulunan sodyum (Na) iyonlarını tuttuğu öngörülmüştür.



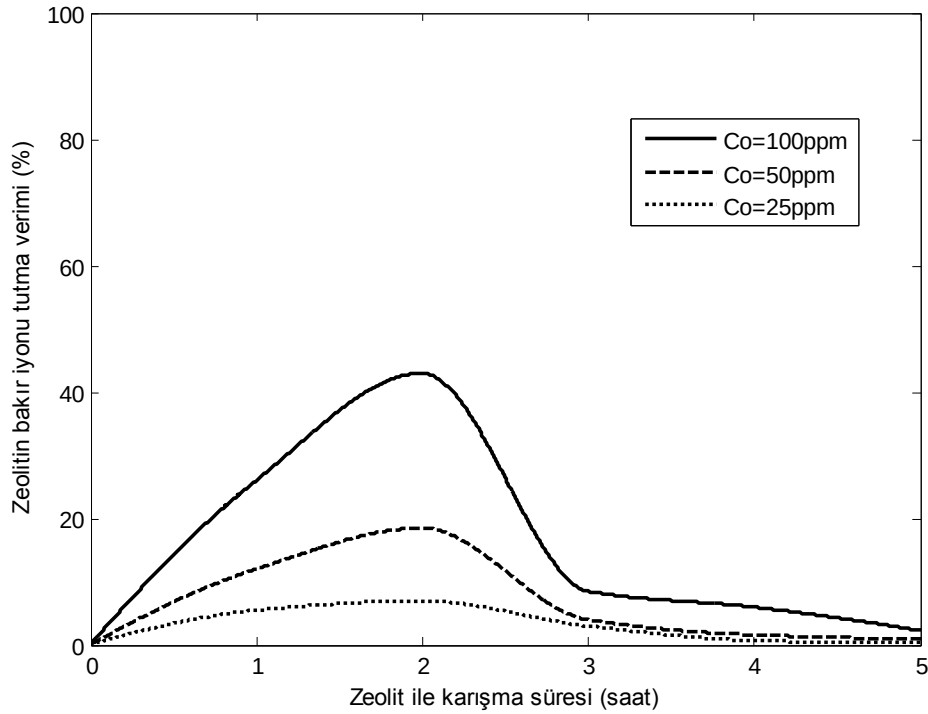
Şekil 3.13. Elektrolit Cu iyonu başlangıç derişimi ve zeolit ile karıştırma süresinin Cu iyonlarının zeolit üzerinde tutunmasına etkisi (deneysel sonuçlar)

Zeolitın bakır iyonu tutma verimi Çizelge 3.12 ve Şekil 3.14'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.12. Zeolitin bakır iyonu tutma verimi (%)

	Zeolitin bakır (Cu) iyonu tutma verimi (%)		
Karışma süresi (saat)	$C_0 = 100$ ppm	$C_0 = 50$ ppm	$C_0 = 25$ ppm
1	26	12	5,5
2	43	18,5	7
3	8,5	4	3
4	6	1,6	0,7
5	2,3	1	0,3

C_0 = Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi



Şekil 3.14. Başlangıç derişimi ve zeolit ile karıştırma süresinin, zeolitin bakır (Cu) iyonu tutma verimi üzerindeki etkisi (deneysel sonuçlar)

Şekil 3.14'te görüldüğü üzere başlangıç derişimi düştükçe zeolitin bakır (Cu) iyonu tutma verimi de düşmektedir. Bu durum ortamda fazla miktarda bulunan sodyum (Na) iyonlarının varlığıyla açıklanabilir. Elektrolit içindeki Cu iyonu derişiminin 100 ppm'in üzerinde olduğu koşullarda zeolit veriminin derişime göre değişimi tespit

edilememiştir. Bunun sebebi elektrokimyasal işleme tezgahının en verimli çalıştığı koşullarda dahi elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin ulaştığı en yüksek değerin 100 ppm olmasıdır.

En Yüksek Arıtım Verimi Sağlayan Zeolit Miktarının Tespiti

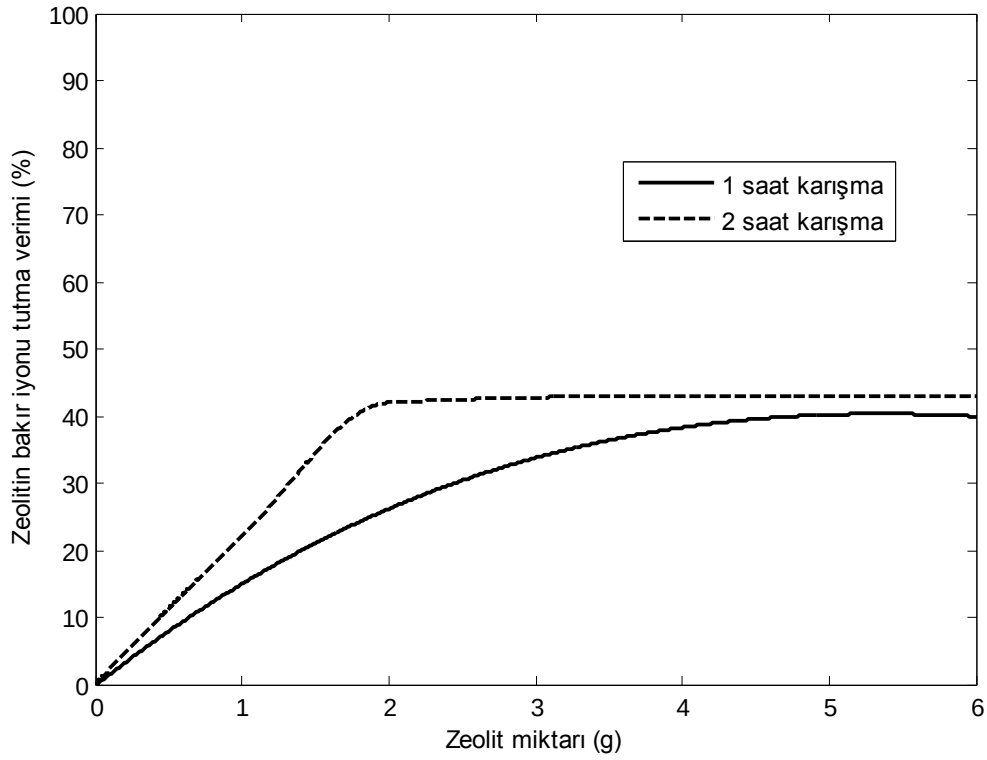
Arıtım için gerekli olan zeolit miktarının tespiti ve zeolit için optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için aşağıda sıralanan işlemler yapılmıştır:

1. Bakır iyon derişimi 100 ppm olan 100 ml kirli elektrolit içerisine sırasıyla 1, 2, 4 ve 6 g zeolit eklenmiştir.
2. Her örnek 1 ve 2 saat karıştırılmıştır.
3. Karıştırma işlemi bittikten sonra 25 ml örnek çözelti Lewatit TP 207 reçine kolonundan geçirilmiştir.
4. Kolon 10ml, 1MHCl çözeltisi ile yıkanarak Cu iyonları reçine üzerinden alınmıştır.
5. Asit çözeltisi ısıtıcıda kuruyana kadar bekletilmiştir.
6. Örnek pH'larının 2 olması gerektiği için, örnekler 200 ml'ye seyreltilmiştir.
7. Örnekler, son olarak 25 ml balon jojelere 1/5 oranında seyreltilerek konulmuştur
8. AAS cihazında analiz yapılmıştır.

AAS analizinden çıkan sonuçlar Çizelge 3.13 ve Şekil 3.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.13. Zeolit miktarı ve karıştırma süresinin, zeolitın bakır iyonu tutma verimi üzerindeki etkisi (V=100 ml)

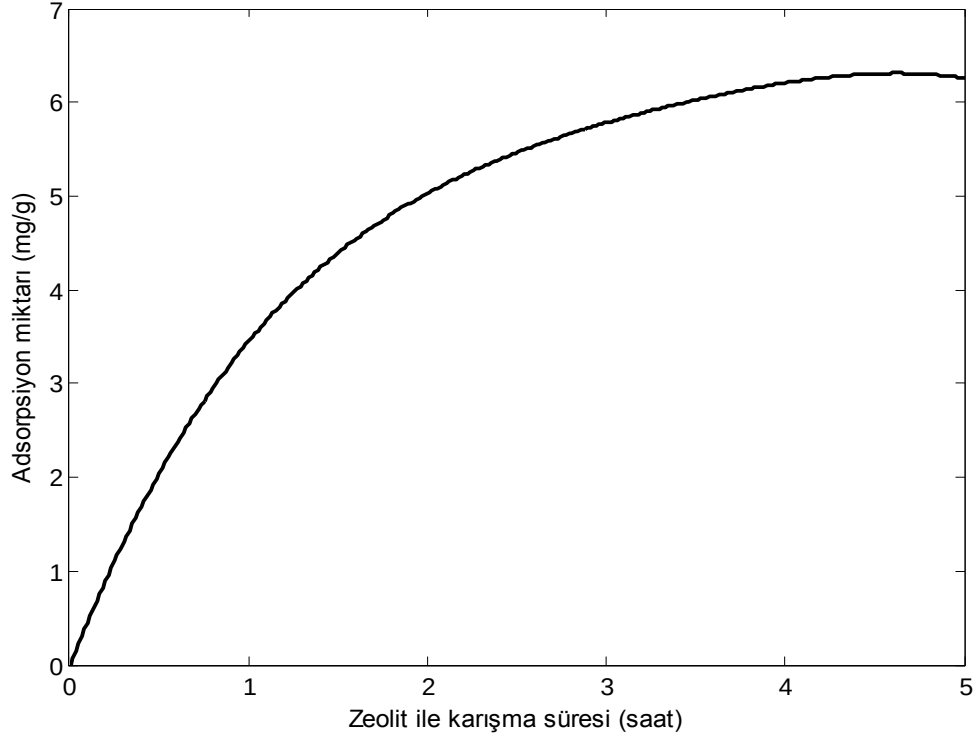
Zeolit miktarı (g)	% Verim	
	1 saat karışma	2 saat karışma
1	14	22
2	27	42
4	38	43
6	40,5	43,2



Şekil 3.15. Zeolit miktarı ve karıştırma süresinin zeolitin bakır iyonu tutma verimi üzerindeki etkisi (deneysel sonuçlar)

Şekil 3.15'te görülen grafikten zeolitin bakır iyonu tutma veriminin zeolit miktarı arttıkça arttığı sonucuna varılmıştır. 1 saat karıştırma için 6 g zeolit en yüksek bakır iyonu tutma verimi göstermiştir. 2 saat karıştırma için ise 2, 4 ve 6 gr zeolitin bakır iyonu tutma verimlerinin birbirlerine çok yakın çıktığı gözlemlenmiştir. 1 saat karıştırma süresi için 6 g, 2 saat karıştırma süresi için ise 2 g'dan fazla zeolit eklemenin zeolitin bakır (Cu) iyonu tutma verimi üzerine herhangi bir katkısı olmadığı gözlemlenmiştir. Elektrolitin bakır iyon derişimi belirli bir değerin altına düştüğünde, zeolit bakır (Cu) iyonu tutma etkinliğini yitirmiştir. Bunun sebebinin ortamda fazlaca bulunan sodyum iyonları olduğu öngörülmektedir. Zeolit bakır (Cu) iyonları tutmak yerine ortamda fazlaca bulunan sodyum (Na) iyonlarını tutmayı seçmiştir. $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ derişimine sahip elektrolit sıvısının arıtımı için gerekli karıştırma süresi 2 saat, zeolit miktar 20 g, bakır iyonu tutma verimi ise yaklaşık olarak % 43'tür. Bu çalışma koşulları altında zeolitin bakır iyonu tutma kapasitesinin 2,16 mg Cu iyonu / g zeolit olduğu belirlenmiştir.

Zeolitin toplamda ne kadar metal iyonu tuttuğu Şekil 3.16'da görölmektedir. Ortamdaki bakır iyon miktarı 100 ppm, sodyum iyon miktarı ise 56,4 g/L'dir.



Şekil 3.16. Zeolitin adsorpsiyon değeri (deneysel sonuçlar)

Şekil 3.16'da görüldüğü üzere zeolit ile yapılan arındırma işleminde 5 saat sonundaki denge koşulunda zeolit toplam 133 mg metal iyonu tutmuştur. 133 mg metal iyonunun 130 mg Na^{+2} , 3 mg ise Cu^{+2} iyonudur. Bu veriler ışığında, zeolitin denge koşulunda adsorplama miktarı 6,25 mg metal iyonu / g zeolit olarak saptanmıştır. Yazında zeolit kapasitesinin 8,9 mg/g olduğu belirtilmiştir [18]. Bu çalışmada ise Cu iyonları tuzlu ortamda bulunduğundan zeolit kapasitesi daha düşük tespit edilmiştir.

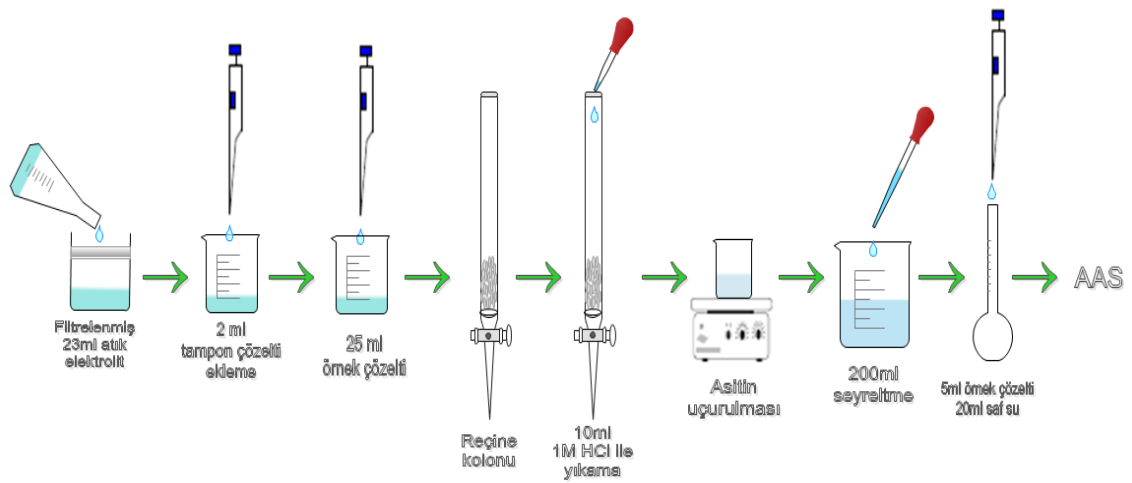
3.2.5.3. Filtre ile Arındırma

Yazın bilgilerine göre filtrenin çok yüksek metal iyon derişimi değerlerinde, iyon değıştirici olarak rol alabilmektedir [21]. Bu çalışmada Whatman 41 marka kağıt filtrenin elektrolit sıvısı içinde bulunan bakır iyonlarının arındırılmasında ne kadar etkin olduğunun belirlenebilmesi için Şekil 3.17'deki protokol uygulanmıştır:

1. Elektrokimyasal işleme tezgahında bakır metali işlendikten sonra çıkan atık elektrolit sıvısından 23 ml örnekler alınmış 2 ml tampon çözelti yardımıyla pH deri 2'ye ayarlanmıştır.
2. Örnekler sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 kez filtrelerden geçirilmiştir. Kullanılan kağıt filtrenin ebatları 5 cm x 5 cm boyutundadır.
3. Örnek çözeltiler 1,5 g reçine miktarına sahip reçine kolonundan geçirilmiş, reçinenin bakır iyonlarını tutması sağlanmıştır.
4. Sonrasında bakır iyonlarını reçineden ayırmak için, kolon 10 ml'lik 1M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır.
5. Asit çözeltisinin uçurulmasından sonra, AAS cihazının çalışma prensibine göre, derişik bakır iyonlu çözelti 200 ml seyreltilmiş, pH'ının 2 olması sağlanmıştır.
6. Son olarak 5 ml örnek balon jojede 25 ml seyreltilmiş ve AAS cihazında bakır iyon derişimi analizi yapılmıştır.

AAS analizi ile çıkan sonuçlar Çizelge 3.14 ve Şekil 3.18'de gösterilmiştir.

Şekil 3.18'de görüldüğü üzere 100 ppm için 3 kez filtrelemek, 50 ppm için 2 kez filtrelemek, 25 ppm için ise 1 kez filtrelemek, bakır iyon derişimini 9 ppm'e kadar düşürmüştür. Bu başlangıç derişimleri için belirtilen sayıdan daha fazla filtreleme yapmanın bakır iyon derişiminin azalması yönünde bir katkı sağlayamadığı gözlemlenmiştir.



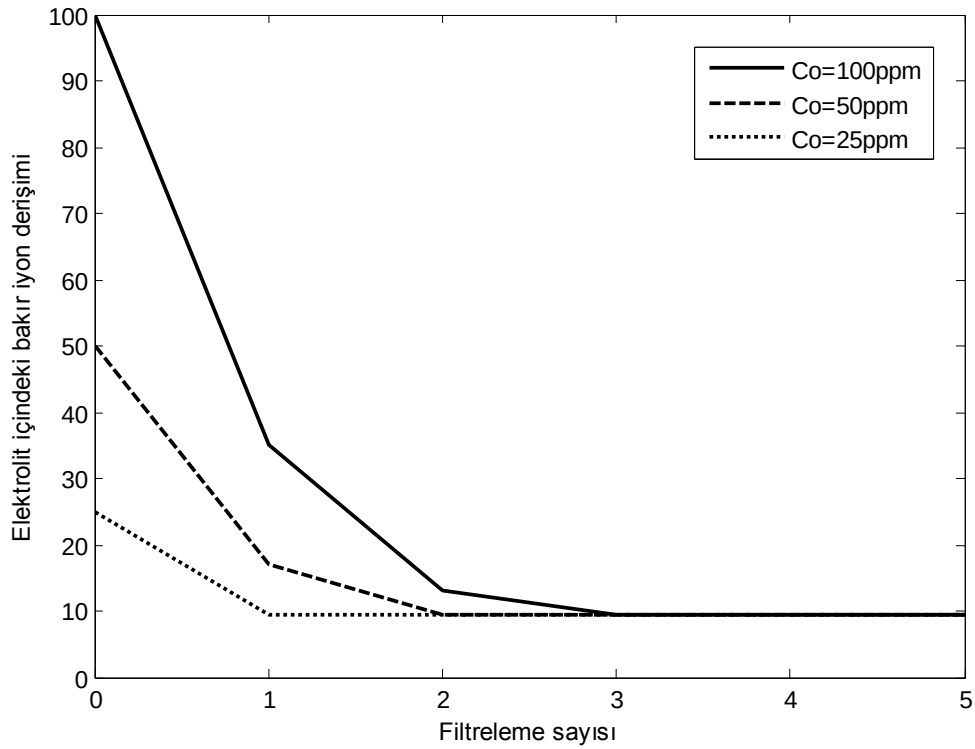
Şekil 3.17. Filtre ile arındırma yönteminin deneysel akış şeması

Çizelge 3.14. Filtrelemenin ve başlangıç derişiminin elektrolit içindeki bakır iyon derişimi üzerine etkisi (V=25 ml)

	Elektrolit içinde bulunan bakır (Cu) iyon derişimi (ppm)		
Filtreleme Sayısı	$C_0 = 100$ ppm	$C_0 = 50$ ppm	$C_0 = 25$ ppm
1	34,9	17,4	9,4
2	13,5	9,3	9,3
3	9,6	9,3	9,3
4	9,5	9,2	9,2
5	9,5	9,2	9,2

C_0 = Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi

Çizelge 3.15 ve Şekil 3.19’da filtreleme sayısı ve başlangıç derişiminin kirli elektrolit sıvısı içerisinde bulunan bakır (Cu) iyonlarının tutulması üzerindeki verimi gösterilmiştir.



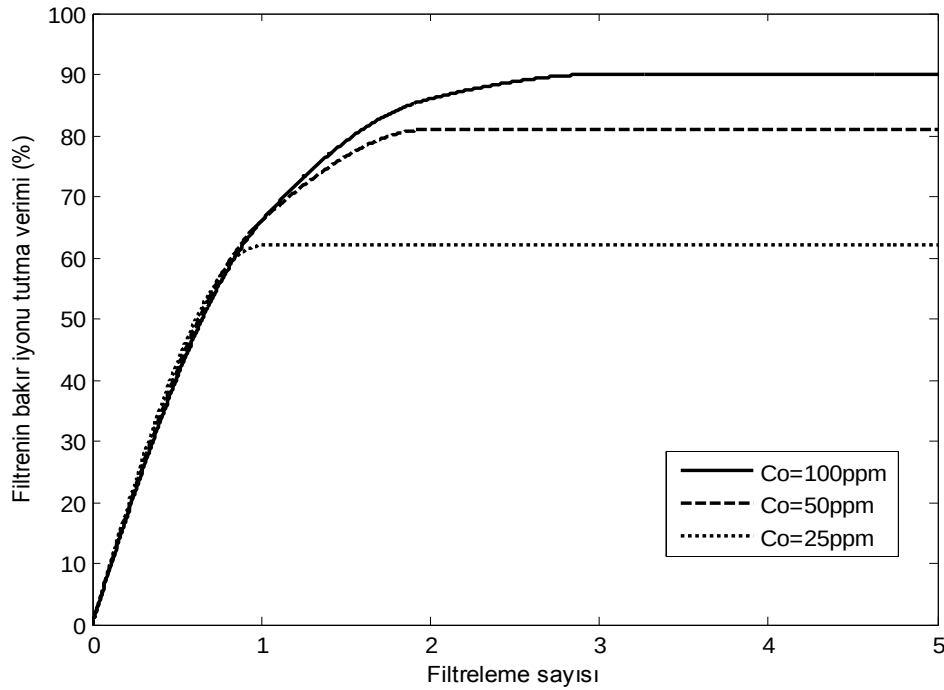
Şekil 3.18. Filtreleme sayısının, elektrolit sıvısı içinde bulunan bakır iyon derişimi üzerine etkisi (V=25 ml) (deneysel sonuçlar)

Çizelge 3.15. Filtreleme sayısı ve bakır iyonu başlangıç derişimine bağılı olarak değışen filtre etkinliğı

Filtreleme Sayısı	Filtrenin etkinliğı (%)		
	$C_0 = 100 \text{ ppm}$	$C_0 = 50 \text{ ppm}$	$C_0 = 25 \text{ ppm}$
1	66,5	66	62
2	86	81	62
3	90	81	62
4	90	81	62
5	90	81	62

$C_0 = \text{Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi}$

Şekil 3.19’da görüldüğü üzere filtre, bakır iyonlarının tutulması üzerinde, başlangıç derişimine bağılı olarak, % 62,4 ile % 90,5 arasında verim sağladığı saptanmıştır. Şekil 3.18’de görüldüğü üzere filtre, bakır iyon derişimini 9 ppm’e kadar düşürdüğü gözlemlenmiştir. 9 ppm’den sonra ortamdaki bakır (Cu) iyon miktarı oldukça azaldığından kağıt filtrenin iyon değıştirici olarak görev yapamadığı öngörülmektedir. Sonuçlar yorumlandığında filtrenin yüksek metal iyon derişimli çözeltilerde arıtım amacı ile kullanılabileceğı sonucuna varılabilir.



Şekil 3.19. Filtreleme sayısı ve bakır iyonu başlangıç derişiminin, filtrenin bakır iyonu tutma verimi üzerine etkisi (deneysel sonuçlar)

3.2.5.4. Filtre ve Zeolit ile Arındırma

Bu çalışma kapsamında filtre ve zeolit beraber kullanılarak, bakır (Cu) iyonlarının elektrolit sıvısından arıtılması amaçlanmıştır. Filtre ve zeolitin beraber kullanılması ile daha verimli bir arıtım sağlanacağı öngörülmüştür.

Filtreyi Takiben Zeolit ile Arındırma

Elektrolit sıvısının arıtımı için öncelikle filtreleme ve sonrasında zeolit ile karıştırma işlemi uygulandığında, bakır (Cu) iyon derişiminin nasıl değiştiği incelenmiştir. Tüm bu işlemler, başlangıç derişimleri 100 ppm, 50 ppm ve 25 ppm olan elektrolit sıvılarına uygulanmıştır:

- Deney kapsamında başlangıç derişimi 100 ppm olan 25 ml elektrolit sıvısı filtreden geçirilip sonrasında zeolit ile bekletilmiştir. Çizelge 3.16 ve Şekil 3.20’de filtre ve zeolit ile işlem gördükten sonra elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değişimi gösterilmiştir.

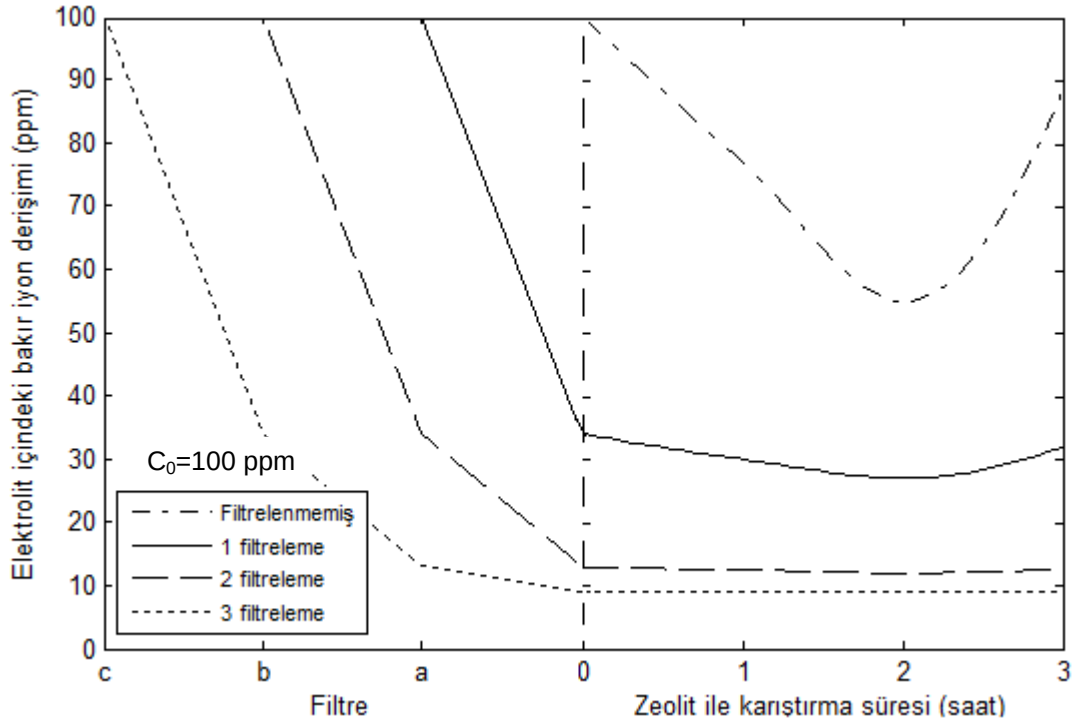
Çizelge 3.16. Filtrelenmiş ve sonrasında zeolit ile işlem yapılmış elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0 = 100$ ppm, $V = 25$ ml)

	$C_0 = 100$ ppm			
	Filtrelenmemiş	1 filtreleme (a filtresi)	2 filtreleme, (b ve a filtresi)	3 filtreleme, (c, b ve a filtresi)
Bakır iyon derişimi (ppm)	100	34	13	9
Zeolit ile 1 saat karışma	77	30	12,5	9
Zeolit ile 2 saat karışma	55	27	12	9
Zeolit ile 3 saat karışma	89	32	12,5	9

$C_0 =$ Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi

Filtreler a, b ve c olarak adlandırılmıştır. Kirli elektrolit için sırasıyla c-b-a, b-a ve a filtrelerinden geçirilerek zeolit ile üç ayrı deney yapılmıştır (Çizelge 3.16). Elektrolit sıvısının bakır iyonlarından temizlenmesinde filtre ve zeolitin beraber kullanılmasının etkinliği Şekil 3.20’de gösterilmiştir. Zeolitin düşük derişimlerde, veriminin oldukça düştüğü saptanmıştır. 100 ppm’lik elektrolit 3 kez filtrelendikten sonra, ortamdaki bakır iyon miktarının 9 ppm gibi oldukça düşük

derişim değerine ulaştığından, zeolit bu değerden sonra arıtıma katkı sağlayamamıştır.



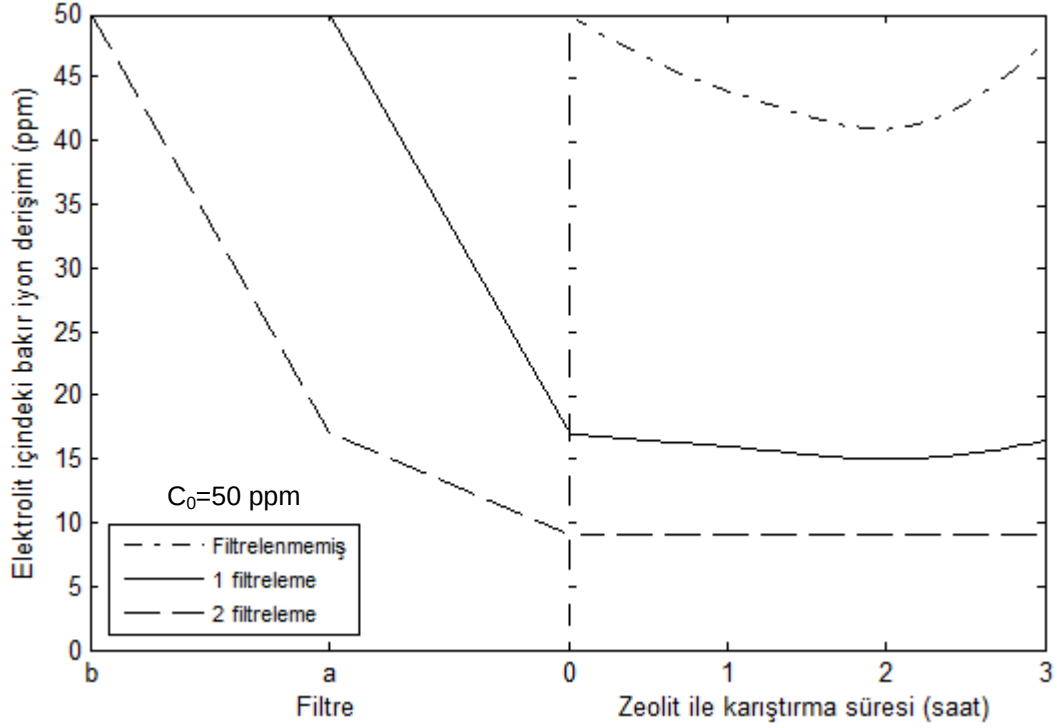
Şekil 3.20. Filtrelenmiş ve zeolit ile bekletilmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=100\text{ppm}$, deneysel sonuçlar)

- Deney kapsamında başlangıç derişimi 50 ppm olan, 25 ml elektrolit sıvısı, filtreden geçirilip sonrasında ve zeolit ile bekletilmiştir. Çizelge 3.17 ve Şekil 3.21'de filtre ve zeolit ile işlem gördükten sonra elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değişimi gösterilmiştir.

Çizelge 3.17. Filtrelenmiş ve sonrasında zeolit ile işlem yapılmış elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0 = 50 \text{ ppm}$, $V = 25 \text{ ml}$)

$C_0 = 50 \text{ ppm}$			
	Filtrenmemiş	1 filtreleme (a filtresi)	2 filtreleme (b ve a filtresi)
Bakır iyon derişimi (ppm)	50	17	9
Zeolit ile 1 saat karışma	44	16	9
Zeolit ile 2 saat karışma	41	15	9
Zeolit ile 3 saat karışma	48	16,5	9

$C_0 =$ Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi



Şekil 3.21. Filtrelenmiş ve zeolit ile bekletilmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır (Cu) iyon derişimi ($C_0 = 50$ ppm, deneysel sonuçlar)

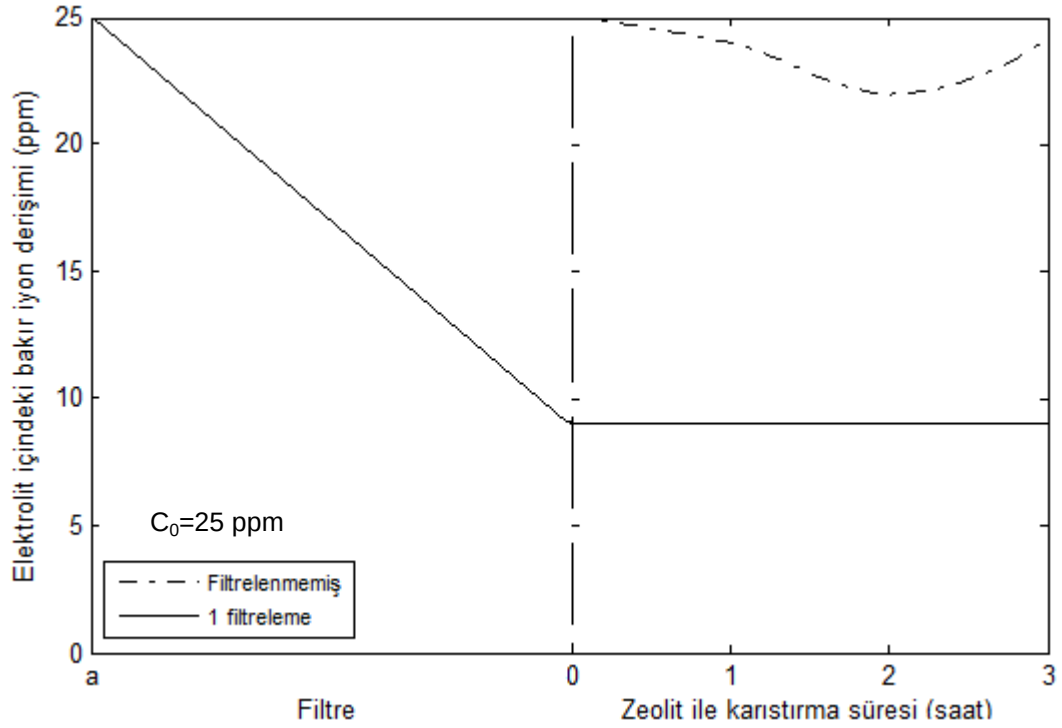
Filtreler a ve b olarak adlandırılmıştır. Kirlı elektrolit için sırasıyla b-a ve a filtrelerinden geçirilerek zeolit ile iki ayrı deney yapılmıştır (Çizelge 3.17). Şekil 3.21'de, filtre ve zeolitin, elektrolit sıvısının arıtılmasında ne kadar etkin olduğu gösterilmiştir. 50 ppm'lik elektrolit 2 kez filtrelendikten sonra, ortamdaki bakır iyon miktarının 9 ppm gibi oldukça düşük derişim değeriine ulaştığından, zeolit bu değerden sonra bakır iyonu arıtımı için hiçbir katkı sağlayamamıştır.

- Deney kapsamında başlangıç derişimi 25 ppm olan, 25 ml elektrolit sıvısı, filtreden geçirilip sonrasında ve zeolit ile bekletilmiştir. Çizelge 3.18 ve Şekil 3.22'de filtre ve zeolit ile işlem gördükten sonra elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değışimi gösterilmiştir.

Çizelge 3.18. Filtrelenmiş ve sonrasında zeolit ile işlem yapılmış elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0 = 25$ ppm, $V = 25$ ml)

$C_0 = 25$ ppm		
	Filtrelenmemiş	1 filtreleme (a filtresi)
Bakır iyon derişimi (ppm)	25	9
Zeolit ile 1 saat karışma	24	9
Zeolit ile 2 saat karışma	22	9
Zeolit ile 3 saat karışma	24,2	9

$C_0 =$ Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi



Şekil 3.22. Filtrelenmiş ve zeolit ile bekletilmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır (Cu) iyon derişimi ($C_0 = 25$ ppm, deneysel sonuçlar)

Filtre a olarak adlandırılmıştır. Kirli elektrolit a filtresinden geçirilerek zeolit ile deney yapılmıştır (Çizelge 3.18). Şekil 3.22'de, filtre ve zeolitin, elektrolit sıvısının arıtılmasında ne kadar etkin olduğu gösterilmiştir. 25 ppm'lik elektrolit 1 kez filtrelendikten sonra, ortamdaki bakır iyon miktarının 9 ppm gibi oldukça düşük derişim değerine ulaştığından zeolit bu değerden sonra bakır iyonu arıtımı için hiçbir katkı sağlayamamıştır.

Zeoliti Takiben Filtre ile Arındırma

Bu çalışmada elektrolit sıvısının arıtımı için öncelikle zeolit ile bekletme ve sonrasında filtreleme işlemi uygulandığında, bakır (Cu) iyon derişiminin değişimi incelenmiştir. Tüm bu arıtım yöntemleri, başlangıç derişimleri 100, 50 ve 25 ppm olan elektrolit sıvılarına uygulanmıştır:

- Deney kapsamında başlangıç derişimi 100 ppm olan, 25 ml elektrolit sıvısı, zeolit ile bekletilmiş ve filtreden geçirilmiştir. Çizelge 3.19 ve Şekil 3.23’de zeolit ve filtre ile işlem gördükten sonra elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değişimi gösterilmiştir.

Çizelge 3.19. Zeolit ile bekletilmiş ve sonrasında filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=100$ ppm, $V=25$ ml)

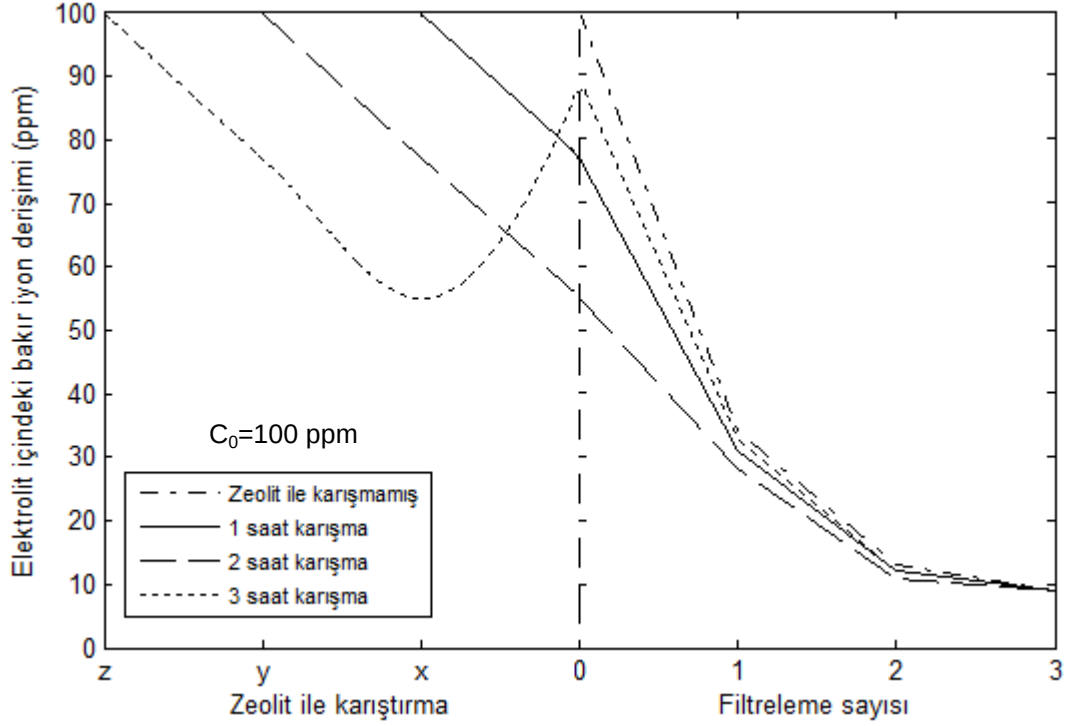
	$C_0 = 100$ ppm			
	Zeolit ile karışmamış	1 saat karışma	2 saat karışma	3 saat karışma
Bakır iyon derişimi (ppm)	100	77	55	89
1 filtreleme	34	31	28	33
2 filtreleme	13	12	11	12
3 filtreleme	9	9	9	9

C_0 = Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi

Şekil 3.23’te x ile 0 arası zeolit ile 1 saat karışmayı, y ile 0 arası zeolit ile 2 saat karışmayı, z ile 0 arası ise zeolit ile 3 saat karışmayı temsil etmektedir.

Şekil 3.23’de, zeolit ve filtrenin, başlangıç derişimi 100 ppm olan elektrolit sıvısının arıtılmasında ne kadar etkin olduğu gösterilmiştir. Üç defa filtreleme sonucunda, zeolit ile bekletilmiş ve zeolit ile işlem görmemiş elektrolit çözeltilerinin bakır iyon derişimlerinin aynı değer olan 9 ppm’e düştüğü saptanmıştır.

- Deney kapsamında başlangıç derişimi 50 ppm olan, 25 ml elektrolit sıvısı, zeolit ile bekletilmiş ve filtreden geçirilmiştir. Çizelge 3.20 ve Şekil 3.24’te zeolit ve filtre ile arıtım yapıldıktan sonra elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3.23. Zeolit ile bekletilmiş ve filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=100$ ppm, deneysel sonuçlar)

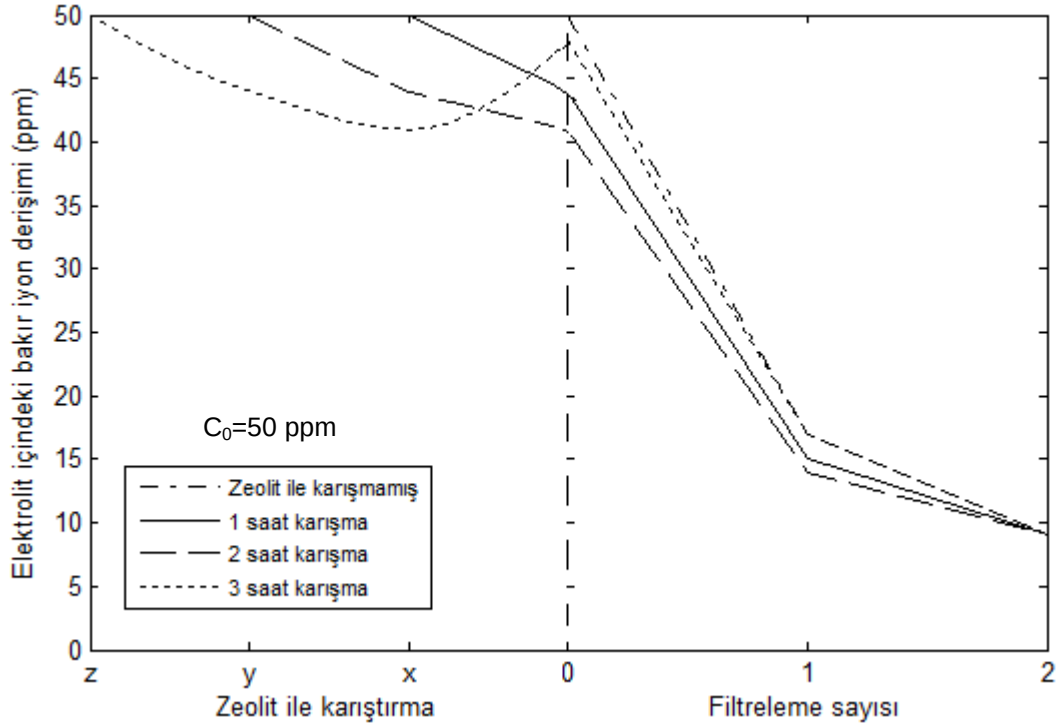
Çizelge 3.20. Zeolit ile bekletilmiş ve sonrasında filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=50$ ppm, $V=25$ ml)

	$C_0 = 50$ ppm			
	Zeolit ile karışmamış	1 saat karışma	2 saat karışma	3 saat karışma
Bakır iyon derişimi (ppm)	50	44	41	48
1 filtreleme	17	15	14	17
2 filtreleme	9	9	9	9

C_0 = Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi

Şekil 3.24'te x ile 0 arası zeolit ile 1 saat karışmayı, y ile 0 arası zeolit ile 2 saat karışmayı, z ile 0 arası ise zeolit ile 3 saat karışmayı temsil etmektedir.

Şekil 3.24'te, zeolit ve filtrenin, başlangıç derişimi 50 ppm olan, 25ml elektrolit sıvısının arıtılmasında ne kadar etkin olduğu gösterilmiştir. 2 filtreleme sonucunda, zeolit ile bekletilmiş ve zeolit ile etkileşime girmemiş elektrolit çözeltilerinin bakır iyon derişimlerinin aynı değer olan 9 ppm'e düştüğü saptanmıştır.



Şekil 3.24. Zeolit ile bekletilmiş ve filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır (Cu) iyon derişimi ($C_0=50\text{ppm}$, deneysel sonuçlar)

- Deney kapsamında başlangıç derişimi 25 ppm olan, 25 ml elektrolit sıvısı, zeolit ile bekletilmiş ve filtreden geçirilmiştir. Çizelge 3.21 ve Şekil 3.25'te zeolit ve filtre ile işlem gördükten sonra elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değişimi gösterilmiştir.

Çizelge 3.21. Zeolit ile bekletilmiş ve sonrasında filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi ($C_0=25\text{ ppm}$, $V=25\text{ ml}$)

	$C_0 = 25\text{ ppm}$			
	Zeolit ile karışmamış	1 saat karışma	2 saat karışma	3 saat karışma
Bakır iyon derişimi (ppm)	25	24	23	24,2
1 filtreleme	9	9	9	9

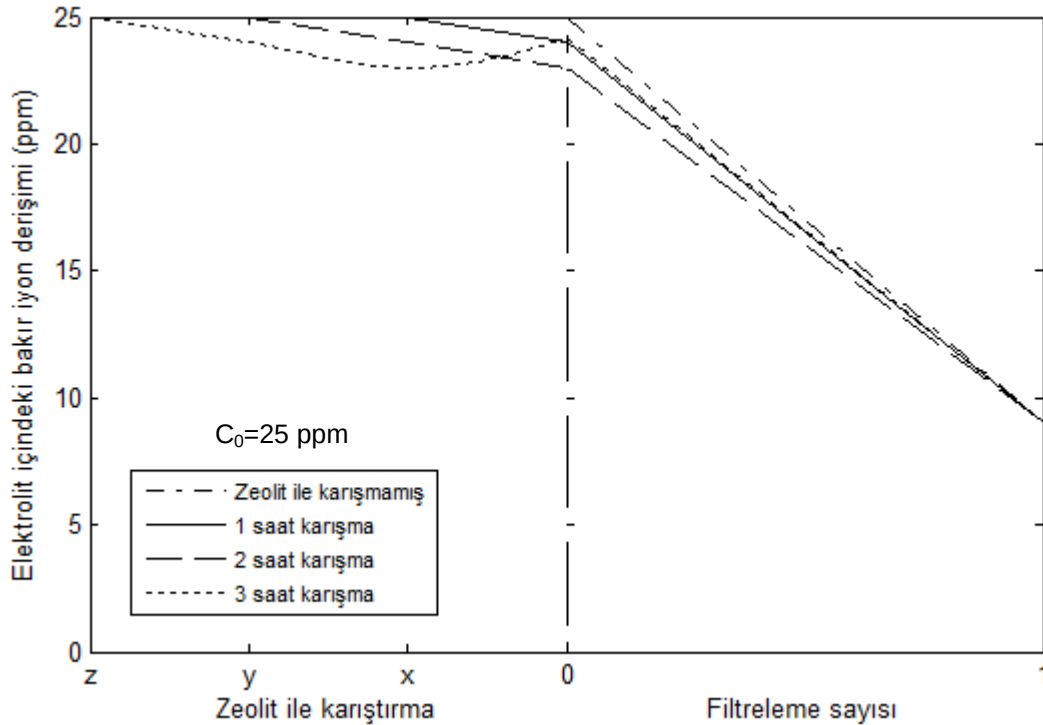
$C_0 = \text{Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi}$

Şekil 3.25'te x ile 0 arası zeolit ile 1 saat karışmayı, y ile 0 arası zeolit ile 2 saat karışmayı, z ile 0 arası ise zeolit ile 3 saat karışmayı temsil etmektedir.

Şekil 3.25'te, zeolit ve filtrenin, başlangıç derişimi 25 ppm olan, 25 ml elektrolit sıvısının arıtılmasında ne kadar etkin olduğu gösterilmiştir. 1 filtreleme sonucunda, zeolit ile bekletilmiş ve zeolit ile etkileşime girmemiş elektrolit çözeltilerinin bakır iyon derişimleri aynı değeri olan 9 ppm'e düştüğü saptanmıştır.

Filtre ve zeolitin beraber kullanılarak yapılan elektrolit temizleme çalışmaları:

- Zeolitin yüksek bakır iyon derişimli elektrolitin arıtımı için etkin bir reçine olduğu,
- Bakır iyon derişimi düştükçe, zeolitin arıtım veriminin düştüğü,
- Filtrenin üç farklı başlangıç bakır iyon derişimi için (100, 50, 25 ppm) yüksek (% 60 ile 90 arasında) arıtım verimi sağladığı,
- 9 ppm'den düşük bakır iyon derişim değerlerinde, filtrenin iyon değıştirici özelliğini kaybettiğı, sonuçlarına varılmıştır.



Şekil 3.25. Zeolit ile bekletilmiş ve filtrelenmiş elektrolit çözeltisi içindeki bakır (Cu) iyon derişimi ($C_0=25$ ppm, deneysel sonuçlar)

3.2.5.5. Filtre ve Zeoliti Takiben Lewatit TP 207 ile Arındırma

Filtre ve zeolit ile arındırma sonucunda, elektrolit çözeltisi içindeki bakır iyon derişimi 9 ppm'e kadar düşmüştür. Ancak bu değeri elektrolit çözeltisinin yeniden kullanılması için uygun bir değeri değildir. Ayrıca 9 ppm, Çevre ve Orman

Bakanlığı'nın belirlediği atık su içindeki bakır iyon derişimi değerinden (2 ppm) oldukça yüksektir. Bu kapsamda elektrolit içindeki bakır iyon derişimini daha fazla düşürmek için üç aşamalı bir arıtım yöntemi denenmiştir. Filtre ve zeolit, elektrolit içindeki bakır iyonlarını yeteri kadar arıtamadığı için bu iki arıtım yöntemine ek olarak Lewatit TP 207 reçinesi kullanılmıştır. Lewatit TP 207 reçinesinin arıtım verimi oldukça yüksek olduğu için (% 100) filtre ve zeolit ile arıtım yapıldıktan sonra, Lewatit TP 207 reçinesi ile elektrolit sıvısından bakır iyonlarının tamamı arıtılmıştır. Tüm bu işlemler başlangıç bakır iyon derişimleri 100 ppm, 50 ppm ve 25 ppm olan elektrolit çözeltilerine uygulanmıştır. Öncesinde filtre ve zeolit ile arıtım yapmanın en büyük avantajı, Lewatit TP 207 reçinesinin daha uzun süre kullanılmasını ve kullanılan reçine miktarının az olmasını sağlamaktır. Çizelge 3.22'de üç aşamalı arıtım sistemi kullanıldığında elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değişimi gösterilmektedir.

Çizelge 3.22. Filtre, zeolit ve Lewatit TP 207'nin beraber kullanılmasının bakır iyon derişimi üzerine etkisi (V=25 ml)

Başlangıç derişimi (ppm)	Zeolit ve Filtre etkileştikten sonra derişim (ppm)	Lewatit TP 207 ile etkileştikten sonra derişim (ppm)
$C_0 = 100$	9	0
$C_0 = 50$	9	0
$C_0 = 25$	9	0

C_0 = Elektrolit içindeki bakır iyonu başlangıç derişimi

3.2.5.6. Tuzluluk, İletkenlik ve Bakır İyonlarının Temizlenme Verimi

Bu çalışmanın amacı elektrokimyasal işleme tezgahında iletkenlik sağlaması için kullanılan elektrolit sıvısının bakır iyonlarından arındırılmasına yönelik kullanılan yöntemlerin, elektrolit sıvısında iletkenliğe ve tuzluluğa etkilerinin saptanmasıdır. Kullanılan yöntemlerin elektrolit içinde bulunan bakır iyonlarının arındırılmasında ne kadar etkin oldukları belirlenmiştir. İletkenlik ve tuzluluk ölçümleri için alınan 10 ml örnekler aletin çalışma aralığında ölçüm yapabilmek için % 50 oranında seyreltilmiştir. Çizelge 3.23'te kullanılan arıtım yöntemlerinin bakır iyonu tutma verimine ve elektrolitin tuzluluk, iletkenlik değerlerine etkileri gösterilmiştir.

Çizelge 3.23. Elektrolit, kirli elektrolit, reçineden geçirilmiş elektrolit, filtrelerden geçirilmiş elektrolit ve zeolit ile bekletilmiş elektrolitin iletkenlik, tuzluluk değerleri ve kullanılan arıtım yöntemlerinin bakır iyonlarını temizleme verimleri

	İletkenlik (mS)	Tuzluluk (ppt)	Bakır iyonu tutma verimi (%)
Elektrolit	162,9	145	-
Kirli elektrolit	168,5	145	-
Reçineden geçirilmiş elektrolit	160,3	141	100
Tek filtreden geçirilmiş elektrolit	167,1	145	60 - 80
Zeolit ile 1 saat karışmış elektrolit	103,1	136	5 - 26
Zeolit ile 2 saat karışmış elektrolit	104,3	138	7 - 43
Zeolit ile 3 saat karışmış elektrolit	101	133	0-8
Zeolit ile 4 saat karışmış elektrolit	99,2	132,4	0-4
Zeolit ile 5 saat karışmış elektrolit	98	132	0-3

Çizelge 3.23'te görüldüğü üzere;

- Zeolit, filtre ve Lewatit TP 207 reçinesine göre daha yüksek miktarda tuz tutmuştur. Bunun sebebi, zeolitin bakır iyonu tutma seçiciliğinin yüksek olmamasından kaynaklı olarak ortamda bulunan sodyum (Na) iyonlarını tutması ile açıklanabilir.
- Filtre hiç tuz tutmamıştır, çünkü filtrenin gözenek boyutu saf su içinde çözünmüş sodyum ve klor iyonlarını tutmak için çok büyüktür.
- Lewatit TP 207 reçinesi, sodyum iyonlarına karşı ilgisiz olsa dahi, ortamda çok yüksek miktarda tuz bulunmasından kaynaklı olarak, bir miktar sodyum (Na) iyonu tutmuştur.

Zeolit ve/veya Lewatit TP 207 reçinesi ile arındırma yapıldığında, elektrolit çözeltisinin yeniden kullanılabilmesi ve istenilen değerde iletkenlik sağlayabilmesi için, çözelti içine tuz ilavesi yapılması gerektiği saptanmıştır.

3.2.5.7. Elektrolit Olarak NaOH Çözeltisi Kullanılması

Bu çalışma kapsamında elektrokimyasal işleme tezgahında elektrolit sıvısı olarak NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmanın amacı farklı tuz kullanıldığında MKH'nın nasıl değiştiği ve kullanılan tuzun yüzey pürüzsüzlüğüne olan etkisinin saptanmasıdır. Elektrolit 1 litre saf suya 150 g NaOH eklenerek hazırlanmıştır ve elektrokimyasal işleme tezgahında bakır parçası işlemesi yapılmıştır. Deneysel MKH hızının hesaplamasında kullanılan değerler Çizelge 3.24'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.24. Elektrolit olarak NaOH kullanıldığında deneysel malzeme kopma hızı

Bakır malzemenin işlemeden önceki ağırlığı	3,193 g
Bakır malzemenin işlendikten sonraki ağırlığı	3,022 g
Akım	0,45 A
Gerilim	24 V
Toplam atık hacmi	2400 ml
İşleme süresi	20 dak.
Atık derişimi	71,25 ppm
Çözünen bakır miktarı	$3,193 - 3,022 = 0,171$ g

Yapılan deneyler sonucunda çözelti içindeki bakır (Cu) iyon miktarının 71,25 ppm değil 53,5 ppm olduğu belirlenmiştir. Ağırlık ölçümü ve AAS ile yapılan ölçüm arasındaki fark olan 17,75ppm'in ise bakır hidroksit ve bakır klorür bileşigi olduğu öngörülmektedir.

Deneylerde 20 dakika içinde 0,45 A akım değeriyle bakır malzemeden 0,171 g koparılması sağlanmıştır.

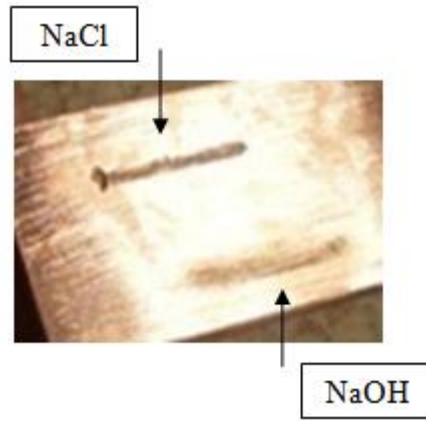
Malzeme kaldırma hızı, MKH (material removal rate, MRR) elektrokimyasal işleme cihazından dakikada kaç gram malzeme kopabileceğini belirleyen, ayrıca elektrokimyasal işleme cihazının işleme verimini gösteren bir değerdir;

Eşitlik 3.1 ile hesaplanan teorik MKH değeri ise Çizelge 3.25'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.25. Elektrolit olarak NaOH çözeltisi kullanıldığında malzeme kaldırma hızı hesaplamalarında kullanılan değerler

I (A)	MRR (cc/s)	MRR (mm ³ /min)	Malzeme kaybı (g)
0,45	$1,65 \times 10^{-5}$	0,99	0,239

Hesaplamalar sonucunda MKH_{deneysel} 0,171 g, MKH_{teorik} ise 0,239 g olarak saptanmıştır. Elektrokimyasal işleme tezgahında elektrolit olarak NaOH kullanılması ile yapılan bakır işleminde, işleme verimi eşitlik 3.2. kullanılarak % 71,5 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.26. Elektrolit olarak kullanılan NaCl ve NaOH çözeltilerinin bakır malzeme yüzeyinde oluşturdukları işleme bölgelerinin pürüzsüzlüklerinin karşılaştırılması

Şekil 3.26’da aynı bakır metali üzerinde elektrolit olarak NaCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılan işleme yerleri görülmektedir. Bu çalışma ile:

- Elektrolit olarak NaOH kullanılarak işlenen yüzey pürüzsüz ve parlak, elektrolit olarak NaCl kullanılarak işlenen yüzey ise oldukça pürüzlü olduğu,
- Elektrolit olarak NaCl kullanılarak yapılan işlemede, daha fazla malzeme koptuğu,
- Elektrolit olarak NaOH kullanılarak yapılan işlemede sistemin daha kontrollü çalıştığı,
- Elektrolit olarak NaOH kullanıldığında elektrokimyasal işleme tezgahı veriminin bakır işleminde için elektrolit olarak NaCl çözeltisi kullanılmasında göre daha yüksek olduğu,

sonuçlarına varılmıştır.

3.2.6. En Verimli Koşullar

Lewatit TP 207: Lewatit TP 207 için uygun çalışma koşulları, çalışmalar sonucunda saptanmış ve Çizelge 3.26'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.26. Lewatit TP 207 reçinesi için en verimli çalışma koşulları

pH	3 - 4
Örnek Çözelti	25 mL
Reçine Miktarı	1,5 g
Geri Yıkama	10 ml, 1M HCl
Matriks Etkileri	Kabul edilebilir

Zeolit: Zeolit için uygun çalışma koşulları, çalışmalar sonucunda saptanmış ve Çizelge 3.27'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.27. Zeolit için en verimli çalışma koşulları

pH	7 - 9
Örnek Çözelti	50 mL
Reçine Miktarı	1 g
Karıştırma Süresi	2 saat

Filtre: Filtre için uygun çalışma koşulu, elektrolit çözeltisinin başlangıç derişimine bağlı olarak değişmektedir:

- 100 ppm başlangıç derişimi için en verimli filtreleme sayısı üç,
- 50 ppm başlangıç derişimi için en verimli filtreleme sayısı iki,
- 25 ppm başlangıç derişimi için en verimli filtreleme sayısı birdir.

4. ARITIM SİSTEMİ İÇİN YAPILAN HESAPLAMALAR

Elektrokimyasal işleme sonucu bakır (Cu) iyonları ile kirlenmiş elektrolit sıvısının arıtılıp yeniden kullanıma hazır hale getirilmesi amacı ile üç aşamalı bir arıtma sistemi geliştirilmesi ve bunun matematiksel olarak modellenmesi hedeflenmiştir. Sistemin aşamaları elektrolit sıvısının:

1. Zeolit ile bekletilmesi
2. Filtrelenmesi
3. Reçine kolonundan geçirilmesi

olarak belirlenmiştir.

4.1. Zeolit ile Arındırma

Doğal zeolit, gözenekli olması ve iyon değiştirici olarak görev yapabilmesinden dolayı, Cu iyonlarının zeolit yüzeyine adsorplanarak tutulması amacı ile arıtma sisteminde kullanılmıştır.

Zeolitın metal iyonu tutma verimi

$$\% \text{ adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_f}{C_f} \times 100 \quad (4.1)$$

ilişkisi ile hesaplanabilmektedir. C_0 ve C_f sırasıyla, çözelti içindeki metal iyonlarının başlangıç ve son derişimlerini ifade etmektedir.

Zeolitın en verimli çalıştığı miktar olan 20 g/L kullanılarak 1, 2, 3, 4 ve 5 saat karıştırma sürelerinde elde edilen sonuçlar Çizelge 3.11, 3.12 ve Şekil 3.13, 3.14'te gösterilmiştir. Bu verileri en uygun şekilde sağlayacak matematiksel denklem eğri uydurma yöntemi ile her başlangıç derişimi için

$$y_z = a * \exp - [(x - b) / c]^d \quad (4.2)$$

denkliği kullanılarak elde edilmiştir. Burada y_z zeolitın metal iyonu tutma verimini ifade etmektedir. Matematiksel denklemin (Eşitlik 4.2) sabitleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Zeolit için hesaplanan matematiksel denklem sabitleri

Başlangıç Derişimi (ppm)	Matematiksel denklem sabitleri			
	a	b	c	d
100	46,8	1,733	0,969	2
50	27,73	1,816	0,685	2
25	6,17	1,87	1,03	2

4.2. Bakır İyonunun Zeolit ile Adsorplanma Kinetiğinin Modellenmesi

Elektrolit içinde çözünmüş halde bulunan bakır iyonlarının adsorplanma kinetiklerinin tespit edilebilmesi için yazında varolan farklı modeller incelenmiş ve zeolitın adsorplama kinetiği için en uygun olan model saptanmıştır. Çizelge 4.2’de kullanılan model denklemleri ve model sonucunda hesaplanacak parametreler gösterilmiştir.

Zeolitın Na^{+2} ve Cu^{+2} iyonları adsorpsiyon grafiği Şekil 3.16’da gözükmetedir. Varolan modellerin uygunluğunun belirlenebilmesi için denge koşulunun oluşması gerekmektedir. Zeolit tarafından bakır iyonu adsorpsiyonu sürecinde denge koşuluna ulaşamadığından, zeolitın hem Na^{+2} hem Cu^{+2} iyonunu kapsayacak şekilde toplam metal iyonu tutma verimi üzerinden hesaplamalar yapılmıştır.

Tepkime Bazlı Kinetik Model

Tepkime bazlı kinetik modeller kullanılarak zeolitın adsorplama tepkimesinin bağlı olduğu önemli parametreler saptanmakta ve hız sabitinin derecesi hesaplanmaktadır.

a) 1. Derece Kinetik Model

1. derece kinetik modelde adsorpsiyon tepkimesi hız sabiti ile doğru orantılı olarak değişmektedir:

$$U_t = \frac{C_o - C_t}{C_o - C_e} \quad (4.3)$$

$$\ln(1 - U_t) = -kt \quad (4.4)$$

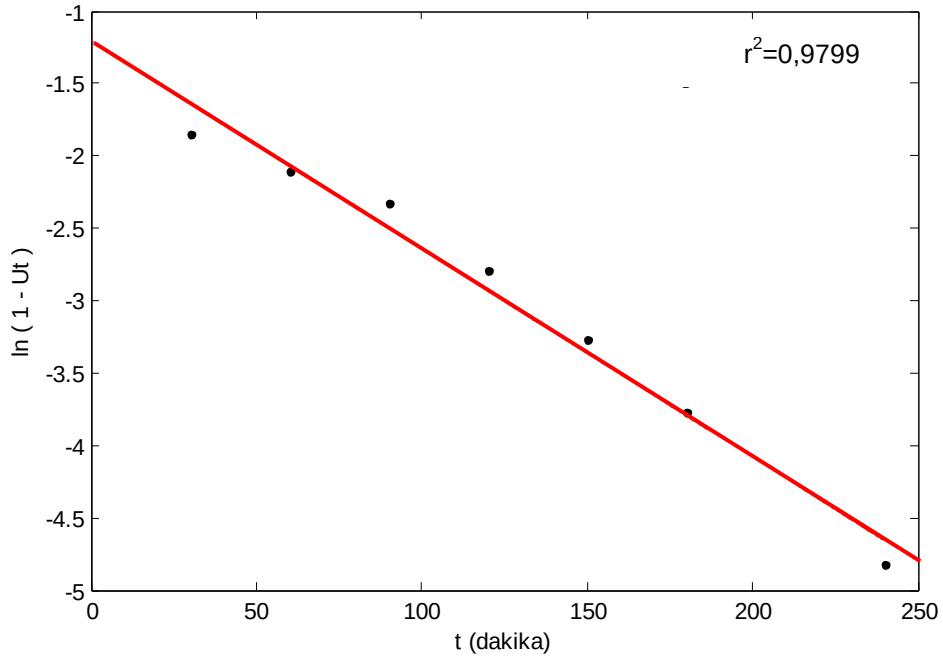
Çizelge 4.2. Zeolit adsorplama kinetiğinin modellenmesinde kullanılan eşitlikler

	Eşitlik	Lineer şekli	Grafik	Hesaplanacak sabitler
Tepkime bazlı kinetik model a) 1. Derece [43]	$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}$	$\ln(1-U_t) = -kt$	t karşı $\ln(1-U_t)$	$k = -eğim$
b) Pseudo-1. Derece [43]	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$	t karşı $\log(q_e - q_t)$	$k_1 = -2.303 \times eğim$ $q_e = 10^{kesimnok.}$
c) Pseudo- 2. Derece [44]	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	t karşı t / q_t	$q_e = 1 / eğim$ $k_2 = eğim^2 / kesimnok.$
d) Elovich [45]	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\ln t$ karşı q_t	$\beta = 1 / eğim$ $\alpha = e^{[(kesimnok. / eğim) - \ln \beta]}$
Difüzyon bazlı kinetik model a) Dış difüzyon [46-47]		$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_f t \left[\frac{A}{V} = 3 \frac{m}{\rho d} \right]$	t karşı $\ln C_t / C_0$	$k_f = -eğim / (A / V)$
b) Weber–Morris partikül içi difüzyon [48]		$q_t = k_{id} t^{1/2}$	$t^{1/2}$ karşı q_t	$k_{id} = eğim$
c) Gözenek ve yüzey kütle difüzyonu [49]		$-\log \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = \frac{4\pi^2 D}{2.3d^2} t$	t karşı $-\log \left(1 - (q_t / q_e)^2 \right)$	$D = 2.3 \times d^2 \times eğim / 4 \times \pi^2$
Denge izoterm modelleri a) Langmuir [50]	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$	C_e karşı C_e / q_e	$Q_0 = 1 / eğim$ $b = eğim / kesimnok$
b) Freundlich [51]	$q_e = k_F C^{1/n}$	$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log C_e$ karşı $\log q_e$	$n = 1 / eğim$

Eşitlik 4.3'te başlangıç bakır iyon derişimi C_0 (mg/L), herhangi bir t zamanındaki bakır iyon derişimi C_t (mg/L), bakır iyonlarının denge derişimi C_e (mg/L), 1. derece hız sabiti k (L/dak.) ve zaman t (dak.) ile ifade edilmektedir. Çözelti içindeki toplam metal iyon derişimi $C_0 = 56568$ ppm (Na^{+2} ve Cu^{+2}), denge durumunda çözelti içindeki toplam metal iyon derişimi $C_e = 56435$ ppm'dir. Eşitlik 4.4'teki parametrelerin değerleri Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun 1. derece kinetik modele uygunluğu Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,9799$ olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.3. Zeolit için 1. derece kinetik model parametrelerinin değerleri

t (dak.)	C_t (ppm)	U_t	$\ln(1 - U_t)$
30	56456	0,842	-1,845
60	56451	0,879	-2,111
90	56448	0,902	-2,322
120	56443	0,939	-2,796
150	56440	0,962	-3,270
180	56438	0,977	-3,772
240	56436	0,992	-4,828



Şekil 4.1. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun 1. derece kinetik modele uygunluğu

b) Pseudo – 1. Derece Model

Pseudo - 1. derece kinetik modelde adsorpsiyon tepkimesinin 1. derece hız sabiti ile gerçekleştiği belirtilmektedir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.5'te herhangi bir t zamanındaki sorpsiyon kapasitesi q_t (mg/g), denge sorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g), pseudo-1 derece hız sabiti k_1 (L/dak.), zaman t (dak.) ile ifade edilmektedir.

Zeolitin sorpsiyon kapasitesi $q_e = 6,65$ mg/g'dir. Eşitlik 4.5'teki parametrelerin değerleri Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun, pseudo - 1. derece kinetik modele uygunluğu Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,9797$ olarak saptanmıştır.

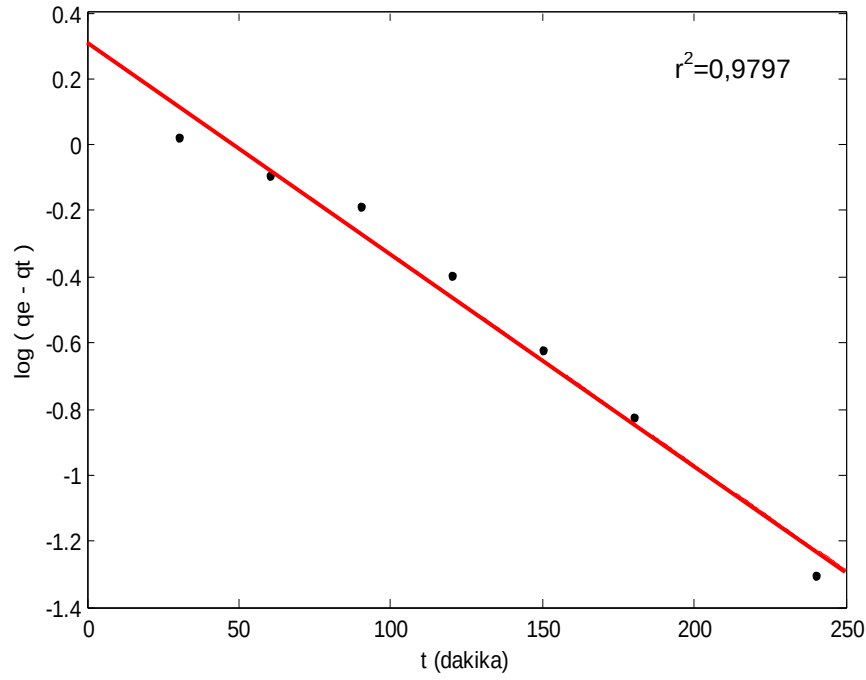
Çizelge 4.4. Zeolit için Pseudo - 1. derece kinetik model parametrelerinin değerleri

t (dak.)	q_t (mg/g)	$\log (q_e - q_t)$
30	5,6	0,021
60	5,84	-0,091
90	6	-0,187
120	6,25	-0,398
150	6,41	-0,619
180	6,5	-0,823
240	6,6	-1,301

c) Pseudo – 2. Derece Model

Pseudo - 2. derece kinetik modelde adsorpsiyon tepkimesinin 2. dereceden hız sabiti ile gerçekleştiği belirtilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.6)$$



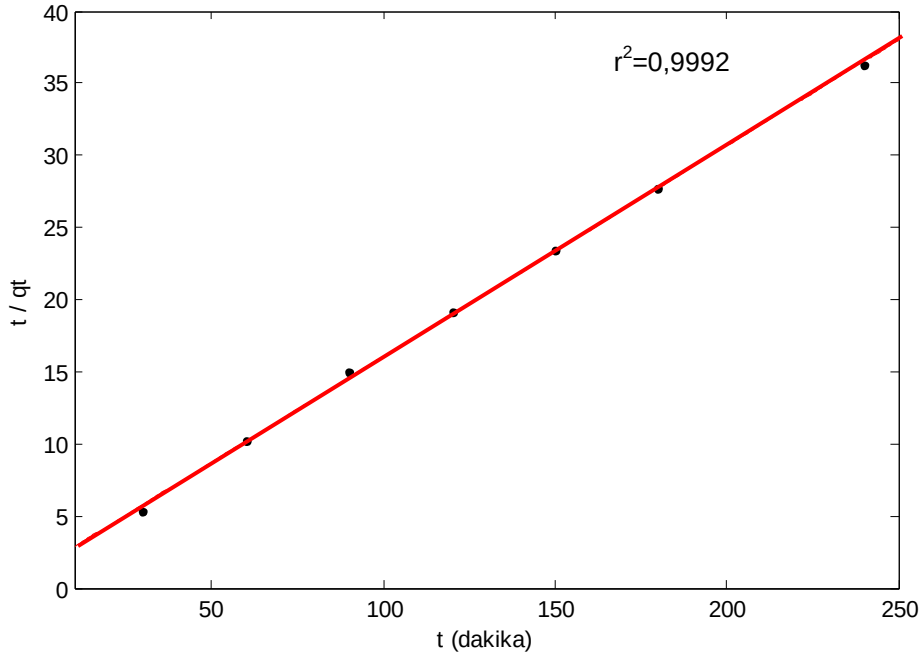
Şekil 4.2. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Pseudo 1. derece kinetik modele uygunluğu

Eşitlik 4.6'da herhangi bir t zamanındaki sorpsiyon kapasitesi q_t (mg/g), denge sorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g), pseudo-2. derece hız sabiti k_2 (L/dak.), zaman t (dak.) ile ifade edilmektedir.

Zeolit'in sorpsiyon kapasitesi $q_e = 6,65$ mg/g'dir. Eşitlik 4.6'daki parametrelerin değerleri Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun, pseudo - 2. derece kinetik modele uygunluğu Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,9992$ olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.5. Zeolit için Pseudo - 2. derece kinetik model parametreleri

t (dak.)	q_t (mg/g)	t / q_t (dak.g/mg)
30	5,6	5,3
60	5,84	10,2
90	6	15
120	6,25	19,2
150	6,41	23,4
180	6,5	27,7
240	6,6	36,3



Şekil 4.3. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Pseudo 2. derece kinetik modele uygunluğu

a) Elovich Model

Elovich kinetik modelinde adsorpsiyon tepkimesinin adsorban (zeolit) yoğunluğu ve desorpsiyon sabitine bağlı olarak gerçekleştiği belirtilmektedir.

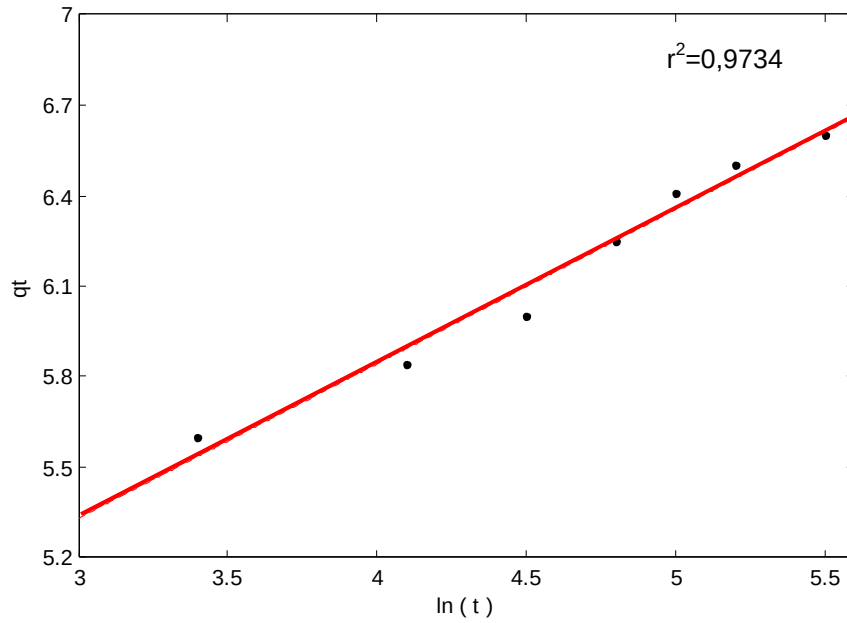
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7’de herhangi bir t zamanındaki sorpsiyon kapasitesi q_t (mg/g), desorpsiyon sabiti β (mg/g dak.), adsorban yoğunluğu ρ (g/cm³), zaman t (dak.) ile ifade edilmektedir.

Eşitlik 4.7’deki parametrelerin değerleri Çizelge 4.6’da gösterilmiştir. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun, Elovich modeline uygunluğu Şekil 4.4’te gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,9734$ olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.6. Zeolit için Elovich model parametrelerinin değerleri

t (dak.)	q _t (mg/g)	ln(t)
30	5,6	3,4
60	5,84	4,1
90	6	4,5
120	6,25	4,8
150	6,41	5,0
180	6,5	5,2
240	6,6	5,5



Şekil 4.4. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Elovich modele uygunluğu

Difüzyon Bazlı Kinetik Model

Difüzyon bazlı kinetik modellerde, zeolitin difüzyon işleminin bağlı olduğu parametreler analiz edilmiştir.

a) Dış difüzyon

Dış difüzyon kinetik modelinde bakır iyonlarının zeolitin dış yüzeyine nüfuz ettiği belirtilmektedir.

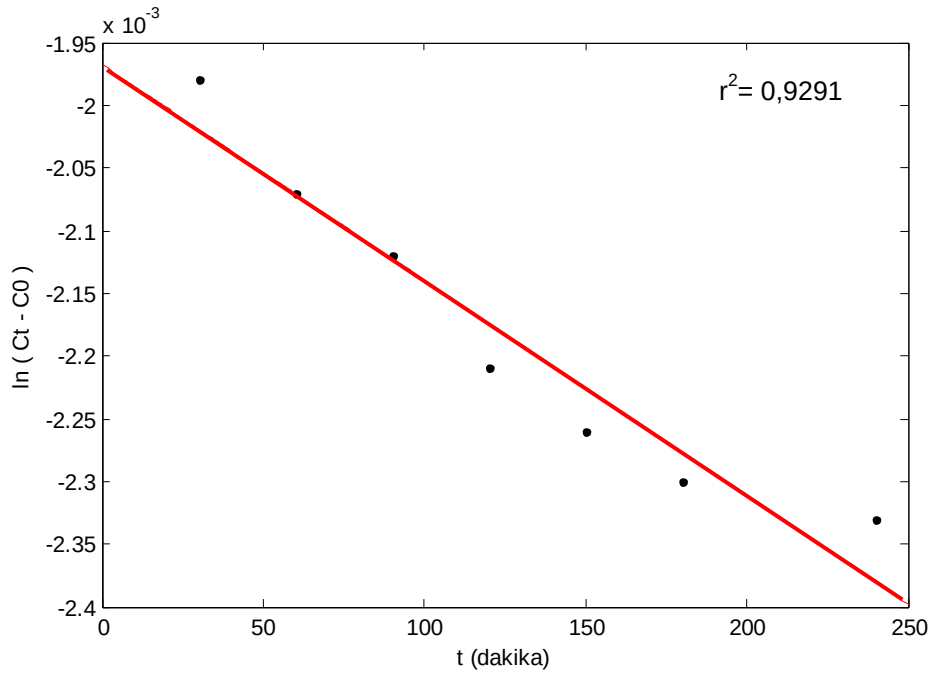
$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_f t \left[\frac{A}{V} = 3 \frac{m}{\rho d} \right] \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.8’de başlangıç bakır iyon derişimi C_0 (mg/L), herhangi bir t zamanındaki bakır iyon derişimi C_t (mg/L), kütle transfer katsayısı k_f , adsorban miktarı m (g/cm³), iyon değıştirici partikülün ortalama çapı d (cm), adsorban yoğunluğu ρ (g/cm³), zaman t (dak.) ile ifade edilmektedir.

Çözelti içindeki toplam metal iyon derişimi $C_0 = 56568$ ppm’dir (Na^{+2} ve Cu^{+2}). Eşitlik 4.8’deki parametrelerin değeri izelge 4.7’de gösterilmiştir. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun, dış difüzyon modeline uygunluğu Şekil 4.5’te gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,9291$ olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.7. Zeolit için dış difüzyon model parametrelerinin değeri

t (dak.)	C_t (mg/L)	$\ln (C_t / C_0)$
30	56456	$-1,98 \times 10^{-3}$
60	56451	$-2,07 \times 10^{-3}$
90	56448	$-2,12 \times 10^{-3}$
120	56443	$-2,21 \times 10^{-3}$
150	56440	$-2,26 \times 10^{-3}$
180	56438	$-2,30 \times 10^{-3}$
240	56436	$-2,33 \times 10^{-3}$



Şekil 4.5. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun dış difüzyon modeline uygunluğu

b) Weber–Morris partikül içi difüzyon

Weber–Morris partikül içi difüzyon kinetik modelinde bakır iyonlarının zeolit partikülünün içine doğru nüfuz ettiği belirtilmektedir.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.9’da herhangi bir t zamanındaki sorpsiyon kapasitesi q_t (mg/g), partikül-içi difüzyon hız sabiti k_{id} (mg/g dak.^{1/2}), zaman t (dak.) ile ifade edilmektedir.

Eşitlik 4.9’daki parametrelerin değerleri Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun, dış difüzyon modeline uygunluğu Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,9772$ olarak saptanmıştır.

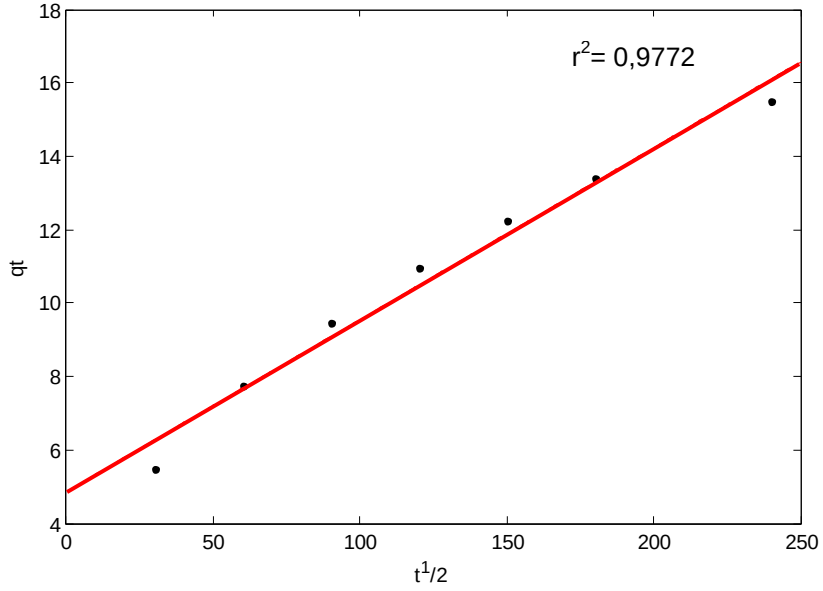
Çizelge 4.8. Zeolit için Weber-Morris partikül içi difüzyon model parametrelerinin değerleri

t (dak.)	q_t (mg/g)	$t^{1/2}$
30	5,6	5,47
60	5,84	7,74
90	6	9,48
120	6,25	10,95
150	6,41	12,24
180	6,5	13,41
240	6,6	15,49

c) Gözenek ve yüzey kütle difüzyonu

Gözenek ve yüzey kütle difüzyonu kinetik modelinde bakır iyonlarının zeolit partikülünün içine doğru, gözenek boyutu ve partikül çapı büyüklüğüne göre nüfuz ettiği belirtilmektedir.

$$-\log \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = \frac{4\pi^2 D}{2.3d^2} t \quad (4.10)$$



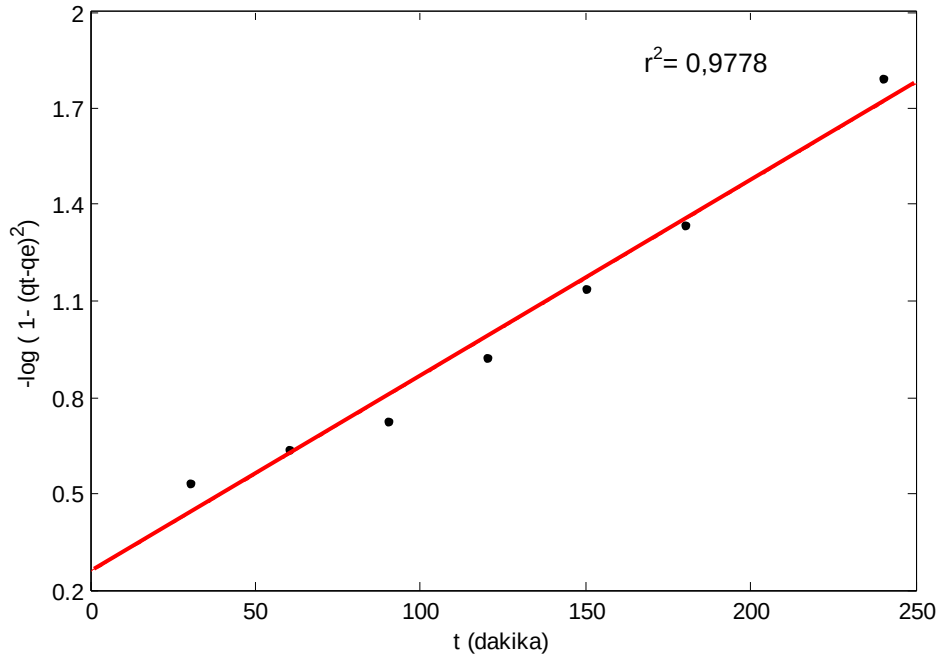
Şekil 4.6. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Weber-Morris modele uygunluğu

Eşitlik 4.10'da herhangi bir t zamanındaki sorpsiyon kapasitesi q_t (mg/g), denge sorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g), gözenek ve yüzey için toplam difüzyon katsayısı D (cm^2/s), iyon değiştirici partikülün ortalama çapı d (cm), zaman t (dak.) ile ifade edilmektedir.

Eşitlik 4.10'daki parametrelerin değerleri Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun, gözenek ve yüzey kütle difüzyonu modeline uygunluğu Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,9778$ olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.9. Zeolit için gözenek ve yüzey kütle difüzyonu model parametrelerinin değerleri

t (dak.)	q_t (mg/g)	q_t/q_e	$(q_t/q_e)^2$	$-\log (1 - (q_t / q_e)^2)$
30	5,6	0,842	0,708	0,534
60	5,84	0,878	0,770	0,638
90	6	0,902	0,813	0,728
120	6,25	0,939	0,881	0,924
150	6,41	0,963	0,927	1,136
180	6,5	0,977	0,954	1,337
240	6,6	0,992	0,984	1,795



Şekil 4.7. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun gözenek ve yüzey kütle difüzyonu modeline uygunluğu

Denge İzoterm Kinetik Modelleri

Denge izoterm kinetik modelleri arasında Langmuir ve Freundlich modelleri incelenmiştir.

a) Langmuir

Langmuir modelinde adsorpsiyon işleminin mono molekül tabaka (tek tabakalı) biçiminde olduğu belirtilmektedir.

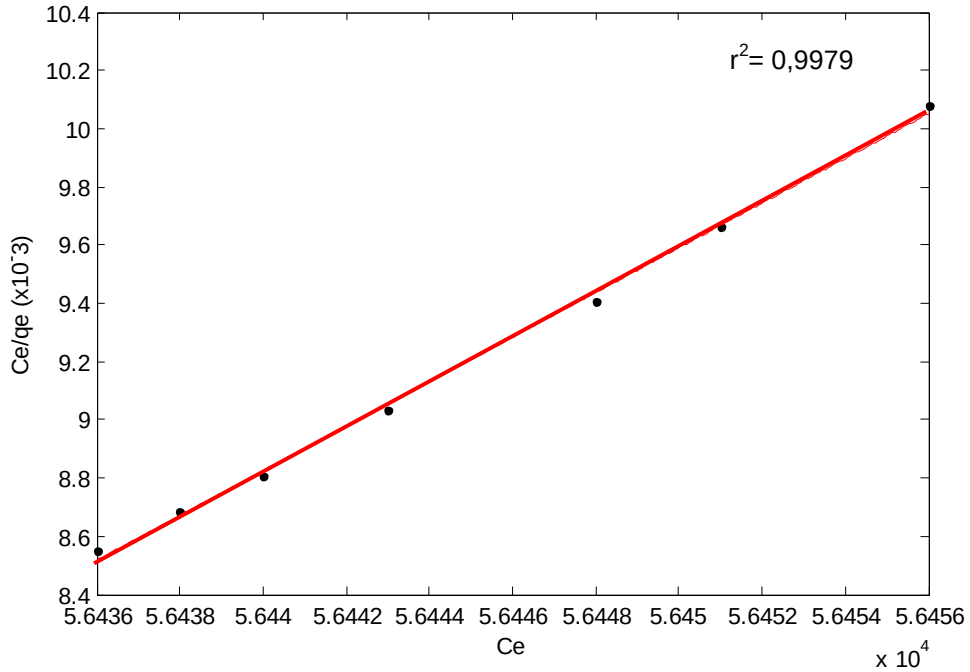
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (4.11)$$

Eşitlik 4.11’de denge sorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g), bakır iyonlarının denge derişimi C_e (mg/L), Langmuir denge sabiti b (L/g), Langmuir sabiti Q_0 (mg/g) ile ifade edilmektedir.

Eşitlik 4.11’deki parametrelerin değerleri Çizelge 4.10’da gösterilmiştir. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun, Langmuir modeline uygunluğu Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,9979$ olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.10. Zeolit için Langmuir model parametrelerinin değerleri

Adsorban ağırlığı (m) g/L	C _o (ppm)	C _e (ppm)	C _o – C _e (ppm)	q _e = (C _o –C _e) /m (mg/g)	C _e / q _e (g/L)
20	56568	56456	112	5,6	10081
20	56568	56451	116,8	5,84	9666
20	56568	56448	120	6	9408
20	56568	56443	125	6,25	9030
20	56568	56440	128	6,41	8804
20	56568	56438	130	6,5	8682
20	56568	56436	132	6,6	8551



Şekil 4.8. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygunluğu

b) Freundlich

Freundlich modelinde adsorpsiyon işleminin tek katmanlı ve heterojen bir biçimde olduğu belirtilmektedir.

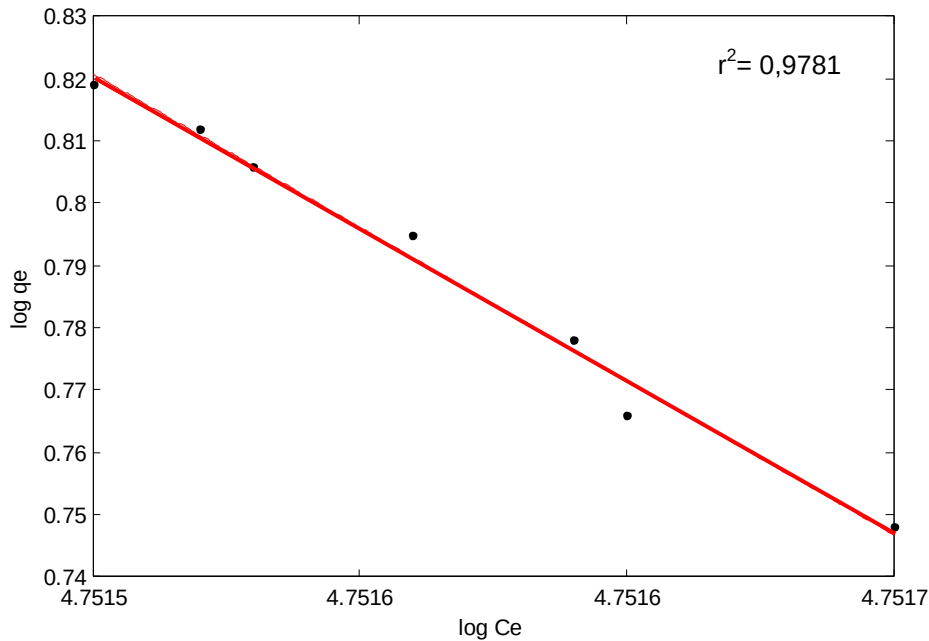
$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.12’de denge sorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g), bakır iyonlarının denge derişimi C_e (mg/L), Freundlich sabitleri n (L/g) ve k_F (mg/g) ile ifade edilmektedir.

Eşitlik 4.12’deki parametrelerin değerleri Çizelge 4.11’de gösterilmiştir. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun, Freundlich modeline uygunluğu Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,9781$ olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.11. Zeolit için Freundlich model parametrelerinin değerleri

Adsorban ağırlığı (m) g/L	C_o (ppm)	C_e (ppm)	$\log q_e$	$\log C_e$
20	56568	56456	0,748	4,75170
20	56568	56451	0,766	4,75165
20	56568	56448	0,778	4,75164
20	56568	56443	0,795	4,75161
20	56568	56440	0,806	4,75158
20	56568	56438	0,812	4,75157
20	56568	56436	0,819	4,75155



Şekil 4.9. Bakır iyonunun zeolit ile sorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygunluğu

Çizelge 4.12’de zeolitin bakır adsorpsiyonu kinetiğinin belirlenmesi için yapılan hesaplamaların sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.12. Zeolit için modeller sonucu hesaplanan parametreler ve değerleri

Tepkime bazlı kinetik modeller		
1. Derece	$q_{e,deney.} (mg/g)$ $k (L/g)$ r^2	6,65 0,0144 0,9799
Pseudo-1. Derece	$q_{e,deney.} (mg/g)$ $q_{e,hesap.} (mg/g)$ $k_1 (L/g)$ r^2	6,65 2,03 0,0145 0,9797
Pseudo- 2. Derece	$q_{e,deney.} (mg/g)$ $q_{e,hesap.} (mg/g)$ $k_2 (g/mg \text{ dak.})$ r^2	6,65 6,83 0,015 0,9992
Elovich	$q_{e,deney.} (mg/g)$ $q_{e,hesap.} (mg/g)$ $\alpha (mg/g \text{ dak.})$ $\beta (mg/g \text{ dak.})$ r^2	6,65 6,72 862 1,956 0,9734
Difüzyon bazlı kinetik modeller		
Dış difüzyon	$k_f (cm/s)$ r^2	$1,62 \times 10^{-5}$ 0,9291
Weber–Morris partikül içi difüzyon	$k_{id} (mg/g \text{ dak.}^{1/2})$ r^2	0,04683 0,9772
Gözenek ve yüzey kütle difüzyonu	$D (x10^{-8})$ (cm^2/s) r^2	8,52 0,9778
Denge izoterm modelleri		
Langmuir	$Q_0 (mg/g)$ $b (L/g)$ r^2	0,013 $1,775 \times 10^{-5}$ 0,9979
Freundlich	n $k_F (mg/g)$ r^2	$-2,03 \times 10^{-3}$ 10^{2345} 0,9781

Zeolit için yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmaları sonucunda 100 ppm başlangıç derişimine sahip Cu iyonu, Pseudo 2. derece tepkime bazlı kinetik modele uygunluk göstermiştir. $r^2=0,9992$ değerinin 1,00'a yakın olması sorpsiyon işleminin bu denkleğe uygun olarak hareket ettiğini göstermektedir. Bu model için hesap ve deney ile saptanan sorpsiyon kapasite değerleri, $q_{e.hesap}= 6,83$ mg/g ve $q_{e.deney} = 6,65$ mg/g, birbirlerine yakın bulunmuştur. Bu sonuç zeolit yüzeyindeki sorpsiyon sürecinin kimyasal olarak kontrol edildiğini göstermektedir [53].

Zeolit sorpsiyon davranışının difüzyon bazlı model ve denge izoterm modellerine de uygun olduğu görölmüştür. Difüzyon bazlı modeller arasında $r^2=0,9778$ değeri ile zeolit gözenek ve yüzey kütle difüzyonu modeline uygun olduğu belirlenmiştir. D difüzyon katsayısı değerinin ($D_{(model)} = 5,11 \times 10^{-10}$ m²/dak.) yazında belirtilen [54] difüzyon katsayısı değeri ($D_{(yazın)} = 1,725 \times 10^{-10}$ m²/dak.) ile yakın bulunması bu modelin de kullanılabileceğini göstermektedir. Denge izoterm modelleri arasında $r^2=0,9979$ değeri ile zeolit Langmuir izoterm modeline uygun davrandığı belirlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon işleminin mono molekölse tabakalı (tek tabakalı) biçimde geręekleştiiğini göstermektedir [55].

4.3. Filtre ile Arındırma

Filtre, iyon değiştirici olarak görev yapabilmesi sebebi ile, arıtma sisteminde Cu iyonlarının tutulması amacı ile kullanılmıştır.

Filtrenin metal iyonu tutma verimi eşitlik 4.1 ile hesaplanmıştır. Üç kez filtreme yapmanın filtre için en verimli koşul olduğu deneysel çalışmaları sonucunda saptanmıştır (Şekil 3.19). Bu verileri en uygun şekilde sağlayacak matematiksel denklem eğri uydurma yöntemiyle 'Gaussian Denklikleri' kullanılarak her başlangıç derişimi için tespit edilmiştir ve eşitlik 4.3'te gösterilmiştir. Matematiksel denklemin sabitleri Çizelge 4.13'te verilmiştir.

$$y_f = a * [1 - \exp(-b * x)] - c \quad (4.13)$$

Burada y_f filtrenin metal iyonu tutma verimini ifade etmektedir.

Çizelge 4.13. Filtre için hesaplanan matematiksel denklem sabitleri

Başlangıç derişimi (ppm)	Matematiksel denklem sabitleri		
	a	b	c
100	91,68	1,306	0,1253
50	82,17	1,679	0,0701
25	60,4	12,89	0

4.4. Lewatit TP 207 ile Arındırma

Reçinenin bakır iyonu tutma verimi elektrolit sıvısının her derişimi için % 100 olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal işleme süresine bağılı olarak, atık miktarı değışmekte bu değışim reçine kolonunun tasarım parametrelerini ve kullanım zamanını etkilemektedir. Çalışmada reçine kolonunun işleme zamanına bağılı olarak tasarım parametreleri ve kullanım zamanı saptanmıştır.

Kolona doldurulması gereken reçine miktarı R (g) :

$$R = \frac{vta}{e} \quad (4.14)$$

ilişkisi ile hesaplanabilir. Burada t (dak.) elektrokimyasal işleme tezgahında işleme süresi, v (ml/s) elektrolitin hızı, a (mg/l) kirli elektrolit içindeki metal iyon miktarı ve e (mg/g) reçine kapasitesini ifade etmektedir.

Yatak hacmi BV (ml):

$$BV = R / d \quad (4.15)$$

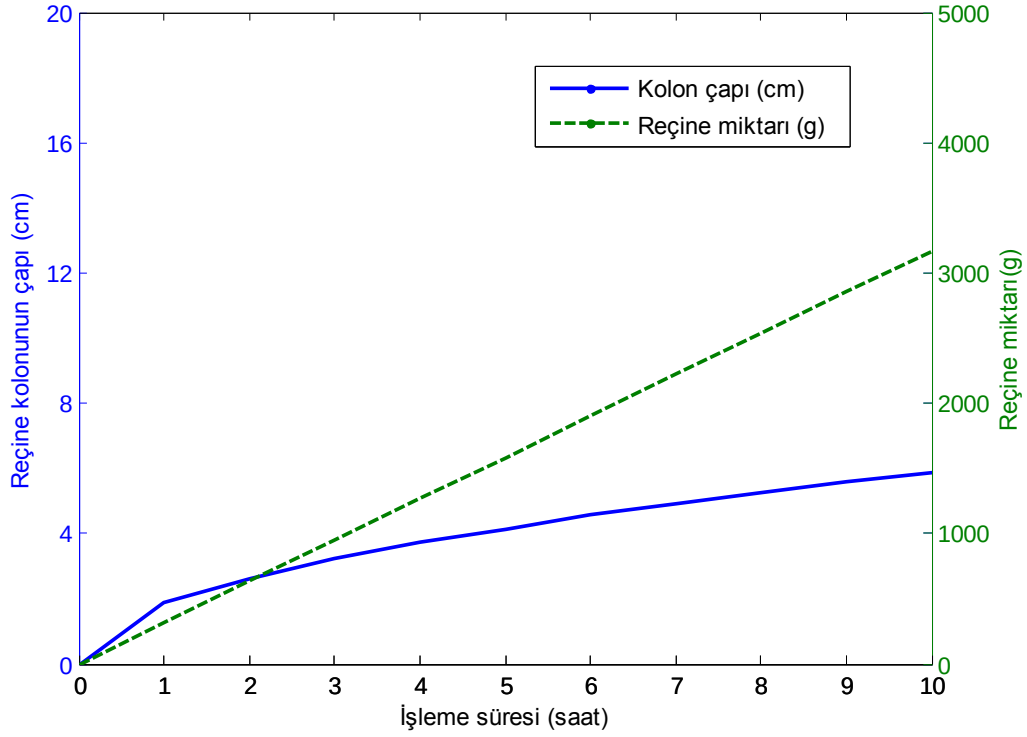
ilişkisi ile hesaplanabilir. Burada d (g/ml) reçinenin yoğunluğunu ifade etmektedir.

Kolon tasarımı için gerekli olan yatak uzunluğu L (mm) ve kolon iç yarı çapı r (mm)

$$BV = \pi \times r^2 \times L \quad (4.16)$$

ilişkisi ile hesaplanabilir.

Lewatit TP 207 reçinesini üreten Lanxess firmasının belirlediği tasarım değeri olan minimum yatak boyu $L = 1000$ mm ile işleme süresine bağlı olarak uygun reçine miktarı R ve kolon iç yarı çapı r değeri hesaplanmıştır (Şekil 4.10). İlgili yazılım Ek. 1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. İşleme zamanına bağlı olarak değişen kolon iç çapı ve reçine miktarı

Kolonun kullanım süresi t_k (saat), reçinenin bakır iyonu tutma verimi y veya çıkış bakır iyon derişimi C_f (ppm), reçine kapasitesi e (mg/g) ve elektrolit hızı v 'ye (ml/s) bağlı olarak:

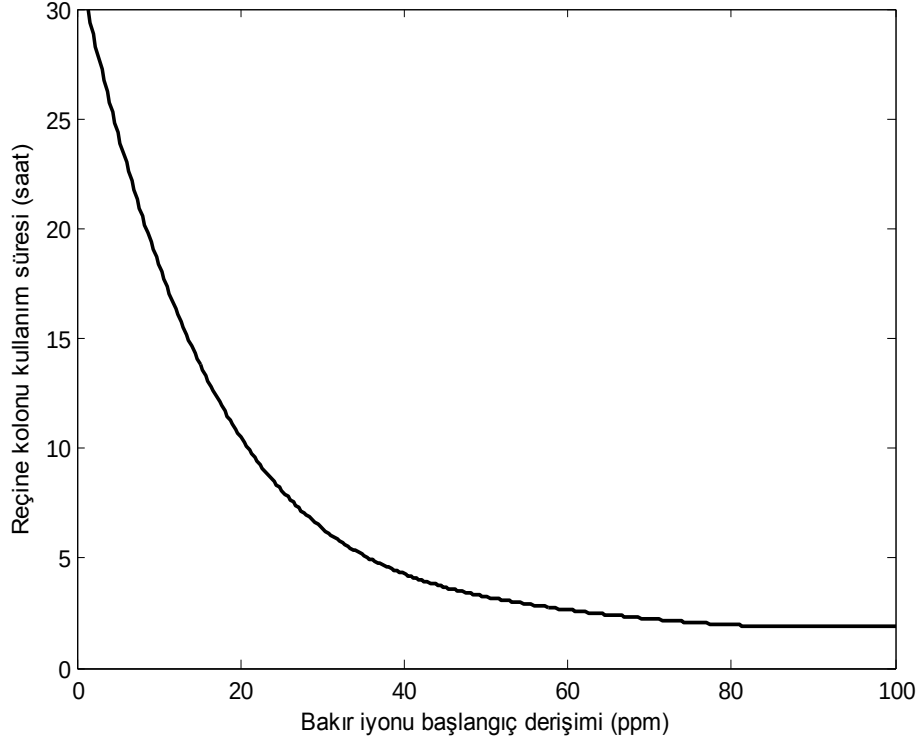
$$C_f = C_0 \times (1 - y) \quad (4.17)$$

$$t_k = \frac{e}{C_f} v \quad (4.18)$$

eşitlikleri ile belirlenmektedir.

Elektrokimyasal işleme 24 V gerilim ve 2 A akım değerleri kullanılarak cihazın en verimli çalıştığı koşullarda yapılmıştır. Reçine miktarı $R=1000$ g, yatak uzunluğu $L=1000$ mm'dir. Bu durumda elektrolit içine karışan bakır iyonlarının başlangıç derişimi C_0 'a (ppm) bağlı olarak geri yıkama yapılmaksızın hesaplanan kolon

kullanım zamanı t_k 'nın başlangıç derişimi arttıkça azaldığı Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Elektrolit sıvısı içindeki bakır iyon başlangıç derişimine bağı olarak değişen reçine kolonu kullanım süresi

4.5. Bakır İyonunun Lewatit TP 207 ile Adsorplanma Kinetiğinin Modellenmesi

Lewatit TP 207'nin deneyler sonucu bakır iyonu tutma grafiğı Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Lewatit TP 207, bakır iyonu adsorplamasında denge durumuna ulaştığından varolan modellerin uygunluğunun belirlenebilmesinde bu reçine için bakır iyonu tutma verim değeri kullanılarak hesaplama yapmak mümkündür.

Lewatit TP 207 sürekli bir sistemde kullanıldığından adsorplama kinetiğinin belirlenmesi sadece denge izoterm modelleri kullanılarak mümkün olmaktadır.

Denge İzoterm Modelleri

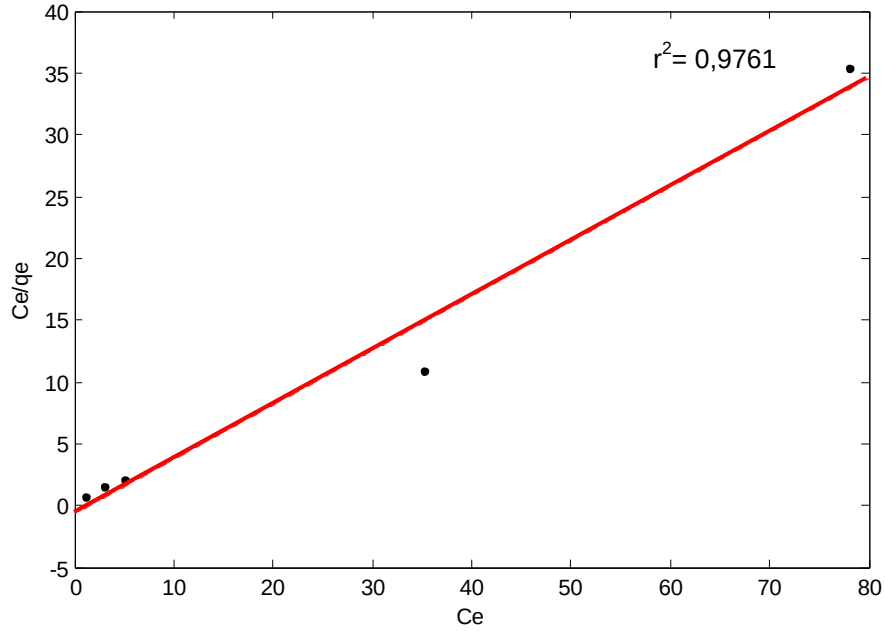
a) Langmuir Modeli

Langmuir modelinde, Lewatit TP 207'nin adsorpsiyon işleminin mono molekölse tabaka (tek tabakalı) mekanizması ile olduğı kabulü yapılmaktadır. Bakır iyonunun

Lewatit TP 207 ile sorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygunluğu Eşitlik 4.11 kullanılarak Şekil 4.12.'de gösterilmiştir. Eşitlik 4.11'in parametre değerleri Çizelge 4.14'de gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,9761$ olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.14. Lewatit TP 207 için Langmuir model parametrelerinin değerleri

Adsorban ağırlığı (m) g/L	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	$C_0 - C_e$ (mg/L)	$q_e = C_0 - C_e / m$ (mg/g)	C_e/q_e (g/L)
10	100	78	22	2,2	35,45
20	100	35,2	64,8	3,24	10,86
40	100	5	95	2,37	2,11
50	100	3	97	1,94	1,54
60	100	1,1	99	1,65	0,66



Şekil 4.12. Bakır iyonunun Lewatit TP 207 ile sorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygunluğu

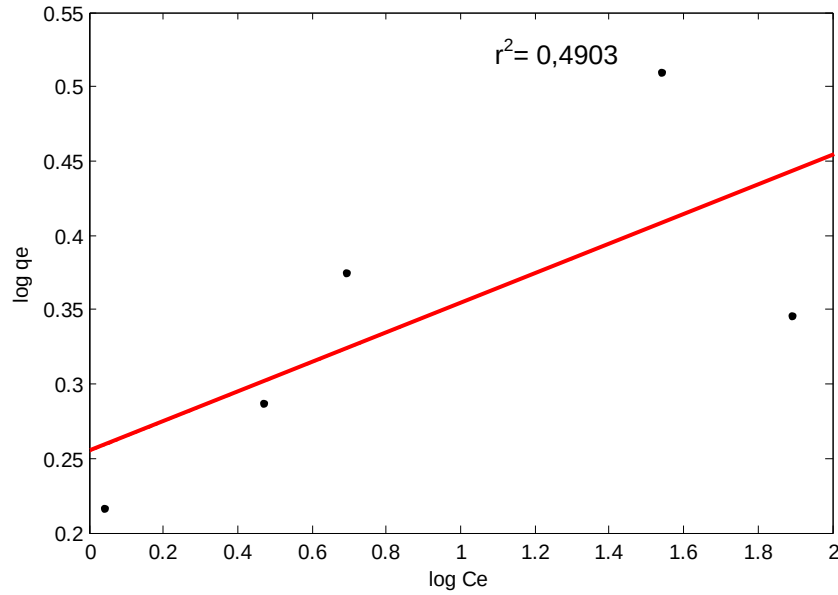
b) Freundlich Modeli

Freundlich modelinde Lewatit TP 207 reçinesinin adsorpsiyon işleminin tek katmanlı ve heterojen bir biçimde olduğu belirtilmektedir. Bakır iyonunun Lewatit TP 207 ile sorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygunluğu Eşitlik 4.12

kullanılarak Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Eşitlik 4.12'nin parametre değerleri Çizelge 4.15'te gösterilmiştir. Modelin uygunluk derecesi $r^2 = 0,4903$ olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.15. Lewatit TP 207 için Freundlich model parametrelerinin değerleri

Adsorban ağırlığı (m) g/L	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	$C_0 - C_e$ (mg/L)	$q_e = C_0 - C_e / m$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$
10	100	78	22	2,2	0,346	1,89
20	100	35,2	64,8	3,24	0,510	1,54
40	100	5	95	2,37	0,375	0,69
50	100	3	97	1,94	0,287	0,47
60	100	1,1	99	1,65	0,217	0,04



Şekil 4.13. Bakır iyonunun Lewatit TP 207 ile sorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygunluğu

Çizelge 4.16'da Lewatit TP 207 reçinesinin bakır adsorplama kinetiğinin belirlenebilmesi için denge izoterm modelleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları verilmiştir. Denge izoterm modelleri arasında $r^2 = 0,9761$ değeri ile Lewatit TP 207'nin Langmuir izoterm modeline uygun davrandığı belirlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon işleminin mono molekül tabakalı (tek tabakalı) biçimde gerçekleştiğini göstermektedir [55].

Çizelge 4.16. Lewatit TP 207 için modeller sonucu hesaplanan parametreler ve değerleri

Denge izoterm modelleri	Langmuir			Freundlich		
	$Q_0(\text{mg/g})$	$b \text{ (L/g)}$	r^2	n	$k_F(\text{mg/g})$	r^2
	2,26	-0,668	0,9761	10,02	1,79	0,4903

5. ÇEVRE BİRİMLERİNİN MODELLENMESİ

Yapılan deneyler sonucunda zeolit ve filtrenin ayrı ayrı veya beraber kullanılması durumunda bakır iyon derişiminin istenilen değere düşmemesinden dolayı Lewatit TP 207 reçinesinin kullanılması zorunlu olduğu tespit edilmiştir. En etkili arıtma yönteminin belirlenebilmesi için:

1. Zeoliti takiben Lewatit TP 207 reçinesi ile arındırma,
2. Filtreyi takiben Lewatit TP 207 reçinesi ile arındırma
3. Zeolit ve filtreyi takiben Lewatit TP 207 reçinesi ile arındırma

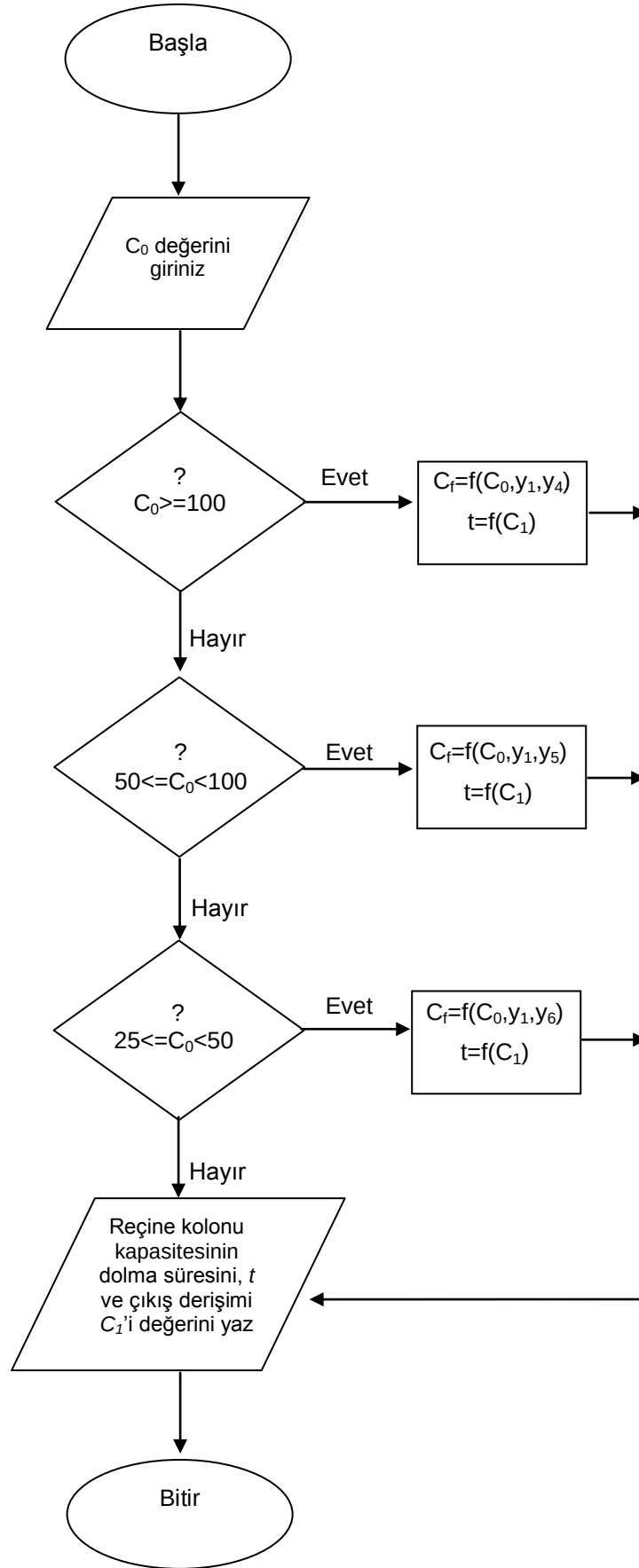
yöntemleri geliştirilmiştir. Lewatit TP 207 reçinesinin % 100 verim ile çok etkili bakır adsorpsiyonu yaparak elektrolit içerisindeki bakır iyon derişimini sıfıra düşürmesinden dolayı önerilen yöntemlerde hedeflenen sonuç reçine kolonu kapasitesinin dolma süresi t_k 'nın en yüksek değere ulaşmasını sağlamaktır.

5.1. Zeoliti Takiben Lewatit TP 207 ile Arındırma Modeli

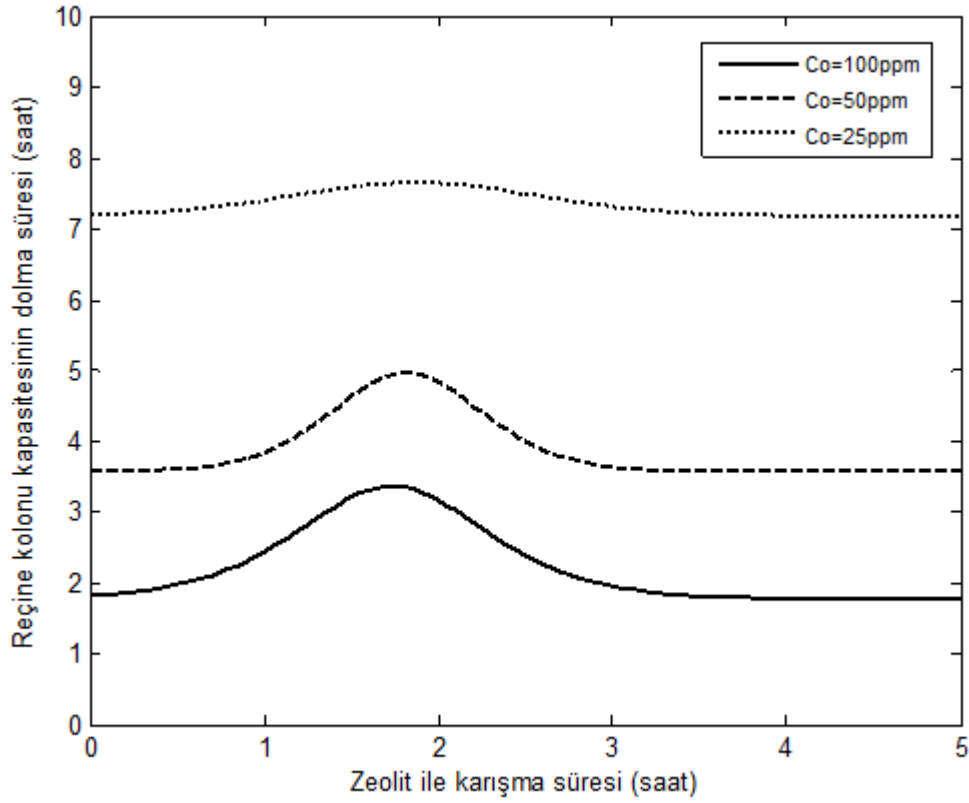
Kirli elektrolit sıvısının öncelikle zeolit ile karıştırılması, takiben Lewatit TP 207 reçinesi ile arındırılma işleminin matematiksel olarak modellenmesinde zeolit için eşitlik 4.2 ve Lewatit TP 207 reçinesi için eşitlik 4.14 - 4.18 denklıkları kullanılmıştır. Hazırlanan yazılımının (Ek.1-2) akım şeması Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Model sonucu Şekil 5.2'de zeolit ile işlem görmüş elektrolitin arıtılması için reçine kolonunun kullanım süresinin değişimi görülmektedir. Zeolitin, reçine kolonu kullanım süresi üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu tespit edilmiştir. Bu durum zeolitin düşük verimli arıtım sağlamasından kaynaklanmaktadır.

5.2. Filtreyi Takiben Lewatit TP 207 ile Arındırma Modeli

Filtreleme sonrasında Lewatit TP 207 reçinesi ile arındırma işlemi için, deneysel veriler ve uygun arıtım sisteminin geliştirilmesinde kullanılan denklıklar yardımıyla bir model geliştirilmiştir. Model sonucu Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Filtre ve Lewatit TP 207 ile arındırma Modeli için geliştirilen yazılım Ek.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Başlangıç bakır iyon derişimi, zeolit ile karıştırma süresi ve filtreleme sayısına bağlı olarak değişen reçine kolonu kullanım süresinin saptanması için hazırlanan yazılımın (Ek 2-3) akım şeması



Şekil 5.2. Başlangıç derişimi ve zeolit ile karıştırma süresine bağlı olarak değişen reçine kolonu kullanım süresi (model sonucu)

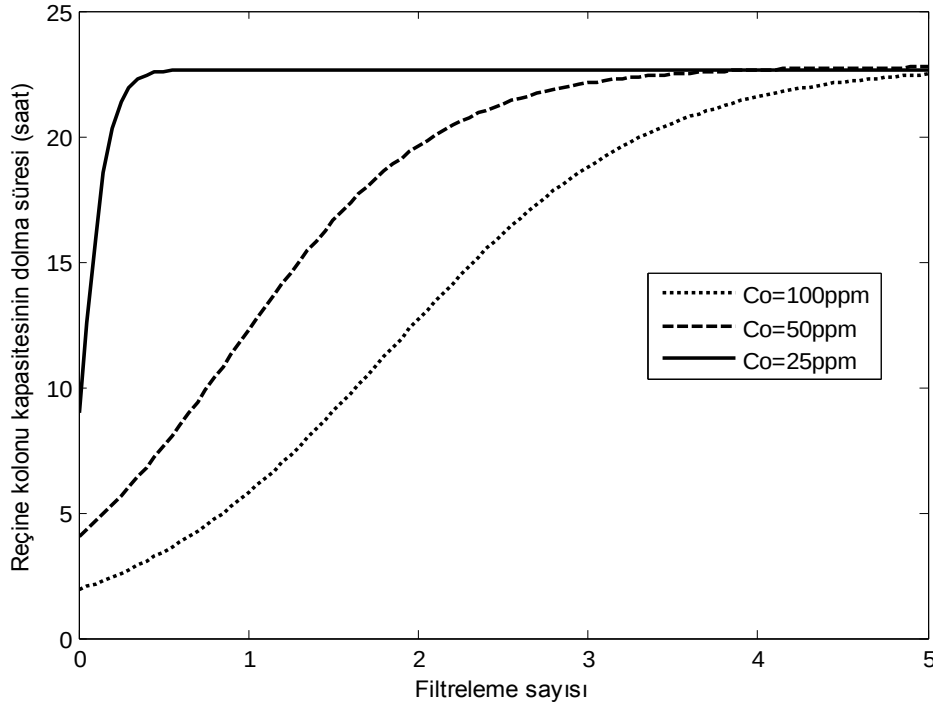
Şekil 5.3'te elektrolit sıvısının arıtılması için kullanılan reçine kolonunun kullanım süresinin, filtreleme sayısına bağlı olarak değişimi görülmektedir. Filtrenin yüksek arıtım verimi, reçine kolonunun kullanım zamanına büyük katkı sağlamıştır. Örneğin 100 ppm derişimli elektrolit çözeltisi hiç filtrelenmeden reçine kolonundan geçirilse, kolon iki saat kullanılabilmektedir. Aynı elektrolit çözeltisi kolondan geçirilmeden üç kez art arda filtrelenir ise kolon 23 saat kadar kullanılabilmektedir. Bu örnek filtrenin elektrolit arıtımında etkin olduğunu açıkça göstermektedir.

5.3. Filtre, Zeolit ve Lewatit TP 207 ile Arındırma Modeli

Filtre ve Zeoliti Takiben Lewatit TP 207 ile Arındırma

Elektrokimyasal işleme sonucu bakır iyonları ile kirlenmiş elektrolit sıvısının öncelikle filtre, sonrasında zeolit ve en son Lewatit TP 207 reçinesi ile arındırılma sürecinde, deneysel veriler ve uygun arıtım sistemi için elde edilen denklikler

kullanılarak başlangıç derişimleri 100 ppm, 50 ppm ve 25 ppm olan elektrolit sıvıları için matematiksel model geliştirilmiştir.

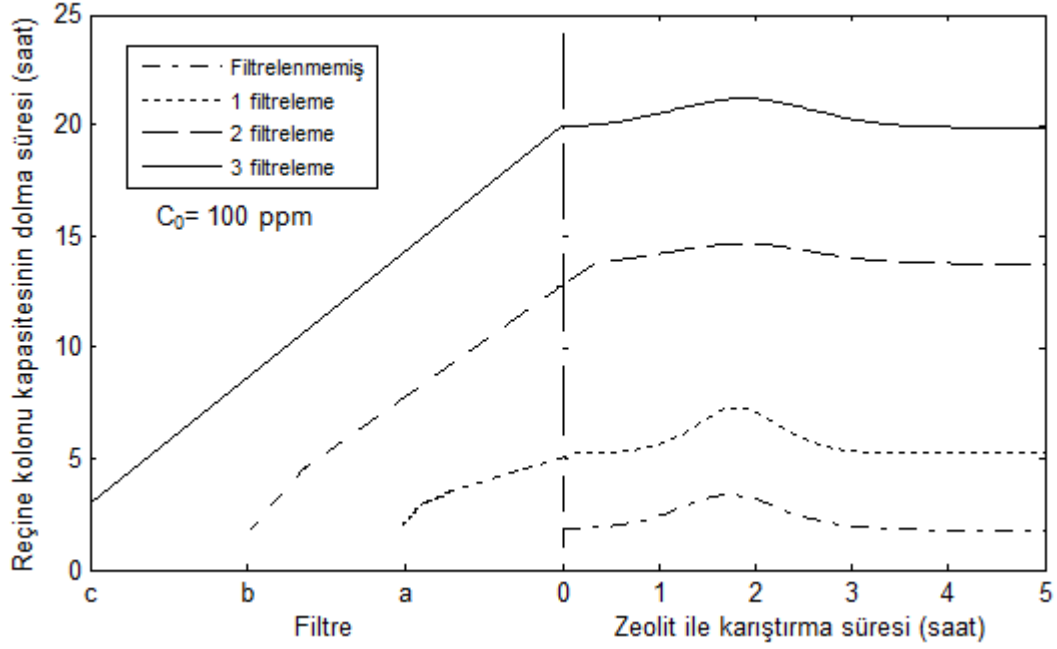


Şekil 5.3. Başlangıç derişimi ve filtreleme sayısına bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresi (model sonucu)

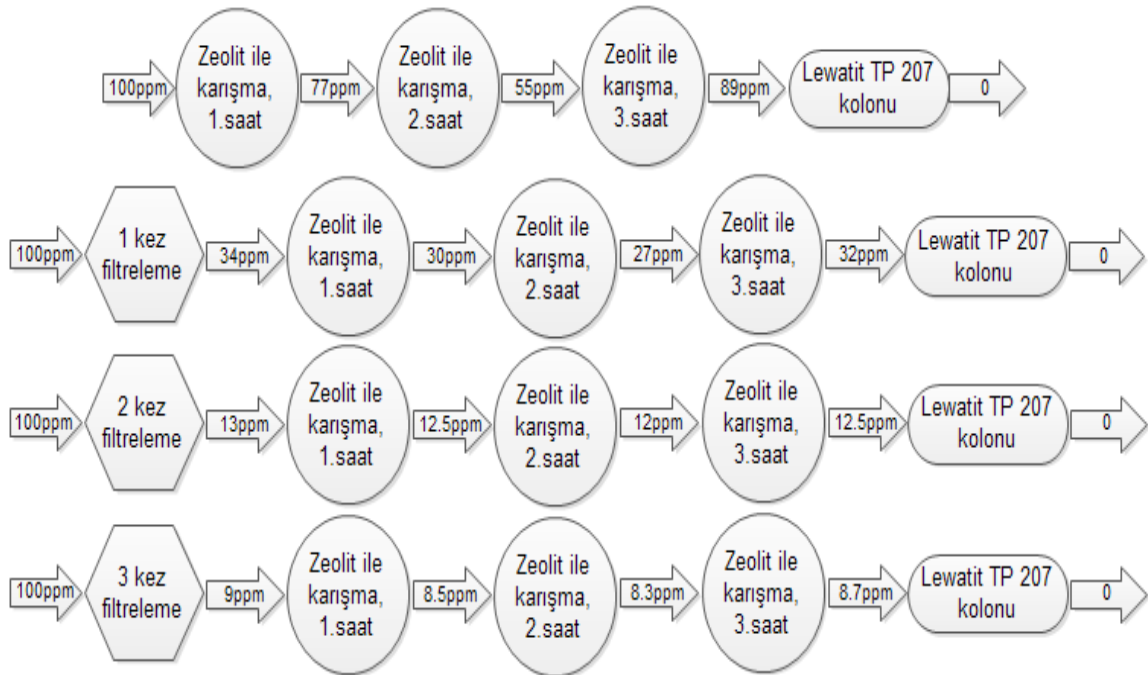
- Başlangıç bakır iyon derişimi 100 ppm olan elektrolit çözeltisinin filtre ve zeolit takiben Lewatit TP 207 ile arıtımı için geliştirilen modelin sonucu Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Grafikler 100ppm'lik bakır iyon derişimli elektrolit sıvısının arıtımı için reçine kolonu kapasitesinin dolma süresi olan 3 saatten başlamaktadır.

Filtreler a, b ve c olarak adlandırılmıştır. Kirli elektrolit için sırasıyla c-b-a, b-a ve a filtrelerinden geçirilerek zeolit ile üç ayrı deney için model geliştirilmiştir. Başlangıç derişimi 100 ppm olan, elektrolit sıvısının arıtılması için kullanılan filtreleme, zeolit ile karıştırma ve Lewatit TP 207 reçinesi ile etkileştirme sonucunda, elektrolit içindeki bakır (Cu) iyonlarının tümü arındırılmıştır. Bu çalışmada önemli olan nokta, reçine kolonunun, kolonda geri yıkama yapmaksızın ne kadar süre kullanılacağıdır. Öncelikle filtre sonrasında zeolit ile arıtım yapıldığında, en fazla verim üç kez filtreleme ve sonrasında zeolit ile iki saat karıştırma sonucu elde edilmektedir. Elde edilen en yüksek verim sonucunda, reçine kolonu yaklaşık

olarak 23 saat geri yıkama yapılmaksızın kullanılabilir. Şekil 5.5'te zeolit ile bekletme, filtreleme ve Lewatit TP 207 reçinesinden geçirme işlemleri sırasında elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değışimi gösterilmiştir.

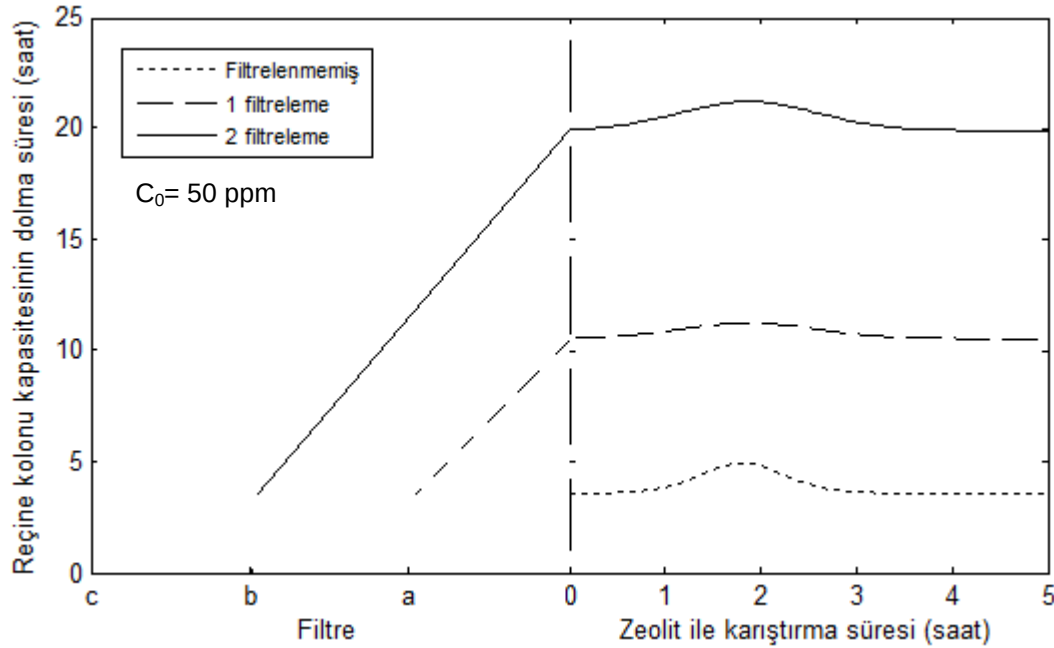


Şekil 5.4. Filtreleme sayısı ve zeolit ile karışma süresine bağlı olarak değişen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=100\text{ppm}$,model sonucu)



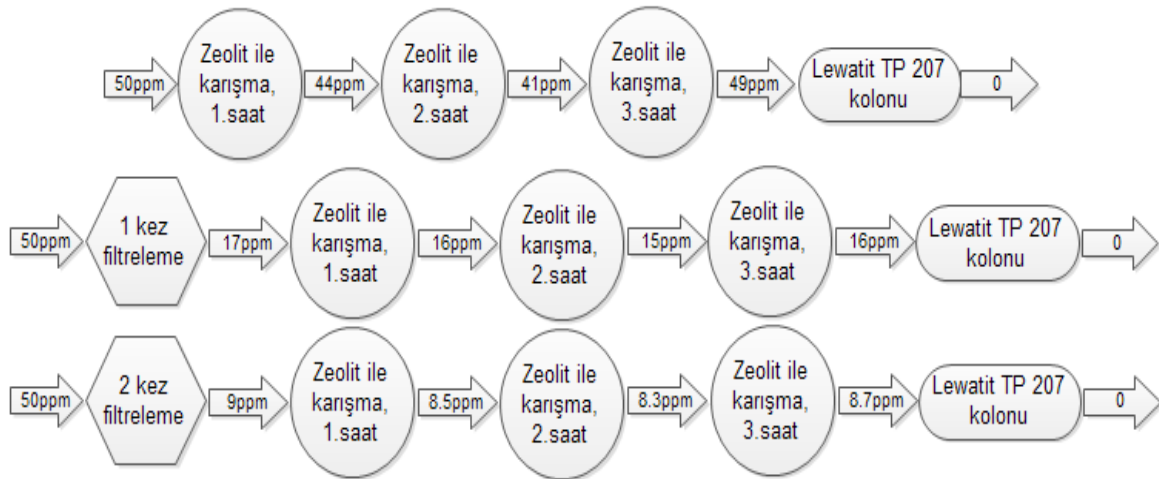
Şekil 5.5. Şekil 5.4'teki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi

- Başlangıç derişimi 50 ppm olan elektrolit çözeltisi için geliştirilen modelin sonucu Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



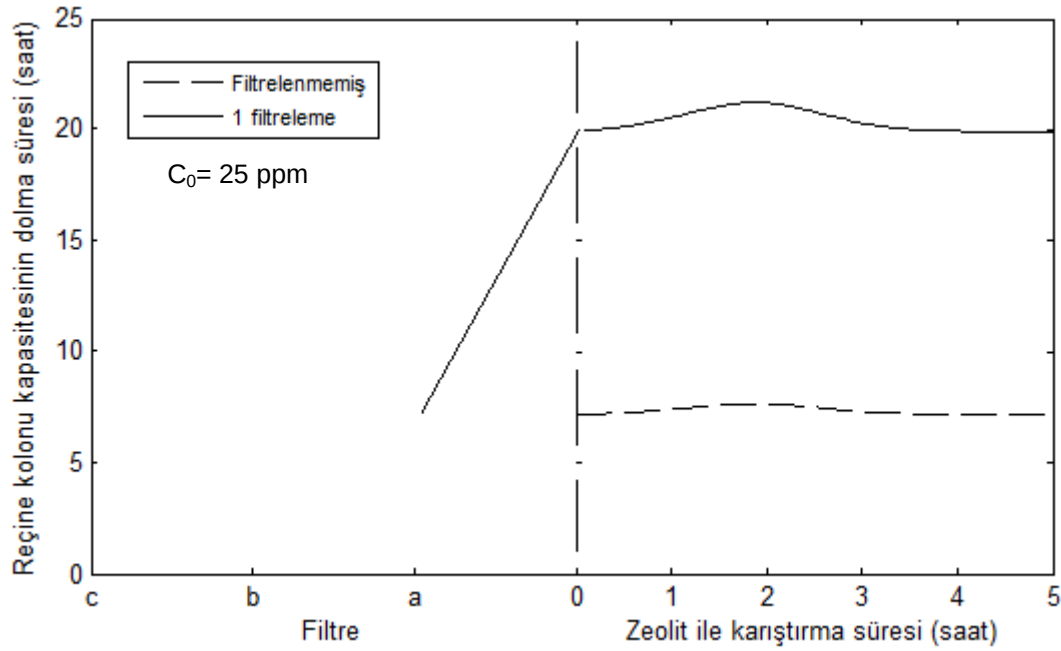
Şekil 5.6. Filtreleme sayısı ve zeolit ile karıştırma süresine bağlı olarak değişen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=50$ ppm, model sonucu)

Başlangıç derişimi 50 ppm olan elektrolit sıvısının arıtılmasında önce filtre sonra zeolit ile arıtım yapıldığında, en fazla verim üç kez filtreleme ve sonrasında zeolit ile iki saat karıştırma sonucu elde edilmektedir. Elde edilen en yüksek verim sonucunda, reçine kolonu yaklaşık olarak 23 saat geri yıkama yapılmaksızın kullanılabilir. Bakır iyon derişiminin değişimi Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Şekil 5.6'daki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi

- Başlangıç derişimi 25 ppm olan elektrolit çözeltisi için geliştirilen modelin sonucu Şekil 5.8’de gösterilmiştir.



Şekil 5.8. Filtreleme sayısı ve zeolit ile karıştırma süresine bağlı olarak değişen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=25\text{ppm}$, model sonucu)

Başlangıç derişimi 25 ppm olan elektrolit sıvısının arıtılması için öncelikle filtre sonrasında zeolit ile arıtım yapıldığında, bir kez filtreleme ve sonrasında zeolit ile iki saat karıştırma sonucu, reçine kolonu 23 saat kullanılabilmektedir. Şekil 5.9’da zeolit ile bekletme, filtreleme ve Lewatit TP 207 reçinesinden geçirme işlemleri sırasında elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 5.9. Şekil 5.8’deki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi

Filtre ve zeoliti takiben Lewatit TP 207 ile arıtma için geliştirilen modellerin sonucu olarak:

- 100 ppm için üç kez filtreleme, 50 ppm için iki kere filtreleme ve 25 ppm için bir filtreleme sonucunda ortamdaki bakır (Cu) iyonu derişiminin aynı değere düştüğü (9 ppm),
- Zeolitın bakır iyon derişimi 50 ppm'den düşük olan elektrolit çözeltileri için etkili olmadığı,
- Başlangıç derişiminden bağımsız olarak, yeterli miktarda filtreleme işlemi yapıldığında, zeolit ile karıştırma yapmanın reçine kolonu kullanım zamanı açısından bir yarar sağlamadığı,
- Reçine kolonu kullanım zamanı için, elektrolitin önce filtre ile arındırılması sonucunda zeolit ile karıştırılmasına gerek olmadığı,
- Filtreleme işleminin yüksek verimden dolayı zeolit ile adsorplamanın düşük veriminin reçinenin kullanım zamanına önemli bir etki yaratmadığı,
- Lewatit TP 207 reçinesi kullanılmadan önce, yeterli sayıda filtreleme işlemi yapıldıktan sonra zeolit ile karıştırılmasına gerek olmadığı,

saptanmıştır.

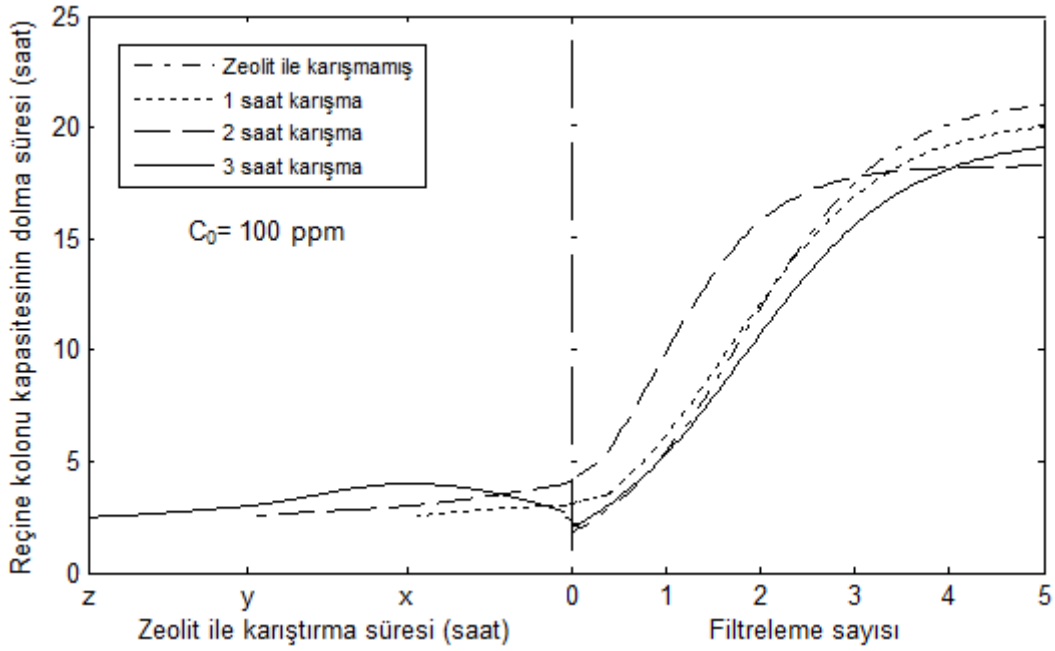
Zeolit ve Filtreyi Takiben Lewatit TP 207 ile Arındırma

Elektrokimyasal işleme sonucu bakır (Cu) iyonları ile kirlenmiş elektrolit sıvısının öncelikle zeolit ile karıştırma, sonrasında filtreleme ve en son Lewatit TP 207 reçinesi ile arındırılma işlemi için, deneysel veriler ve uygun arıtım sisteminin geliştirilmesinde kullanılan denklikler yardımıyla bir matematiksel model geliştirilmiştir.

- Başlangıç bakır iyon derişimi 100 ppm olan elektrolit çözeltisinin zeolit ve filtreyi takiben Lewatit TP 207 ile arıtımı için geliştirilen modelin sonucu Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

Başlangıç derişimi 100 ppm olan, elektrolit sıvısının arıtılması için kullanılan zeolit ile karıştırma, filtreleme ve Lewatit TP 207 reçine kolonundan geçirme işlemleri sonucunda, elektrolit içindeki bakır (Cu) iyonlarının tümü arındırılmıştır. Bakır (Cu)

iyonlarının tümü arıtıldığı için, önemli olan reçine kolonunun, kolonda geri yıkama yapmaksızın ne kadar süre kullanılacağıdır.



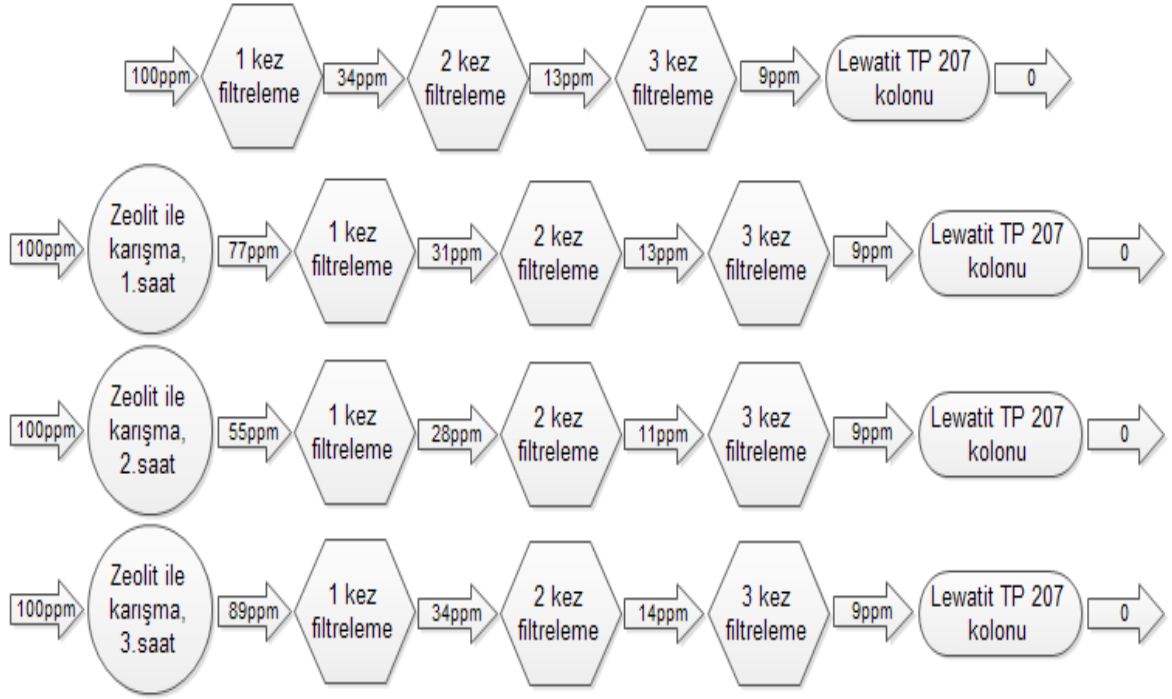
Şekil 5.10. Zeolit ile karıştırma süresi ve filtreleme sayısına bağlı olarak değişen reçine kolonu kullanım süresi (C₀=100ppm, model sonucu)

Filtrelemeyi takiben zeolit ile işlemden, elektroliti üçten fazla filtreleme yapmanın veya zeolit ile iki saatten fazla bekletmenin reçine kolonunun kullanım zamanına önemli bir etki yaratmadığı saptanmıştır. Elde edilen en yüksek verim sonucunda, reçine kolonu yaklaşık olarak 23 saat geri yıkama yapılmaksızın kullanılabilir. Şekil 5.11’de filtreleme, zeolit ile bekletme ve Lewatit TP 207 reçinesinden geçirme işlemleri sırasında elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değişimi gösterilmiştir. Zeolitin düşük adsorpsiyon veriminin yanında filtrenin yüksek arıtım verimi, bakır iyon derişimindeki değişimden kolayca anlaşılmaktadır.

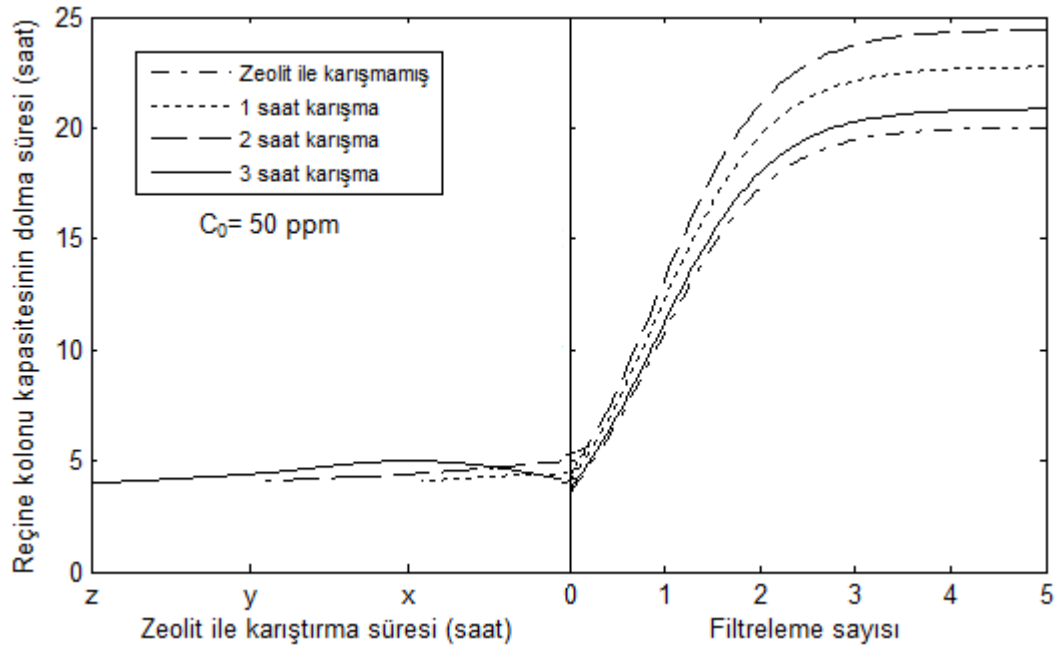
- Başlangıç bakır iyon derişimi 50 ppm olan elektrolit çözeltisinin zeolit ve filtreyi takiben Lewatit TP 207 ile arıtımı için geliştirilen model sonucu Şekil 5.12’de gösterilmiştir.

Şekil 5.12’de 0 ile x arası zeolit ile 1 saat karışmayı, 0 ile y arası zeolit ile 2 saat karışmayı, 0 ile z arası ise zeolit ile 3 saat karışmayı temsil etmektedir. Başlangıç derişimi 50 ppm olan elektrolit sıvısının arıtılması için öncelikle zeolit ile karıştırma

sonrasında filtre ile arıtım yapıldığında, en fazla verim iki kez filtrelemeden sonra elde edilmiştir.

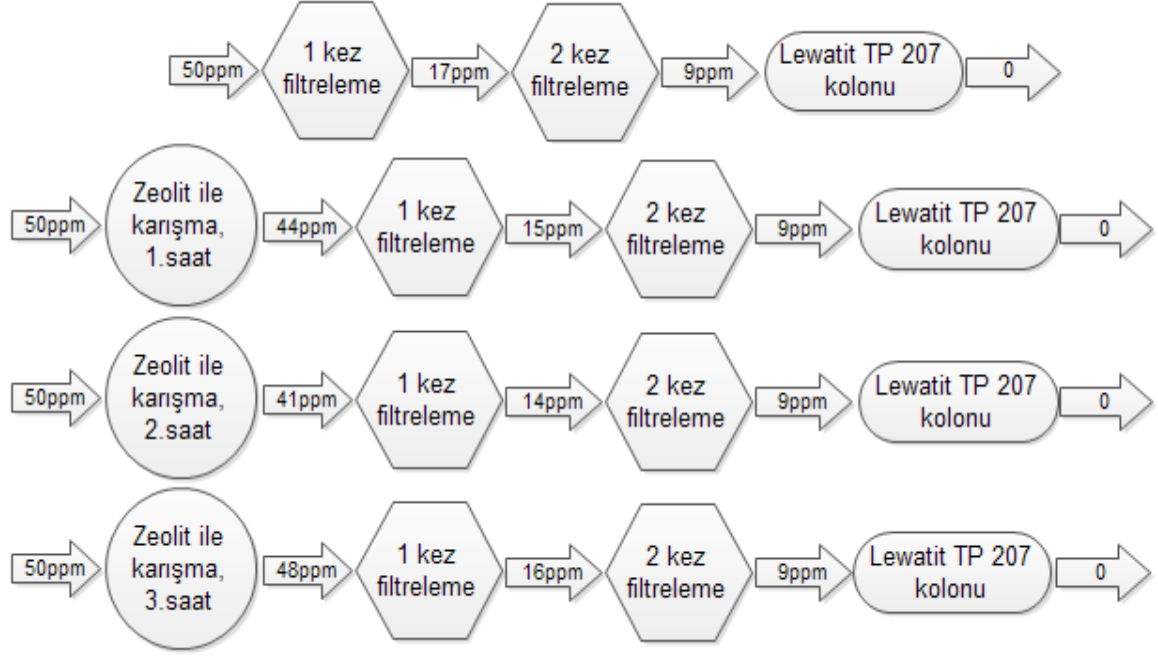


Şekil 5.11. Şekil 5.10'daki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi



Şekil 5.12. Zeolit ile karıştırma süresi ve filtreleme sayısına bağlı olarak değişen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=50\text{ppm}$, model sonucu)

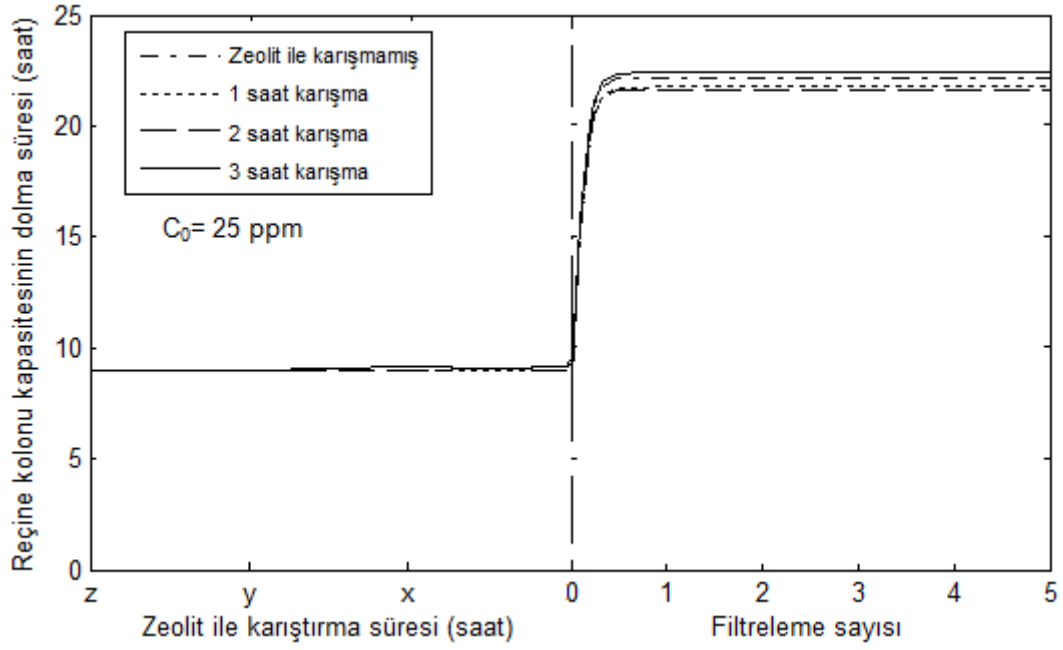
İkiden fazla filtreleme yapmanın reçine kolonunun kullanım zamanına önemli bir etki yaratmadığı saptanmıştır. Elde edilen en yüksek verim sonucunda, reçine kolonu yaklaşık olarak 23 saat geri yıkama yapılmaksızın kullanılabilir. Şekil 5.13'te filtreleme, zeolit ile bekletme ve Lewatit TP 207 reçinesinden geçirme işlemleri sırasında elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 5.13. Şekil 5.12'deki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi

- Başlangıç bakır iyon derişimi 25 ppm olan elektrolit çözeltisinin zeolit ve filtreyi takiben Lewatit TP 207 ile arıtımı için geliştirilen model sonucu Şekil 5.14'te gösterilmiştir.

Başlangıç derişimi 25 ppm olan elektrolit sıvısının arıtılması için öncelikle zeolit ile karıştırma sonrasında filtre ile arıtım yapıldığında, birden fazla filtreleme yapmanın reçine kolonunun kullanım zamanına önemli bir etki yaratmadığı saptanmıştır. Elde edilen en yüksek verim sonucunda, reçine kolonu yaklaşık olarak 23 saat geri yıkama yapılmaksızın kullanılabilir. Şekil 5.15'te filtreleme, zeolit ile bekletme ve Lewatit TP 207 reçinesinden geçirme işlemleri sırasında elektrolit içindeki bakır iyon derişiminin değişimi gösterilmiştir.



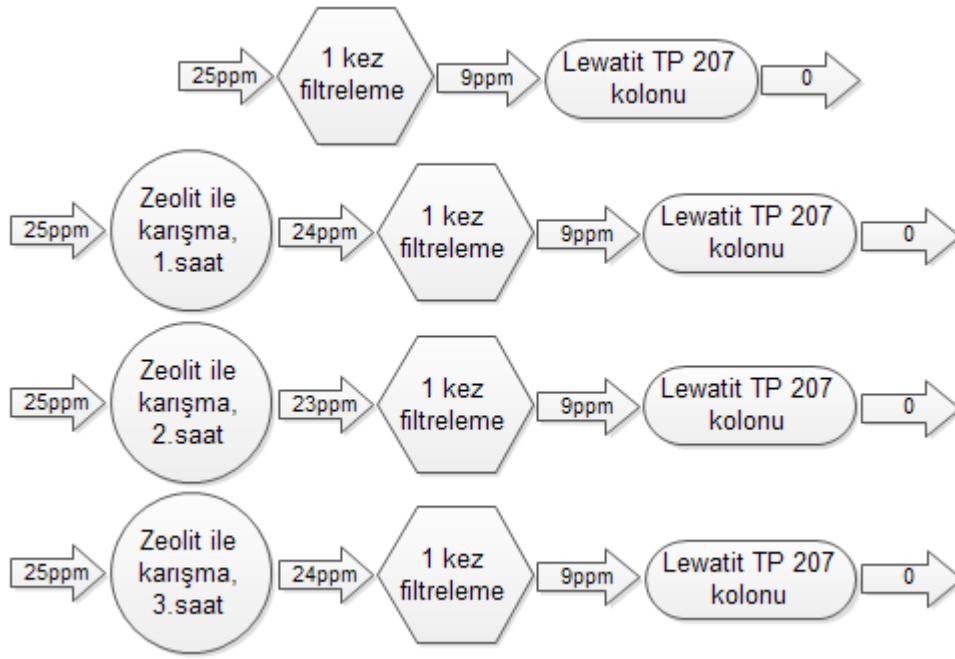
Şekil 5.14. Zeolit ile karıştırma süresi ve filtreleme sayısına bağlı olarak değişen reçine kolonu kullanım süresi ($C_0=25\text{ppm}$, model sonucu)

Şekil 5.14'te 0 ile x arası zeolit ile 1 saat karışmayı, 0 ile y arası zeolit ile 2 saat karışmayı, 0 ile z arası ise zeolit ile 3 saat karışmayı temsil etmektedir.

Zeolit ve Filtreyi takiben Lewatit TP 207 ile arıtma için geliştirilen modellerin sonucunda:

- Reçine kolonu kullanım süresi için elektrolitin önce zeolit ile karıştırılmasının, yüksek iyon derişimli elektrolit çözeltilerinin arıtılması için verim sağladığı,
- Düşük derişimler için ($<50\text{ppm}$) elektroliti zeolit ile karıştırmanın gereksiz olduğu,
- Yeterli sayıda filtreleme yapmanın, filtrenin zeolite göre daha yüksek verimde adsorplama yapmasından dolayı, reçine kolonu kullanım zamanına zeolitten daha fazla katkı sağladığı,

belirlenmiştir.

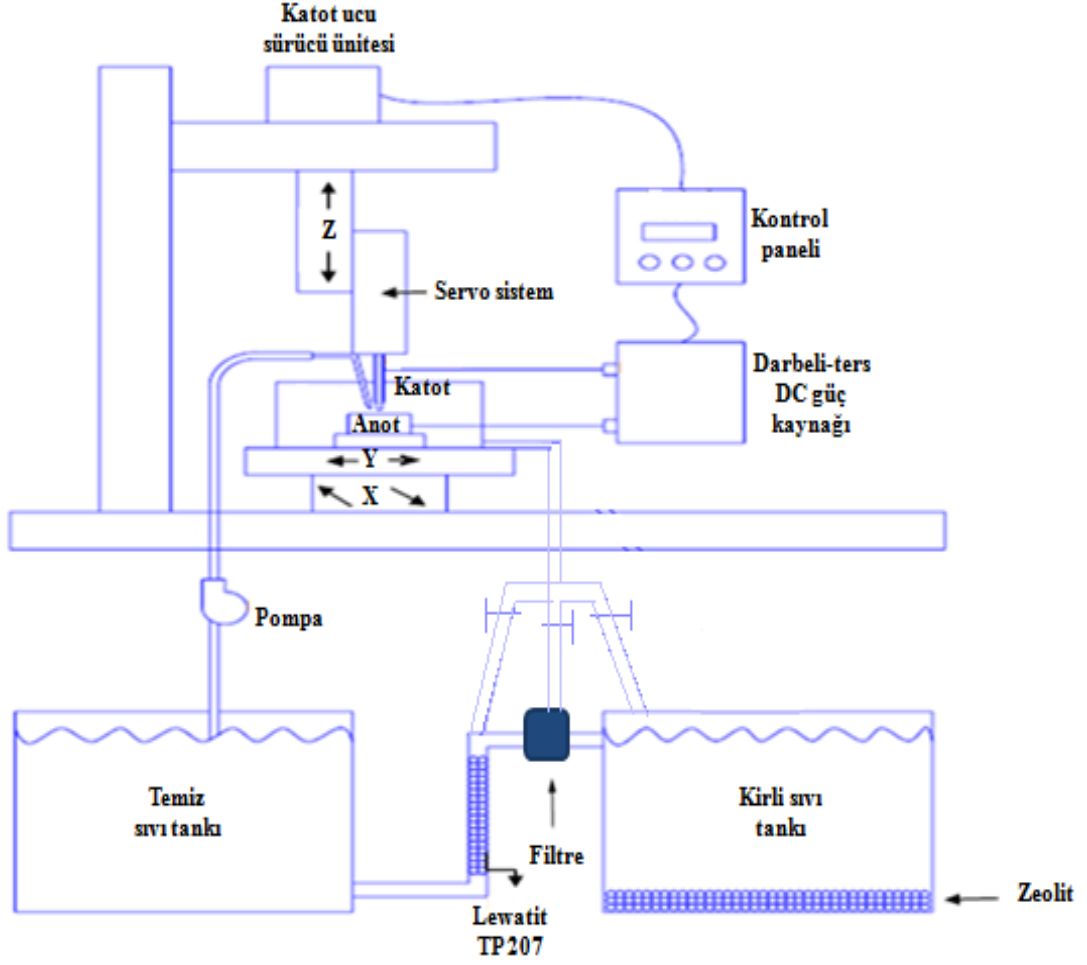


Şekil 5.15. Şekil 5.14'teki grafiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi

5.4. Tasarlanan Elektrolit Devridaim Sistemi

Elektrokimyasal işleme aletinin çalışma birimleri ve arıtım aşamalarını içeren çevre birimleri Şekil 5.16'da görülmektedir. Tasarlanan elektrolit devridaim sisteminde, işleme sonucu metal iyonları ile kirlenmiş elektrolit sıvısı ilk olarak kirli sıvı tankına beslenmektedir. Bu tanka zeolit eklenerek kirli elektrolitin bakır iyonu derişimine (başlangıç derişimi) göre zeolit için tespit edilen karıştırma süresi olan iki saat süre ile karıştırılmaktadır. Bu süreçte kirli elektrolit sıvısı bakır iyonlarından % 7 ile % 45 arası verim ile arındırılmaktadır. Kirli sıvı tankı çıkışında bakır iyonu derişimine bağlı olarak elektrolit bir, iki, üç veya daha fazla aşamalı olarak selüloz bazlı filtre ile filtrelenmektedir. Bu süreçte elektrolit bakır iyonlarından % 60 ile % 90 arasında verim ile arındırılmaktadır. Filtrenin bakır iyonu arıtımına ek olarak diğer işlevi kirli elektrolit içinde işleme sırasında çevreden kaynaklan toz ve parçacıkların tutulmasını sağlamasıdır. Son olarak Lewatit TP 207 reçine kolonundan geçirilen elektrolit sıvısı, tüm bakır iyonlarından arındırılmaktadır. Temiz sıvı tankına beslenen arıtılmış elektrolitin iletkenlik değeri ölçülerek tuzluluk (NaCl) değeri tespit edilmektedir. Buna göre elektrokimyasal işlemede gerekli olan akım değerini sağlayacak tuz miktarı hesaplanarak tanka tuz ilavesi yapılmaktadır. Elektrolit

devridaim sisteminin son aşaması olarak temiz elektrolit pompa yardımıyla işleme bölgesine beslenmektedir.



Şekil 5.16. Elektrokimyasal işleme cihazı ve çevre birimlerinin şematik gösterimi

6. SONUÇLAR

- Bakır iş parçalarının elektrokimyasal yöntemle işlenmesi sonucu elektrolit içindeki ağır metal iyonlarının temizlenmesi için iyon değiştirme yöntemi tercih edilerek aşamalı bir sistem geliştirilmiştir. İyon değiştirici adsorban olarak filtre, zeolit ve Lewatit TP 207 reçinesi kullanılmıştır. Arıtma için biyosorpsiyon ve birlikte çöktürme yöntemleri ortamda yüksek miktarda tuzun canlı organizmalar için elverişsiz olması, başlangıç metal iyon derişiminin biyosorpsiyon yöntemi ile arındırma için yüksek olması ve birlikte-çöktürme yöntemi için düşük olması sebebiyle tercih edilememiştir.

- Zeolit için uygun karıştırma süresi 2 saat (Şekil 3.14), uygun adsorban miktarı 20 gr zeolit/lt saf su (Şekil 3.15), zeolit en yüksek arıtım verimi %40 ve zeolit kapasitesi 6,25 mg metal iyonu/g-zeolit olarak tespit edilmiştir. Ortamda aşırı miktarda bulunan tuz ve tuzdan kaynaklı matriks iyonlarının girişim yapması genelde % 70 olarak belirtilen zeolit veriminin % 40'a düşmesine sebep olmuştur. Bu sonuç, zeolit tuzlu ortamda metal iyon arıtımının incelendiği ilk çalışma olması açısından önem taşımaktadır. Bu çalışma yardımı ile zeolit yüksek metal iyon derişimine sahip tuzlu suların ön arıtımda ekonomik bir reçine olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

- Kağıt filtre kullanılarak uygun filtre ve filtreleme sayısı ile bakır iyonları içeren tuzlu sulu çözeltiler ekonomik bir şekilde arındırılabilir. Uygun filtreleme sayısı (Şekil 3.18) ve filtrenin arıtım verimi (Şekil 3.19) kirli elektrolitin ağır metal iyonu derişimine bağlı olarak artmaktadır. Bakır iyonlarının arıtılmasında % 60 ile % 90 arasında değişen verim sağlanmıştır. Diğer ağır metaller için de uygun gözenekli filtre ve filtreleme sayısı tespit edilerek ekonomik bir arıtım sağlanabileceği öngörülmüştür.

- Lewatit TP 207 reçinesi kullanılarak elektrolitin bakır iyonlarından % 100 verim ile temizlenmesi sağlanmıştır. Bu reçinenin metal iyonu tutma kapasitesi 28,3 mg metal iyonu/g-reçine olarak saptanmıştır. Reçinenin geri yıkanabilir olması ve bakıra olan yüksek ilgisinin yanında sodyum meteline olan düşük ilgisi sebebiyle tuzlu sulu çözeltilerde metal iyonlarının arıtımı için etkin olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

- Zeolit ve filtre tek başına veya birlikte elektrolit içindeki bakır iyon derişimini Çevre ve Orman Bakanlığı'nın belirlediğı üst sınır olan 2 ppm'in altına düşürememektedir (Şekil 3.20 – 3.25). Bakır iyon derişimini istenilen değere indirmek için Lewatit TP 207 kolonu kullanmanın zorunlu olduğu anlaşılmıştır. Lewatit TP 207 reçinesinin filtre ve zeolite göre yüksek maliyetli olmasından dolayı bakır iyonları içeren elektrolitin arıtımında reçine kolonundan önce başlangıç derişimine göre filtre ve/veya zeolit ile ön arındırma önerilmektedir.

- Zeolitın adsorplama kinetiğinin incelenen modeller arasında (Çizelge 4.2) tepkime bazlı Pseudo-2 derece modele ($r^2=0,9992$) uygun davrandığı belirlenmiştir. Lewatit TP 207 reçinesinin denge izoterm modelleri arasında Langmuir izoterm modeline ($r^2=0,9761$) uygun davrandığı belirlenmiştir.

- Çevre birimlerinin matematiksel modellenmesi sonucu kirli elektrolitin bakır iyonu derişimine bağılı olarak en verimli arıtım sistemi tespit edilebilmektedir. Fiziksel (filtre) ve kimyasal (zeolit, Lewatit TP 207) arıtım yöntemlerinin bir arada kullanılması ile reçine kolonunda geri yıkama yapılmaksızın % 100 verim ile 23 saat (Şekil 5.4 – 5.15) arıtma yapılabileceğı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, elektrokimyasal işleme sonrası elektrolitten ağır metal iyonu giderilmesinde kağıt filtre, zeolit ve Lewatit TP 207 adsorban malzemelerinin art arda kullanılması ile % 100 verim sağlanarak ekonomik arıtma gerçekleştirilebileceğı gösterilmiştir.

7. ÖNERİLER

Bu çalışmada bakır iş parçaları üzerinde çalışılmıştır. Elektrokimyasal işleme cihazında sabit çalışma koşulları kullanılması sonucu meydana gelen kirli elektrolit sıvısının başlangıç toplam bakır derişiminin en yüksek değeri $C_0=100$ ppm olarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal işlemenin daha avantajlı olduğu tungsten ve tungsten karbür gibi sertliği, mukavemeti ve ergime sıcaklığı çok yüksek olan ürünler için elektrokimyasal işleme cihazının çalışma parametrelerinin eniyilemesi ve kirli elektrolit sıvısının arıtımı için benzer bir çalışma yapılması önerilmektedir. Bu çalışmada elektrokimyasal yöntemle bakır işlenmesi için elektrolit sıvısı olarak NaCl sulu çözeltisi kullanılmıştır. Tungsten ve tungsten bileşenlerinin işlenmesinde NaCl'ye ek olarak NaOH ve diğer tuzların sulu çözeltileri ayrı ayrı veya birlikte kullanılmaktadır. Dolayısı ile kullanılan tuzlara bağlı olarak kirli elektrolit sıvısı içindeki iyonlar arası etkileşimler ve oluşan bileşenler değişmektedir. Böyle bir sistem için uygun arıtım yöntemlerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada sonucunda elde edilen bilgiler böyle bir çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

Bu çalışmada bakır iyonları ile kirlenmiş elektrolit çözeltisinin arıtılması için doğal reçine olarak zeolit kullanılmıştır. Zeolit kesikli sistemde 2 saat karışma sonunda tuttuğu bakır iyonlarının bir kısmını bırakıp ortamda fazlaca bulunan sodyum iyonlarını tutmuştur. Zeolitin 2 saat sonucunda bünyesindeki bakır iyonlarını bırakma ve sodyum iyonlarını tutma sebeplerinin araştırılması önerilmektedir.

Bu çalışmada bakır metale karşı yüksek seçiciliği olan Lewatit TP 207 reçinesi kullanılmıştır. Lewatit TP 207 reçinesinin bakıra karşı seçiciliği oldukça yüksek olmasına rağmen, reçine ortamda fazlaca miktarda bulunan sodyum iyonlarının bir kısmını da tutmuştur. Sonraki çalışmalar için sodyuma ilgisiz ancak bakıra karşı seçiciliği yüksek olan diğer reçinelerin araştırılması önerilmektedir.

Bu çalışmada zeolit ve Lewatit TP 207 için sadece bakır iyonu için adsorpsiyon kinetikleri modelleri karşılaştırılmıştır. Ancak her iki reçinede bakırın yanında sodyum iyonları da tutmuştur. Sonraki çalışmalarda zeolit ve Lewatit TP 207 reçineleri için bakır ve sodyumun beraber adsorplanmasında yarışmalı denge izoterm modellerinin uygunluğunun saptanması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1].Bhattacharyya, B., Mitra, S., Boro, A.K., Electrochemical machining: new possibilities for micromachining, Robotics and Computer Integrated Manufacturing, 18, (2002), 283–289.
- [2].Rajurkar, K.P., Zhu, D., Wei, B., Minimization of machining allowance in Electrochemical machining, Annals of the CIRP, (1997), 47/1: 165-168.
- [3].Hocheng, H., Sun, Y.H., Lin, S.C., Kao, P.S., A material removal analysis of electrochemical machining using flat-end cathode, Journal of Materials Processing Technology, 140, (2003), 264–268.
- [4].McGeogh, J., A., Principles of Electrochemical Machining, Chapman and Hall, London, (1974).
- [5].De Silva, A.K.M., Altena, H.S.J., McGeough, J.A., Precision ECM by process characteristic modelling, Ann. CIRP, 49 (1), (2000), 151–155.
- [6].Bhattacharyya, B., Munda, J., Malapati, M., Advancement in electrochemical micro-machining, International Journal of Machine Tools & Manufacture, 44, (2004), 1577–1589.
- [7].Yeager, H. L., Steck, A., Ion-Exchange Selectivity and Metal Ion Separations with a Perfluorinated Cation-Exchange Polymer Analytical Chemistry, Vol. 51, No. 7.,(1979), 862-865.
- [8].Gode, F., Pehlivan, E., A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, B100, (2003), 231–243.
- [9].Cheng, C.W., Chia, Y.C., Chuh, Y.C., Study on Metal Ion Adsorption of Bifunctional Chelating/Ion-Exchange Resins, Macromol. Chem. Phys., 202, No. 6., (2001), 882-890.
- [10].Young, H.J., Si, H.D., Yoon, S.J., Sung, H.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 2010 Vol II WCECS 2010, San Francisco, USA, (2010), 20-22.
- [11].M. Hizal, 2011, Sözlü görüşme, ODTÜ, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği, 06800, Çankaya, Ankara, mhizal@metu.edu.tr.
- [12].Crønsted, A. F.; Akad. Handl. Stockholm. 1756, 18, 120. Source: Flanigen, E. M, Introduction to Zeolite Science and Practice. Bekkum, H. V.; Flanigen, E. M.; Jacobs.; Jansen, J. C (Eds), 2nd edition, Elsevier Science, Amsterdam (2001).
- [13].Ward, J. W., Journal of Catalysis, (1967), 9, 225.
- [14].Haag, W. O., Lago, R. M., Weisz, P. B., Nature (1984), 309, 589.

- [15].Metes, A., Kovacevic, D., Vujevic, D. and Papic, S., The role of zeolite in wastewater treatment of printing inks, *Water Research*. 38, (2004), 3373-3381.
- [16].Breck, D. W.; Eversole, G.; Milton, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1956), 78, 2338.
- [17].Babel S., Kurniawan T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials B97* (2003) 219–243.
- [18].Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314.
- [19].Asresahegnová, Z., Jelínek, L., Copper and molybdenum sorption onto selective ion exchangers, *Ion Exchange Letters* 2 (2009) 38-41.
- [20].Szlag, D.C., Wolf, N.J., *Clean Products Process*. 1 (1999) 117.
- [21].Frew, R.G., Pickering, W. F., The Sorption of Metal Slats by Filter Paper, *J. Chromatog.*, 47 (1970) 86-91.
- [22].Winge, D.R., Mehra, R.K., Host defenses against copper toxicity. *Int. Rev. Exp. Pathol.* 31, (1990), 47-83.
- [23].Kılıç, E., Koseoglu, F., Yılmaz, H., *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Ankara, Bilim Yayıncılık, (1997), 115–272, 673–695.
- [24].Gaetke, L.M., Chow C.K., Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients, *Toxicology* 189 (2003) 147-163.
- [25].Çevre ve Orman Bakanlığı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği ,(2004).
- [26].Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş S., *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 2. Baskı, (1997).
- [27].Divrikli, Ü., İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri (1997).
- [28].Soylak, M., Saracoglu, S., Elci, L., 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.*, Vol. 82, No. 4, pp. 225–231, (2002).
- [29].Narin İ., Soylak, M., Elci, L., Dogan, M., (2001), Seperation and enrichment of chromium, copper, nickel and lead in surface seawater samples on a column filled with Amberlite XAD-2000, *Analytical Letters*, (1935 – 1947), 34: 11.
- [30].Sağ, Y., Tatar, B., Kutsal, T., Biosorption of Pb(II) and Cu(II) by activated sludge in batch and continuous-flow stirred reactors, *Bioresource Technology* 87 (2003) 27–33.

- [31].Soylak, M. and Elçi, L., Preconcentration and Separation of Trace Metal Ions From Sea Water Samples by Sorption on Amberlite XAD-16 After Complexation with Sodium Diethyl Dithiocarbamate, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 66: 1, (1997), 51 — 59.
- [32].Trivette, V., Chung, W.S., Wayne, E.M., Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs, *Bioresource Technology* 78 (2001) 133-139.
- [33].Iwatsuki, M., Ali, M., Kyotani, T., Fukasawa, T., Simple Simultaneous Determination of Soluble and Insoluble Trace Metal Components in Sea Salts by a Combined Coprecipitation/X-Ray Fluorescence Method, *Analytical Sciences* February (1996), Vol. 12.
- [34].Bruhn, C.G., Vilches, C., 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*, 44, (1999), 321–335.
- [35].Negrea, A., Ciopec, M., Lupa, L., Muntean, C., Negrea, P., Studies Regarding the Copper Ions Removal from Waste Waters, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara)* Volume 53(67), 1-2, (2008) 93.
- [36].Djedidi, Z., Bouda, M., Souissi, M.A., Cheikh, R.B., Mercier, G., Tyagi, R.D., Blais, J.F., Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 1372–1382.
- [37].Batley, G.E., Matousek, J.P., Determination of Heavy Metals in Seawater by Atomic Absorption Spectrometry after Electrodeposition on Pyrolytic Graphite-Coated Tubes, *Analytical Chemistry*, Vol.49, No. 13 November (1977).
- [38].Divrikli, U., Soyak, M., Elci, L., Determination of Chromium by Atomic Absorption Spectrometry Following Coprecipitation with Cerium (IV) Hydroxide. 3rd Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry, June 4–9, (2000), Antalya-Turkey, p. 145.
- [39].Mendiguchi'a, C., Moreno, C., Garcí'a-Vargas, M., Separation of heavy metals in seawater by liquid membranes : preconcentration of copper, *Separation Science and Technology*, 37(10), (2002), 2337-2351.
- [40].Toshiro, M., Sidney, A.H., Jesse M.C., Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes, *Journal (Water Pollution Control Federation)*, Vol. 47, No. 5 (1975), pp. 962-975.
- [41].Piekarski, H., Tkaczyk, M., Baldb, A., Szejgisb, A., Conductivity Study of NaCl and NaI Solutions in Water - 2-Butoxyethanol Mixtures at 298.15K. The Effect of Ion Pairing on the Standard Dissolution Enthalpies of NaCl and NaI, *Journal of Molecular Liquids* 73,74 (1997) 209-221.

- [42].Pehlivan, E., Altun, T., Ion-exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80, Journal of Hazardous Materials 140 (2007) 299–307.
- [43].Lagergren,S., About the theory of so called adsorption of soluble substances, Ksver Veterskapsakad Handl. 24 (1898) 1–6.
- [44].Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem. 34 (1999) 451–465.
- [45].Chien, S.H., Clayton, W.R., Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 44 (1980) 265–268.
- [46].Findon, A., McKay, G., Blair, H.S., Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan, J. Environ. Sci. Health A 28 (1993) 173–185.
- [47].Rengaraj, S., Moon, S.H., Kinetic of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins,Water Res. 36 (2002) 1783–1793.
- [48].Ho, Y.S., McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chem. Eng. J. 70 (1998) 115–124.
- [49].Urano, K., Tachikawa, H., Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991)1897–1899.
- [50].Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361–1403.
- [51].Freundlich, H., Adsorption in solution, Z. Phys. Chem. 57 (1906) 384–410.
- [52].Dang, V.B.H., Doan, H.D., Dang-Vu, T., Lohi, A., Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, Bioresour. Technol. 100 (2009) 211–219.
- [53].Vadivelan, V., Kumar, K.V., Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, J. Colloid Interface Sci. 286 (2005) 90–100.
- [54].Svilović , S., Rušić, D., Bašić, A., Investigations of different kinetic models of copper ions sorption on zeolite 13X , Desalination 259 (2010) 71–75.
- [55].Hawaiah Imam Maarof Bassim H. Hameed, Abdul Latif Ahmad, Adsorption Isotherms for Phenol Onto Activated Carbon, AJChe, Vol. 4, No. 1, (2004), p. 70-76.

EKLER

Ek.1 : Reçine kolonu çapı ve kolon içindeki reçine miktarının saptanması için kullanılan kod

```
V= input('Elektrolitin akış hızını giriniz (ml/s) : ' );
m= input('İşleme zamanını giriniz (saniye) : ' );
t=0:3600:m;
n=m/3600;

for i=1:(n+1);
    e= 29.3 %(Lewatit TP 207 kapasitesi (mg metal iyon / g reçine)
    a= 1291 %(Reçinenin 1 litre elektrolit içerisinde tutacağı toplam
    metal iyon miktarı (mg/ liter))
    R(i)=(((V*t(i))*a)/(e*1000)); % (Reçine miktarı (g))
    d=1.17 % (Reçinenin özgül ağırlığı (g/ml))
    BV(i)= R(i)/d; % (Reçinenin yatak hacmi (ml))
    L=1000 % (Lanxess firmasının belirttiği minimum yatak uzunluğu
    (mm))
    r(i)=(((BV(i)*1000)/(3.14*L))^(1/2))/10;%(Reçine kolonu iç yarı
    çapı (cm))
end
[AX,H1,H2] = plotyy((t/3600),(r*2),(t/3600),R)
set(AX(1),'YLim',[0 20])
set(AX(1),'YTick',[0:4:20])
set(AX(2),'YLim',[0 5000])
set(AX(2),'YTick',[0:1000:5000])
set(get(AX(1),'Ylabel'),'String','Reçine kolonunun çapı (cm)')
set(get(AX(2),'Ylabel'),'String','Reçine miktarı (g)')
xlabel('İşleme zamanı (saat)')
set(H1,'LineStyle','--')
set(H2,'LineStyle',':')
```

Ek.2 : Başlangıç bakır iyon derişimi ve zeolit ile karıştırma süresine bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresinin saptanması için kullanılan kod

```
x=0:0.05:5; % (zeolit ile bekletme süresi (saat))

C0=input('Elektrolit içindeki başlangıç bakır iyon derişimini giriniz
(mg/lt) ');
for i=1:101,
    if C0>=100,
        y1=(46.79*exp(-((x(i)-1.733)/0.9695)^2))/100; %(zeolitin bakır
        iyonu tutma verimi)
    Cf(i)=C0*(1-y1); % (zeolit ile bekletilmiş elektrolitin çıkış
    derişimi (ppm))
    end
    if 50<=C0<100,
        y2=(27.73*exp(-((x(i)-1.816)/0.6854)^2))/100 % (zeolitin bakır
        iyonu tutma verimi)
    Cf(i)=C0*(1-y2); % (zeolit ile bekletilmiş elektrolitin çıkış
    derişimi (ppm))
    end
    if 25<=C0<50;
        y3=(6.169*exp(-((x(i)-1.87)/1.028)^2))/100; %(zeolitin bakır
        iyonu tutma verimi)
    Cf(i)=C0*(1-y3); % (zeolit ile bekletilmiş elektrolitin çıkış
    derişimi (ppm))
    end
    A= 1291; % (1000 g reçinenin tutabileceğı toplam metal iyon
    miktarı (mg))
    z=1000; % (litreyi mililitreye çevirmek için kullanılan sabit)
    V=2 ; % (elektrolit hızı (ml/s))
    m=3600 ; % (dakikayı saate çevirmek için kullanılan sabit)
    t(i)=((A/Cf(i))*(z/(V*m))); % (reçine kolonu kullanım zamanı (saat))
    end

plot(x,t)
XLABEL ('Zeolit ile karıştırma süresi (saat)')
YLABEL ('Reçine kolonu kullanım süresi (saat)')
```

Ek.3 : Başlangıç bakır iyon derişimi ve filtreleme sayısına bağı olarak değışen reçine kolonu kullanım süresinin saptanması için kullanılan kod

```
x=0:0.05:5; % (filtreleme sayısı)

C0=input('Elektrolit içindeki başlangıç bakır iyon derişimini
giriniz (mg/lt) ');
for i=1:101,
    if C0>=100,
        y1=(91.68*(1-exp(-1.306*x(i)))-0.1253)/100; %(filtrenin bakır
        iyonu tutma verimi)
        Cf(i)=C0*(1-y4); % (filtrelenmiş elektrolitin çıkış derişimi (ppm))
    end
    if 50<=C0<100,
        y2=(82.17*(1-exp(-1.679*x(i)))-0.07014)/100; %(filtrenin bakır
        iyonu tutma verimi)
        Cf(i)=C0*(1-y5); % (filtrelenmiş elektrolitin çıkış derişimi (ppm))
    end
    if 25<=C0<50;
        y3=(60.4*(1-exp(-12.89*x(i)))/100) ; %(filtrenin bakır iyonu
        tutma verimi)
        Cf(i)=C0*(1-y6); % (filtrelenmiş elektrolitin çıkış derişimi (ppm))
    end
    A= 1291; % (1000 g reçinenin tutabileceğı toplam metal iyon
    miktarı (mg))
    z=1000; % (litreyi mililitreye çevirmek için kullanılan sabit)
    V=2 ; % (elektrolit hızı (ml/s))
    m=3600 ; % (dakikayı saate çevirmek için kullanılan sabit)
    t(i)=((A/Cf(i))*(z/(V*m))); % (reçine kolonu kullanım zamanı
    (saat))
end

plot(x,t)
xlabel ('Filtreleme sayısı')
ylabel ('Reçine kolonu kullanım süresi (saat)')
```

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gözde Ergin

Doğum Yeri : Altındağ

Doğum Yılı : 15.04.1987

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise: 2001- 2005 Bursa Nilüfer Fatih Lisesi

Lisans: 2005 – 2010 Hacettepe Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü

Yüksek Lisans: 2010 – 2012 Hacettepe Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü

Yabancı Dil:

İngilizce ve Almanca

İş Tecrübesi:

11.2010 - 03.2011 : EKİ Elektrokimyasal İşleme San. Tic. LTD. ŞTİ.,

Ankara, Proje Öğrencisi

06.2011 - 09.2011: TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek Projesi, Proje Öğrencisi