

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ALGİNAT BAZLI ADSORBENTİN AKÜ ÜRETİM ATIKSUYU
ARITIMINDA DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ayşenur Pınar ŞAHİN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2023

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ALGİNAT BAZLI ADSORBENTİN AKÜ ÜRETİM ATIKSUYU
ARITIMINDA DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ayşenur Pınar ŞAHİN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALGİNAT BAZLI ADSORBENTİN AKÜ ÜRETİM ATIKSUYU
ARITIMINDA DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ayşenur Pınar ŞAHİN
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından
FYL-2021-5629 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ŞUBAT 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALGİNAT BAZLI ADSORBENTİN AKÜ ÜRETİM ATIKSUYU
ARITIMINDA DEĞERLENDİRİLMESİ

Ayşenur Pınar ŞAHİN
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez / / 202..... tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Çiğdem MORAL (Danışman)
Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR
Doç. Dr. Sema YURDAKUL

ÖZET

ALGINAT BAZLI ADSORBENTİN AKÜ ÜRETİM ATIKSUYU ARITIMINDA DEĞERLENDİRİLMESİ

Ayşenur Pınar ŞAHİN

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Şubat 2023; 100 sayfa

Çevre kirliliği günümüzde oldukça önemli bir sorundur. Çevre kirliliğine sebep olan etmenlerden biri de endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıksulardır ve bu endüstriyel faaliyet kollarından biri de akü üretim tesisleridir. Akü üretimi faaliyetleri sonucunda açığa çıkan atıksular düşük pH değerine sahip olması ve yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonları içermesi sebebi ile alıcı ortamların karakterizasyonu ve ekosistemi için büyük bir tehdittir. Atıksularda bulunan ağır metallerin giderilmesi için kullanılan yöntemlerden biri adsorpsiyondur ve oldukça ekonomik ve kolay uygulanabilir bir alternatiftir. Adsorpsiyon sistemlerinde kullanılan birçok adsorbent çeşidi bulunmaktadır ve absorplayıcı özelliği yüksek olan alginat ile yumurta kabuğu materyalleri bu seçenekler arasında yer almaktadır.

Çalışma kapsamında alginat ile yumurta kabuğu tozu birleştirilerek kompozit boncuklar oluşturulmuş ve oluşturulan bu adsorbentin akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} giderimi değerlendirilmiştir. İlk olarak kompozit boncukların oluşturulmasında kullanılacak yumurta kabuğu çeşitli ön işlemlere tabi tutularak arıtım performansı artırılmıştır. 1:1 g/g oranında alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile 50 mg/l Pb^{+2} içeren sentetik atıksu, çeşme suyu ve endüstriyel atıksuyu ile kesikli sistemde Pb^{+2} giderimi gerçekleştirilerek optimum deney koşulları belirlenmiştir. 1 M NaOH, 0,1 M NaCl, 1 M NaCl ve 0,1 M HNO_3 ile temas ettirilen alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve boncukların yeniden kullanılabilirlik potansiyelleri incelenmiştir. Takip eden aşamada ideal deney koşullarından yararlanılarak gerçek akü üretim tesisi atıksuyu ve çeşme suyu numuneleri ile şırınga düzeneğinde 3 ml/dk akış hızında arıtım gerçekleştirilmiştir. İlgili çalışmanın son aşamasında 1:1 g/g oranında alginat-yumurta kabuğu boncukları ile 10 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip, pH=6 değerindeki akü üretim tesisi atıksuyu ile 3 ml/dk akış hızında sürekli arıtım kolonunda 20 günlük adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve oluşturulan adsorbentin endüstriyel atıksudan ağır metal giderimi değerlendirilmiştir.

İlgili yüksek lisans tezi kapsamında kesikli sistem çalışmaları için <100 µm partikül boyutunda, yalnızca yıkama, durulama ve kurutma işlemlerinden geçirilmiş ham yumurta kabukları uygun bulunmuştur. Kesikli sistem deneylerinde en uygun kompozit oranı 1:1 g alginat/g yumurta kabuğu olarak belirlenmiştir. Arıtım işlemleri için optimum deney koşulları pH=6, 50 mg/l Pb⁺² başlangıç konsantrasyonu, 10 mg adsorbent, 30 °C sıcaklık, 120 rpm karıştırma hızı ve 24 saat temas süresi olarak belirlenmiştir. Şırınga düzenğinde gerçekleştirilen deneylerde çeşme ve gerçek akü üretim tesisi atıksularının ikisinde de istenilen verim alınamamıştır. Çalışmanın son aşaması olan sürekli sistemde gerçek akü üretim tesisi ile 20 gün süresince gerçekleştirilen deneylerde %87,5 arıtım verimi elde edilmiş ve 75,6 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Arıtım sonuçları incelendiğinde alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan Pb⁺² ağır metalinin giderilmesi için verimli bir alternatif olarak görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELEER: Ağır metal, Atıksu, Biyopolimer, Kurşun

JÜRİ: Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

Doç. Dr. Sema YURDAKUL

ABSTRACT

EVALUATION OF ALGINATE BASED ADSORBENT IN BATTERY PRODUCTION WASTEWATER TREATMENT

Ayşenur Pınar ŞAHİN

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Associate Professor. Çiğdem MORAL

February 2023; 100 pages

Environmental pollution is an important problem nowadays. One of the factors that cause environmental pollution is the wastewater generated as a result of industrial activities, and one of the industrial sectors is battery production facilities. Because the wastewater from battery production has low pH and high heavy metal concentration, which is a major threat to the character and ecosystem of receiving environment. One of the methods used for the removal of heavy metals from wastewater is adsorption. There are many types of adsorbents used in adsorption systems, and alginate and eggshell, having high adsorption properties, are alternatives.

Within the scope of the study, composite beads were formed by combining alginate with eggshell powder and Pb^{+2} removal of this adsorbent from the battery production wastewater was evaluated. Firstly, the eggshell to be used in the formation of composite beads has been subjected to various pretreatments to increase treatment capacity. 50 mg/l Pb^{+2} containing synthetic wastewater, tap water, and industrial wastewater with 1:1 g/g of alginate-eggshell beads were used to determine the optimum experimental conditions in the batch system. Desorption experiments were performed with alginate-eggshell composite beads by 1 M NaOH, 0.1 M NaCl, 1 M NaCl and 0.1 M HNO_3 , and the reuse potential of the beads was evaluated. Then, treatment was carried out at a flow rate of 3 ml/min in the syringe assembly with battery plant wastewater and tap water under the ideal experimental conditions. Finally, adsorption experiments with 1:1 g/g alginate-eggshell beads and the battery manufacturing wastewater at 10 mg/l Pb^{+2} and pH=6 were performed by continuous column adsorption at a flow rate of 3 mL/min for 20 days and the heavy metal uptake capacity of the formed adsorbent from the industrial wastewater was determined.

In this thesis, raw eggshells, which were solely washed and dried, with a particle size of $<100\ \mu\text{m}$ have been found suitable for batch system studies. In batch system experiments, the optimal composite ratio was determined as 1:1 g alginate/g eggshell. The optimum experimental conditions for the treatment processes were determined as pH=6, 50 mg/l Pb^{+2} initial concentration, 10 mg adsorbent, 30 °C temperature, 120 rpm mixing speed, and 24 hours contact time. In the experiments carried out in the syringe assembly, the desired efficiency could not be obtained in both tap water and real battery wastewater samples. In the experiments carried out for 20 days with the real battery manufacturing wastewater by the continuous system, 87.5% purification efficiency was achieved, and 75.6 mg/g adsorption capacity was reached. As a result, alginate-eggshell composite beads were seen as an efficient alternative for the removal of Pb^{+2} heavy metal in the battery production plant wastewater.

KEYWORDS: Biopolymer, Heavy metal, Lead, Wastewater

COMMITTEE: Associate Professor. Çiğdem MORAL

Associate Professor Ayça ERDEM ÜNŞAR

Associate Professor Sema YURDAKUL

ÖNSÖZ

Öncelikle; yüksek lisans tezimi hazırlama sürecim boyunca bilgi, hoşgörü, tecrübe ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Çiğdem MORAL'a içten teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmam boyunca teknik bilgi ve desteklerini benimle paylaşarak bana yardımcı olan Çevre Yüksek Mühendisi Tuğba Nur ÇEVİK'e ve Çevre Yüksek Mühendisi Dr. Kemal AKTAŞ'a içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam sırasında beni maddi olarak destekleyen Akdeniz Üniversitesi Destekleme Vakfı'na teşekkürlerimi sunarım.

Hayatta her konuda olduğu gibi yüksek lisans dönemim süresince de yanımda olup bana moral ve motivasyon sağlayan, hayattaki en büyük şanslarımdan biri olan en yakın arkadaşım Ebrar EMİN'e teşekkür ederim. Her zaman bana inanan ve her koşulda yanımda olan Ömer OLĞAÇ'a yüksek lisans tez yazım sürecimde de bana destek olduğu için çok teşekkür ederim.

Her durumda ve koşulda bana destek olan, hayallerime inanan ve bana güvenen, hayattaki en büyük şanslarım canım annem ve canım babama yüksek lisans dönemimde de bana destek oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak; düşünceleri ve yaşamıyla hayat boyu bana bir ışık olduğu için Türkiye Cumhuriyeti'nin kurucusu Ulu Önder Mustafa Kemal ATATÜRK'e derin teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	iv
AKADEMİK BEYAN	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	3
2.1.1. Akü üretim tesisi atıksu oluşumu ve atıksu karakterizasyonu	3
2.1.2. Akü üretim tesisi atıksuyunun zararlı etkileri	8
2.1.3. Akü üretim tesisi atıksuyu arıtımı	9
2.2. Adsorpsiyon	14
2.2.1. Adsorpsiyon çeşitleri.....	15
2.2.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	15
2.2.3. Adsorpsiyon kinetikleri.....	16
2.2.4. Adsorpsiyon izotermi.....	18
2.3. Alginat.....	21
2.3.1. Alginatın fizikokimyasal yapısı ve jelleşme özelliği	21
2.3.2. Alginatın kullanım alanları	23
2.3.3. Alginat ile atıksudan ağır metal giderimi.....	23

2.4.	Yumurta Kabuğu.....	25
2.4.1.	Yumurta kabuğu özellikleri.....	25
2.4.2.	Yumurta kabuğu kullanım alanları	27
2.4.3.	Yumurta kabuğu ile atıksudan ağır metal giderimi.....	27
3.	MATERYAL VE METOT	30
3.1.	Materyaller	30
3.1.1.	Alginat.....	30
3.1.2.	Yumurta kabuğu.....	30
3.1.3.	Sentetik Atıksu.....	30
3.1.4.	Akü üretim tesisi atıksuyu.....	30
3.2.	Metot	31
3.2.1.	Kompozit boncukların oluşturulması ve karakterizasyonu.....	31
3.2.2.	Yumurta kabuğuna uygulanan çeşitli ön işlemlerin Pb ⁺² arıtım verimine etkisinin incelenmesi	32
3.2.3.	Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının kesikli sistemde Pb ⁺² gideriminde kullanımı.....	34
3.2.4.	Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi.....	35
3.2.5.	Adsorpsiyon izotermine incelenmesi.....	36
3.2.6.	Geri kazanım çalışması	36
3.2.7.	Kolon düzeneğinin oluşturulması	36
3.2.8.	Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının sürekli sistemde ağır metal gideriminde kullanımı	37
3.2.9.	Kolondaki giderim veriminin hesaplanması	38
4.	BULGULAR.....	42
4.1.	Alginat-Yumurta Kabuğu Boncuklarının Karakterizasyonu	42

4.2. Yumurta kabuğuna uygulanan çeşitli ön işlemlerin Pb^{+2} arıtım verimine etkisinin incelenmesi.....	47
4.3. Alginat-Yumurta Kabuğu Kompozit Boncuklarının Kesikli Sistemde Pb^{+2} Gideriminde Kullanımı.....	50
4.3.1. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi.....	55
4.3.2. Adsorpsiyon izoterminin incelenmesi.....	59
4.4. Geri Kazanım Çalışması	62
4.5. Alginat- Yumurta Kabuğu Kompozit Boncukları ile Sürekli Sistemde Akü Üretim Atıksuyu Arıtımı.....	63
5. TARTIşMA	68
5.1. Adsorbentin Karakterizasyonu.....	68
5.2. Yumurta Kabuğuna Uygulanan Çeşitli Ön İşlemlerin Pb^{+2} Arıtım Verimine Etkisinin İncelenmesi	70
5.3. Alginat-Yumurta Kabuğu Kompozit Boncuklarının Kesikli Sistemde Pb^{+2} Gideriminde Kullanımı.....	72
5.3.1. Adsorpsiyon kinetiği	75
5.3.2. Adsorpsiyon izotermi	77
5.4. Geri Kazanım Çalışması	79
5.5. Sürekli Sistemde Akü Üretim Tesisi Atıksuyu Arıtımı	80
6. SONUÇLAR	88
7. KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİş	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Alginat Bazlı Adsorbentin Akü Üretim Atıksuyu Arıtımında Değerlendirilmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

17/01/2023

Ayşenur Pınar ŞAHİN



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Cu	: Bakır
Fe	: Demir
H	: Hidrojen
Hg	: Cıva
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
OH	: Hidroksit
Pb	: Kurşun
Zn	: Çinko

Kısaltmalar

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
BET	: Brunauer, Emmet ve Teller analizi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi
ICP-OES	: İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
MTA	: Maden Tetkik Arama
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu analizi
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
μm	: Mikrometre
b	: Adsorpsiyon hız sabiti (Temkin hız sabiti)
C	: Adsorpsiyon hız sabiti (Parçacık içi difüzyon hız sabiti)
C ₀	: Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu

C_e	: Maddenin çözelti içerisindeki nihai konsantrasyonu
cm	: santimetre
dk	: dakika
g	: gram
g/g	: Gram/gram
k_{AB}	: Adsorpsiyon hız sabiti (Adams-Bohart hız sabiti)
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi
k_p	: Adsorpsiyon hız sabiti (Parçacık içi difüzyon hız sabiti)
K_{RP}	: Adsorpsiyon hız sabiti (Redlich-Peterson hız sabiti)
K_t	: Adsorpsiyon hız sabiti (Temkin hız sabiti)
k_{TH}	: Adsorpsiyon hız sabiti (Thomas hız sabiti)
l/g	: Litre/gün
l/mg.dk	: Litre/miligram.dakika
l/mg.sa	: Litre/miligram.sa
mg	: Miligram
mg/g	: Miligram/gram
mg/l	: Miligram/litre
ml	: Mililitre
ml/dk	: Mililitre/dakika
m_{top}	: Kolona gönderilen toplam kirletici miktarı
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu
nm	: Nanometre
N_0	: Doygunluk konsantrasyonu (Adam Bohart modeli)
g/cm^3	: Gram/santimetreküp
q_0	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Thomas modeli)

- q_{top} : Adsorbe edilen toplam adsorbat miktarı
- q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
- q_e : Adsorpsiyon kapasitesi
- R^2 : Korelasyon katsayısı
- z : Yatak yüksekliği
- α : Başlangıç oran sabiti (Elovich oran sabiti)
- α_{RP} : İzoterm sabiti (Redlich-Peterson sabiti)
- β : Desorpsiyon hız sabiti (Elovich hız sabiti)



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Akü çeşitleri (Rarotra vd., 2020)	4
Şekil 2.2. Kurşunlu asitli akü üretimi proses aşamaları (Uludağ-Demirer vd., 2013)	6
Şekil 2.3. Adsorpsiyon mekanizması.....	15
Şekil 2.4. Kahverengi deniz yosunlarının hücre yapısı (Coşkun ve Karaca, 2009)	21
Şekil 2.5. Alginik asidin kimyasal formülü	22
Şekil 2.6. Alginik asidin GG, MM ve GM/MG bloklarının yapısı.....	22
Şekil 2.7. Yumurta kabuğu yapısı (Baláz, 2014).....	26
Şekil 3.1. Yumurta kabuğu ön işlemleri	33
Şekil 3.2. Kesikli sistemde Pb^{+2} arıtım çalışmaları.....	34
Şekil 3.3. Kolon düzeneği.....	37
Şekil 4.1. ImageJ programına aktarılan alginat-yumurta kabuğu boncuklarının görünümü	42
Şekil 4.2. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının ImageJ programı ile elde edilen boyut dağılımı analizi.....	43
Şekil 4.3. SEM görüntüleri; a) yumurta kabuğu tozu ($<100 \mu m$); b) alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuğu.....	43
Şekil 4.4. FTIR görüntüleri; a)Yumurta kabuğu tozu ($<100 \mu m$); b)alginat boncukları; c)temiz alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları; d)doğru alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları.....	45
Şekil 4.5. Ham ve çeşitli ön işlemler uygulanmış yumurta kabukları ile sentetik atıksuda Pb^{+2} giderimi ($C_0=50 \text{ mg/l}$)	48
Şekil 4.6. Çeşitli boyutlardaki yumurta kabukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi ($C_0=50 \text{ mg/l}$; A:Alginat).....	49
Şekil 4.7. Çeşitli oranlarda hazırlanan alginat- yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi ($C_0=50 \text{ mg/l}$)	51
Şekil 4.8. Yumurta kabuğuna sıfır yük noktası (pH_{pzc}) karakterizasyonu	52
Şekil 4.9. Alginat sıfır yük noktası (pH_{pzc}) karakterizasyonu.....	52
Şekil 4.10.Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları (1:1 g/g) sıfır yük noktası (pH_{pzc}) karakterizasyonu.....	53

Şekil 4.11. Çeşitli pH değerlerinde sentetik atıksudan Pb^{+2} giderim veriminin incelenmesi ($C_0=50$ mg/l).....	54
Şekil 4.12. Çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyundan kesikli sistemde Pb^{+2} giderimi	55
Şekil 4.13. Sentetik atıksudan Pb^{+2} ağır metalinin adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi.....	56
Şekil 4.14. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} adsorpsiyonunun Pseudo Birinci Derece Kinetiği.....	57
Şekil 4.15. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} adsorpsiyonunun Pseudo İkinci Derece Kinetiği.....	57
Şekil 4.16. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} adsorpsiyonunun Elovich Kinetiği	58
Şekil 4.17. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} adsorpsiyonunun Partikül İçi Difüzyon Kinetiği.....	58
Şekil 4.18. Çeşitli Pb^{+2} başlangıç değerlerinin etkisinin irdelenmesi.....	60
Şekil 4.19. Laboratuvar ortamında hazırlanan Pb^{+2} iyonlarının alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi	61
Şekil 4.20. Laboratuvar ortamında hazırlanan Pb^{+2} iyonlarının alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi	62
Şekil 4.21. Laboratuvar ortamında hazırlanan Pb^{+2} iyonlarının alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile adsorpsiyonunda Temkin İzotermi	62
Şekil 4.22. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile desorpsiyon deneyleri.....	63
Şekil 4.23. Şırınga ile sürekli sistemde çeşme suyundan Pb^{+2} giderimi.....	64
Şekil 4.24. Şırınga ile sürekli sistemde akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} giderimi	65
Şekil 4.25. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sürekli sistemde Pb^{+2} gideriminin zamana bağlı değişimi ($C_0=10$ mg/l, pH=6, 10 mg adsorbent).....	66

Şekil 4.26. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sürekli sistemde Pb^{+2} gideriminin arıtılan atıksu hacmine bağlı değişimi ($C_0=10$ mg/l, pH=6, 10 mg adsorbent)	67
Şekil 5.1. Akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} gideriminin Thomas modeli ile arıtılan atıksu hacmine bağlı değişimi ($C_0=10$ mg/l, 10 g adsorbent, 3 ml/dk akış hızı).....	83
Şekil 5.2. Akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} gideriminin Adams-Bohart modeli ile arıtılan atıksu hacmine bağlı değişimi ($C_0=10$ mg/l, 10 g adsorbent, 3 ml/dk akış hızı)	84



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Akü üretimi aşamalarında kullanılan şebeke suyu ve oluşan atıksu miktarları (ETC Çevre, 2018)	7
Çizelge 2.2. Akü üretim tesisi atıksuyundaki kirleticilerin ortalama konsantrasyonları ve standartlara göre sınır değerleri (Burakov vd., 2018; Hikmet; Dinç & Yılmaz, 2013; Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).....	7
Çizelge 2.3. Akü üretim tesisi atıksularında kurşun giderimi çalışmaları	10
Çizelge 2.4. Akü üretim tesisi atıksularında adsorpsiyon yöntemi ile kurşun giderimi	12
Çizelge 2.5. Alginat ile atıksudan ağır metal giderim çalışmaları	24
Çizelge 2.6. Yumurta kabuğu ile atıksudan ağır metal giderim çalışmaları	28
Çizelge 3.1. Akü üretim tesisi atıksu karakterizasyonu	31
Çizelge 5.1. Yumurta kabuğu ile yapılan çalışmalarda elde edilen BET analiz sonuçları	68
Çizelge 5.2. Çeşitli ön işlemlerden geçirilmiş yumurta kabukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} giderim yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri	71
Çizelge 5.3. Farklı boyutlarda yumurta kabukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} giderim yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri	72
Çizelge 5.4. Çeşitli kompozit oranlarındaki alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile atıksudan Pb^{+2} giderimi	73
Çizelge 5.5. Farklı pH değerlerine sahip atıksu numunelerinde Pb^{+2} giderimi	74
Çizelge 5.6. Çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyunda kesikli sistemde Pb^{+2} giderimi	75
Çizelge 5.7. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile Pb^{+2} gideriminde değerlendirilen kinetik model sonuçları	77
Çizelge 5.8. Adsorpsiyon izotermi modellerine ait veriler	78
Çizelge 5.9. Doğal yapılı adsorbentler ile atıksudan Pb^{+2} giderim çalışmaları	78
Çizelge 5.10. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile gerçekleştirilen desorpsiyon deney sonuçları	79
Çizelge 5.11. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile şırınga sisteminde çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} arıtımı	81

Çizelge 5.12. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri	82
Çizelge 5.13. Sürekli sistemde alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} gideriminde Thomas model parametreleri	83
Çizelge 5.14. Sürekli sistemde alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} gideriminde Adams-Bohart model parametreleri	84



1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği oldukça önemli bir konudur. Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıksuların gerekli arıtım işlemlerinden geçirilmeden direkt olarak alıcı ortamlara deşarj edilmesi de hem çevre kirliliği hem de alıcı ortam ekosistemi için büyük bir sorun oluşturmaktadır. Üretim sonucunda oluşan atıksuyun karakterizasyonu sebebi ile çevre kirliliği açısından önem teşkil eden endüstriyel faaliyetlerden biri de akü üretim fabrikalarıdır. Dünya çapında üretilen 450 milyon adet akü imalatının yaklaşık 4,5 milyon adedi Türkiye’de üretilmektedir ve yüksek enerji talebi sebebi ile aküye olan talep gün geçtikçe artmaktadır (Yaşar, 2013; Güneş, 2018; Rarotra vd., 2020). Üretilen akü çeşitleri içerisinde ikincil akü sınıfına dahil edilen kurşun-asit aküler sahip oldukları avantajlar sebebi ile en fazla tercih edilen akü çeşididir (Dahodwalla ve Herat, 2000; Morris, 2012; Li vd., 2016; Lach vd., 2019). Üretim miktarına bağlı olarak oluşan bu atıksuyun deşarj edilmeden önce Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY)’nce belirlenen sınır değerleri sağlaması çevre kirliliğinin önlenmesi açısından oldukça önemlidir. Atıksularda bulunan ağır metallerin giderilmesi ve atıksu karakterizasyonunun iyileştirilmesi amacı ile kullanılan çeşitli arıtım metotları bulunmaktadır. Bu metotlara elektrokoagülasyon, iyon değiştirme, membran teknolojileri, elektrodializ, biyosorpsiyon, nötralizasyon ve adsorpsiyon örnek olarak verilebilir. Bu metotlar içerisinde sahip olduğu avantajlar (düşük maliyet, yüksek verimlilik, geniş pH aralığında çalışabilme imkânı ve ağır metal iyonlarının iz seviyelerini gidermek için kullanım kolaylığı) sayesinde en çok tercih edilen arıtım metodu adsorpsiyon prosesidir (Zhang vd. 2012).

Adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbentler için birçok alternatif olsa da günümüzde çevre bilincinin artması ile çevre dostu materyaller ön plana çıkmaktadır. *Phaeophyceae* sınıfında yer alan çeşitli türlerdeki kahverengi deniz yosunlarından elde edilen alginat materyali de bu alternatifler arasındadır. Doğal bir polisakkarit olan alginat, kahverengi deniz yosunlarının hücre duvarında bulunmaktadır. İçerisindeki karboksil grupları sayesinde çok değerlikli katyonlar ile kimyasal reaksiyona girerek jel oluşturan alginat, atıksulardan ağır metal gideriminde sıklıkla kullanılan bir adsorbenttir (Tsekova vd., 2010; Ma & Zhang, 2012; Ma & Zhang, 2012; Shah vd., 2018; Kragović vd., 2018; Zhou vd., 2018; Contreras-Cortés vd., 2019; Isawi, 2020; Lee & Kim, 2020; Lin vd., 2021). Alginat materyalinin kullanıldığı çalışmalarda elde edilen veriler göz önüne alındığında akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan Pb^{+2} ağır metalinin gideriminde verimli bir adsorbent olacağı düşünülmektedir.

Yumurta kabuğu, porlu yapısı ve kimyasal içeriği sayesinde çeşitli kirleticilerin atıksulardan giderilmesi için verimli bir adsorbenttir. Ekonomik olması, evsel ve endüstriyel atık olması sebebi ile kullanıma hazır olması, kolay işlenebilmesi ve çevre dostu bir materyal olması gibi avantajları sayesinde birçok kullanım alanına sahiptir. İçerisinde amino asitler ve çeşitli fonksiyonel grupların bulunduğu zengin bir kimyasal yapıya sahip olan yumurta kabuğu adsorpsiyon için oldukça fonksiyonel bir adsorbent çeşididir (Park vd. 2016). Yumurta kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen arıtım çalışmaları incelendiğinde atıksularda bulunan ağır metal iyonlarının giderilmesinde verimli olacağı

öngörülmektedir (Chojnacka, 2005; Fırat, 2007; Jai vd., 2007; Yeddou & Bensmaili, 2007; Arunlertaree vd., 2007; Ghazy vd., 2011; De Angelis vd., 2017; H. J. Choi, 2019; B. Wang vd., 2019;). Bu sebeplerle alginat ile yumurta kabuğu materyallerinin birleştirilerek kompozit boncuklar oluşturulmasının elde edilecek arıtım veriminin artırılmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Bu çalışmada alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları oluşturularak akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan Pb^{+2} giderimi değerlendirilmiştir.

Bu çalışmanın ana amacı, akü üretim atıksuyunun deşarj standartlarını sağlamak üzere ülke koşullarında uygulanabilir bir arıtım yöntemi geliştirmektir. İlk hedefi ise çalışılacak atıksuyun karakterizasyonudur. Bu hedefe ulaşmak için SKKY'nce belirlenen karakterizasyon parametreleri ve literatür araştırmaları esas alınarak, akü üretim faaliyetleri sonucunda oluşan atıksuyun kirletici yükü tespit edilmiştir. Çalışmanın diğer bir hedefi kompozit alginat boncuklarının oluşturulması ve karakterizasyonudur. Daha sonra kesikli sistemde adsorpsiyon verimine etkisi muhtemel parametrelerin tesirleri belirlenmiştir. Son hedef ise kesikli sistem deneylerinin gerçekleştirilmesinin ardından belirlenen optimum deney koşullarında gerçek ölçekli arıtım proseslerine geçiş için veri sağlayacak sürekli işletilen adsorpsiyon kolonları ile ilgili atıksuyun arıtımının ve dolayısıyla deşarj standartlarının sağlanmasıdır.

Gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda, ilgili çalışma kapsamında arıtımın gerçekleştirilmesi amacı ile kullanılan alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının akü üretim tesisi atıksuyunun arıtımında kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple, yüksek lisans tezinin bir diğer amacı literatüre yenilikçi bir çalışma kazandırmak ve devam edecek çalışmalara ışık tutmaktır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Akü Üretim Tesisi Atıksuyu

“Akü, yakıtın bir kısmının veya tamamının ünite içerisinde bulunduğu veya elektrik gücünün dolaylı olarak bir ısı döngüsü motoru aracılığı ile değil, doğrudan bir kimyasal reaksiyondan üretildiği modüler bir elektrik güç kaynağıdır” (EPA Guidance Manual for Battery Manufacturing Pretreatment Standards, 1987). Akü üretimi, galvanik hücrenin Galvani tarafından icadı ile 1786 yılında ortaya çıkmıştır. Elektrokimyasal piller ve tuzlu suda gümüş ve çinko elektrotları kullanılan hücreler, Galvani'nin çalışma sonuçlarından yararlanılarak Alessandro Volta tarafından 1798 yılında birleştirilerek günümüzde geniş bir kullanım alanı olan akünün üretimine başlanmıştır. Bu çalışmanın ardından, 1868'de Leclanche, bir amonyum klorür çözeltisine daldırılmış manganez dioksit ile çevrili bir civa ile karıştırılmış çinko anot ve bir karbon katot kullandığı modern kuru hücrenin ilk öncülerinden birini geliştirmiştir (M. Li vd., 2016).

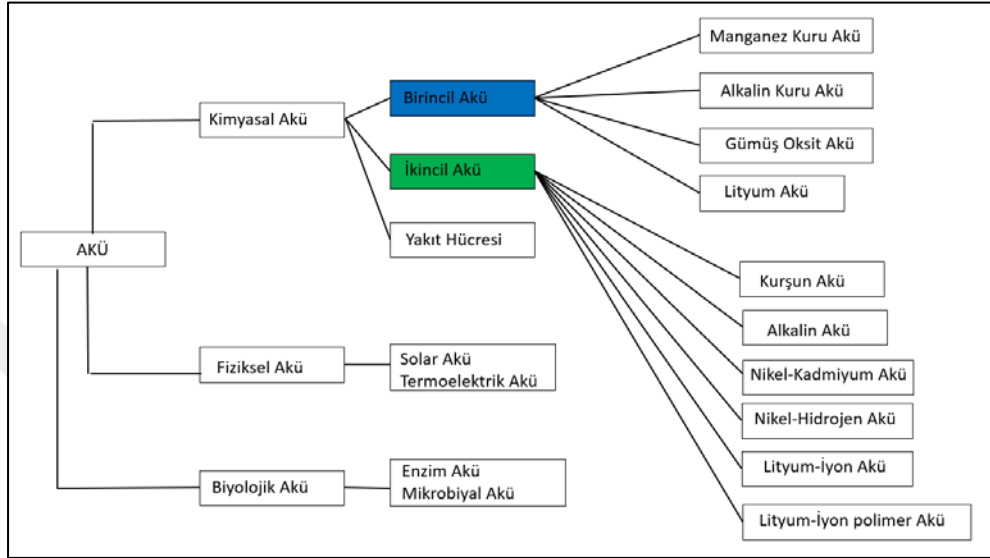
Günümüzde önemli sektörlerden biri olan modern akü üretiminde kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve çinko (Zn) kullanılan aküler üretilmekte olup son yıllarda aküye olan talebin artması ile akü üretim tesislerinin de sayısı artmıştır. Bu artış ile akülerin sebep olduğu kirlilik yeni bir aşamaya taşınmış, insan sağlığı üzerine olan toksik etkileri toprak ve suda da oluşmaya başlamıştır. Küresel bazda akü üretimi 2019'da 65,8 milyar ABD doları olarak değerlendirilmiştir. 2020'den 2027'ye kadar ise yıllık %8,0 bileşik büyüme oranında gelişme beklenmektedir (Advanced Battery Market Size & Share Report, 2021). Dünyada üretilen yaklaşık 450 milyon adet akü imalatının yaklaşık 4,5 milyon adedi Türkiye'de üretilmektedir ve Türkiye'de bulunan büyük ve küçük ölçekli akü üretim firmalarının kapasiteleri yaklaşık olarak toplam 12.000.000 adettir (Yaşar, 2013; Güneş, 2018;). Ayrıca, Bloomberg New Energy Finance'nin bir raporuna göre yüksek enerji talebi nedeniyle akülere olan talep ve üretim her geçen gün artmaktadır ve ABD, İngiltere, Fransa, Japonya, Güney Kore, Avustralya, Çin, Almanya ve Hindistan'ın 2040 yılına kadar önde gelen pil üreticileri olması beklenmektedir (Rarotra vd., 2020).

Akü üretimi sonucunda oluşan atıksularının karakterizasyonu incelendiğinde, içerdiği ağır metal miktarının istenilen standart değerlerden oldukça fazla olduğu görülmüştür. Mevcut üretim tesislerinden deşarj edilen atıksuların bir ön arıtmadan geçirilmesine rağmen bu arıtım işleminin oluşacak olumsuz etkilerin önüne geçilmesi için yeterli olmadığı görülmüş ve ilgili atıksudaki ağır metal konsantrasyonunun istenilen koşullara uyumlu hale getirilmesi ya da elimine edilmesinin gerekli olduğu sonucuna varılmıştır (Akinlua & Asubiojo, 2006; Hikmet. Dinç & Yılmaz, 2013).

2.1.1. Akü üretim tesisi atıksu oluşumu ve atıksu karakterizasyonu

Yeni uygulamaların gereksinimi ve gelişen teknoloji sayesinde çok çeşitli aküler üretilmekte ve kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak sınıflandırılabilirler (Li vd., 2016; Rarotra vd., 2020). Şekil 2.1'de

görüldüğü üzere kimyasal aküler birincil ve ikincil türler olarak sınıflandırılabilir. Birincil aküler tek kullanımlıdır, yeniden şarj edilemez ve düşük başlangıç maliyetleri, değiştirilebilirlik ve taşınabilir uygulamalar için uygundur ancak yaşam döngüsü maliyetleri yüksektir. İkincil (yeniden şarj edilebilir) aküler ise nispeten yüksek başlangıç maliyetlerine ve düşük yaşam döngüsü maliyetlerine sahiptirler.



Şekil 2.1. Akü çeşitleri (Rarotra vd., 2020)

Üretilen akü çeşitleri ile kıyaslandığında ikincil akü sınıfına dahil edilen kurşun-asit aküler, düşük fiyat, %100'e yakın geri dönüşüm imkanı, değişken koşullarda dahi uzun kullanım ömrü, yüksek-düşük sıcaklık toleransı, yüksek akım yoğunluğu ve düşük bakım masrafı gibi avantajlara sahip olması sebebiyle en fazla tercih edilen akü çeşididir (Dahodwalla & Herat, 2000; Morris, 2012; Li vd., 2016; Lach vd., 2019). Bu arz-talep dengesinin bir sonucu olarak da dünya çapındaki Pb tüketiminin yaklaşık %85'inin kurşun-asit akülerin üretiminde kullanıldığı bilinmektedir (Dehghani-Saniy vd., 2019). Üretilen kurşun-asit akü miktarı dolayısıyla oluşan atıksu miktarı da diğer alternatiflere kıyasla daha fazla miktardadır. Bu sebeple oluşan atıksu miktarına bağlı olarak gelişecek olumsuz etkiler de göz önüne alındığında, yapılan çalışmada kurşun-asit akü üretim tesisi atıksularının standartlara uygun hale getirilmesi için uygun arıtım metodu geliştirilmesine karar verilmiştir.

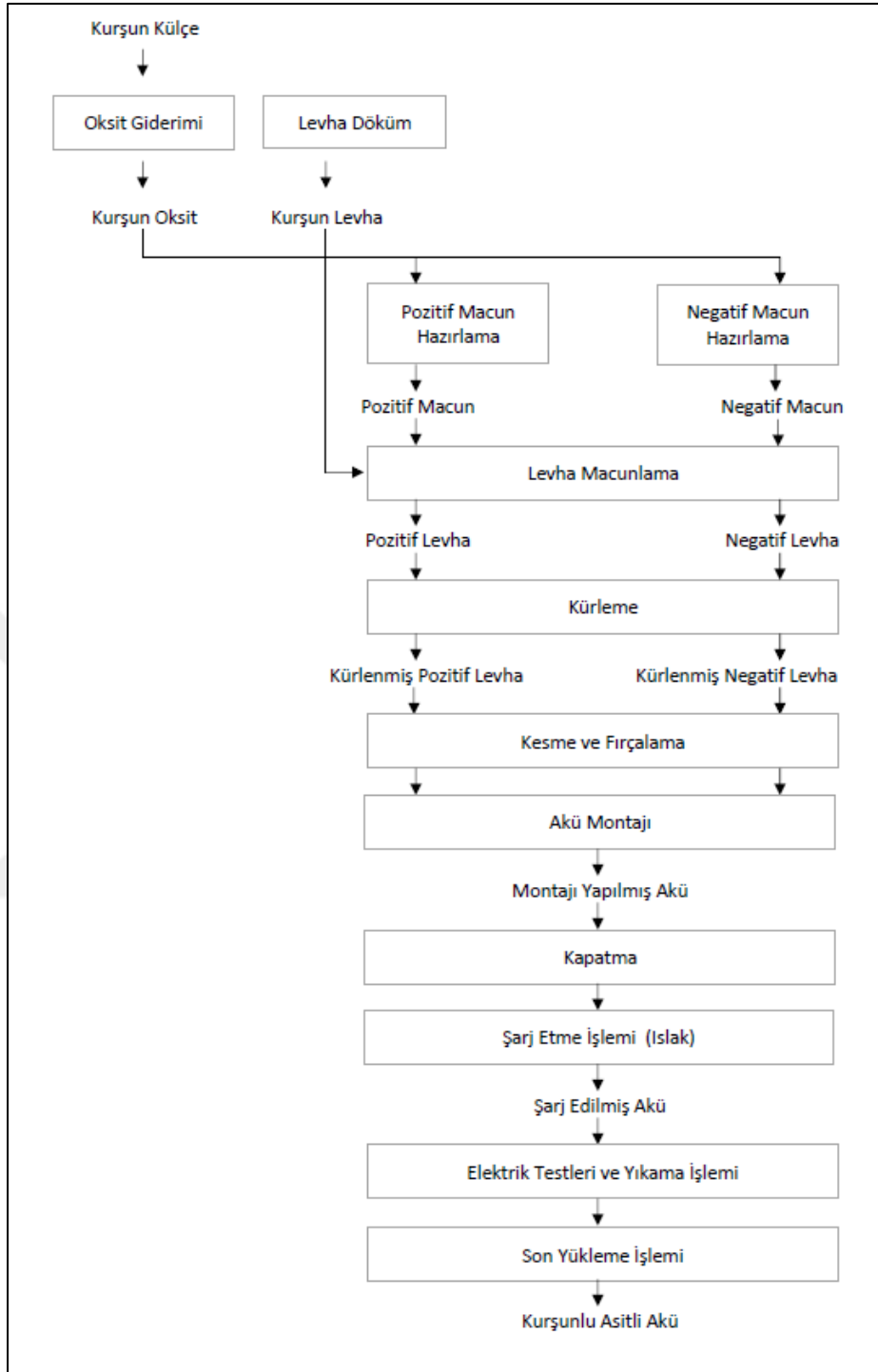
Akü üretim aşamaları, üretilen akünün çeşidi ve özel akü uygulamalarına göre değişiklik göstermektedir. Akü üretimi genellikle anotlar, katotlar ve akünün birleştirilmesi için gerekli olan diğer parçaların üretimini içermektedir. Şekil 2.2'de kurşun asit akü üretim tesisi proses aşamaları gösterilmektedir. Kurşun-asit akü üretiminde ilk adım ham kurşundan kurşun oksit (PbO) üretilmesidir. Erimiş Pb üzerine hava üflenir ve Pb damlası akımı oluşturularak bu damlaların PbO kaplamaya sahip bir Pb çekirdeği ile reaksiyona girmesi sağlanarak PbO oluşturulur. Hazırlanan bu PbO akü levhalarının

hazırlanmasında kullanılır. Hazırlanan levhaların birbirlerine yapışması için makine ya da el ile ızgara arasına eklenen macunlardan faydalanılır. Macunlama işlemi sonrasında plakalar genellikle fırınlarda saklanarak kürlenir ve bu sırada macunlarda bulunan serbest kurşun, PbO'ya dönüşür. Bu işlem sonrasında aküye son halinin verilmesi için kesme, fırçalama ve montaj işlemi gerçekleştirilir. Montajı yapılmış akünün kullanılabilir hale gelmesi için elektrolit eklemesi ile ıslak şarj işlemi uygulanır. Gerekli elektrik testleri ve kirleticilerin giderilmesi için yıkama işlemi yapıldıktan sonra kurşun-asit akü kullanıma hazır hale gelir (Uludağ-Demirer vd., 2013).

Kurşun-asit akü üretimi sırasında belirli proses aşamalarında şebeke suyu kullanımına bağlı olarak atıksu deşarjı oluşmaktadır. Oluşan atıksu deşarjları genellikle elektrot aktif materyallerin hazırlanması ve uygulanması, akü montajı ve şarj etme işlemleri, bitmiş pillerin yıkanmasından ve çeşitli yardımcı işlemler (zemin ve kamyon yıkama, laboratuvar testleri ve kişisel hijyen faaliyetleri) sonucunda oluşmaktadır (ETC Çevre, 2018). Yapılan bir çalışmada, üretim faaliyetlerinin gerçekleştirilebilmesi için gerekli olan şebeke suyu miktarları ve bu miktara bağlı olarak oluşan atıksu miktarları hesaplanmıştır. İşlem sırasında oluşan atıksu miktarlarının hesaplanması için proses kapsamında çalışan kişi sayısı 262, aylık ortalama su tüketimi 217 L/gün baz alınmış ve günlük evsel nitelikli su ihtiyacı 56,9 m³/gün olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu hesaplamalar sonucunda Çizelge 2.1'de bir akü üretim tesisi içerisinde proses aşamalarına bağlı olarak günlük ve aylık kullanılan şebeke suyu ve oluşan atıksu miktarları görülebilmektedir (ETC Çevre Teknolojileri, 2018).

Çizelgede görülen atıksu oluşum değeri göz önünde bulundurulduğunda, içerdiği ağır metal konsantrasyonu da düşünülürse, deşarj edilen miktara bağlı olarak ilgili atıksuyun sebep olabileceği olumsuz etkilerin azımsanamayacak düzeyde olduğu görülmektedir.

Yapılan literatür araştırması sonucunda akü üretim tesisi atıksuyu ile yürütülen çalışmalardan faydalanılarak deşarj edilen atıksuyun karakterizasyonunun tespit edilmesi için ortalama değerler oluşturulmuştur. İncelenen karakterizasyon değerleri göz önünde bulundurularak en yüksek ve en düşük konsantrasyon değeri baz alınmış ve ortalama bir akü üretim tesisi atıksuyunun karakterizasyon değerleri ortaya konmuştur (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004; Bahadır, T.; Bakan, G.; Altas, L.; Büyükgüngör, 2007; Modupe ve Ipeiyeda, 2008; Dermentzis vd., 2012; Burakov vd., 2018; Hikmet; Dinç & Yılmaz, 2013; Mansoorian vd., 2014; Vergili vd., 2017b). Çizelge 2.2'de akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan ve insan sağlığı için zararlı olan ağır metallerin çeşitli standartlara göre, deşarj durumlarında, konsantrasyon sınır değerleri ve bir akü üretim tesisinin deşarj ettiği atıksuda bulunan ağır metallerin ortalama konsantrasyon değerleri görülebilmektedir.



Şekil 2.2. Kurşunlu asitli akü üretimi proses aşamaları (Uludağ-Demirer vd., 2013)

Çizelge 2.1. Akü üretimi aşamalarında kullanılan şebeke suyu ve oluşan atıksu miktarları (ETC Çevre, 2018)

Proses Aşamaları	Kullanılan Şebeke Suyu		Oluşan Atıksu	
	Miktar (m ³ /ay)	Miktar (m ³ /gün)	Miktar (m ³ /ay)	Miktar (m ³ /gün)
Evsel Kullanımlar	1.422,5	56,9	1.422,5	56,9
Akü Üretimi	1.025	41	93,1	3,7
Makine Kullanımı ve Soğutma Suyu	4.033,8	161,3	3.645	145,8
Makine Temizliği	444	17,8	444	17,8
Toplam	6.925,3	277	5.604,6	224,2

Çizelge 2.2. Akü üretim tesisi atıksuyundaki kirleticilerin ortalama konsantrasyonları ve standartlara göre sınır değerleri (Burakov vd., 2018; Hikmet; Dinç & Yılmaz, 2013; Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004)

Parametre	Birim	Akü Üretim Tesisi Atıksuyu Ortalama Değerleri	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne Göre Sınır Değer	ABD Çevre Koruma Ajansı'na Göre Sınır Değer
pH		2- 4	6-9	6-9
KOİ	mg/l	38- 508	250	-
İletkenlik	µs/cm	2,4- 7,83	-	-
Sülfat (SO ₄ ⁻²)	mg/l	5- 280	-	-
Bulanıklık	NTU	3- 30	-	-
Askıda katı madde	mg/l	2,4- 18,13	125	-
Bakır	mg/l	0,027 – 2,73	2	0,25
Cıva	mg/l	0,009	0,05	3,0 x 10 ⁻⁵
Nikel	mg/l	0,005 – 0,52	3	0,20
Kurşun	mg/l	1,47 – 9	2	6,0 x 10 ⁻³
Çinko	mg/l	0,029 – 3,2	5	0,80
Kadmiyum	mg/l	0,003 – 0,006	-	0,01

Çizelge 2.1. ve Çizelge 2.2.'de görüldüğü üzere yüksek miktarda deşarj edilen atıksuların düşük pH değeri ve standartların üzerinde ağır metal miktarına sahip olduğu görülebilmektedir. Karakterizasyon değerlerinin belirlenen standartlar üzerinde olması sonucunda insan ve çevre sağlığı açısından tehdit oluşturabilecek bir atıksu çeşidi olması sebebi ile oluşacak olumsuz etkilerin önüne geçilmesi ve deşarj edilen alıcı ortam ekosistem sağlığının korunması için ilgili atıksuyun uygun bir arıtım metodu ile arıtılarak standartlara uygun hale getirildikten sonra alıcı ortamlara deşarj edilmesi gerekmektedir.

2.1.2. Akü üretim tesisi atıksuyunun zararlı etkileri

Akü üretim tesisinde proses aşamalarında en çok kullanılan hammaddelerden biri tefraoksosülfat (IV) asit olduğu için deşarj edilen atıksular düşük pH değerine sahiptir. Suyun pH değerinin düşük olması deşarj edildiği su kaynağındaki ekosistem sağlığını ve suyun rekreasyonel kullanım özelliğini olumsuz etkileyebilir. pH'nın düşük olması, bazı temel elementlerin sudaki çözünürlüğünü azaltabilirken, zararlı elementlerin çözünürlüğünü artmasına sebep olmaktadır.

Su ortamında ağır metal konsantrasyonunun fazla olması, insan ve ekosistem için doğrudan sonuçlar oluşturur. Organizmaların yaşamsal faaliyetleri için çeşitli metaller ihtiyacı olmasına karşın, belirli metalik elementlere iz miktarda maruz kalınmasında dahi son derece tehlikeli sonuçlar oluşabilmektedir. Cd; insan, balık ve diğer su organizmaları için toksik bir metaldir. Özellikle kurşun-asit akü üretimi için oldukça önemli bir hammadde olan kurşun, çok düşük konsantrasyonlarda dahi çoğu yaşam biçimi için toksik ve tehlikelidir. Pb birikmesi meydana gelen tarımsal alanlarda verimsizleşme meydana gelebilmekte ve alıcı ortamda biriken kurşun miktarına bağlı olarak ekosistem standartları bozulabilmektedir. Pb'nin insan üzerindeki kronik etkisi özellikle fetüste ve çocuklarda nörolojik bozukluklara sebep olmasıdır. Bu nörolojik bozulmalar IQ testlerinde düşük performanslara sebep olabilir. Ayrıca çeşitli konsantrasyonlarda kurşuna maruz kalınması durumunda insanlarda sinirsel bozukluklar meydana gelebilmekte ve maruz kalınma süresinin artması ile ölümle sonuçlanabilmektedir. Cu'nun suda çok düşük konsantrasyonda bulunması bile sucul ekosistem için toksik etkiye sebep olmaktadır ve memeli canlılarda beyin hasarına neden olmaktadır. Cd'nin insanda böbrek hasarına neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca kanserojen ve mutajenik bir element olup kemiklerde ağrıya sebep olabilmektedir. Zn, insanlar için düşük toksisiteye sahip olsa da balıklar için nispeten yüksek toksisiteye sahiptir. Bu sebepten dolayı Zn konsantrasyonunun yüksek olduğu atıksuların su kaynaklarına sürekli deşarj edilmesi sucul ekosisteme zarar verebilmektedir. Suda Mn ve Fe bulunması, renk değişimi meydana getirdiği için suyun estetik değerini etkileyebilmektedir (Akinlua & Asubiojo, 2006; Modupe & A, 2008; Tchounwou vd., 2012; Hu vd., 2014;). Akü üretimi faaliyetleri sonucunda oluşan atıksuya ait karakterizasyon değerleri ve bu değerlere bağlı olarak meydana gelebilecek etkiler incelendiğinde, ilgili faaliyet sonucunda oluşan atıksuyun hem su ekosistemi içerisinde ve çevresinde yaşayan canlılar hem de iletim yolları aracılığı ile ulaşabileceği diğer canlılar ve ekosistem üzerindeki zararlı etkileri net bir şekilde görülebilmektedir. Meydana gelebilecek bu olumsuz etkilerin önüne

geçilebilmesi için oluşan atıksuyun istenilen yönetmelik standartlarına uygun duruma gelmesi için arıtılması ve daha sonra çeşitli alıcı ortamlara deşarj edilmesi gerekmektedir.

2.1.3. Akü üretim tesisi atıksuyu arıtımı

Endüstriyel atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmesi sonucunda tarımsal arazilerin metal yükü artmakta ve yeraltı suyuna karışmaktadır. Bu metaller besin zinciri yoluyla tüm canlıların bünyelerine girmekte ve aşırı miktarda maruz kalma durumlarında ise organlara ciddi zararlar vermektedir. Bu durumda, günümüzde endüstri üretiminin geldiği noktada, endüstriyel atıksuların standartlara uygun olarak arıtılmasının önemi bir kat daha artmaktadır.

Akü üretim tesislerinden çıkan atıksular, alıcı ortama deşarj edilmeden önce fabrika içerisinde bir ön arıtmadan geçmektedir. Fakat yapılan çalışmalarda, uygulanan ön arıtmanın atıksudaki önemli kirleticilerin giderilmesi için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Akinlua ve Asubiojo (2006), yaptıkları çalışmada bir akü üretim tesisinde çökeltme tankı ve deşarj noktasından 3 aylık periyotlar ile 9 ay numune almışlar ve tesisin gerçekleştirdiği arıtım işleminin atıksudaki Pb, Fe ve Zn elementlerinin giderimi için yeterli olmadığını, atıksuyun tekrar bir arıtmadan geçmesinin gerekli olduğu sonucuna varmışlardır (Akinlua & Asubiojo, 2006). Kafadar ve Saygıdeğer (2010), Gaziantep'te tarımsal sulamada kullanılan atık sularındaki kurşun miktarının bazı tarım bitkilerinde sebep olduğu kirliliğin boyutlarını belirlemek amacıyla Karahöyük ve Salkım köyü civarında yöre halkı tarafından yetiştirilen ve tüketilen domates, biber, patlıcan ve mısır bitkilerinin farklı bölümlerinde (kök, gövde, yaprak) ve bu bitkilerin yetiştiği alana ait topraklardaki kurşun miktarını ölçmüşlerdir. Bitkilerde ve bitkileri yetiştirildikleri alanda toprak ve sulama suyu değerlerinin ölçülmesi sonucunda kurşun miktarının yüksek olduğu görülmüştür (Kafadar & Saygıdeğer, 2010). Dinç ve Yılmaz (2013), yaptıkları çalışmada Gaziantep Küşget-Örnek Sanayi Sitesi'nde bulunan akü imalat tesisinden çıkan atıksuları pH, iletkenlik ve ağır metal içeriklerini inceledikleri bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar, üretim tesisi atıksularını arıtmadan önce ve sonraki parametre değerlerini karşılaştırmış ve akü üretim tesisi atıksularının arıtıldıktan sonra Ni, Cu, Zn, Hg ve Pb elementleri ve pH parametresi bakımından deşarj edilmesinin SKKY'ne göre uygun olmadığı sonucuna varmışlardır (Hikmet. Dinç & Yılmaz, 2013). Hu vd. (2014), madencilik faaliyetlerinin tarımsal çevre kalitesi üzerindeki etkilerini belirlemek için Çin'deki Hunan şehrinde bulunan 4 adet pirinç tarlasında incelemeler yapmışlardır. İncelenen pirinç tarlaları arasında madencilik faaliyet alanına yakın bölgelerde bulunan 3 tarlada maden tesis atıksularının deşarj edildiği nehir ile tarlaların sulanması sonucunda Cu, Zn ve Cd ağır metallerine bağlı kirlilik gözlenmiştir. Maden faaliyet bölgesinden uzakta bulunan tarlada ise herhangi bir ağır metal kirliliği saptanmamıştır. Ayrıca madencilik faaliyetleri etrafında bulunan topraklardaki enzim aktiviteleri ve mikrobiyal kütleinin ağır metal kirliliğinden yüksek oranda etkilendiği görülmüştür (Hu vd., 2014).

Derlenen çalışmalardan da görüldüğü üzere bir ön arıtmadan geçirilmesine rağmen akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan ağır metal

konsantrasyonu alıcı ortam ve çevresinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır. İlgili atıksuyun sebep olduğu bu etkilerin azaltılması için çeşitli arıtım yöntemleri ile ağır metal giderimleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan literatür taramaları sonucunda bu arıtım yöntemlerinin genellikle elektrokoagülasyon, iyon değiştirme, membran teknolojileri, elektrodializ, biyosorpsiyon, nötralizasyon ve adsorpsiyon olduğu görülmüştür. Çizelge 2.3'te akü üretimi gerçekleştirilen endüstriyel faaliyetler sonucunda alıcı ortama deşarj edilen atıksulardaki ağır metallerin giderilmesi için çeşitli arıtım metotlarının kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Bahadır, T.; Bakan, G.; Altas, L.; Büyükgüngör, 2007; Dermentzis vd., 2012; Khaoya & Pancharoen, 2012; Ma & Zhang, 2012; Nwabanne, J.T.; Okoye, 2013; Vergili vd., 2017b).

Çizelge 2.3. Akü üretim tesisi atıksularında kurşun giderimi çalışmaları

Atıksu Türü	Arıtım Metodu	Deney Şartları	Verim (%)	Referans
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Elektrokoagülasyon	- Alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. 15 V - pH 3-10, 25 °C sıcaklık - Başlangıç konsantrasyonları Pb=3,2, Cu=7,6, Zn=6,2, Ni=1,3	Pb ⁺² =99 Cu ⁺² =99 Ni ⁺² =99 Zn ⁺² =71,92	(Nwabanne, J.T.; Okoye, 2013)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	İyon Değişimi	- WAC reçine Kullanılmıştır. 2 cm x 45 cm kolon, 1-3 ml/sa akış hızı, 50 ml atıksu, 360 dk temas süresi, 25 °C sıcaklık, C₀=4,5 mg/l	Pb ⁺² =83,3	(Vergili vd., 2017b)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Halofiber Sıvı Membran	C₀=7,5 mg/l, pH=3, 25 °C sıcaklık, 100 ml/dk akış hızı, 90 dk temas süresi, 0,25 mol/l HNO₃	Pb ⁺² =99,4	(Khaoya & Pancharoen, 2012)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Elektrokoagülasyon	250 ml atıksu, pH=5,5-9, 25 °C sıcaklık, 0,03 M Na₂SO₄, 0,003 M KCl yardımcı elektrotlar kullanılmıştır.	Pb ⁺² =98	(Dermentzis vd., 2012)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Kompleks Ultrafiltrasyon ve Elektrodializ	pH=2, 25 °C sıcaklık, 0,2 l atıksu, C₀=1,9-4,1 mg/l, 5 M NaOH, ΔP=200 KPa	Pb ⁺² =75	(Y. Zhang vd., 2012)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Biyosorpsiyon	pH=4,5, 1 g/l biyokütle, 30 °C sıcaklık	Pb ⁺² =94,39	(Bahadır vd., 2007)

Nwabanne ve Okoye (2013), ilgili atıksuda bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} ağır metal iyonlarını alüminyum elektrotlar kullandıkları elektrokoagülasyon mekanizması ile arıtımı üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Başlangıç konsantrasyonlarının 1-7,6 mg/l arasında değiştiği ağır metal iyonları için çeşitli pH değerlerinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen çalışma sonucunda Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarında %99, Zn^{+2} iyonunda ise %71,9 arıtım verimi elde edilmiştir.

Vergili vd. (2017), WAC (zayıf asit-kasyon reçine) reçine kullanarak akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan Pb^{+2} ağır metal iyonlarını iyon değişimi yöntemi ile arıtımı üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. 4,5 mg/l Pb^{+2} başlangıç konsantrasyonuna sahip atıksuda çalışma sonucunda %83,3 arıtım verimi elde edilmiştir.

Khaoya ve Pancharoen (2012), akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan Pb^{+2} ağır metal iyonlarının arıtımında halofiber sıvı membran tekniğini kullanmış ve pH=3 değerinde oda sıcaklığında, 100 ml/dk akış hızında gerçekleştirdikleri arıtım işlemi sonucunda %99,4 arıtım verimi elde etmişlerdir.

Dermentzis vd. (2012), akü üretim tesisi atıksuyunda elektrokoagülasyon yöntemini kullanarak ağır metal giderimi gerçekleştirmişlerdir. 250 ml atıksuda, pH= 5,5 değerinde elektrotlar yardımı ile gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda %98 arıtım verimi elde etmişlerdir.

Zhang vd. (2012), ultrafiltrasyon ve elektrodializ yöntemleri ile kompleks bir arıtım sistemi oluşturarak akü üretim tesisi atıksuyunda ağır metal giderimi gerçekleştirmişlerdir. 1,9-1,5 mg/l başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip atıksuda pH=2'de, 25°C'de, P=200 kPa ve VL= 0,6 m/s deney koşullarında gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda %75 arıtım verimi elde etmişlerdir.

Bahadır vd. (2017), akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} giderimi için biyosorpsiyon sistemini kullandıkları bir çalışma gerçekleştirmişler ve çalışma sonucunda %94,39 arıtım verimi elde etmişlerdir.

Çizelge 2.3.'te görüldüğü üzere çeşitli arıtım metodları kullanılarak arıtılan akü üretim tesisi atıksularının arıtılmasında yüksek verimler elde edilebilmektedir. Fakat bu yöntemlerin pek çoğu özellikle düşük metal konsantrasyonlarında yetersiz giderim kapasitesi, hassas çalışma koşulları ve bertaraf yöntemlerinin masraflı olması gibi dezavantajlara sahip olduğundan arıtım için tercih edilmeleri kısıtlanmaktadır. Diğer yandan düşük maliyet, yüksek verimlilik, geniş pH aralığında çalışabilme imkânı ve ağır metal iyonlarının iz seviyelerini gidermek için kullanım kolaylığı nedeniyle adsorpsiyon teknolojisi, Çizelge 2.3.'te belirtilen bu teknikler arasında ağır metal iyonlarını atıksulardan arıtılmasında en umut verici yol olarak kabul edilebilir (Zhang vd., 2012).

Yapılan çalışmada, sağladığı avantajlar ve ilgili atıksudan ağır metal giderimi sonucunda yüksek verim elde edileceği düşünüldüğünden, adsorpsiyon yöntemi, akü üretim tesisi atıksularından ağır metal giderimi için tercih edilmiştir. Ağır metallerin atıksulardan giderilmesinde birçok adsorbent çeşidi kullanılmaktadır. Fakat son yıllarda çevresel bilincin ve ekolojik çözüm yollarına yönelimin artmasıyla birlikte çevre ile uyumlu ve mümkünse atıkların geri dönüşümüne imkan veren adsorbentler tercih edilmeye başlanmıştır. Çizelge 2.4.'te de doğal adsorbentlerin kullanılması ile akü üretim tesisi atıksularında ağır metal giderim çalışmalarına ait bilgiler verilmektedir.

Çizelge 2.4. Akü üretim tesisi atıksularında adsorpsiyon yöntemi ile kurşun giderimi

Atıksu Türü	Adsorbent	Deney Şartları	Verim (%)	Referans
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Doğal ve haşlanmış tavuk ve ördek yumurta kabukları	pH=6, 1g adsorbent, 100 ml atıksu, 90 dk temas süresi, $C_0=2,4$ mg/l	$Pb^{+2}=97,5$	(Arunlertaree vd., 2007)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Hindistan cevizi lifi	pH=7, 4g adsorbent, 100 ml atıksu, 90 dk temas süresi, $C_0=5,78$ mg/l	$Pb^{+2}=96,91$	(Khalid & Rahman, 2010)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Sentezlenmiş jel boncuklar (poly(EGDMA)) ve hidrojel – COOH grubu (poly(MAA))	pH=6, 0,1 g adsorbent, 50 ml atıksu, 200 rpm karıştırma hızı, $C_0=4,5$ mg/l	$Pb^{+2}=91$	(Vergili vd., 2017a)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Sıtma ağacı talaşı ve yer fıstığı kabuğu	pH=6, 0,1g adsorbent (%30 talaş-%70 yumurta kabuğu), 50 ml atıksu, $C_0=645,15$ mg/l	$Pb^{+2}=92$	(Singh vd., 2014)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Brezilya talaşı	pH=4,2, 5g adsorbent, 100 ml atıksu, 24 saat temas süresi, $C_0=2,7$ mg/l	$Pb^{+2}=82$	(Prado vd., 2010)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Biyolojik kömür posası, portakal lifi ve Hindistan cevizi lifi	pH=5, 5g adsorbent, 120 rpm karıştırma süresi, 140 dk temas süresi, $C_0=2,4$ mg/l	$Pb^{+2}=75,38$	(Poonam vd., 2018)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Sodyum karbonat ile işlenmiş pirinç kabuğu aktif karbon	1g adsorbent, 100 ml atıksu, 120 rpm karıştırma süresi, 60 dk temas süresi, $C_0=10,34$ mg/l	$Pb^{+2}=58,08$	(Hanum vd., 2016)
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	Polimerize muz sapı	pH=6, 75-125 g adsorbent, 50 ml atıksu, 200 rpm karıştırma süresi, $C_0=4,5$ mg/l	$Pb^{+2}=98,5$	(Noeline vd., 2005)

Arunlertaree vd. (2007), doğal ve haşlanmış tavuk ve ördek yumurtaları kullanarak akü üretim tesisi atıksuyunda Pb^{+2} giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. 2,4 mg/l başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip atıksuda gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda %97,5 adsorpsiyon verimi elde etmişlerdir.

Khalid ve Rahman (2010), hindistan cevizi lifini bir adsorbent olarak değerlendirerek akü üretim tesisi atıksuyunda adsorpsiyon yöntemi ile bir arıtım çalışması gerçekleştirmişlerdir. Çevre dostu ve doğal bir malzeme olan hindistan cevizi lifi ile pH=7'de gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda 5,78 mg/l başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip 100 ml atıksuda %96,91 arıtım verimi elde etmişlerdir.

Vergili vd. (2017), sentezlenmiş jel boncuklar ile 4,5 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip 50 ml akü üretim tesisi atıksuyunda bir arıtım işlemi gerçekleştirmiş ve %91 arıtım verimi elde etmişlerdir.

Singh vd. (2014), akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan Pb^{+2} 'nin giderimi için sıtma ağacı talaşı, yumurta kabuğu ve yer fıstığı kabuklarını kullanarak bir arıtım çalışması gerçekleştirmişlerdir. Sıtma ağacı talaşı ve yumurta kabuğundan oluşan kompozit (%30 sıtma ağacı talaşı %70 yumurta kabuğu) adsorbent ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda %92 arıtım verimi elde edilmiştir.

Prado vd. (2010), brezilya talaşını kullanarak akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} giderimi gerçekleştirmiştir. 2,7 mg/l Pb^{+2} başlangıç konsantrasyonuna sahip 100 ml atıksu ile 24 saat boyunca gerçekleştirilen deneyler sonucunda %82 arıtım verimi elde edilmiştir.

Poonam vd. (2010), akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan Pb^{+2} ağır metal iyonlarının giderimi için biyolojik kömür posası, portakal lifi ve hindistan cevizi lifini kullanarak arıtım çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. 2,4 mg/l Pb^{+2} başlangıç konsantrasyonuna sahip 100 ml atıksuda 140 dakika boyunca gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda elde edilen en yüksek adsorpsiyon veriminin %75,38 olduğunu rapor etmişlerdir.

Hanum vd. (2016), gerçekleştirdikleri çalışmada sodyum karbonat ile işlenmiş pirinç kabuğu aktif karbon kullanarak akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} arıtımı gerçekleştirmişlerdir. 10,34 mg/l başlangıç ağır metal konsantrasyonuna sahip 100 ml atıksuda 30 dakika temas süresinde gerçekleştirilen çalışma sonucunda %58,08 arıtım verimi elde etmişlerdir.

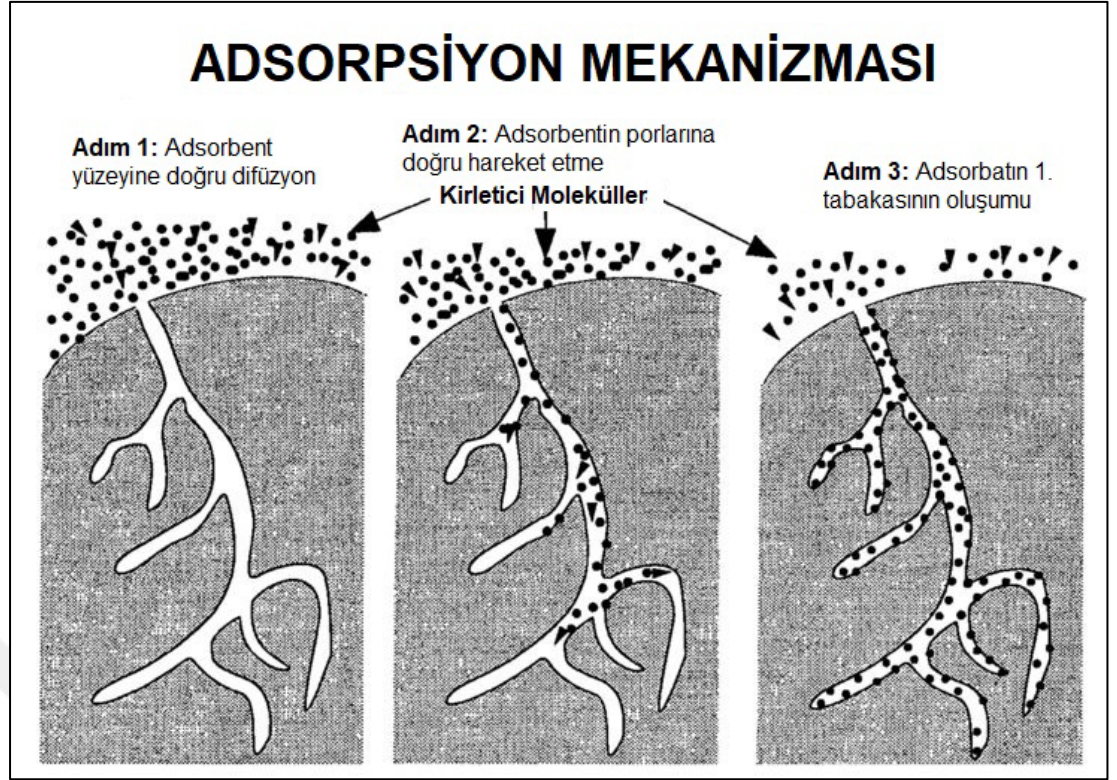
Noeline vd. (2005), polimerize muz sapını bir adsorbent olarak kullandıkları çalışmalarında akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} giderimi üzerine bir arıtım işlemi gerçekleştirmişlerdir. 4,5 mg/l kurşun başlangıç konsantrasyonuna sahip atıksuda gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda %98,5 arıtım verimi elde etmişlerdir.

Çizelge 2.4'te kullanılan doğal yapılı adsorbentler ile düşük başlangıç konsantrasyonunda ağır metal içeren akü üretim tesisi atıksularında dahi yüksek verimler elde edilmesi ile ilgili adsorbentlerin arıtım performansı açısından verimli olduğu görülebilmektedir. Bu sebeple, yapılan çalışmada belirtilen standartlara uygun adsorbentlerin kullanılması uygun görülmüştür.

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi, iki faz arasındaki ara yüzeyde artan madde konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır. Belirli bir maddenin (adsorbat) belirlenen bir başka madde (adsorbent) yüzeyinde ya da arakesitinde fiziksel veya kimyasal kuvvetler ile tutunarak bağlanması ve zamana bağlı olarak yüzeydeki madde konsantrasyonunun artmasıdır. Adsorpsiyon prosesi, gaz-katı, sıvı-katı gibi iki farklı madde fazı arasında meydana gelebilir. Adsorpsiyon prosesinin tersine işlemesi durumu, bir başka deyişle adsorbatın adsorbent yüzeyinden ayrılması 'desorpsiyon' olarak tanımlanır. Adsorpsiyon prosesine ait mekanizma Şekil 2.3'te gösterilmektedir (Güneş, 2018; Patel, 2019).

Adsorpsiyon işlemi, bütçe dostu ve düşük kirletici konsantrasyonlarında da yüksek arıtım verimi elde edimi sağlaması gibi avantajları sayesinde su ve atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. Diğer atıksu arıtma alternatifleri ile kıyaslandığında daha ekonomik, verimli, geniş pH aralığında çalışabilme imkânı ve ağır metal iyonlarının iz seviyelerini gidermek için kullanım kolaylığı sağlayan bir arıtım metodu olması nedeniyle adsorpsiyon teknolojisi, diğer arıtım teknikleri arasında ağır metal iyonlarını atıksulardan arıtılmasında en umut verici yol olarak kabul edilir (Y. Zhang vd., 2012).



Şekil 2.3. Adsorpsiyon mekanizması.

2.2.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon prosesi, kirletici maddenin tutunma özelliğine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşebilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası çekim kuvvetleri ile gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Adsorbe edilecek olan kirletici madde, adsorbentin yüzeyine Van der Waals, hidrojen bağları, polarite, dipol-dipol etkileşimi gibi kuvvetler ile tutunur. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbent yüzeyinde çok fazla miktarda kirletici madde biriktiği için bu adsorpsiyon türü birden fazla tabakada meydana gelebilmektedir (Büyükgüngör, 2003; Theodore and Ricci 2011).

Kimyasal adsorpsiyonda ise kirletici ile adsorbent arasında kimyasal bir bağlanma meydana gelmektedir. Adsorbat ile adsorbent arasındaki fonksiyonel gruplar aracılığıyla meydana gelen olaylar kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını oluşturur. Adsorbat ile adsorbent arasındaki bağlanma fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlüdür (Theodore & Ricci, 2011).

2.2.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Atıksulardan çeşitli kirletici maddelerin giderilmesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon sistemlerinde elde edilecek arıtım verimini etkileyen etmenler bulunmaktadır.

Adsorbe edilen madde miktarı, adsorplanan maddenin yüzey alanının artması ile doğru orantılıdır. Bu açıdan, adsorbentin olabildiğinde ince öğütülmüş olması ve yüzeyinin gözenekli olması adsorpsiyon verimini arttırmaktadır. Adsorpsiyon verimi genellikle azalan sıcaklıkla ters orantılı olarak artmaktadır fakat aşırı olmayan sıcaklık değişimlerinin atıksu arıtımına çok büyük bir etkisi yoktur. İyonların ayrışması ve iyon dengesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan pH parametresi de elde edilecek adsorpsiyon verimi için de oldukça önemli bir parametredir. Adsorbe edilmesi amaçlanan maddenin çözelti içerisindeki çözünürlüğünün artması ile elde edilecek adsorpsiyon verimi de artmaktadır (Peker, 2007).

2.2.3. Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon kinetikleri, adsorpsiyonun ve kullanılan adsorbentin verimliliği için gerekli olan denge zamanı ve optimum temas süresinin belirlenmesi için oldukça önemlilerdir. Adsorpsiyon mekanizması ile adsorbent arasındaki ilişkinin açıklanabilmesi için farklı kinetik modeller bulunmaktadır. Bu kinetik modellerden sulu faz için en yaygın olarak kullanılanlar Pseudo birinci kinetik model, Pseudo ikinci kinetik model, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon modelidir (Tran vd., 2017). Deneysel yol ve kinetik modele ait denklemler ile elde edilen veriler arasındaki uyum için korelasyon katsayısı (R^2) hesaplanır ve korelasyon katsayısı (R^2) bire en yakın olan model gerçekleştirilen adsorpsiyon mekanizması için en uygun model olarak belirlenir.

Pseudo birinci kinetik model:

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için Lagergren tarafından belirlenmiş Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik modeller kullanılmıştır.

Pseudo birinci derece kinetik modeline ait non-lineer Eşitlik 2.1’de verilmiştir.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.1)$$

Eşitlikte;

k_1 : Adsorpsiyonun birinci derece hız sabiti (dak^{-1})

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)’nı ifade etmektedir.

Pseudo ikinci derece kinetik model:

Pseudo ikinci derece kinetik modeline ait non-lineer Eşitlik 2.2’de verilmiştir.

$$q_t = q_e \frac{k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.2)$$

Eşitlikte;

k_2 : Pseudo ikinci derece hız sabiti (g/mg.dk)

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g) ifade etmektedir.

Elovich kinetik modeli:

Elovich kinetik modeli, adsorbent ile adsorbat arasındaki kimyasal bağ ile tutulma özelliklerini belirtir. Bu kimyasal bağlanma sırasında H^+ ve OH^- ya da diğer iyonların alışverişi gerçekleşir ve sıvı içerisindeki adsorbat miktarı ile adsorbent yüzeyindeki miktarın lineer olarak değiştiğini belirtir (Meshram vd., 2021).

Elovich kinetik modeline ait Eşitlik 2.3'te verilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (2.3)$$

Eşitlikte;

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

β : desorpsiyon sabiti (mg/g)

α : Başlangıç oran sabiti (mg/g.dk) ifade etmektedir.

Partikül İçi Difüzyon modeli:

Parçacık içi difüzyon modeli, diğer kinetik modellerden farklı olarak, reaksiyon işleyişinin tanımlanması ve reaksiyon hız kontrolünün sağlanması için faydalı bir kinetik modeldir (Tran vd., 2017).

Parçacık İçi Difüzyon modeline ait Eşitlik 2.4'te verilmiştir.

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (2.4)$$

Eşitlikte;

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_p : parçacık içi difüzyon kinetik model sabiti (mg/g.dk^{1/2})

t: zaman (dk)

C: adsorbentin dış tabaka kalınlığına bağlı Parçacık İçi Difüzyon modeli sabiti (mg/g) ifade eder.

2.2.4. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, çözeltideki adsorbat konsantrasyonu ve sabit sıcaklıkta adsorban arasındaki ilişkiyi tanımlamak ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanması için oldukça önemlidir.

Adsorpsiyon kinetik ve izoterm modellerini doğru tahmin etmek için deneysel verilerden hesaplanan q_e değerleri ile modellere ait eşitliklerin kullanılması ile elde edilen verilerin arasındaki sapmanın minimum düzeye indirilebilmesi için doğrusal olmayan (non-linear) optimizasyon tekniği uygulanmalıdır (Tran vd., 2017).

Langmuir izoterm modeli:

Çeşitli adsorbentlerin giderim performansının değerlendirilmesinde sık tercih edilen bir adsorpsiyon izotermi olan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve adsorpsiyon süresinin açıklanması için kullanılır. Langmuir adsorpsiyon modelinde belirtildiği gibi tek tabakalı fiziksel bir adsorpsiyon işlemi gerçekleştiği için, ilk olarak çözeltideki adsorplanan maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi artış gösterir fakat adsorbentin yüzeyi kaplandıktan sonra adsorbe edilen madde miktarı sabit kalır (Güneş, 2018).

Langmuir izoterm modeline ait non-linear Eşitlik 2.5'te gösterilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

Eşitlikte;

q_e : Birim adsorbant üzerinde adsorplanan metal iyonları miktarı (mg/g)

$q_{\max}$: Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/g)

C_e : Dengede sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonunu (mg/l) ifade etmektedir.

Eşitlik 2.6'da R_L dağılım değerlerinin denklemi verilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

Eşitlikte;

K_L : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/l)'ni ifade etmektedir.

Burada C_0 , adsorbe edilen maddenin başlangıç konsantrasyonudur ve K_L ise Langmuir izoterm sabitidir. $R_L < 1$ olması, deney koşullarının adsorpsiyon işleminden elde edilmesi beklenen sonuçlar için elverişli olduğunu ifade etmektedir. $R_L = 0$ olması adsorpsiyon işleminin geri dönüşümsüz olduğu ve $R_L > 1$ olmadı da gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi için belirlenen deney koşullarının uygun olmadığını göstermektedir (Mokhena vd., 2017).

Freundlich izoterm modeli:

Adsorpsiyon işleminde en yaygın olarak kullanılan matematiksel modellerden biri olan Freundlich izoterm modeli, adsorbat tarafından adsorbentin herhangi bir doygunluğunu öngörmez böylece sonsuz yüzey kapsamı matematiksel olarak tahmin edilir. Freundlich izoterm modeli ile çok katmanlı bir adsorpsiyon gerçekleştiği ifade edilmektedir (Hasany vd., 2002).

Freundlich izoterm modeline ait non-lineer Eşitlik 2.7'de gösterilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

Eşitlikte;

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonları konsantrasyonları (mg/l)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)'nu ifade etmektedir.

İstenilen düzeyde bir adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilebilmesi için Freundlich sabitinin 1 ile 10 arasında bir değere sahip olması gerekmektedir. Eşitlik 2.7'de bulunan n değerinin büyük olması adsorbent ile adsorbat arasında güçlü bir etkileşimi ifade ederken, $n=1$ olması durumunda adsorbentin tüm bölgeleri için aynı adsorpsiyon enerjisine sahip olması ve doğrusal bir adsorpsiyon gerçekleştiğini ifade etmektedir (Delle Site, 2001).

Temkin izoterm modeli:

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan diğer bir izoterm modeli Temkin modelidir. Temkin izoterm modeli, adsorpsiyon ısısının düşmesi ile birlikte adsorbent yüzeyinin tutuculuk özelliğinin de azaldığını ifade etmektedir (Meshram vd., 2021).

Temkin izotermine ait non-lineer Eşitlik 2.8’de verilmiştir.

$$q_e = B \ln (K_t C_e) \quad (2.8)$$

Buradan;

$$B = \frac{RT}{b} \quad (2.9)$$

Eşitliklerde;

R= İdeal gaz sabiti (8.3145 J/(mol K))

T= Sıcaklık (Kelvin)

b= Temkin izoterm sabiti

K_t = Temkin izoterm sabiti

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonları konsantrasyonlarını (mg/l) ifade etmektedir.

Redlich-Peterson izoterm modeli:

Üç parametrelili bir model olan Redlich-Peterson izoterm modeli, Langmuir ve Freundlich modellerine ait özellikleri içerir ve çok çeşitli adsorbat konsantrasyonlarında adsorpsiyon dengesinin gösterilmesi için kullanılmaktadır (Tran vd., 2017).

Redlich-Peterson izoterm modeline ait non-lineer Eşitlik 2.10’da gösterilmektedir.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^g} \quad (2.10)$$

Eşitlikte;

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonları konsantrasyonları (mg/l)

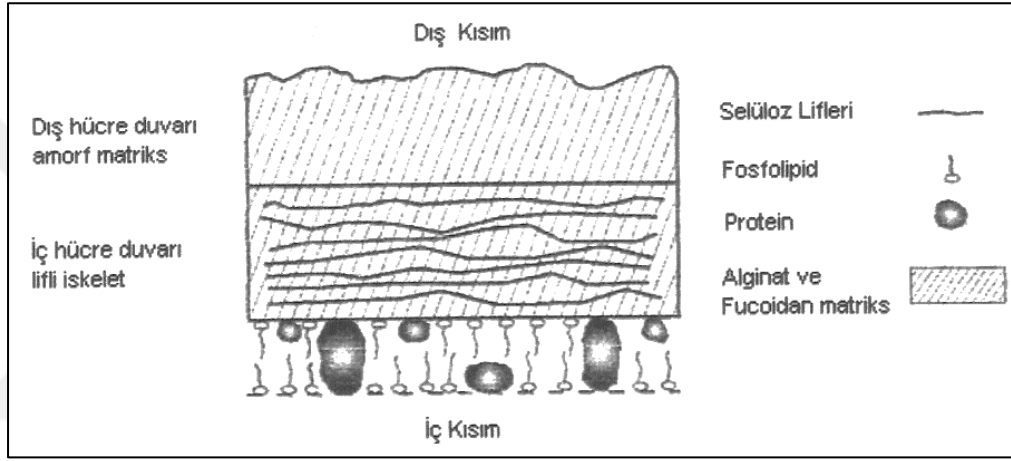
K_{RP} : Redlich-Peterson sabiti (L/g)

α_{RP} : Redlich-Peterson sabiti (mg/l)^{-g}

g: Boyutsuz kuvvet (0-1 aralığında olmalıdır)'i ifade etmektedir.

2.3. Alginat

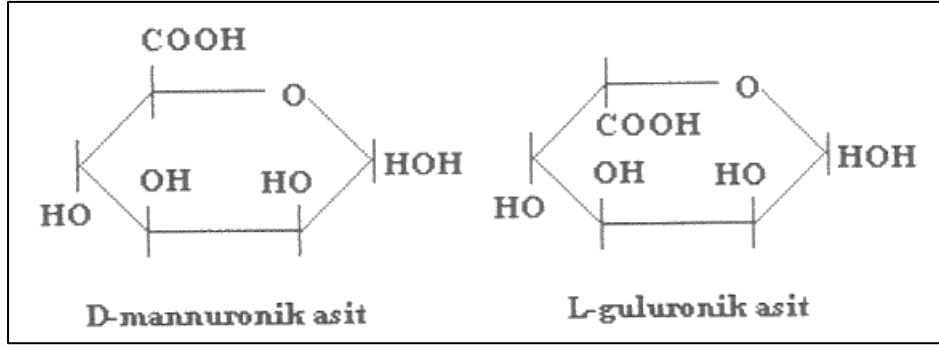
Alginat, *Phaeophyceae* sınıfında yer alan çeşitli türlerdeki kahverengi deniz yosunlarından elde edilen doğal bir polisakkarittir. Alginat, kahverengi deniz yosunlarının hücre duvarında bulunmaktadır. Şekil 2.4.'te kahverengi deniz yosunlarının hücre duvarı yapısı gösterilmektedir.



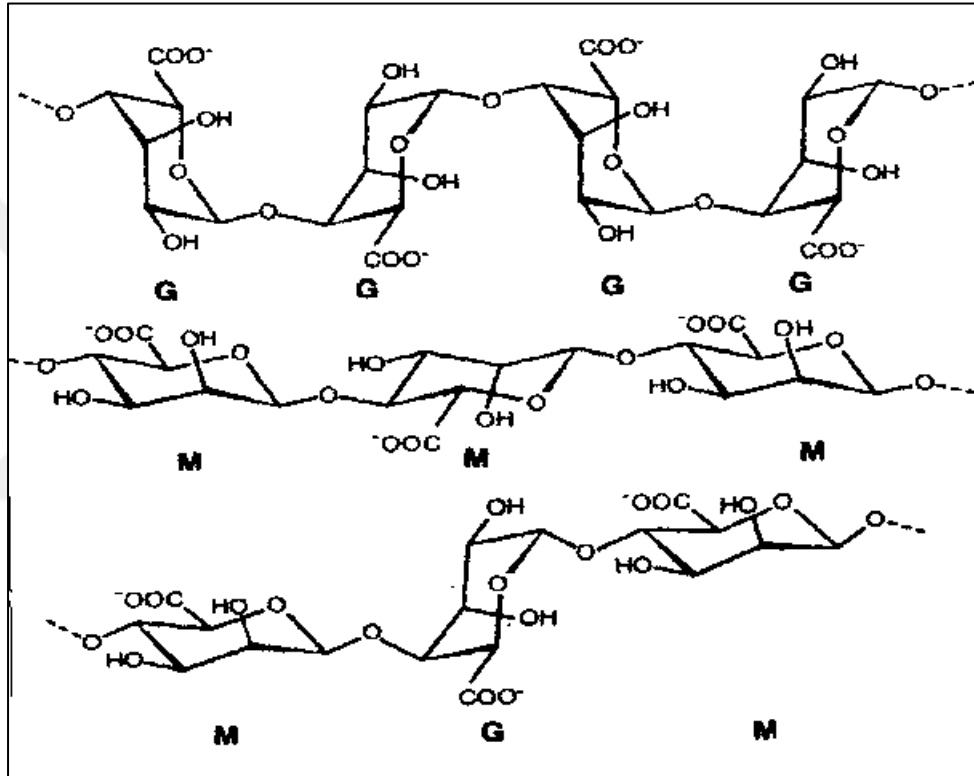
Şekil 2.4. Kahverengi deniz yosunlarının hücre yapısı (Coşkun ve Karaca, 2009)

2.3.1. Alginatın fizikokimyasal yapısı ve jelleşme özelliği

Alginatlar, yapısında %15-40 oranında alginik asit bulunduran ve iki farklı monomer biriminden (mannuronik asit- M ve guluronik asit- G) oluşan lineer bir polisakkarittir. Alginat eldesi için kullanılan alglerin türüne, bitkinin elde edildiği yer ve hasat mevsimine bağlı olarak, alginat içerisindeki mannuronik asit ve guluronik asit oranı değişmektedir. Elde edilen alg türüne bağlı olarak alginat, 48.000-185.000 g/mol arasında değişen bir moleküler ağırlığa sahiptir. Polimerik yapısında iki farklı monomer asit bulunması sebebiyle alginatın yapısı blok kopolimer olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal yapısı selüloz ile yüksek oranda benzeyen alginat, selülozdan farklı olarak yalnızca -CH₂OH yerine -COOH grubu içermektedir. Alginik asidin kimyasal formülü ve sahip olduğu blokların yapısı sırası ile Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da gösterilmektedir (Coşkun ve Karaca, 2019).



Şekil 2.5. Alginik asidin kimyasal formülü



Şekil 2.6. Alginik asidin GG, MM ve GM/MG bloklarının yapısı

Alginatın polimer yapısında bahsedilen monomerlerden sadece birisi veya her ikisini de içeren farklı bölgeler bulunur. Bunlar GG, MM ve MG-/GM blokları olarak adlandırılmaktadırlar. GG blokları yalnızca L-guluronik asit içerirken, MM blokları tamamen D-mannuronik asit içermektedir. MG/GM blokları ise her iki asidin değişen oranlarından oluşur. Alginatların fiziksel özellikleri, G ve M bloklarına ve içerdiği üç tip bloğun relatif oranlarına bağlıdır. Örneğin yüksek oranda -G bloğuna sahip olan alginatlar daha kuvvetli bir jel yapısı oluşturmaktadırlar (Coşkun ve Karaca, 2019).

2.3.2. Alginatın kullanım alanları

Alginat polimeri, suya eklendiğinde şişmesi sebebi ile kıvam arttırıcı ve sahip olduğu jelleşme özelliği sayesinde çeşitli endüstriyel faaliyetlerde yardımcı ürün olarak kullanılmaktadır. İlk olarak, alginik asidin sodyum, potasyum ve magnezyum tuzlarının bazik çözeltilerinin vizkoz sıvılar oluşturması sayesinde tekstil endüstrisinde haşıl maddesi, baskıcılık bölümünde kıvamlaştırıcı madde ve apre maddesi olarak kullanılmıştır. Alginatın gıda endüstrisinde kullanımı ise ilk olarak 1920'lerde konserve gıdalar ile başlamıştır. Günümüzde ise alginatın gıda endüstrisinde kullanımı genellikle kıvam arttırıcı, emülsiyon stabilitesi arttırıcı ve jel oluşturucu şeklindedir. Alginatın eczacılık ve medikal endüstrisinde sahip olduğu kullanım alanları ise mide yanması ve hazımsızlık hissinin iyileştirilmesi için geliştirilen ilaçların içeriğinde bulunan şişmiş alginik asit şeklindedir. Ayrıca alginat kontrollü ilaç salınımında da kullanılmaktadır. Bahsedilen bu endüstriyel kollara ek olarak alginat kağıt ve kozmetik endüstrisinde de kullanılmaktadır (Coşkun ve Karaca, 2019).

2.3.3. Alginat ile atıksudan ağır metal giderimi

Alginat, içerisindeki karboksil grupları sayesinde çok değerlikli katyonlar ile kimyasal reaksiyona girerek jel oluşturmaktadır. Özellikle atıksulardan ağır metallerin giderilmesi için kullanılan alginatın çeşitli metal katyonlarına karşı afinitesi $Pb^{+2} > Dy^{+3} > Tb^{+3} > Sr^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > Cd^{+2} > Fe^{+2}$ şeklindedir (Idota vd., 2016). Fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sağladığı avantajlar sayesinde, alginat tabanlı kompozit boncuklar kullanılarak atıksulardan çeşitli ağır metallerin giderilmesine yönelik çalışmalar Çizelge 2.5.'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.5. Alginat ile atıksudan ağır metal giderim çalışmaları

Atıksu Türü	Adsorbent	Kirletici	Verim (%)	Referans
Maden Sanayi Atıksuyu	Polivinil Alkol-Sodyum Alginat İle Sabitlenmiş <i>L.Edodes</i>	Pb ⁺²	73,11	(Ma & Zhang, 2012)
Metal Eritme Sanayi Atıksuyu	3D Grafen Lignin-Sodyum Alginat	Pb ⁺²	≅100	(Zhou vd., 2018)
Bakır Üretim Sanayi Atıksuyu	K. Niger -Kalsiyum Alginat	Pb ⁺²	90	(Tsekova vd., 2010)
Sentetik Atıksu	Fe ⁺³ +Doğal Zeolit ve Alginat Kompoziti	Pb ⁺²	80	(Kragović vd., 2018)
Sentetik Atıksu	Kauçuk+Alginat Kompoziti	Pb ⁺²	86	(H. Li vd., 2018)
Sentetik Atıksu	Kitosan+Alginat+ <i>Aspergillus Aurulensis</i> Kompozit Boncukları	Cu ⁺²	79,80	(Contreras -Cortés vd., 2019)
Sentetik Atıksu	Zeolit+Polivinil Alkol+Sodyum Alginat Nanokompozit Boncukları	Pb ⁺²	99,5	(Isawi, 2020)
Sentetik Atıksu	Alginat+Alimünyum Sülfat ve Ramnolipid Solüsyonu Koagülasyonu	Cu ⁺²	75	(Lee & Kim, 2020)
Sentetik Atıksu	Kitosan+Kalsiyum Alginat+Bentonit Kompozit Hidrojelleri	Pb ⁺²	69	(Lin vd., 2021)

Ma ve Zhang (2012), polivinil alkol-sodyum alginat ile sabitlenmiş *L. edodes* kullanarak maden sanayi atıksuyundan çeşitli ağır metallerin giderilmesine yönelik bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışma sonucunda maden sanayi atıksuyundaki kurşun, bakır ve kadmiyum giderim yüzdeleri sırası ile %73,11, %66,67 ve %52,38 olarak kaydedilmiştir.

Zhou vd. (2018), 3D grafen lignin ve sodyum alginat kompoziti kullanarak metal eritme sanayi atıksuyunda birçok ağır metalin giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın sonucunda elde edilen giderim verimleri kurşun ≈%100, bakır ≈%100, kadmiyum %48,41 ve çinko %32,86 şeklindedir.

Tsekova vd. (2010) gerçekleştirdikleri çalışmada bakır üretim sanayi atıksuyundan ağır metal giderimi için *A. niger* ile kalsiyum alginat kompoziti oluşturmuş ve çalışma sonucunda %72,80 bakır, %90 kurşun, %96 kadmiyum ve %80 demir giderim verimi elde etmişlerdir.

Alginatın diğer materyaller ile birleştirilmesi ile oluşturulan kompozit adsorbentler ile atıksularda gerçekleştirilen ağır metal giderimleri incelenmiştir. İncelemeler sonucunda alginat kullanılarak oluşturulan adsorbentlerin çeşitli ağır metaller (kurşun, bakır, kadmiyum, demir vb.) içeren atıksularda elde ettiği arıtım verimlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Bu bilgiler doğrultusunda akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan Pb^{+2} ağır metalinin gideriminde alginat materyalinin kullanılması sonucunda elde edilecek olan arıtım veriminin yüksek olacağı düşünülmektedir.

2.4. Yumurta Kabuğu

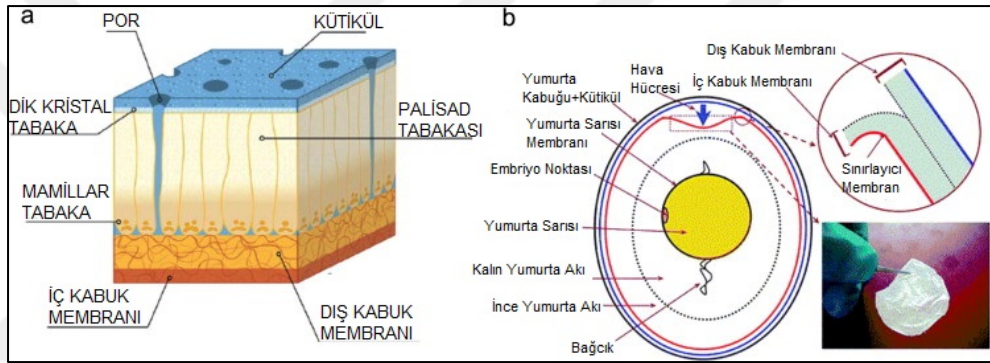
Yumurta kabuğu çiftlikler, evler ve gıda endüstrilerinden kaynaklanan ve her yıl çok miktarda ortaya çıkan bir atık türüdür. Yumurta tüketiminin artması ile doğru olarak her yıl oluşan yumurta kabuğu atık miktarı da artmaktadır. Miktarı gittikçe artmakta olan yumurta kabuğu atıklarının gübre, insan ve hayvan besini, yumurta kabuğu membranından kolajen üretimi ve yapı malzemesi gibi çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır.

Yumurta kabuğu atıklarının değerlendirilmesi için bir diğer alternatif ise adsorpsiyon sistemleridir. Porlu yapısı ve kimyasal içeriği sayesinde çeşitli kirleticilerin atıksulardan giderilmesi için verimli bir adsorbenttir. Bu çalışmada, yumurta kabuklarının sahip olduğu avantajlar göz önünde bulundurularak alginat materyali ile kompozit oluşturulmuş ve atıksudan ağır metal giderimi performansı değerlendirilmiştir.

2.4.1. Yumurta kabuğu özellikleri

Yumurtanın dışındaki sert koruyucu katman olan yumurta kabuğu 3 katmandan oluşmaktadır. En dış katmandan iç kısma doğru sırası ile kütikül, kalsiyum karbonat ve memeli katman olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.7 'de gösterilen yumurta kabuğu yapısındaki kütikül tabakası, yumurtayı çeşitli kirleticilerden korur ve yumurta içerisindeki nemin dengelenmesini sağlar. Kütikül ve mamillar tabaka arasında kalan ve kalsiyum karbonat tabakası olarak da bilinen orta tabaka yumurtada kalsiyum oluşması ve bu sayede yumurtanın büyümesini sağlamaktadır. En iç kısımda bulunan mememsi tabaka ise kalsiyum karbonat tabakasına bir temel oluşturmakta ve yumurta kabuğu membranı ile etkileşimi sağlamaktadır. Kütikül ve memeli katmanların ikisi de çeşitli protein bağları içermekte ve bu bağlar ile kalsiyum karbonat kristallerine bağlanmaktadır. Belirtilen iki tabaka aynı zamanda çeşitli yuvarlak açıklıklar (porlar) içermektedir ve bu sayede yumurta kabuğunda iç ve dış ortam arasındaki su ve hava akışı sağlanmaktadır. Yumurta kabuklarının yaklaşık olarak 7000 ile 17.000 arasında bir por sayısına sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca yumurta kabuğunun en dış katmanı çözülebilir kaplama gibi davranan musin proteini ile kaplıdır (Mittal vd., 2016).

Yumurta kabuğu membranı, yumurta kabuğu ve yumurta beyazı arasında yer alan lifli bir yapıdır. Biyopolimerik lifli bir yapıya sahip olan yumurta kabuğu membranı, yumurta kabuğunun oluşumu için gereken ana unsurdur ve aynı zamanda yumurta içi ve dışı arasındaki mineralizasyonun dengelenmesini sağlamaktadır (Baláz, 2014). Yumurta kabuğunda iç ve dış membran olarak isimlendirilen iki membran bulunmaktadır. Bu iki membranın toplam kalınlığı yaklaşık olarak 100 μm 'dir. Bu iki membran da yarı geçirgen zar oluşturmaya yardımcı olan protein bağlarından oluşmaktadır (Tsai vd., 2006). Şekil 2.7'de yumurta kabuğu membranının yapısı gösterilmektedir. Yumurta kabuğunun bir kesitinin resmedildiği Şekil 2.7. (a)'da bulunan alt kısımda hem iç hem de dış yumurta kabuğu membranı görülebilmektedir. Yumurta kabuğu membranının, yumurta kabuğu içerisindeki konumu Şekil 2.7. (b)'de daha net bir şekilde ifade edilmektedir. Üst kısımda yer alan görselde yumurta kabuğu membranına ait bütün altyapılar gösterilirken alt kısımda ise iç tabaka membranına ait bir fotoğraf yer almaktadır.



Şekil 2.7. Yumurta kabuğu yapısı (Baláz, 2014)

Yumurta kabuğunun kimyasal yapısı büyük ölçüde kalsiyum, magnezyum ve organik materyallerin karbonat, sülfat ve fosfatlarından oluşmaktadır. Ayrıca sodyum, potasyum, mangan, demir, bakır ve stronsiyum metalleri de yumurta kabuğu içerisinde iz miktarda bulunmaktadır. Yumurta kabuğu ve yumurta kabuğu membranının yoğunlukları sırası ile 2,53 g/cm^3 , 1,358 g/cm^3 olarak bilinmektedir. Çok az miktarda bulunan kalsiyum, magnezyum, silisyum, çinko gibi çeşitli inorganik materyallerin yanı sıra yumurta kabuğunun ana bileşenleri kalsiyum karbonat (%94), organik madde (%4), kalsiyum fosfat (%1) ve magnezyum karbonat (%1)'tir (Mittal vd., 2016).

Yumurta kabuğu membranının yüzeyi amino asitlerin zincirli yapıları tarafından üretilen pozitif yükler ile kaplıdır. Yüzey, hidroksil (-OH), tiyol (-SH), karboksil (-COOH), amino (-NH₂), amid (-CONH₂) gibi çeşitli fonksiyonel gruplardan oluşan geniş bir alandır. Bu fonksiyonel gruplar, yumurta kabuğu akında bulunan çeşitli kimyasallar ile güçlü bir etkileşim içerisinde. Yumurta kabuğu, içerisindeki bulunan bu fonksiyonel gruplar sayesinde güçlü bir adsorbent alternatifi olarak görülmektedir (Mittal vd., 2016).

2.4.2. Yumurta kabuğu kullanım alanları

2002 yılında yapılan çalışmada yumurta kabuğu atıklarının %26,6'sının gübre, %21,1'inin hayvan besi maddesi içeriği, %26,3'ünün belediyelerdeki atık alanlarına gönderildiği ve %15,8'inin ise diğer alternatifler ile değerlendirildiğini belirtmiştir (Mittal vd., 2016).

Yumurta kabuğu ekonomik olması, evsel ve endüstriyel atık olması sebebi ile kullanıma hazır olması, kolay işlenebilmesi ve çevre dostu bir materyal olması gibi avantajları sayesinde birçok kullanım alanına sahiptir. İçerisinde amino asitler ve çeşitli fonksiyonel grupların bulunduğu zengin bir kimyasal yapıya sahip olan yumurta kabuğu adsorpsiyon için oldukça fonksiyonel bir adsorbent çeşididir (Park vd., 2016).

Belirtilen avantajları sayesinde yumurta kabukları kimya, metalurji-malzeme, elektrik, çevre ve biyomedikal mühendisliği gibi birçok mühendislik alanında değerlendirilmektedir. Yumurta kabuğunun kullanım alanlarına kapasitör, batarya, güneş panelleri, katalizör, biyosensörler ve gaz sensörler için adsorbent olarak kullanılması gibi örnekler verilebilir (M. M. F. Choi vd., 2001; S. G. Chung vd., 2014; S. H. Chung & Manthiram, 2014; Dong vd., 2007; Suyama vd., 1994; Yu vd., 2012).

2.4.3. Yumurta kabuğu ile atıksudan ağır metal giderimi

Yumurta kabuğu ve yumurta kabuğu membranının adsorpsiyon işleminde değerlendirildiği birçok çalışma literatürde mevcuttur (Chojnacka 2005; Arunlertaree vd. 2007; Jai vd. 2007; Fırat 2007; Yeddou ve Bensmaili 2007; Ghazy, El-Asmy, ve El-Nokrashy 2011; De Angelis vd. 2017; Wang vd. 2018; Choi 2019). Belirtilen çalışmalara ait bilgiler (atıksu türü, kullanılan adsorbent, kirletici ve elde edilen adsorpsiyon verimleri (%)) Çizelge 2.6.'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6. Yumurta kabuğu ile atıksudan ağır metal giderim çalışmaları

Atıksu Türü	Adsorbent	Kirletici	Verim (%)	Referans
Sentetik Atıksu	Kaynatılmış Yumurta Kabuğu	Pb ⁺²	94	(Fırat, 2007)
Sentetik Atıksu	Yumurta Kabuğu	Cr ⁺³	97	(Chojnacka, 2005)
Elektrokaplama Sanayi Atıksuyu	Kalsine Edilmiş Yumurta Kabuğu	Pb ⁺²	75	(Jai vd., 2007)
Sentetik Atıksu	Biyolojik Kömür +Yumurta Kabuğu	Pb ⁺²	≅100	(H. Wang vd., 2018)
Sentetik Atıksu	Yumurta Kabuğu	Pb ⁺²	96	(Arunlertaree vd., 2007)
Sentetik Atıksu	Yumurta Kabuğu	Pb ⁺²	89	(Ghazy vd., 2011)
Sentetik Atıksu	Yumurta Kabuğu	Pb ⁺²	≅100	(H. J. Choi, 2019)
Sentetik Atıksu	Yumurta Kabuğu +Hidroksilapatit	Ni ⁺²	91,5	(De Angelis vd., 2017)
Sentetik Atıksu	Yumurta Kabuğu	Fe ⁺³	96,43	(Yeddou & Bensmaili, 2007)

Çeşitli atıksularda gerçekleştirilen ağır metal giderim çalışmalarına ait veriler incelendiğinde yumurta kabuğunun kullanımının yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmesini sağladığı görülmektedir. Fırat (2007) 50 ml sentetik atıksudan Pb⁺² giderimine yönelik gerçekleştirdiği çalışmasında 2 g kaynatılmış yumurta kabuğu kullanmış ve arıtım sonucunda 50 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip olan atıksuda %94 arıtım verimi elde etmiştir.

Chojnacka (2005), ham yumurta kabuğu kullanarak sentetik atıksudan Cr⁺³ giderimi gerçekleştirdiği çalışmasında %97 adsorpsiyon verimi elde etmiştir.

Jai vd. (2007), kalsine edilmiş yumurta kabuğu kullanarak gerçekleştirdikleri ağır metal giderim çalışmasında elektrokaplama sanayisi atıksuyundan Pb⁺² giderimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda gerçek sanayi atıksuyundan kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile %75 giderim verimi elde etmişlerdir.

Sentetik bir atıksudan biyolojik kömür-yumurta kabuğu kompoziti kullanarak Pb^{+2} giderim çalışması gerçekleştiren Wang vd. (2018), çalışma sonucunda sentetik atıksuda bulunan kurşunun neredeyse tamamını giderdiklerini ve yaklaşık olarak %100 giderim verimi elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Arunlertaree vd. (2007), yaptıkları çalışmada ham yumurta kabuğu kullanarak sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi gerçekleştirmişlerdir. 1 g adsorbent kullanarak 2,365 mg/l başlangıç kurşun konsantrasyonuna sahip olan suda gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda %96 giderim veriminin elde edildiğini raporlamışlardır.

Ghazy, El-Asmy, ve El-Nokrashy (2011), ham yumurta kabuğunu bir adsorbent olarak kullanmış ve sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yapılan arıtım sonucunda %89 kurşun metali arıtım verimi elde edilmiştir.

Choi (2019), sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi üzerine gerçekleştirdiği çalışmada adsorbent olarak ham yumurta kabuğu kullanmıştır ve çalışma sonucunda yaklaşık olarak %100 arıtım verimi elde etmiştir.

De Angelis vd. (2017), yaptıkları çalışmada ham yumurta kabuğu ile hidroksilapatiti birleştirerek kompozit yapıda bir adsorbent oluşturmuş ve sentetik atıksudan Ni^{+2} giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu çalışma sonucunda, yumurta kabuğu içeren kompozit adsorbent ile %91,5 arıtım verimi elde etmişlerdir.

Yeddou ve Bensmaili (2007), sentetik atıksudan ham yumurta kabuğu kullanarak Fe^{+3} giderimi üzerine bir arıtım çalışması gerçekleştirmişlerdir. Belirtilen çalışma sonucunda sentetik atıksudan ham yumurta kabuğu kullanılarak %96,43 giderim verimi elde edilmiştir.

Sahip olduğu avantajları ve çeşitli çalışmaların incelenmesi ile elde edilen yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ele alındığında yumurta kabuğunun atıksulardan çeşitli ağır metallerin giderilmesi için elverişli bir adsorbent olduğu görülmektedir. Atıksudan ağır metal giderimi için oldukça elverişli olan fiziksel ve kimyasal yapıya sahip olan yumurta kabuğu bu çalışmada toz (ham) halinde ve alginat ile kompozit boncuk oluşturularak kullanılmış ve atıksudan kurşun adsorbe etme verimi incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

3.1.1. Alginat

Alginat, çalışma kapsamında yumurta kabukları ile kompozit oluşturulması işleminde kullanılmıştır. Alginat (Sigma-Aldrich ticari kodu 71238) temin edildiği şekilde kullanılmış, herhangi bir ön işleme tabi tutulmamıştır.

3.1.2. Yumurta kabuğu

Çalışma kapsamında tek başına kullanılacak ve alginat ile kompozit oluşturulmak için kullanılan tüm yumurta kabukları hane içerisindeki kullanımlar ile elde edilmiştir. Çalışma kapsamında ilgili deneyler için kullanılan tüm yumurta kabukları ilk olarak uygulama kolaylığı için parçalanmış ve üzerindeki kirletici maddelerden arındırma amacı ile 3 kez çeşme suyu, 3 kez de distile su ile durulanmıştır. İncelenen çeşitli parametrelere bağlı olarak yumurta kabukları farklı ön işlemlerden geçirilmiştir.

3.1.3. Sentetik Atıksu

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sudan ağır metallerin giderim çalışmaları kapsamında $Pb(NO_3)_2$ ağır metal bileşiği kullanılarak oluşan sentetik atıksu kullanılmıştır. Bu kapsamda, 1000mg/L stok hazırlanmış ve bu çözelti seyreltilerek deneylerde kullanılmıştır.

3.1.4. Akü üretim tesisi atıksuyu

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları kullanılarak Pb^{+2} giderimi gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında Akdeniz Organize Sanayi Bölgesinde bulunan bir akü üretim tesisinden çöktürme işlemi sonrası temin edilen atıksu karakterizasyonu Çizelge 3.1’de gösterilmektedir. Çizelgedeki limit değer kanala deşarj için geçerli sınırları ifade etmektedir.

Çizelge 3.1. Akü üretim tesisi atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Analiz Sonucu	Limit Değer
pH		0,99	6-9
AKM	mg/l	23,5	500
KOİ	mg/l	160	4000
Kurşun	mg/l	4,9	3
Bakır	mg/l	1,6	2
Nikel	mg/l	2	5
Çinko	mg/l	6,4	10
Cıva	mg/l	<0,005	0,05
Sülfat	mg/l	0,013	2

3.2. Metot

3.2.1. Kompozit boncukların oluşturulması ve karakterizasyonu

Kompozit boncukların oluşturulması için %2'lik alginat çözeltisi hazırlanmıştır. Kompozit boncukların diğer bir bileşeni olan yumurta kabukları ise ilk olarak parçalama, yıkama ve kurutma gibi işlemlere tabi tutulmuştur. Belirlenen oranlarda (1:1, 1:2, 1:0,5 g/g) yumurta kabuğu tozu (<100 µm) %2'lik alginat çözeltisi içerisine karıştırılmış ve bu karışım 50 mM CaCl₂ içerisine damlalar halinde damlatılmıştır. Bir gün boyunca CaCl₂ solüsyonu içerisinde bekleyen kompozit boncuklar daha sonra süzme aparatı ile solüsyondan alınmış ve sırasıyla distile ve saf su ile durulanarak temizlenmişlerdir. Son işlem olarak kompozit boncuklar 35 °C'de 3 gün boyunca kurutulmuş, deneylerde kullanılacak zamana kadar desikatör içerisinde muhafaza edilmişlerdir.

Oluşturulan kompozit boncukların atıksudan Pb⁺² giderim verimlerinin karşılaştırılabilmesi amacıyla tek başına alginat boncuğu ve yumurta kabuğu tozu da değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda oluşturulan alginat boncukları da aynı deney prosedürüne sadık kalınarak oluşturulmuştur.

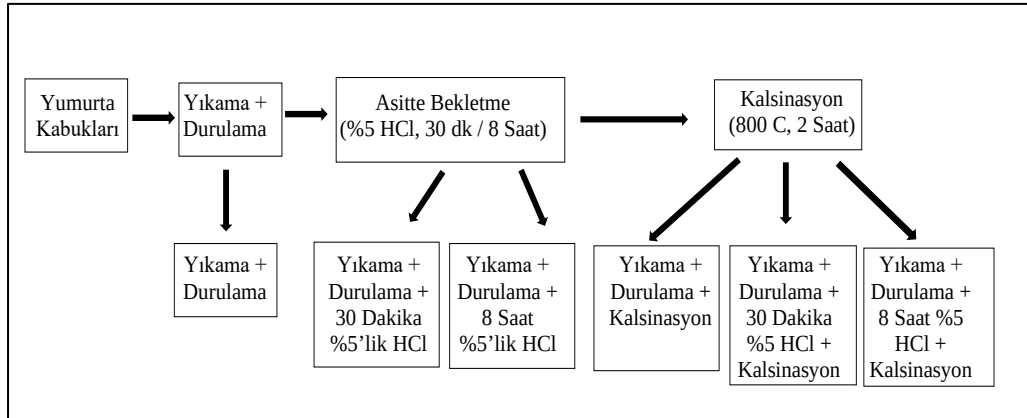
Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının karakterizasyonunun daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Bu kapsamda 107 adet boncuk gün ışığında fotoğraflanmış ve ImageJ programından faydalanılarak çapları ölçülmüştür. Boncuk çapına karşılık boncuk adedi karşılaştırılarak ortalama çap uzunluğu hesaplanmıştır.

Yumurta kabuğu tozu (<100 µm) ve alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının iç ve dış karakterizasyonlarının anlaşılabilmesi için Bursa Teknik

Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı tarafından Taramalı Elektron Mikroskobu analizi (SEM), Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı tarafından Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla da yumurta kabuğu tozu (<100 µ), temiz alginat-yumurta kabuğu boncukları ve alginat boncuklarına ait yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. BET analizi öncesinde numuneler degas işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu kapsamda analizi yapılacak olan yumurta kabuğu tozu (<100 µm), alginat boncuğu ve alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları 100 °C’de 6 saat boyunca degas ünitesinde azot gazı altında kurutulmuşlardır. Yumurta kabuğu tozu (<100 µ), alginat boncuğu, temiz ve doymuş alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının karakteristik kimyasal özelliklerinin anlaşılabilmesi için ise Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Merkezi Laboratuvarı tarafından Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR), ATR ile spektrum çekim analizinden geçirilmişlerdir.

3.2.2. Yumurta kabuğuna uygulanan çeşitli ön işlemlerin Pb⁺² arıtım verimine etkisinin incelenmesi

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının oluşturulması için kullanılacak yumurta kabukları, gerçekleştirilecek adsorpsiyon işleminden maksimum verimin elde edilmesi için belirli ön işlemlere tabi tutulmuştur. Bahsedilen ön işlemler Şekil 3.1’de şema halinde gösterilmektedir. Yumurta kabuklarının adsorpsiyon işlemi öncesi asitte bekletilmesinin arıtım verimine olan etkisinin incelenebilmesi için belirli hacimlerde alınan yumurta kabukları önceden belirtilen durulama işlemi sonrasında %5 HCl’de 30 dakika ve 8 saat bekleyecek şekilde iki gruba ayrıştırılmıştır. Asitte bekletilen yumurta kabukları içerisinden tekrar belirli miktar yumurta kabuğu alınarak 800 °C de kül fırınında 2 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Böylece belirtilen sürelerde asitte bekletilen yumurta kabuklarına ek olarak kalsine edilen ve edilmeyen asitte bekletilmiş yumurta kabukları ile iki çeşit adsorbent hazırlanmıştır. Bu kapsamda yalnızca durulama ve kurulama işlemleri uygulanmış ve de durulama, kurulama ve kalsinasyon işlemlerine tabi tutulmuş yumurta kabukları da incelenmiştir. Böylece ham yumurta kabuğu ile yumurta kabuğuna asit, kalsinasyon ve bu işlemlerin birlikte uygulanması sonucunda oluşturulan adsorbentler ile elde edilen arıtım verimleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.1. Yumurta kabuğu ön işlemleri

Alginat ile kompozit oluşturacak yumurta kabuğunun boyutunun arıtım verimine etkisinin incelenmesi için çeşitli boyutlarda yumurta kabukları oluşturularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı boyutlarda yumurta kabuklarının elde edilmesi için ilk olarak belirli miktarda kabuk alınarak havanda dövülmüştür. Elekler kullanılarak istenilen boyutlarda (<100, 100-212, 212-300 ve 300-425 μm) yumurta kabukları elde edilmiştir. Hazırlanan %2'lik alginat çözeltisi içerisine 1:1 g/g oranında olacak şekilde 0,2 g yumurta kabuğu kullanılarak karıştırılmıştır. Oluşturulan karışım, 50 mM CaCl_2 karışımına damlatılmış ve içerisinde 1 gece bekletilmiştir. Daha sonra oluşturulan boncuklar sırası ile distile ve deiyonize su ile durulanmış ve 1 gün boyunca 35 °C sıcaklığa ayarlanmış etüvde kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen adsorbentler ile 50 mg/l Pb^{+2} ağır metali içeren 200 ml sentetik atıksuda pH 4'te, 30 °C sıcaklıkta, 120 devir/dk karıştırma hızında 24 saat adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonucunda elde edilen verimler incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ek olarak elde edilen boyutlarda yumurta kabukları tek başlarına da adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve kompozit boncuklar ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda belirlenen uygun partikül boyutundaki yumurta kabukları kullanılarak kompozit boncuklar oluşturulmuştur. Hazırlanan %2'lik alginat çözeltisi kullanılarak ağırlıkça belirlenen oranlarda (1:1, 1:2 ve 1:0,5 g/g alginat:yumurta kabuğu) kompozit alginat boncukları hazırlanmıştır. Oluşturulan kompozit boncuklar 50 mM CaCl_2 içerisine pipet ile damlatılmış ve 1 gün boyunca bekletilmiş, daha sonra önce distile su ile sonra deiyonize su ile 3 kez durulanmıştır. Durulama işlemi sonrasında 35 °C'ye ayarlanmış etüvde 2 gün kurumaya bırakılmıştır. Oluşturulan boncuklar, nem almasını engellemek amacı ile kullanım zamanına kadar desikatörde saklanmışlardır. Ağır metal giderim performanslarının kıyaslanması için alginat ve yumurta kabukları yalnız başına da test edilmişlerdir. Bu kapsamda kullanılan yumurta kabukları ve alginat da aynı prosedüre bağlı kalınarak hazırlanmıştır.

3.2.3. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının kesikli sistemde Pb^{+2} gideriminde kullanımı

Yapılan çalışmada ilk olarak oluşturulan kompozit alginat boncuklarının Pb^{+2} ağır metalini içeren sentetik bir atıksudan kesikli sistemde ağır metal giderimi incelenmiştir. Şekil 3.2’de sentetik atıksu, çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyu kullanılarak gerçekleştirilen kesikli sistem deneyleri ve deney matrisleri yer almaktadır.

Sentetik atıksu kullanılan kesikli arıtım deneyleri

Çeşitli atıksuların kullanıldığı arıtım deneyleri

Kompozit oranının arıtıma etkisinin incelenmesi

(1:1, 1:2 ve 1:0,5 g alginat/ g yumurta kabuğu, 50 mg/l Pb^{+2} , 200 ml atıksu, pH=4, 50 mg adsorbent, 120 devir/dk karıştırma hızı, 30 °C sıcaklık, 24 saat temas süresi)

Çeşme suyundan Pb^{+2} arıtımı

(50 mg/l Pb^{+2} , 200 ml atıksu, pH=6, 50 mg adsorbent, 120 devir/dk karıştırma hızı, 30 °C sıcaklık, 24 saat temas süresi)

Alginat, yumurta kabuğu ve alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait pH_{pzc} değerlerinin belirlenmesi

(100’er mg alginat, yumurta kabuğu (<100 μm) ve <100 μm ve 1:1 g/g oranındaki alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları, pH=3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10, 50 mg/l Pb^{+2} , 50 ml 1 L 0,01 M NaCl çözeltisi 120 devir/dk karıştırma hızı, 30 °C sıcaklık, 24 saat temas süresi)

Akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} arıtımı

(50 mg/l Pb^{+2} , 200 ml atıksu, pH=4, 50 mg adsorbent, 120 devir/dk karıştırma hızı, 30 °C sıcaklık, 24 saat temas süresi)

Solüsyon pH’nın arıtıma etkisinin incelenmesi

(<100 μm ve 1:1 g/g oranındaki alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları, 50 mg/l Pb^{+2} , 200 ml atıksu, pH=2, 3, 4, 5, 6, 6,5 ve 7, 120 devir/dk karıştırma hızı, 30 °C sıcaklık, 24 saat temas süresi)

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

(<100 μm ve 1:1 g/g oranındaki alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları, 50 mg/l Pb^{+2} , 200 ml atıksu, pH=4, 120 devir/dk karıştırma hızı, 30 °C sıcaklık, 5 dakika, 30 dakika, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 18 ve 24 saat temas süresi)

Adsorpsiyon izoterminin incelenmesi

(<100 μm ve 1:1 g/g oranındaki alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları, 200 ml atıksu, 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/l Pb^{+2} başlangıç konsantrasyonları, pH=6, 120 devir/dk karıştırma hızı, 30 °C sıcaklık, 24 saat temas süresi)

Şekil 3.2. Kesikli sistemde Pb^{+2} arıtım çalışmaları

İlk olarak alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının çeşitli oranlarda hazırlanmasının Pb^{+2} giderimi üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde yukarıda belirtilen deney koşulları baz alınmış ve 1:1, 1:2 ve 1:0,5 g/g alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları kullanılmıştır. Hazırlanan kompozit boncuklardan 50 mg kullanılarak 50 mg/l Pb^{+2} içeren 200 ml sentetik atıksu ile pH 4'te 30 °C'de 24 saat boyunca 120 devir/dk karıştırma hızı ile deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

pH parametresinin bir fonksiyonu olan sıfır yük noktası (pH_{pzc}), maddenin yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeridir (Singh vd., 2014). Adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilecek verim için oldukça önemli bir parametre olan uygun pH değerinin belirlenmesini sağlamaktadır. İlgili adsorbentlerin (alginat, yumurta kabuğu (<100µm) ve 1:1 g/g oranındaki alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları) sıfır yük noktalarının belirlenmesi sonucunda pH değeri ile aralarındaki ilişkinin elde edilecek verimi olumlu yönde etkilemesi amacı ile çeşitli pH değerlerinde giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda ilk olarak HCl ve NaOH kullanılarak pH 2, 3, 4, 5, 6, 6,5 ve 7 değerlerinde hazırlanan 50 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip 200 ml numunelere 50 mg adsorbent eklenmiş, 30 °C'de 120 devir/dk karıştırma hızında 24 saat çalkalanmıştır. Belirlenen süre sonunda numuneler alınmış ve son Pb^{+2} konsantrasyonları ölçülmüştür. pH_{pzc} değerlerinin belirlenmesi için sırası ile alginat, yumurta kabuğu (<100µm) ve 1:1 g/g oranındaki alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları hazırlanan 1 L 0,01 M NaCl çözeltisinin 50'er ml ayrılması ile pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 değerlerinde çözeltiler içerisine her bir adsorbentten 100 mg eklenmiştir. Hazırlanan 50 ml'lik çözeltiler belirtilen pH değerlerinde Pb^{+2} konsantrasyonu 50 mg/l, 30 °C'de 24 saat boyunca 120 devir/dk karıştırma hızı ile çalkalanmış ve 24 saatin sonunda her bir çözeltinin pH değerleri pH metre aracılığıyla ölçülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen pH değerleri ve pH_{pzc} değerleri değerlendirilmiş ve devam eden deneylere ait pH değeri elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda 6 olarak belirlenmiştir.

Sentetik atıksu ile gerçekleştirilen deneylerin ardından alginat yumurta kabuğu kompozit boncuklarının çeşme suyu ve gerçek akü üretim tesisi atıksuyundaki giderim performansının incelenmesi için kesikli arıtım deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çeşme suyu ve akü üretim tesisi deşarj aşamasından temin edilen gerçek atıksu ile yapılan kesikli arıtım çalışmaları 50 mg/l Pb^{+2} içeren 200'er ml atıksu ile 50 mg adsorbent kullanılarak 24 saat süresince çeşme suyu için pH=6, endüstriyel atıksu için pH=4'te 120 devir/dk karıştırma hızında 30 °C'de gerçekleştirilmiştir. Akü üretim tesisi deşarj ünitesinden temin edilen atıksu numunesindeki Pb^{+2} ağır metal iyon konsantrasyonu göreceli düşük olduğundan kıyaslama amacıyla sentetik atıksu arıtma deneylerindeki seviye olan 50 mg/l'ye ayarlanmıştır.

3.2.4. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları kullanılarak sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi çalışmasına ait adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi aşamasında <100µm boyutunda yumurta kabukları kullanılarak 1:1 g/g alginat-

yumurta kabuğu kompozit boncukları hazırlanmıştır. Hazırlanan boncuklar ile 50 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip 200 ml sentetik atıksu numunesinde, pH 4'te 30 °C'de 15 dakika, 30 dakika, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 18 ve 24 saat boyunca deneyler gerçekleştirilmiş ve belirlenen süreler sonunda su numuneleri alınarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçların incelenmesi ve gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi için en uygun kinetik modelin belirlenebilmesi için Pseudo birinci derece kinetik model, Pseudo ikinci derece kinetik model, Partikül İçi Difüzyon modeli ve Elovich kinetik modeli incelenmiştir.

3.2.5. Adsorpsiyon izotermının incelenmesi

Artırılması planlanan akü üretim tesisi atıksuyundaki Pb^{+2} konsantrasyonu için bir ön değerlendirme olması amacı ile farklı Pb^{+2} başlangıç konsantrasyonlarına sahip çözeltiler ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Kullanılması planlanan adsorbentin farklı kurşun konsantrasyonlarına sahip atıksulardaki arıtım veriminin incelenmesi amacı ile 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/l Pb^{+2} başlangıç konsantrasyonlarına sahip çözeltilere 50 mg adsorbent eklenerek pH 6'da 30 °C'de 24 saat boyunca 120 devir/dk karıştırma hızı ile çalkalanmıştır. Belirtilen süre sonunda numuneler alınmış ve arıtım verimleri incelenerek ilgili parametrenin arıtım verimine etkisi değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçların incelenmesi ve gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi için en uygun izoterm modelinin belirlenebilmesi için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiştir.

3.2.6. Geri kazanım çalışması

Atıksudan ağır metal giderimi için kullanılan alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi için desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım deneyleri için 1 M ve 0,1 M'lık NaOH, NaCl, ve HNO_3 solüsyonları hazırlanmıştır. Öncelikle adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 50 mg alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları içerisinde pH=6 değerindeki 200'er ml 50 mg/l Pb^{+2} içeren solüsyonlara eklenmiş ve 120 devir/dk karıştırma hızında 30 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonrasında boncuklar tartılmış ve 2 gün boyunca 35 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Boncukların kuruma işlemi tamamlandığında sonra 50'er ml belirtilen kimyasallar içerisinde 120 devir/dk karıştırma hızında 30 °C'de 24 saat boyunca çalkalanmışlardır. Desorpsiyon deneylerinin ardından 0,1 M NaOH içerisinde bekletilmiş olan boncuklarda deformasyon meydana geldiği görülmüş ve 1 M HNO_3 ile 0,1 M HNO_3 elde edilen veriler arasında dikkate alınır bir fark görülmemesi sebebi ile devam eden deneylerde 0,1 M HNO_3 ile devam edilmesine karar verilmiştir.

3.2.7. Kolon düzeneğinin oluşturulması

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile atıksudan ağır metal gideriminde kolon sisteminde gerçekleştirilecek olan arıtım deneyleri için iç çapı 2 cm, yüksekliği 40 cm olan cam bir kolon kullanılmıştır. Kompozit boncukların

kolon içerisinde sabit durmasını sağlaması amacı ile cam yünü kullanılmıştır. Deney sistemine ait fotoğraf Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Kolon düzeneği

3.2.8. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının sürekli sistemde ağır metal gideriminde kullanımı

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının arıtım performansının çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyunda incelenmesi amacı ile şırınga kullanılarak sürekli arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. İlgili prosedür 'Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals' çalışmasından uyarlanmıştır (Lu vd., 2015). Lu vd. (2015)'in çalışmasında 5 ml hacmindeki, 3 ml metilen mavisi içeren atıksu bulunan şırıngalar içerisine 120 adet ıslak sodyum alginat boncuğu eklenmiş ve 1 damla/saniye akış hızında arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüksek lisans tezi kapsamında gerçekleştirilen arıtım işleminde ise 20 ml hacmindeki şırıngalar

içerisine 8 mg kompozit boncuk ve 10 mg/l Pb^{+2} içeren 12 ml'lik su numuneleri eklenmiştir. Her iki su numunesi için de 3 ml/dk akış hızında çalışılmıştır. Arıtım işlemi 3 tur şeklinde gerçekleştirilmiş ve her tur sonunda arıtılmış sudan belirli miktarda numune arıtım performansının ölçülmesi için alınmış ve geriye kalan miktar şırınga içerisine tekrar doldurularak arıtım işlemine devam edilmiştir.

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile atıksudan Pb^{+2} giderimi çalışması kapsamında sürekli sistemde ağır metal giderim verimi incelenmiştir. Kesikli arıtım sisteminde istenilen verimin elde edilmesi sonucunda oluşturulan yeni adsorbentin gerçek arıtım uygulamalarındaki arıtım performansı hakkında fikir sahibi olunabilmesi amacıyla bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, atıksu 40 cm yükseklik 2 cm iç çapa sahip cam kolon içerisine 10 g alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuğu (1:1 g/g) yerleştirilmiş ve cam yünü kullanılarak kolona sabitlenmiştir. Arıtım işlemi için 10 mg/l Pb^{+2} içeren, pH=6 değerinde olan atıksu 20 gün süresince cam kolondan sabit akışta (3 ml/dk) geçirilmiştir ve kolondan geçen atıksudan numuneler toplanmıştır. Toplanan numuneler HNO_3 ile asitlenerek ICP-OES analizi ile metal ölçümü yapılarak kadar buzdolabında muhafaza edilmişlerdir. Adsorpsiyon kırılma eğrisi oluşturulmuş ve sıçrama zamanı olarak ilgili ağır metallerin giderim veriminin %10'un altına düşmesi esas alınmıştır.

3.2.9. Kolondaki giderim veriminin hesaplanması

Sabit yataklı kolon sistemlerinde adsorpsiyon kinetiğinin hesaplanabilmesi için belirli bir kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesi C_e/C_0 'ın zamana bağlı grafiğinin oluşturulması ile elde edilen grafik kullanılabilir (Argun, 2007). Çıkış hacmi ya da zamanın fonksiyonu olarak C_e (çıkış konsantrasyonu) / C_0 (giriş konsantrasyonu) değişimi kırılma eğrisi olarak tanımlanır. Çıkış hacmi (V_{eff}) Eşitlik 3.1'de gösterildiği şekilde hesaplanır (Malkoç, E.; Nuhoglu, 2006).

$$V_{eff} = Q t_{top} \quad (3.1)$$

Eşitlikte;

Q: Akış hızı (ml/dakika)

t_{top} : toplam akış zamanı

Maksimum kolon kapasitesi olarak ifade edilen q_{top} (mg), debi ve başlangıç metal konsantrasyonu için zamana karşı belirlenen metal konsantrasyonunun grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrinin altında kalan alanın (A) hesaplanması ile bulunur (Eşitlik 3.2)

$$q_{top} = Q \int_{t=0}^{t=top} C_{ad} dt \quad (3.2)$$

$$q_{top} = Q \int_{t=0}^{t=ttop} (C_0 - C_e) dt \quad (3.3)$$

Eşitlikte;

t_{top} : toplam akış zamanı (dakika)

Q : Akış debisi (ml/dakika)

C_{ad} : Giriş konsantrasyonu- çıkış konsantrasyonu

Kolona gönderilen toplam kirletici miktarı (m_{top}) Eşitlik 3.4'te gösterildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$m_{top} = C_0 Q t_{top} \quad (3.4)$$

Kolonda dengede uzaklaştırılan adsorban miktarı yani maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{eq} Eşitlik 3.5'teki gibi hesaplanır.

$$q_{eq} = \frac{q_{top}}{x} \quad (3.5)$$

Buradaki X ; adsorbent miktarını (g) ifade eder.

3.2.12.1. Thomas Metodu

Kolon sisteminde gerçekleştirilen arıtım sistemlerinde elde edilecek verimin yüksek olmasında kolon dizaynı önemli bir parametredir. Buna ek olarak alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının kullanılması ile kolon sisteminde atık sudan ağır metal giderimi çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edilebilmesi için kolon dizaynı gereklidir. Dizaynın istenilen şekilde yapılabilmesi için çıkış derişim zaman profilinin ya da kırılma eğrisinin elde edilmesi gerekmektedir. Bu verilerin elde edilmesi için de Thomas yöntemi kullanılmaktadır (Eren, 2013). İlgili çalışma kapsamında da Thomas modeli kullanılmıştır ve modele ait denklem Eşitlik 3.6'da gösterilmektedir (Malkoç, E.; Nuhoglu, 2006).

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th}}{Q}(q_0 X - C_0 V_{eff})\right)} \quad (3.6)$$

Eşitlikte;

K_{th} : Adsorpsiyon hızı sabiti (Thomas hız sabiti) (ml/(dk.mg))

q_0 : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (yatağın adsorpsiyon kapasitesi)(mg/g)

V_{eff} : Kolondan atılan hacim (Q.t)ml

X: Kolondaki adsorbentin kütlesi (g)

Q: Akış hızı (ml/dk.)

Thomas modelinin lineer hali ise Eşitlik 3.7'deki gibidir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \frac{k_{th} q_0 X}{Q} - \frac{k_{th} C_0}{Q} V_{eff} \quad (3.7)$$

Burada $\ln[(C_0/C)-1]-t$ veya $\ln[(C_0/C)-1]-V$ grafiği çizilir ve adsorpsiyon kapasitesi (q_0 , mg/g) ve Thomas hız sabiti (k_{Th} , ml/dk.mg) bulunur.

3.2.12.2. Adams-Bohart Metodu

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile atıksudan Pb^{+2} giderimi gerçekleştirilen çalışma kapsamında adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılabilmesi için kullanılan diğer model Adams-Bohart modelidir. Adams-Bohart modeline göre adsorpsiyon hızı adsorbentin artık kapasitesi ve adsorbe eden türlerin konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu ifade etmektedir. Adams-Bohart modeline ait denklem Eşitlik 2.8'de yer almaktadır.

$$\ln\frac{C_e}{C_0} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{z}{U_0} \quad (3.8)$$

Eşitlikte;

k_{AB} : Adams-Bohart kinetik sabiti (l/mg.dk.)

No: Doygunluk konsantrasyonu (mg/l)

z: Yatak derinliği (cm)

U_0 : Akış hızı (cm/dk)

Ayrıca k_{AB} ve N_0 değerleri belirlenen akış hızı ve yatak derinliğinde C_e/C_0 'ın zamana karşı çizilen grafiğinden belirlenmektedir.



4. BULGULAR

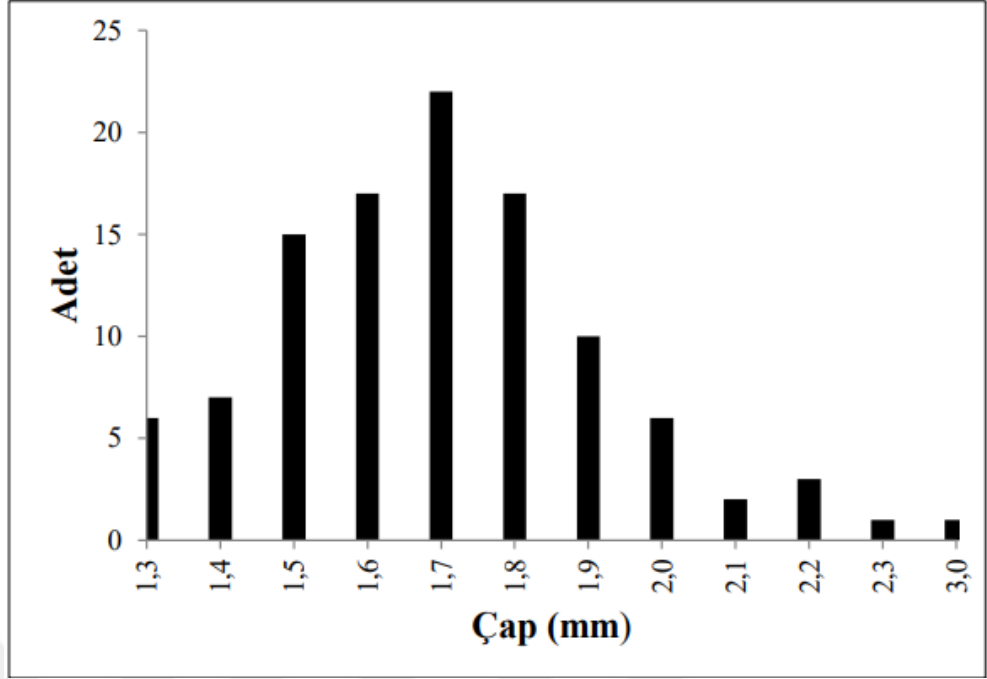
4.1. Alginat-Yumurta Kabuğu Boncuklarının Karakterizasyonu

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının karakterizasyonlarının belirlenmesi kapsamında boncukların en-boy oranlarının saptanabilmesi için boncuk boyut dağılımı analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de gösterilen boncuklara ait fotoğraf ImageJ programına yüklenerek boncuklara ait boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Şekil 4.2’de gösterilen veriler ile ImageJ programında 107 adet boncuğa ait veriler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlarda ortalama boncuk çapının 1,7 mm olduğu görülmüştür.

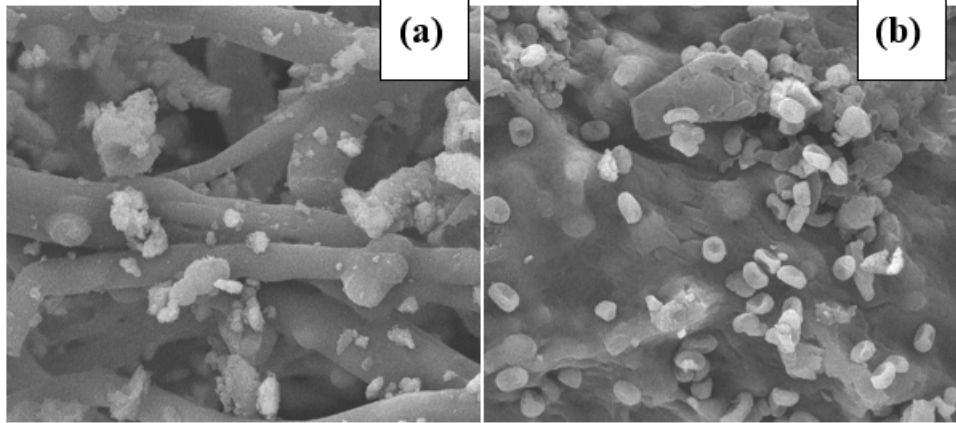


Şekil 4.1. ImageJ programına aktarılan alginat-yumurta kabuğu boncuklarının görünümü

Çalışma kapsamında yumurta kabuğu tozu (<100 µm) ve alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait SEM görüntüleri elde edilmiştir. Bursa Teknik Üniversitesi merkezi labı tarafından gerçekleştirilen analizlere ait görüntüler Şekil 4.3’te gösterilmektedir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde, yumurta kabuğu tozlarının iç içe geçmiş karmaşık bir yapıda olduğu görülebilmektedir. Alginat- yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait görüntü incelendiğinde ise çatlaklı ve porlu bir yapı görülmektedir. Elde edilen kompozit boncuğun yumurta kabuğu partiküllerinin alginatın içerisine geçmesi ile oluştuğu söylenebilir.



Şekil 4.2. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının ImageJ programı ile elde edilen boyut dağılımı analizi



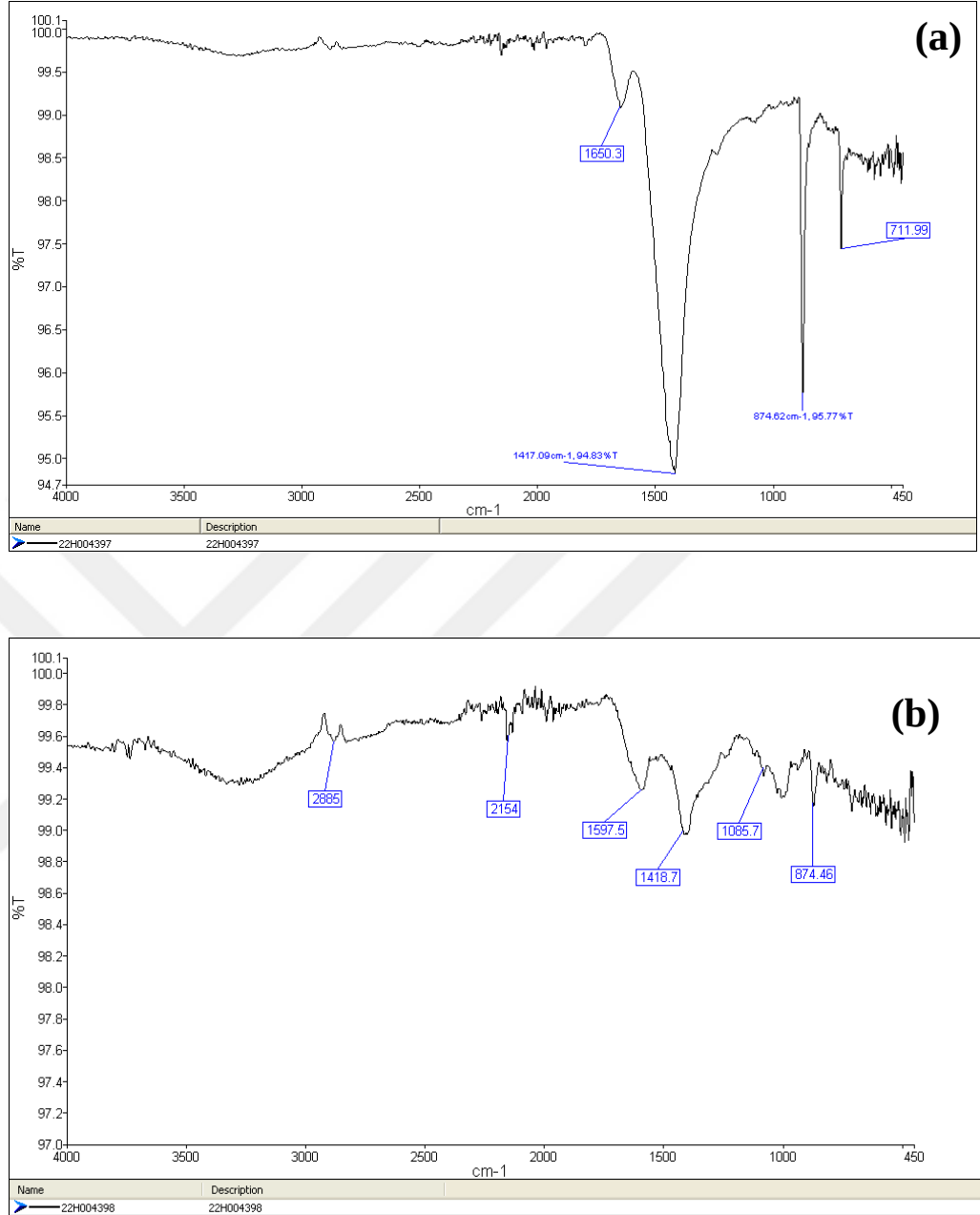
Şekil 4.3. SEM görüntüleri; a) yumurta kabuğu tozu (<100 µm); b) alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuğu

Orta Doğu Teknik Üniversitesi merkezi laboratuvarı tarafından gerçekleştirilen BET ölçümleri sonucunda yumurta kabuğu tozu (<100 µm), alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ve alginat boncuğuna ait yüzey alanları sırası ile 6,561 m²/g, 3,721 m²/g ve 0,8323 m²/g olarak belirlenmiştir.

Yumurta kabuğu tozu ($<100 \mu\text{m}$), alginat boncukları, temiz ve doymuş alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının kimyasal içeriğinin anlaşılabilmesi amacıyla gerçekleştirilen FTIR incelemeleri sonuçları Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Yumurta kabuğu tozuna ait FTIR görüntüsü incelendiğinde belirgin pik noktalarının 1650 , 1418 , 874 ve 712 cm^{-1} noktalarında olduğu görülmektedir. Pik noktaları orta-IR spektrumunda karakteristik nokta denilen bölgede elde edilmiştir. Buna göre elde edilen bilgiler yumurta kabuğuna özel, karakteristik bileşenler olduğunu göstermektedir (Bayu vd., 2019). 1650 cm^{-1} ve 1418 cm^{-1} noktalarında elde edilen pikler yumurta kabuğu tozu içerisindeki karbon çift bağlarını ve aromatik bileşikler temsil etmektedirler. Bu pik noktaları aynı zamanda yumurta kabuğu içerisinde bulunan amid, amino ve karboksil gruplarının varlığını temsil etmekte, glikoprotein tabakasındaki amin titreşiminin meydana geldiğini göstermektedirler (Arami, Yousefi Limaee, ve Mahmoodi 2006; Sabu vd. 2018; Choi 2019). Buna ek olarak N-H, C=N, C-O bağlarının ve COO- simetrik gerilmesinin varlığını işaret etmektedir (Baláz, 2014; Flores-Cano vd., 2013). 874 cm^{-1} ve 712 cm^{-1} noktalarındaki pikler sırasıyla C-O, C=C, C-H bağını ve C-S gerilmelerini, CaCO_3 varlığında yumurta kabuğu iç ve dış tabakalarında meydana gelen deformasyonları ve aynı zamanda kabuk içerisindeki alkanların ve aromatik bileşiklerin varlığına işaret etmektedirler (Tsai vd. 2006; Flores-Cano vd. 2013; Baláz 2014; Guo vd. 2017; Hosseini vd. 2017; Annane, Lemlikchi, ve Tingry 2021; Jaradat, Telfah, ve Ismail 2021).

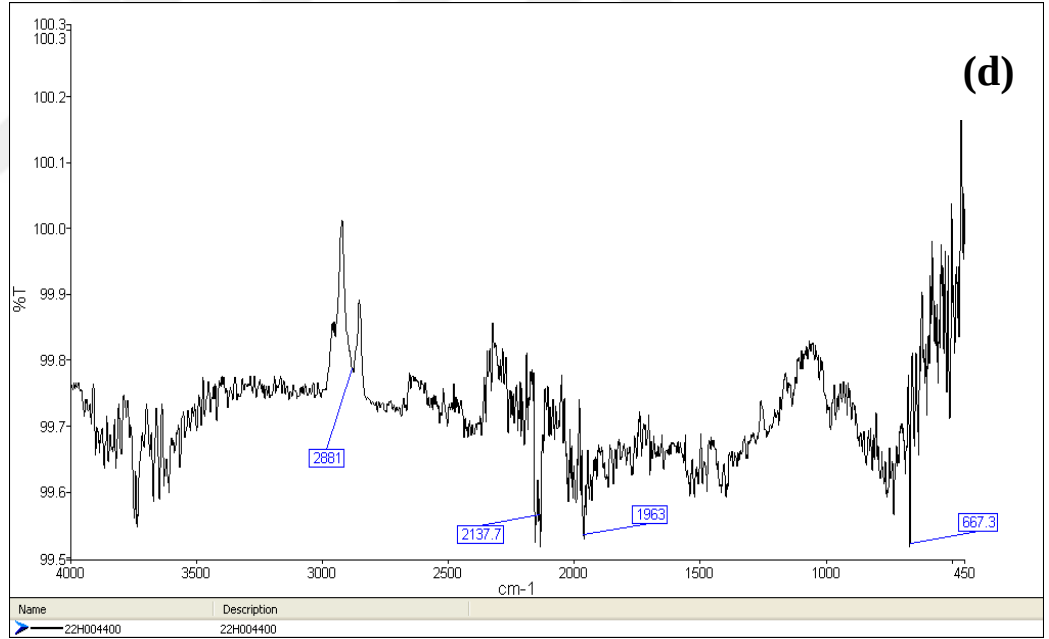
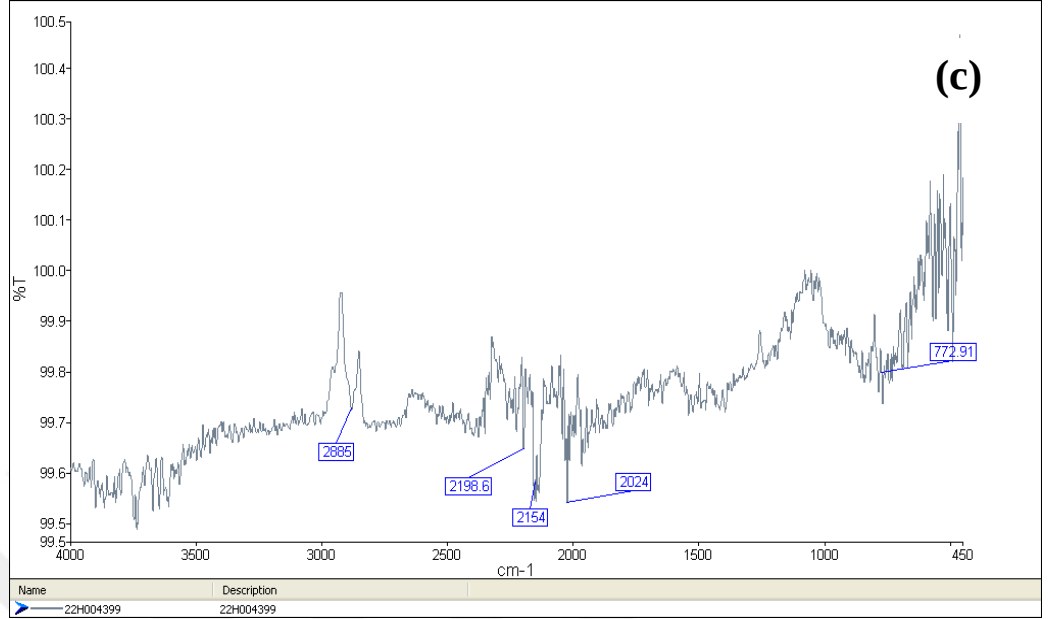
Alginat boncuklarına ait FTIR verileri incelendiğinde 2885 ve 2198 cm^{-1} noktalarında belirgin pikler elde edildiği görülmüştür. $3000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ arasında elde edilen bu pik noktaları alginat materyali içerisindeki C-H, C-O C $\equiv$ C, C $\equiv$ N, =C-H ve =CH $_2$ varlığını göstermektedir (Baláz, 2014; H. J. Choi, 2019; H. Li vd., 2018). Ek olarak $2100\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ civarında elde edilen pik noktaları alginat içerisindeki karbon içeriğini temsil etmektedir.

Atıksudan kurşun gideriminde kullanılacak olan, alginat ve yumurta kabuğu tozu bileşiminden oluşan alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait pik noktaları bize adsorbentin kimyasal içeriği hakkında bilgi vermektedir. Alginat boncuklarında elde edilen 2885 cm^{-1} civarındaki pik noktaları kompozit materyale ait verilerde de görülmektedir. Kompozit boncuğu oluşturan diğer bir materyal olan yumurta kabuğuna ait $1500\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki pik noktalarına alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait verilerde de rastlanmaktadır. Temiz kompozit boncuklar ile yapılan deneylerde elde edilen 1597 ve 1418 cm^{-1} noktalarındaki pikler yumurta kabuğu içerisindeki amin, amid, amino ve karboksil gruplarının kompozit boncuklara aktarıldığını ve COO- simetrik gerilmesi de dahil olmak üzere C=N, C-O, -NH gerilmelerinin kompozit boncuklar içerisinde de meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.4. FTIR görüntüleri; a)Yumurta kabuğu tozu (<100 µm); b)alginat boncukları; c)temiz alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları; d)doygun alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları

Şekil 4.4.'in devamı



Temiz ve doymun alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait FTIR görüntülerinin karşılaştırılması ile arıtım işlemi sonrasında kullanılan materyalin karakterizasyonunda meydana gelen değişiklikler değerlendirilmiştir. Temiz alginat-yumurta kabuğu boncuklarında karakteristik pik noktaları 3000-1400 cm⁻¹ aralığında meydana gelirken arıtım işleminden geçmiş olan doymun kompozit boncuklarda elde edilen pik noktalarının 3000 cm⁻¹ ile 600 cm⁻¹ aralığına kadar genişlediği gözlemlenmiştir. 800-600 cm⁻¹ aralığında görülen pik noktalarının yumurta kabuğu tozları ile elde edilen FTIR verilerine benzerlik göstermesi, doymun alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarında yumurta

kabuğu vasıtası ile kazanılan kimyasal karakterizasyonun temiz boncuklara kıyasla daha baskın olduğunu göstermektedir. Belirtilen aralıkta gözlemlenen pikler, atıksudan ağır metal giderimi işleminin kompozit boncuklardaki C-H gerilmesini ve aynı zamanda C-O, C-C, C-N C=C ve C-S bağlarına herhangi bir etkisinin bulunmadığını, bu bağların arıtım işlemi sonrasında da korunduğunu göstermektedir.

Temiz alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait verilerde gözlemlenen 2885 cm^{-1} pik noktası, Pb^{+2} ağır metal giderim işlemi sonrasında incelenmiş olan doygum alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarında da gözlemlenmektedir. Bu durum, belirtilen pik noktasındaki kimyasal bağların ağır metal giderimi prosesinde bir rol oynamadığını yönünde yorumlanmaktadır.

Arıtım işleminde geçirilmemiş temiz alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait verilerde gözlemlenen 1597 cm^{-1} noktasında bulunan pik noktası kompozit boncukların oluşturulmasında kullanılan yumurta kabuğu tozundan kompozit boncuğa aktarılan amino ve karboksil gruplarını, amid ve aminleri temsil etmektedir. Ayrıca N-H ve C=N bağlarının yumurta kabuğu tozundan kompozit boncuklara aktarıldığını göstermektedir.

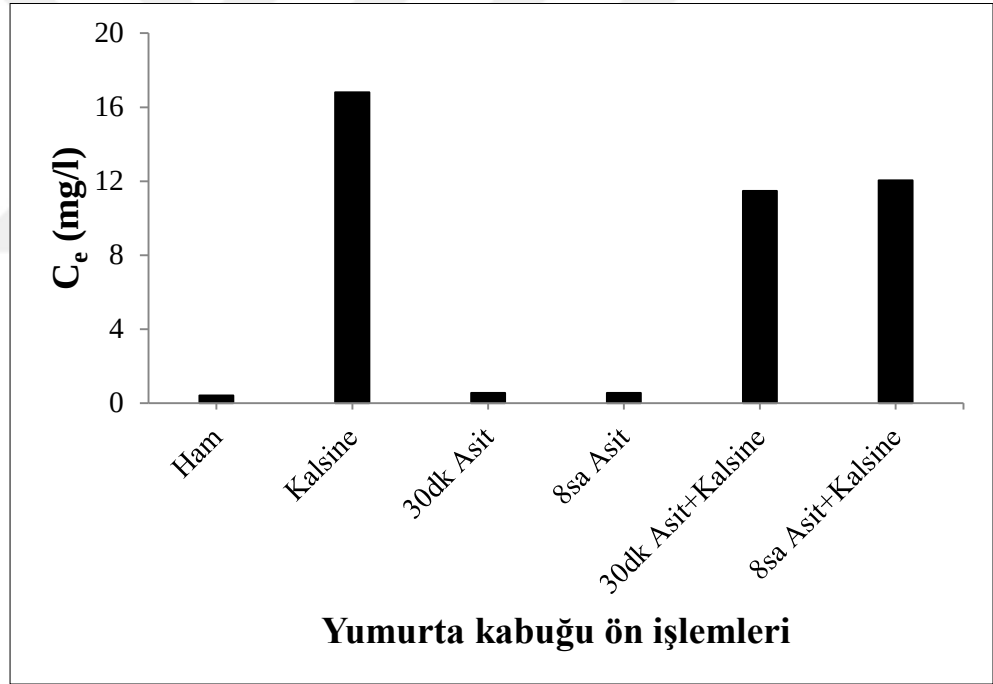
Aynı şekilde temiz alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarında ait FTIR verilerinde kaydedilmiş olan 1418 cm^{-1} pik noktası, yumurta kabuğu tozundaki C-O, -NH, COO- bağları ve karboksil gruplarının oluşturulan alginat-yumurta kabuğu kompozitine aktarıldığını görülmektedir.

Temiz alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarında gözlemlenen bu pik noktaları arıtım sonrasında, doygum kompozit boncukta, 667 cm^{-1} pik noktası olarak görülmüştür. Temiz ve doygum kompozit boncuklar arasındaki bu farklılık, 1597 cm^{-1} ve 1418 cm^{-1} noktalarının temsil ettiği amino ve karboksil gruplarının ve önceden belirtilmiş olan çeşitli diğer kimyasal bileşiklerin ağır metal gideriminde rol oynadığı, Pb^{+2} ağır metal iyonlarının arıtım işlemi sırasında belirtilen amin ve karboksil gruplarına bağlanarak adsorbe oldukları yönünde yorumlanmaktadır. Doygun kompozit boncuğa ait verilerde görülen 667 cm^{-1} pik noktası ise, ağır metal iyonlarının kompozit boncuklardaki söz edilen bölümlere bağlanması sonucunda kompozit boncukların dış tabakalarında meydana gelen deformasyonu temsil etmektedir.

4.2. Yumurta kabuğuna uygulanan çeşitli ön işlemlerin Pb^{+2} arıtım verimine etkisinin incelenmesi

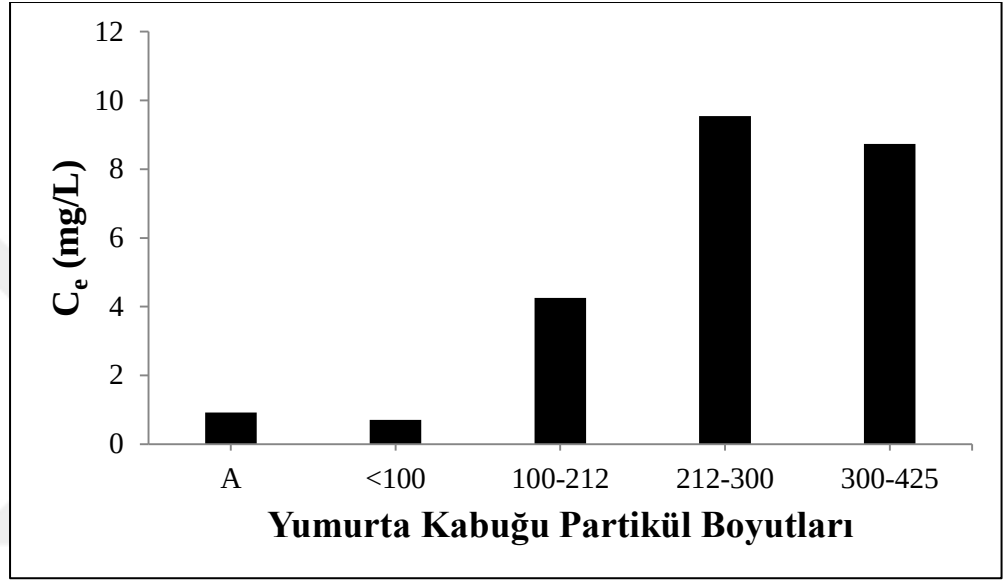
Yumurta kabuklarının %5'lik HCl içerisinde bekletilme sürelerinin sentetik atıksuda Pb^{+2} giderimine olan etkisinin incelenmesi kapsamında gerçekleştirilen deneyler 50 mg/l Pb^{+2} içeren 200 ml sentetik atıksuda, 50 mg adsorbent ile pH 4'te, 30 °C sıcaklıkta, 120 devir/dk karıştırma hızında 24 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Deney kapsamında ham yumurta kabuğu, 30 dakika ve 8 saat süresince %5'lik HCl içerisinde bekletilmiş yumurta kabukları ve asitte bekletilen yumurta kabuklarının 800 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilmiş alternatifleri adsorbent olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.5'te görüldüğü üzere gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonucunda yalnızca durulama ve kurutma işlemleri uygulanmış ham yumurta kabuğu ile başlangıç ağır metal konsantrasyonu 50 mg/l olan sentetik atıksudaki son konsantrasyon 0,42 mg/l'ye düşmüştür. Ham yumurta kabuğunun kalsine edilmiş alternatifini ile yapılan çalışma sonucunda ise ağır metal konsantrasyonu 16,8 mg/l'ye düşmüştür. Yumurta kabuğunun 30 dakika ve 8 saat süresi ile %5'lik HCl içerisinde bekletilmesi ile oluşturulan adsorbent çeşitleri ile gerçekleştirilen çalışmalarda ise başlangıçta 50 mg/l olan Pb^{+2} konsantrasyonu her iki adsorbent ile gerçekleştirilen arıtım sonucunda 0,56 mg/l'ye düştüğü görülmüştür. Asitte bekletilen yumurta kabuklarının kalsine edilmesi ile oluşturulan bir diğer adsorbent çeşitleri ile gerçekleştirilen deney sonucunda ise sentetik atıksudaki son ağır metal konsantrasyonu 30 dakika asitte bekletilerek kalsine edilen adsorbent kullanılarak yapılan çalışmada 11,48 mg/l, 8 saat asitte bekletilen diğer çeşidinde ise 12,04 mg/l olarak ölçülmüştür. Yumurta kabuğu temel alınarak oluşturulan çeşitli adsorbentler ile sentetik atıksuda Pb^{+2} gideriminin incelendiği deneyler kapsamında en yüksek ağır metal giderim verimi (%99,1) yalnızca durulama ve kurutma işlemleri uygulanan ham yumurta kabuğu ile elde edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5. Ham ve çeşitli ön işlemler uygulanmış yumurta kabukları ile sentetik atıksuda Pb^{+2} giderimi ($C_0=50$ mg/l)

Çalışma kapsamında alginat ile kompozit boncuk oluşturulmasında kullanılan yumurta kabuklarının partikül boyutunun atıksudan ağır metal giderimine olan etkisinin incelenmesi için elekler kullanılarak elde edilen <100, 100-212, 212-300 ve 300-425 μm boyutlarındaki yumurta kabukları ile sentetik atıksuda Pb^{+2} giderim çalışması gerçekleştirilmiştir. İlgili çalışma 50 mg/l Pb^{+2} içeren 200 ml sentetik atıksuda, 50 mg adsorbent (ham yumurta kabuğu ya da 1:1 g/g oranında alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları) ile pH 4'te, 30 °C sıcaklıkta, 120 devir/dk karıştırma hızında 24 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6'da yapılan deneyler sonucunda elde edilen giderim performansları görülebilmektedir



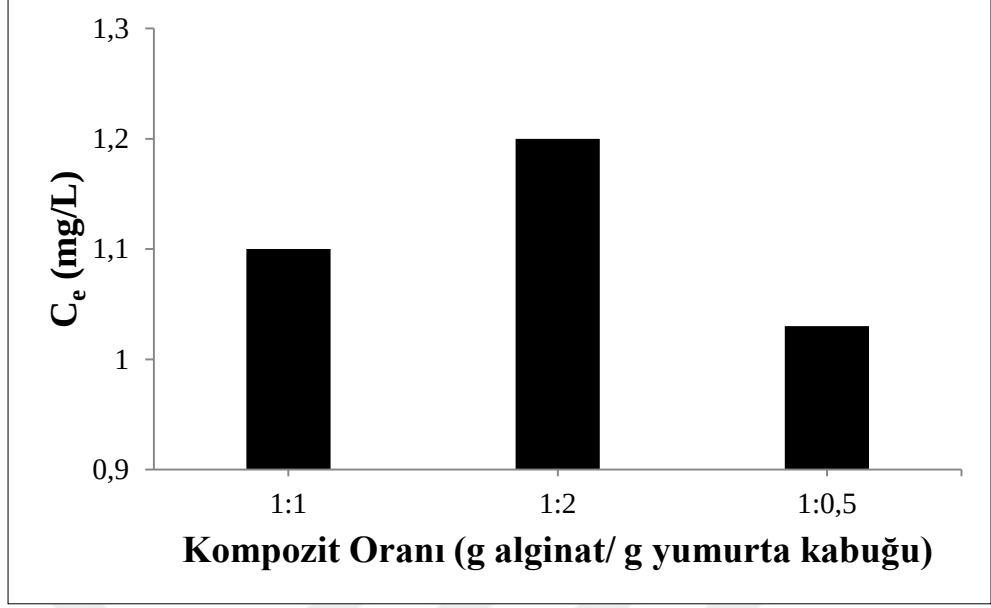
Şekil 4.6. Çeşitli boyutlardaki yumurta kabukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi ($C_0=50$ mg/l; A:Alginat)

İlgili sonuçlar incelendiğinde 100 µm'den küçük boyutlardaki yumurta kabuklarının tek başına adsorbent olarak kullanılması ile başlangıçta 50 mg/l olan Pb^{+2} konsantrasyonu 24 saat sonunda 0,311 mg/l'ye düşmüştür. 100-212, 212-300 ve 300-425 µm boyutlarındaki yumurta kabuklarının tek başına kullanılması ile yapılan çalışmalarda 24 saat sonundaki Pb^{+2} konsantrasyonu sırası ile 4,253 mg/l, 9,545 mg/l, 8,735 mg/l olduğu gözlemlenmiştir. Ham yumurta kabuğu ile yapılan deneylerde sentetik atıksudan kurşun giderimi için en uygun partikül boyutunun 100 µm ve daha küçük boyutlar olduğu görülmüştür. Yumurta kabuklarının alginat ile birleştirilmesi ile oluşturulan kompozit boncukları ile yapılan deney sonuçları incelendiğinde en yüksek giderimin (% 99) 100 µm ve daha küçük boyutlardaki yumurta kabuklarının kullanılması ile oluşturulan kompozit boncuklar ile elde edilmiştir. Diğer kompozit boncuklar (100-212, 212-300 ve 300-425 µm boyutlarında yumurta kabukları ile 1:1 g/g oranında alginat yumurta kabuğu birleşimi) ile elde edilen sonuçlarda ise başlangıç iyon konsantrasyonu 50 mg/l olan Pb^{+2} 'nin deney sonucunda sırası ile 4,253 mg/l, 9,545 mg/l, 8,735 mg/l olduğu görülmüştür. Alginat ile kompozit oluşturularak atıksudan ağır metal giderimi için değerlendirilecek adsorbent için partikül boyutunun elde edilecek adsorpsiyon verimine olan etkisinin incelendiği deneyler ile elde edilen tüm sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek verimin (%98,6) 100 µm ve daha küçük boyutlardaki yumurta kabukları kullanılarak oluşturulan alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile elde edildiği görülmüştür. Bu kapsamda, çalışmada yapılacak olan deneylerde kullanılacak yumurta kabukları belirlenen partikül boyutunda kullanılacaktır.

4.3. Alginat-Yumurta Kabuğu Kompozit Boncuklarının Kesikli Sistemde Pb^{+2} Gideriminde Kullanımı

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile atıksudan ağır metal giderimi çalışmasında elde edilecek verime etkisinin incelenmesi için çeşitli oranlarda (1:1, 1:2, 1:0,5 g/g) kompozit boncuklar kullanılarak arıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. 50 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip atıksuda gerçekleştirilen deneyler sonucunda 1:1 g alginat/g yumurta kabuğu, 1:2 g alginat/ g yumurta kabuğu ve 1:0,5 g alginat/ g yumurta kabuğu kompozit boncukları ile atıksudaki nihai Pb^{+2} iyon konsantrasyonları Şekil 4.7'de gösterilmektedir.

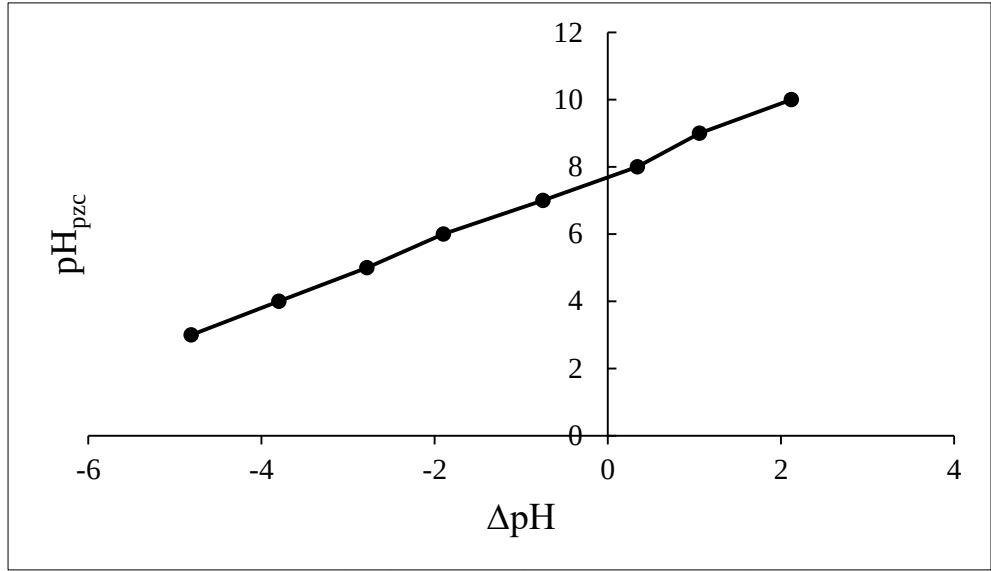
Elde edilen veriler incelendiğinde, 1:1 g alginat/g yumurta kabuğu, 1:2 g alginat/ g yumurta kabuğu ve 1:0,5 g alginat/ g yumurta kabuğu kompozit boncukları ile atıksudaki nihai Pb^{+2} iyon konsantrasyonlarının sırası ile 1,1 mg/l, 1,2 mg/l ve 1,03 mg/l'ye düştüğü görülmektedir. 1:1 ve 1:0,5 g alginat/g yumurta kabuğu kompozit boncuklarının 1:2 g alginat/ g yumurta kabuğu kompozit boncuklarına göre adsorpsiyon performanslarının daha iyi olduğu fakat elde ettikleri sonuçların benzer olduğu görülmektedir. Bu kapsamda devam eden deneylerde 1:1 g alginat/ g yumurta kabuğu kompozit boncuklarının kullanılmasına karar verilmiştir.



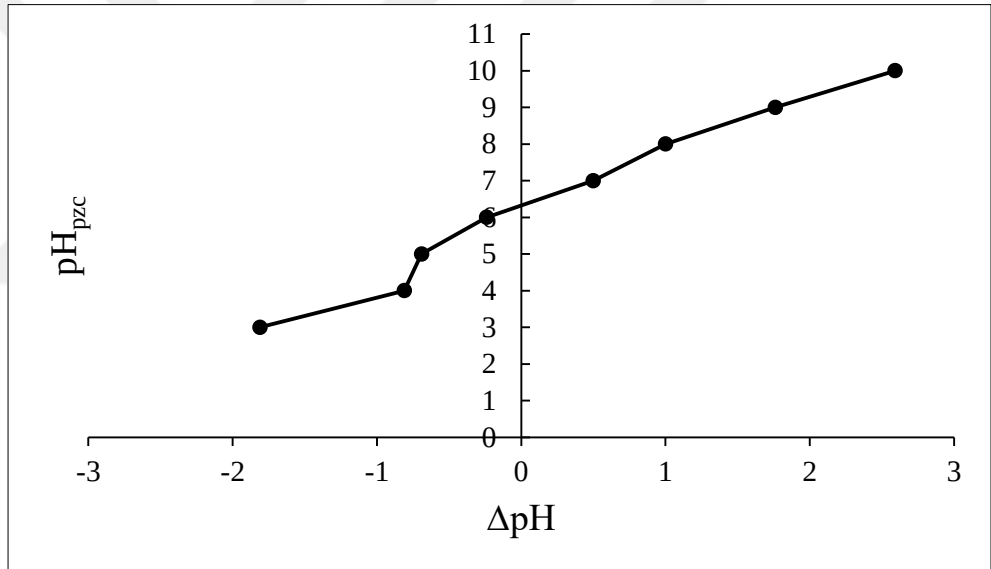
Şekil 4.7. Çeşitli oranlarda hazırlanan alginat- yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi ($C_0=50$ mg/l)

Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen kesikli sistem deneyleri ile Pb^{+2} içeren çözelti pH'nın değişmesi ile alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının ilgili kirleticiyi adsorbe etme performansının incelenmesi için pH 2, 3, 4, 5, 6, 6,5 ve 7 değerlerinde 50 mg/l Pb^{+2} içeren çözeltiler ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Yumurta kabuğu, alginat ve alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları (1:1 g/g)'na ait sıfır yük noktalarının belirlenebilmesi amacı ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler sırası ile Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da yer almaktadır. Materyallere ait veriler incelendiğinde yumurta kabuğuna ait sıfır yük noktası pH 7,6 olarak belirlenmiştir. Alginat materyaline ait sıfır yük noktası ise 6,4 olarak belirlenmiştir.

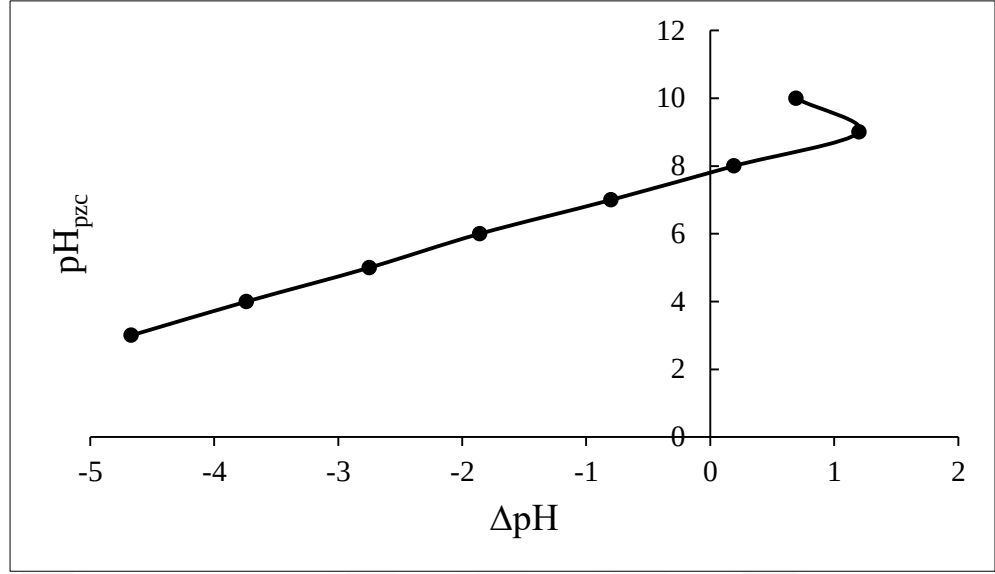
Bu pH aralığında materyaller sıfır yük noktasına ulaşmaktadır. Belirtilen iki materyalin kullanılması ile hazırlanan kompozit boncukların sıfır yük noktasına ulaştığı pH değerinin ise pH=7,8 olarak belirlenmiştir. Belirlenen pH değerlerinden yüksek pH değerlerine sahip solüsyonlarda adsorbentin yüzeyi pozitif, daha düşük değerlere sahip solüsyonlarda ise negatif olarak yüklenecektir (Canpolat & Altunkaynak, 2022). Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde oluşturulan alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının pH_{pzc} noktasının belirlenmesinde yumurta kabuğunun daha baskın olduğu söylenebilir.



Şekil 4.8. Yumurta kabuğuna sıfır yük noktası (pH_{pzc}) karakterizasyonu

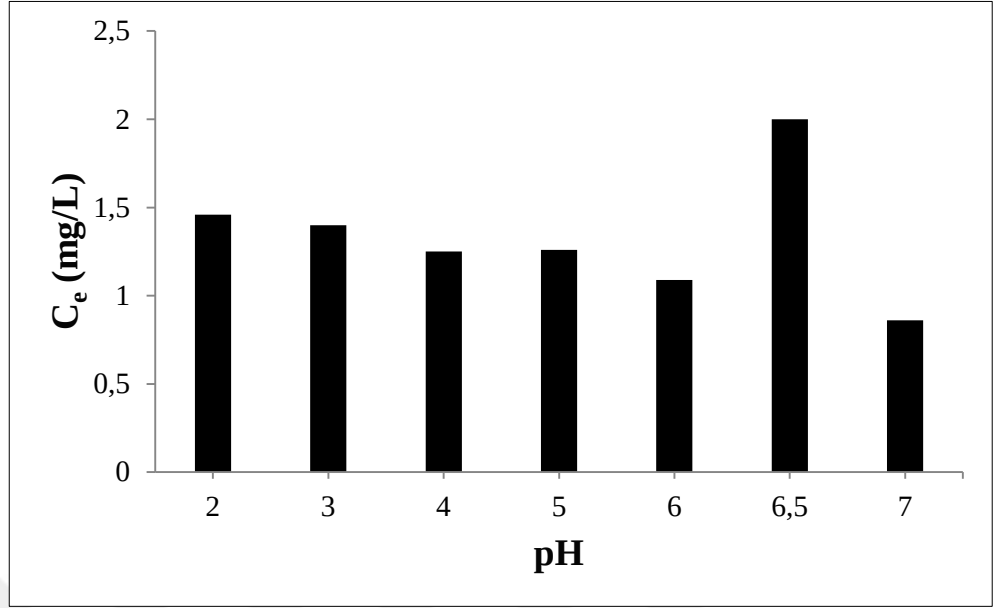


Şekil 4.9. Alginat sıfır yük noktası (pH_{pzc}) karakterizasyonu



Şekil 4.10. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları (1:1 g/g) sıfır yük noktası (pH_{pzc}) karakterizasyonu

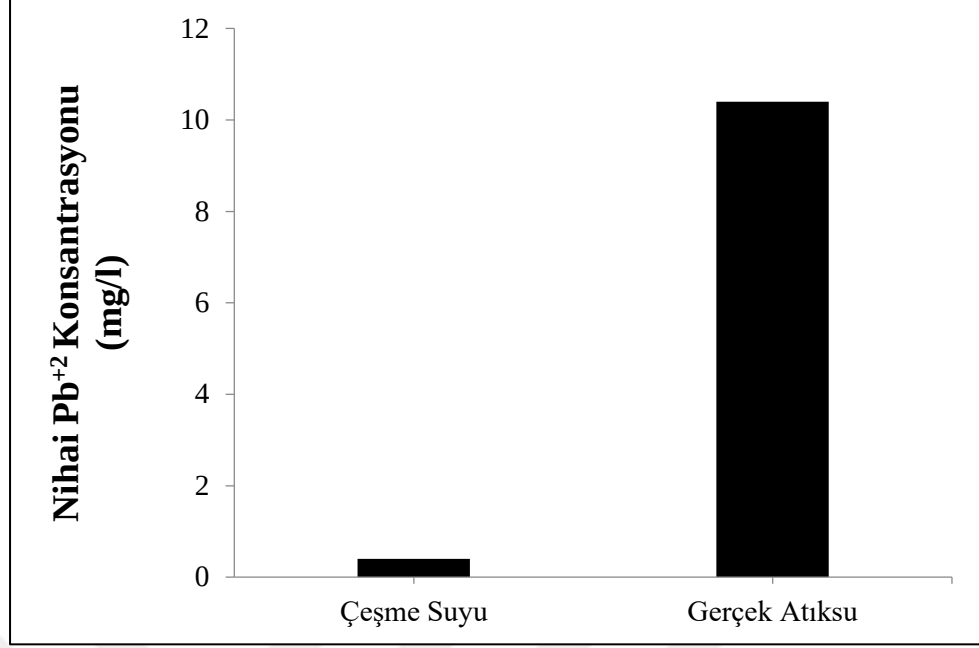
Deneyler sonucunda, elde edilen adsorpsiyon verimi ve giderilen Pb^{+2} miktarı (mg/g) Şekil 4.11’de gösterilmektedir. Şekil 4.11’de görüldüğü üzere çözelti pH’ının 6,5 değerine kadar artması ile doğru orantılı olarak adsorpsiyon işlemi sonucunda çözeltide kalan Pb^{+2} konsantrasyonu azalmaktadır. pH 6,5 değerinde istenilen giderim elde edilememiş ve en yüksek giderim verimi pH 7’de elde edildiği görülmektedir fakat deney işlemi sırasında Pb^{+2} içeren sentetik atıksu çözeltisinin pH=7 olduğu durumda çözeltide hidroksit çözmesini belirten beyaz tanecikler oluşarak bulanıklaşma meydana geldiği görülmüştür. Bu durumda, en yüksek arıtım verimi elde edilen pH değeri 6 olarak görülmektedir. Devam eden deneylerde çalışılacak pH değeri, alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait pH_{pzc} noktası göz önünde bulundurularak arıtım esnasında meydana gelebilecek protonasyon/deprotonasyonun önüne geçilmesi ve elde edilebilecek adsorpsiyon veriminin maksimum seviyede olması amaçlanarak pH=6 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Çeşitli pH değerlerinde sentetik atıksudan Pb^{+2} giderim veriminin incelenmesi ($C_0=50$ mg/l)

Çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyu ile gerçekleştirilen kesikli sistemde adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen nihai kurşun konsantrasyonlarına ait veriler Şekil 4.12’de gösterilmektedir. 50 mg/l Pb^{+2} ağır metal iyonu konsantrasyonuna sahip her iki su numunesinin nihai Pb^{+2} konsantrasyonları sırası ile 0,4 mg/l ve 10,4 mg/l’ye düşmüştür. Çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 186,4 mg/g ve 151,2 mg/g olarak hesaplanmıştır. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile çeşme suyunda gerçekleştirilen arıtım işleminde gerçek bir endüstriyel atıksuya göre daha fazla adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı görülmektedir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının çeşme suyunda gerçek atıksuya kıyasla çok daha yüksek bir arıtım performansı göstermesinin sebebi kullanılan suların içerdği kirleticilerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çeşme suyu içerisinde Pb^{+2} ağır metal iyonlarına ek olarak diğer anyon ve katyonlar bulunurken akü üretim tesisi deşarj ünitesinden alınan atıksuda organik kirleticiler de bulunmaktadır. Kullanılan adsorbentin belirli bir yüzey alanı ve por kapasitesi olması sebebi ile de çeşme suyunda daha fazla Pb^{+2} iyonu adsorbe edebilirken endüstriyel atıksuda diğer kirleticiler kurşun adsorpsiyon oranını olumsuz etkilemektedir.

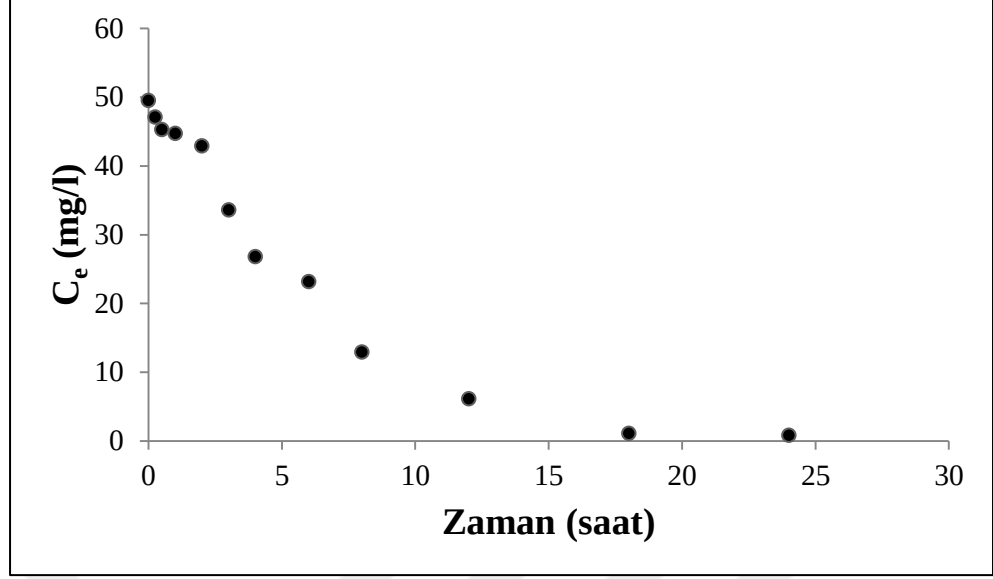


Şekil 4.12. Çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyundan kesikli sistemde Pb⁺² giderimi

4.3.1. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb⁺² giderimine yönelik gerçekleştirilen deneylerde kullanılan adsorbent ile elde edilen giderim sonuçlarına bağlı olarak Pseudo birinci derece kinetik model, Pseudo ikinci derece kinetik model, Partikül İçi Difüzyon modeli ve Elovich kinetik modellerine uygunluğu incelenmiştir.

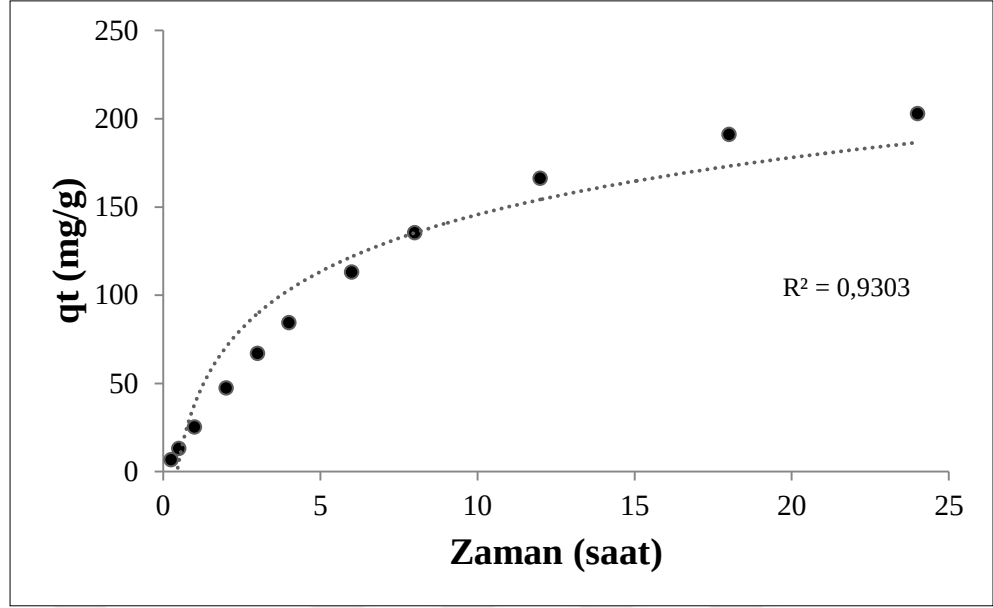
Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları (1:1 g/g), 50 mg/l Pb⁺² içeren 200 ml'lik sentetik atıksuda 50 mg adsorbent kullanılarak pH 4'te 30 °C sıcaklıkta 120 devir/dk karıştırma hızında 24 saat süre boyunca adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen giderim sonuçları Şekil 4.13'te gösterilmektedir.



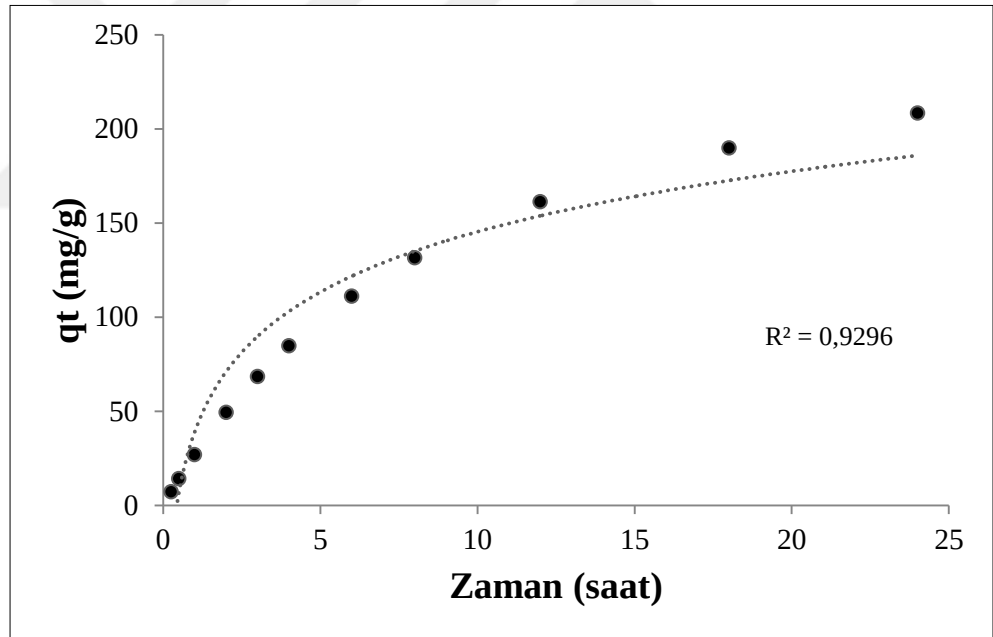
Şekil 4.13. Sentetik atıksudan Pb^{+2} ağır metalinin adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Elde edilen verilerin incelendiğinde, 50 mg/l Pb^{+2} içeren atıksu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında 24 saat sonunda atıksudaki kurşun metal iyonu konsantrasyonunun 0,81 mg/l'ye indiği görülmektedir. Giderim çalışmasının ilk 2 saatinde adsorpsiyon işleminin yavaş bir şekilde ilerlediği görülmüştür. İlk saatte Pb^{+2} konsantrasyonu 44,70 mg/l'ye, ikinci saatin sonunda ise 42,90 mg/l'ye düşmüştür. İlk iki saatin ardından adsorpsiyon hızlı bir şekilde ilerlemiş ve sentetik su içerisindeki kurşun ağır metal iyonlarına ait konsantrasyon değerleri 3, 4, 6, 8, 12, 18 ve 24. saatin sonunda sırası ile 33,61, 26,80, 23,15, 12,90, 6,10, 1,08 ve 0,81 mg/l'ye düşmüştür.

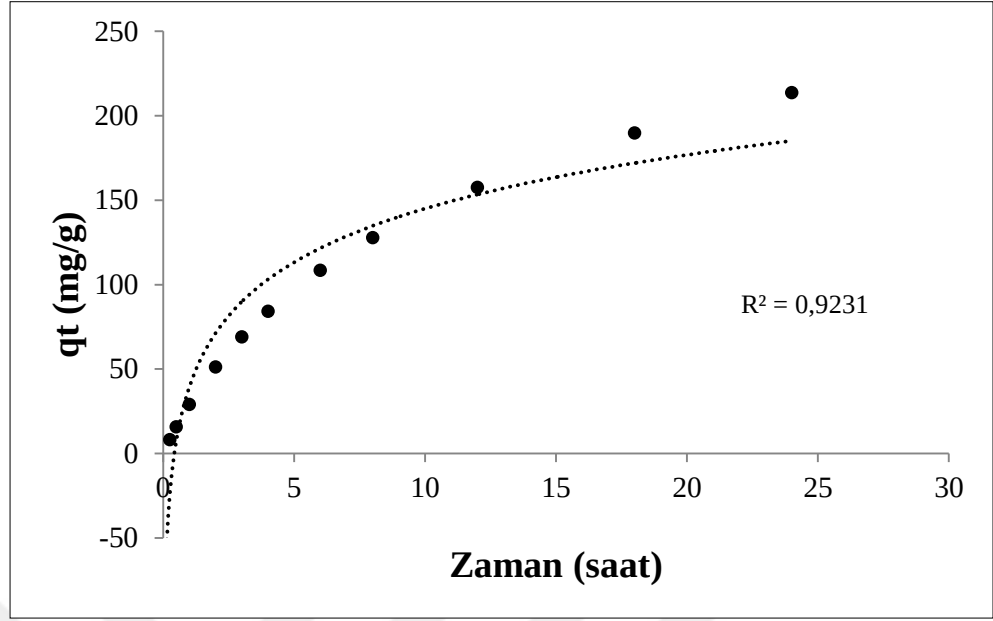
Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile gerçekleştirilen giderim çalışmasına ait reaksiyonun daha iyi anlaşılabilmesi için Pseudo birinci derece, Pseudo ikinci derece ve Partikül İçi Difüzyon modellerine ait, çalışmanın materyal ve metod kısmında belirtilen, kinetik denklemler kullanılarak hesaplamalar yapılmış ve ilgili modellerin korelasyon katsayıları (R^2) incelenerek belirtilen modellerden en uygun olanı belirlenmeye çalışılmıştır. İlgili modellere ait denklemlerin kullanılması sonucunda Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilen grafikler elde edilmiştir.



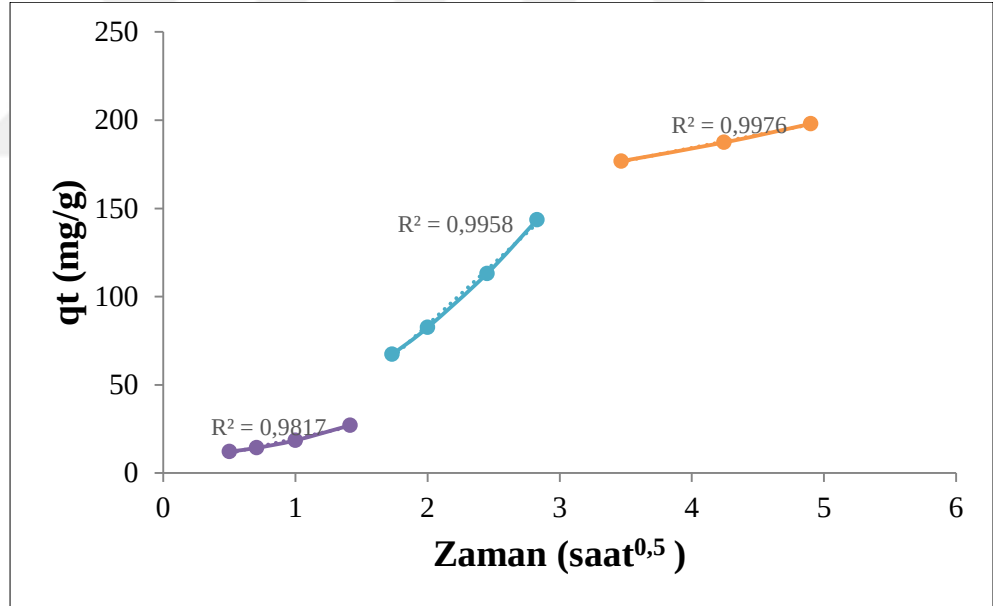
Şekil 4.14. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} adsorpsiyonunun Pseudo Birinci Derece Kinetiği



Şekil 4.15. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} adsorpsiyonunun Pseudo İkinci Derece Kinetiği



Şekil 4.16. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} adsorpsiyonunun Elovich Kinetiği



Şekil 4.17. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} adsorpsiyonunun Partikül İçi Difüzyon Kinetiği

Pseudo ikinci kinetik modeli için elde edilen R^2 değeri de 1'e yakındır fakat Pseudo birinci kinetik modelinde elde edilen korelasyon katsayısı ile kıyaslandığında yeterince uyumlu değildir. Çizilen eğilim çizgisi elde edilen veriler ile uyumlu ilerlemektedir fakat korelasyon sayısına benzer olarak, Pseudo birinci kinetik modelde olduğu kadar eşit bir şekilde ilerlemediği görülmüştür.

Partikül İçi Difüzyon modeline ait grafik incelendiğinde 3 ayrı adsorpsiyon trendi ve korelasyon katsayısı olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon prosesine ait adımların incelenebileceği bu kinetik modelde 3 farklı eğilim çizgisi ve korelasyon katsayısı olması adsorpsiyonun çeşitli zaman dilimlerinde çeşitli hızlarda gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyon prosesi sırası ile kitlesel difüzyon, film difüzyonu, partiküller arası etkileşim ve adsorpsiyon mekanizmaların meydana gelmesi ile gerçekleşmektedir (Tran vd., 2017). Adsorbe etme işleminin ilk adımı olan kitlesel difüzyon, adsorbat ve adsorbentin bir araya geldiği anda oldukça hızlı bir şekilde meydana gelmektedir. Partikül İçi Difüzyon modeline ait grafikten ve genel adsorpsiyon kinetiği mekanizmasının işleyişine ait elde edilen verilerin ışığında bu adımın arıtım başladıktan hemen sonra çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir. Adsorpsiyon prosesine ait ikinci ve üçüncü adım olan film difüzyonu ve partikül içi difüzyon bu adımdan hemen sonra meydana gelmekte ve kitlesel difüzyona kıyasla yavaş bir şekilde ilerlemektedirler. İlgili çalışmaya ait adsorpsiyon mekanizmasında arıtımın ilk 2 saatinde arıtım işleminin yavaş ilerlediği görülmüştür. Şekil 4.17. incelendiğinde de elde edilen verilere paralel şekilde prosesin incelendiği ilk 2 saat içerisinde partiküller arası difüzyon hızı yavaş ilerlemekte ve 2. saatin sonunda korelasyon katsayısının artması ile adsorpsiyon hızının da arttığını doğrulamaktadır. İlerleyen zaman dilimlerinde adsorpsiyon hızı artmakta ve buna benzer şekilde elde edilen korelasyon katsayıları da 1'e yaklaşmaktadır. Partiküller arası difüzyon işleminden sonra adsorbentin arıtım performansı artmış ve 24 saatin sonunda adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır.

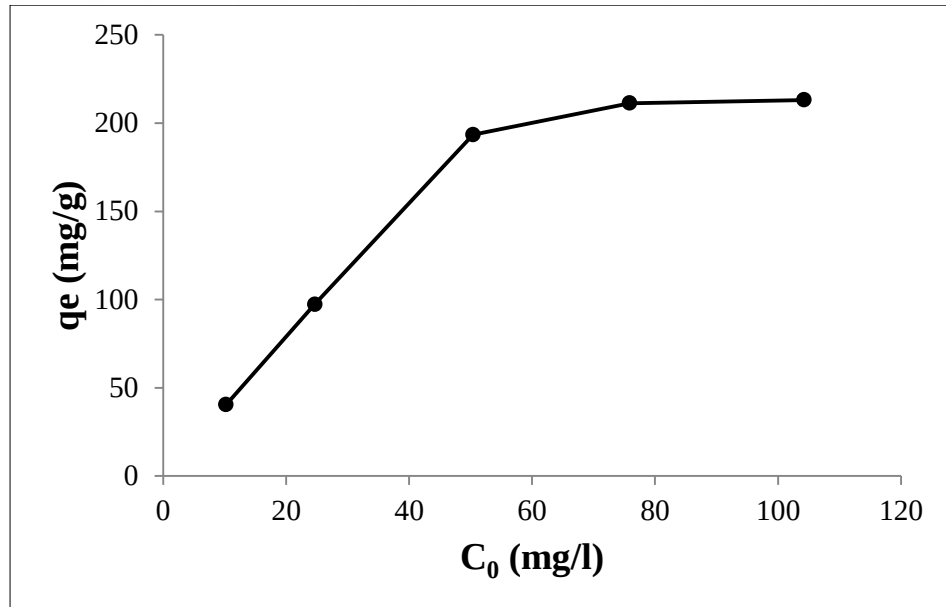
Çalışma kapsamında adsorpsiyon mekanizmasının işleyişinin daha iyi anlaşılması amacı ile incelenen kinetik modeller karşılaştırıldığında korelasyon katsayısı (R^2) ve eğilim çizgisi ile orijin arasındaki uyum açısından karşılaştırılmışlardır. Korelasyon katsayıları Pseudo birinci kinetik modeli için 0,9303, Pseudo ikinci kinetik model için 0,9296 ve Elovich kinetik modeli için de 0,9231 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında en uygun kinetik modelin Pseudo birinci kinetik model olduğu görülmüştür. Korelasyon katsayısının 1'e yakın olması iki bileşen arasındaki etkileşimin ne derecede uyumlu olduğu gösterdiği için korelasyon katsayısı açısından en uygun modelin Pseudo birinci derece kinetik model olduğuna karar verilmiştir. Buna bağlı olarak da alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları kullanılarak gerçekleştirilen Pb^{+2} ağır metal adsorpsiyonunun tek tabakalı bir mekanizma olduğu anlaşılmaktadır.

4.3.2. Adsorpsiyon izotermine incelenmesi

Gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonucunda atıksu içerisinde kalan kirletici madde ve kullanılan adsorbentin birim ağırlığı başına adsorbe ettiği kirletici arasındaki ilişkiyi adsorpsiyon izotermi ile açıklamak mümkündür (Güneş, 2018). Farklı koşullar içerisinde elde edilecek verimin incelenmesi için kesikli sistemde gerçekleştirilen farklı Pb^{+2} konsantrasyonu ile gerçekleştirilen giderim çalışmaları kullanılarak adsorpsiyon izotermi hesaplanmıştır.

Bunun için Bölüm 3.2.4.'de belirtilen deney sonuçları baz alınmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip atıksuların ilgili adsorbent ile arıtılması sonucunda elde edilen veriler aracılığı ile Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine ait hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonları (10, 25, 50, 75 ve 100 mg/l) ile yapılan deney sonucunda konsantrasyona bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4.18'de gösterilmektedir.

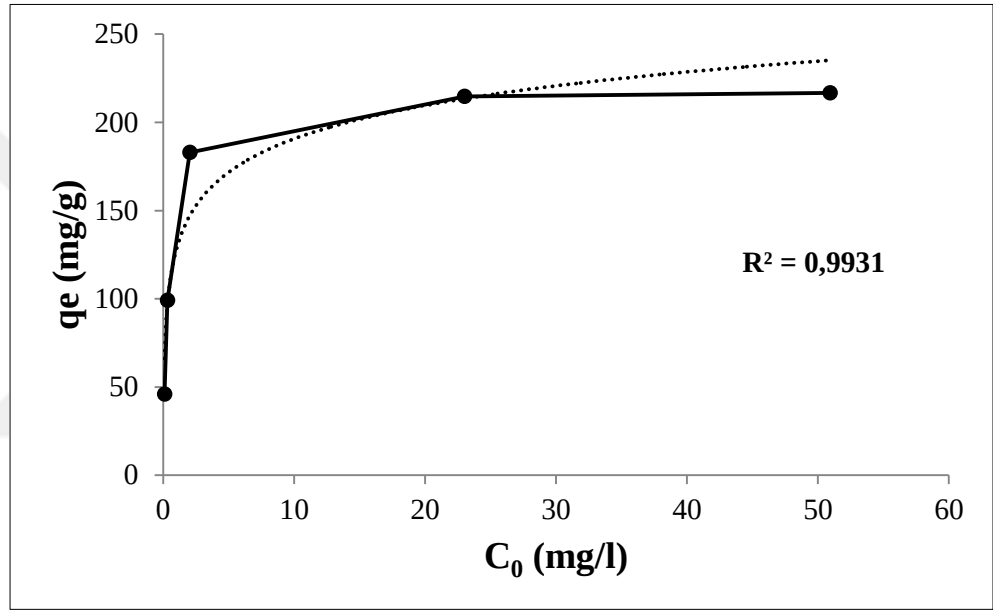
Başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonunun artması ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) de arttığı görülmektedir. Özellikle 10, 25 ve 50 mg/l Pb^{+2} başlangıç konsantrasyonlarında sırası ile 39,6, 98,7 ve 191,8 mg Pb^{+2} / g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonunun 50 mg/l üzerine çıkarılması ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesinde dikkate değer bir değişiklik meydana gelmediği ve sistemin dengeye ulaştığı görülmektedir. Adsorpsiyon verimlerinin ise başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonları ile ters orantılı olduğu gözlemlenmiştir. 10 mg/l başlangıç konsantrasyonunda yapılan deneylerin sonucunda atıksudaki nihai kurşun konsantrasyonu 0,105 mg/l'ye düşerek başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleştirilen deneylerdeki en yüksek adsorpsiyon verimi (%98,97) elde edilmiştir. En düşük adsorpsiyon verimi (%51,12) ise en yüksek kurşun konsantrasyonu (100 mg/l)'de elde edilmiştir. 100 mg/l kurşun konsantrasyonuna sahip atıksudaki nihai kurşun konsantrasyonu 50,932 mg/l'ye düşmüştür. 25, 50 ve 75 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip atıksular ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında ise sırası ile %98,67, %95,95 ve %69,64 adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir.



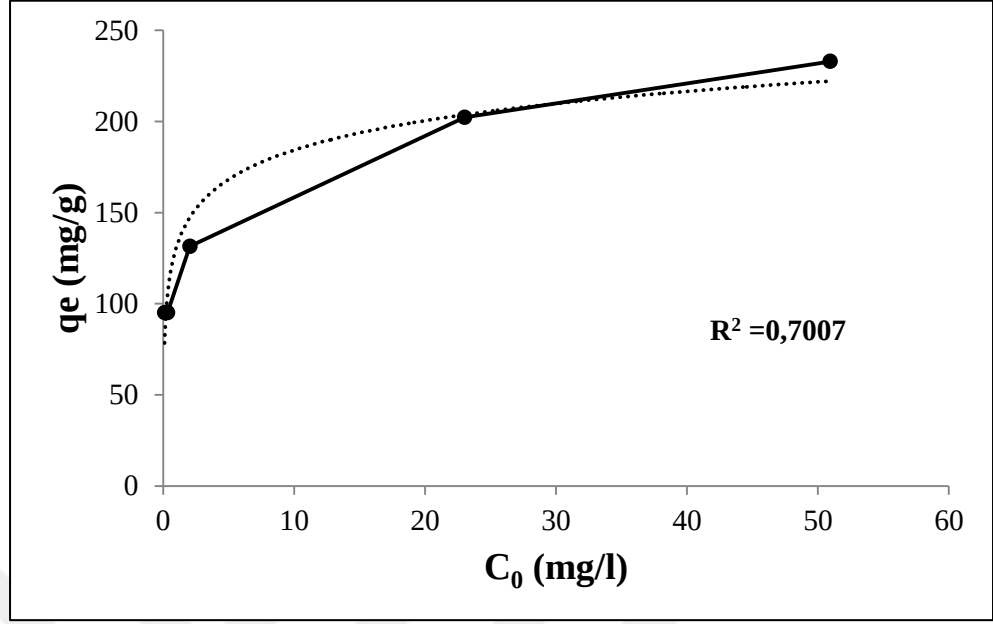
Şekil 4.18. Çeşitli Pb^{+2} başlangıç değerlerinin etkisinin irdelenmesi

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiş ve ilgili arıtım prosesinin hangi izoterm modeline uygun olduğu hesaplanmıştır.

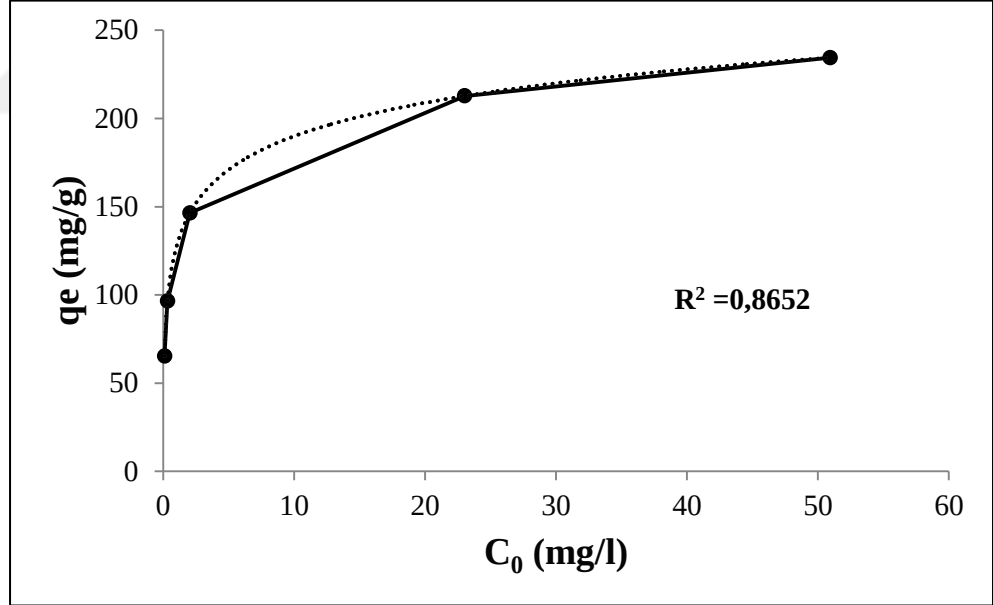
Belirtilen modellere ait denklemlerden faydalanılarak oluşturulan grafikler ve modellere ait korelasyon katsayıları (R^2) Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de gösterilmektedir. Modellere ait korelasyon katsayıları incelendiğinde uygulanan adsorpsiyon prosesinin, incelenen adsorpsiyon modellerine uygun olduğu görülebilmektedir. İzoterm modelleri kendileri içerisinde incelendiğinde laboratuvar ortamında gerçekleştirilen Pb^{+2} adsorpsiyon prosesi için en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modeline ait korelasyon katsayısının diğer izoterm modellerine göre 1’e daha yakın olması sebebi ile en uygun izoterm modeli olduğu görülmüştür. Analiz sonucunda, yapılan deneylerde denge durumunda yüzeysel ve tek tabakalı adsorpsiyon işlemi gerçekleştiği ve kullanılan alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının homojen bir yapı gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.19. Laboratuvar ortamında hazırlanan Pb^{+2} iyonlarının alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi



Şekil 4.20. Laboratuvar ortamında hazırlanan Pb^{+2} iyonlarının alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi

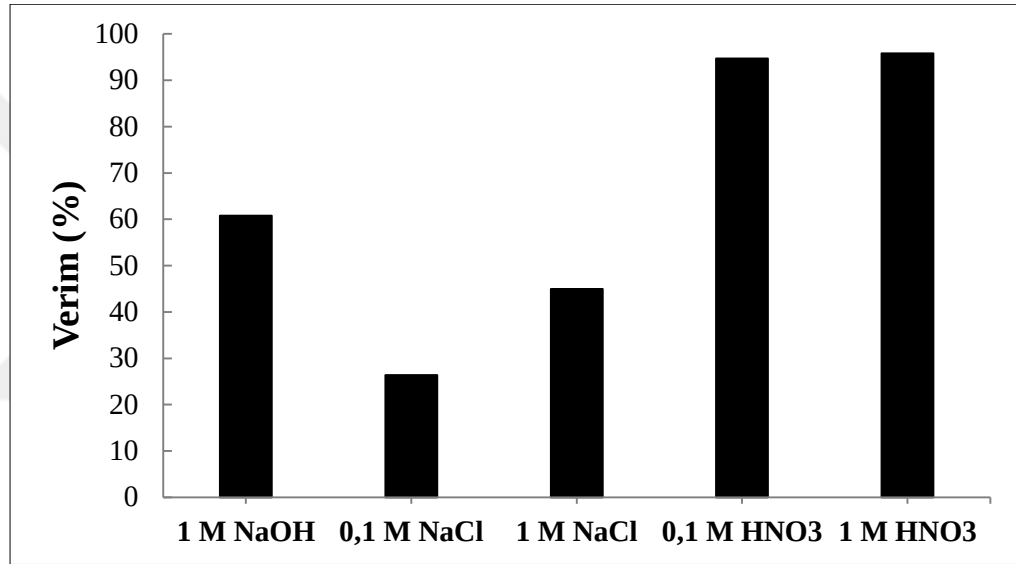


Şekil 4.21. Laboratuvar ortamında hazırlanan Pb^{+2} iyonlarının alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile adsorpsiyonunda Temkin İzotermi

4.4. Geri Kazanım Çalışması

Çeşitli kimyasallar (1 M NaOH, 0,1 M NaCl, 1 M NaCl ve 0,1 M HNO₃) ile 4 tur şeklinde gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarını takiben alginat-yumurta kabuklarına ait 2. adsorpsiyon verimleri Şekil 4.22'de gösterilmektedir. Başka bir deyişle, kullanılan kimyasallar ile gerçekleştirilen desorpsiyon

çalışmalarının ardından adsorbentlerin tekrar adsorpsiyon işleminde kullanılması ile elde edilen verimler karşılaştırılmıştır. Buna göre, 1 M NaOH, 0,1 M NaCl, 1 M NaCl, 0,1 M HNO₃ 1 M HNO₃ için adsorpsiyon çalışması sonucunda atıksudan Pb⁺² giderim yüzdeleri sırası ile %60,80, %26,40, %45, %94,70 ve 95,80 olarak hesaplanmıştır. Desorpsiyon deneylerinin ardından tekrar edilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda en yüksek giderim verimi 1 M HNO₃ ile elde edilirken, en düşük ağır metal adsorplama verimi 0,1 M NaCl ile elde edildiği görülmüştür. 1 M HNO₃ kullanılarak elde edilen verimin diğer veriler arasında en yüksek değer olmasına rağmen alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının fiziksel yapılarında bozulmaya sebep olduğu görülmüştür. Bu durumda, 0,1 M HNO₃ ile elde edilen verimin diğer desorbentlere göre çok daha yüksek olması durumu adsorbent yüzeylerinde protonasyon meydana gelmesi ve bu sebeple adsorbentin Pb⁺² iyonları ile daha güçlü bir şekilde elektrostatik interaksiyona girmesi ile açıklanabilir.

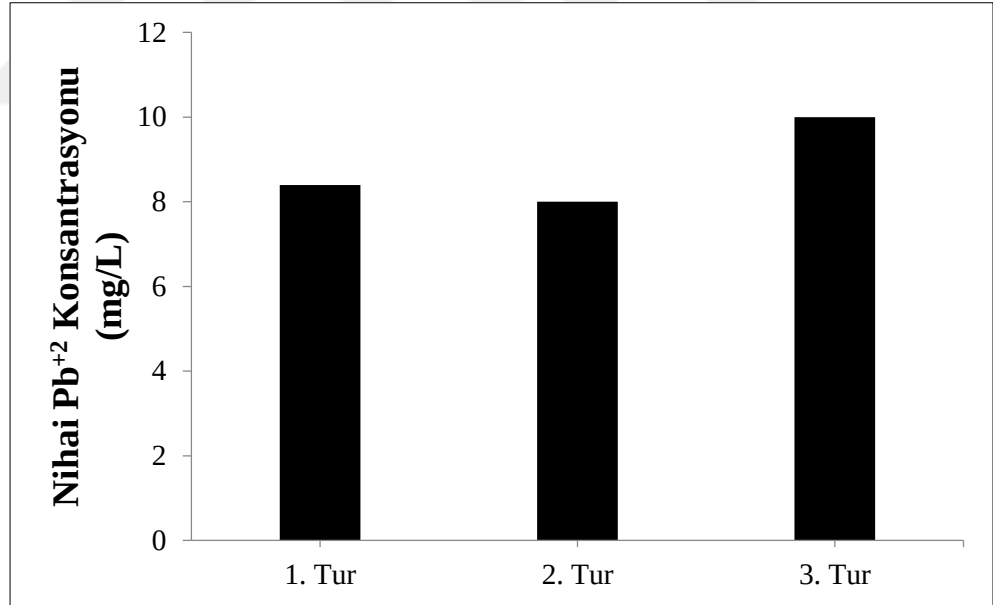


Şekil 4.22. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile desorpsiyon deneyleri

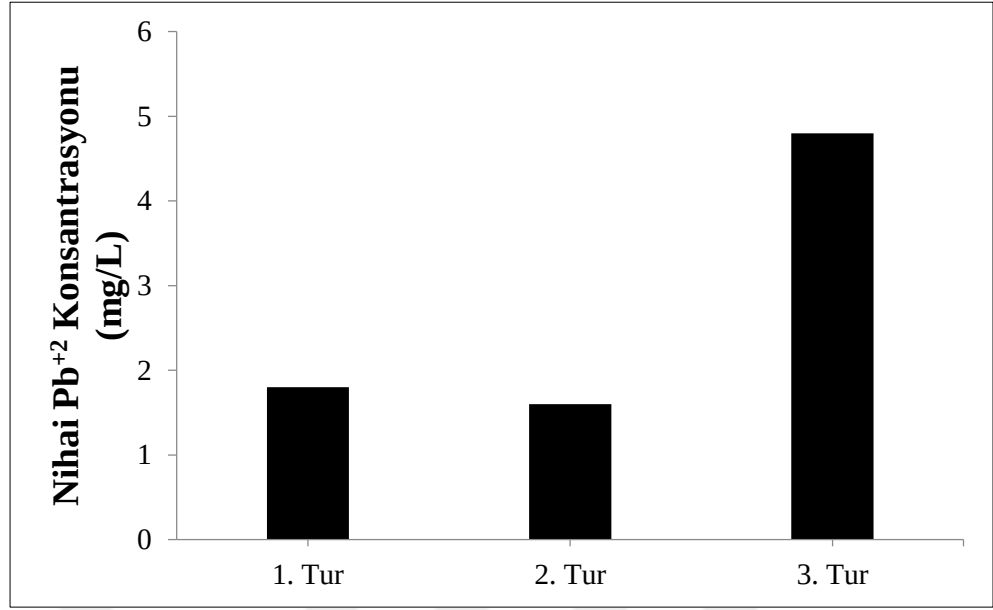
4.5. Alginat- Yumurta Kabuğu Kompozit Boncukları ile Sürekli Sistemde Akü Üretim Atıksuyu Arıtımı

Şırınga düzeneği içerisinde çeşme suyu ve akü üretim tesisi deşarj ünitesinden alınan gerçek atıksu ile gerçekleştirilen arıtım işlemleri sonucunda çeşme suyu için elde edilen veriler Şekil 4.23’de, endüstriyel atıksu için elde edilen veriler Şekil 4.24’de gösterilmektedir.

10 mg/l Pb^{+2} içeren çeşme suyu ile gerçekleştirilen 3 aşamalı arıtım işlemi sonucunda su içerisindeki nihai Pb^{+2} konsantrasyonları 1., 2. ve 3. döngüler sonucunda sırası ile 8,4 mg/l, 8 mg/l ve 10 mg/l şeklinde olduğu görülmüştür. Elde edilen veriler ışığında çeşme suyunda gerçekleştirilen arıtım işleminde 1. ve 2. döngüler sonucunda sudaki kurşun iyon konsantrasyonunun kademeli olarak azaldığı fakat 3. döngü sonucunda su içerisindeki ağır metal iyon konsantrasyonunun arttığını ve başlangıç değeri ile eşitlendiği görülmektedir. Akü üretim tesisinden temin edilen suya ait değerler incelendiğinde 1. ve 2. döngüler sonucunda atıksuda bulunan Pb^{+2} konsantrasyonunda büyük bir düşüş meydana geldiği fakat 3. döngü sonucunda elde edilen numunedeki konsantrasyonun tekrar artış gösterdiği görülmektedir. Şırınga sistemi kullanılarak gerçekleştirilen arıtım işleminde kullanılan her iki numunede de benzer durumun meydana gelmesi arıtım işleminin 2. döngüsünden sonra düzenek içerisinde desorpsiyonun başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Desorpsiyon işlemi kullanılan alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının metal alım kapasitesine ulaşması ve bu durumun sonucu olarak da adsorbe ettikleri ağır metal iyonları atıksu içerisine desorbe etmeye başlaması sonucunda meydana gelmektedir. Şırınga düzeneği ile gerçekleştirilen arıtım çalışmasında istenilen verimin elde edilememesinin nedenleri ise şırıngaların kullanımı sırasında akış hızının manuel bir şekilde ayarlanması sonucunda ağır metal iyonları ile adsorbente yeterli temas süresinin sağlanamamasının sebep olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.23. Şırınga ile sürekli sistemde çeşme suyundan Pb^{+2} giderimi

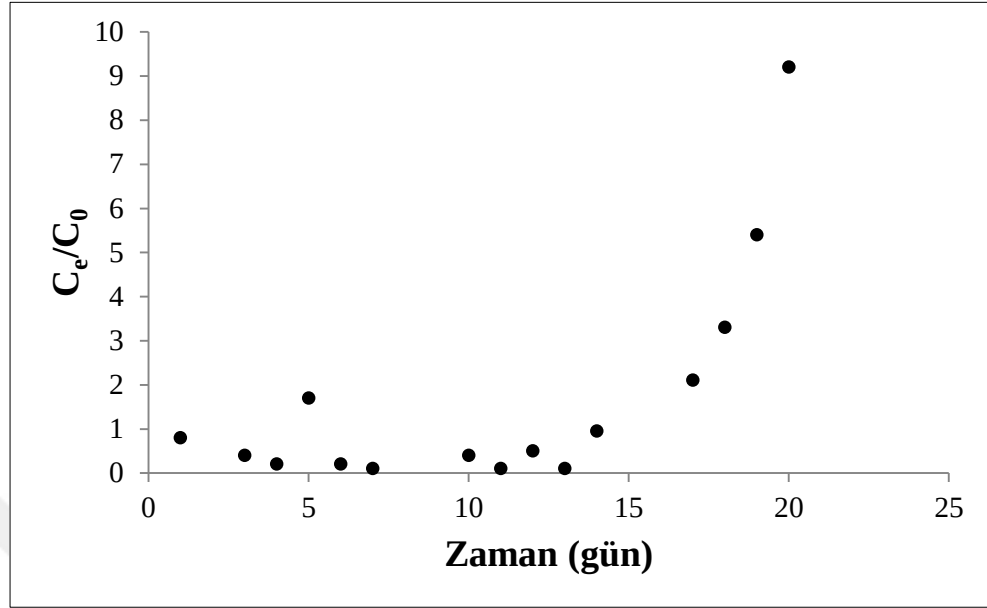


Şekil 4.24. Şırınga ile sürekli sistemde akü üretim tesisi atıksuyundan Pb⁺² giderimi

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sürekli sistemde atıksudan Pb⁺² giderim çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda 40 cm yükseklik 2 cm iç çapa sahip cam kolon içerisine 10 g alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuğu (1:1 g/g) yerleştirilmiş ve 10 mg/l Pb⁺² içeren, pH=6 değerinde olan atıksu 21 gün süresince cam kolondan sabit akışta (3 ml/dk) geçirilerek arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen sürekli arıtım deneyleri sonucunda günlük alınan numuneler içerisindeki ağır metal iyonları ölçülerek elde edilen veriler incelenmiştir.

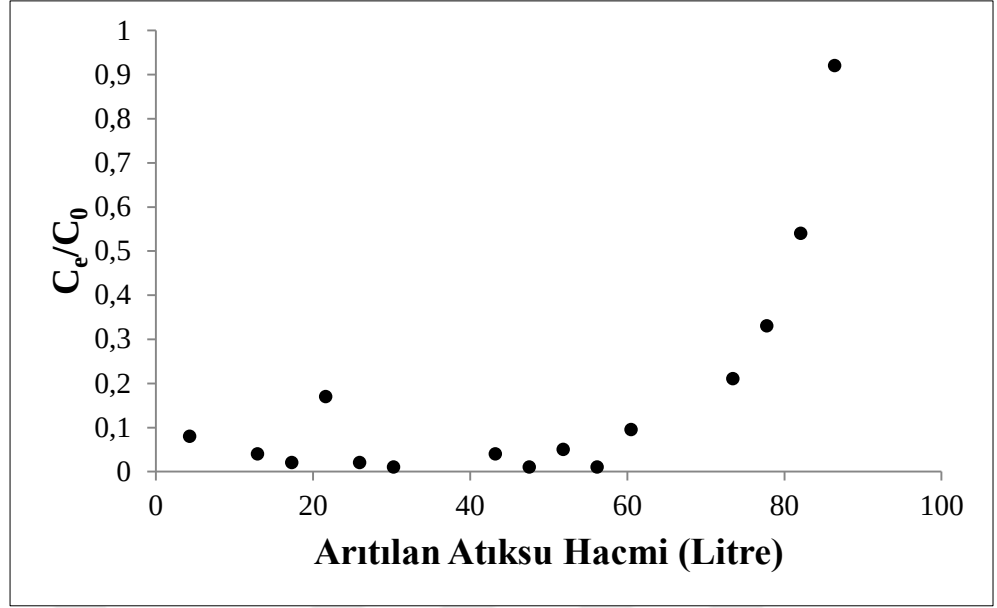
20 gün süresinde sürekli sistem kolonunda gerçekleştirilen deneyler sonucunda toplamda 86,7 l akü üretim tesisi atıksuyu arıtılmış olup arıtılan atıksu hacmine bağlı olarak elde edilen C_e/C_0 grafiği Şekil 4.25'te yer almaktadır. Şekil incelendiğinde 20 günlük arıtım prosesi sonunda sistemden çıkan atıksuda bulunan Pb⁺² ağır metal iyonlarının sisteme giren atıksu içerisindeki konsantrasyonuna oldukça yakın olması (9,2 mg/l) sebebi ile arıtım süresi 20 günde sınırlı bırakılmıştır. İlgili veriler incelendiğinde arıtım işlemine başlanılan ilk günlerde elde edilen arıtım veriminin arıtımın son günlerine kıyasla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Örnek olarak arıtılan akü üretim tesisi atıksuyu hacmi 25,92 l'ye ulaştığında sistem çıkışından alınan numunedeki Pb⁺² konsantrasyonu 0,2 mg/l, 51,84 l'de 0,5 mg/l, 77,76 l'de 3,3 mg/l ve 82,08l'de 5,4 mg/l olarak elde edilmiştir. Arıtımın gerçekleştirildiği 17. Günde sistemin kırılma noktasına ulaştığı düşünülmektedir. 17. Günde arıtım kolonundan geçirilmiş atıksudaki Pb⁺² konsantrasyonu 2,1 mg/l olarak ölçülmüş ve devam eden günlerde giderek artmaya devam ettiği görülmüştür. Sürekli sistemde atıksudan Pb⁺² gerçekleştirilmesi sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde arıtıma devam edilen gün sayısına bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmektedir.

Bu durumun alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının arıtım işlemine devam edilmesine bağlı olarak metal alım kapasitelerinde meydana gelen azalma sebebi ile gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 4.25. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sürekli sistemde Pb^{+2} gideriminin zamana bağlı değişimi ($C_0=10$ mg/l, pH=6, 10 mg adsorbent)

Şekil 4.26 incelendiğinde ise sürekli sistemde arıtılan su hacmine (litre) bağlı olarak elde edilen veriler görülmektedir. 20 gün süre ile gerçekleştirilen sürekli sistem deneylerinde toplamda 86,4 litre atıksu kolondan geçirilmiş ve 10 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip atıksu miktarına bağlı olarak elde edilen nihai ağır metal konsantrasyonları incelenmiştir. Arıtım işlemine başlanılmasının ardından arıtılan toplam 17 litrelik atıksuda %95 üzerinde arıtım verimi elde edilmiştir. Takip eden günlerde gerçekleştirilen arıtım işlemlerinde 7 gün içerisinde toplamda 60,48 litre atıksu kolondan geçirilerek ağır metal giderimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen arıtım verimleri %80-90 üzerinde olmaya devam etmiştir. Arıtım işlemine başlanılması üzerinden geçen 17. günün sonunda kolondan geçirilen atıksudan alınan örnekler doğrultusunda elde edilen adsorpsiyon veriminin %79'a düştüğü görülmüştür. Devam eden 18, 19 ve 20. günde elde edilen adsorpsiyon verimleri %67, %46 ve %8 olarak kaydedilmiştir. Arıtılan atıksu hacmine bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon verimindeki azalma, adsorbentlerin arıtılan atıksu ile birlikte metal alım kapasitelerine ulaşması ve sistemin dengeye gelmesi ile açıklanmaktadır.



Şekil 4.26. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sürekli sistemde Pb^{+2} gideriminin arıtılan atıksu hacmine bağlı değişimi ($C_0=10$ mg/l, pH=6, 10 mg adsorbent)

5. TARTIŞMA

Bu tez kapsamında akü üretim tesisi atıksuyundan, alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının kullanılması ile Pb^{+2} adsorpsiyonu gerçekleştirilerek belirtilen adsorbentin çeşitli durumlarda giderim performansı değerlendirilmiştir. İlk olarak alginat ile kompozit oluşturulacak olan yumurta kabuğuna çeşitli ön işlemler uygulanarak arıtım işlemine etkisi incelenmiştir.

5.1. Adsorbentin Karakterizasyonu

Yumurta kabuğu tozu ($<100 \mu m$), alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ve alginat boncuklarına ait BET analiz sonuçları sırası ile 6,561, 3,721 ve 0,832 m^2/g olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçların literatür içerisindeki yerinin daha iyi anlaşılabilmesi için yumurta kabuğu kullanılarak atıksudan ağır metal giderimi gerçekleştiren çalışmalar incelenmiştir. İncelenen çalışmalarda kullanılan adsorbent türleri ve belirtilen adsorbentlere ait BET analiz sonuçları Çizelge 5.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1. Yumurta kabuğu ile yapılan çalışmalarda elde edilen BET analiz sonuçları

Adsorbent	SBET (m^2/g)	Referans
Ham Yumurta Kabuğu	5,095	(Köse & Kivanç, 2011a)
Kalsine Yumurta Kabuğu	19,32	(Köse & Kivanç, 2011a)
Yumurta Kabuğu Tozu	0,6563	(Kim vd., 2019)
Ham Yumurta Kabuğu	1,023	(Tsai vd., 2006)
Yumurta Kabuğu Membranı	1,294	(Tsai vd., 2006)
Yumurta Kabuğu + Serisit	61,68	(H. J. Choi, 2019)
Ham Yumurta Kabuğu	0,06	(Hosseini vd., 2017)
Kalsine Yumurta Kabuğu	14,20	(Hosseini vd., 2017)
Alginat-Yumurta Kabuğu Kompozit Boncukları	6,45	(Hosseini vd., 2017)
Ham Yumurta Kabuğu	1,053	(Carvalho vd., 2011)
Kalsine Yumurta Kabuğu	1,845	(Carvalho vd., 2011)
Ham Yumurta Kabuğu	4,2	(Guo vd., 2017)
Alüminyum ile Modifiye Edilmiş Yumurta Kabuğu	4	(Guo vd., 2017)
Ham Yumurta Kabuğu Tozu	6,561	Mevcut Çalışma
Alginat-Yumurta Kabuğu Kompozit Boncukları	3,721	Mevcut Çalışma
Alginat Boncukları	0,832	Mevcut Çalışma

Köse ve Kıvanç (2011) ve Guo (2017), yumurta kabuğu tozu bakımından mevcut çalışma ile en yakın sonuçların elde edildiği çalışmalar olduğu görülmüştür. Köse ve Kıvanç, (2011), ham yumurta kabuğuna ait BET analiz sonuçlarını 5,095 m²/g olarak tespit ettiğini belirtirken, Guo (2017), 4,2 m²/g olarak belirtmiştir (Köse ve Kıvanç 2011b; Guo vd. 2017).

Yumurta kabuğu membranının yüzey alanının ham yumurta kabuğundan daha az olduğu görülmektedir (Tsai vd., 2006). Bu durumda mevcut çalışmada yumurta kabuğunun bir bütün olarak kullanılmasının elde edilmesi amaçlanan arıtım verimine pozitif etki ettiğini göstermektedir.

Hosseini (2017), yumurta kabuğunun kalsine edilmesi sonucunda yüzey alanının kalsine edilmemiş yumurta kabuğuna daha fazla olduğunu belirtmiştir.

Kullanılan adsorbentin yüzey alanının artması arıtım sonucunda elde edilecek adsorpsiyon verimini ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır (Hosseini vd., 2017). Fakat mevcut çalışmada kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile atıksudan ağır metal giderimi çalışması sonucunda elde edilen veriler ham yumurta kabuğu ile elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında ağır metal giderim veriminin daha düşük olduğu görülmüştür. Bölüm 5.2.'de belirtilen sebepler doğrultusunda yüzey alanının artmasına katkı sağlamasına karşın kalsinasyon işleminin yumurta kabuğunun adsorpsiyon verimine olumsuz etkisi sebebi ile mevcut çalışmada kullanılacak olan yumurta kabuklarına ön işlem olarak kalsinasyon işlemi uygulanmamasına karar verilmiştir.

Yumurta kabuğunun çeşitli materyaller ile kompozit oluşturularak kullanıldığı çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile, yumurta kabuğunun farklı bir materyal ile kompoze edilmesinin yüzey alanına etki ettiği görülmektedir (Guo vd. 2017; Hosseini vd. 2017; Choi 2019). Yumurta kabuğunun çeşitli materyaller ile kompozit oluşturulması sonucunda yüzey alanında meydana gelen değişikliklerin kompozit oluşturulan materyalin türüne ve oluşturulan kompozit materyalin homojen bir yapı olmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Mevcut çalışmada alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının yüzey alanı ham yumurta kabuğu tozuna (<100 µm) kıyasla daha az, alginat boncuklarına göre daha fazladır. Bu durumun sebebi olarak alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının yeterince homojen bir yapıya sahip olmadığı, kompozit boncuklara ait yüzey alanında alginat materyalinin daha baskın olduğu düşünülmektedir. Belirtilen nedenler sebebiyle oluşturulan kompozit materyalin yüzey alanının yumurta kabuğuna kıyasla daha az olduğu düşünülmektedir.

5.2. Yumurta Kabuğuna Uygulanan Çeşitli Ön İşlemlerin Pb^{+2} Arıtım Verimine Etkisinin İncelenmesi

Alginat ile kompozit boncuk oluşturulmasında kullanılacak yumurta kabuklarının belirli sürede %5'lik HCl içerisinde bekletilmesinin ve kalsinasyon işlemi uygulanmasının sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimine olan etkisinin incelenmesi için deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 30 dakika ve 8 saat asitte bekletilen yumurta kabukları ve bu kabukların kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş alternatifleri kullanılmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçların karşılaştırılması için yalnızca durulama ve kurutma işlemleri uygulanan yumurta kabukları da kullanılarak alginat ile oluşturulan kompozit boncukların elde ettikleri verimler incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen verimler Çizelge 5.2'de gösterilmektedir. Bu kapsamda asitte bekletme ve kalsinasyon işlemlerinin sentetik atıksudan ağır metal giderimi için önemli bir etkisinin olmadığı ve ham yumurta kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin (199,92 mg/g) elde edildiği görülmüştür. Asitte bekletme işlemi göz önüne alındığında 30 dakika ve 8 saat bekletme işlemi uygulanan kabuklar ile elde edilen giderim kapasitesilerinin aynı olduğu (199,36 mg/g) görülmüştür.

Yalnızca kalsinasyon işlemi uygulanan kabuklar ile 134,4 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş, asit muamelesi ve sonrasında kalsine edilen kabukların elde ettiği sonuçlara bakıldığında ise gerçekleştirilen diğer deneylere göre çok daha düşük adsorpsiyon kapasiteleri (155,68 ve 153,44 mg/g) elde edildiği görülmüştür. Elde edilen sonuçların mevcut literatürdeki yerinin yorumlanabilmesi için yumurta kabuğu kullanılarak atıksudan ağır metal gideriminin gerçekleştirilmesine yönelik literatür taraması yapıldığında ham yumurta kabuğu ile iyi bir ağır metal giderim performansı elde edilen çalışmalar görülebilmektedir. Vijayaraghavan (2013), 1045 mg/l Pb^{+2} bulunan sentetik atıksuda yaptığı giderim çalışmasında ham yumurta kabuğu ile 577 mg/g gibi bir giderim kapasitesi elde etmiş, Kim vd. (2019) yaptıkları çalışmada ham yumurta kabuğu kullanarak 50 mg/l Pb^{+2} bulunan atıksudaki giderim çalışması ile 23,26 mg/g giderim kapasitesi elde etmişlerdir.

Yumurta kabuklarının belirli bir süre boyunca %5'lik HCl içerisinde bekletilmesi ve daha sonra 800 °C'de 2 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulması ve gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonucunda istenilen verimin elde edilemediği görülmüştür. Elde edilen verimin, belirtilen işlemlere tabi tutulmamış yumurta kabukları ile gerçekleştirilen arıtım işlemlerinden daha az miktarda olmasının sebebi asit ve kalsinasyon muamelesinin yumurta kabuğunun moleküler yapısında meydana gelen değişiklikler olduğu düşünülmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalarda yumurta kabuklarının asit içerisinde bekletilmesi sonucunda, kabuk içerisinde büyük oranda bulunan $CaCO_3$ 'ün büyük bir kısmının CaO 'ya dönüştüğü görülmüştür (Köse & Kivanç, 2011a).

Yumurta kabuğu içerisinde bulunan CaO 'da solüsyon içerisinde kalarak asidik durumun kötü etkisini minimize etmek için bir rol oynamasının yanı sıra kation pH'ları ile solüsyon pH'ının eşitlenmesine sebep olmaktadır (H. J. Choi & Lee, 2015). Aynı zamanda Cho ve Seo (2010), yaptıkları çalışmada yumurta kabuklarını 2 ve 24 saat süresince 0,005 M HCl içerisinde bekletmişler ve bunun sonucunda yumurta kabuklarının dış kütikül tabakalarında aşınma meydana geldiğini görmüşlerdir. Ayrıca 24 saat boyunca asit içerisinde bekletilen yumurta kabuklarının porozlu polisade tabakası ve yoğun kütikül tabakasında aşınma meydana geldiği için por sayılarında azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca 2 saat boyunca 800 °C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonucunda da yumurta kabuğu içerisindeki CO_2 miktarında bir azalma olduğunu belirtmişlerdir (Cho & Seo, 2010). Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ele alındığında yumurta kabuklarının asit içerisinde bekletilmesi ve kalsinasyon işlemine tabi tutulmaları sonucunda yapılarında meydana gelen değişikliklerin oluşturulan sentetik atıksudan Pb^{+2} arıtım çalışması için olumsuz bir etkiye sebep olduğu düşünülmektedir. Laboratuvarda gerçekleştirilen sentetik arıtım çalışmalarında istenilen verim elde edilmediği için de devam eden deneylerde yumurta kabuklarına belirtilen ön işlemlerin uygulanmamasına karar verilmiştir.

Çizelge 5.2. Çeşitli ön işlemlerden geçirilmiş yumurta kabukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} giderim yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent Türü	q_e (mg/g)	Verim (%)
Ham yk.	199,92	99,1
Ham yk+ Kalsinasyon	134,4	66,6
Ham yk + %5 HCl 30 dk	199,36	98,8
Ham yk + %5 HCl 8 sa	199,36	98,8
Ham yk+ %5 HCl 30 dk +Kalsinasyon	155,68	77,2
Ham yk+ %5 HCl 8 sa +Kalsinasyon	153,44	76,1

Kompozit boncukların oluşturulması için kullanılacak yumurta kabuklarının partikül boyutunun atıksudan Pb^{+2} giderimine etkisini incelemek için çeşitli boyutlarda yumurta kabukları kullanılarak kesikli sistemde sentetik atıksudan kurşun giderim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda hem yumurta kabuklarının tek başlarına giderim performansı hem de alginat ile kompozit boncuk oluşturulmuş halleri ile elde edilen sonuçlar incelenmiştir. Çizelge 5.3 incelendiğinde 100 μm 'den küçük boyutlardaki ham yumurta kabuğunun tek başına kullanılması ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde (194,778 mg/g) edildiği görülmüştür. Alginat ile kompozit oluşturulması sonucunda gerçekleştirilen arıtmada da benzer şekilde, aynı boyutlardaki kabukların kullanıldığı kompozit boncuklar ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (193,212 mg/g) elde edilmiştir.

Sonuçlar karşılaştırıldığında, yumurta kabuğunun partikül boyutunun artması ile ağır metal giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi partikül boyutunun azalması ile kabuğun yüzey alanının artması ve dolayısıyla atıksu içerisindeki ağır metal ile temas edecek daha fazla yüzeye sahip olması olabilir. Adsorpsiyon işlemi için kullanılacak olan adsorbentin yüzey alanı ile elde edilen adsorpsiyon veriminin doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Elde edilen sonuçların mevcut literatür ile karşılaştırılması amacı ile yumurta kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar incelenmiştir. Choi (2019) yaptığı çalışmada 0,035 mm boyutundaki yumurta kabuklarını kullanarak 30 mg/l Pb^{+2} bulunan atıksudan 33,90 mg/g giderim kapasitesine ulaşılmıştır. Vijayaraghavan ve Joshi (2013) 5000 mg/l Pb^{+2} içeren atıksudan ağır metal giderimi için yaptığı çalışmada 100 μm partikül boyutundaki yumurta kabukları ile 521 mg/g giderim kapasitesi elde etmiştir. Wang vd. (2018) 20-95 μm boyutundaki yumurta kabukları ile 105 mg/l Pb^{+2} içeren atıksuda yaptığı çalışma sonucunda 103-261 mg/g giderim miktarı elde etmiştir. Elde edilen sonuçlar ve incelenen çalışmalar doğrultusunda alginat ile kompozit olarak kullanılacak yumurta kabuklarının partikül boyutunun atıksudan ağır metal gideriminde önemli bir parametre olduğu görülmektedir. Kullanılacak kabukların 100 μm 'den daha küçük partikül boyutunda olmasının yapılacak çalışmada ağır metal gideriminde istenilen verimin elde edilmesini sağlayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 5.3. Farklı boyutlarda yumurta kabukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} giderim yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent Türü	q_e (mg/g)	Verim (%)
Alginat	192,348	98,1
<100 μm yumurta kabuğu	194,778	99,4
100-212 μm yumurta kabuğu	179,01	91,3
212-300 μm yumurta kabuğu	157,842	80,5
300-425 μm yumurta kabuğu	161,082	82,2
Alginat + <100 μm yumurta kabuğu	193,212	98,6
Alginat + 100-212 μm yumurta kabuğu	179,01	91,3
Alginat + 212-300 μm yumurta kabuğu	157,842	80,5
Alginat+ 300-425 μm yumurta kabuğu	161,082	82,2

5.3. Alginat-Yumurta Kabuğu Kompozit Boncuklarının Kesikli Sistemde Pb^{+2} Gideriminde Kullanımı

Sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi için kullanılacak olan alginat-yumurta kabukları boncukları için optimum kompozit oranının belirlenmesine yönelik deneyler yapılmıştır. Çeşitli kompozit birleşim oranlarında (1:1, 1:2, 1:0,5 g/g) kompozit boncuklar hazırlanmış ve giderim performansları değerlendirilmiştir.

50 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip atıksudaki arıtım sonucunda 1:1, 1:2 ve 1:05 g alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 187,6 mg/g, 187,2 mg/g ve 187,88 mg/g olarak belirlenmiştir. Arıtım sonucunda elde edilen veriler ışığında kompozit boncuklar içerisinde yumurta kabuğu miktarının daha fazla olduğu durumda adsorpsiyon veriminin düştüğü anlaşılmaktadır. Bu durum, kompozit boncukların içerisindeki yumurta kabuğu miktarının nihai kompozit boncukların yüzeysel morfolojisini olumsuz etkilediği ve porlu yapısına zarar vermesi olarak açıklanabilir. 1:0,5 g/g kompozit oranındaki boncuklar ile 1:1 g/g oranındaki boncuklar ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve arıtım verimlerinin oldukça yakın olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler ve literatür araştırmaları değerlendirildiğinde çalışma kapsamında en uygun alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuk oranının 1:1 g alginat/g yumurta kabuğu olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 5.4. Çeşitli kompozit oranlarındaki alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile atıksudan Pb^{+2} giderimi

Kompozit Oranı (g alginat/g yumurta kabuğu)	q_e (mg/g)	Verim (%)
1:1	187,6	97,7
1:2	187,2	97,5
1:0,5	187,88	97,8

Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve literatür içerisindeki yerinin anlaşılabilmesi için yapılan incelemeler ile çalışma kapsamında elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmalar ile paralel olduğu görülmüştür. Godiya vd. (2019), gerçekleştirdikleri çalışmada alginat-polietilenin hidrojel kompozit boncukları kullanılmış ve atıksudan bakır giderimi gerçekleştirilmiştir. Çeşitli kompozit oranlarında (1:9, 3:7, 5:5 g alginat/g polietilenin) oluşturdukları boncuklar ile çalışmaları sonucunda kompozit oranının 5:5'in üzerine çıktığı durumlarda karışımın homojen olarak karışmadığını görmüşlerdir (Godiya vd., 2019). Kanakaraju, Ravichandar ve Lim (2017), TiO_2/ZnO -sodyum alginat kullanarak atıksudan Cu^{+2} giderimi gerçekleştirdikleri çalışmada 1:1, 1:2 ve 2:1 g/g oranlarında kompozit boncuk kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda 1:1 g/g oranındaki kompozit boncukların diğer alternatiflerine göre daha uniform ve dayanıklı bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu görmüşlerdir. Ek olarak, 1:1 g/g oranında hazırlanan boncukların 2. ve 3. arıtım işlemlerinde de diğer boncuklara kıyasla daha iyi bir giderim verimi elde ettiğini belirtmişlerdir (Kanakaraju vd., 2017). Mokhena, Jacobs ve Luyt (2017) gerçekleştirdikleri çalışmada 1:1 g/g sodyum alginat-polietilen oksit kompozit boncuklarını kullanmış ve atıksudan ağır metal giderimi gerçekleştirmişlerdir. Belirtilen orandaki kompozit boncukları ile 100 mg/l Cu^{+2} bulunan atıksuda giderim çalışması sonucunda 15,6 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir (Mokhena vd., 2017).

Farklı pH değerlerinin sentetik çözeltiden Pb^{+2} giderimine etkisinin incelenmesi için farklı pH değerlerine sahip çözeltiler ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ışığında, çözelti pH'ının artması ile adsorpsiyon kapasitesinin ve giderim veriminin arttığı anlaşılmaktadır.

Çözeltinin pH değerinin artması ile hidroksil iyonları artar ve bunun sonucunda adsorbent yüzeyi daha fazla pozitif yüklenir. Bu sayede adsorbent kurşunun anyonik formunu adsorbe etmesi kolaylaşmaktadır. İlk olarak pH 2’de atıksuyun kendi pH değerine yakın bir değerde çalışılmış ve elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin 193,36 mg/g olduğu görülmüştür. pH 6’ya kadar elde edilen giderim kapasitesi devamlı olarak artmış fakat pH 6,5 de gerçekleştirilen deney sonrasında giderim kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Son olarak hazırlanan çözeltinin pH’ının 7 ye ayarlanması sırasında çözelti içerisinde hidroksit çökmesinin gerçekleştiğini gösteren bulanıklaşma görülmüştür. Elde edilen veriler değerlendirildiğin devam eden deneyler için en uygun pH değerinin 6 olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı pH değerlerine sahip atıksu numunelerinde Pb^{+2} giderimi

pH	C_e (mg/l)	Verim (%)	q_e (mg/g)
2	1,46	97,1	193,36
3	1,4	97,2	193,6
4	1,25	97,5	194,2
5	1,26	97,5	194,16
6	1,09	97,8	194,84
6,5	2	96,139	199,2
7	0,86	98,3	195,76

Yapılan literatür araştırması sonucunda gerçekleştirilen tez çalışmasını destekleyecek çalışmalara ulaşılmıştır. Arunlertaree vd. (2007) 0,349 mg/l Pb^{+2} içeren akü üretim tesisi atıksuyunda ham yumurta kabuğu kullanarak yaptığı çalışmada en uygun pH değerinin 6 olduğuna karar vermiş ve belirtilen değerde 1,457 mg/g arıtım kapasitesi elde etmiştir.

Culita vd. (2018) kitosan tabanlı manyetizasyon kompozitler kullanarak 112,84 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip atıksuda gerçekleştirdikleri çalışmada optimum pH değeri olan 6’da 79,4 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Zhang vd. (2013) yaptıkları çalışmada silika ile modifiye edilmiş kalsiyum alginat- ksantan zatkı hibrit kompozit boncuklar kullanarak 10 mg/l Pb^{+2} içeren atıksuda adsorpsiyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma sonucunda en uygun pH değeri 6 olarak belirlenmiş ve bu koşulda 18,9 mg/g giderim kapasitesi elde edilmiştir. Tovar vd. (2018) yaptıkları çalışmada limon kabuğu ile 100 µg/L Pb^{+2} içeren atıksuda giderim çalışması yapmışlar ve istenilen verimin elde edilmesi için en uygun pH değerinin 6 olduğuna karar vermişlerdir.

Çeşme suyu ve akü üretim tesisi deşarj ünitesinden alınan atıksu numunesi ile gerçekleştirilen kesikli sistem deneyleri sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.6'da gösterilmektedir. Elde edilen sonuçların ilgili literatürdeki yerinin daha iyi bir şekilde anlaşılabilmesi için çeşitli çalışmalar incelenmiştir. Demir oksit kaplı kum materyalinin kullanılması ile doğal sudaki arsenik ağır metalinin giderilmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmada toplam 18,9 L çeşme suyu kullanılarak arıtım deneyleri gerçekleştirilmiştir. 100 ml'lik, yüksek miktarda arsenik içeren doğal su numunesi içerisinde eklenen demir oksit kaplı kum 175 devir/dk karıştırma hızında 6 saat temas süresince karıştırılmıştır. Deneyler sonucunda doğal su içerisindeki arsenik iyonlarının %95'inden fazlasının arıtıldığı raporlanmıştır (Thirunavukkarasu, Viraraghavan ve Subramanian 2003). Arshad vd. (2020), alginat boncukları ile çifte-fonksiyonlanmış grafen oksiti birleştirerek dökümhane atıksuyunda bulunan ağır metal iyonları (Pb, Hg ve Cd) arıtımı gerçekleştirmişlerdir. 2,5 g adsorbent kullanılarak 110 devir/dk karıştırma hızında 24 saat boyunca gerçekleştirilen kesikli arıtım deneylerinin sonucunda kurşun, cıva ve kadmiyum ağır metalleri için sırasıyla 588,2 mg/g, 434,7 mg/g ve 476,19 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir (Arshad vd., 2020). Pérez vd. (2020), kalsiyum alginat hidrojenlerini kullanarak endüstriyel elektrokaplama atıksuyunun deşarj suyundan Ni, Cu, Zn, Pb ve Cr arıtımı üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon sistemi 100 ml elektro kaplama endüstrisi deşarj atıksuyu ile sodyum alginat hidrojenlerinin 120 devir/dk karıştırma hızında 30 dakika karıştırması ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin sonucunda Ni, Cu ve Zn ağır metalleri için sırasıyla 107,3 mg/g, 39,5 mg/g ve 1,52 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir (Pérez-Cid vd., 2020).

Çizelge 5.6. Çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyunda kesikli sistemde Pb⁺² giderimi

Aritılan Su Türü	Verim (%)	q _e (mg/g)
Çeşme Suyu	99,15	186,4
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	78,42	151,2

Literatürde bulunan çalışmaların incelenmesinin ardından elde edilen veriler mevcut çalışmada gerçekleştirilen deneylerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının kullanılması ile çeşme suyu ve atıksudan Pb⁺² giderimi gerçekleştirilen mevcut çalışmada olduğu gibi çeşme suyundan ağır metal giderilmesine yönelik gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında yüksek adsorpsiyon verimleri elde edildiği görülmüştür.

5.3.1. Adsorpsiyon kinetiği

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile gerçekleştirilen arıtım çalışmasının kinetiği incelendiğinde başlangıçta adsorpsiyonun yavaş gerçekleştiği (0-2. saat) fakat daha sonra hızlandığı (2-18. saat), denge durumuna ulaşmasının ardından ise tekrar yavaşlayıp stabil bir şekilde ilerlediği görülmüştür.

Bu durumun, kullanılan adsorbentin fiziksel ve kimyasal yapısının adsorpsiyon işleminin çeşitli aşamalarında ağır metal adsorbe etme kapasitesinden büyük bir rol oynamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ağır metal gideriminde kullanılan kompozit boncuklar içerisindeki alginatın kurutulması, yayılma özelliğini etkilediği ve bu sebeple de giderimin ilk aşamasında solüsyon içerisindeki ağır metaller ile interaksiyonun yavaş başlamasına sebep olmuş olabileceği düşünülmektedir (Lagoa & Rodrigues, 2009). Belirtilen temas sürelerinde metal alım kapasitelerinin düşük olması solüsyon içerisindeki ağır metal konsantrasyonu ile adsorbentin aktif yüzeyleri arasındaki oranın adsorpsiyon kinetiğini etkilediği yönündedir. Wang ve Guo (2020), adsorpsiyon mekanizmasında solüsyon içerisinde çözünen kirletici miktarı ile kullanılan adsorbentin aktif yüzey alan kapasitesinin büyük bir rol oynadığını belirtmektedir (J. Wang & Guo, 2020).

Çizelge 5.7’de sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi için elde edilen kinetik sabitleri ve parametreleri görülebilmektedir. Çizelge incelendiğinde R^2 değeri 1’e en yakın olan modelin Pseudo birinci derece kinetik model olduğu görülmektedir. Bu sebeple Pb^{+2} metal iyonunun sentetik atıksudan uzaklaştırılmasında en uygun kinetik modelin Pseudo birinci derece kinetik model olduğu sonucuna varılmıştır. Çizelgede belirtilen k_1 ve k_2 değerleri de incelendiğinde en yüksek değerlerin Pseudo birinci derece kinetik modele ait olduğu görülmektedir. Bu da bu model için Pb^{+2} metal iyonlarının adsorbent yüzeyine daha kuvvetli bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Literatürdeki çalışmalar incelenecek olursa, Vijarayaraghavan ve Joshi (2013), yumurta kabuğu ile sentetik atıksudan Pb^{+2} uzaklaştırmaya yönelik yaptıkları giderim çalışmasında en uygun modelin Pseudo birinci derece kinetik model olarak belirlemişlerdir. Wang vd. (2018) alginat-kitosan hibrit adsorbenti ile atıksudan Pb^{+2} giderimi ile ilgili yaptıkları çalışmada en uygun kinetik modelin Pseudo ikinci kinetik model olduğunu belirlemişlerdir.

Godiya vd. (2019) atıksudan Pb^{+2} giderimi için alginat-polietilenimin hidrojel adsorbentini kullanarak gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışması için en uygun kinetik modelin Pseudo ikinci derece kinetik model olduğu sonucuna varmışlardır. İncelenen çalışmalar sonucunda yumurta kabuğu ile gerçekleştirilen çalışmalarda en uygun kinetik model Pseudo birinci derece kinetik model olarak belirlenirken alginat ile kompozit oluşturulan maddeler ile gerçekleştirilen çalışmalarda ise uygun kinetik modelin Pseudo ikinci derece kinetik model olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen birçok faktör olduğu bilinmektedir. Çalışmada kullanılan alginat-yumurta kabuğu adsorbenti ile gerçekleştirilen çalışmada en uygun kinetik modelin Pseudo birinci kinetik model olarak belirlenmesinin sebebi alginatın yumurta kabuğu ile kompozit oluşturulması sonucunda oluşturulan yeni adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimde yumurta kabuğunun karakterizasyonun belirleyici olması olabilir.

Çizelge 5.7. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile Pb^{+2} gideriminde değerlendirilen kinetik model sonuçları

Kinetik Modeller	Kinetik Parametreleri	Değer
Pseudo Birinci Derece Kinetik Modeli	R^2	0,93
	$k_1(1/dk)$	0,13
Pseudo İkinci Derece Kinetik Modeli	R^2	0,92
	$k_2(g/mg.dk)$	0,0003
Partikül İçi Difüzyon Modeli	R_1^2	0,99
	$k_{p1} (mg/g.dk^{1/2})$	17,03
	$C_1 (mg/g)$	10,02
	R_2^2	0,96
	$k_{p2} (mg/g.dk^{1/2})$	30,53
	$C_2 (mg/g)$	21,41
	R_3^2	0,99
	$k_{p3} (mg/g.dk^{1/2})$	3,52
	$C_3 (mg/g)$	155,61
Elovich Kinetik Modeli	R^2	0,92
	$B (mg/g)$	0,01
	$\alpha (mg/g.dk)$	33,86

5.3.2. Adsorpsiyon izotermi

Çizelge 5.8’de Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine ait denklemlerin kullanılması ile elde edilen değerler ve kinetik modellere ait korelasyon katsayıları (R^2) görülmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} giderim çalışması için en uygun izoterm modelinin korelasyon katsayısı 1’e en yakın olan Langmuir izoterm modeli olduğuna karar verilmiştir. Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin korelasyon katsayıları sırası ile 0,70 ve 0,86’dır. Elde edilen sonuçların literatür içerisindeki yerinin belirlenmesi için benzer çalışmalar incelenmiş ve sonuçların paralel olduğu görülmüştür.

Godiya vd. (2019), alginat-polietilenin hidrojenleri ile atıksudan kurşun ve bakır giderimi yaptıkları çalışma için en uygun izoterm modelinin Langmuir modeli olduğunu saptamışlardır. Yaptıkları çalışmada bakır ve kurşun giderimi için en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 322,6 mg Cu^{+2} /g ve 344,8 mg Pb^{+2} /g olduğunu ve Langmuir izoterm modeli için hesaplanan korelasyon katsayılarının iki ağır metal için de 0,99 olduğunu görmüşlerdir. Wang vd. (2018), oluşturdıkları yumurta kabuğu-biyokütle adsorbenti ile atıksudan Pb^{+2} giderim çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasitesini (261,1 mg/g) Langmuir izoterm modeli ile elde etmişlerdir. Basaleh vd. (2020), modifiye edilmiş yumurta kabukları ile ağır metal giderimi yaptıkları çalışmalarında Pb^{+2} giderimi için en yüksek korelasyon katsayısının ($R^2=0,99$) Langmuir izoterm modeline ait olduğunu saptamışlardır. Yapılan literatür çalışması ile çeşitli adsorbentler ile atıksudan Pb^{+2} giderimi gerçekleştiren ve arıtım çalışması için en uygun modelin Langmuir izoterm modeli olduğu çalışmalar incelenmiştir.

Mevcut arıtım çalışmasının literatürdeki diğer çalışmalar arasındaki yerinin anlaşılabilmesi için arıtım çalışmalarına ait adsorbent türleri ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{\max}$) Çizelge 5.9'da gösterilmektedir. Literatürde bulunan diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları atıksudan Pb^{+2} giderimi için yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde eden adsorbentler arasında yer aldığı görülebilmektedir. Elde edilen bu arıtım performansı, çalışma kapsamında kullanılan doğal yapılı adsorbentin atıksulardan ağır metal iyonlarının giderilmesinde verimli bir alternatif olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.8. Adsorpsiyon izotermi modellerine ait veriler

Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			Temkin İzotermi		
q_m	b	R^2	n	K_f	R^2	K_t	B	R^2
218,34	2,532	0,99	0,178	115,84	0,70	103,70	27,35	0,86

Çizelge 5.9. Doğal yapılı adsorbentler ile atıksudan Pb^{+2} giderim çalışmaları

Adsorbent Türü	$q_{\max}$ (mg Pb^{+2} /g)	Referans
Alginat-Ksantan Sakızlı Hibrit Boncukları	18,9	(S. Zhang vd., 2013)
Yumurta Kabuğu	700	(Basaleh vd., 2020)
Biyolojik Kömür Posası	12,74	(Poonam vd., 2018)
Grafen-Lignin-Sodyum Alginat Kompoziti	224,72	(Zhou vd., 2018)
Sodyum Alginat-Kil Kompozit Boncukları	238,1	(Yang vd., 2010)
Biyolojik Kömür	261,1	(H. Wang vd., 2018)
Alginat-Polietilemin Hidrojeller	344,8	(Godiya vd., 2019)
Kitosan-Alginat- $Fe_3O_4@SiO_2$ Hidrojel Kompoziti	234,77	(Facchi vd., 2018)
Zeolit-Polivinil Alkol-Sodyum Alginat Nanokompozit Boncukları	47,62	(Isawi, 2020)
Alginat-Yumurta Kabuğu Kompozit Boncukları	216,66	Mevcut Çalışma

5.4. Geri Kazanım Çalışması

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile gerçekleştirilen desorpsiyon işlemini takiben elde edilen 2. adsorpsiyon verimleri Çizelge 5.10'da gösterilmektedir. Elde edilen sonuçların literatürdeki yerinin daha iyi bir şekilde belirlenebilmesi amacıyla çeşitli çalışmalar incelenmiştir.

Çizelge 5.10. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile gerçekleştirilen desorpsiyon deney sonuçları

Kimyasal	Verim (%)	q_e (mg/g)
1 M NaOH	60,80	122,6
0,1 M NaCl	26,40	54,59
1 M NaCl	45	91,33
0,1 M HNO ₃	94,70	189,6
1 M HNO ₃	95,80	191,68

Ishikawa vd. (2002), yumurta kabuğu kullanarak atıksudan altın materyalini arıttıkları çalışmalarında yumurta kabukları ile desorpsiyon deneyleri de gerçekleştirerek materyalin yeniden kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Yumurta kabuğunu 0,1 M NaOH içerisinde 1 saat bekletilmiş ve bu işlem ardından kabukları adsorpsiyon işlemine tabi tutarak desorpsiyon verimini ölçmüşlerdir. Birbirini takip eden adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinin ardından yumurta kabuklarının desorpsiyon veriminin %95 olduğunu saptamışlardır.

Annanei Lemlikchi ve Tingry (2021), atıksudan kadmiyum ağır metali giderimi için gerçekleştirdikleri çalışmada yumurta kabuğunu kullanmışlardır. Arıtım işleminin ardından kabukların desorpsiyon verimini ölçmek için çeşitli kimyasallar (NaOH, HCl, H₂SO₄, HNO₃ ve EDTA) kullanmışlardır. Yumurta kabukları ile desorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği çalışmalardan elde edilen veriler incelendiğinde en yüksek desorpsiyon veriminin (%96) 0,1 M HNO₃ ile elde edildiğini belirtmişlerdir.

Kinetic vd. (2020), yumurta kabuğu kullanarak atıksudan boya giderilmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada yumurta kabuklarının desorpsiyon veriminin ölçülmesi için kabuklar 40 ml'lik 0,5 M NaOH içerisinde 100 dakika boyunca 500 devir/dk karıştırma hızında çalkalanmışlardır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerini 3 kez tekrar etmişler ve 3. tur adsorpsiyon sonunda yumurta kabuklarının desorpsiyon verimlerinin %50 olduğunu belirtmişlerdir.

Mousa vd. (2017), kalsiyum alginat boncukları kullanarak atıksudan Pb⁺² giderimi gerçekleştirmişlerdir. Arıtım çalışmasının sonunda kullanılan kalsiyum alginat boncukların yeniden kullanılabilirliğini test etmek için desorpsiyon deneyleri yapmışlardır.

Kalsiyum alginat boncuklarının desorpsiyon performansını incelemek için çeşitli molar konsantrasyonlarda 50 ml'lik HCl ve HNO₃ solüsyonları hazırlanmış 0,05 g boncuk solüsyonlar içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek desorpsiyon veriminin (%93,64) %0,5'lik HNO₃ ile elde edildiğini raporlamışlardır.

Wang vd. (2018), gerçekleştirdikleri çalışmada atıksudan Pb⁺² giderimi için alginat-kitosan hibrit boncuklarını kullanmış ve arıtım çalışması ardından kullanılan adsorbentin desorpsiyon performansını değerlendirmeye yönelik deneyler de gerçekleştirmişlerdir. Desorpsiyon veriminin ölçülmesi için adsorpsiyon işleminde kullanılmış olan boncuklar ilk olarak 0,001 M Ca(OH)₂ daha sonra saf su ile durulanmıştır. Bu işlemin ardından Pb⁺² yüklü olan hibrit boncuklar her birinde çeşitli desorbentlerin (HNO₃, HCl, CH₃COOH ve EDTA) bulunduğu 40 ml'lik solüsyonlar içerisinde 1 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Deneyler sonucunda alginat-kitosan hibrit boncuklarının yeniden kullanılabilirliği için en uygun desorbentin HNO₃ olduğu sonucuna varılmıştır. HNO₃ içerisinde bekletilen boncuklar ile %95'ten daha fazla desorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Alginat ve yumurta kabuğu materyallerine ait desorpsiyon verimlerinin incelendiği çalışmalar ile mevcut projede gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. İncelemeler sonucunda literatürde bulunan çalışmalara benzer şekilde mevcut çalışmada da gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek desorpsiyon veriminin elde edildiği HNO₃ solüsyonunun literatürde bulunan çalışmalarda da benzer şekilde alginat ve yumurta kabuğu materyallerinde yüksek desorpsiyon verimini sağladığı görülmektedir.

5.5. Sürekli Sistemde Akü Üretim Tesisi Atıksuyu Arıtımı

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile atıksudan Pb⁺² giderimi çalışmasında kesikli sistemde gerçekleştirilen deneyler neticesinde adsorbent için optimum deney koşulları ve muhtemel adsorpsiyon kapasitesi verileri elde edilmiştir. Kesikli sistem deneylerinin ardından sürekli sistem koşullarında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri ile adsorbentin alım kapasitesi ve büyük ölçekli çalışmalarda elde edeceği arıtım veriminin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla alginat-yumurta kabuğu boncukları ile ilk olarak şırınga sisteminde çeşme suyu ve akü üretim tesisi deşarj ünitesinden temin edilen su numuneleri ile 3 turdan oluşan bir Pb⁺² giderim çalışması gerçekleştirilmiştir. Şırınga düzeneğinde çeşme suyu ve endüstriyel atıksu ile gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında her arıtım işlemi sonucunda elde edilen adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5.11'de belirtilmiştir.

Çizelge 5.11. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile şırınga sisteminde çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} arıtımı

		Verim (%)	q_e (mg/g)
Çeşme Suyu	1. Tur	12,50	4,80
	2. Tur	16,67	6,40
	3. Tur	≈ 0	≈ 0
Akü Üretim Tesisi Atıksuyu	1. Tur	80,85	30,4
	2. Tur	82,98	31,2
	3. Tur	48,94	18,4

Lu vd. (2015), glutaraldehit ile uyarılmış sodyum alginat boncuklarını kullanarak atıksudan ağır metilen mavisi giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. İlgili çalışmaya benzer şekilde atıksuyun 3 kez şırınga düzeneğinden geçirmiş ve alınan numunelerdeki konsantrasyonları değerlendirmişlerdir. Yaklaşık 120 adet ıslak sodyum alginat boncuğu 3 ml metilen mavisi solüsyonu içeren 5 ml'lik şırınga içerisine yerleştirilmiştir. Atıksu, şırınga düzeneğinden 1 damla/saniye akış hızında geçirilmiştir ve bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen numunelerdeki metilen mavisinin %95 oranına yakın bir adsorpsiyon verimiyle arıtıldığı görülmüştür.

Literatürde incelenen çalışma ile mevcut çalışma sonucunda elde edilen verimler karşılaştırıldığında alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile şırınga düzeneğinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında benzer bir arıtım verimi elde edilmediği görülmektedir. Arıtım performansları arasındaki bu farklılığın kullanılan adsorbentlerin içeriğinde bulunan alginat materyalinin ortak olmasına karşın arıtılan atıksu içerisindeki kirleticilerin farklı materyaller olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Özetle, proje kapsamında gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda istenilen arıtım verimine ulaşılamamıştır. Fakat projenin önceki aşamalarında gerçekleştirilen kesikli sistem arıtım deneylerine ait veriler göz önüne alındığında bu denemenin alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının metal alım kapasitesini tam olarak yansıtmadığı düşünülmektedir. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının gerçek atıksuda Pb^{+2} alım kapasitenin daha net ve açık bir şekilde anlaşılabilmesi amacı ile kompozit boncuklar ile kolon sisteminde bir sürekli arıtım çalışması gerçekleştirilmiştir.

Alginat yumurta kabuğu kompozit boncukları ile atıksudan Pb^{+2} giderimi kapsamında gerçekleştirilen sürekli sistem arıtım çalışmasında elde edilen adsorbe edilen adsorbat miktarı (q_{top}), kolona gönderilen kirletici miktarı (m_{top}), elde edilen verimler (%R) ve kolonda dengede uzaklaştırılan adsorbat miktarı (q_{eq}) akış hızı parametresine göre hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.12'de gösterilmektedir. Elde edilen veriler ışığında sürekli sistem deneylerinde adsorpsiyon kolonuna toplamda 864 mg Pb^{+2} ağır metal iyonu gönderildiğini ve 756 mg'ının alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile adsorbe edildiği görülmektedir.

20 gün süresince gerçekleştirilen sürekli sistem deneylerinde %87,5 arıtım verimi elde edilmiş ve 75,6 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı görülmüştür.

Çizelge 5.12. Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri

q_{top} (mg)	m_{top} (mg)	%R	q_{eq} (mg/g)
756	864	0,87	75,6

Sürekli sistem kolonunda 20 gün süresince gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sürekli arıtım işlemine başlanılmasının ardından 1, 2 ve 3. günde elde edilen arıtım verimleri sırası ile %92, %96 ve %98'dir. 4. günün sonunda arıtım verimi %83'e düşmüş fakat devam eden 7 gün boyunca %95 ve üzerinde adsorpsiyon verimi elde edilmeye devam edilmiştir. Sürekli arıtım işleminin devam ettiği 14. günün ardından sistemde elde edilen arıtım verimleri sırası ile %79, %67, %46 ve %8 olarak kaydedilmiştir.

Mahmoud vd. (2020), gerçekleştirdikleri çalışmada demir oksit ile çarpraz bağlı sodyum alginat boncuklarını kullanarak gerçek atıksudan ağır metal giderimi gerçekleştirmişlerdir. Gerçek atıksu ile gerçekleştirilen kesikli arıtım deneyleri 2-3 mg/l başlangıç konsantrasyonlarında ağır metallerin bulunduğu solüsyonlara 100 mg adsorbent eklenerek 10 ml/dk akış hızında mikro kolon sisteminde gerçekleştirilmiştir. 1 litre atıksuyun kullanıldığı giderim çalışması sonucunda kurşun, bakır ve kadmiyum ağır metalleri için sırasıyla 564, 158 ve 102,2 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Mahmoud vd. (2010), hibrit organik/inorganik alüminyum oksit adsorbentleri kullanarak çeşme suyu solüsyonundan Cr^{+3} , Pb^{+2} ve Cu^{+2} giderimi gerçekleştirmişlerdir. Çeşme suyu kullanılarak gerçekleştirilen arıtım işleminde mikro kolon içerisine 100 mg adsorbent yerleştirilmiş ve 10 ml/dk akış hızında 1L çeşme suyu geçirilmiştir. Mikro kolonda gerçekleştirilen arıtım işlemi sonucunda Cr^{+3} , Pb^{+2} ve Cu^{+2} için sırası ile %96, %97 ve %93 arıtım verimi elde edilmiştir.

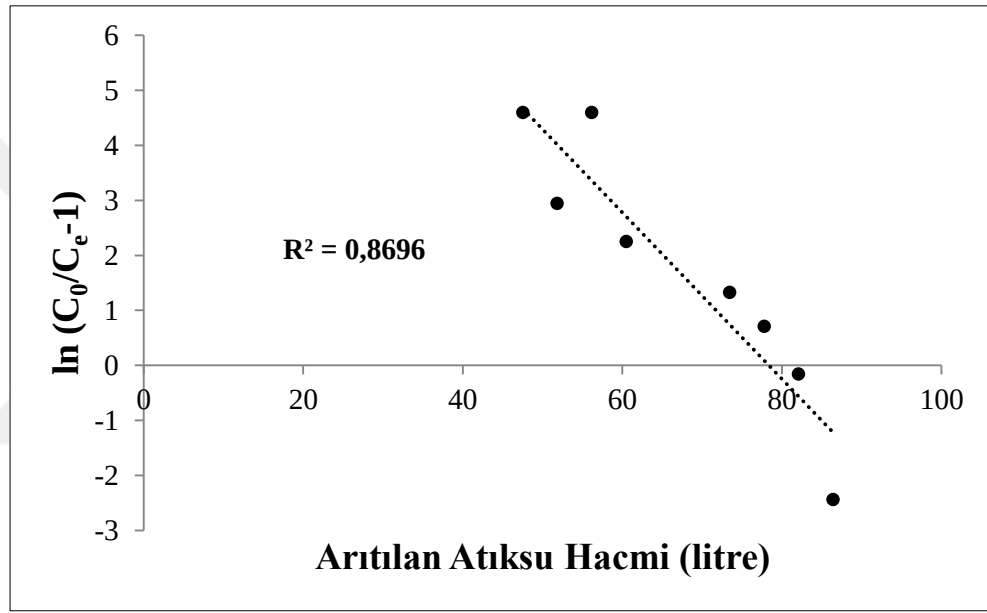
Sürekli sistemde gerçekleştirilen arıtım işlemine ait adsorpsiyon kinetiğinin daha iyi bir şekilde anlaşılabilmesi için Thomas ve Adams-Bohart kinetik modellerine ait denklemler kullanılarak arıtım kinetiği incelenmiştir. Lineer denklemleri verilmiş olan Thomas ve Adams-Bohart kinetik modellerine ait formüller ile hesaplamalar yapılmış ve arıtım sistemine en uygun kinetik model belirlenmiştir.

Çizelge 5.13'te Thomas kinetik modeline ait denklem aracılığı ile hesaplanan adsorpsiyon hız sabiti (K_{th}), adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_0) ve elde edilen korelasyon katsayısı (R^2) gösterilmektedir. Thomas kinetik modeline göre adsorpsiyon hız sabiti 0,045 l/mg.saat olarak hesaplanmıştır.

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının sürekli arıtım sisteminde Pb^{+2} gideriminde elde ettiği maksimum adsorpsiyon kapasitesi 78,38 mg Pb^{+2} /g olarak hesaplanmış ve korelasyon katsayısı da $R^2=0,86$ olarak elde edilmiştir. Thomas modeline ait lineer denklemler kullanılarak hesaplanan ve korelasyon katsayısının belirlenmesi için oluşturulan grafik Şekil’de yer almaktadır.

Çizelge 5.13. Sürekli sistemde alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} gideriminde Thomas model parametreleri

k_{Th} (l/mg.saad)	q_0 (mg/g)	R^2 (%)
0,045	78,38	0,86



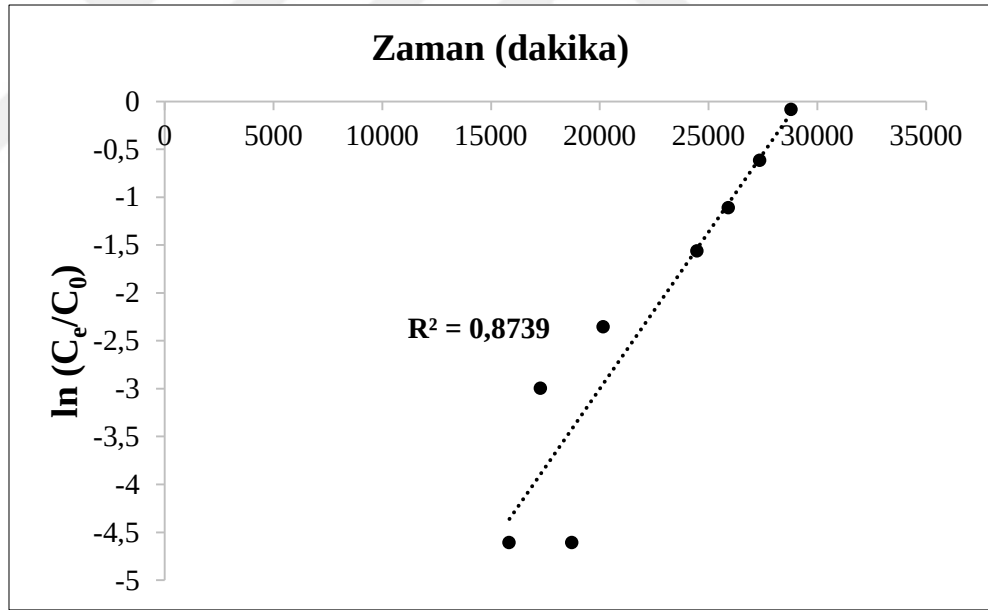
Şekil 5.1. Akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} gideriminin Thomas modeli ile arıtılan atıksu hacmine bağlı değişimi ($C_0=10$ mg/l, 10 g adsorbent, 3 ml/dk akış hızı)

Şekil 5.1’de Thomas kinetik modeli denklemleri kullanılarak gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon kolonundan geçirilen atıksu miktarına (litre) bağlı olarak alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile elde edilen C_e/C_0 verileri yer almaktadır. Elde edilen veriler incelendiğinde sürekli sistem deneylerinin gerçekleştirildiği kolon sisteminden geçirilen akü üretim tesisi atıksuyu miktarının artmasına bağlı olarak elde edilen arıtım veriminin azaldığı görülmektedir.

Sürekli arıtım sisteminde kolondan geçirilen atıksu miktarına bağlı olarak alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile temas eden Pb^{+2} iyonları miktarı doğru orantılıdır. Sistemden geçirilen atıksu miktarına bağlı olarak kolonda bulunan adsorbentlerin alım kapasitelerinin azaldığı ve bir süre sonra sistemin doyum noktasına ulaştığı düşünülmektedir. Çizelge 5.14'te Adams-Bohart kinetik modeline ait denklemler kullanılarak elde edilen model kinetik sabiti (k_{AB}), doyumluk konsantrasyonu (N_0) ve korelasyon katsayısı (R^2) yer almaktadır. Adams-Bohart kinetik sabiti 0,00003 l/mg.saat, doyumluk konsantrasyonu 37973,33 mg Pb^{+2} /l elde edilirken korelasyon katsayısı $R^2=0,87$ olarak hesaplanmıştır. Adams-Bohart modeline ait lineer denklemler kullanılarak hesaplanan ve korelasyon katsayısının belirlenmesi için oluşturulan Şekil 5.2'de yer almaktadır.

Çizelge 5.14. Sürekli sistemde alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} gideriminde Adams-Bohart model parametreleri

k_{AB} (l/mg.saat)	N_0 (mg/l)	R^2 (%)
0,00003	37973,33	0,87



Şekil 5.2. Akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} gideriminin Adams-Bohart modeli ile arıtılan atıksu hacmine bağlı değişimi ($C_0=10$ mg/l, 10 g adsorbent, 3 ml/dk akış hızı)

Sabit yataklı kolon düzeneğinde alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının kullanılması ile akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} ağır metal giderimi çalışması kapsamında adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılabilmesi için Thomas ve Adams-Bohart kinetik modelleri incelenmiştir.

İki kinetik modelin lineer denklemlerinden faydalanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda iki farklı korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Thomas kinetik modeline ait denklemler ile hesaplanan korelasyon katsayısı $R^2=0,86$, Adams-Bohart kinetik modeline ait formüller ile hesaplanan korelasyon katsayısı $R^2=0,87$ 'dir. İki modele ait elde edilen veriler oldukça yakın olmasına karşın sürekli arıtım sisteminde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasına ait adsorpsiyon kinetiğinin korelasyon katsayısının 1'e daha yakın olması sebebi ile adsorpsiyon hızının adsorbent ve kirletici konsantrasyonu ile orantılı olması esasına dayanan Adams-Bohart kinetik modeli ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde bulunan çalışmalar incelendiğinde sürekli sistemde çeşitli atıksu örneklerinden ağır metal giderimi gerçekleştiren çalışmalara ait adsorpsiyon kinetiklerinin modellenmesinde Adams-Bohart modelinin tercih edildiği görülmüştür.

Şeker pancarı posası ve *Fucus Vesiculous* ile endüstriyel atıksudan Zn^{+2} giderimi gerçekleştirilen çalışmada 2,5 cm iç çap ve 40 cm uzunluğunda bir sürekli sistem kolonunda arıtım çalışması gerçekleştirilmiştir. 400 mg/l Zn^{+2} içeren endüstriyel atıksu ile 300 g adsorbent kullanılarak 5 ml/dk akış hızında gerçekleştirilen deney sonucunda 0,97 değerinde korelasyon katsayısıyla en uygun kinetik model olarak Adams-Bohart belirlenmiştir (Castro vd., 2017).

Granül aktif karbon ile atıksudan Pb^{+2} giderimi gerçekleştirilen çalışmada en yüksek korelasyon verimini (0,98) elde eden kinetik model olan Adams-Bohart modeli, çalışmanın modellenmesi için uygun bulunmuştur (Goel vd., 2005).

Yumurta kabuğu kullanılarak çeşitli ağır metal iyonları bulunan atıksuda gerçekleştirilen sürekli arıtım sisteminde deneysel veriler ile gösterdiği uyum sebebi ile Adams-Bohart kinetik modeli en uygun model olarak belirlenmiştir (Jaradat vd., 2021).

Zhang vd. (2017), 0,18-0,425 mm partikül boyutundaki yumurta kabuklarını kullanarak asit maden drenaj atıksuyundan Pb^{+2} giderimine yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. 10 cm yatak yüksekliğinde ve 10 ml/dk akış hızında gerçekleştirdikleri adsorpsiyon deneyleri sonucunda Adams-Bohart ve Thomas modellerinin ikisinin de çeşitli deney koşullarının modellenmesi için uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

Gerçekleştirilen sürekli sistem arıtım çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ve literatürde bulunan çalışmalara ait veriler karşılaştırıldığında sürekli sistemde gerçekleştirilen atıksudan ağır metal gideriminde elde edilen sonuçların modellenmesi için en uygun modelin Adams-Bohart kinetik modeli olduğu konusunda benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları kullanılarak akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} giderimi amacı ile gerçekleştirilen çalışma kapsamında çeşitli atıksu numureleri kullanılarak kesikli ve sürekli sistemlerde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistem çalışmalarında kullanılan adsorbentin arıtım performansı için en uygun deney koşulları belirlenmiş ve elde edilen adsorpsiyon veriminin artırılması amaçlanmıştır.

Kesikli sistem deneylerinde elde edilen adsorpsiyon verimleri, alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının akü üretim tesisi atıksuyundan ağır metal giderimine yönelik çalışmalarda da istenilen arıtım verimlerinin elde edebileceğini göstermiştir. Bu veriler ışığında, belirlenen optimum deney koşullarından faydalanılarak sürekli sistemde arıtım modeline geçilmeden önce bir alternatif olarak şırınga düzeneğinde çeşme suyu ve gerçek akü üretim tesisi atıksuyu ile optimum akış süresinde arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. Şırınga düzeneğinde istenilen arıtım verimleri elde edilememiş, adsorbentlerin sürekli kolondaki performanslarının incelenmesine karar verilmiştir. İlgili çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen verilerden yararlanılarak, 2 cm iç çap, 40 cm uzunluğuna sahip bir adsorpsiyon kolonunda 20 gün süren bir sürekli arıtım işlemi gerçekleştirilerek adsorbentin endüstriyel atıksuda bulunan ağır metalleri giderim performansının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. 20 gün süresince elde edilen veriler sürekli değerlendirilmiş ve 10 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip akü üretim tesisi atıksuyundaki kurşun ağır metal iyon konsantrasyonunun 17. günün sonunda 2,1 mg/l'ye düştüğü ve sistemin kırılma noktasına ulaştığı gözlemlenmiştir. Sürekli sistem kolonunda gerçekleştirilen arıtım işlemi süresince elde edilen en yüksek arıtım verimi (%90,5) 14. günde elde edilmiş ve akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan Pb^{+2} ağır metal konsantrasyonu 0,95 mg/l'ye düşmüştür.

SKKY'ne göre akü üretim tesisi deşarj atıksularında bulunan Pb^{+2} ağır metal iyonuna ait deşarj konsantrasyon sınır değeri (2 mg/l) baz alındığında, alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile 3 ml/dk akış hızında 20 gün süresince 10 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip akü üretim tesisi atıksuyu ile kolon düzeneğinde gerçekleştirilen arıtım sistemi ile istenilen deşarj standartlarının sağlanabildiği görülmektedir. Sürekli arıtım sisteminde arıtılmış olan endüstriyel atıksu çıkış konsantrasyonlarının arıtımın ilk 14 gününde (toplamda 60,48 l akü üretim tesisi atıksuyu) yönetmelik deşarj standartlarını sağladığı gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler, alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının gerçek endüstriyel atıksularda sürekli akışta ağır metal giderimi için verimli bir adsorbent olduğunu göstermektedir. Endüstriyel faaliyet sonucunda oluşan deşarj atıksularının çok daha yüksek hacimlerde olması sebebi ile alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarından istenilen arıtım veriminin elde edilmesi için kullanılan adsorbent miktarı artırılabilir.

Ayrıca adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimin artması için temas süresinin arttırılmasının da faydalı bir çözüm olabileceği düşünölmektedir. Gerçek endüstriyel atıksulardan ağır metallerin arıtılması yalnızca arıtım verimine değil, aynı zamanda kullanılan materyalin, ekonomik, kolay elde edilebilir ve çevreye tekrar kazandırılabilmesine de bağlıdır. İlgili çalışmada kullanılan alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının oluşturulmasında kullanılan materyaller doğada çözülebilir, kolay ulaşılabilir ve diğer alternatiflerine kıyasla daha ekonomiktir.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen kesikli ve sürekli arıtım deneyleri sonucunda elde edilen veriler göz önüne alındığında, kullanılan adsorbentin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanım sonrasında doğaya geri dönüştürölme imkanı sağlaması sebepleriyle alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının akü üretim tesisi faaliyetlerinin gerçekleştirildiği endüstriyel kuruluşlara ait değarj atıksularında bulunan ağır metallerin giderilmesinde verimli bir alternatif olduğu düşünölmektedir.

6. SONUÇLAR

İlgili tez çalışması kapsamında oluşturulan alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ile akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} giderimi kapsamında sürekli arıtım kolonunda adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilk olarak en uygun deney koşullarının belirlenmesi amacı ile kesikli sistemde arıtım deneyleri gerçekleştirilerek kullanılan adsorbentin metal alım kapasitesi incelenmiştir. Kesikli deneyler sonucunda belirlenen optimum koşullardan faydalanılarak iç çapı 2 cm, yüksekliği 40 cm olan cam bir kolonda 20 gün süresince sürekli arıtım deneyleri gerçekleştirilmiştir. Belirtilen deneyler sonucundan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

- İlk olarak arıtım sisteminde kullanılacak olan adsorbentin ve adsorbentin bileşenleri olan alginat ve yumurta kabuğu tozuna ait özelliklerin anlaşılabilmesi amacı ile SEM, BET ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Image J programı vasıtası ile alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait boncuk çapının 1,7 mm olduğu belirlenmiştir. BET ölçümleri sonucunda yumurta kabuğu tozu ($<100 \mu m$), alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları ve alginat boncuğuna ait yüzey alanları sırası ile $6,561 m^2/g$, $3,721 m^2/g$ ve $0.8323 m^2/g$ olarak belirlenmiştir. Yumurta kabuğu tozu ($<100 \mu m$) ve alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarına ait SEM görüntüleri ile yumurta kabuğu tozlarının iç içe geçmiş karmaşık bir yapıda olduğu, alginat- yumurta kabuğu kompozit boncuklarında ise çatlaklı ve porlu bir yapı görülmektedir. Ek olarak, elde edilen kompozit boncuklarının yumurta kabuğu partiküllerinin alginatın içerisine geçmesi ile oluştuğu anlaşılmıştır. Materyallerin karakterizasyonlarının daha iyi anlaşılabilmesi için son olarak yumurta kabuğu tozu ($<100 \mu m$), alginat boncukları, temiz ve doymuş alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının kimyasal içeriğinin anlaşılabilmesi amacıyla gerçekleştirilen FTIR incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FTIR verileri ele alındığında yumurta kabuğu içerisindeki amin, amid, amino ve karboksil gruplarının kompozit boncuklara aktarıldığını ve COO- simetrik gerilmesi de dahil olmak üzere C=N, C-O, -NH gerilmelerinin kompozit boncuklar içerisinde de meydana geldiğini, görülmüştür.
- Çalışma kapsamında kullanılacak alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarından elde edilecek adsorpsiyon veriminin maksimum seviyede olduğundan emin olmak amacı ile adsorbentin oluşturulmasında kullanılan yumurta kabuklarına çeşitli ön (yıkama-durulama-kurutma, asitte bekletme (%5 HCl içerisinde 15 ve 30 dak) ve $200^\circ C$ 'de 2 saat kalsinasyon) işlemler uygulanmıştır. Ön işlemlerden geçirilen ve geçirilmeyen (ham) yumurta kabukları ile gerçekleştirilen arıtım deneyleri sonucunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin ($199,92 mgPb^{+2}/g$) yalnızca yıkama-durulama-kurutma işlemlerinden geçirilen ham yumurta kabuğu ile elde edildiği belirlenmiştir. Yumurta kabukları için en uygun partikül boyutunun belirlenmesi için çeşitli partikül boyutlarında (<100 , $100-212$, $212-300$ ve $300-425 \mu m$) yumurta kabukları incelenmiş ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ($194,78 mgPb^{+2}/g$) $<100 \mu m$ boyutundaki kabuklar ile elde edildiği saptanmıştır.

- Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının ağır metal giderim kapasitelerinin incelenmesi ve optimum deney koşullarının belirlenmesi için farklı kompozit oranlarına (1:1, 1:2, 1:0,5 g alginat/g yumurta kabuğu) sahip alginat-yumurta kabuğu boncukları, çeşitli pH değerlerine (2, 3, 4, 5, 6, 6,5 ve 7) sahip solüsyonlar ile kesikli sistemde arıtım işlemleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda kullanılacak adsorbent için en uygun kompozit oranı 1:1 g/g alginat-yumurta kabuğu ve en uygun pH değeri pH=6 olarak belirlenmiştir.
- Kesikli sistemde Pb^{+2} ağır metal iyonunun arıtılması kapsamında çeşme suyu ve gerçek akü üretim tesisi atıksuyunda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 50 mg/l Pb^{+2} içeren 200'er ml atıksu ile 50 mg adsorbent kullanılarak 24 saat süresince çeşme suyu için pH=6, endüstriyel atıksu için pH=4'te 120 devir/dak karıştırma hızında 30 °C'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 186,4 mg/g ve 151,2 mg/g olarak hesaplanmıştır.
- Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarına ait adsorpsiyon mekanizmasının işleyişinin daha iyi anlaşılması amacı ile incelenen kinetik modeller (Pseudo birinci derece kinetik model, Pseudo ikinci derece kinetik model, Partikül İçi Difüzyon modeli ve Elovich modeli) karşılaştırıldığında en uygun kinetik modelin Pseudo birinci kinetik model olduğu görülmüştür. Bu durum, gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasının ikinci dereceden bir reaksiyon olmasına rağmen birinci dereceden bir reaksiyon gibi davrandığını belirtmektedir.
- Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarına ait adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri değerlendirilmiş ve adsorpsiyon çalışması için en uygun modelin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmüştür. Bu durumda gerçekleştirilen arıtım işleminin adsorbentin tek tabakasında meydana geldiği anlaşılmaktadır.
- Atıksudan Pb^{+2} arıtımında kullanılan alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının yeniden kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi amacı ile geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çeşitli kimyasallar (1 M NaOH, 0,1 M NaCl, 1 M NaCl ve 0,1 M HNO_3) ile 4 tur şeklinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda kullanılan adsorbent için en uygun materyalin 0,1 M HNO_3 olduğu görülmüştür.
- Alginat-yumurta kabuğu kompozit boncukları kullanılarak çeşme suyu ve akü üretim tesisi atıksuyundan Pb^{+2} giderimi kapsamında şırınga düzeneğinde arıtım deneyleri gerçekleştirilmiştir. Arıtım işleminin devam ettiği süreç içerisinde her iki atıksu numunesinde de 2. tur arıtım deneyleri sırasında desorpsiyon prosesinin başlaması sebebi ile arıtım performansının yeterli olmadığı görülmüştür.
- Sürekli kolon sisteminde alginat-yumurta kabukları kullanılarak akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan Pb^{+2} ağır metal iyonlarının giderilmesi amacı ile gerçekleştirilen 20 günlük arıtım çalışmasında elde edilen maksimum giderim yüzdesi %99 olarak hesaplanmıştır. Kolon sisteminde gerçekleştirilen sürekli sistem arıtımına ait adsorpsiyon kapasitesi (q_{ads}), 75,6

mgPb⁺²/g ve kolon sisteminde adsorbe edilen toplam Pb⁺² ağır metal iyonlarının miktarı ise 864 mg olarak hesaplanmıştır.

- Kolon sisteminde gerçekleştirilen sürekli arıtım çalışmasına ait adsorpsiyon kinetiği Thomas ve Adams-Bohart kinetik modelleri ile incelenmiş ve Pb⁺² ağır metal iyonunun kırılma ve doygunluk konsantrasyonlarının yanı sıra elde edilen korelasyon katsayısının da daha yüksek oranlarda olması sebebi ile ilgili çalışma için Adams-Bohart modeli uygun görülmüştür.
- Literatür taraması kapsamında alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının akü üretim tesisi atıksuyu arıtımında değerlendirildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Gerçekleştirilen arıtım deneyleri sonucunda elde edilen adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirildiğinde, akü üretim tesisi atıksuyunda bulunan ağır metal iyonlarının arıtımında alginat-yumurta kabuğu kompozit boncuklarının verimli bir adsorbent olduğu görülmüştür. Bu bilgiler ışığında, gerçekleştirilen tez çalışmasının literatüre yenilikçi bir yön kazandığı düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- Akinlua, A., Asubiojo, O. I. (2006). Physico-chemical and Trace Metal Characterization of battery Factory Wastewater. *Journal of Applied Science*, 6(7), 1456–1462.
- Annane, K., Lemlikchi, W., Tingry, S. (2021). Efficiency of eggshell as a low-cost adsorbent for removal of cadmium: kinetic and isotherm studies. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 0123456789
- Anonim1: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/advanced-battery-market> [Son erişim tarihi:02.07.2021]
- Anonim2: *EPA Guidance Manual for Battery Manufacturing Pretreatment Standards* (1987). [Son erişim tarihi:05.05.2020]
- Anonim3: ETC Çevre. (2018). *Akü Üretim Tesisi ÇED Başvuru Dosyası* (C. 27).
- Arami, M., Yousefi Limaee, N., Mahmoodi, N. M. (2006). Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes. *Chemosphere*, 65(11), 1999–2008
- Argun, M. E. (2007). Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. İçinde *Doktora Tezi*. Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Arshad, F., Selvaraj, M., Banat, F., Abu Haija, M. (2020). Removal of metal ions and organics from real refinery wastewater using double- functionalized graphene oxide in alginate beads. *Journal of Water Process Engineering*, 38(August), 101635.
- Arunlertaree, C., Kaewsomboon, W., Kumsopa, A., Pokethitiyook, P., Panyawathanakit, P. (2007). Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 29(3), 857–868.
- Bahadır, T.; Bakan, G.; Altas, L.; Büyükgüngör, H. (2007). *The investigation of lead removal by biosorption: an applicatian at storage battery industry wastewater* (ss. 98–102).
- Baláz, M. (2014). Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science. *Acta Biomaterialia*, 10(9), 3827–3843
- Basaleh, A. A., Al-Malack, M. H., Saleh, T. A. (2020). Metal removal using chemically modified eggshells: Preparation, characterization, and statistical analysis. *Desalination and Water Treatment*, 173, 313–330
- Bayu, A., Nandiyanto, D., Oktiani, R., Ragadhita, R. (2019). How to Read and Interpret FTIR Spectroscopie of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 4(1), 97–118.

- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucheroval, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702–712.
- Canpolat, M., & Altunkaynak, Y. (2022). Sulu Çözeltilerden Nikel (II) İyonlarının Uzaklaştırılmasında Portakal Kabuğu Atığının Kullanılması : Denge , Kinetik Ve Termodinamik Çalışmalar. *Çanakkale Onsekiz Mart University Journal of Advanced Research in Natural and Applies Sciences*, 8(2), 322–339.
- Carvalho, J., Araujo, J., Castro, F. (2011). Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: An overview. *Waste and Biomass Valorization*, 2(2), 157–167
- Castro, L., Blázquez, M. L., González, F., Muñoz, J. A., & Ballester, A. (2017). Biosorption of Zn(II) from industrial effluents using sugar beet pulp and *F. vesiculosus*: From laboratory tests to a pilot approach. *Science of the Total Environment*, 598, 856–866
- Cho, Y. B., Seo, G. (2010). High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol. *Bioresource Technology*, 101(22), 8515–8519
- Choi, H. J. (2019). Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for Pb(II) removal using a hybrid adsorbent, eggshell and sericite, in aqueous solution. *Water Science and Technology*, 79(10), 1922–1933
- Choi, H. J., Lee, S. M. (2015). Heavy metal removal from acid mine drainage by calcined eggshell and microalgae hybrid system. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(17), 13404–13411.
- Choi, M. M. F., Pang, W. S. H., Xiao, D., Wu, X. (2001). An optical glucose biosensor with eggshell membrane as an enzyme immobilisation platform. *Analyst*, 126(9), 1558–1563
- Chojnacka, K. (2005). Biosorption of Cr(III) ions by eggshells. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1–3), 167–173
- Chung, S. G., Ryu, J. C., Song, M. K., An, B., Kim, S. B., Lee, S. H., Choi, J. W. (2014). Modified composites based on mesostructured iron oxyhydroxide and synthetic minerals: A potential material for the treatment of various toxic heavy metals and its toxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 161–168.
- Chung, S. H., Manthiram, A. (2014). Eggshell membrane-derived polysulfide absorbents for highly stable and reversible lithium-sulfur cells. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(10), 2248–2252

- Contreras-Cortés, A. G., Almendariz-Tapia, F. J., Gómez-álvarez, A., Burgos-Hernández, A., Luque-Alcaraz, A. G., Rodríguez-Félix, F., Quevedo-López, M., Plascencia-Jatomea, M. (2019). Toxicological assessment of cross-linked beads of chitosan-alginate and *Aspergillus australensis* biomass, with efficiency as biosorbent for copper removal. *Polymers*, 11(2).
- Coşkun, G., Karaca, E. (2009). Alginatlar ve Alginat Liflerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları. *Tekstil ve Teknik*, 25, 98–108
- Dahodwalla, H., Herat, S. (2000). Cleaner production options for lead-acid battery manufacturing industry. *Journal of Cleaner Production*, 8(2), 133–142.
- De Angelis, G., Medeghini, L., Conte, A. M., Mignardi, S. (2017). Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 164, 1497–1506
- Dehghani-Sanij, A. R., Tharumalingam, E., Dusseault, M. B., Fraser, R. (2019). Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 104(November 2018), 192–208.
- Delle Site, A. (2001). Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30(1), 187–439.
- Dermentzis, K., Valsamidou, E., & Marmanis, D. (2012). *Simultaneous removal of acidity and lead from acid lead battery wastewater by aluminum and iron electrocoagulation*. 5(2), 1–5.
- Dinç, Hikmet;, Yılmaz, O. (2013). Gaziantep Sanayi Atık Sularında Arıtma Öncesi ve Sonrası Ağır Metal Düzeyleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 24(1), 19–24.
- Dong, Q., Su, H., Xu, J., Zhang, D. (2007). Influence of hierarchical nanostructures on the gas sensing properties of SnO₂ biomorphic films. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 123(1), 420–428
- Eren, F. (2013). İyon Değişimi Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden ve Atıksudan Sülfat Gideriminin İncelenmesi. İçinde *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Facchi, D. P., Cazetta, A. L., Canesin, E. A., Almeida, V. C., Bonafé, E. G., Kipper, M. J., Martins, A. F. (2018). New magnetic chitosan/alginate/Fe₃O₄@SiO₂ hydrogel composites applied for removal of Pb(II) ions from aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 337(December 2017), 595–608
- Fırat, B. (2007). *Atık Sulardan Kurşun (II) Bakır (II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum koşulların Belirlenmesi*. Gazi Üniversitesi.

- Flores-Cano, J. V., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., Guerrero-Coronado, R. M., Aragón-Piña, A., Labrada-Delgado, G. J. (2013). Sorption mechanism of Cd(II) from water solution onto chicken eggshell. *Applied Surface Science*, 276, 682–690
- Ghazy, S. E.-S., El-Asmy, A. A.-H., El-Nokrashy, A. M. (2011). Batch Removal of Nickel by Eggshell as a Low Cost Sorbent. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2(4), 242–252.
- Godiya, C. B., Liang, M., Sayed, S. M., Li, D., Lu, X. (2019). Novel alginate/polyethyleneimine hydrogel adsorbent for cascaded removal and utilization of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ ions. *Journal of Environmental Management*, 232(November 2018), 829–841
- Güneş, S. (2018). *Artık Materyal Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi İle Atıksulardan Kurşun Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi.,Denizli, 89 s.
- Guo, Z., Li, J., Guo, Z., Guo, Q., Zhu, B. (2017). Phosphorus removal from aqueous solution in parent and aluminum-modified eggshells: thermodynamics and kinetics, adsorption mechanism, and diffusion process. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(16), 14525–14536
- Hanum, F. ., Bani, O. ., Izdiharo, A. M. . (2016). Characterization of Sodium Carbonate (Na₂CO₃) Treated Rice Husk Activated Carbon and Adsorption of Lead from Car Battery Wastewater. *Journal of Physics: Conference Series*, 755, 011001
- Hasany, S. M., Saeed, M. M., Ahmed, M. (2002). Sorption and thermodynamic behavior of zinc(II)-thiocyanate complexes onto polyurethane foam from acidic solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 252(3), 477–484
- Hosseini, S., Eghbali Babadi, F., Masoudi Soltani, S., Aroua, M. K., Babamohammadi, S., Mousavi Moghadam, A. (2017). Carbon dioxide adsorption on nitrogen-enriched gel beads from calcined eggshell/sodium alginate natural composite. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 387–399
- Hu, X.-F., Jiang, Y., Shu, Y., Hu, X., Liu, L., Luo, F. (2014). Effects of mining wastewater discharges on heavy metal pollution and soil enzyme activity of the paddy fields. *Journal of Geochemical Exploration*, 147, 139–150
- Idota, Y., Kogure, Y., Kato, T., Yano, K., Arakawa, H., Miyajima, C., Kasahara, F., Ogihara, T. (2016). Relationship between physical parameters of various metal ions and binding affinity for alginate. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 39(11), 1893–1896.
- Isawi, H. (2020). Using Zeolite/Polyvinyl alcohol/sodium alginate nanocomposite beads for removal of some heavy metals from wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(6), 5691–5716

- Jai, P. H., Wook, J. S., Kyu, Y. J. ., Gil, K. B. ., Mok, L. S. . (2007). Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of Environmental Sciences*, 19(12), 1436–1441
- Jaradat, A. Q., Telfah, D. B., Ismail, R. (2021). Heavy metals removal from landfill leachate by coagulation/flocculation process combined with continuous adsorption using eggshell waste materials. *Water Science and Technology*, 84(12), 3817–3832
- Kafadar, F. N., Saygideğer, S. (2010). Gaziantep İlinde Organize Sanayi Bölgesi Atık Suları İle Sulanan Bazi Tarım Bitkilerinde Kurşun (Pb) Miktarlarının Belirlenmesi. *Ekoloji*, 48(75), 41–48
- Kanakaraju, D., Ravichandar, S., Lim, Y. C. (2017). Combined effects of adsorption and photocatalysis by hybrid TiO₂/ZnO-calcium alginate beads for the removal of copper. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 55, 214–223
- Khalid, N., Rahman, S. (2010). Adsorptive removal of lead from battery wastewater by coconut coir. *Separation Science and Technology*, 45(14), 2104–2112
- Khaoya, S., Pancharoen, U. (2012). Removal of Lead (II) from Battery Industry Wastewater by HFSLM. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3(2), 98–103
- Kim, D., Hwang, S. J., Kim, Y., Jeong, C. H., Hong, Y. P., Ryoo, K. S. (2019). Removal of Heavy Metals from Water Using Chicken Egg Shell Powder as a Bio-Adsorbent. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 40(12), 1156–1161
- Köse, T. E., Kivanç, B. (2011). Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chemical Engineering Journal*, 178, 34–39
- Kragović, M., Pašalić, S., Marković, M., Petrović, M., Nedeljković, B., Momčilović, M., Stojmenović, M. (2018). Natural and modified zeolite—alginate composites. Application for removal of heavy metal cations from contaminated water solutions. *Minerals*, 8(1)
- Lach, J., Wróbel, K., Wróbel, J., Podsadni, P., Czerwiński, A. (2019). Applications of carbon in lead-acid batteries: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23(3), 693–705
- Lagoa, R., Rodrigues, J. R. (2009). Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles. *Biochemical Engineering Journal*, 46(3), 320–326
- Lee, A., Kim, K. (2020). New approach to remove heavy metals from wastewater by the coagulation of alginate-rhamnolipid solution with aluminum sulfate. *Water (Switzerland)*, 12(12)
- Li, H., Huo, K., Li, X., Zhang, L., Yun, Y., Song, L., Bai, R., Liu, Y. (2018). Synthesis of a novel alginate-rubber joint immobilization strains H-1 and its application in removal of Pb (II) from aqueous solution. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 121(3)

- Li, M., Liu, J., Han, W. (2016). Recycling and management of waste lead-acid batteries: A mini-review. *Waste Management and Research*, 34(4), 298–306
- Lin, Z., Yang, Y., Liang, Z., Zeng, L., Zhang, A. (2021). Preparation of Chitosan/Calcium Alginate/Bentonite Composite Hydrogel and Its Heavy Metal Ions Adsorption Properties. *Polymers*, 13(11), 1891
- Lu, T., Xiang, T., Huang, X. L., Li, C., Zhao, W. F., Zhang, Q., Zhao, C. S. (2015). Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals. *Carbohydrate Polymers*, 133, 587–595
- Ma, P., Zhang, D. (2012). Immobilized *Lentinus edodes* residue as absorbent for the enhancement of cadmium adsorption performance. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 6(4), 498–508
- Malkoç, E.; Nuhoglu, Y. (2006). Palamut Meşesi (*Quercus İthaburensis*) Atığı İle Sabit Yataklı Kolonda Cr(VI) Biyosorpsiyonu. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 31–45
- Mansoorian, H. J., Mahvi, A. H., Jafari, A. J. (2014). Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. *Separation and Purification Technology*, 135, 165–175
- Meshram, S., Thakur, C., Soni, A. B. (2021). Adsorption of Pb(II) form battery recycling unit effluent using granular activated carbon (GAC) and steam activated GAC. *Indian Chemical Engineer*, 63(5), 460–477
- Mittal, A., Teotia, M., Soni, R. K., Mittal, J. (2016). Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 376–387
- Modupe, O. D., Ipeaiyeda, A. R., (2008). Evaluation of groundwater and stream quality characteristics in the vicinity of a battery factory in Ibadan, Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, 7(12), 1933–1938
- Mokhena, T. C., Jacobs, N. V., Luyt, A. S. (2017). Electrospun alginate nanofibres as potential bio-sorption agent of heavy metals in water treatment. *Express Polymer Letters*, 11(8), 652–663
- Morris, M. (2012). Comparison of Rechargeable Battery Technologies. *ASME Early Career Technical Journal*, November 2012, 1-5,7.
- Noeline, B. F., Manohar, D. M., Anirudhan, T. S. (2005). Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor. *Separation and Purification Technology*, 45(2), 131–140
- Nwabanne, J.T.; Okoye, A. C. . (2013). *Treatment of synthetic and battery industry wastewater by electrocoagulation*. 4(6), 32–39

- Park, S., Choi, K. S., Lee, D., Kim, D., Lim, K. T., Lee, K. H., Seonwoo, H., Kim, J. (2016). Eggshell membrane: Review and impact on engineering. *Biosystems Engineering*, 151, 446–463
- Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3), 45
- Pérez-Cid, B., Calvar, S., Moldes, A. B., Cruz, J. M. (2020). Effective Removal of Cyanide and Heavy Metals from an Industrial Electroplating Stream Using Calcium Alginate Hydrogels. *Molecules*, 25(21), 1–15
- Poonam, Bharti, S. K., Kumar, N. (2018). Kinetic study of lead (Pb²⁺) removal from battery manufacturing wastewater using bagasse biochar as biosorbent. *Applied Water Science*, 8(4), 1–13
- Prado, A. G. S., Moura, A. O., Holanda, M. S., Carvalho, T. O., Andrade, R. D. A., Pescara, I. C., de Oliveira, A. H. A., Okino, E. Y. A., Pastore, T. C. M., Silva, D. J., Zara, L. F. (2010). Thermodynamic aspects of the Pb adsorption using Brazilian sawdust samples: Removal of metal ions from battery industry wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 160(2), 549–555
- Rarotra, S., Sahu, S., Kumar, P., Kim, K. H., Tsang, Y. F., Kumar, V., Kumar, P., Srinivasan, M., Veksha, A., Lisak, G. (2020). Progress and Challenges on Battery Waste Management :A Critical Review. *ChemistrySelect*, 5(20), 6182–6193
- Sabu, U., Rashad, M., Logesh, G., Kumar, K., Lodhe, M., Balasubramanian, M. (2018). Development of biomorphic alumina using egg shell membrane as bio-template. *Ceramics International*, 44(5), 4615–4621
- Shah, A. H., Zhang, Y., Xu, X., Dayo, A. Q., Li, X., Wang, S., Liu, W. (2018). Reinforcement of stearic acid treated egg shell particles in epoxy thermosets: Structural, thermal, and mechanical characterization. *Materials*, 11(10)
- Singh, J., Ali, A., Prakash, V. (2014). Removal of lead (II) from synthetic and batteries wastewater using agricultural residues in batch/column mode. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(6), 1759–1770
- Suyama, K., Fukazawa, Y., Umetsu, Y. (1994). A new biomaterial, hen egg shell membrane, to eliminate heavy metal ion from their dilute waste solution. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45–46(1), 871–879
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. İçinde A. Luch (Ed.), *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, 133-164
- Theodore, L., Ricci, F. (2011). Adsorption (1,2). İçinde *Mass Transfer Operations for the Practicing Engineer*, 245-292

- Tran, H. N., You, S., Hosseini-Bandegharaei, A., Chao, H.-P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116
- Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C., Yeh, C. W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*, 97(3), 488–493
- Tsekova, K., Todorova, D., Ganeva, S. (2010). Removal of heavy metals from industrial wastewater by free and immobilized cells of *Aspergillus niger*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64(6), 447–451
- Uludağ-Demirer, S. ., Kasap, S. ., Elker, S. (2013). Atık Azaltma Metotlarının Akü Üretimine Entegre Edilmesi: Metot Geliştirme Ve Uygulama. *Journal of History Culture and Art Research*, 1(4), 468
- Vergili, I., Gönder, Z. B., Kaya, Y., Gürdağ, G., Çavuş, S. (2017a). Lead removal from battery wastewater using synthesized poly(ethyleneglycol dimethacrylate-methacrylic acid) gel bead and poly(methacrylic acid) hydrogel. *Polymer Bulletin*, 74(7), 2605–2624
- Vergili, I., Gönder, Z. B., Kaya, Y., Gürdağ, G., Çavuş, S. (2017b). Sorption of Pb (II) from battery industry wastewater using a weak acid cation exchange resin. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 498–507
- Wang, B., Wan, Y., Zheng, Y., Lee, X., Liu, T., Yu, Z., Huang, J., Ok, Y. S., Chen, J., Gao, B. (2019). Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(4), 318–356
- Wang, H., Gao, B., Fang, J., Ok, Y. S., Xue, Y., Yang, K., Cao, X. (2018). Engineered biochar derived from eggshell-treated biomass for removal of aqueous lead. *Ecological Engineering*, 121, 124–129
- Wang, J., Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156.
- Yang, Z., Peng, H., Wang, W., Liu, T. (2010). Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2658–2667
- Yaşar, O. (2013). Türkiye’de Otomotiv Ana ve Yan Sanayi ve Marmara Bölgesi’nde Kümelenme. *Turkish Studies*, 8, 779–805.
- Yeddou, N., Bensmaili, A. (2007). Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. *Desalination*, 206(1–3), 127–134

- Yu, H., Tang, Q., Wu, J., Lin, Y., Fan, L., Huang, M., Lin, J., Li, Y., Yu, F. (2012). Using eggshell membrane as a separator in supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 206, 463–468
- Zhang, S., Xu, F., Wang, Y., Zhang, W., Peng, X., Pepe, F. (2013). Silica modified calcium alginate–xanthan gum hybrid bead composites for the removal and recovery of Pb(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 234, 33–42
- Zhang, Y., Bai, J., Cui, J., Wu, F., Wang, H. (2012). Removal and recovery of lead ions from wastewater of lead-acid secondary battery by a hybrid process containing of complexation-ultrafiltration- electrolysis. *Asian Journal of Chemistry*, 24(3), 992–996.
- Zhou, F., Feng, X., Yu, J., Jiang, X. (2018). High performance of 3D porous graphene/lignin/sodium alginate composite for adsorption of Cd(II) and Pb(II). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(16), 15651–15661

ÖZGEÇMİŞ

AYŞENUR PINAR ŞAHİN

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans
2019-Devam ediyor

Akdeniz Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim
Dalı, Antalya
Sakarya Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
Sakarya

Lisans
2015-2018

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Çevre Mühendisi-Raporlama
Sorumlusu
2022-Devam ediyor

AEM Çevre Laboratuvarı

ESERLER

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Ayşenur Pınar Şahin, Çiğdem Kıvılcımdan Moral, ‘Alginat-Yumurta Kabuğu Boncukları ile Ağır Metal Giderimi: Metal Derişimi, pH ve Adsorbant Kompozisyonu Etkisi’, 7. Uluslararası Mühendislik ve Teknoloji Yönetimi Kongresi, 15 – 17 Nisan 2022, sayfa 758 - 765 (sözel bildiri).
2. Ayşenur Pınar Şahin, Çiğdem Kıvılcımdan Moral, ‘Alginat-Yumurta Kabuğu Boncukları ile Ağır Metal Giderimi: Yumurta Kabuğu Ön İşlemleri ve Adsorpsiyon Kinetiği’, ISPEC 13th International Conference on Engineering and Natural Sciences, 19 – 20 Mart 2022, sayfa 71 - 82 (sözel bildiri).
3. Ayşenur Pınar Şahin, Çiğdem Kıvılcımdan Moral, ‘Alginat-Yumurta Kabuğu Boncukları İle Akü Üretim Tesisi Atıksuyundan Kurşun Giderimi’, 9. Uluslararası Mühendislik Ve Teknoloji Yönetimi Kongresi, 14 – 15 Mayıs 2022, sayfa 1026-1033 (sözel bildiri).