

Adsorpsiyon Kolon Sisteminde Pirina Kullanılarak Ağır Metal Giderimi

Oğuzhan GÖK¹, Özgül ÇİMEN MESUTOĞLU*²

Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 68100, Aksaray

¹(ORCID: 0000-0001-6533-9767)

²(ORCID: 0000-0002-6704-8645)

(Alınış / Received: 05.01.2018, Kabul / Accepted: 20.05.2018,
Online Yayınlanma / Published Online: 15.09.2018)

Anahtar Kelimeler
Adsorpsiyon,
Ağır metal,
Akü geri dönüşüm
atıksuyu,
Kolon,
Pirina

Özet: Zeytinyağı üretiminden atık olarak ortaya çıkan pirina ile akü geri dönüşüm tesisi atıksuyundaki ağır metallerin giderimi sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda incelenmiştir. Çalışmada, Aksaray Organize Sanayi bölgesinde yer alan akü geri dönüşüm tesisi atıksuyu kullanılmıştır. Ağır metal giderim çalışmasında adsorpsiyona etki eden akış hızı ve kolon yatak yüksekliği incelenmiştir. Akü geri dönüşüm atıksuyunun ham pH ve ağır metal konsantrasyonunda; maksimum giderim verimine 30 mL/dk'lık bir akış hızı ve 25 cm'lik bir kolon yüksekliğinde ulaşılmıştır. Akü geri dönüşüm atıksuyundaki Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) için ortalama %98'lik giderim verimi sağlanmış olup, ağır metal adsorplanma kapasitesi 2.64 mg/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, aktifleştirilmiş pirinanın kullanımıyla akü geri dönüşüm atıksuyundaki ağır metallerin uzaklaştırılması ekonomik bir çözüm yolu sunmaktadır.

Heavy Metal Removal by using Olive Pomace in Adsorption Column System

Keywords
Adsorption,
Battery recycling
wastewater,
Column,
Heavy metal,
Olive pomace

Abstract: The removal of heavy metals from wastewater in the battery recycling plant, which is a waste from olive oil production, was investigated in a fixed bed adsorption column. In the study, the wastewater from the battery recycling facility located in Aksaray Organized Industrial Zone was used. The effective parameters to adsorption in the study using real wastewater were examined and optimum values were determined. At studies of original pH and wastewater metal concentration; it has been determined that the maximum removal efficiency is achieved at a flow rate of 30 mL/min and height of 25 cm. The battery recycling wastewater has been treated with an average removal efficiency of 98% and a metal adsorption capacity of 2.64 mg/g for Pb (II), Zn (II), Ni (II) and Cu

(II). In the direction of the results obtained, heavy metal removal using activated olive pomace offers an effective method for the economic treatment of battery recycling wastewater.

*Sorumlu yazar: ozgulcimen@gmail.com

1. Giriş

Günümüzde hızla artan nüfus ve sanayileşme faaliyetleri sebebiyle çevre ortamlarında ağır metal kirliliği sorun teşkil etmektedir. Ağır metal kirliliği (kurşun, çinko, nikel, kadmiyum, bakır vb.), insan ve sucul ortamlardaki canlılara toksik ve kanserojen etkilere sahiptir ve bu sebepten dolayı alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce giderilmesi gereken kirleticiler arasında yer almaktadır [1-3].

Bu tehlikeli kirleticiler endüstriyel, tarımsal, atıkların yok edilmesi ve askeri faaliyetler sonucunda oluşmaktadır. Endüstriyel atıksular ağır metal kirliliğinin en başta gelen kaynağıdır. Ağır metal gideriminde pek çok metot kullanılmaktadır. Ağır metal gideriminde kullanılan en yaygın yöntemler arasında koagülasyon, filtrasyon, ters ozmos, iyon değişimi ve adsorpsiyon prosesleri yer almaktadır [4-6].

Adsorpsiyon prosesi diğer arıtma yöntemlerine kıyasla düşük maliyetli, basit, yüksek verimlilik ve kullanım kolaylığı nedeniyle büyük ilgi görmektedir [7,8].

Adsorpsiyon sisteminde adsorban olarak aktif karbonun kullanımı oldukça yaygındır. Ancak ticari bir malzeme olan aktif karbon maliyetli olduğundan, son yıllarda düşük maliyetli olan doğal adsorbanlar ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmaktadır [9,10]. Bu çalışmalar sonucunda endüstriyel ve evsel atıkların değerlendirilmesiyle ülke ekonomilerine ve çevreye olumlu katkı sağlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda kullanılan düşük maliyetli doğal atıklardan elde edilen adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini artırmak için modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar tek tek yapılabildiği gibi

beraber de kullanılabilir [11,12]. Bu modifikasyonlar arasında en yaygın olanları asit ve solventler gibi kimyasallarla muamele ile yüksek sıcaklıklarda oksijensiz ortamlarda termal işlemdir [13].

Farklı organik ve inorganik adsorbanlar kullanılarak yapılan ağır metal giderim çalışmalarına literatürde rastlanmaktadır. Bunlardan bazıları fındık kabuğu [14], pirinç kabuğu [15], kaolin [16], bentonit kili [17], muz kabuğu [18], fındık ve badem kabuğu [19], fıstık kabuğu [20] dur.

Bu çalışmada; zeytin posasının aktifleştirilmesiyle elde edilen aktifleştirilmiş pirina ile akü geri dönüşüm tesisi atıksuyundaki ağır metallerin giderimi üzerine; akış hızı ve kolon yüksekliği parametrelerinin etkisi sabit yataklı bir adsorpsiyon sisteminde incelenmiştir. Tarımsal faaliyetlerden elde edilen düşük maliyetli adsorban kullanımı ile ağır metal içeren gerçek atıksu çalışmasının literatüre katkı sağlaması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Deneysel çalışmada adsorban olarak kullanılan pirina, Marmara Bölgesi'nde zeytinyağı üretimi yapan bir fabrikadan temin edilmiştir. Pirina, zeytinyağı üretiminde zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen çekirdek ve etli-kabuklu kısımdan oluşan; %10-35 nem, %6-15 yağ, %7-13 protein, %32-42 karbonhidrat, %27-42 selüloz ve %3-8 kül içeren katı atıktır [21]. Ham pirinanın (HP) fizikokimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. HP, birkaç kez deiyonize su ile yıkandıktan sonra etüvde 24 saat 105°C'de kurutulmuştur. HP'nin aktif yüzeylerinin artırılması için aktifleştirme

işlemine tabii tutulmuştur. Bu işlem oksijensiz ortamda 300°C'deki etüvde 1,5 saat azot gazı verilerek yapılmıştır ve aktive edilmiş pirina (AP) elde edilmiştir [22,23]. Aktifleştirme işlemi sonucunda HP'nin sahip olduğu gözenek yapısı artırılarak kirleticinin tutunacağı yüzey alanı artırılmıştır. HP ve AP'nin görüntüsü ise Şekil 1'de görülmektedir. Ayrıca bu çalışmada giderimi amaçlanan akü geri dönüşüm tesisi atıksuyunun ağır metal içeriği Tablo 2'de görülmektedir. Kullanılan atıksuyun pH'ı 1.8-2.2; askıda katı madde konsantrasyonu ise 270-340 mg/L aralığında değişmektedir. Atıksu, adsorpsiyon kolonuna verilmeden önce içerisindeki askıda katı madde konsantrasyonunun ağır metal giderim verimine etki etmemesi için birkaç kez cam yününden geçirilmiştir.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan HP ve AP görüntüsü

Tablo 1. HP'nin fizikokimyasal özellikleri [24].

Element	Miktar (%)
Karbon (C)	53.23
Oksijen (O ₂)	37.39
Hidrojen (H)	7.132
Azot (N)	2.249

Tablo 2. Akü geri dönüşüm tesisi atıksuyu ağır metal içeriği.

Ağır metal	Miktar (mg/L)
Pb(II)	5.3 ± 0.5
Zn(II)	44.7 ± 1.8
Ni(II)	2.7 ± 0.3
Cu(II)	1.8 ± 0.2

2.2. Metot

Adsorpsiyon kolonunun kapasitesini belirlemek için kolon kırılma eğrilerinin atıksu hacmine ve zamana karşılık çizilen

grafiklerinin görünümü ve şekli önemli faktörlerdendir [25]. Kolon kırılma noktası kolondan dışarı çıkan çözelti konsantrasyonunun (C_e) kolona girişteki çözelti konsantrasyonuna (C_0) oranının yaklaşık %5-10 olduğu noktadır. Bu oranın %95'e ulaşması ile de kolonda bulunan adsorbanın yenisi ile değiştirilmesi gerekmektedir. Laboratuvar ortamındaki kolon çalışmalarındaki ana amaç, gerçek ölçekli adsorpsiyon sistemlerine geçilmeden önce adsorpsiyon yatağının kapasitesini tahmin edebilmektir [26].

Gerçek atıksu ile yapılan adsorpsiyon kolonu çalışmalarında özellikle akış hızı ve yatak yüksekliği değişkenlerin adsorpsiyon prosesini nasıl etkilediği araştırılmaktadır [27].

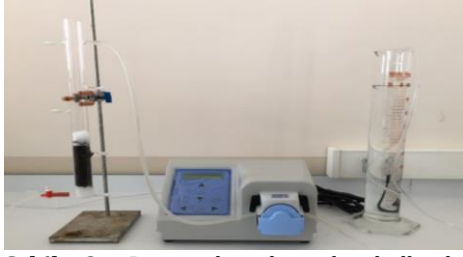
Ağır metal analizleri, ICP-OES (Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 2100 DV) cihazı ile SM 3120B'ye göre gerçekleştirilmiştir.

Akü geri dönüşüm tesisi atıksuyu için kolon kırılma noktasındaki adsorplanan metal miktarı (q_B ; mg/g) Eşitlik (1)'den hesaplanır:

$$q_B = Q_v \left(C_0 - \frac{C_B}{2} \right) \frac{t_B}{m_{adsorban}} \quad (1)$$

C_0 kolona giren kirletici konsantrasyonu (mg/L), $m_{adsorban}$ kolon içerisindeki adsorban miktarı (g), Q_v akış hızı (mL/dk), C_B kırılma noktasındaki metal iyon konsantrasyonu (mg/L) ve t_B kırılma noktası zamanı (dk) dir.

Akü geri dönüşüm tesisi atıksuyunda metal arıtımı için kullanılan adsorpsiyon kolon sistemi Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Deneyel çalışmada kullanılan adsorpsiyon kolon sistemi

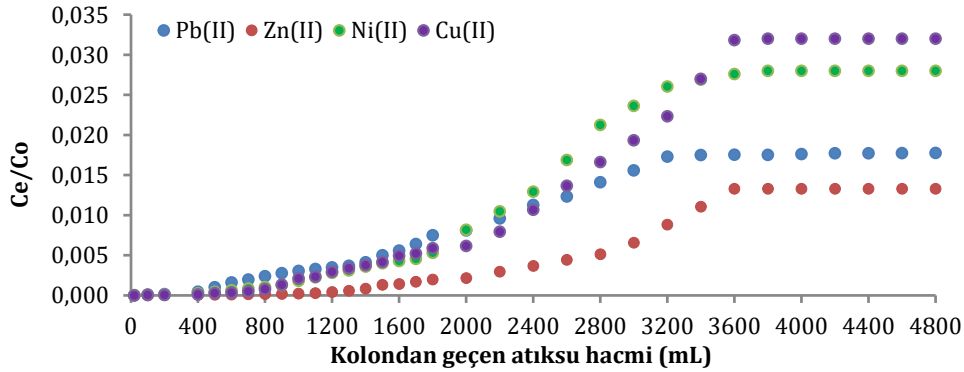
3. Bulgular

3.1. Kolon yatak yüksekliğinin etkisi

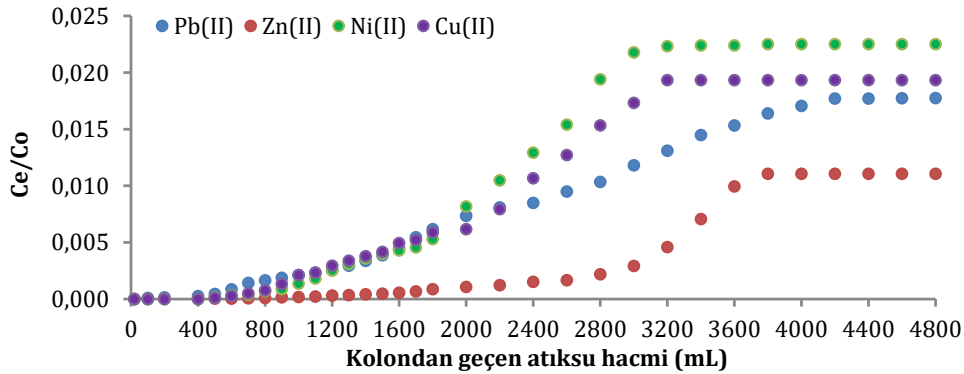
AP ile yapılan adsorpsiyon kolon çalışmasında kolon yüksekliğinin etkisi incelenirken; akü geri dönüşüm tesisi atıksuyu 15 ve 25 cm kolon yüksekliğine karşılık gelen; 45 ve 75 g adsorban ile doldurulmuştur. Kolon kırılma eğrisini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. AP yatak yüksekliğinin adsorpsiyon kolon kırılma eğrisine etkisi incelenirken; 15 ve 25 cm yatak

yüksekliklerinde 20 mL/dk akış hızında çalışılmıştır. 25 cm yatak yüksekliğindeki AP içerisindeki kirleticinin adsorplanacağı mevcut aktif alanların fazla olması sebebiyle daha düşük C_e/C_0 verileri elde edilmiştir.

Smaranda ve arkadaşları [28] 2017 yılında toprak örnekleri ile adsorpsiyon kolon çalışmasında 20 cm yatak yüksekliğinde en yüksek giderim verimi elde etmişlerdir. Hodaifa ve diğerleri [29] ise kolon yüksekliğini 4.4 cm olarak sabitlemişlerdir. Nguyen ve arkadaşları [30] ağır metal gideriminde 12 cm kolon yüksekliğinde çalışmışlardır. Literatür çalışmasında, kullanılan yatak yüksekliği karşılaştırıldığında farklı yatak yüksekliklerinde çalışmalar mevcuttur. Bunun sebebi ise atıksu özelliği, adsorban türü ve işletme koşulları olarak sayılabilir.



Şekil 3. AP kolonunda 15 cm yatak yüksekliğindeki kolon kırılma eğrisi (Akış hızı=20 mL/dk)



Şekil 4. AP kolonunda 25 cm yatak yüksekliğindeki kolon kırılma eğrisi (Akış hızı=20 mL/dk)

3.2. Akış hızının etkisi

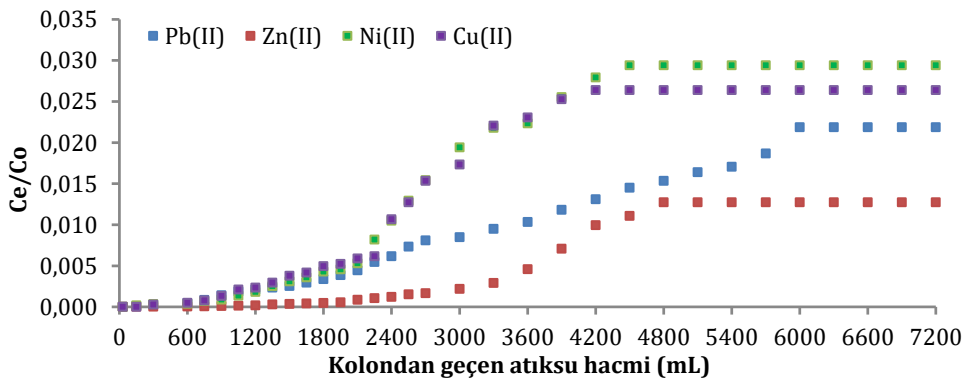
AP kullanılan sabit yataklı kolonda Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine akış hızının etkisi; Tablo 2'de verilen ağır metal konsantrasyonundaki akü geri dönüşüm tesisi atıksuyunun 25°C sıcaklıkta, 25 cm kolon yüksekliğinde; 20 ve 30 mL/dk akış hızlarında kolondan geçirilmesiyle elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4 ve Şekil 5'te görülmektedir.

Adsorpsiyonda rol oynayan yığın akış, difüzyon ve yüzeye tutunma gibi taşınım mekanizmaları dikkate alındığında; adsorban ile giderimi amaçlanan kirleticinin temas süresinin uzaması transferi hızlandırmaktadır. Yapılan ön çalışmalarda 40 mL/dk akış hızında istenilen kolon servis sürelerine ulaşılamaması sebebiyle çalışmaya dahil edilmemiştir. 25 cm kolon yüksekliğinde 30 mL/dk'da yapılan çalışmada ise 20 mL/dk akış hızından daha yüksek adsorplanma verimleri elde edilmiştir.

Hodaifa ve arkadaşları [29] adsorpsiyon kolon çalışmasında zeytin çekirdeği ile suların demir giderimini araştırmışlardır. Akış hızını 3.3 mL/dk olarak ayarladıklarında yüksek giderim verimleri elde etmişlerdir. Johari ve

arkadaşları [31], adsorpsiyon kolonunda Hindistan cevizi kabuğu ile civa giderimini araştırmışlardır. Kolondaki optimum akış hızını 50 mL/dk olarak belirlemişler ve %80 ve üzerinde giderim verimlerine ulaşmışlardır. Martín-Lara ve diğerleri [32], zeytin çekirdeği ile ağır metal içeren gerçek atıksu arıtımında kolondaki akış hızını 4 mL/dk olarak belirlemişlerdir. Brion-Roby ve arkadaşları [7] ise 0.5-2 mL/dk aralığında akış hızı ile yüksek giderim verimleri elde etmişlerdir.

Literatürdeki farklı çalışmalar incelendiğinde, bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir. Buna ek olarak çalışmamızda daha yüksek akış hızı ile yüksek giderim verimlerinin sağlanmış olması kısa sürede daha fazla atıksuyun arıtılabileceği anlamı taşıdığından adsorpsiyon sürecini kolaylaştırmaktadır.



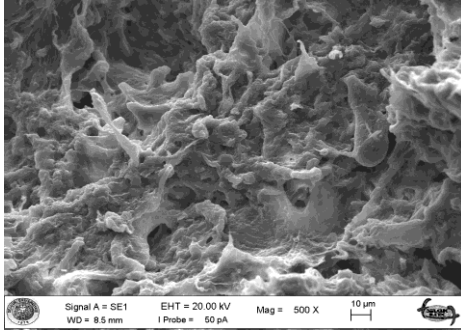
Şekil 5. AP kolonunda 30 mL/dk akış hızındaki kolon kırılma eğrisi (Yatak yüksekliği=25 cm)

3.3. SEM analizi

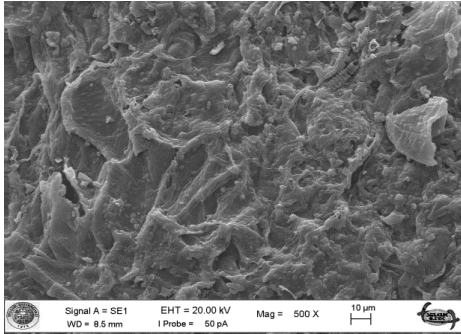
Çalışmada, adsorban olarak kullanılan AP'nin ağır metaller ile etkileşimi

sonucunda arıtma veriminin doğruluğunu desteklemek için SEM görüntüleri alınmıştır. Kullanılan adsorbanın

adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 7. Adsorpsiyon öncesi AP görüntüsü

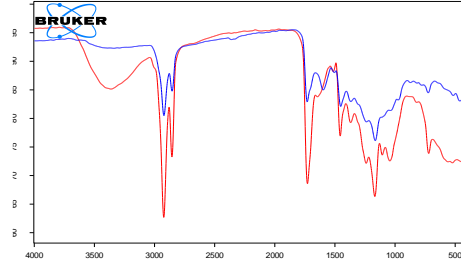


Şekil 8. Adsorpsiyon sonrası AP görüntüsü

Yapılan SEM analizi sonucunda, AP'nin adsorpsiyon sonrasında aktif alanlarına akü geri dönüşüm tesisi atıksuyundaki ağır metallerin bağlanarak gideriminin sağlandığı, Şekil 7 ve Şekil 8 karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir.

3.4. FTIR analizi

Kolon sisteminde kullanılan AP'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. AP'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Şekil 9'da verilen FTIR spektrumlarında akü sanayisi atıksuyundaki ağır metallerin AP üzerine adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir. 2923 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} dalga boyundaki pikler alifatik yapının var olduğunu kanıtlamaktadır. 1705 cm^{-1} dalga boyundaki bağ başlangıç katranda var olan lineer alifatik aldehitler, ketonlar ve karboksillerdeki C-O'nun uzatılmasıyla ilişkili olduğunu göstermektedir. 1460 cm^{-1} dalga boyunda aromatik hidrokarbon pikleri oluşurken, 1100 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} arasındaki dalga boylarında C-O bağları oluşmaktadır. Ayrıca, 1030 cm^{-1} dalga boyundaki pikler C-C ve C-O'nun genişletilmiş şekilleriyle açıklanmaktadır.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada akü geri dönüşüm tesisi atıksuyundaki ağır metaller, doğal organik atık olan pirina kullanılarak adsorpsiyon kolonu ile giderimi araştırılmıştır. Çalışmalar gerçek atıksu ile yapıldığından, kirletici konsantrasyonu ve pH gibi parametrelerde değişiklik yapılmamış olup; kolon kırılma eğrisine kolon yüksekliğinin ve akış hızının etkisi araştırılmıştır. Kolon içerisinde aktifleştirme işlemi tabii tutulan pirina kullanılmıştır.

Kolonda kullanılan adsorbanın miktarının 45 g'dan 75 g'a artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı tespit edilmiştir. Mevcut ağır metaller için %95 ve üzerinde giderim verimi, 15 cm (45 g) kolon yüksekliğinde Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve

Pb(II) için sırasıyla; 2000, 2800, 1800 ve 1600 mL; kolon yüksekliği 25 cm'ye (75 g) artırıldığında ise Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Pb(II) için sırasıyla; 1600, 3200, 1600 ve 1400 mL'de kolon kırılma noktaları tespit edilmiştir. Bu karşılaştırma sonucu akü geri dönüşüm tesisi atıksuyundaki yüksek konsantrasyondaki Zn(II) iyonlarının AP'nin aktif yüzeylerini daha hızlı doldurduğundan, kolon kırılma noktası en yüksek hacimde gerçekleşmektedir. Diğer ağır metallerin ise kolon kırılma noktaları düşük olmasına rağmen yüksek giderim verimleriyle kolondan çıktıkları tespit edilmiştir.

Ayrıca 20 ve 30 mL/dk akış hızlarından 30 mL/dk'da daha fazla giderim verimi elde edilmiştir. Gerçek ölçekli kolon çalışmalarında deşarj limit değerlerinin karşılanması için bu giderim verimleri doğrultusunda seri bağlı kolon sistemine geçilebilir.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY)'nde Tablo 25'e göre deşarj standartları ve akü geri dönüşüm atıksuyu için bu çalışmada elde edilen giderim verimleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Adsorpsiyon kolon sonuçları.

Ağır Metal	Çıkış Kons. (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Sınır Değeri (mg/L)*
Pb(II)	0.12	98	3
Zn(II)	0.57	99	10
Ni(II)	0.08	97	5
Cu(II)	0.05	97	2

*SKKY, 2004 [33].

Tablo 3'te görüldüğü gibi Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) için %97 ve üzerinde elde edilen giderim verimleri ile SKKY'deki Tablo 25 için deşarj sınır değerleri sağlanmaktadır. Atıksu içerisindeki Cu(II) miktarı deşarj standartları altında kalmaktadır ancak arıtım sistemiyle miktarı daha da düşürülmüştür.

Kolon yatağı olarak kullanılan AP'nin rejenerasyon çalışmasında 30 mL/dk akış

hızında akü geri dönüşüm atıksuyu içerisindeki ağır metallerin giderim verimleri takip edilmiştir. Atıksu içerisindeki ağır metallerin miktarlarının ve deşarj sınır değerlerinin farklı olması sebebiyle; Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) için ortak bir süre belirlenmiştir. Çıkış konsantrasyonlarının sınır değerlerin altında kalması ve giderim verimlerinin %95 ve üzerinde olması açısından, kolon yatak malzemesine sürekli sistemde 2 saat sonunda rejenerasyon yapılması uygun görülmüştür.

Adsorban olarak kullanılan AP ile akü geri dönüşüm tesisi atıksuyundaki ağır metallerin gideriminde ise kolon kırılma noktasındaki adsorpsiyon kapasitesi 2.64 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu sonuç literatürle karşılaştırıldığında çok çeşitli adsorplama kapasitelerinin rapor edildiği görülmektedir. Bu durum kullanılan düşük maliyetli doğal adsorbanın cinsine, giderimi amaçlanan ağır metalin iyonu çeşidine ve adsorpsiyona etki eden diğer parametrelere göre farklılık gösterdiği düşünülmektedir.

Yapılan bu çalışma sonucunda zeytinyağı üretiminin atığı olan pirininin aktifleştirilmesiyle, akü geri dönüşüm tesisi atıksuyundaki ağır metallerin gideriminde adsorban olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 2015-026 nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Gök, O., Çimen Mesutoğlu, Ö. 2017. Ağır Metallerin Giderimi için Düşük Maliyetli Adsorban Olarak Pirina Kullanımı, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi

- University, *Cilt.* 32:2, s. 507-516. DOI: 10.17341/gazimmfd.322176.
- [2] Xu, J., Coa, Z., Zhang, Y., Yuan, Z., Lou, Z., Xu, X., Wang, X. 2018. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism, *Chemosphere*, *Cilt.* 195, s. 351-364.
- [3] Hernández-Hernández, L.E., Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Ávila, H.E. 2017. Antagonistic binary adsorption of heavy metals using stratified bone char columns, *Journal of Molecular Liquids*, *Cilt.* 241, s. 334-346.
- [4] Dissanayake, D.M.R.E.A., Wijesinghe, W.M.K.E.H., Iqbal, S.S., Priyantha, N., Iqbal, M.C.M. 2016. Isotherm and kinetic study on Ni(II) and Pb(II) biosorption by the fern *Asplenium nidus L.*, *Ecological Engineering*, *Cilt.* 88, s. 237-241. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2015.12.028.
- [5] Sherlala, A.I.A., Raman, A.A.A., Bello, M.M., Asghar, A. 2018. A review of the applications of organofunctionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption, *Chemosphere*, *Cilt.* 193, s. 1004-1007.
- [6] Oancea, P., Meltzer, V. 2013. Photo-Fenton process for the degradation of tartrazine (E102) in aqueous medium, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *Cilt.* 44, s. 990-994.
- [7] Brion-Roby, R., Gagnon, J., Deschênes, J.S., Chabot, B. 2018. Investigation of fixed bed adsorption column operation parameters using a chitosan material for treatment of arsenate contaminated water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *Cilt.* 6, s. 505-511.
- [8] Ali, R.M., Hamad, H.A., Hussein, M.M., Malash, G.F. 2016. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis, *Ecological Engineering*, *Cilt.* 91, s. 317-332.
- [9] İrdemez, Ş., Ekmekyapar Torun, F., Durmuş, G. 2017. Montmorillonit Mineral Kayacı Kullanılarak Atıksulardan Krom (III) İyonlarının Giderimi ve Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, *Cilt.* 19:57, s. 701-711.
- [10] Callery, O., Healy, M.G., Rognard, F., Barthelemy, L., Brennan, R.B. 2016. Evaluating the long-term performance of low-cost adsorbents using small-scale adsorption column experiments, *Water Research*, *Cilt.* 101, s. 429-440.
- [11] Özdemir, Ö., Turan, M. 2013. Sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde tekstil atıksuyundan renk giderimi ve zeolit yatağının rejenerasyonu, *İTÜ Dergisi/e : Su Kirlenmesi ve Kontrolü*, *Cilt.* 17:3, s. 35-44.
- [12] Vukelic, D., Boskovic, N., Aparski, B., Radonic, J., Budak, I., Pap, S., Sekulic, M.T. 2018. Eco-design of a low-cost adsorbent produced from waste cherry kernels, *Journal of Cleaner Production*, *Cilt.* 174, 1620-1628.
- [13] Saini, S., Arora, S., Kirandeep, Singh, B.P., Katnoria, J.K., Kaur, I. 2018. Nitrilotriacetic acid modified bamboo charcoal (NTA-MBC): An effective adsorbent for the removal of Cr (III) and Cr (VI) from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *Cilt.* 6, s. 2965-2974.
- [14] Çelebi, H., Gök, O. 2017. Evaluation of Lead Adsorption Kinetics and Isotherms from Aqueous Solution Using Natural Walnut Shell, *International Journal of Environmental Research*, *Cilt.* 11:1, s. 83-90.
- [15] Wu, Y., Fan, Y., Zhang, M., Ming, Z.,

- Yang, S., Arkin, A., Fang, F. 2016. Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: Utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr(VI) and Ni(II) from single and binary systems, *Biochemical Engineering Journal*, Cilt, 105, s. 27-35.
- [16] Shahmohammadi-Kalalagh, S., Babazadeh, H., Nazemi, A.H., Manshouri, M. 2011. Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite, *Caspian Journal of Environmental Science*, Cilt, 9, s. 243-255.
- [17] Vieira, M.G.A., Almeida, N.A.F., de-Gimenes, M.L., Silva, M.G.C. 2010. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt, 177, s. 362-371.
- [18] Abbasi Z., Alikarami M., Nezhad E.R., Moradi F., Moradi V. 2013. Adsorptive Removal of Co²⁺ and Ni²⁺ by Peels of Banana from Aqueous Solution. *Universal Journal of Chemistry*, Cilt, 1, s. 90-95.
- [19] Cataldo, S., Gianguzza, A., Milea, D., Muratore, N., Pettignano, A., Sammartano, S. 2018. A critical approach to the toxic metal ion removal by hazelnut and almond shells, *Environmental Science and Pollution Research*, Cilt, 25, s. 4238-4253.
- [20] Banerjee, M., Basu, R.K., Das, K.S. 2018. Cu(II) removal using green adsorbents: kinetic modeling and plant scale-up design, *Environmental Science and Pollution Research*,
- [21] Doymaz, I., Gorel, O., Akgün, N.A. 2004. Drying characteristics of the solid by product of olive oil extraction, *Biosystem Engineering*, Cilt. 88, s. 213-219.
- [22] Çimen, Ö. 2014. Pirina kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle ağır metallerin giderimi, *Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 104s, Aksaray.
- [23] Arshadi, M., Amiri, M.J., Mousavi, S. 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash, *Water Resources and Industry*, Cilt, 6, s. 1-17.
- [24] Koçer, O. 2013. Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 53s, Kilis.
- [25] Kumar, U., Bandyopadhyay, M. 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresource Technology*, Cilt, 97:1, s. 104-109.
- [26] Orhan, R., Erdem, M. 2017. Üzüm sapından hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden Ni(II)'nin giderimi, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt, 29:1, s. 319-324.
- [27] Cutillas-Barreiro, L., Paradelo, R., Igrexas-Soto, A., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Garrote, G., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M. 2016. Valorization of biosorbent obtained from a forestry waste: Competitive adsorption, desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Cilt, 131, s. 118-126.
- [28] Smaranda, C., Popescu, M.C., Bulgariu, D., Malut, T., Gavrilescu, M. 2017. Adsorption of organic pollutants onto a Romanian soil: Column dynamics and transport, *Process Safety and Environmental Protection*, Cilt, 108, s. 108-120.
- [29] Hodaifa, G., Alami, S.B.D., Ochando-Pulido, J.M., Víctor-Ortega, M.D.

2014. Iron removal from liquid effluents by olive stones on adsorption column: breakthrough curves, *Ecological Engineering*, Cilt, 73, s. 270-275.
- [30] Nguyen, T.C., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R. 2015. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies, *Chemical Engineering Journal*, Cilt, 270, s. 393-404.
- [31] Johari, K., Saman, N., Song, S.T., Chin, C.S., Kong, H., Mat, H. 2016. Adsorption enhancement of elemental mercury by various surface modified coconut husk as eco-friendly low-cost adsorbents, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Cilt, 109, s. 45-52.
- [32] Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Trujillo, M.C., Pérez, A., Calero, M. 2014. New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone, *Journal of Cleaner Production*, Cilt, 81, S. 120-129.
- [33] SKKY, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tabloları. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2004/12/Su%20Kirliligi%20ekleri.htm> (Erişim Tarihi: 19.07.2017)