



Lead, nickel, and copper removal by chemical precipitation using calcined Black Sea mussel shells

Ahmet Can Özcan¹ , Levent Gürel^{2*} 

¹Defense Industries Research and Development Institute, TUBITAK, 06105 Mamak Ankara, Türkiye

²Environmental Engineering Department, Engineering Faculty, Pamukkale University, 20160 Pamukkale Denizli, Türkiye

Highlights:

- Use of a new alternative precipitation agent
- High metal removal efficiencies by calcined mussel shells
- Perfect treatment results when compared with commercial reagents

Keywords:

- Calcined mussel shell
- Lead
- Nickel
- Copper
- Chemical precipitation

Article Info:

Research Article

Received: 15.09.2021

Accepted: 26.03.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.995896

Acknowledgement:

The authors are thankful to Pamukkale University Head of Environmental Engineering Department for laboratory facilities.

Correspondence:

Author: Levent Gürel
e-mail: lgurel@pau.edu.tr
phone: +90 258 296 3051

Graphical/Tabular Abstract

The raw and calcined mussel shells, the experimental media during and after treatment and the result of adsorbent dosage study are shown in Figure A.

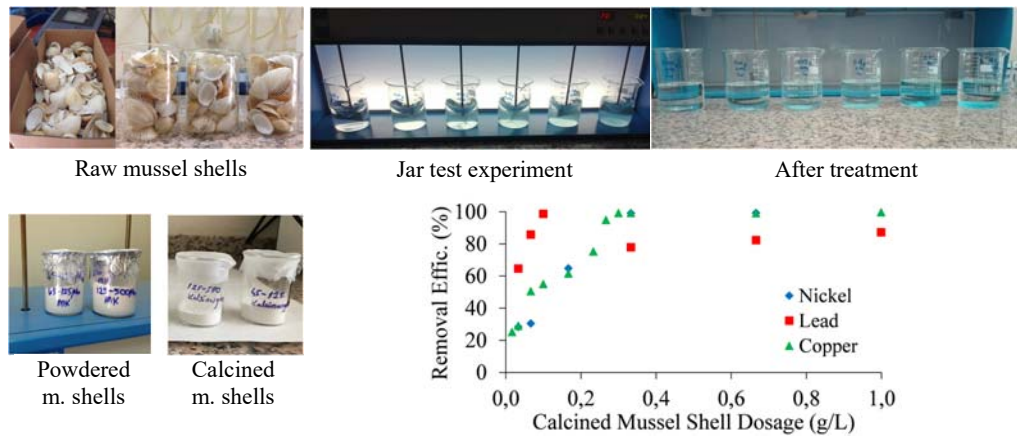


Figure A. Experimental operation and removal results of lead, nickel and copper heavy metals

Purpose: The assessment of a natural, abundant substance called mussel shell in heavy metal treatment is the main purpose of this work. Lead, nickel, and copper removal were studied by using an alternative material calcined mussel shell as a precipitating agent.

Theory and Methods: The reagents such as calcium hydroxide, sodium hydroxide, etc. are used commercially in chemical precipitation. In this experimental work, a novel precipitating material calcined Black Sea mussel shell was used. Shells were cleaned, and several pre-treatment processes were applied such as drying, grinding and calcination. The wastewaters were prepared using $Pb(NO_3)_2$, $N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$, and $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ chemicals. These wastewaters were contacted with proper amounts of precipitants in a jar test apparatus. After adequate mixing and settling process, samples were taken from upper surface of beaker and then filtered. Then the heavy metal concentrations were analyzed using a photometer.

Results: At the end of the experimental studies, it was found that the maximum lead, nickel, and copper removal efficiencies were found to be 98.79, 99.67, 99.37%, respectively while the pH values obtained finally were 10.25, 10.18, 10.84. In lead removal studies, turbidity was observed in all beakers which was an important problem for receiving water body requires further treatment. In the other beakers containing nickel and copper solutions, colored precipitates were clearly observed, and turbidity was not reported.

Conclusion: In this research study, lead, nickel, and copper heavy metals were removed from solutions with very high treatment efficiencies. Removal efficiencies higher than 99% were obtained for nickel and copper while lead removal efficiency reached 99%. In the studies carried out with calcined mussel shells, the pH value of solutions after treatment remained between 10 and 11. Shells provided similar removal efficiencies with respect to other commercial precipitants by presenting lower pH values which was advantageous in neutralization. It was put forwarded that calcined mussel shell was a very good alternative for calcium hydroxide and sodium hydroxide in the way of hydroxide precipitation with the dosages in question.



Kalsine Karadeniz midye kabukları kullanılarak kimyasal çöktürmeyle kurşun, nikel ve bakır giderimi

Ahmet Can Özcan¹, Levent Gürel^{2*}

¹TÜBİTAK, Savunma Sanayii Araştırma ve Geliştirme Enstitüsü, 06105 Mamak Ankara, Türkiye

²Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 20160 Pamukkale Denizli, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Alternatif yeni bir çöktürücü maddenin kullanımı
- Kalsine midye kabukları ile yüksek metal giderim verimleri
- Ticari kimyasal maddelerle karşılaştırıldığında mükemmel arıtım sonuçları

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 15.09.2021
Kabul: 26.03.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.995896

Anahtar Kelimeler:

Kalsine midye kabuğu,
kurşun,
nikel,
bakır,
kimyasal çöktürme

ÖZ

Bu çalışmada, kalsine Karadeniz midye kabukları kullanılarak kimyasal çöktürmeyle atıksulardan ağır metallerin giderimi araştırılmıştır. Kullanılan midye kabuğu öncelikle toz haline getirilmiş daha sonra kalsinasyon ön işlemi uygulanarak kalsine midye kabuğu tozu elde edilmiş ve bu madde kurşun, nikel ve bakır ağır metallerinin giderimi çalışmalarında kullanılmıştır. Çalışmalarda ayrıca karşılaştırma amacıyla geleneksel kalsiyum hidroksit ve sodyum hidroksit kimyasallarının kimyasal çöktürme performansı da incelenmiştir. Tüm çöktürücü ajanlar için dozaj deneyleri ve başlangıç ağır metal konsantrasyonu deneyleri gerçekleştirilerek, en uygun arıtım koşulları belirlenmiştir. Deneyler neticesinde kalsine midye kabuğu tozu ile kurşun, nikel ve bakır ağır metallerinin arıtımında sırasıyla %98,79, %99,67 ve %99,37'lik yüksek arıtım verimleri elde edilmiştir. Kalsine midye kabuğu tozu ve diğer kimyasalların birbirlerine yakın dozajlarında etkili ağır metal gideriminin sağlanabildiği tespit edilmiştir. Midye kabuğu sağladığı bu yüksek verimlere karşın daha düşük nihai pH değerlerinin elde edilmesine neden olmuştur. Tüm bu hususlar bir arada değerlendirildiğinde kalsine midye kabuğu tozunun doğal bir materyal olması ve doğada bol miktarda bulunması nedeniyle diğer çöktürücü ajanlara bir alternatif olabileceği ortaya konmuştur.

Lead, nickel, and copper removal by chemical precipitation using calcined Black Sea mussel shells

HIGHLIGHTS

- Use of a new alternative precipitation agent
- High metal removal efficiencies by calcined mussel shells
- Perfect treatment results when compared with commercial reagents

Article Info

Research Article
Received: 15.09.2021
Accepted: 26.03.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.995896

Keywords:

Calcined mussel shell,
lead,
nickel,
copper,
chemical precipitation

ABSTRACT

In this study, removal of heavy metals from wastewaters by chemical precipitation using calcined Black Sea mussel shells was investigated. The mussel shell used was primarily powdered and then calcined mussel shell powder was obtained by applying calcination pretreatment, and this material was used in removal studies of lead, nickel, and copper heavy metals. The chemical precipitation performance of conventional calcium hydroxide and sodium hydroxide chemicals was also examined to make a comparison in the studies. The most suitable treatment conditions were determined by conducting dosage and initial heavy metal concentration experiments for all precipitating agents. As a result of experiments, high treatment efficiencies such as 98.79, 99.67 and 99.37% were achieved in treatment of lead, nickel, and copper heavy metals by calcined mussel shell powder, respectively. It has been determined that effective heavy metal removal can be achieved at close dosages of calcined mussel shell powder and other chemicals. Mussel shell caused to obtain lower final pH values despite providing these higher efficiencies. When all these factors are considered together, it has been exhibited that calcined mussel shell powder can be an alternative to other precipitating agents because it is a natural material and abundant in nature.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : ahmetcan.ozcan@tubitak.gov.tr, *lgurel@pau.edu.tr / Tel: +90 258 296 3051

1. Giriş (Introduction)

Ülkemizde ve dünyada hızla gelişen, değişen teknoloji ve insan ihtiyaçlarındaki artışa bağlı olarak atıksu oluşumu büyük oranlarda yükselme trendine devam etmektedir. Bu doğrultuda atıksu arıtımı ile ilgili ucuz ve kolay uygulanabilir metotların gelişimi de aynı hızla sürmektedir. Atıksuların içeriğindeki endüstri kaynaklı ağır metaller, alıcı ortam için büyük bir risk oluşturmakta ve bunların atıksuların alıcı ortama deşarj edilmeden önce mutlak suretle deşarj standartları altına indirilmesi gerekmektedir. Aksi halde hem alıcı ortamlarda yaşayan canlılar hem de bu kaynakları kullanan insanlar ağır metal kaynaklı ciddi hastalıklarla karşı karşıya kalacaklardır.

Çeşitli atıksularda bulunan ağır metaller arasında kurşun, kadmiyum [1], nikel [2], bakır, çinko [3], krom, kobalt [4], vb. elementler sayılabilir. Bu atıksuların kaynakları farklı endüstriler olabilmekte ve bu ağır metaller hammadde olarak endüstriyel proseslerde kullanıldıktan sonra oluşan atıksulara yüksek oranlarda karışabilmektedir. Bu ağır metal iyonlarını belli oranlarda atıksularında bulunduran tesisler, maden işletmeciliği, döküm sanayi, batarya endüstrisi [5], elektrokaplama, metal işleme, PCB üretimi ve tekstil sanayi [6] şeklinde özetlenebilir.

Metallerin yüksek konsantrasyonlarda toksik etki gösterebildikleri ve biyolojik olarak parçalanamadıkları bilinmekte olup, toksik özellik göstermeyen çözünmez tipteki formlara dönüştürülebilecekleri ve bunların da toksik etki göstermeyeceği söylenebilir [7]. Uygun bir şekilde arıtım gerçekleştirilmeden alıcı ortama verilen nikel, kurşun ve bakır gibi ağır metaller, göğüs ağrısı, bulantı, deri döküntüsü, akciğer fibrozu, solunum problemleri, sindirim sistemi ağrısı, böbreklerde su toplanması, kuru öksürük, ishal, kanser, böbrek ve sinir sistemi hasarı, zekâ geriliği, baş ağrısı, kansızlık, saç dökülmesi, böbrek hasarı vb. sorunlara yol açabilmektedir. Ayrıca bu ağır metaller bitkilere ve hayvanlara da ciddi oranda zararlı etkiler gösterebilmektedir [8]. Ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılması için birçok arıtım teknolojisi geliştirilmiş olup, bunların çeşitli avantaj ve dezavantajları da ortaya konmuştur. Bu arıtım yöntemleri arasında kimyasal çöktürme [9, 10], iyon değişimi [11], biyosorpsiyon [12], membran filtrasyonu [13], aktif karbon adsorpsiyonu [14] ve elektrokimyasal arıtım [15, 16] sayılabilir. Bu proseslerin avantajlı ve dezavantajlı yönlerinden söz etmek mümkündür. Bu avantaj ve dezavantajlar literatürde yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur [17]. Kimyasal çöktürme yöntemi bu bahsi geçen arıtım teknolojileri arasında uzun yıllardır çalışılan bir konu olup, bu yönüyle evsel ve endüstriyel birçok arıtım tesisinde başarılı bir şekilde uygulama alanı bulmuş ve bulmaya da devam etmektedir. Bu prosesin işletimi kolay olup, geniş bir sıcaklık aralığında etkilidir ve işletimi yüksek maliyetli değildir. Bu bahsedilen avantajlar bu prosesin halen geçerli bir ağır metal arıtım yöntemi olmasını sağlamaktadır. Buna karşılık oluşacak olan çamurun bertarafı halen bir problem olarak gözükmektedir. Bu çamurdaki değerli metallerin geri kazanımının sağlanması bu proses için oldukça büyük bir avantaj olabilecektir [18].

Kimyasal çöktürme işleminde kullanılabilen kimyasal maddeler arasında, sodyum hidroksit (NaOH), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂), kalsiyum oksit (CaO) [19], sodyum sülfür (Na₂S), sodyum hidrosülfid (NaHS) [20], sodyum karbonat (Na₂CO₃), kalsiyum karbonat (CaCO₃) sayılabilir [10].

Midye kabukları ile literatürde yapılmış olan çalışmalardan birinde kalsine midye kabukları kullanılarak tekstil boyası giderimi çalışılmıştır. Yapılan çalışmada Rhodamine B, Alizarin Red S ve Orange II isimli boyaların kalsine midye kabukları ile adsorpsiyon prosesi kullanılarak yüksek sayılabilecek verimlerle giderimi gerçekleştirilmiştir [21]. Bir başka çalışmada çift kabuklu yumuşakça

dış kabukları kullanılarak demir, çinko ve bakırın adsorpsiyon yöntemi kullanılarak giderimi gerçekleştirilmiştir. Yürütülen çalışmada hem ham hem de asitle ön işlemden geçirilmiş kabuklar kullanılmıştır. Çalışma neticesinde bakırın, pH değeri 5'e kadar olan örneklerde %99 civarındaki verimlerle solüsyonlardan uzaklaştırılabildiği bulunmuştur. Ayrıca elektro kaplama atıksuyuna uygulanan deneyler neticesinde de demir, çinko ve bakır için ham kabukların sırasıyla %99,97, %98,99 ve %87,00, asitle ön arıtım yapılmış kabukların ise %99,98, %99,43 ve %92,13 verimlerle sergilediği ortaya konmuştur [22]. Kalsine midye kabukları literatürde yer alan bir çalışmada civanın adsorpsiyon ve desorpsiyonunu araştırmak için kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda hem kesikli tip hem de karıştırmalı akım haznesi adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür [23]. Midye kabukları ile yapılan bir diğer adsorpsiyon çalışmasında midye kabuklarına herhangi bir ön işlem uygulanmaksızın, yani ham midye kabuğu tozu kullanılarak atıksulardan kurşun gideriminin yüksek verimlerle gerçekleştiği ancak nikel iyonunda giderim veriminin çok düşük kaldığı bulunmuştur. Kurşun iyonunun ham midye kabuğu tozu ile gideriminin hem adsorpsiyon hem de kimyasal çöktürme kaynaklı olduğu ancak mekanizma olarak kimyasal çöktürmenin daha etken olduğu belirtilmiştir [24]. Literatürde cıva ve çeşitli boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sulardan giderilmesi amacıyla gerçekleştirilmiş çalışmalardan birinde, gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları neticesinde kalsine midye kabuğunun kalsit, aragonit ve dolomit içerdiği ortaya konmuştur. Ayrıca yüksek ısı uygulaması neticesinde kalsiyum oksit elde edildiği ayrıca belirtilmiştir [23]. Bir diğer çalışmada ise kalsine midye kabuğunun yaklaşık %60 kalsiyum (Ca) içeriğine sahip olduğu buna ek olarak düşük oranlarda da olsa silisyum, magnezyum, alüminyum, fosfor ve stronsiyumdan oluştuğu ve kalsite ek olarak da portlandit içerdiği ifade edilmiştir [25]. Bilindiği kadarıyla literatürde nikel, bakır ve kurşun gibi ağır metallerin Karadeniz Bölgesi kalsine midye kabukları kullanılarak kimyasal çöktürme yöntemiyle giderimi üzerine yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, yukarıda anılan kimyasal maddelerden sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve bu kimyasallara ek olarak doğal bir madde olan, Samsun Sahillerinden toplanmış boş midye kabukları kullanılarak elde edilen kalsine midye kabuğu vasıtasıyla kimyasal çöktürme yöntemiyle üç farklı ağır metalin giderimi araştırılmış ve kalsine midye kabuğunun etkinliği ortaya konulmuştur. Kullanılan doğal maddenin ticarileşmiş geleneksel kimyasal çöktürücülere rakip olup olamayacağı karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Materyal ve Ön İşlem (Material and Pre-treatment)

Deneysel çalışmalarda, Samsun ili Atakum Sahillerinden toplanmış olan içi boş midye kabukları kullanılmıştır. Bu kabuklar bünyelerinde yer alabilecek kum, tuz ve benzeri maddelerin uzaklaştırılması maksadıyla öncelikle musluk suyu, bunu takiben de saf suyla yıkanmıştır. Daha sonrasında bir öğütücü kullanılmak suretiyle (Zhonghe (ZHM1A)) toz haline getirilmiş ve 24 saat boyunca 80°C'de etüv (Memmert) içerisinde bekletilmiştir. Elek analizinden (Jeotest) geçirilen ve 45-125 µm boyut aralığına sahip olan midye kabuğu tozu (MKT) etüvde tekrar 1 gün süreyle 80°C'de bekletildikten sonra desikatörde soğutulmuş ve havayla irtibatı olmayan cam kaplarda saklanmıştır. Kalsinasyon prosedürü literatürde yayımlanmış bir çalışmada uygulanan yöntem esas alınarak yürütülmüştür [21]. Bu saklanan MKT'den 20 g alınarak porselen krozede yakma fırınına (Carbolite) konulmuş ve 1,5 saat boyunca 900°C'de fırında bırakılmıştır. Ardından saf suyla yıkanıp süzme işlemi uygulanmıştır. Bir gün süreyle 80°C'de kurutulan kabuk tozu, tekrar saf su ile yıkanarak 1 gece 105°C'deki etüvde tutulmuştur. Yakma fırınında 4

saat 400°C'de tutulan kabuk tozundan böylece kalsine midye kabuğu tozu (KMKT) elde edilmiştir.

2.2. Kimyasallar (Chemicals)

Çalışmada kullanılan atıksu sentetik olarak hazırlanmış olup, $Pb(NO_3)_2$ (Saflık: $\geq\%99$, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), $N_2NiO_6.6H_2O$ (Saflık: $\geq\%97$, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), ve $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (Saflık: $\geq\%99,5$, Merck, Darmstadt, Germany) kimyasalları kullanılarak, her biri için 1 litrelik 1000 mg/L konsantrasyonunda stok çözelti hazırlanmış ve deneylerden hemen önce uygun seyreltmeler yapılarak taze çözeltiler hazırlanmıştır. KMKT haricinde karşılaştırma yapmak için iki farklı ticari kimyasal çöktürücü ajan kullanılmıştır. Bunlar NaOH (Saflık: $\%98-100,5$, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) ve $Ca(OH)_2$ (Saflık: $\geq\%95$, Carlo Erba, Val de Reuil, Fransa) olarak tercih edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması için ultra saf su kullanılmış olup pH ayarlama amacıyla gerektiğinde kullanılmak üzere 0,1-4,0 N HNO_3 (Saflık: $\%65$, Merck, Darmstadt, Germany) ve NaOH (Saflık: $\%98-100,5$, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) kullanılmıştır.

2.3. Deneysel İşleyiş (Experimental Operation)

Çalışmalar 600 mL kapasiteli beherler içerisinde yer alan 300 mL'lik kurşun, bakır ve nikel ağır metallere oluşan ana numunelerle gerçekleştirilmiştir. Deneyler rekabetsiz olarak her bir ağır metal için ayrı bir şekilde yürütülmüştür. Farklı konsantrasyonlarda ağır metal içeren çözeltiler içerisine NaOH, $Ca(OH)_2$ ve KMKT'nin değişken miktarları eklenerek jar testi cihazında (Velp Scientifica) önce 5 dakika 200 devir/dakika hızlı karıştırmaya, ardından 15 dakika 10 devir/dakika yavaş karıştırmaya tabi tutulmuştur. Süre sonunda 60 dakika boyunca çökeltmenin tamamlanması için bekletilmiştir. Arıtma işleminin bitimine müteakip nihai kurşun, bakır ve nikel konsantrasyonları, üst yüzeyden alınan sıvı filtre kağıdından geçirildikten sonra Merck markasına ait test kitleri ile Merck Spectroquant NOVA 60 fotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda pH ölçümleri için WTW InoLab 7110 pH metre ve gerekli tartımlar için AND HR 250 AZ model hassas terazi kullanılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

Kurşun, nikel ve bakır giderimi için yürütülen deneysel çalışmalarda KMKT, sodyum hidroksit ve kalsiyum hidroksit kullanılmış ve her bir çöktürücünün giderim performansı ayrı başlıklar altında sunulmuştur.

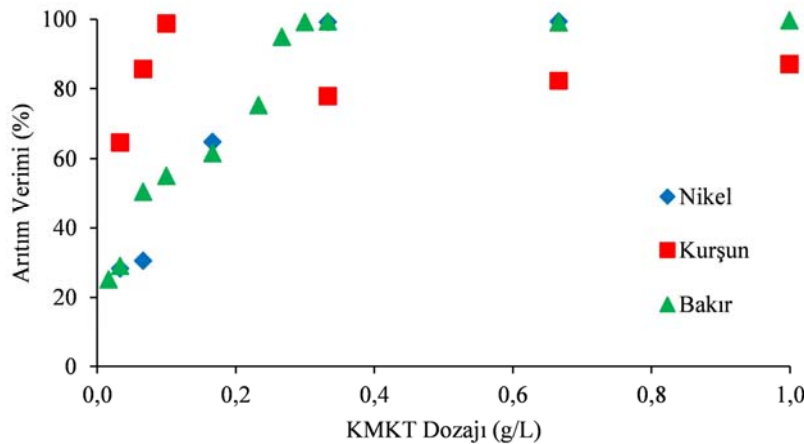
Deşarj standartları açısından değerlendirme yapabilmek için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğindeki Metal Sanayi dikkate alınmıştır. Buna göre 2 saatlik kompozit numune esas alındığında deşarj limitleri nikel için 3 mg/L, kurşun ve bakır için ise 2 mg/L olarak verilmektedir [26].

3.1. KMKT ile Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi (Investigation of Heavy Metal Removal by KMKT)

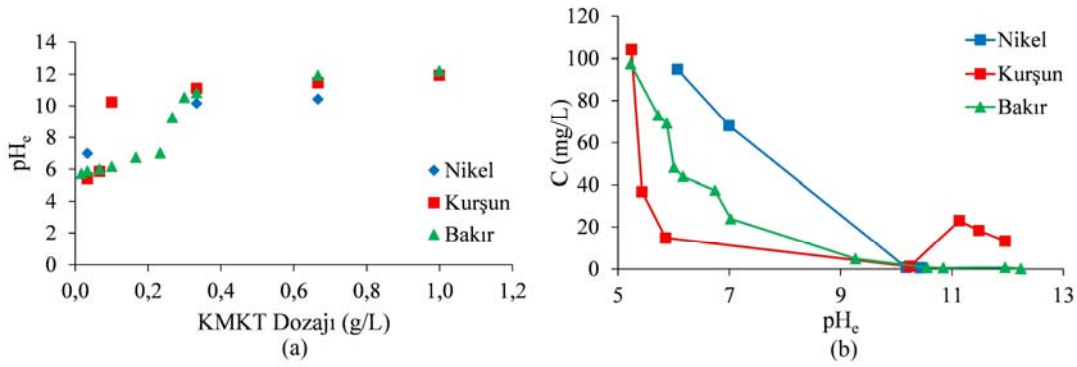
Kurşun, nikel ve bakır ağır metallerinin atıksulardan uzaklaştırılması için yürütülen deneysel çalışmalarda yeni bir çöktürücü madde olarak KMKT'nin etkinliğini belirlemek için dozaj çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yürütülen çalışmalar neticesinde elde edilen artım verimleri ve nihai pH değerleri sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de sunulmaktadır. Deneysel çalışmalarda başlangıç ağır metal konsantrasyonları yaklaşık 100 mg/L olarak ayarlanmıştır.

Şekil 1 incelendiği takdirde çalışılan tüm ağır metallerin çok yüksek verimlerle giderilebildiği görülmektedir. Kurşun iyonu gideriminin düşük dozajlarda verimli bir şekilde gerçekleştiği ancak dozaj artımına bağlı olarak çökeltme işleminin veriminde düşüşler gerçekleştiği söylenebilir. KMKT dozunun artışıyla birlikte kurşun, nikel ve bakır iyonlarının arıtımı esnasında Şekil 2'den görülebileceği üzere pH değerlerinde de artış meydana gelmiştir. Bu çalışmada kurşun iyonunun 0,1 g/L KMKT dozuyla $\%98,8$ verimle arıtılabildiği gözlemlenmiş olup, bu değer oldukça yüksek olarak kabul edilebilir. Kireçle çöktürme işleminde kurşun iyonunun 11,5 pH değerinde, karbonat kullanılması durumunda ise 9-9,5 pH değerlerinde, çöktürmede sülfür kullanıldığı takdirde ise 7,5 ile 8,5 aralığındaki pH'larda etkin bir çöktürme işlemi ile atıksulardan uzaklaştırılabildiği literatürde ayrıca belirtilmektedir [27].

Çalışmalarda optimum pH değerinin oluşumu net bir şekilde gözlemlenememiştir. Ancak pH değeri 10 olduğunda kurşun gideriminin maksimum seviyede bulunduğu belirlenmiştir. pH değeri 12'ye yükseldiği takdirde ise kurşun giderim veriminin düşerek $\%90$ 'a yakın bir değer aldığı görülmüştür. Deneyler sonunda arıtım kapları incelendiğinde ise genel bir bulanıklığın hâkim olduğu gözlemlenmiştir. Kurşun iyonunun giderimi için yürütülmüş bir çalışmada kalsiyum hidroksit ile $\%76,1$ 'lik giderim verimi elde edilirken Na_2S ile $\%99,8$ giderim verimine ulaşılabilmiştir. Ayrıca sodyum karbonat ile $\%97,78$ giderim verimi elde edilebilmiştir. Söz konusu çalışmada hidroksit ve karbonat çökeltmesinde deney neticesinde atıksuda bulanıklık oluştuğu ayrıca bildirilmiştir [18]. Nikel iyonu giderim çalışmaları sonuçlarına göre KMKT dozajının



Şekil 1. KMKT dozajının ağır metal giderim verimine olan etkisi (The effect of KMKT dosage on heavy metal removal efficiency)



Şekil 2. Arıtım sonrası pH değerinin KMKT dozajı (a) ve ağır metal konsantrasyonu ile değişimi (b)
(The variation of pH value after treatment with KMKT dosage (a) and heavy metal concentration (b))

artışıyla birlikte arıtım verimlerinin de yükseldiği gözlemlenmiştir. Özellikle litrede 0,333 g KMKT kullanımı neticesinde verimin %99'a yükseldiği görülmüştür. Verimde çok az bir artışın meydana geldiği 0,666 g/L dozajında ise deney sonrası atıksu pH değeri 10,4 değerine ulaşmıştır. Literatür incelendiği zaman nikelin sudaki çözünürlüğünün en az olduğu pH değerinin 10-11 arasında kaldığı anlaşılmaktadır. Ancak daha yüksek pH değerlerinde de (örneğin 11,5) çöktürmenin iyi bir şekilde yapılabileceği ifade edilmektedir [27, 28]. Arıtma işleminin bitiminde yapılan gözlemlerde, kurşun iyonu gideriminde söz konusu olan bulanıklığın nikel gideriminde ortaya çıkmadığı, ayrıca arıtma kaplarının alt kısımlarında çökeltilerin net bir şekilde görülebildiği sonucuna varılmıştır.

Bakır iyonlarının giderimi daha geniş bir dozlama aralığında incelenmiştir. Yürütülen çalışmalarda litrede 0,299 g KMKT kullanılması durumunda verimin %99,25'e yükseldiği ve en yüksek verim olan %99,77'nin 0,999 g/L dozajında elde edilebildiği bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda 0,333 g/L'lik bir dozlama ile nihai 10,8 pH'ında yeterli görülebilecek %99,37'lik bir verimin elde edilebileceği ortaya konmuştur. Literatür incelendiği zaman bakırın hidroksit çöktürmesiyle 9-10,3 pH aralığında giderilebildiği anlaşılmaktadır [27]. Bakırın %99'un üzerinde bir verimle kalsiyum hidroksit kullanılarak giderilebildiği ve bu esnada sadece 0,350 g/L dozlama ile nihai pH değerinin 11,5 olduğu bir başka çalışmada bildirilmektedir [18]. Elde edilen deney sonuçları literatürde elde edilmiş olan sonuçlarla tutarlılık göstermekte olup, giderim verimi açısından da oldukça tatmin edicidir. Buna ek olarak işletme esnasında önemli bir problem olan bulanıklığa KMKT ile bakır iyonu arıtım deneylerinde rastlanmamıştır. Deneyler neticesinde arıtım kaplarının dip kısımlarında yoğun mavi çökeltilerin bulunduğu görsel olarak da gözlemlenmiştir.

Literatürde kalsine midye kabuğunun kullanıldığı bir ağır metal giderim çalışmasında adsorpsiyon yöntemi ile Hg giderimi detaylı olarak incelenmiştir. Yürütülen çalışmada kalsine midye kabuğunun giderim verimliliğinin işletme koşullarına bağlı olarak değişken olduğu ve %50 ile %90 arasında değişken arıtım performanslarının elde edildiği ortaya konmuştur [23]. Bir diğer çalışmada nikel ve kurşun giderimi için ham midye kabuğu tozu adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş midye kabukları kullanılmıştır. Kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş midye kabukları nikel gideriminde düşük verimler sergilemiş ve maksimum %31 verimle nikel atıksudan uzaklaştırılmıştır. Buna karşın kurşun gideriminde bu materyalle %96 civarında bir giderimin elde edilebildiği ifade edilmiştir. Ham midye kabuğu ile yapılan çalışmalarda etkin mekanizmanın arıtım sonu pH değerleri dikkate alınarak kimyasal çöktürme olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada midye kabuğu tozu asitle ön işleme tabi tutularak adsorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirilmiş ancak en fazla %92 kurşun giderim

verimi elde edilebilmiştir [24]. Kimyasal çöktürmenin kullanıldığı mevcut çalışmada ise kalsine midye kabuğu ile ağır metal giderim verimlerinin daima %99 civarında ve hatta bu değer üzerinde olduğu görülmüştür. Bu açıdan bu materyalin kimyasal çöktürme işleminde etkin sonuç verdiği anlaşılmıştır.

3.2. Kalsiyum Hidroksit ile Nikel ve Bakır Giderimi (Nickel and Copper Removal by Calcium Hydroxide)

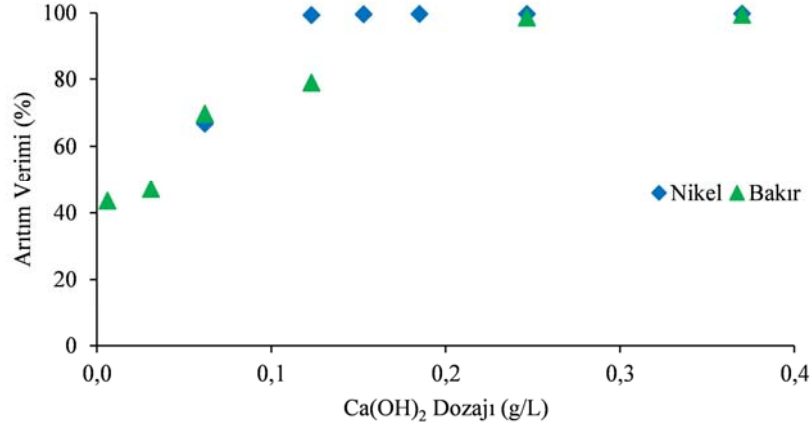
Kalsiyum hidroksitin kullanıldığı nikel ve bakır ağır metallerinin çöktürme deneylerinde farklı kalsiyum hidroksit dozlarının etkisi incelenmiştir. İki ağır metal için de 0,5 N'lik Ca(OH)₂ çözeltisi kullanılmış ve bu çözeltiden uygun miktarlar nikel ve bakır içeren atıksulara eklenmiştir. Bu deneyler neticesinde elde edilen arıtım verimleri ve arıtım sonrası atıksu pH değerleri sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'te yer almaktadır.

Şekil 3'ten net bir şekilde anlaşılacağı üzere, kalsiyum hidroksitle her iki ağır metal de %99 üzerindeki verimlerle atıksudan beklenildiği şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Nikel iyonunun giderimi incelendiğinde kalsiyum hidroksit dozajının 0,062 g/L'nin üzerine çıkmasıyla birlikte arıtma veriminde de belirgin bir artışın gerçekleştiği görülmüştür. Özellikle 0,123 g/L'lik dozaj %99,33 arıtım verimini sağlamıştır. Daha yüksek dozlar arıtım veriminde çok büyük bir değişikliğe yol açmazken en yüksek dozda maksimum olan %99,76 verimine ulaşılabilmiştir. Deney sonrası arıtım kaplarında az bir bulanıklığın bulunduğu ayrıca görsel olarak tespit edilmiştir. Şekil 4'te ise nikel giderim veriminin %99'un üzerine çıkmasıyla birlikte buna paralel olarak pH değerinin de 11 ve üzerine çıktığı anlaşılmaktadır. Daha önce de belirtildiği üzere nikel için kireçle çöktürmede pH'ın 10-11 aralığında bulunması verimi maksimum yapmaktadır. Böylelikle atıksuda çözünmeyecek halde Ni(OH)₂ bileşiği meydana gelmiş [27] ve giderim verimi arzulan seviyeyi yakalamıştır [26]. Diğer bir ağır metal olan bakır iyonu açısından durum incelendiği takdirde 0,247 g/L dozajının altında yapılan tüm arıtım çalışmalarında verimin en fazla %80'e yaklaştığı bulunmuştur. Bu doz ve üzerinde ise giderim verimi %98'in üzerine çıkmıştır. Atıksuyun arıtım sonrası pH değerlerine bakıldığında da özellikle verimin %98'in üzerine çıktığı setlerde pH değerlerinin de 10'un üzerine çıktığı görülmüş ve çökelmenin verimli bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmıştır. Daha düşük pH değerlerinde ise (pH<7) çözünürlüğün artması ile verimde de azalmalar olduğu Şekil 3'ten anlaşılabilir. Hidroksit çöktürmesinde bakır için çözünürlüğün en düşük olduğu pH değeri 8,8 olmasına karşın [28], 10,7-11,3 pH aralığında da oldukça yüksek giderim verimlerinin elde edilebileceği bu çalışmayla ortaya konmuştur. Deneylerin bitiminde arıtım kapları görsel olarak incelenmiş ve bakır iyonunun arıtımında kaplarda herhangi bir bulanıklık oluşumuna rastlanmamıştır. Ayrıca kapların dip kısmında çökeltiler net bir şekilde izlenmiştir.

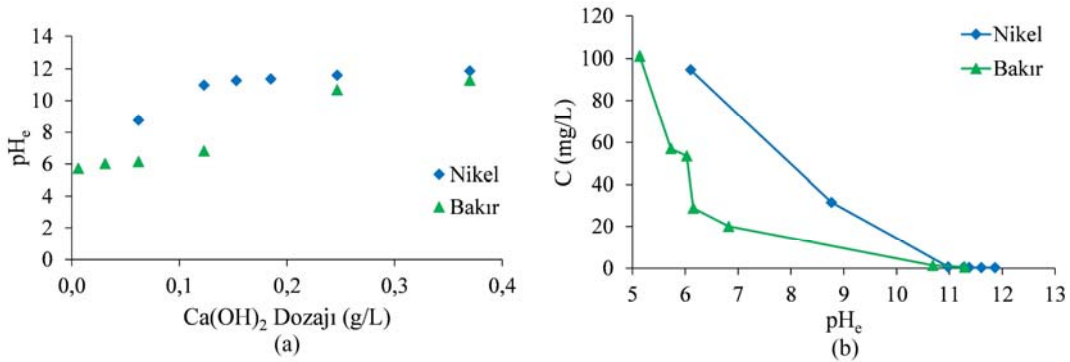
3.3. Sodyum Hidroksit ile Kurşun, Nikel ve Bakır Giderimi
(Removal of Lead, Nickel and Copper by Sodium Hydroxide)

Sodyum hidroksitin kimyasal çöktürmede etkin bir kimyasal madde olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada KMKT ile bir karşılaştırma

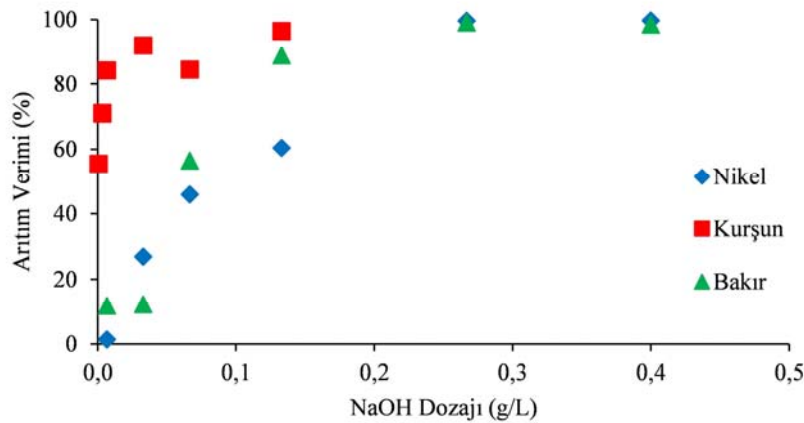
yapabilmek açısından NaOH oldukça uygun bir kimyasal ajandır. Tüm ağır metal çalışmalarında 0,5 N'lik NaOH çözeltisinden uygun miktarlar atıksu beherlerine dozlanmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen giderim neticelerine göre oluşturulmuş giderim verimi ve nihai pH grafikleri Şekil 5 ve Şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 3. Kalsiyum hidroksit miktarının nikel ve bakır giderim verimine etkisi
(The effect of calcium hydroxide amount on nickel and copper removal efficiency)



Şekil 4. Arıtım sonrası pH değerinin Ca(OH)₂ dozajı (a) ve ağır metal konsantrasyonu ile değişimi (b)
(The variation of pH value after treatment with Ca(OH)₂ dosage (a) and heavy metal concentration (b))



Şekil 5. Sodyum hidroksit dozajının ağır metal giderimi üzerine etkisi (The effect of sodium hydroxide dosage on heavy metal removal)

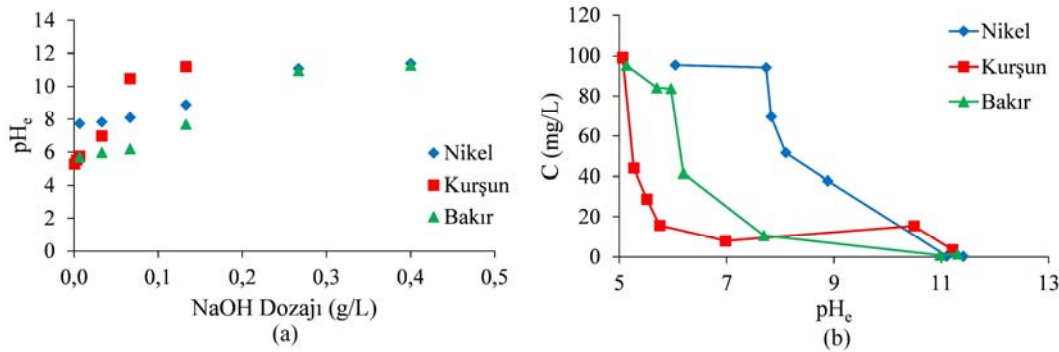
Şekil 5 ve Şekil 6 incelendiğinde, tüm ağır metaller için sodyum hidroksit dozajının artışıyla birlikte artım verimlerinde ve pH'larda artışlar meydana geldiği görülebilmektedir. Kurşun iyonunun artımını incelendiği takdirde 0,133 g/L'lik sodyum hidroksit dozajında giderim veriminin %96,47'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Bu noktada artım verimi yeterli görülmüş ve daha yüksek dozlama gerçekleştirilmemiştir. Buna ek olarak, nikel ve bakır giderimleri ise birbirlerine benzer bir seyir izlemiştir. Nikel ve bakır için 0,267 g/L'lik dozajlama neticesinde sırasıyla %99,6 ve %99,11 artım verimlerine ulaşılmıştır. Şekil 6'da yer alan pH değerlerinin yüksek verimlerin elde edildiği dozajlarda en yüksek seviyelere ulaştığı anlaşılmıştır. Bu pH'ların altında kalan değerlerde ise hidroksit çöktürmesi veriminde çözünürlüğe bağlı olarak düşüşler görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, akü sanayi atıksularından kurşun iyonu gideriminde tek başına sodyum hidroksit kullanılması durumunda çözünür kurşun iyonu konsantrasyonunun çok düşük seviyelere indirilebileceği ortaya konmuştur [29]. Kimyasal kaplama atık çözeltisinden nikel gideriminin gerçekleştirildiği bir çalışmada, sodyum hidroksit ile çöktürmenin yüksek verimliliğe sahip olduğu, Ni(OH)₂ formunda nikel iyonunun çöktürülerek solüsyondan uzaklaştırılabildiği ve %98'in üzerinde giderim verimleri elde edilebileceği ortaya konmuş olup giderim verimleri mevcut çalışma ile tutarlılık göstermektedir [30]. Deneyler sonucunda artım kapları incelendiği zaman, kurşun iyonu artımında hemen hemen tüm kaplarda bulanıklık oluştuğu ancak 0,033 ve 0,067

g/L'lik dozajlarda bulanıklığın daha yoğun gözlemlendiği söylenebilir. 0,067 ve 0,133 g/L dozajlarında ise deney sonunda kap tabanında çökelmelerin bulunduğu tespit edilmiştir. Nikel iyonu deneylerinde ise kap tabanlarında renkli çökelmeler bulunduğu saptanmakla birlikte, kapların hiçbirinde önemli bir bulanıklığa rastlanmamıştır. Bakır iyonu için de artım sonrasında kap tabanında renkli çökelmeler net bir şekilde gözlemlenmiş ve artan dozaja bağlı olarak çökeltme miktarının da kap tabanında arttığı belirlenmiştir. Buna ek olarak bakır artım kaplarında bulanıklık söz konusu olmamıştır.

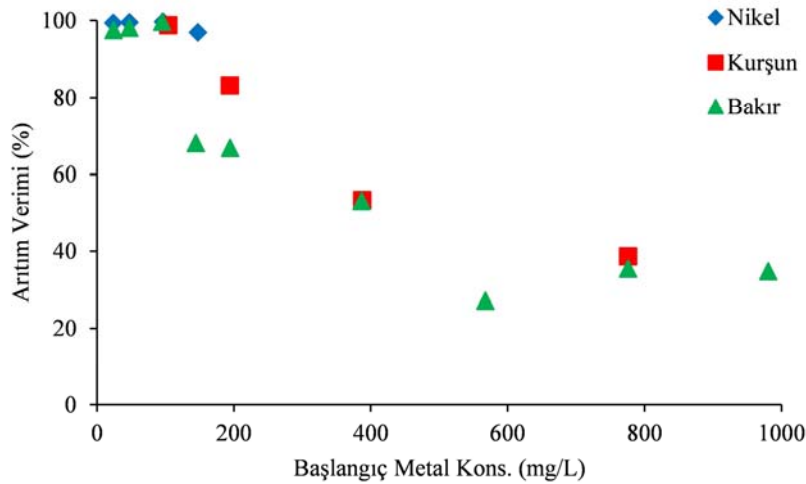
3.4. Başlangıç Ağır Metal Konsantrasyonlarındaki Değişimin KMKT ile Giderim Verimine Etkisi

(The Effect of the Variation of Initial Heavy Metal Concentration on Removal Efficiency by KMKT)

KMKT ile nikel kurşun ve bakır gideriminin gerçekleştirildiği deneysel çalışmalarda bu ağır metallerin farklı konsantrasyonları kullanılmış ve buna göre giderim verimlerinde değişimler incelenmiştir. Laboratuvar çalışmalarında bulunan sonuçlar doğrultusunda artım verimleri ve artım sonrası sucul ortamın pH değeri sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8'de sunulmaktadır. Üç ağır metal ile gerçekleştirilen başlangıç ağır metal konsantrasyonu deneylerinde bu ağır metaller için farklı konsantrasyonların etkileri daha önceki çalışmalarda kullanılan ve yaklaşık 100 mg/L ağır metal



Şekil 6. Artım sonrası pH değerinin NaOH dozajı (a) ve ağır metal konsantrasyonuyla değişimi (b)
(The variation of pH value after treatment with NaOH dosage (a) and heavy metal concentration (b))



Şekil 7. Ağır metal başlangıç konsantrasyonlarındaki değişimin verim üzerine etkisi
(The effect of the variation of initial heavy metal concentrations on efficiency)

konsantrasyonu için en iyi arıtım verimini sağlayan KMKT dozajları kullanılarak incelenmiştir. Bakır iyonu için 0,333 g, kurşun iyonu için 0,1 g ve nikel iyonu için ise bakırda olduğu gibi yine 0,333 g dozaj atıksuyun litresine başına uygulanmıştır. Şekil 7 incelendiği takdirde, tüm ağır metallerde başlangıç konsantrasyonunun 100 mg/L'nin üzerine çıkmasıyla birlikte arıtım veriminde düşüş meydana geldiği net bir şekilde görülmektedir. Bu çalışmada bakır konsantrasyonu daha geniş bir aralıkta çalışılmıştır. Yürütülen bakır arıtımı çalışmalarında yaklaşık 25 ve 50 mg/L konsantrasyonlarında bakır arıtım verimi sırasıyla %97,52 ve 98,09 olarak tespit edilmiştir. Konsantrasyon yaklaşık 100 mg/L'ye çıkarıldığında ise bu çalışma için verim en yüksek değeri olan %99'un üzerine çıkmıştır. Genel olarak arıtım verimleri 100 mg/L'ye kadar yeterlidir. Daha yüksek başlangıç bakır konsantrasyonlarında ise verim önce %66, 78'e daha sonrasında ise %40'ların altına gerilemiştir.

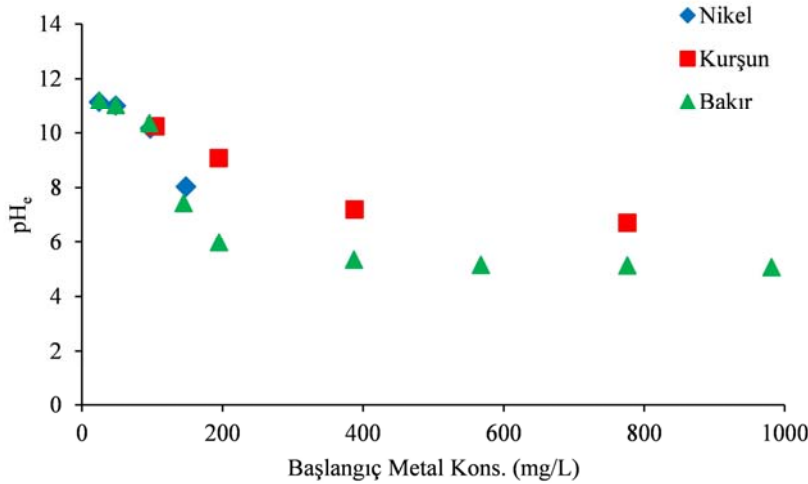
Kurşun giderimi incelendiğinde ise konsantrasyonun iki katına çıkmasının arıtım verimini bir miktar düşürdüğü ve yaklaşık 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda dahi %83 giderim verimine ulaşıldığı anlaşılmıştır. Ancak konsantrasyon daha da artırıldığında verimin %55'in altına düştüğü bulunmuştur. Nikel gideriminde ise daha dar bir konsantrasyon aralığı çalışılmış olup, 100 mg/L'nin altında %99'un üzerinde verimlere ulaşılmış ancak konsantrasyon yaklaşık 150 mg/L'ye yükseltildiğinde ise verimin en kötü %97 mertebesine gerilediği bulunmuştur. Şekil 8'de ise başlangıç konsantrasyonlarının artışıyla birlikte pH değerlerinin düşüş gösterdiği ve buna bağlı olarak arıtım veriminin de düştüğü anlaşılmaktadır. Bu çalışmadan da anlaşılacağı üzere sabit çöktürücü

dozajının uygulanması durumunda nikel gideriminin 150 mg/L'ye kadar başarılı olduğu, bakır gideriminde ise 100 mg/L'nin üzerinde giderim veriminin ciddi oranda düştüğü görülmüştür. Kurşun gideriminde ise 200 mg/L'ye kadar verimin %83'lerde kaldığı ancak daha yüksek konsantrasyonlarda ise arıtım veriminin düştüğü bulunmuştur. Literatürde gerçekleştirilmiş olan bir çalışmada zeolit nano-tanecikler kullanılarak adsorpsiyonla kurşun, bakır ve nikel gibi çeşitli ağır metallerin giderimi incelenmiştir. Söz konusu çalışmada her üç ağır metalin başlangıç konsantrasyonlarının artırılması ile birlikte mevcut çalışmaya benzer şekilde arıtım veriminin düşüş gösterdiği net bir şekilde ortaya konmuştur [31]. Tüm bu sonuçlar ışığında atıksuyun kirlilik yükünde salınımlar olması durumunda, sabit dozajın nikel ve kurşun gideriminde arıtım verimi çok fazla düşmeksizin etkin olabileceği söylenebilir. Bakır gideriminde ise atıksudaki bakır konsantrasyonunun artışına göre çöktürücü dozajının artırılmasına hassasiyet gösterilmesi gerekmektedir.

3.5. Çöktürücü Maddelerin Performanslarının Karşılaştırılması (Comparison of Performances of Precipitating Agents)

Yürütülen deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 1'de verilmiştir. Bu bölümde tabloda yer alan değerler tüm çalışmalar için en uygun arıtım koşullarında elde edilmiştir.

Tablo 1'de yer alan sonuçlar incelendiğinde, tüm giderim verimlerinin %95'in üzerinde olduğu görülebilmektedir. KMKT, özellikle kurşun gideriminde sodyum hidroksite kıyasla daha az dozaj ile daha yüksek verim sağlayarak etkili olmuştur. Kurşun gideriminde ortamın pH



Şekil 8. Konsantrasyon değişimi deneyleri sonunda elde edilen pH değerleri (The pH values obtained at the end of concentration variation experiments)

Tablo 1. Kullanılan çöktürücü ajanların karşılaştırılması (Comparison of precipitating agents)

Çöktürücü Madde	Ağır Metal	Dozaj (g/L)	Arıtım Verimi (%)	pH	Çıkış suyu konsantrasyonu (mg/L)
KMKT	Nikel	0,333	99,67	10,18	0,32
	Kurşun	0,100	98,79	10,25	1,26
	Bakır	0,333	99,37	10,84	0,61
NaOH	Nikel	0,267	99,60	11,10	0,38
	Kurşun	0,133	96,47	11,21	3,49
	Bakır	0,267	99,11	10,97	0,85
Ca(OH) ₂	Nikel	0,123	99,33	10,98	0,63
	Bakır	0,370	99,45	11,29	0,52

değeri ise KMKT'de daha düşük olup, çıkış suyunun nötralizasyonu açısından bu durum önem taşımaktadır. Nikel ve bakır giderimi KMKT ve NaOH açısından değerlendirildiğinde ise dozaj olarak benzer verimlerin elde edilmesi için NaOH'un daha az miktarda kullanılması uygun gözükmemektedir. Ancak bu dozaj farkının çok büyük olmadığı ve bu yönüyle KMKT'nin de bir alternatif olarak kimyasal çöktürmede göz önüne alınabileceği söylenebilir.

Bu iki çöktürücü için pH değerlerine bakıldığında ise KMKT'de daha düşük pH ile arıtımın tamamlandığı ve bunun yine arıtım sonrası atıksuyun nötralizasyonunda avantaj sağlayabileceği düşünülmektedir. Ca(OH)₂ ile KMKT kıyaslandığı zaman nikel gideriminde neredeyse yarı yarıya bir dozaj ile nikelin kalsiyum hidroksitle giderilebildiği görülmektedir. Buna karşın KMKT kullanıldığında söz konusu pH değeri kalsiyum hidroksite göre çok daha düşüktür. Bakır iyonu için ise Ca(OH)₂ ile kıyaslandığında KMKT ile daha düşük bir dozla ve daha düşük pH değerinde %99,37'lik bir giderim verimi elde edilmiştir. Su kirliliği kontrolü yönetmeliği [26] dikkate alındığında, sadece NaOH ile kurşun giderimi hariç olmak üzere, diğer tüm ağır metallerin her üç çöktürücü ile deşarj limitlerinin altına başarılı bir şekilde indirilebildiği gözlemlenmiştir. Bu bağlamda KMKT'nin deşarj standartlarını sağlamada etkin rol oynadığı sonucuna varılabilir. Genel olarak bulanıklık problemi özellikle kurşun gideriminde ciddi bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada hem KMKT hem de NaOH deneyleri neticesinde arıtım kaplarında bulanıklığın meydana geldiği tespit edilmiştir. Arıtım sonunda meydana gelen çözünmeyen kurşun formu oldukça ufak kristallerden oluştuğu için, bu tip hidroksit halinde çöktürme işlemlerinde yardımcı kimyasal madde olarak FeCl₃, Al₂(SO₄)₃, FeSO₄, çeşitli inorganik flokülant ve polielektrolit maddeler kullanılarak çöktürmenin verimliliği artırılabilir ve böylelikle bulanıklık probleminin de bir nevi çözümü sağlanmış olabilir. Ancak yine de sürekli arıtım koşullarında verimi yüksek tutabilmek ve alıcı ortama kurşun kaçmasını engellemek için çöktürme işleminin ardından filtrasyon işleminin gerçekleştirilmesi akıllıca olabilir [28].

Elde edilen ağır metal giderim verimleri, literatürde yapılmış olan bazı giderim çalışmalarıyla da karşılaştırılmıştır. Bu bağlamda bir endüstriyel kuruluşun proses atığı kullanılarak yürütülmüş olan bir nikel giderim çalışmasında adsorpsiyon yöntemiyle ancak %80 ve üzerinde verimle nikelin atıksudan uzaklaştırılabildiği bulunmuştur. Aynı çalışmada en uygun olduğu tespit edilen pH değerinin (6,0) üzerinde uygulanan pH değerlerinde nikel gideriminin artış gösterdiği görülebilmektedir. Özellikle pH değerinin 10 civarında olması durumunda, bu çalışmaya benzer şekilde en yüksek nikel giderim veriminin elde edilebildiği anlaşılmaktadır. Bu durum yüksek pH değerlerinde kimyasal çöktürmenin etkin olduğunu düşündürmekte ve sonuçlar mevcut çalışmayla tutarlılık göstermektedir [32]. Bir diğer çalışmada ise yumurta kabuğundan sentezlenen Ca(OH)₂'nin karbonlanması ile atıksudan kadmiyum ve kurşun giderimi araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan Ca(OH)₂ dozajı 3 g/L olup, çalışılan ağır metal konsantrasyonları ise 10-100 mg/L aralığındadır. 100 mg/L başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında giderim veriminin kadmiyum için %99,99, kurşun için ise %99,63 olduğu belirtilmiştir [33]. Kullanılan 3 g/L'lik Ca(OH)₂ dozajının KMKT ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olması, buna karşın elde edilen kurşun giderim verimlerinin birbirine yakın olması KMKT'nin etkinliğini bir kez daha ortaya koymaktadır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu deneysel çalışmada, atıksulardan ağır metallerin gideriminde klasik bir yöntem olan kimyasal çöktürme işleminde yeni bir çöktürücü ajanın kullanılabilirliği detaylı olarak ele alınmıştır.

Çalışmada araştırılan ağır metaller arasında kurşun, nikel ve bakır yer almakta olup, bu ağır metallerin giderimi için iki farklı ticari çöktürücü ajan ve bir adet yenilikçi doğal bir madde olan kalsine midye kabuğu (KMKT) kullanılmıştır. KMKT'nin etkinliğini belirlemek ve diğer ticari kimyasallarla karşılaştırmak için dozaj ve başlangıç kurşun konsantrasyonu çalışmaları başarılı bir şekilde tamamlanmış, arıtım sonrası ağır metal konsantrasyonları ve nihai atıksu pH değerleri ölçülmüştür. Deneyler neticesinde üç ağır metalin de KMKT ile çok yüksek verimlerle giderilebildiği ve genel anlamda KMKT'nin, söz konusu dozajlar ile sodyum hidroksit ve kalsiyum hidroksite hidroksit çöktürmesi açısından alternatif olabileceği ortaya konmuştur. Tüm ağır metaller için %99 ve üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. KMKT'nin kullanıldığı deneylerde arıtım sonrası pH değerleri 10-11 aralığında kalmıştır. Arıtım sonrası pH değerleri daha detaylı incelendiğinde ise KMKT'nin daha düşük pH değerlerinde diğer ticari çöktürücü kimyasallarla aynı verimleri sağladığı ve bu yönden nötralizasyon prosesinde az da olsa ekonomik anlamda avantaja sahip olduğu belirtilebilir. Bu çalışmada tekil etkinliği belirlemek amacıyla KMKT tek başına kullanılmış olup, çöktürmeye yardımcı maddeler kullanılarak verimin daha da artırılabilirliği ve bulanıklık gibi problemlerin de önüne geçilebileceği düşünülmektedir. Tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, farklı ağır metallerin giderimi için doğal ve kolay temin edilebilen bir madde olan KMKT'nin önemli bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Teşekkür (Acknowledgement)

Yazarlar laboratuvar olanakları nedeniyle Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığına teşekkür eder.

Kaynaklar (References)

1. Amen R., Yaseen M., Mukhtar A., Klemes J.J., Saqib S., Ullah S., Al- Sehem A.G., Rafiq S., Babar M., Fatt C.L., Ibrahim M., Asif S., Qureshi K.S., Akbar M.M., Bokhari A., Lead and cadmium removal from wastewater using eco-friendly biochar adsorbent derived from rice husk, wheat straw, and corncob, *Clean. Eng. Technol.*, 1, 100006, 2020.
2. Moersidik S.S., Nugroho R., Handayani M., Kamilawati, Pratama M.A., Optimization and reaction kinetics on the removal of Nickel and COD from wastewater from electroplating industry using Electrocoagulation and Advanced Oxidation Processes, *Heliyon*, 6, e03319, 2020.
3. Zeng Z., Zheng P., Da K., Li Y., Li W., Dongdong X., Chen W., Pan C., The removal of copper and zinc from swine wastewater by anaerobic biological-chemical process: Performance and mechanism, *J. Hazard. Mater.*, 401, 123767, 2021.
4. Adigun O.A., Oninla V.O., Babarinde N.A.A., Oyedotun K.O., Manyala N., Characterization of sugarcane leaf-biomass and investigation of its efficiency in removing Nickel(II), Chromium(III) and Cobalt(II) ions from polluted water, *Surfaces and Interfaces*, 20, 100621, 2020.
5. Zhang P., Ouyang S., Li P., Sun Z., Ding N., Huang Y., Ultrahigh removal performance of lead from wastewater by tricalcium aluminate via precipitation combining flocculation with amorphous aluminum, *J. Clean. Prod.* 246, 118728, 2020.
6. Yan Y., Liang X., Ma J., Shen J., Rapid removal of copper from wastewater by Fe-based amorphous alloy, *Intermetallics*, 124, 106849, 2020.
7. Kumar M., Nandi M., Pakshirajan K., Recent advances in heavy metal recovery from wastewater by biogenic sulfide precipitation, *J. Environ. Manage.*, 278, 111555, 2021.
8. Carolin C.F., Kumar P.S., Saravanan A., Joshiba G.J., Naushad M., Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 2782-2799, 2017.
9. Bratskaya S.Y., Pestov A.V., Yatluk Y.G., Avramenko V.A., Heavy metals removal by flocculation/ precipitation using N-(2-carboxyethyl)chitosans, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 339, 140-144, 2009.

10. Li X., Zhang Q., Yang B., Co-precipitation with CaCO₃ to remove heavy metals and significantly reduce the moisture content of filter residue, *Chemosphere*, 239, 124660, 2020.
11. Zewail T.M., Yousef N.S., Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed, *Alexandria Eng. J.*, 54, 83–90, 2015.
12. Šoštarić T.D., Petrović M.S., Pastor F.T., Lončarević D.R., Petrović J.T., Milojković J. V., Stojanović M.D., Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment, *J. Mol. Liq.*, 259, 340–349, 2018.
13. Castro-Muñoz R., González-Melgoza L.L., García-Depraect O., Ongoing progress on novel nanocomposite membranes for the separation of heavy metals from contaminated water, *Chemosphere*, 270, 129421, 2021.
14. Brudey T., Largitte L., Jean-Marius C., Tant T., Dumesnil P.C., Lodewyckx P., Adsorption of lead by chemically activated carbons from three lignocellulosic precursors, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 120, 450–463, 2016.
15. Tran T.-K., Chiu K.-F., Lin C.-Y., Leu H.-J., Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 27741–27748, 2017.
16. Hunsom M., Pruksathorn K., Damronglerd S., Vergnes H., Duverneuil P., Electrochemical treatment of heavy metals (Cu²⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺) from industrial effluent and modeling of copper reduction, *Water Res.*, 39, 610–616, 2005.
17. Gürel L., Applications of the biosorption process for nickel removal from aqueous solutions - a review, *Chem. Eng. Commun.*, 204, 711–722, 2017.
18. Chen Q., Yao Y., Li X., Lu J., Zhou J., Huang Z., Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, *J. Water Process Eng.*, 26, 289–300, 2018.
19. Baltpurvins K.A., Burns R.C., Lawrance G.A., Heavy metals in wastewater: Modelling the hydroxide precipitation of copper(II) from wastewater using lime as the precipitant, *Waste Manag.*, 16, 717–725, 1996.
20. Zhang X., Tian J., Hu Y., Han H., Luo X., Sun W., Yue T., Wang L., Cao X., Zhou H., Selective sulfide precipitation of copper ions from arsenic wastewater using monoclinic pyrrhotite, *Sci. Total Environ.*, 705, 135816, 2020.
21. El Haddad M., Regti A., Laamari M.R., Slimani R., Mamouni R., El Antri S., Lazar S., Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45, 533–540, 2014.
22. Liu Y., Sun C., Xu J., Li Y., The use of raw and acid-pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 168, 156–162, 2009.
23. Peña-Rodríguez S., Fernández-Calviño D., Nóvoa-Muñoz J.C., Arias-Estévez M., Núñez-Delgado A., Fernández-Sanjurjo M.J., Álvarez-Rodríguez E., Kinetics of Hg(II) adsorption and desorption in calcined mussel shells, *J. Hazard. Mater.*, 180, 622–627, 2010.
24. Gürel L., Güneş S., Determination of heavy metal removal potential of the Samsun Coast mussel shells, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24, 1135–1140, 2018.
25. El Haddad M., Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *J. Taibah Univ. Sci.*, 10, 664-674, 2016.
26. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı. Su kirliliği kontrolü yönetmeliği. <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>. Yayın tarihi Aralık 31, 2004. Erişim tarihi Şubat 1, 2022.
27. Öztürk İ., Timur H., Koşkan U., Atıksu Arıtımının Esasları, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, Türkiye, 2005.
28. Tünay O., Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İTÜ, İstanbul, Türkiye, 1996.
29. Macchi G., Pagano M., Santori M., Tiravanti G., Battery industry wastewater: Pb removal and produced sludge, *Water Res.*, 27, 1511–1518, 1993.
30. Tsai T.H., Chou H.W., Wu Y.F., Removal of nickel from chemical plating waste solution through precipitation and production of micro-sized nickel hydroxide particles, *Sep. Purif. Technol.*, 251, 117315, 2020.
31. Yürekli Y., Determination of adsorption capacities of NaX Nanoparticles against heavy metals and dyestuff, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (4), 2113-2124, 2019.
32. Öden M.K., Investigation of the success of physical and chemically modified process waste in heavy metal removal from synthetic wastewater, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 35 (1), 39-49, 2020.
33. Habte L., Shiferaw N., Thriveni T., Mulatu D., Lee M., Jung S., Ahn J.W., Removal of Cd(II) and Pb(II) from wastewater via carbonation of aqueous Ca(OH)₂ derived from eggshell, *Process Saf. Environ. Prot.*, 141, 278-287, 2020.