T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASES VE SIFIR YÜKLÜ METAL PARTİKÜLLERİ (Al^0 VE Mg^0) İLE NİTRATIN DENİTRİFİKASYONU

BURCU İLERİ

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. ÖMER APAYDIN

EŞ DANIŞMAN
PROF. DR. ÖNDER AYYILDIZ

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASES VE SIFIR YÜKLÜ METAL PARTİKÜLLERİ (Al^0 VE Mg^0) İLE NİTRATIN DENİTRİFİKASYONU

Burcu İLERİ tarafından hazırlanan tez çalışması 16.02.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Ömer APAYDIN
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Eş Danışman
Prof. Dr. Önder AYYILDIZ
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi _____

Jüri Üyeleri
Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK
İstanbul Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. İsmail TORÖZ
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKÇI
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi _____

Bu tez çalışması, TÜBİTAK-BİDEB Yurtdışı Araştırma Bursu (Doktora öğrencileri için), TÜBİTAK Hızlı Destek Projesi'nin 112Y254 ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2013–05–02-DOP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının başlamasından bitimine kadar her konuda bana yardımcı olan, karar mekanizmasında en önemli rolü üstelenen, aldığım bütün kararlarda desteğini esirgemeyen tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Önder AYYILDIZ ve Sayın Doç.Dr. Ömer APAYDIN'a,

Doktora tez çalışmam sırasında TÜBİTAK Yurtdışı Araştırma Bursu (Doktora öğrencileri için) desteği alarak tezimin deney kısımlarımı tamamlamda destek olan TÜBİTAK-BİDEB'e ve Coventry Üniversitesi-Sonochemistry Centre direktörü Prof Timothy J. MASON'a,

Tez çalışmamı başından sonuna kadar izleyen ve her ihtiyacım olduğunda yanımda olup yardımlarını esirgemeyen, tecrübeleriyle bana ışık tutan tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK ve Sayın Yrd. Doç.Dr. Uğur KURT'a,

Herşeyden önemlisi beni bu yaşıma kadar büyüten, koşulsuz maddi ve manevi destekleri ile hayatımın her alanında bana desteklerinden ötürü annem Aysel İLERİ, babam Remzi İLERİ, kardeşim Arzu BALLI ve biricik yeğenim Yağmur Beren BALLI'ya,

Doktora tezimin başından itibaren tez yazımı sırasında yardımlarını esirgemeyen ve hep yanımda olan çalışma arkadaşım Arş. Grv. Dr. Deniz ŞANLIYÜKSEL YÜCEL'e,

Deneysel çalışmalarımda yardımları ile bana destek olan Ekrem ACAR'a,

Bana akademik çalışmalarım için destek veren değerli hocalarım ve bütün arkadaşlarıma sonsuz teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Mart, 2016

Burcu İLERİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİLLER LİSTESİ xi

ÇİZELGE LİSTESİ xiv

ÖZET xv

ABSTRACT xviii

BÖLÜM 1 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 3

BÖLÜM 2 5

SIFIR DEĞERLİKLİ METAL PARTİKÜLLERİ İLE NİTRATIN KİMYASAL DENİTRİFİKASYONU 5

2.1 Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu 5
2.2 Sıfır Değerlikli Magnezyum ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu 7
2.3 Sıfır Değerliklli Alüminyum ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu 9

BÖLÜM 3 13

ULTRASES OKSİDASYON PROSESİ 13

3.1 Ultrases Prosesi 13
3.2 Ultrases Gücü ve Şiddeti 16
3.3 Ultrases Teknolojisinin Kullanım Alanları 17
3.4 Ultrases ile Metalik Partiküllerin Aktivasyonu 18

BÖLÜM 4 21

MATERYAL-METOD 21

4.1 Sentetik Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması 21
4.2 Deneysel Metotlar ve Prosedür 22
4.3 Analitik Yöntemler 25
4.3.1 Nitrat Azotu (NO_3^--N) Tayini 26
4.3.2 Nitrit Azotu (NO_2^--N) Tayini 26
4.3.3 Amonyum (NH_4^+) Tayini 26
4.3.4 Azot Gazı (N_2) Hesabı 27
4.3.5 Kalorimetrik Test 27
4.4 Magnezyum Partikül Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi 28
4.4.1 Yüzey Alanı (BET) Analizi 29
4.4.2 Partikül Boyut Analizi 30
4.4.3 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi 31
4.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) 32
4.5 Sıfır Yüklü Magnezyum (Mg^0) Metalik Partikülleri 33
4.6 Sıfır Yüklü Alüminyum (Al^0) Metalik Partikülleri 34

BÖLÜM 5 36

BULGULAR VE TARTIŞMA 36

5.1 Nitratın pH Kontrollü Kimyasal Denitrifikasyonu 36
5.1.1 Düşük Frekanslı Ultrases (US) ile Nitrat Arıtımı 36
5.1.2 Nitratın Sıfır Yüklü Magnezyum ile pH Kontrollü Denitrifikasyonu 37
5.1.3 Sıfır Yüklü Magnezyum ile Nitratın İndirgenmesinde Düşük Frekanslı Ultrasesin Etkisi 41
5.1.4 pH Kontrollü Çözeltide Nitratın Denitrifikasyonu Sonucunda Oluşan Azot Bileşikleri 43
5.2 pH Kontrolsüz Sıfır Değerlikli Magnezyum ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu 48
5.2.1 Ultrases ve Sıfır Yüklü Magnezyumun Tekli ve İkili Uygulamaları ile Nitratın Denitrifikasyonu 49
5.2.2 pH Kontrolsüz Nitratın Denitrifikasyonu Sonucunda Oluşan Azot Bileşikleri 53
5.2.3 Ultrases Gücünün Nitrat Denitrifikasyonuna Etkisi 56
5.2.4 Başlangıç Nitrat Konsantrasyonunun Nitrat Denitrifikasyonuna Etkisi 57
5.3 Nitrat Gideriminde Elde Edilen Sinerjistik Etkilerin Partikül Yüzey Analizleri ile Açıklanması 58
5.4 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri 60
5.5 Sıfır Yüklü Magnezyum Partikülünün Geri Kazanımı 64
5.6 Ultrasonik Ortamda Sıfır Yüklü Magnezyum ile Yeraltı Suyunda Nitrat Giderimi 65
5.7 Frekans Ayarlanabilir Ultrases ile Nitratın Denitrifikasyonu 67
5.7.1 Frekans Ayarlanabilir Ultrases ve Sıfır Yüklü Magnezyumun Tekli ve İkili Uygulamaları ile Nitratın Denitrifikasyonu 68
5.7.2 Birleşik Yüksek Frekanslı Ultrases ve Sıfır Yüklü Magnezyum (US/Mg^0) ile Nitratın Denitrifikasyonu Sonucunda Oluşan Azot Bileşikleri. 70
5.8 Ultrasonik Frekansın Nitrat Denitrifikasyonuna Etkisi 75
5.9 Sıfır Değerlikli Alüminyum ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu 78
5.9.1 Sıfır Yüklü Alüminyum (Al^0) ile Nitratın Denitrifikasyonu için Optimum pH Belirleme 78

5.9.2 Nitratın Denitrifikasyonu için Optimum Sıfır Yüklü Alüminyum (Al^0) Dozunun Belirlenmesi (pH kontrollü) 79
5.9.3 Sıfır Yüklü Alüminyum (Al^0) ile Farklı Ultrases Frekanslarının Nitratın Denitrifikasyonuna Etkisi 80
5.9.4 Birleşik Ultrases ve Sıfır Yüklü Alüminyum ile Nitratın Denitrifikasyonu Sonucunda Oluşan Azot Bileşikleri 81
5.9.5 Sıfır Yüklü Alüminyum (Al^0) ve Farklı Ultrases Frekanslarının Nitrat Denitrifikasyonuna Etkisi (pH kontrolsüz) 83

BÖLÜM 6 85

SONUÇ VE ÖNERİLER 85

KAYNAKLAR 91

ÖZGEÇMİŞ 96

SİMGE LİSTESİ

E^o	Elektrokimyasal potansiyel
H^+	Hidrojen iyonu
Cp	Suyun ısı kapasitesi
P_{cal}	Kalorimetrik güç
ΔT	Herhangi bir t_1 anındaki sıcaklık ile ile t_2 anındaki sıcaklık farkı
Δt	Herhangi bir t_1 anı ile t_2 anı arasındaki süre farkı
M_w	Reaktördeki su kütlesi
rpm	Revulation per munite, dakikada devir sayısı
W	Watt
$N_{2(t)}$	Her hangi bir *t* anında oluşan azot gazı konsantrasyonu
$NO_3\text{-}N_{(o)}$	Başlangıçta ($t = 0$) sudaki nitrat-azotu konsantrasyonu
$NO_3\text{-}N_{(t)}$	Her hangi bir *t* anında kalan nitrat-azotu konsantrasyonu
$NO_2\text{-}N_{(t)}$	Herhangi bir *t* anında oluşan nitrit-azotu konsantrasyonu
$NH_4\text{-}N_{(t)}$	Her hangi bir *t* anında oluşan amonyum-azotu konsantrasyonu
d_{50}	Sıfır değerlikli partikül ortalama boyutu

KISALTMA LİSTESİ

Al^0	Sıfır değerlikli alüminyum
$Al(OH)_3$	Alüminyum hidroksit
Cl^-	Klorür iyonu
Cr(VI)	Krom +6
EDS	X-ışını spektroskopi
Fe^0	Sıfır değerlikli demir
H_2O_2	Hidrojen peroksit
İTASHY	Insani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik
KNO_3	Potasyum nitrat
N_2	Azot gazı
N_2O	Diazot monooksit
NH_4^+	Amonyum iyonu
NH_4^+-N	Amonyum azotu
NO_3^-	Nitrat iyonu
NO_2^-	Nitrit iyonu
NO_2^--N	Nitrit azotu
NO_3^--N	Nitrat azotu
MOPS	3-(N-Morpholino)propansülfonik asit
●OH	Hidroksil radikali
●H	Hidrojen radikali
O_2	Oksijen
Org-N	Organik azot
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SO_4^{-2}	Sülfat iyonu
TS266	Türk standartları enstitüsü
US	Ultrases
USEPA	Çevre koruma örgütü
US/Al^0	Birleşik ultrases ve sıfır değerlikli alüminyum
US/Fe^0	Birleşik ultrases ve sıfır değerlikli demir
US/Mg^0	Birleşik ultrases ve sıfır değerlikli magnezyum
WHO	Dünya sağlık örgütü

XRD	X-ışınları kırınım
Zn^0	Sıfır değerlikli çinko

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 Kavitasyon baloncuğunun oluşumu……..…14
Şekil 3.2 Ultrases cihaz yapısı……..….16
Şekil 4.1 Sabit frekans (20 kHz) ultrases (US) deney düzeneği 23
Şekil 4.2 Yüksek frekanslı ultrases (US) deneysel çalışma düzeneği 23
Şekil 4.3 20 kHz frekanslı ultrases cihazı 24
Şekil 4.4 850 kHz frekanslı ultrases cihazı 24
Şekil 4.5 Yüksek frekanslı ultrases cihazı (380, 1000 ve 1176 kHz) 25
Şekil 4.6 Ultrasonik banyo (40 Hz) 25
Şekil 4.7 Nitrit için kalibrasyon eğrisi 26
Şekil 4.8 Amonyum için kalibrasyon eğrisi 27
Şekil 4.9 Kalorimetri test eğrisi 28
Şekil 4.10 Yüzey alanı ölçüm (BET) cihazı 29
Şekil 4.11 Vakumlu etüv 30
Şekil 4.12 Partikül boyut (Mastersizer) cihazı 30
Şekil 4.13 XRD cihazı, a) Dış görünüş; b) İç görünüş 31
Şekil 4.14 SEM-EDS cihazı 32
Şekil 4.15 Yüzey altın kaplama cihazı 33
Şekil 4.16 Sıfır yüklü magnezyum partikül boyut dağılımı 33
Şekil 4.17 Sıfır yüklü magnezyum partikülü XRD sonucu 34
Şekil 4.18 Sıfır yüklü magnezyum partiküllerin SEM görüntüsü (200x) 34
Şekil 4.19 Sıfır yüklü alüminyum partikül boyut dağılımı 35
Şekil 5.1 pH kontrollü ultrases (US) arıtımı ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu: (US = 90 W; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50−55 mg/L) 37
Şekil 5.2 Nitratın Mg^0 ile indirgenmesinde karıştırma hızının etkisi. Mg^0 dozu = 2,5 g/L; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50–55 mg/L, pH = 4 38
Şekil 5.3 Sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ile nitratın pH kontrollü denitrifikasyonu. a-d: pH = 2, 4, 7 ve 9; Mg^0 dozu = 0,5, 1 ve 2,5 g/L 39
Şekil 5.4 Sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ile nitratın indirgenmesinde ultrasonik gücün etkisi. Mg^0 dozu = 2,5 g/L; Ultrasonik güç = 30–90 W 42
Şekil 5.5 Magnezyum partikül boyut dağılımına ultrasesin etkisi (a) ve pH değişimi (b), Mg^0 doz = 2,5 g/L; t = 60 dk 43
Şekil 5.6 Birleşik ultrases ve sıfır yüklü magnezyum (US/Mg^0) ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu ve oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı konsantrasyon dağılımları: Mg^0 doz = 2,5 g/L; pH = 2 (a-d), pH = 4 (e–h), ◆: NO_3^--N; ◇: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N 46

Şekil 5.7 Birleşik ultrases ve sıfır yüklü magnezyum (US/Mg^0) ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu ve oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı konsantrasyon dağılımları: Mg^0 doz = 2,5 g/L; pH = 7 (a-d), pH = 9 (e–h), ◆: NO_3^-- N; ◇: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N 47
Şekil 5.8 Ultrases gücünün magnezyum partikül yüzeyine etkisi: a) Orijinal Mg^0; b) 0 W+Mg^0; c) 30 W+Mg^0; d) 60 W+Mg^0; e) 90 W+Mg^0; pH = 4; t = 30dk 48
Şekil 5.9 Ultrases ile nitratın denitrifikasyonu 50
Şekil 5.10 Sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ve birleşik ultrases-magnezyum (US/Mg^0) ile nitratın pH kontrolsüz denitrifikasyonu: Başlangıç NO_3^--N = 50–55 mg/L; Mg^0 doz: a) 0,5 g/L; b) 1,25 g/L; c) 2,5 g/L; d) 5 g/L 51
Şekil 5.11 Nitrat denitrifikasyon hızının ultrases gücüne ve Mg^0dozuna bağlı değişimi 52
Şekil 5.12 Nitratın US/Mg^0 ile arıtılmasında ultrasonik gücün azotlu bileşik oluşumuna etkisi. Mg^0 doz = 5 g/L; Başlangıç NO_3-N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; ◆: NO_3^--N; ◇: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N 53
Şekil 5.13 Nitratın US/Mg^0 ile arıtılmasında magnezyum partikül dozunun azotlu bileşiklerin oluşumuna etkisi; Ultrasonik güç = 90 W; Başlangıç NO_3-N = 50–55 mg/L; ◆: NO_3- N; ◇: NO_2-N; ▲: NH_4-N; X: N_2-N 55
Şekil 5.14 Mg^0 ve US/Mg^0 ile nitratın pH kontrolsüz denitrifikasyonu; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu; a) 20 mg/L; b) 50 mg/L; Mg^0 dozu = 2,5 g/L; ◆: 0 W; □: 30 W; Δ: 60 W; ▲: 90 W; X: 120 W 56
Şekil 5.15 Başlangıç nitrat konsantrasyonunun US/Mg^0 prosesi ile nitrat indirgemesine etkisi; Mg^0 doz = 2,5 g/L; Ultrases gücü = 90 W 57
Şekil 5.16 Mg^0 (a) ve US/Mg^0 (b) uygulamaları ile pH kontrolsüz arıtılmış nitratlı çözeltiler; t = 60 dk; Mg^0 doz = 5 g/L; Ultrasonik güç = 120 W 60
Şekil 5.17 pH kontrolsüz sıfır yüklü magnezyumun (Mg^0) magnezyum hidroksite ($Mg(OH)_2$) oksitlenmesinde ultrasesin etkisi; (a) Mg^0 (5 g/L); b) US/Mg^0 (120 W−5 g/L); NO_3^-−N = 50−55 mg/L; t = 60 dk 61
Şekil 5.18 Ultrases uygulamaları sonrasında metalik magnezyum partiküllerine ait SEM görüntüleri; a) Orjinal Mg^0; b) Mg^0 (0 W); c) US/Mg^0 (30 W); d) US/Mg^0 (60 W); e) US/Mg^0 (90 W); f) US/Mg^0 (120 W); NO_3^-−N = 50 mg/L; Mg^0 dozu = 5 g/L; pH kontrolü yok; t = 60 dk; 250x 62
Şekil 5.19 pH kontrolsüz nitrat indirgemesinde ultrasonik güç altında Mg^0 partikülünün geri kazanılabilirliği; Başlangıç NO_3^--N = 50 mg/L; Mg^0 doz = 5 g/L; US = 90 W; ○: Orijinal; ●: Geri kazanım 1; ▲: Geri kazanım 2; ♦: Geri kazanım 3; X: Geri kazanım 4 65
Şekil 5.20 Yeraltı suyunda US/Mg^0 ile nitratın denitrifikasyonu sonucunda oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı değişimi; Başlangıç NO_3^--N = 41–45 mg/L; Mg^0 doz = 2,5 g/L; ◆: NO_3^--N; ◇: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N 66
Şekil 5.21 Yüksek frekanslı ultrases ile nitratın denitrifikasyonu. a)Ultrases frekansının etkisi; b) Azot bileşikleri konsantrasyonu; NO_3^-–N konsantrasyonu = 50–55 mg/L 67
Şekil 5.22 Mg^0 ve US/Mg^0 ile nitratın pH kontrolsüz denitrifikasyonu. NO_3^-–N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; Mg^0 doz: a) 1,25 g/L; b) 2,5 g/L; c) 5 g/L; d) 10 g/L 69
Şekil 5.23 US/Mg^0 ile pH değişimi; Başlangıç NO_3^-–N konsantrasyonu = 50 mg/L; Mg^0 doz = 5 g/L 70

Şekil 5.24 US/Mg^0 ile nitratın arıtılmasında magnezyum dozunun azotlu bileşik oluşumuna etkisi; Ultrasonik frekans= 582 kHz; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; Mg^0 doz a) 1,25 g/L; b) 2,5 g/L; c) 5 g/L; d) 10 g/L; ◆: NO_3^--N; □: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N 71
Şekil 5.25 US/Mg^0 ile nitratın arıtılmasında magnezyum dozunun azotlu bileşik oluşumuna etkisi. Ultrasonik frekans = 864 kHz; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; Mg^0 doz a) 1,25 g/L; b) 2,5 g/L; c) 5 g/L; d) 10 g/L; ◆: NO_3^--N; □: NO_2-N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N 73
Şekil 5.26 US/Mg^0 ile nitratın arıtılmasında magnezyum dozunun azotlu bileşik oluşumuna etkisi. Ultrasonik frekans = 1144 kHz; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50–55 mg/L), a) 1,25 g/L; b) 2,5 g/L; c) 5 g/L; d) 10 g/L; ◆: NO_3^--N; □: NO_2-N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N 74
Şekil 5.27 Nitratın pH kontrolsüz US/Mg^0 ile arıtılmasında ultrasonik frekansın etkisi. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; Mg^0 dozu a) 1,25 g/L; b) 2,5 g/L; c) 5 g/L; d) 10 g/L; ◆: NO_3^--N; ■: NO_2^--N; ▲: NH_4-N; X: N_2-N 76
Şekil 5.28 Nitrat indirgenmesine pH değerinin etkisi. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 10 mg/L; Al^0 dozu = 1 g/L 78
Şekil 5.29 pH kontrollü nitrat indirgenmesine Al^0 partikül dozunun etkisi. Başlangıç NO_3-N konsantrasyonu = 10 mg/L; Al^0 dozu Δ: 1 g/L; ◆: 2,5 g/L; ■: 5 g/L; X: 10 g/L; pH = 10,7 80
Şekil 5.30 pH kontrollü nitrat indirgenmesine ultrasonik frekansın etkisi. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 10 mg/L; Al^0 dozu = 2,5 g/L; pH = 10,7 81
Şekil 5.31 Nitrat indirgenmesine US/Al^0 partikülünün azotlu bileşik oluşumuna etkisi. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 10 mg/L, Al^0 dozu = 2,5 g/L, pH = 10,7 82
Şekil 5.32 Nitrat indirgenmesine ultrases frekansının etkisi. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 10 mg/L; Al^0 dozu = 2,5 g/L 84

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 Yeraltı suyu karakterizasyonu 21
Çizelge 5.1 Sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) partikül yüzey elementel madde dağılımına ultrasesin etkisi 64

ÖZET

ULTRASES VE SIFIR YÜKLÜ METAL PARTİKÜLLERİ (Al^0 VE Mg^0) İLE NİTRATIN DENİTRİFİKASYONU

Burcu İLERİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ömer APAYDIN

Eş Danışman: Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

Tarımsal faaliyetlerde kullanılan azotlu gübrelerin su ile birlikte alıcı ortama deşarjı sonucu yüzeysel ve yeraltı sularının kalitesi bozulmaktadır. Yeraltı suyu kirliliğini oluşturan en önemli azot kirleticilerden birisi nitrattır (NO_3^-). İnsan sağlığını olumsuz etkilediğinden içme suyu amaçlı kullanılacak olan yeraltı suyundan nitratın giderimi önemlidir. Günümüzde yeraltı sularından nitrat arıtımında en fazla dikkat çeken arıtma proseslerinden birisi kimyasal denitrifikasyondur. Bu yöntem ile Fe^0, Al^0, Mg^0 veya Cu^0 gibi metal elementler kullanılarak, nitrat bileşiği nitrit, amonyum veya tercihen azot gazına indirgenmektedir. Yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip Al^0 ve Mg^0 elementleri nitratın indirgenmesi sırasında yüzeyinde oluşan oksit tabakadan ötürü indirgeme potansiyeli azalmaktadır.

Tez kapsamında, pH kontrollü ve kontrolsüz olarak ultrasesin (US) mekanik etkileri ve hidroksil radikal oksidasyon reaksiyonları sonucunda Al^0 ve Mg^0 metal partiküllerin yüzey aktivasyonu sağlanarak nitratın denitrifikasyon kapasitesinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Nitrat giderimini iyileştirmek için oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, partikül boyutu, toplam yüzey alanı (BET), ve partikül yüzey kimyasında meydana

gelen ultrasonik kaynaklı değişiklikler SEM-EDS ve XRD analizleri ile tespit edilmiştir. Düşük frekanslı ultrasonik sistem için deneyler sabit frekans (20 kHz) ve farklı ultrases güç (30–120 W) değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Yüksek frekanslı ultrasonik sistem için deneyler sabit güç (15 W) ve farklı frekanslarda (380–1176 kHz) yürütülmüştür. Son olarak nitratın indirgenmesi sırasında oluşan nitrit (NO_2^-), amonyum (NH_4^+), azot gazı (N_2) gibi ürünler belirlenerek US/Al^0 ve US/Mg^0 arıtımı için en uygun pH, katalizör doz, ultrasonik güç ve frekans değerleri tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, pH kontrol edildiği şartlarda ultrases ile nitrat giderimi elde edilememiş ve sadece Mg^0 veya sadece Al^0 uygulaması ile sınırlı oranda nitrat giderimi sağlanabilmiştir. Fakat, birleşik (US/Mg^0) uygulaması ile nitrat indirgenmesinde sinerjistik etki sağlanmıştır. pH 4'te sadece Mg^0 uygulaması ile nitratın içme suyu standartlarında belirtilen seviyenin (10 mg/L NO_3^--N) altına düşürülebilmesi için gerekli olan arıtma süresi 50 dk bulunmuştur. Aynı şartlar altında (2,5 g/L, pH = 4) birleşik US/Mg^0 arıtımı ile 30, 60 ve 90 W ultrasonik güçlerinde aynı verimin sağlanabilmesi için gerekli olan süre sırasıyla 30, 20 ve 20 dk civarında tespit edilmiştir. Asidik koşullarda pH kontrol edildiği durumda US/Mg^0 tarafından nitratın denitrifikasyonu sonucu oluşan nihai ürünün azot gazı (N_2) olduğu belirlenmiştir.

Sıfır değerlikli alüminyumun (Al^0) bazik (pH 10,7–11) ortamda nitrat gideriminde etkili olduğu belirlenmiştir. Al^0 partikülü tek kullanıldığında (2,5 g/L) nitrat giderimi yaklaşık %32 civarında nitrat giderimi elde edilmiştir. 2,5 g/L Al^0 partikülleri içeren örneklere ultrases 60 dk süreyle uygulandığında 20, 40, 850, 380, 1000 ve 1176 kHz frekanslarda sırasıyla %71, %56, %46, %48, %39 ve %38 oranlarında nitrat giderimi elde edilmiştir. US/Al^0 ile bazik koşullarda pH kontrol edildiği durumda özellikle nitratın denitrifikasyonu sonucu oluşan nihai ürünün amonyum (NH_4^+) olduğu tespit edilmiştir.

pH kontrol edilmediği şartlarda ultrases, magnezyum veya alüminyum partikülünün tekli uygulamalarında nitrat denitrifikasyonu düşük çıkmıştır. Ultrasonik güç ve magnezyum partikül doz değeri arttıkça nitrat giderimi de artmıştır. 1,25 g/L magnezyum doz ve 30 W ultrases güç uygulaması ile nitrat giderimi %15 iken, yine aynı dozda fakat güç 60 W'a arttırıldığında nitrat giderim verimi %50'ye yükselmiştir. 2,5 g/L civarında magnezyum partikülleri içeren örneklere ultrases 30, 60, 90 ve 120 W'larda 60 dk süreyle uygulandığında sırasıyla yaklaşık %25, %56, %70 ve %71 civarında nitrat giderimi elde edilmiştir. Mg^0 dozu 5 g/L'ye artırıldığında, 30, 60, 90 ve 120 W güçler uygulandığında nitratın sırasıyla %42, %59, %80 ve %88'i denitrifiye edilmiştir. 90 W ve 5 g/L olan optimum şartlara kadar ultrasonik güç ve partikül dozu arttıkça nitratın azot gazına dönüşümü de artmaktadır. US/Mg^0 ile pH kontrol edilmediği durumda nitratın denitrifikasyonu sonucu oluşan nihai ürünün nitrit (NO_2^-) ve azot gazı (N_2) olduğu belirlenmiştir.

Yüksek frekanslı ultrases arıtma sistemleri için farklı magnezyum doz (1,25, 2,5, 5 ve 10 g/L) ve ultrasonik frekans (582, 864 ve 1144 kHz) değerleri kullanılarak nitrat indirgenmesi araştırılmıştır. pH kontrolsüz şartlarda ultrases uygulamaları sonucunda, nitrat giderimi sağlanamamıştır. 1,25, 2,5, 5 ve 10 g/L magnezyum dozları içeren örneklerin sonifikasyon uygulamalarında 582 kHz ultrasonik frekansda nitrat giderimi yaklaşık %15, %28, %47 ve %52 civarında bulunmuştur. Bununla beraber, frekans 864 veya 1144 kHz'e arttırıldığında, nitrat giderim verimi azalmıştır. US/Mg^0 ile nitratın denitrifikasyonu sonucu oluşan nihai ürünün nitrit (NO_2^-) olduğu belirlenmiştir.

Birleşik ultrases ve metalik magnezyum (US/Mg^0) sistemi ayrıca yeraltı suyu örneklerinde nitrat giderimi için test edilmiştir. Sabit magnezyum doz değeri (2,5 g/L)

ve farklı ultrasonik güç değerleri (60, 90 ve 120 W) kullanılarak arıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mg^0 partikülü (2,5 g/L) içeren örneklere ultrases 60, 90 ve 120 W güçlerinde bir saat süreyle uygulandığında yaklaşık %45, %59 ve %80 oranında nitrat denitrifikasyonu sağlanmıştır. Gerçek yeraltı suyu ve sadece nitrat içeren sentetik su örnekleri ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar benzerlik arz etmiştir. Uygulanan ultrases güç miktarına bağlı olarak azot gazı oluşumu da yine benzer oranlarda gerçekleşmiştir.

Birleşik ultrases ve sıfır yüklü magnezyumla nitratın indirgenmesinde ilgili reaksiyonların sinerjistik etkisini açıklamak için ultrases uygulaması öncesi ve sonrasında magnezyum partikül boyut ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Yüksek ultrasonik güç ile partikül dış yüzeyinde oluşan kırılma ve oyuklar partikül boyut ve SEM analizleri ile detaylı olarak irdelenmiştir. Yapılan bu ölçümler neticesinde, ultrases uygulaması ile BET yüzey alanının ciddi anlamda arttığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, ultrases uygulaması sonucunda partikül yüzey oksijen miktarındaki azalma EDS analizleri ile net bir şekilde ortaya konmuştur. Ultrases ile partikül yüzey pasivizasyonu etkili bir şekilde sağlanmış ve bunun sonucunda nitratın pH kontrolsüz ortamda indirgenmesi mümkün hale gelmiştir.

Anahtar sözcükler: Ultrases, Nitrat, Magnezyum, Alüminyum, Yüzey aktivasyonu, Yeraltı suyu

ABSTRACT

ULTRASOUND AND ZERO-VALENT METAL PARTICLES (Al^0 AND Mg^0) FOR DENITRIFICATION OF NITRATE

Burcu İLERİ

Department of Environmental Engineering

PhD Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Ömer APAYDIN

Co-Adviser: Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

An increased discharge of nitrogen fertilizers from agricultural activities has been continuously impairing groundwater quality. Nitrate (NO_3^-) is one of the major contaminants in groundwater. As its intake into human body can cause serious health problems, nitrate should be removed from groundwater using suitable treatment techniques. Chemical denitrification has lately taken a great attention for the conversion of nitrate in groundwater. A chemical denitrification is a process in which zero valent metals such as Fe^0, Al^0, Mg^0, or Cu^0 reduce nitrate to nitrite, ammonium, or preferably nitrogen gas.

Both Al^0 and Mg^0 have high electrochemical oxidation potentials for the reduction of organic or inorganic compounds in water, but a formation of oxide film around these particle surfaces reduces their catalytic activities. The major aim of this thesis was to improve the efficiency of nitrate denitrification in water with activating Mg^0 and Al^0 particle surfaces by ultrasonic shear forces and hydroxyl radical oxidation reactions under pH controlled and uncontrolled conditions. The ultrasonic-induced particle

activation for improved nitrate removal was examined by measuring oxidation-reduction potential, particle size distribution, total BET surface area, and change on surface chemistry using SEM-EDX and XRD. For low frequency ultrasonic systems experiments were conducted at constant frequency (20 kHz) and various ultrasonic powers (30–120 W). For high frequency ultrasonic system, the experiments were conducted at constant power (15 W) and different frequencies (380–1176 kHz). For both ultrasonic systems, the reaction products such as NH_4^+, NO_2^-, and N_2 through nitrate conversion were determined in an aim to determine the optimum conditions such as pH, catalyst dose, ultrasonic power and frequency for US/Mg^0 and US/Al^0 systems.

The experimental results have demonstrated that ultrasound was ineffective for nitrate reduction and individual use of Mg^0 or Al^0 was only capable of removing nitrate to a certain extent at controlled pH conditions. But, results have demostrated that there is an obvious synergistic effect between sonication and zero-valent magnessium for the reduction of nitrate in water. The time required to reduce nitrate concentration below a critical value of (10 mg/L NO_3^--N) was found to be 50 min, when Mg^0 was used alone with controlling pH at 4. However, for similar experimental conditions (2.5 g/L, pH = 4) with combined US/Mg^0 treatment times required to achieve similar reduction efficiencies at 30, 60, and 90 W were determined around 30, 20 and 20 min, respectively. The by-products from the reduction of nitrate by US/Mg^0 at acidic media were identified as nitrogen gas (N_2) and ammonium (NH_4^+).

Aluminum particle was found to be effective for nitrate removal in basic conditions (pH 10.7–11). The percent nitrate removal using Al^0 alone (2.5 g/L) was 32%. The sonication of the samples containing at of 2.5 g/L Al^0 dose at 20, 40, 850, 380, 1000 and 1176 kHz for 60-min resulted with average 71%, 56%, 46%, 48%, 39% and 38% nitrate conversions, respectively. The by-products from the reduction of nitrate by US/Al^0 at basic media were identified as ammonium (NH_4^+).

With individual ultrasound, magnessium or aluminum particles under pH uncontrolled conditions the nitrate removal was found to be insignificant. The experimental results have demonstrated that nitrate was effectively reduced in the presence of ultrasound, and the rate of reduction increased with increasing ultrasonic power and magnesium dose. At 1.25 g/L of Mg^0, ultrasound of 30 W had a weak influence on nitrate conversion 15%, but with raising the power to 60 W, the nitrate removal efficiency increased up to 50%. The sonication of the samples containing a dose of 2.5 g/L at 30, 60, 90, and 120 W for 60-min resulted with average 25%, 56%, 70% and 71% nitrate conversions, respectively. When the Mg^0 dose increased to 5 g/L, the nitrate conversion approached to 42%, 59%, 80%, and 88%. The conversion of nitrate to nitrogen gas increased with increasing ultrasonic power and magnesium dose up to the optimum values of 90 W and 5 g/L. The major by-products from the reduction of nitrate by US/Mg^0 at uncontrolled pH were determined as nitrite (NO_2) and nitrogen gas (N_2).

Nitrate reduction was investigated for high frequency ultrasonic system using various doses of magnesium powder such as 1.25, 2.5, 5 and 10 g/L and different ultrasonic frequencies such as 582, 864, and 1144 kHz. With ultrasound alone the initial concentration of nitrate almost remained unchanged at pH-uncontrolled conditions. The sonication of the samples containing magnesium powder doses of 1.25, 2.5, 5 and 10 g/L resulted with 15%, 28%, 47% and 52% of nitrate removals when sound frequencies were adjusted to 582 kHz. However, the efficiency of nitrate reduction decreased when the frequency was increased to 864 or 1144 kHz. The major by-product from the

reduction of nitrate by the high frequency US/Mg^0 system was determined as nitrite (NO_2).

The combined ultrasound and metallic magnesium (US/Mg^0) system was also tested for the reduction of nitrate in actual groundwater samples. The sonication of samples containing 2.5 g/L of Mg^0 particles at 60, 90, and 120 W for 60-min resulted with about 45%, 59% and 80% nitrate conversions, respectively. As similar with the results attained for synthetic samples, the conversion of nitrate to nitrogen gas increased with increasing ultrasonic power.

The magnesium particle size and surface properties were examined before and after ultrasonic treatment in order to elucidate the reactions mechanisms involved for the synergistic effect for reduction of nitrate with combined ultrasound and zero-valent magnesium. The particle size measurements and SEM photographs have revealed that high power ultrasonic shear forces can create pits and cracks on the outer surfaces of the particles that resulted with an increase on the BET surface. The EDS measurements clearly showed that elemental oxygen level decreased significantly during the ultrasonic dispersion of metallic magnesium particles indicating that the particle surface passivation was prevented effectively paving the way for continous reduction of nitrate under pH uncontrolled conditions.

Key words: Ultrasound, Nitrate, Magnesium, Aluminum, Surface activation, Groundwater

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzün en önemli sorunlarından biri temiz ve sürdürülebilir su kaynaklarına olan ihtiyaçtır. Özellikle artan sulama suyu ihtiyacı, kullanılmış suların gelişigüzel doğal ortama verilmesi ile kullanılabilir yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarının kalitesi bozulmaktadır [1], [2], [3]. Su kalitesini etkileyen azot, fosfor ve kükürt içerikli organik maddeler doğal ayrışma süreci sonunda nitrat, fosfat ve sülfat gibi nihai ürünlere dönüşerek yüzeysel ve yeraltı sularında birikime neden olmaktadır [4], [5]. Özellikle azotlu gübrelerin tarımda kullanımı sonucu azot yüzeysel ve yeraltı suyuna karışmaktadır. Azot ve azotlu maddeler su kalitesini etkileyen önemli kirleticilerdir. Yüzeysel sularda azot bileşikleri çoğunlukla nitrat azotu (NO_3^--N), nitrit azotu (NO_2^--N), amonyak azotu (NH_3-N) ve organik azot (Org-N) şeklinde bulunmaktadır [6], [7]. Doğrudan veya deşarj sonucu suya karışan bu bileşikler biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda indirgenip veya yükseltgenmektedir [7]. Azot bileşikleri ile kirlenen akarsu ve göllerde asidifikasyon sonucunda kıyı ekosistemlerinin besi maddesi yönünden zenginleşmesine (ötrofikasyon) neden olmaktadır. Ötrofikasyon sonucunda alg üremesi hızlanmakta ve bunun sonucunda sudaki oksijeni tüketerek sudaki canlıların sayı ve tür bakımından azalmasına sebep olmaktadır [7].

Amonyum iyonu suda yaşayan organizmalar için zararlı olmamasına karşın serbest amonyak bileşiği düşük derişimlerde bile yüksek toksik etkiye sahiptir. Özellikle pH 8,5'in üzerinde amonyak su içerisinde baskın hale gelerek toksik etkilere neden olmaktadır. Toprakta yeterli miktarda oksijenin bulunması durumunda NH_4^+ ve NH_3 kolayca biyolojik olarak nitrata parçalanmaktadır [1], [2], [5]. Amonyum ve nitrata kıyasla nitrit iyonları yüzeysel sularda daha düşük derişimlerde bulunurlar. Nitrit

bileşiği son derece kararsız bir azot formu olup, ortamda nitrifikasyon veya denitrifikasyon reaksiyonlarının gerçekleşmekte olduğunu gösterir [6], [8]. Nitrit iyonu ara ürün olduğundan indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarına bağlı olarak belli bir konsantrasyon aralığında değişim göstermektedir. Böylece nitrit iyonu ya oksitlenerek nitrata veya indirgenerek amonyağa dönüşmektedir. Ancak yeterli derecede nitrifiye edilmemiş atıksuların alıcı ortama deşarjı ile nitrit konsantrasyonu artmaktadır. Nitrat ile kıyaslandığında, nitrit çok düşük konsantrasyonlarda dahi canlılar üzerinde toksik etkilere neden olmaktadır [8].

Nitrat (NO_3^-) ise su içerisinde hızlı çözünen azotun en yükseltilmiş formudur ve yeraltı suyu kirliliğini oluşturan en önemli kirleticilerden birisidir [1], [2], [8]. Özellikle tarımda azotlu gübrelerin ve pestisitlerin kullanımı, çöp depolama alanları, endüstri ve yerleşim alanları içerisinde bulunan yeraltı sularında nitrat konsantrasyonu yüksek değerlere ulaşmaktadır [3], [4], [5], [8]. Ayrıca toprak içerisinde biriken nitrat bileşiklerinin su içinde oksijen varlığında kolay çözünmesi nedeniyle su kaynaklarına taşınımları hızlı olmaktadır [1], [2], [3], [4], [5], [6]. Yeraltı suyundaki azotun ana formu NO_3^- olsa da, çözünmüş azot, amonyum (NH_4^+), amonyak (NH_3), nitrit (NO_2^-), azot gazı (N_2), diazot monoksit (N_2O) ve organik azot şeklinde de oluşur [6], [7], [8]. NO_3^- iyonunun nitrat azotu cinsinden (NO_3^--N) sularda 10 mg/L değerinden yüksek bulunması sonucu, bebeklerde metemoglobinemia adı verilen kalp ve dolaşım bozukluğuna ve hemoglobin taşınımını etkilediğinden mavi bebek hastalığına neden olmaktadır [4]. İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmeliğe (İTASHK) göre yüzeysel ve yeraltı sularının içme suyu olarak kullanılabilmesi için NO_3^--N konsantrasyonunun 10 mg/L'den az olması istenmektedir [9]. USEPA [11], WHO [12] ve TS-266 [10]'da da benzer şekilde tavsiye edilen sınır değer nitrat azotu cinsinden 5 mg/L olup nitrat için maksimum değer 10 mg/L'dir. Bu nedenle içme suyu amaçlı kullanılacak olan yeraltı suyundan nitratın uygun arıtma prosesleri ile giderilmesi gerekmektedir [11]. Klasik içme suyu arıtım uygulamalarında nitrat bileşiğinin giderilmesi için fiziksel, kimyasal veya biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır [13], [14], [15], [16], [17]. Nitrat ters osmoz, adsorpsiyon, elektrodiyaliz, iyon değiştirme, distilasyon gibi fiziksel prosesler ile yüksek verimle arıtılmasına rağmen daha verimli ve ekonomik olduğundan son yıllarda kimyasal denitrifikasyon ile arıtım dikkat çekmektedir. Kimyasal denitrifikasyon, redoks reaksiyonlarına göre gerçekleşmekte ve nitrat (NO_3^-), nitrit (NO_2^-), amonyum (NH_4^+) veya azot gazına (N_2)

dönüşmekte, sıfır yüklü metal partiküller (Fe^0, Mg^0, Al^0, Cu^0 vb) +2 veya daha yukarı değerlikli katyonlara oksitlenmektedir [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29]. İçme sularında karşılaşılan kirleticiler daha çok inorganik karakterde kimyasal indirgenmeye müsait maddeler oldukları için bu tür maddelerin arıtılmasında yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip katalizörlerin kullanılması arıtmanın pratik ve ekonomik uygulanabilirliliği açısından önemlidir. Farklı organik bileşiklerin giderilmesinde kullanılan sıfır yüklü metaller nitratın indirgenmesinde metalin yüzey elektrokimyasal potansiyeli (E^o) ne kadar yüksek olursa, denitrifikasyon işlemi de o kadar daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Mg^0 (2,37 volt) ile Al^0 (1,67 volt) metallerinin elektrokimyasal potansiyeli Zn^0 (0,86 volt) ve Fe^0 (0,44 volt) gibi diğer kullanılan katalizörlere göre daha yüksek olduğu için nitratı daha kısa sürelerde indirgeme özelliğine sahiptir [18], [19], [23], [24].

1.2 Tezin Amacı

Son yıllarda temiz ve sürdürülebilir su kaynaklarına olan ihtiyaç artmaktadır. Bu çalışmada ultrases (US) ile sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ve alüminyum (Al^0) partiküllerinin tekli ve birleşik uygulamaları sonucunda nitratın kimyasal denitrifikasyonun pH kontrollü ve kontrolsüz koşullarda araştırılması amaçlanmıştır. Nitratın indirgenmesinde amonyum veya tercihen azot gazına dönüşümünü sağlayacak optimum şartların belirlenmesi için farklı ultrasonik güç ve magnezyum-alüminyum doz değerleri kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Optimum doz ve ultrases güç değerleri belirlendikten sonra birleşik ultrases ve magnezyum (US/Mg^0) ile alüminyum (US/Al^0) arıtma sistemi nitrat bakımından zengin bir yeraltı suyunun arıtımında test edilmiştir. Son olarak ultrases uygulaması ile pH kontrollü veya kontrolsüz magnezyum ve alüminyumun nitratı indirgenme potansiyeline sağladığı iyileştirmeler partikül boyut dağılımı, BET, SEM-EDS ve XRD ölçümleri ile açıklanmıştır.

1.3 Hipotez

Ultrases (US) ile metalik katalizörlerin birlikte su arıtımına yönelik uygulamalarında daha çok sıfır yüklü demir partikülleri (Fe^0) ile yapılan araştırmalar öne çıkmaktadır. Bu kapsamda yöntemin (US/Fe^0) kimyasal indirgeme amaçlı nitrit ve nitrat üzerine yapılan bazı araştırmalarda ultrasesin Fe^0 ile kimyasal denitrifikasyon verimini iyileştirdiği

rapor edilmiştir [30], [31], [32], [33]. Ultrasonik kesme kuvvetleri ve hidroksil radikal oksidasyon reaksiyonları neticesinde partikül yüzeyi aktif hale getirilerek pasif film oluşumu engellendiği ve bunun sonucu olarak da nitratın indirgenme hızını arttırdığı rapor edilmektedir [30], [31]. Özellikle ultrasonik dalgalar altında artan difüzyon hızı ile kavitasyon kabarcıkları partikül yapısında deformasyona sebep olmakta ve partikülü daha küçük boyutlara parçalayarak yüzey alanını arttırmaktadır. Al^0 katalizörü ile ilgili yürütülen çalışmalarda ise ultrases ile sıcaklık artışı sonucu partikül boyutunda küçülme ve yüzey alanı aktifliğinin arttığı tespit edilmiştir [34]. Ayrıca yüzey alanına etki eden kavitasyon sonucu partikül yüzeyinde alüminyum hidroksit oluşumunda azalma olduğu belirlenmiştir [34]. Ancak nitrat gideriminde ultrases yöntemi ile sıfır yüklü magnezyum ve alüminyumun yüzey aktivitesinin iyileştirilmesine yönelik kapsamlı bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu nedenle araştırma kapsamında elde edilecek sonuçların, ultrases prosesi ile birleşik uygulamalarda özellikle partikül etkinliğinin iyileştirilmesine yönelik bundan sonra yapılacak çalışmalara ışık tutması hedeflenmektedir.

BÖLÜM 2

SIFIR DEĞERLİKLİ METAL PARTİKÜLLERİ İLE NİTRATIN KİMYASAL DENİTRİFİKASYONU

Sıfır yüklü metal partiküller üzerine yapılan çalışmalar günümüzde oldukça yoğunluk kazanmıştır. Su içerisinde bulunan nitrat, azoboya, fenol, krom, perklorat gibi toksik bileşiklerin arıtımında sıfır değerlikli partiküller kullanılarak başarılı sonuçlar sağlanabilmektedir. Arıtma özelliği yüksek ve birim maliyeti düşük bir katalizörün arıtmada kullanılması en temel hedef olmalıdır. Bu anlamda hem doğada bol miktarda bulunması hem de yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip olmasından ötürü, tez kapsamında nitrat denitrifikasyonu için uygun katalizör olarak sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0) ve sıfır değerlikli alüminyum (Al^0) seçilmiştir.

2.1 Sıfır Değerlikli Demir ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu

Nitratın kimyasal denitrifikasyonu amacıyla sıfır yüklü partiküller (Fe^0, Mg^0, Al^0, Zn^0) kullanılmaktadır. Metalik partikül ile etkili giderim için partikül yüzeyine reaktifin kütle transferinin hızlı olması önemlidir. Transfer sırasında sıfır değerlikli partiküller ile nitrat gideriminde iki önemli mekanizma etkili olmaktadır. Birincisi, metalik partiküllerden elektronların direk transferi ile partikül-kirletici arasında oluşan reaksiyondur. İkincisi ise, hidrojen atomu tarafından direk olmayan elektron transferi ile gerçekleşen reaksiyondur. Nitrat denitrifikasyonu sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile partikül yüzeyinde adsorpsiyon, indirgenme veya desorpsiyon ile etkili giderim sağlanmaktadır.

Azot oksitlerin kimyasal indirgenmesi için yapılmış test çalışmalarında en çok kullanılan metallerden biri sıfır yüklü demir (Fe^0) (E^o = 0,44 volt) elementidir [19], [20], [25], [35], [36]. Fe^0 etkili bir indirgeyicidir. Oksijensiz ortamda azot oksitler Fe^0

ile reaksiyona girerek kimyasal denitrifikasyon gerçekleşmektedir. Fe^0 kullanılarak nitratın kimyasal denitrifikasyonunda son ürünlerin NO_2^-, NH_4^+ veya N_2 gazı olduğu bilinmektedir [19], [20], [25], [35], [36].

$$2NO_3^- + 5Fe^0 + 6H_2O \rightarrow 5Fe^{+2} + N_2 + 12OH^- \quad (2.1)$$

$$NO_3^- + Fe^0 + 2H^+ \rightarrow Fe^{+2} + NO_2^- + H_2O \quad (2.2)$$

$$NO_3^- + 4Fe^0 + 10H^+ \rightarrow 4Fe^{+2} + NH_4^+ + 3H_2O \quad (2.3)$$

pH, sıfır yüklü metaller ile nitrat indirgeme reaksiyonunu etkileyen önemli bir parametredir. Nitratın indirgenmesi için gerekli elektronlar Fe^0'dan doğrudan ya da ortamda oluşmuş olan Fe^{+2}'den ve hidrojenden sağlanmaktadır. Fe^0 ile nitrat gideriminde ortamın asidik olması gerekmektedir. Hidrojen iyonları demir partikülü yüzey alanını arttırdığından asitli çözeltide nitrat giderim verimi yüksektir [25], [26], [27]. Fe^0'ın NO_3^- denitrifikasyonu üzerine etkisi ile ilgili yapılan araştırmalarda, düşük pH'da verimin yüksek olduğu ve azotun amonyuma dönüştüğü; ancak bazik çözeltilerde nitrat indirgeme sonucunda demir hidroksit oluşumu ile demir yüzeyinde oksitlenme olduğu ve yüzeyin siyah tabaka ile kaplandığı rapor edilmiştir [25], [26], [27]. Ayrıca Fe^0 katalizörü su ve atıksuda bulunan klorlanmış hidrokarbonlar, nitrobenzen, aromatik bileşikler, fenoller, PCB ve ağır metallerin artımında da etkili sonuçlar sağlamaktadır [37], [38].

Huang ve Zhang [26] tarafından, kesikli reaktör kullanılarak nitrat indirgenmesine pH (2–4,5) parametresinin etkisi araştırılmıştır. Çalışmada 0,5 mm çaplı ve 0,04 m^2/g BET yüzey alanına sahip demir granülleri kullanılmıştır. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu 30 mg/L seçildiğinde, pH 2–4.5 aralığında nitratın hızla amonyuma indirgendiği tespit edilmiştir. Fe^0 korozyonu sonucu demir granüllerinin yüzeyinde oluşan siyah tabaka Fe(II) ve Fe(III) içerdiği belirlenmiştir. pH 5 değerinde giderim düşük iken; pH ≤ 4'te nitratın indirgenme hızında büyük bir artış olduğu belirlenmiştir. Sıfır yüklü demir ile reaksiyonda asiditenin nitrat giderim hızını kontrol eden temel faktör olduğunu; düşük pH'da nitrat gideriminin Fe^0 aracılığıyla doğrudan indirgeme ya da H^+ iyonları yoluyla dolaylı indirgenme olduğunu vurgulamışlardır.

Hu vd. [27], pH (pH= 2–5) parametresinin nitrit indirgenmesine etkisini incelemişlerdir. Sabit doz uygulamalarında (80 mesh, 12 mol Fe/mol N) nitrat indirgeme hız katsayısı (k) pH'ın azalması ile artmış pH 2, 3, 4 ve 5 değerlerinde birinci derece hız sabitleri

sırasıyla 0,49, 0,40, 0,05 ve 0,01 saat^{-1} olarak rapor edilmiştir. Nitrit indirgenme ürünlerinin amonyak ve azot gazı olduğu ve bu ürünlerin oluşumunda pH'ın oldukça önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır. Sıfır değerlikli demir partiküllerinin indirgenme potansiyeli aynı zamanda partikül boyutu, şekli ve yüzey alanı ile değiştiği vurgulanmıştır. Demir ile reaksiyon partikül yüzeyinde gerçekleştiğinden partikül boyutundan çok demirin yüzey alanı ve miktarı daha önemli rol oynamaktadır. Farklı dozlarda sıfır yüklü demir uygulandığında (0,2, 0,5, 1 ve 2 g/L) doz miktarı arttıkça giderimin de arttığı ancak belli bir doz değerinden sonra giderimin değişmediği tespit edilmiştir. En yüksek nitrit giderim verimi 1 g Fe^0/L dozunda elde edilmiştir [27]. Dozun arttırılması ile yüzey alanı arttığından indirgenme hızı da artmıştır. Ancak partikül yüzeyinin oksitlenmesi (pasivizasyon) nedeniyle Fe^0 dozunun arttırılmasının nitrit giderim verimini etkilemediği belirlenmiştir.

Suzuki vd. [20] tarafından kesikli sistemde nitratın indirgenmesinde sıfır değerlikli demir partikülü kullanılarak pH, katı-sıvı oranı, reaksiyon süresi, Fe^0 doz miktarı ve oluşan Fe^{+2} konsantrasyonunun etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, nitrat giderim verimi sıvının pH değerinin azalmasıyla veya katı-sıvı oranının artmasıyla artış göstermiştir. Ayrıca, nötr pH'da nitrat indirgenmesi sıvıda Fe^{+2} konsantrasyonunun artmasına sebep olmuştur. Korozif demir ile yüzeyi kaplanan Fe^0 partikülü nötr pH'da nitratı amonyuma indirgediğinden sıvı içerisinde Fe^{+2} içeriği de artmıştır. Arıtılmış su içerisinde nitrat ve Fe^{+2} konsantrasyonu sıfıra yakın elde edilmiştir. Nitrat indirgenmesi, Fe^0 ve asit ile reaksiyon sonunda üretilen H_2 gazından ziyade Fe^0 ile elektron alarak sağlanmaktadır.

Hwang vd. [35] nano boyutta demir partikülü kullanarak nitratın indirgenmesini araştırmışlardır. Nitrat giderim sonucu oluşan amonyum iyonu takiben alkali şartlarda reaksiyonda H^+ proton tüketimi olduğundan amonyak iyonuna dönüşmüştür. Nitrat demir yüzeyinde absorplandıktan sonra indirgenme reaksiyonu sonucu yüzeyden koparak ayrıştığı belirlenmiştir.

2.2 Sıfır Değerlikli Magnezyum ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu

Nitratın indirgenmesinde kullanılan sıfır yüklü metalin yüzey elektrokimyasal potansiyeli ne kadar yüksek olursa, denitrifikasyon işlemi de buna paralel olarak o kadar çabuk gerçekleşmektedir [23], [39]. Fe^0 (0,44 volt), Al^0 (1,67 volt), Zn^0 (0,86 volt), vb diğer sıfır yüklü metallerle karşılaştırıldığında, Mg^0 metali daha yüksek

elektrokimyasal potansiyele (E^o = 2,37 volt) sahip olduğu için nitratı çok daha kısa sürelerde indirgeyebilmektedir [23], [39], [40]:

$$Mg^0 \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \quad (2.4)$$

$$NO_3^- + Mg^0 + 2H^+ \rightarrow Mg^{+2} + NO_2^- + H_2O \quad (2.5)$$

$$2NO_3^- + 5Mg^0 + 12H^+ \rightarrow 5Mg^{+2} + N_2 + 6H_2O \quad (2.6)$$

$$NO_3^- + 4Mg^0 + 10H^+ \rightarrow 4Mg^{+2} + NH_4^+ + 3H_2O \quad (2.7)$$

Yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip olması (E^o = 2,37 volt) ve Mg^{2+}'dan daha az zararlı yan ürün oluşturması nedeniyle sıfır yüklü magnezyumun (Mg^0) su ve atıksu arıtımında tercih edilmesinin en önemli sebepleridir [23], [39], [40]. Sıfır değerlikli Mg^0 iyi bir indirgeyici olmasına rağmen su arıtımındaki performansı ortam koşulları ve işletme şartlarına göre değişmektedir. Özellikle suda bulunan metal oksit ve tuzların partikül yüzeyine adsorbe olması sonucunda magnezyumun yüzey aktivitesi azalmakta ve buna bağlı olarak da indirgenme potansiyeli düşmektedir [23], [39], [40].

Lee vd. [41] tarafından sıfır değerlikli magnezyum kullanılarak Cr(VI) indirgemesi araştırılmıştır. 3-(N-Morpholino)propansülfonik asit (MOPS) çözeltisi kullanılarak suyun pH değeri 7'de tamponlanmıştır. Kesikli reaktör düzeneğinde yapılan deneyde, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 4,9, 9,6, 49,9 ve 96,9 μM olarak ayarlanmıştır. 50 mg/L konsantrasyonda Mg^0 partikülü kullanılarak yapılan Cr(VI) gideriminde, 4,9 veya 9,6 μM Cr(VI) kullanıldığında 60 dk içinde kromun tamamı giderilmiştir. Cr(VI) 49,9 ve 96,9 μM seviyesine arttırıldığında, magnezyumun suda hızlı çözünmesi ve Cr(III)'ün partikül yüzeyini kaplaması sonucu kromun indirgenmesi 2 saat süreyi geçtiği anlaşılmaktadır. Çözünmüş oksijen içeriği Cr(VI) gideriminde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Oksik ve anoksik şartlarda ve nötr pH'da $[Mg]_0$:$[Cr(VI)]_0 \geq 100$ oranı sağlandığı durumda Cr(VI) indirgenmesi tamamlanmıştır.

pH kontrollü olarak yürütülen bazı araştırmalarda, magnezyum partikülünün nitrat ve nitrit gibi inorganik bileşikleri Fe^0 ve Al^0 gibi katalizörlere göre daha hızlı denitrifiye ettiği rapor edilmiştir [23], [39], [40]. Bu özellikleri bakımından sıfır değerlikli magnezyum yeraltı ve yüzeysel sularda bulunan inorganik kirleticilerin arıtılmasında kullanılabilecek alternatif bir katalizördür [41]. Magnezyumun asidik şartlarda veya pH'ın kontrol edildiği durumlarda aktif bir indirgeyici olduğu yapılan araştırmalardan

açık bir şekilde anlaşılmaktadır [15]. Kumar ve Chakraborty [23] tarafından yapılan çalışmada; farklı pH (2, 3, 4 ve 6), magnezyum doz (0,15–2 g/L), başlangıç nitrat azotu konsantrasyonu (30–150 mg/L) ve sıcaklıkta (10–50 °C) nitratın denitrifikasyonu test edilmiştir. pH kontrolsüz uygulamada, magnezyum ilavesi ile pH değeri hızla arttığından ancak %7–16 civarında bir nitrat giderimi sağlanabilmiştir. pH değeri asidik şartlarda sabit tutulduğunda magnezyum yüzey aktivitesi arttığından nitrat gideriminin arttığı belirlenmiştir. Nötr pH şartlarında ise partikül yüzeyi oksitlendiğinden nitrat indirgenme potansiyeli azalmaktadır. [Mg^0:NO_3-N] = 5,8 molar oranında ve pH 2 değerinde, nitrat indirgemesi Mg^0 dozu 150 mg/L'de %30; dozun 700, 1000 ve 2000 mg/L'ye arttırılması ile giderim verimleri %82, %89 ve %91 oranlarında elde edilmiştir. Başlangıç nitrat azotu konsantrasyonu 30, 50, 75 ve 100 mg/L için denitrifikasyon verimleri %52, %64, %69 ve %73 oranlarında elde edilmiştir. Çözeltinin sıcaklığı 10 °C' den 49 °C' ye arttığında nitrat giderimi %65'den %84'e artış göstermiştir.

Mg^0 metalinin yüzey aktivitesinin iyileştirilmesine yönelik literatürde yapılan çalışmalar sınırlı olup; bu kapsamda yapılan araştırmalar daha çok Mg^0 partiküllerini bakır (Cu), alüminyum (Al), paladyum (Pd) vb metalik elementler ile birlikte kullanarak yüzeyinin daha aktif hale getirilmesine yöneliktir [42], [43], [44], [45], [46]. Örneğin, Mortazavi vd. [42] tarafından yapılan bir çalışmada, sıfır değerlikli magnezyum partikülleri bakır metalik elementi ile kaplanarak pH kontrolsüz ortamda nitrat giderimi araştırılmıştır. Magnezyum-bakır bimetalik uygulaması ile başlangıçta nitratın denitrifikasyon hızı artmış, ancak reaksiyon ilerledikçe hız azalmaya devam ederek belli bir zamandan sonra nitrat konsantrasyonu sabit kalmıştır. Benzer değerlendirmeler bimetalik magnezyum-gümüş ve magnezyum-paladyum uygulamaları için de rapor edilmektedir [45], [46]. Sonuç olarak bimetalik kaplama ile magnezyumun reaktif özelliği ancak reaksiyon başlangıcında etkin bir şekilde korunabilmektedir.

2.3 Sıfır Değerliklli Alüminyum ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu

Yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip diğer metalik katalizör ise sıfır yüklü alüminyum (Al^0) (E^0 = 1,662 V; ρ = 2,70 g/cm^3)' dur [15], [21].

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0 \ (E^0 = -1{,}662 \text{ V}) \quad (2.8)$$

Reaktif bir element olması nedeniyle organik ve inorganik kirleticileri kolaylıkla indirgeyebilmektedir. Al^0 metali aynı zamanda havada bulunan moleküler oksijen ile

etkileşim sonucu oluşan reaktif oksijen türleri olan hidrojen peroksit (H_2O_2), hidroksil radikal (•OH) ve süperoksit radikaller kirleticileri oksitleyebilir ancak Al^0 tarafından giderilemezler [15], [21].

$$Al^0 + O_2 + H^+ \rightarrow Al^{+3} + H_2O_2 \quad (2.9)$$

$$Al^0 + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Al^{+3} + \bullet OH + H_2O \quad (2.10)$$

Sıfır değerlikli metaller elektron verme eğilimleri nedeniyle indirgenme ile anyonlar dahil bazı kimyasal maddeleri ayrıştırabilirler. Al^0 partikülü yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip olduğu için fenol, krom, perklorate, nitrobenzen, 4-klorofenol, azo boyası gibi kirleticilerin ayrışmasında etkili olmaktadır [47], [48], [49], [50].

Lein vd. [50] tarafından kesikli reaktör düzeneğinde yapılan deneyde asit ile ön yıkama sonrası sıfır değerlikli alüminyum (Al^0) veya alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) kullanılarak perklorat giderimi araştırılmıştır. Asidik pH (4,5)'da yürütülen çalışmada, 35 g/L Al^0 kullanıldığında 24 saat içinde %90–95 oranında perklorat giderimi elde edilmiştir. Al^0 metali güçlü indirgeyici olmasına rağmen, perklorat gideriminde adsorpsiyon prosesi ön plana çıkmıştır. Perklorat adsorpsiyonunda etkili bileşiğin alüminyum korozyon ürünü $Al(OH)_3$ olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının alüminyum hidroksit yüzeyindeki iyon çifti ile ilgili olduğu vurgulanmıştır.

Cheng vd. [47] tarafından yapılan çalışmada, hidrojen peroksit (H_2O_2) varlığında asit ile yıkanmış sıfır değerlikli alüminyum kullanılarak fenol giderimi araştırılmıştır. Asit yıkama süresi, Al^0 konsantrasyonu, pH, H_2O_2 konsantrasyonu, hava veya azot gazı etkisi ile hümik asitin fenol giderimi üzerindeki etkisi ayrıntılı test edilmiştir. Fenol gideriminde asitle yıkanan Al^0 daha yüksek indirgeme verimi sağlamıştır. 6 g/L asit ile yıkanmış Al^0 partikülü ve 4 mM H_2O_2 varlığında, pH 2,7'de 3 saat sonunda %98 oranında fenol giderimi elde edilmiştir. Çözeltiye hümik asit eklendiğinde fenol ile hidroksil radikal reaksiyonu engellenirken, H_2O_2 varlığında ise radikal üretimi olduğundan reaksiyon kolay olmaktadır.

Bokare ve Choi [21] tarafından oksijen varlığında sıfır değerlikli alüminyum (Al^0) kullanılarak organik kirleticilerin oksidatif ayrışması araştırılmıştır. Asidik şartlarda (pH< 4) Al^0 ile oksijen arasında elektron transferi sonucu metal korozyonu sağlanarak reaksiyon neticesinde Al^{+3} ve H_2O_2 oluşmaktadır. Klorofenolün oksidasyonu, Al^0 ile

H_2O_2 arasında elektron transferi aracılığı ile üretilen ·OH radikali ile sağlanmaktadır. Geniş pH aralığında sıvı içinde Al^{+3} iyonunun stabilitesi sebebiyle, Al^0/O_2 sisteminin oksidasyon kapasitesi Fe^0/O_2'ne göre daha yüksek elde edilmiştir.

Ayrıca, Fe^0 ile karşılaştırıldığında sıfır değerlikli magnezyum gibi Al^0 katalizörü de nitratı nitrite ve amonyak gazına veya son olarak azot gazına daha kısa sürelerde indirgeyebilmektedir [15], [21]. Al^0 partikülü kullanılarak yapılan nitrat arıtımı çalışmalarında suyun bazik olması önemlidir. Çünkü asidik şartlarda alüminyum partikül yüzeyinde koruyucu oksit tabaka oluşmakta ve partikül yüzeyi aktifliğini kaybettiğinden nitratla reaksiyonu gerçekleşmemektedir [15], [21].

$$3NO_3^- + 2Al^0 + 3H_2O \rightarrow 3NO_2^- + 2Al(OH)_3 \quad (2.11)$$

$$NO_2^- + 2Al^0 + 5H_2O \rightarrow NH_3 + 2Al(OH)_3 + OH^- \quad (2.12)$$

$$3NO_3^- + 8Al^0 + 18H_2O \rightarrow 3NH_3 + 8Al(OH)_3 + 3OH^- \quad (2.13)$$

$$6NO_3^- + 10Al^0 + 18H_2O \rightarrow 3N_2 + 10Al(OH)_3 + 6OH^- \quad (2.14)$$

2.11–2.14 nolu oksidasyon-indirgenme reaksiyonlarına göre, hidroksil iyonları ortamda olduğundan pH değeri artmaktadır. pH değerindeki bu artış pE değerinde düşüşe sebep olacağından sistemi indirgeyici duruma getirecektir ve reaksiyonların gerçekleşmesi için yüksek pH değerine sahip bir ortam gereklidir [15].

Luk ve Au-Yeung [15] tarafından sıfır değerlikli alüminyum kullanılarak yapılan çalışmada optimum pH 10,7 olarak belirlenmiştir. Sıfır değerlikli Fe^0 ve Al^0 metali kullanılarak nitratın denitrifikasyonu araştırıldığında alüminyumun sınırlı düzeyde çözünürlüğü, ortam pH ve sıcaklık parametrelerinin önemli olduğu görülmüştür. Teorik molar oranı Al^0/NO_3^- = 1,6–2,6 olarak belirlenmiştir. Özellikle Al^0 elementi kullanılarak yapılan çalışmada Cu^0 katalizörü kullanıldığında nitrat konsantrasyonunun azaldığı ve amonyak gazına dönüştüğü tespit edilmiştir. pH parametresi sabit kalmayıp azaldığından tampon çözelti kullanılması gerektiği vurgulanmıştır.

Murphy [29] tarafından yapılan çalışmada, alüminyum tozu kullanılarak nitratın indirgenmesi test edilmiştir. Metal bileşiklerinin varlığında alüminyumun sınırlı çözünürlüğü, ortamın sıcaklığı ve pH gibi çevre koşullarının nitrat giderimini etkilediği gözlenmiştir. Deney sonunda, nitratın indirgenmesi için optimum pH aralığı 9–9,5 olarak belirlenmiştir. pH 8'de alüminyum partiküllerinin yüzeyinde koruyucu oksit

tabaka oluştuğundan nitratın indirgenmesi sağlanamamıştır. Metal partikülleri üzerinde alüminyum oksit (Al_2O_3) çözünme hızı pH ile artış göstermiştir. Başlıca reaksiyon ürünü amonyum (%60–95) olup, ayrıca azot gazı ve nitrit oluşumu da tespit edilmiştir.

Magnezyum iyi bir indirgeyici olmasına rağmen su arıtımındaki performansı ortam koşulları ve işletme şartlarına göre değişmektedir. Şimdiye kadar sıfır yüklü magnezyum ve alüminyum yüzey aktivitesinin iyileştirilmesine yönelik literatürde yapılan çalışmalarda pH kontrollü olarak veya partiküllerin bakır, gümüş, paladyum vb metalik elementlerle modifiye ederek yüzeyin daha aktif hale getirilmesi sağlanmıştır. Bu tip modifikasyonlar ile nitrat indirgenme verimi artmakta; ancak pasif film oluşumu engellenememektedir. Özellikle suda bulunan metal oksit ve tuzların partikül yüzeyine adsorbe olması (pasif film) sonucunda partikülün yüzey aktivitesi azalmakta ve buna bağlı olarak da indirgenme özelliği zayıflamaktadır. Fakat indirgenme işlemi için ihtiyaç duyulan protonun (H^+) asit veya tampon çözeltilerinden sağlanması durumunda suyun dolaylı olarak kirletilme riski bulunmaktadır. Örneğin, proton ilavesi hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4) vb asitlerle yapıldığında giderilecek kirletici maddenin konsantrasyonuna da bağlı olarak fazla miktarlarda klorür (Cl^-) ve sülfat (SO_4^{2-}) iyonu gibi kirleticiler suya karıştırılmış olmaktadır. Bunun gibi dezavantajlara sebep olması nedeniyle metal partiküllerin pH kontrolsüz olarak su arıtımındaki etkinliğini ekonomik ve pratik açıdan sürekli kılabilecek alternatif yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla, sıfır değerlikli demir (Fe^0) üzerine yapılmış daha önceki çalışmalara dayanılarak, ultrases uygulamaları ile magnezyum ve alüminyum katalizör etkinliğinde iyileştirme sağlanması ve geri kullanılabilirliğinde süreklilik kazandırılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 3

ULTRASES OKSİDASYON PROSESİ

3.1 Ultrases Prosesi

Ultrasonik oksidasyon sistemi su arıtımında "kavitasyon" prensibine dayalı olarak çalışan ses dalgası ile geliştirilen bir kimyasal oksidasyon yöntemidir. Ultrases prosesinde frekans iki alanda uygulanmaktadır. Sonokimyasal için kullanılan ultrases frekans aralığı 20 kHz–10 MHz arasında değişim göstermektedir. 1–10 MHz aralığında düşük güç-yüksek frekanslı sistemler tanımsal amaçlı kullanılırken; 20–100 kHz aralığında yüksek güç-düşük frekanslı ultrases sistemleri kimyasal reaksiyon, yüzey temizleme gibi amaçlı kullanılmaktadır [51], [52], [53].

Kavitasyon olayında ultrases dalgalarının fiziksel etkisiyle seyrelme fazında boşluk biçiminde bir kesilme olmaktadır. Bu boşluk ise verilen sıvının doymuş buharı ile doludur. Sıkıştırma fazında buhar yoğunlaşır ve boşluk çeperlerin üst yüzey geriliminin, artan basıncın etkisi ile düşmesi sonucu bozunur. Sıkışma son bulduğunda ortamda hızla buharlaşan etrafı çevrili sıvı içinde, saniyelik şok dalgalar oluşur. "Kavitasyon" olarak adlandırılan bu olay sonucunda 1000 atm'nin üzerinde basınç ve 5000 K civarında bir sıcaklık açığa çıkmaktadır [54], [55], [56]. Bu enerji, kabarcıkların bulunduğu bölgenin sıcaklığının artmasına sebep olmaktadır. Ultrasonik sistemin temel prensibi de açığa çıkan bu yüksek ısı ve enerjinin etkin kullanılabilirliği üzerinedir. Her sıvı özellikle de su, bünyesinde çözünmüş çeşitli maddeler bulundurur. Bunlara sıvılar içinde çözünmüş gazlar da dahildir. Bunlar yerel sağlamlığı azaltan kavitasyon çekirdekleridir. Kavitasyon çekirdeklerinin oluşumu Şekil 3.1'de gösterilmektedir [54].



Şekil 3.1 Kavitasyon baloncuğunun oluşumu [54]

Ultrases dalgaları su içerisinde genişleyerek şok dalga etkisiyle su moleküllerini birbirinden ayırır ve bu ayrışım sırasında yoğun enerji yüklü mikrometre çaplarında kavitasyon kabarcıkları oluşur. Ultrases ile oksidasyon sırasında $4*10^{8}$ kabarcık.m^{-3}.s^{-1} kabarcık üretilmektedir. Ultrases dalgalarının fiziksel ve kimyasal etkisi ile ·H, ·OH ve $\cdot OH_2$ radikaller oluşmaktadır [57], [58], [59].

$$H_2O +))) \rightarrow \cdot OH + \cdot H \quad (3.1)$$

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (3.2)$$

$$^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \rightarrow + H_2O_2 \quad (3.3)$$

$$2\ HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (3.4)$$

$$2\ HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O^{\bullet} \quad (3.5)$$

$$O_2 + O^{\bullet} \rightarrow O_3 \quad (3.6)$$

$$O_2 +))) \rightarrow 2 \cdot O \quad (3.7)$$

$$\bullet O + H_2O \rightarrow 2\ \cdot OH \quad (3.8)$$

Kavitasyon oluşumunda, ultrasonik dalgalar ile oluşan akustik kavitasyon; basınç etkisi ile oluşan hidrodinamik kavitasyon etkili olmaktadır. Kavitasyon adı verilen bu noktada kütle ve ısı transferi çok hızlı gerçekleşmektedir. Daha sonra, ultrasonik dalgaların sıkışma moduna geçmesi ile kavitasyon kabarcıkları içerisinde şiddetli patlamalar

meydana gelmektedir. Patlamalar sonucunda, yüksek enerji açığa çıkmaktadır [55], [60]. Kavitasyon kabarcıklarının patlamaları sırasında oluşan sıcaklık 4000–5000 ^{o}K ve basınç ise 500 – 1000 atm arasında değişmektedir [55], [60].

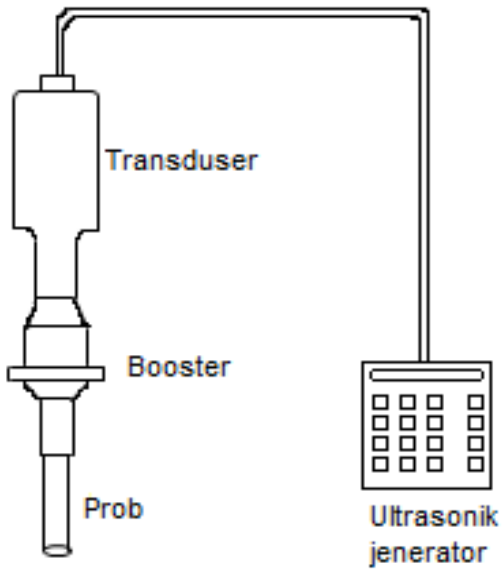
Ultrasonik yöntemin uygulamadaki basitliği ve istenmeyen yan ürünler oluşturmaması sebebiyle tercih edilmektedir [51]. Kavitasyon ve sonokimyasalın reaktifliği basınç, sıcaklık, yoğunluk, frekans, ultrasonik güç, gaz çözünürlüğü ve partikül içeriği gibi fiziksel parametrelerden etkilenmektedir [55]. Ultrasonik ses dalgalarının su içerisinde yayılması ve sıkışması çok kısa sürelerde (mikro saniyeler civarında) gerçekleştiği için, su kütlesi ile kavitasyon kabarcıkları arasında enerji transferi oldukça hızlı gerçekleşir. Kavitasyon oluşumu sırasında, su içerisinde bulunan uçucu organik maddeler kütle transferi etkisi ile kabarcıklar içerisinde toplanır. Kavitasyon kabarcıklarının patlaması sırasında açığa çıkan yüksek sıcaklık ve basıncın etkisi ile uçucu organik maddeler doğrudan termal olarak yan ürünlere ayrıştırılır. Bu olay organik maddelerin ultrases ile "doğrudan termal pirolizi" olarak da adlandırılmaktadır [60]. Ayrıca kabarcıkların etrafına yayılan yüksek ısı enerjisi sadece kabarcıkların civarında bulunan su moleküllerini serbest hidroksil radikallerine ayrıştırır. Diğer ileri oksidasyon metotlarında olduğu gibi, serbest hidroksil radikalleri (•OH) sudaki organik maddelerin yan ürünlere ayrıştırılmasını sağlar. Oluşan kavitasyon kabarcıkları sudaki zararlı organik maddeleri, kararlı ve zararsız son ürün bileşiklerine dönüştürmektedir. Fakat, kavitasyon sistemi ile az miktarda hidroksil radikali üretildiği için, organik maddelerin su içerisindeki ayrışımını "doğrudan termal etki" kontrol etmektedir. Bu nedenle ultrasonik oksidasyon daha çok uçucu organik maddelerin parçalanmasında etkili olan bir prosestir. Ultrases prosesi ile oluşan kavitasyon etkisi sonucu, atıksudaki organik kirleticilerin parçalanması 2 yolla olmaktadır. Birinci mekanizmadaki reaksiyon ile su ve oksijen molekülleri serbest hidroksil (•OH) ve hidrojen (•H) radikallerine ayrışmaktadır [55], [60]. Diğer ileri oksidasyon metotlarında olduğu gibi, serbest hidroksil radikalleri (•OH) sudaki organik maddelerin yan ürünlere ayrıştırılmasını sağlamaktadır. Ayrıca açığa çıkan serbest radikallerin bir kısmı birbirleriyle reaksiyona girerek hidrojen peroksidi oluşturur [55], [60]:

$$H_2O +))) \rightarrow \bullet OH + \bullet H \tag{3.9}$$

$$^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \tag{3.10}$$

Ultrasonik ileri oksidasyon yönteminde ultrases dalgalarının etkisiyle su molekülleri •H ve •OH radikallerine dönüşür. •OH radikali oluşumu ile sadece kabarcıkların içerisindeki ya da kabarcık yüzeyindeki organik maddelerin bağlarının parçalanması sağlanmaktadır. Ultrases prosesinde etkili olan ikinci mekanizma ise pirolizdir. Piroliz işlemi ile, oksijensiz ortamda, organik maddenin ısıl parçalanması için istenilen sıcaklığa ulaşılabilmesi ve organik maddelerin yüksek buhar basınçlı olması gerekmektedir. Ultrases ile oksidasyon sırasında bu 2 aşama sürekli beraber gerçekleşmeyebilir. Piroliz mekanizmasının yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde, •OH radikallerinin ise düşük konsantrasyonlu çözeltilerde baskın olduğu belirtilmiştir [55].

Ultrases enerjisi suya iki teknikle uygulanır. Birincisi elektrik enerjisini mekanik enerjiye çeviren transdüser (vibrasyon), ikincisi mekanik enerjiyi yüksek frekanslarda kavitasyon enerjisine çeviren vibrasyon parçası (prob) sağlamaktadır (Şekil 3.2). Prob sayesinde suya uygulanan kavitasyon ile oluşan kabarcıkların patlaması sonucu ultrases enerjisi ile kirleticiler parçalanmaktadır. Suya uygulanan ultrases enerjisi ne kadar fazla olursa o kadar etkili giderim sağlanmaktadır.



Şekil 3.2 Ultrases cihaz yapısı

3.2 Ultrases Gücü ve Şiddeti

Ultrases gücü Watt (W) olarak ifade edilmektedir. 1 W' lık bir güç saniyede 1 joule' lük bir enerji akışına karşılık gelir. Ultrases şiddeti bir zaman biriminde birim yüzeyden akan enerji miktarına eşittir ve her cm^2'ye düşen watt cinsinden ifade edilir. Ultrasonik etkiyle suda sıcaklık artışı olmaktadır. Kavitasyon ve kabarcık patlamaları ile ultrasonik

enerji sıvı içinde ısı enerjisine dönüşür. Sıcaklığın artışı kavitasyon yoğunluğunun bir göstergesi olarak kullanılır. Aslında, herhangi bir sıcaklık artışının bir kısmı kavitasyona bağlı olan ve bir kısmı sıvı içinde sürtünme kayıpları nedeniyle belirlenmesi zordur. Özellikle ultrasonik etkiyle oluşan kavitasyon kabarcıklarının patlaması sonucu açığa çıkan sıcaklık artışı ile suya uygulanan ultrasonik gücün tespiti için kalorimetrik test kullanılmaktadır. Kalorimetrik güç, P_{cal} [W], değerini belirlemek için belli zaman aralıklarında suyun sıcaklık değeri ölçülerek ve denklem 4.2 kullanılarak tespit edilmektedir [56].

3.3 Ultrases Teknolojisinin Kullanım Alanları

Ultrases etkisiyle yüksek basınç, sıcaklık ile su ve oksijenin ayrışması sonucu üretilen radikaller (•OH, •HO_2) ile birlikte ayrışma ve oksidasyon sonucu kavitasyon olayı gerçekleşmektedir. Ultrases sisteminin etkinliği, uygulanan güce, frekansa, şiddete ve uygulanan süreye bağlı olarak değişmektedir. Sucul kavitasyon sırasında oluşan küçük çevresel etkiler ultrasesin kullanım alanlarının artmasına neden olmaktadır [58]. Ultrases biyolojik üretimdeki homojenleştirme ve hücre bozulması, partiküllerin ve kimyasal maddelerin çözünmesi, metal işleme, polimerizasyon ve depolimerizasyon, temizleme, kaplama, uçurma ve gazsızlaştırma, filtrasyon, plastiklerin delme ve kaynak işlemleri, emülsifikasyon, organik ve anorganik maddelerin sentezlenmesi gibi pek çok endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır [51], [58]. US prosesinin kullanımı sonunda zararlı yan ürünler oluşturmaması, üretilen hidroksil radikalleri ile hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşturması ve dağıtım sisteminde ilave dezenfeksiyon sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır.

Ultrases prosesi üretim aşamalarındaki kullanımlarının dışında su ve atıksudaki kimyasal veya mikrobiyolojik kirleticilerin giderilmesi ve okside edilmesinde kullanılan potansiyel fiziksel bir dezenfeksiyon yöntemidir [51], [61], [62], [63]. Ultrases dalgaları ve oluşan radikaller ile bakteri hücre çeperi yıpranarak doğrudan inaktivasyonu ile mikroorganizmalar etkisiz hale getirilmektedir. Arıtımı zor toksik ve uçucu organik bileşikler içeren tekstil, kağıt, deri, karasu gibi endüstriyel atıksular ile sızıntı suyu, çamur artımı, fenol ve uçucu organiklerin giderilmesinde ultrases prosesi etkili olmaktadır [63], [64], [65], [66], [67]. Su bulunan toksik ve ayrışması zor organik maddelerin ultrases sonucu oluşan kavitasyon etkisiyle yüksek sıcaklık ve basınçta kararlı yan ürünlere dönüşmesi sağlanmaktadır. Su içerisinde bulunan katı maddeler

ultrases işleminde kavitasyon etkisiyle daha küçük partiküllere parçalanarak bulanıklık giderilmektedir [68]. Kavitasyon prensibine göre çalışan ultrases ile akustik etki ve şok dalgalar ile yüzeyde biriken partiküllerin yüzeyden kopması ve sıvı yüzeyinde artan kütle transferi ile kirleticilerin çözünmesini hızlandırmaktadır. Benzer uygulamada membran filtrasyon sisteminde tıkanma probleminin giderilmesinde ultrases teknolojisi etkili olmaktadır [69].

3.4 Ultrases ile Metalik Partiküllerin Aktivasyonu

Mevcuda alternatif olarak partikül yüzey aktivitesinin iyileştirilmesi veya pasif filmin önlenmesinde ultrases teknolojisi son yıllarda dikkat çekmektedir. Ultrasonik kesme kuvvetleri neticesinde metal partikül yüzeyi temizlenmekte ve bunun sonucunda sıfır yüklü metal elementlerin arıtma amaçlı kullanımına süreklilik kazandırılmaktadır [34], [52]. Özellikle ultrasonik dalgalar altında difüzyon hızı artacağı için kavitasyon kabarcıkları partikül yapısında deformasyona sebep olmakta ve partikülü daha küçük boyutlara parçalayarak yüzey alanını arttırmaktadır.

Düşük frekanslı ultrases enerjisinin özellikle sıfır yüklü Fe^0 (US/Fe^0) ve Al^0 (US/Al^0) partikülleri üzerinde oluşturduğu yüzey temizleme etkisi pek çok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir [31], [32], [34], [70]. Ayrıca yüzey alanına etki eden kavitasyon sonucu metal ve partikül yüzeyinde alüminyum hidroksit oluşumunda azalma olduğu belirlenmiştir [70]. Ultrasonik kesme kuvvetleri ve hidroksil radikal oksidasyon reaksiyonları neticesinde partikül yüzeyini aktif hale getirerek pasif film oluşumunu engellediği ve bunun sonucu olarak da nitratın indirgenme hızını arttırdığı rapor edilmektedir [34], [70]. Bu konuda düşük frekanslı (20 kHz) uygulanan ultrases prosesinin Al^0 ve Fe^0'ın birlikte uygulandığı su arıtma deneylerinde, metal yüzeyini aktive ederek kirletici maddelerin daha hızlı indirgenmesini sağladığı yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur. Bu kapsamda, kimyasal indirgeme amaçlı nitrit ve nitrat üzerine yapılan bazı araştırmalarda ultrasesin Fe^0 ile kimyasal denitrifikasyon verimini iyileştirdiği rapor edilmiştir [30], [34], [70].

Tsai vd. [30] tarafından yapılan çalışmada, sıfır değerlikli demir partikülü (Fe^0) kullanılarak sudan nitratın gideriminde ultrases ve pH'nın etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon sırasında partikül yüzey pasivizasyonu olduğundan indirgeme potansiyeli azalan demirin yüzeyini aktif hale getirmek amacıyla ultrases prosesi kullanılmıştır. pH değeri azaldıkça giderim artmıştır. pH 2'de indirgeme oranı %45 iken; pH 4'de %20

elde edilmiştir. H^+ iyonunun demir yüzeyindeki oksit tabakayı önlediği ve böylece asidik şartlarda reaksiyonun arttığı görülmüştür. Birleşik Ultrases/Fe^0 uygulandığında ise %99 oranında nitrat indirgenme oranı elde edilmiştir. Asidik şartlar altında ultrases prosesinin oksit filmin önlenmesi veya yıkımında yardımcı olduğu vurgulanmıştır.

Geiger vd. [32], TCE gideriminde ultrases sistemi ve demir partikülü (100 mesh ve demir tozu) kullanarak, partikül yüzeyinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişiklikleri SEM ve X-Ray analizleri ile açıklamışlardır. Analiz sonuçlarına göre, ultrases gücü partikül yüzeyindeki korozyon ürünlerinin (hidroksit) ve diğer atıkların giderimini sağlayarak yüzey aktifliğinin artmasını sağlamıştır.

Al^0 katalizörü ile ilgili yürütülen çalışmalarda özellikle ultrases ile sıcaklık artışı sonucu partikül boyutunda küçülme ve yüzey alanı aktifliğinin arttığı tespit edilmiştir [70]. Ayrıca yüzey alanına etki eden kavitasyon sonucu metal ve partikül yüzeyinde alüminyum hidroksit oluşumunda azalma olduğu belirlenmiştir [34], [70]. Cheng vd., [22] tarafından yürütülen çalışmada ultrases ile birleşik üç farklı (Fe^0, Al^0 ve Zn^0) partikül kullanılarak nitratın giderimi araştırılmıştır. Partikülü asit ile ön yıkama yaptıktan sonra reaktifliği arttırılmıştır. Ultrases etkisi ile yüksek hızda vibrasyon olduğundan reaktifler arasında kütle transferi de artmaktadır. Ultrases Fe^0, Al^0 ve Zn^0 partikülleri ile birlikte kullanıldığında partikül reaktifliği arttığından nitrat giderimi de artmıştır. Nikel partikülü ile birlikte uygulandığında katalitik reaksiyon elektron transferine göre daha yavaş gerçekleşmiştir. Özellikle alüminyum ultrases ile birlikte uygulandığında nitrat giderimi olmazken; nikel ile birlikte 2 saat sonunda %10; 8 saat sonunda %70 giderim verimi elde edilmiştir. Al^0 metali asit ile yıkandıktan sonra ultrasesin de etkisiyle nitrat giderimi 2 saat süre sonunda %80 iken; 8 saat süre sonunda nitratın tamamı giderilmiştir.

Wang vd [48] tarafından yürütülen çalışmada, sıfır değerlikli alüminyum (Al^0) partikülü ile birleşik ultrases prosesi kullanılarak acid orange (AO7) azo boyası giderimi incelenmiştir. Ultrases gücü, başlangıç AO7 konsantrasyonu, pH değeri ve Al^0 dozunun etkisi test edilmiştir. Tek uygulamalara göre birleşik ultrases-Al uygulandığında üretilen hidroksil radikalleri AO7 gideriminde etkili olmuştur. Ayrıca ultrases gücü ve Al^0 dozu arttığında giderim artmıştır. Fakat pH değeri ve AO7 konsantrasyonu arttığında giderim azalma eğilimi göstermiştir. Optimum şartlar altında (AO7 = 20 mg/L; Al^0 = 2 g/L; pH = 2,5; US = 20 kHz, 300 W) 30 dk içinde %96 AO7 azo boya giderimi elde edilmiştir.

Ultrases ile sıfır yüklü magnezyumun yüzey aktivitesinin iyileştirilmesine yönelik literatürde yapılan çalışmalar sınırlıdır [23], [40]. Mg^0 yüzey aktivitesinin iyileştirilmesinde yapılan araştırmalar daha çok Mg^0 partiküllerini Cu^0, Al^0, Pd^0 vb metalik elementler ile birlikte kullanarak yüzeyinin daha aktif hale getirilmesine yöneliktir. Bu nedenle tez kapsamında elde edilecek sonuçların, ultrases prosesi ile magnezyum ve alüminyum partikülleri birleşik kullanılarak katalizör etkinliğinin iyileştirilmesine yönelik bundan sonra yapılacak çalışmalara ışık tutması hedeflenmektedir.

BÖLÜM 4

MATERYAL-METOD

4.1 Sentetik Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylerde sentetik nitrat çözeltisi ve yeraltı suyu örneği kullanılmıştır. Potasyum nitrat (KNO_3) tuzu (Merck) 24 saat boyunca 103 °C' de etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş KNO_3 tuzu de-iyonize su içerisinde çözündürülerek standart nitrat çözeltileri hazırlanmıştır. Hach Lange DR5000 model UV spektrofotometre ölçümleri sonucunda hazırlanan çözeltilerin nitrat konsantrasyonları azot cinsinden (NO_3^--N) belirlenmiştir.

Yeraltı suyu örnekleri tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu Çanakkale ili Biga ilçesi civarından temin edilmiştir. 15 m derinlikte olan sondaj kuyusundan alınan yeraltı suyu karakterizasyonu Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Yeraltı suyu karakterizasyonu

Parametre	Birimi	Konsantrasyon (mg/L)
pH	-	7,02
Bulanıklık	NTU	4
Nitrat azotu (NO_3^--N)	mg/L	46
Toplam Sertlik	mg/L	1040
Klorür (Cl^-)	mg/L	100
Sülfat (SO_4^{-3})	mg/L	75
Alkalinite	mg/L	250

4.2 Deneysel Metotlar ve Prosedür

Araştırma kapsamında deneysel çalışmaların tümü kesikli reaktör düzeneğinde pH kontrollü ve kontrolsüz olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1 ve 4.2). Reaktör içerisinde bulunan 200 ml nitratlı su örnekleri sabit sıcaklıkta (25 ^{o}C) ultrases (US), sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0) veya alüminyum (Al^0) ve bunların aynı anda birleşik uygulamaları (US/Mg^0 ve US/Al^0) ile proses edilmiştir. Magnezyum ve alüminyum ile pH kontrollü yapılan uygulamalarda deney süresince 0,5 veya 1 M hidroklorik asit (HCl) ilavesiyle pH değeri magnezyum için 2, 4, 7 veya 9; alüminyum için 10,5–11 aralığında sabit tutulmuştur. pH kontrolsüz yürütülen deneylerde ise arıtma süresince nitratlı su örneklerine herhangi bir şekilde asit veya tampon çözelti ilavesi yapılmamıştır.

pH kontrollü US/Mg^0 deneylerinde 0,5, 1 ve 2,5 g/L; pH kontrol olmayan deneylerde ise 0,5, 1,25, 2,5 ve 5 g/L magnezyum partikül dozları kullanılmıştır. US/Al^0 deneyinde pH değeri bazik şartlarda kontrol edildiğinde 1, 2,5, 5 ve 10 g/L alüminyum partikül dozları kullanılmıştır.

Mikro-partiküllerin aktive edilmesinde, laboratuvarımızda mevcut olan 20 kHz dijital VibraCell 505 model ultrases cihazı kullanılmıştır. Ultrases ünitesi bir güç kaynağı (500 W), bir transdüser, transdüsere ekli bir güç arttırıcı (booster) ve buna bağlı ucu vidalanabilir 19-mm çaplı bir titanyum probdan oluşmaktadır (Şekil 4.1). Ultrases uygulamaları farklı güç değerlerinde (30, 60, 90 ve 120 W) gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik güç ayarlamaları kalorimetre testine göre yapılmıştır [55]. Soğutma suyu reaktör ceketi etrafında sirküle ettirilerek ultrasesin mekanik ısınmalarından kaynaklanan sudaki ısı artışları dengelenerek su sıcaklığı 22–25 °C arasında sabit tutulmuştur. Sudaki çözünmüş azot (N_2) ve özellikle oksijen (O_2) gazları partikülü oksitlediği için reaktör içerisindeki basınç argon gazıyla kontrol edilmiştir. Reaktörün üst kısmı ultrasonik prob ve gaz bağlantılarına uygun şekilde tasarlanmış ve ayrıca reaktör üzerinde yer alan bir başka giriş başlangıç ve ara numunelerin alınması için kullanılmıştır.



Şekil 4.1 Sabit frekans (20 kHz) ultrases (US) deney düzeneği

Yüksek frekanslı ultrases (US) ile yürütülen çalışmalarda Meinhardt model frekans ayarlanabilir ultrases cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.2). Ultrases ünitesi bir güç kaynağı (250 W), bir transdüser (E/805/T), frekans ayarlayıcı ünite ve sogutma ceketli cam reaktörden oluşmaktadır. Ultrasonik transdüser 75 mm çapında titanyumdan yapılmış ve maksimum güç yoğunluğu 400 W/cm^2'dir.



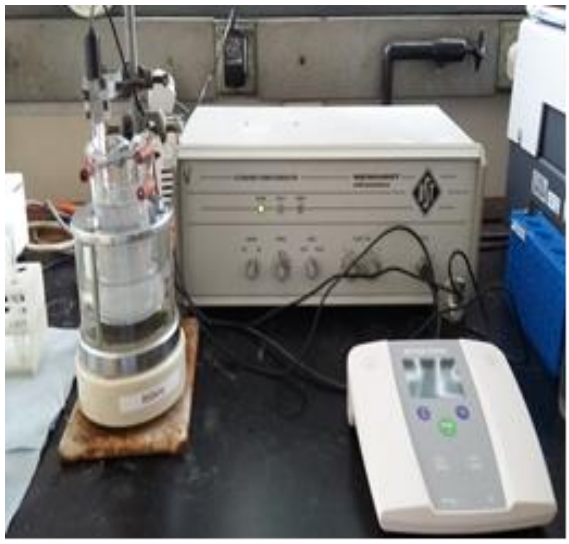
Şekil 4.2 Yüksek frekanslı ultrases (US) deneysel çalışma düzeneği

Sıfır yüklü alüminyum (Al^0) partikülleri kullanılarak yürütülen çalışmalar Coventry University Sonochemistry Centre laboratuvarında yürütülmüştür. Laboratuvarda mevcut olan Sonics Vibracell düşük frekanslı ultrases cihazı (20 kHz), Meinhardt model 380,

1000, 1176 kHz cihaz ile 850 kHz frekanslı ultrases cihazı ve ultrasonik banyo (40 kHz) cihazları kullanılarak yapılmıştır. Düşük frekanslı ultrases ünitesi, bir güç kaynağı (20 kHz, 500 W), bir transdüser ve buna bağlı bir metalik titanyum probdan oluşmaktadır (Şekil 4.3). Meinhardt model ultrases cihazı, 850 kHz frekanslı ve 120 W gücünde bir güç kaynağı ve buna bağlı bir transdüser ile soğutma ceketli bir reaktörden oluşmaktadır (Meinhardt Ultraschalltechnik K80-5) (Şekil 4.4).



Şekil 4.3 20 kHz frekanslı ultrases cihazı



Şekil 4.4 850 kHz frekanslı ultrases cihazı



Şekil 4.5 Yüksek frekanslı ultrases cihazı (380, 1000 ve 1176 kHz)



Şekil 4.6 Ultrasonik banyo (40 Hz)

Yüksek frekanslı ultrases cihazı 380, 1000 ve 1176 kHz frekanslarında bir güç kaynağı ve bir transdüserden oluşmaktadır (Şekil 4.5). Ultrasonik banyo 40 kHz frekansta ve 150 W gücündedir (Şekil 4.6).

4.3 Analitik Yöntemler

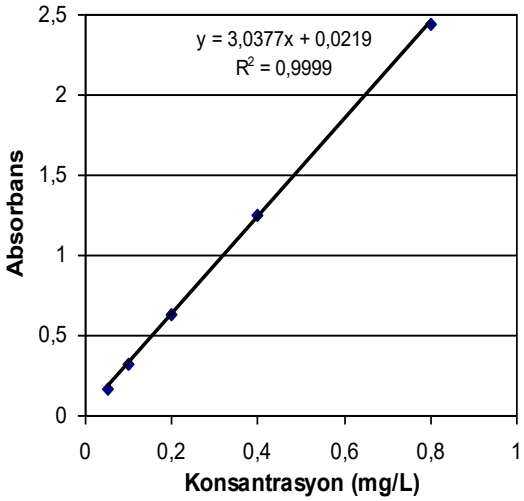
Deney süresince başlangıç ve uygun zaman aralıklarında (10 dk) reaktörden alınan örnekler 0,45 µm çapında filtreden süzülerek partikül maddeler giderilmiştir. Filtre edilen örneğin nitrat azotu (NO_3^--N), nitrit azotu (NO_2^--N) ve amonyum azotu (NH_4^+-N) konsantrasyonları aşağıda açıklandığı gibi standart metodlara göre test edilmiştir [71]. Araştırma kapsamında yürütülen her bir deney en az 3 defa tekrarlanmıştır. Deneysel verilerin tablo ve grafiksel sunumunda ortalama değerler kullanılmıştır.

4.3.1 Nitrat Azotu (NO_3^--N) Tayini

Deney süresince başlangıç ve uygun zaman aralıklarında reaktörden alınan örneklerin filtreleme işleminden sonra 1 M HCl'den 1 mL ilave edilmiştir. Asitlendirilen örneklerin nitrat konsantrasyon değeri 220 nm'de UV spektrofotometre cihazında (Hach, DR5000) okunmuştur.

4.3.2 Nitrit Azotu (NO_2^--N) Tayini

% 85'lik fosforik asit, sülfanilamid ve N-(1 naphthyl)-etilendiamin dihidroklorid ile hazırlanan renk geliştirici ayraçtan 1 mL numuneye ilave edilmiştir. 20 dk bekleme süresinden sonra örneklerin nitrit absorbans değerleri 540 nm'de UV spektrofotometre cihazında (Hach, DR5000) okunmuştur. Günlük hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre absorbans değerlerine karşılık gelen nitrit konsantrasyonları belirlenmiştir (Şekil 4.7).

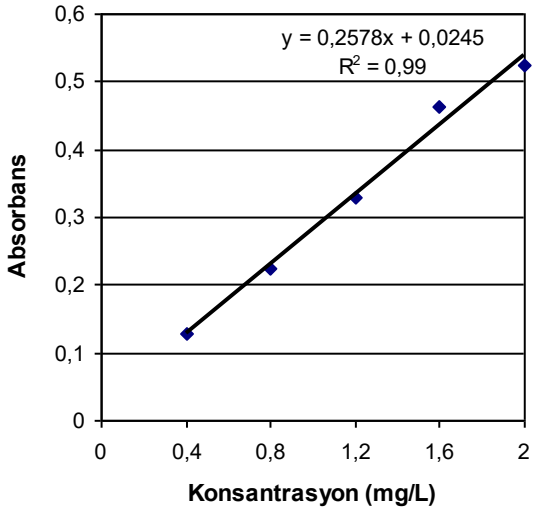


Şekil 4.7 Nitrit için kalibrasyon eğrisi

4.3.3 Amonyum (NH_4^+) Tayini

Nitratın Mg^0 metali ile indirgenmesi sonucunda oluşacak muhtemel ürünlerden birisi de amonyum iyonudur. Amonyum tayini indofenol yöntemine göre tespit edilmiştir [72]. Hazırlanan örneğe 1 mL fenol, 1 mL nitroprusside ve 2,5 mL oksitleme çözeltisi [(25 mL sodyum hipoklorid (%5) ve 100 mL alkali çözelti (trisodyum sitrat dihidrat ve sodyum hidroksit)] ilave edilerek en az 1 saat karanlık ortamda bekletilmiştir. Daha sonra örneklerin amonyum absorbans değerleri 640 nm'de UV spektrofotometre cihazında (Hach, DR5000) okunmuştur. Günlük hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre

absorbans değerlerine karşılık gelen amonyum konsantrasyonları belirlenmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Amonyum için kalibrasyon eğrisi

4.3.4 Azot Gazı (N_2) Hesabı

Azot gazı (N_2) konsantrasyonu ise aşağıda gösterildiği gibi toplam azot kütlesi dengesinden hesaplanmıştır:

$$N_{2(t)} = NO_3\text{-}N_{(o)} - [NO_3\text{-}N_{(t)} + NO_2\text{-}N_{(t)} + NH_4\text{-}N_{(t)}] \quad (4.1)$$

$N_{2(t)}$: Her hangi bir *t* anında oluşan azot gazı konsantrasyonu (mg/L)

$NO_3\text{-}N_{(o)}$: Başlangıçta ($t = 0$) sudaki nitrat-azotu konsantrasyonu (mg/L)

$NO_3\text{-}N_{(t)}$: Her hangi bir *t* anında kalan nitrat-azotu konsantrasyonu (mg/L)

$NO_2\text{-}N_{(t)}$: Herhangi bir *t* anında oluşan nitrit-azotu konsantrasyonu (mg/L)

$NH_4\text{-}N_{(t)}$: Her hangi bir *t* anında oluşan amonyum-azotu konsantrasyonu (mg/L)

4.3.5 Kalorimetrik Test

Kalorimetrik güç, Pcal [W], belirlemek için su içersinde sıcaklık değerini 5 saniyede bir ölçülerek aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir [56]:

$$\mathbf{P_{cal}} = \frac{\Delta T}{\Delta t}\mathbf{C_p{*}M_w} \quad (4.2)$$

Burada;

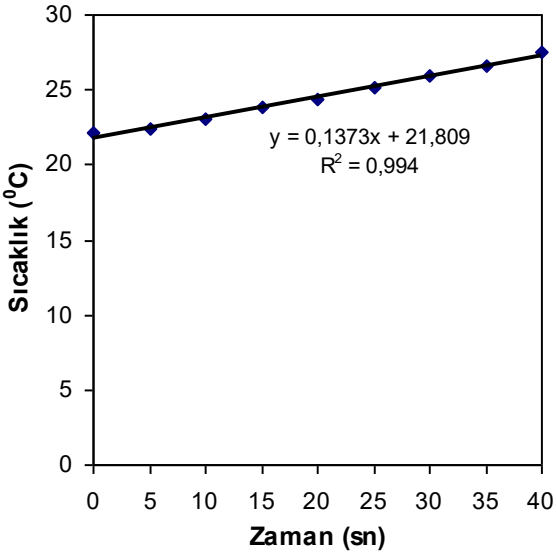
Cp : Suyun ısı kapasitesi, Cp = 4.2 J/g*K

Mw : Reaktördeki su kütlesi [g]

ΔT : Herhangi bir t_1 anındaki sıcaklık ile ile t_2 anındaki sıcaklık farkı

Δt : Herhangi bir t_1 anı ile t_2 anı arasındaki süre farkı

$\frac{\Delta T}{\Delta t}$ = Grafik eğimi



Şekil 4.9 Kalorimetri test eğrisi

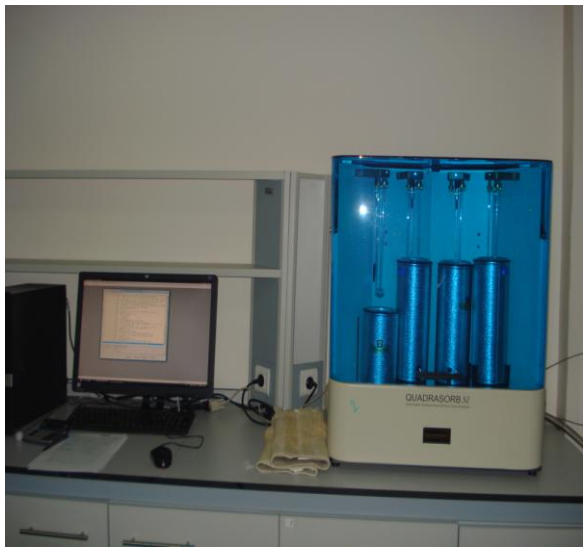
Şekil 4.9' da grafikte elde edilen grafik eğimi ($\frac{\Delta T}{\Delta t}$) kullanılarak ultrases güç değeri watt olarak hesaplanmıştır.

4.4 Magnezyum Partikül Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Mg^0 ve US/Mg^0 arıtma işlemleri sonucunda partikül yüzey özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin tespiti, partikül etrafındaki pasif film oluşumunun engellenmesi, partikül boyutlarının küçültülmesi ve bunların nitrat denitrifikasyon hızına etkisinin belirlenmesi için partikül boyut (Mastersizer) ve spesifik partikül yüzey alanı (BET) analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde, yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve X-ışınları kırınım (XRD) cihazı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü ve ÇOMÜ Merkez laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

4.4.1 Yüzey Alanı (BET) Analizi

Spesifik partikül yüzey alanı [Brunauer–Emmett–Teller (BET)] Quantachrome marka Quandrosorb SI model cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 Yüzey alanı ölçüm (BET) cihazı

Cihazın aynı anda ölçüm yapabilen 4 örnek haznesi bulunmaktadır. –198 ^{o}C'de sıvı azot ortamında azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak Mg^0 partikülünün yüzey alanı m^2/g olarak tespit edilmiştir. Mg^0 ve US/Mg^0 uygulamaları sonunda magnezyum partikülleri çöktürüldü ve daha sonra reaktörden üst faz çekilerek çöken Mg^0 partikülü alınarak Vacucell 55 markalı vakumlu etüvde 60−70 °C'de 1 gün süreyle kurutulmuştur (Şekil 4.11). 1 g Mg^0 partikülü tartılarak tüp içerisine alınmıştır. Tartılan tüplere degas ünitesinde 80 ^{o}C'de 1 gün süreyle ısıl işlem uygulanmıştır. Gaz alımı tamamlandıktan sonra içinde Mg^0 partikülü bulunan tüpler tekrar tartılmış ve ardından tüpler BET cihazına yerleştirilmiştir. İlk olarak cihaza bağlı olan azot ve helyum tüpleri açılmış ve ardından tüpler arasındaki fark cihaza kaydedilmiştir. Devar adı verilen kaplara sıvı azot doldurulduktan sonra deney tüplerinin altına konulmuştur. Ölçüm sonunda azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine göre 10 noktalı olarak Mg^0 partikülünün yüzey alanı belirlenmiştir.



Şekil 4.11 Vakumlu etüv

4.4.2 Partikül Boyut Analizi

Partikül boyutunun tespitinde Malvern Mastersizer marka 2000 Hydro model cihaz kullanılmıştır (Şekil 4.12). Cihaz 0,02−2000 µm çap aralığında lazer kırınım tekniği ile partikül boyutu ölçümü yapmaktadır. Saf su içine ilave edilen partiküllerin lazer ışını boyunca sirküle edilerek partiküllerden yansıyan ışığın yoğunluğunun okuması ile analiz gerçekleştirilmektedir.



Şekil 4.12 Partikül boyut (Mastersizer) cihazı

4.4.3 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

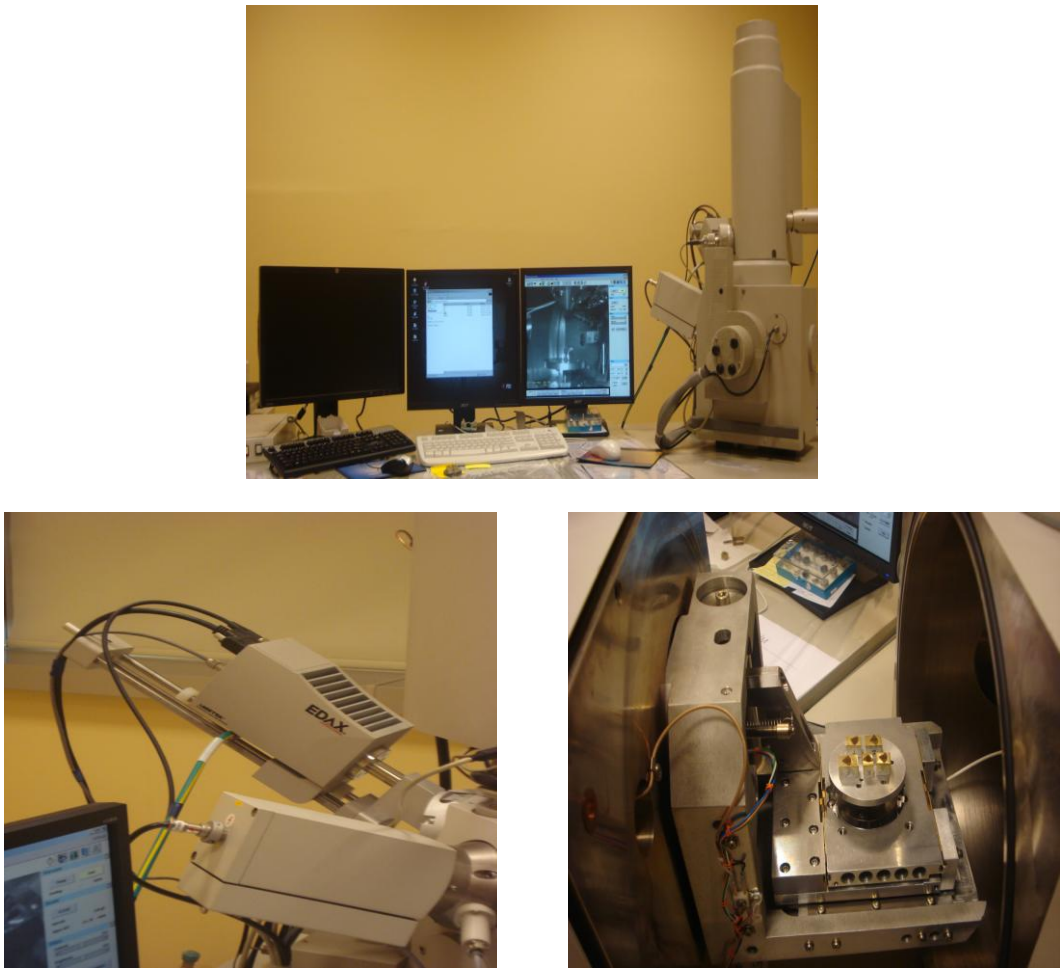
Mg^0 partikülünün mineralojik yapısını belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD) analizi Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü laboratuvarında yapılmıştır. Rigaku D-Max marka RINT 2200 Series model 1,54 A° dalga boylu Cu-Kα ışın tüplü cihaz kullanılmıştır (Şekil 4.13). Cihazın X-ışını kaynağı 40 kV ve 40 mA' de çalıştırılmıştır. XRD analizinde örneğin kuru olması gerekmektedir. Mg^0 ve US/Mg^0 uygulamaları sonunda magnezyum partikülünün çökmesi için beklenmiştir ve reaktörden üst faz çekilerek çöken Mg^0 partikülü alınarak Vacucell 55 markalı vakumlu etüvde 60−70 °C' de 1 gün süreyle kurutulmuştur. $Mg(OH)_2$ bileşiğinin XRD analizi için deney sonunda reaktörden üst faz ($Mg(OH)_2$) alınarak 500 rpm'de 5 dk boyunca Sigma-Sartorius soğutmalı santrifüj cihazı yardımıyla çöktürülmüştür. Ardından sıvı kısım çekilerek çöken $Mg(OH)_2$ Vacucell 55 markalı vakumlu etüvde 60−70 °C' de 1 gün süreyle kurutulmuştur. Daha sonra partikül yüzeyinde oksitlenmeyi önlemek amacıyla cihaza azot gazı bağlanarak cihazın vakumunun alınması sağlanmıştır. Kurutulmuş Mg^0 örneği kuvars plakaya konarak XRD cihazına yerleştirilmiştir ve kırınım yasasına göre 5−70° dalga boyu aralığında 3° dk^{-1} tarama hızında okuma yapılmıştır. Mg^0 partikülünün faz yapısında Mg, MgO ve $Mg(OH)_2$ bileşiklerine karşılık gelen pik şiddeti değerleri ölçülmüştür. Okunan her pik değerleri belli açılara karşılık gelen bileşiğe denk gelmektedir.



Şekil 4.13 XRD cihazı, a) Dış görünüş; b) İç görünüş

4.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)

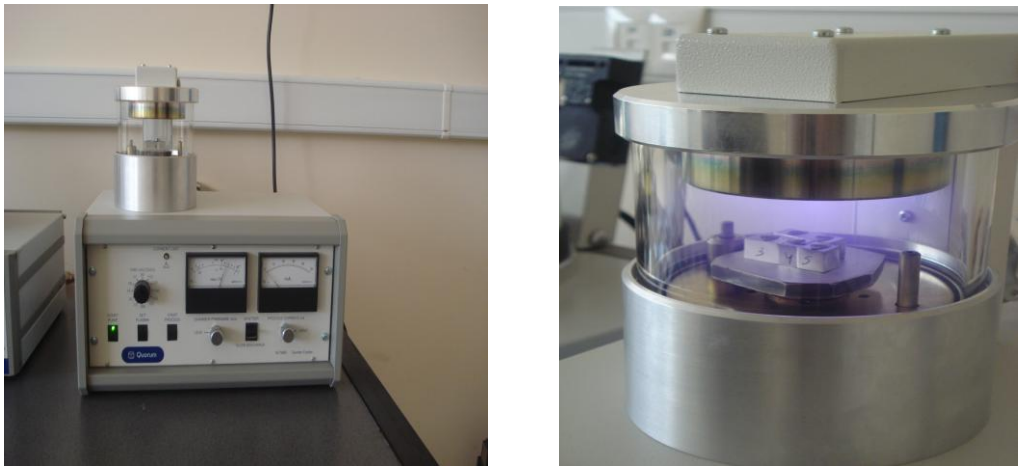
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) malzemelerin yapısının mikro ve nano boyutta görüntülenmesini sağlar. Ayrıca enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi (EDS) detektörü vasıtasıyla yapıların elemental içeriği nicel ve nitel olarak belirlenmekte ve aynı zamanda elementlerin dağılımı grafiklendirilmektedir. Mg^0 partikül yüzey morfolojisini belirlemek için Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü laboratuvarında enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi (EDS) aparatı bulunan FEI marka XL 30S FEG model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 SEM-EDS cihazı

SEM-EDS analizi için her deney sonunda argon gazı ortamında üst faz çekilerek reaktörde çöken Mg^0 partikülü argonlanmış saf su ile 3 defa yıkanmıştır. Böylece suda oluşan magnezyum hidroksit partiküllerinin sıfır yüklü metalik partiküllerden tamamen ayrıştırılması sağlanmıştır. Daha sonra Mg^0 partikülleri toplanarak Vacucell 55 markalı vakumlu etüve 60−70 °C' de 1 gün süreyle kurutulmuştur. SEM-EDS analizinden önce kurutulan Mg^0 partikülü yüzeyi Quorum marka SC7620 model kaplama cihazı ile

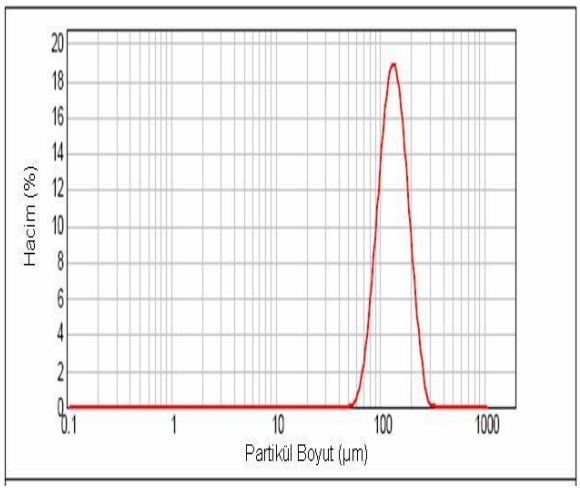
plazma yöntemi kullanılarak altın ile kaplanmıştır (Şekil 4.15). Altın ile kaplanan partikül yüzeyi daha net ve iletken hale geldiğinden görüntü kalitesi de artmıştır. EDS analizleri ile partikül yüzeyinde mevcut olan oksijen ve magnezyum gibi elementlerin kütlesel yüzdeleri belirlenmiştir.



Şekil 4.15 Yüzey altın kaplama cihazı

4.5 Sıfır Yüklü Magnezyum (Mg^0) Metalik Partikülleri

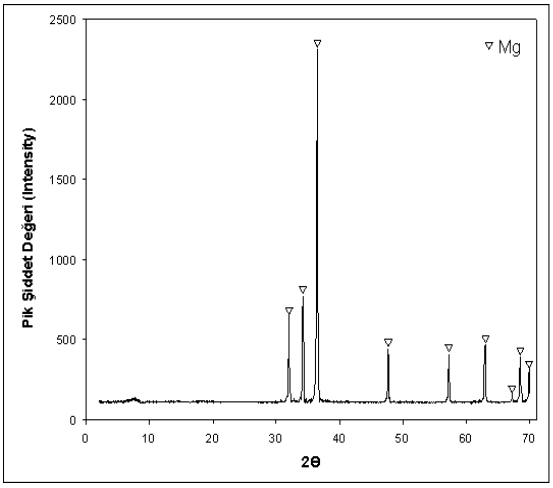
Deneylerde analitik saflığı %99 ve yoğunluğu 1,74 g/cm^3 olan sıfır değerlikli magnezyum partikülleri kullanılmıştır (Sigma-Aldrich). Malvern Mastersizer 2000 cihazıyla yapılan analiz sonuçlarına göre magnezyum partikül boyutlarının dağılıma uyduğu ve ortalama boyutun (d_{50}) 130 mikron olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.16).



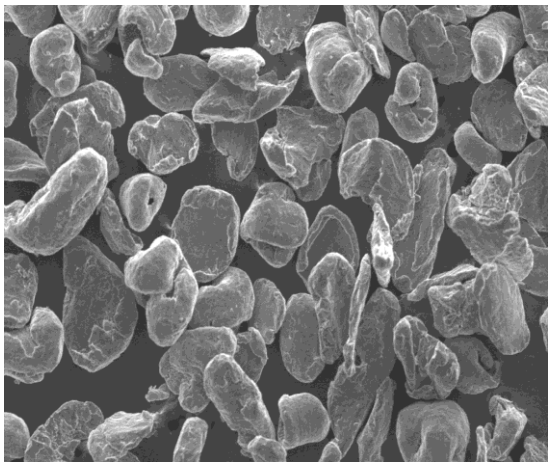
Şekil 4.16 Sıfır yüklü magnezyum partikül boyut dağılımı

BET yüzey alanı 0,48 m^2/g olarak ölçülmüştür. BET yüzey alanı partikülün gözenekli yapısını da dikkate alarak iç ve dış toplam partikül yüzey alanını ifade etmektedir. Şekil 4.17'de verilen XRD grafiğinde, gözle görünen tüm piklerin magnezyum metalik

partiküllerine ait olduğu belirlenmiştir. Piklere ait toplam alan hesaplamalarından metalik magnezyumun minimum %99 saflıkta olduğu teyit edilmiştir. Şekil 4.18'de sunulan SEM fotoğrafında deneysel çalışmalarda kullanılan metalik magnezyum partiküllerin farklı şekillerde ve parlak gri görünümde oldukları belirlenmiştir.



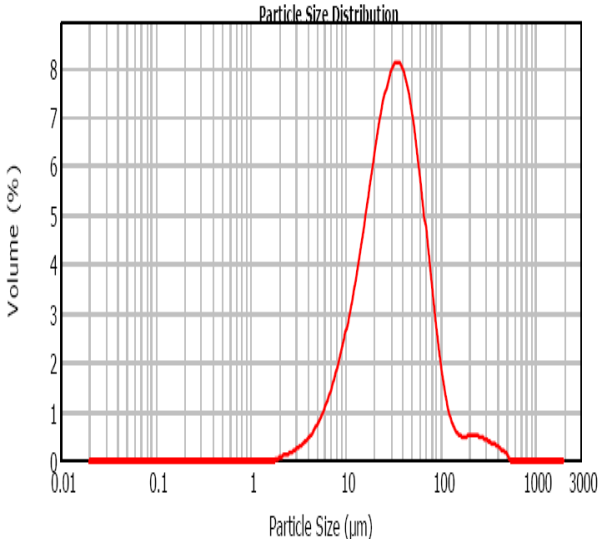
Şekil 4.17 Sıfır yüklü magnezyum partikülü XRD sonucu



Şekil 4.18 Sıfır yüklü magnezyum partiküllerin SEM görüntüsü (200x)

4.6 Sıfır Yüklü Alüminyum (Al^0) Metalik Partikülleri

Deneylerde analitik saflığı %99 ve yoğunluğu 2,70 g/cm^3 olan sıfır değerlikli aluminyum partikülleri kullanılmıştır (Sigma-Aldrich). Malvern Mastersizer 2000 cihazıyla yapılan analiz sonuçlarına göre alüminyum partikülleri ortalama boyutu (d_{50}) 44 μm' dur (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 Sıfır yüklü alüminyum partikül boyut dağılımı

BÖLÜM 5

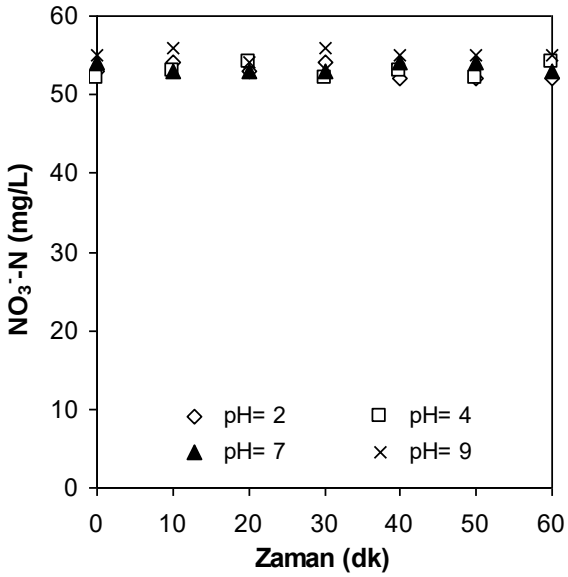
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ve alüminyum (Al^0) mikro-partikülleri kesikli reaktör sisteminde hem pH kontrollü hem de pH kontrolsüz şartlarda, ultrases (US) prosesi ile kullanılarak nitratın denitrifikasyonu kapsamlı bir şekilde irdelenmiştir. Nitrat içerikli çözeltiler (50–55 mg NO_3^--N/L) öncelikle sadece ultrases (US), sadece Mg^0 ve sadece Al^0 ile arıtma işlemlerine tabi tutulmuştur. Daha sonra birleşik US/Mg^0 ve birleşik US/Al^0 metotları su örneklerine uygulanarak nitratın denitrifikasyon verimi araştırılmış ve oluşan denitrifikasyon ürünleri (NO_2^-, NH_4^+ veya N_2) detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Yapılan pH kontrollü deneylerde nitrat içerikli çözeltilere 1 M HCl veya 1 M NaOH çözeltisi ilave edilerek pH 2, 4, 7 veya 9'da kontrol edilmiştir. Yapılan pH kontrolsüz deneylerde ise arıtma işlemine tabi tutulan çözeltilere hiçbir şekilde asit, baz veya tampon çözelti ilavesi yapılmamıştır. Son olarak birleşik US/Mg^0 ve US/Al^0 uygulamaları ile nitratın indirgenmesinde elde edilen sinerjistik etkiler, partikül yüzey ölçümleri göz önüne alınarak detaylı bir şekilde açıklığa kavuşturulmuştur.

5.1 Nitratın pH Kontrollü Kimyasal Denitrifikasyonu

5.1.1 Düşük Frekanslı Ultrases (US) ile Nitrat Arıtımı

200 mL hacimli nitrat içerikli çözeltiler (50–55 mg/L NO_3^--N) farklı pH değerlerinde ultrases ile arıtılmış ve nitrat gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



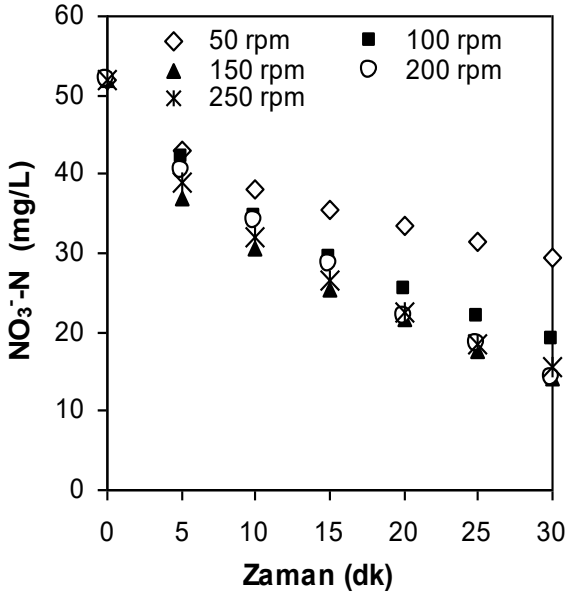
Şekil 5.1 pH kontrollü ultrases (US) arıtımı ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu: (US = 90 W; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50−55 mg/L)

Ultrases uygulamaları 90 W sabit güç ve farklı pH değerlerinde (2, 4, 7 ve 9) gerçekleştirilmiştir. Asidik, bazik ve nötr şartlarda yürütülen ultrases deneylerinde kayda değer bir nitrat giderimi elde edilememiştir. Yaklaşık 60 dk sürekli ultrases uygulamasına tabi tutulmuş çözeltilerde ölçülen nitrat konsantrasyonu neredeyse başlangıç konsantrasyonları ile aynı çıkmıştır. Ultrasonik kavitasyon sonucunda oluşan hidroksil (•OH) radikali veya hidrojen peroksit (H_2O_2), nitrat (NO_3^-) gibi indirgenme özelliğine sahip bileşiklerdir; bu nedenle sadece ultrases uygulaması ile nitratın kimyasal olarak denitrifiye edilememesi aslında beklenen bir sonuçtur.

5.1.2 Nitratın Sıfır Yüklü Magnezyum ile pH Kontrollü Denitrifikasyonu

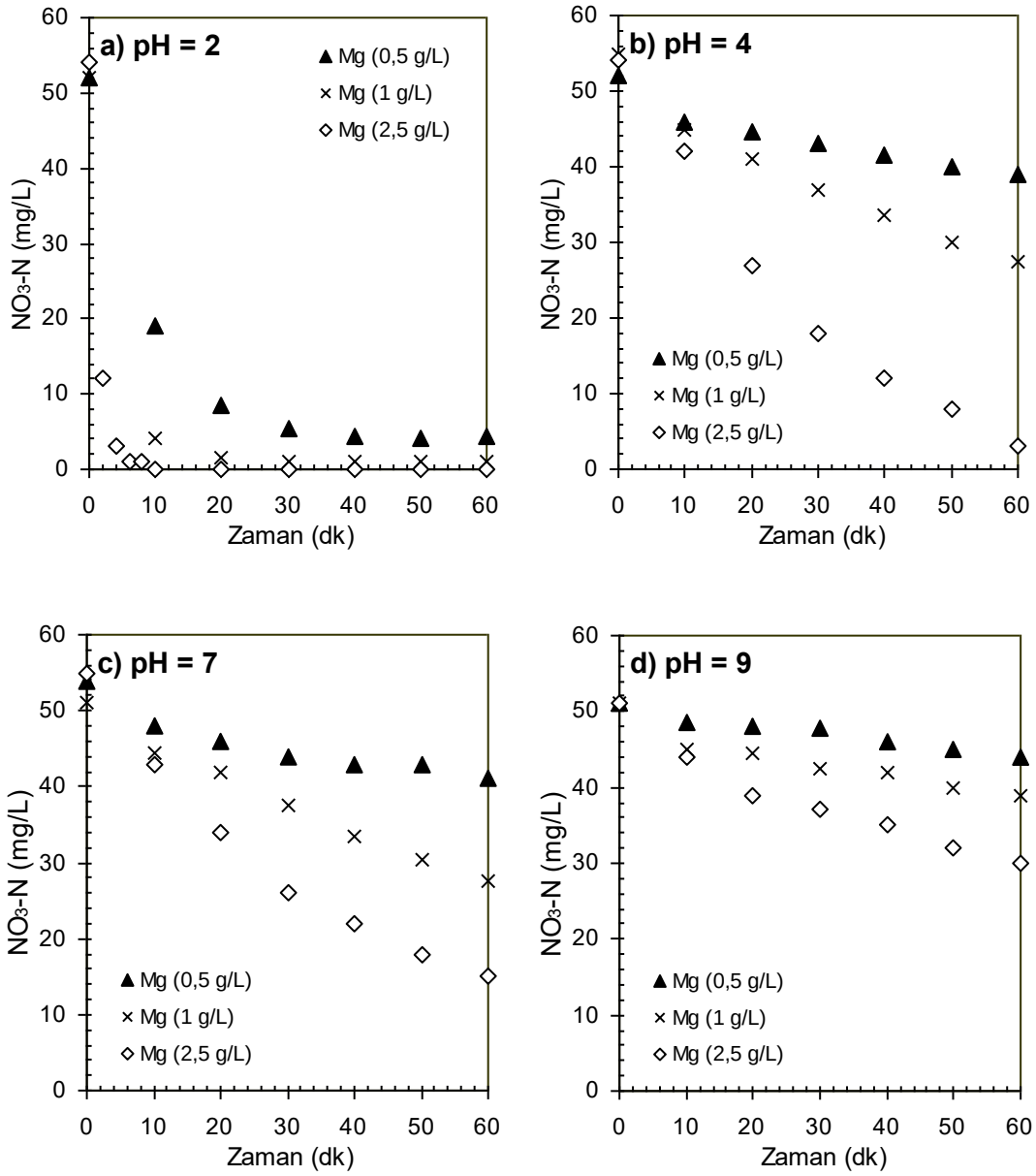
Araştırmanın bu aşamasında öncelikli olarak sıfır yüklü magnezyum mikro-partikülleri (Mg^0) ile nitratın denitrifikasyonu araştırılmıştır. Bu kapsamda nitrat içerikli çözeltilere Mg^0 partikülleri belli dozlarda ilave edilerek reaksiyon süresince manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. İlk olarak, Mg^0 ile nitrat gideriminde optimum karıştırma hızı belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda nitrat içerikli çözeltilere Mg^0 partikülleri ilave edildikten sonra farklı hızlarında 30 dk boyunca karıştırılarak nitratın pH kontrollü denitrifikasyonu sağlanmıştır. Mg^0 varlığında, farklı karıştırma hızlarında zamana bağlı olarak nitrat giderimi Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Karıştırma hızı 200 rpm'e kadar arttıkça nitrat giderimi artmış; ancak 200 rpm ve üzeri karıştırma hızlarında nitrat gideriminde bir değişiklik olmamıştır. Bu nedenle deneysel çalışmalar için optimum

karıştırma hızı dakikada 200 devir (200 rpm) olarak belirlenmiş ve bundan sonraki pH kontrollü ve pH kontrolsüz yapılan bütün Mg^0 ve birleşik US/Mg^0 uygulamalarında karıştırma işlemleri 200 rpm'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2 Nitratın Mg^0 ile indirgenmesinde karıştırma hızının etkisi. Mg^0 dozu = 2,5 g/L; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50–55 mg/L, pH = 4

Mg^0 mikro-partikülleri ile nitratın indirgenmesinde magnezyum partikülleri farklı dozlarda (0,5, 1 ve 2,5 g/L) numunelere ilave edilmiş ve HCl ilavesiyle arıtma süresince pH 2, 4, 7 ve 9 değerlerinde sabit tutulmuştur (Şekil 5.3). Asidik koşullarda ve yüksek magnezyum doz uygulamalarında nitratın denitrifikasyon hızı artmıştır. Örneğin pH 2 civarında kontrol edildiğinde 0,5 g/L Mg^0 partikülleri içeren numunelerde nitratın tamamı 60 dk içerisinde denitrifiye edilmiştir. Doz 1 g/L seviyesine arttırıldığında indirgeme işlemi 40 dk'da tamamlanmıştır. Dozun 2,5 g/L seviyesine çıkarılması durumunda ise nitratın tamamı sadece 10 dk gibi kısa bir süre içerisinde denitrifiye edilmiştir (Şekil 5.3a). pH daha yüksek değerlerde kontrol edilerek yapıldığında denitrifikasyon hızı önemli ölçüde azalmıştır. Örneğin pH 4'de kontrol edildiği durumlarda, benzer doz uygulamaları (0,5, 1 ve 2,5 g/L) için 60 dk reaksiyon sonucunda nitratın sırasıyla ancak %25, %50 ve %95'i denitrifiye edilebilmiştir (Şekil 5.3b).



Şekil 5.3 Sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ile nitratın pH kontrollü denitrifikasyonu. a-d: pH = 2, 4, 7 ve 9; Mg^0 dozu = 0,5, 1 ve 2,5 g/L

Asitlendirme işleminin nötr (pH 7) veya alkali (pH 9) koşullarda yapıldığı durumlarda ise denitrifikasyon hızı çok daha düşük çıkmıştır. pH 7'de 0,5, 1 ve 2,5 g/L magnezyum uygulamaları ile 60 dk reaksiyon sonunda sırasıyla nitratın %18, %30 ve %75'i denitrifiye edilmiştir (Şekil 5.3c). pH 9'da 0,5, 1 ve 2,5 g/L magnezyum doz uygulamalarına karşılık gelen nitrat denitrifikasyon verimleri ise sırasıyla %13, %25 ve %47 civarındadır (Şekil 5.3d). Bu sonuçlardan da görüleceği üzere nitrat giderimi magnezyum doz miktarının artmasıyla birlikte ciddi oranda artmaktadır. Yüksek dozlarda toplam partikül yüzey alanı daha fazla olduğundan nitratın indirgenmesi daha çabuk gerçekleşmiştir. Sıfır yüklü metalik parçacıklar ile organik veya inorganik

maddelerin kimyasal indirgenmesi partikül yüzeyinde gerçekleştiği için toplam partikül yüzey alanı arıtma performansına doğrudan etki etmektedir. Örneğin dozun 0,5 g/L'den 2,5 g/L'ye artırılması sonucunda toplam partikül yüzey alanı 5 katına çıkmaktadır. Dolayısıyla 2,5 g/L doz uygulamalarında elde edilen nitrat giderim yüzdeleri 0,5 ve 1 g/L'de bulunan değerlere göre çok daha yüksek bulunmuştur.

Sıfır yüklü magnezyum ile nitratın denitrifikasyonuna etki eden diğer önemli parametre pH'dır. 2,5 g/L doz uygulamalarında, sıfır yüklü magnezyum ile pH 2'de nitratın tamamı 10 dk içerisinde denitrifiye edilirken, pH 4, 7 ve 9'da 60 dk sonunda sırasıyla nitratın ancak %95, %75 ve %47'si denitrifiye edilmiştir. Diğer dozlarda (0,5 ve 1 g/L) gerçekleştirilen uygulamalar için de benzer değerlendirmeleri yapmak mümkündür. pH 2 ve 0,5 g/L Mg^0 doz uygulaması için 60 dk sonunda nitratın yaklaşık % 90'ı denitrifiye edilirken, pH 4'de %25'i ve pH 7 veya 9'da ise ancak %13–18'i denitrifiye edilmiştir. pH nötr veya alkali değerlerde kontrol edildiğinde, nitratın Mg^0 ile denitrifikasyonu ciddi oranda azalmaktadır. Bu durum temelde iki önemli sebep-sonuç ilişkisi ile açıklanabilir. Birincisi; pH asidik şartlarda kontrol edildiğinde suya daha fazla proton (H^+) ilavesi söz konusu olduğu için nitratın denitrifikasyonu daha hızlı gerçekleşmektedir. Nitratın nitrit (NO_2^-), amonyum (NH_4^+) veya azot gazına (N_2) kimyasal denitrifikasyonu aşağıdaki yarım redoks reaksiyonlarına göre gerçekleşmektedir.

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow NO_2^- + H_2O \qquad E^0 = + 0{,}84\ V \tag{5.1}$$

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \leftrightarrow NH_4^+ + 3H_2O \qquad E^0 = + 0{,}88\ V \tag{5.2}$$

$$2NO_3^- + 12H^+\ 10e^- \leftrightarrow N_2(g) + 6H_2O \qquad E^0 = + 1{,}24\ V \tag{5.3}$$

Yukarıda verilen reaksiyonlardan da görüleceği üzere 1 mol nitratın nitrit, amonyum ve azot gazına dönüştürülmesi için sırasıyla 2, 10 ve 6 mol hidrojen (H^+) protonu gerekmektedir. Mg^0 ile arıtma işlemlerinin asidik şartlarda yürütülmesi durumunda yukarıdaki reaksiyonların gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan proton (H^+) yeterli düzeyde sağlanmış olacaktır. İkincisi; asidik koşullarda, magnezyum partikül yüzeyinde oluşan oksit tabakalar minimize edildiği için sıfır yüklü magnezyum partikülleri su içerisinde daha reaktif bir konuma sahip olacak ve buna paralel olarak da nitratın denitrifikasyonu daha çabuk gerçekleşecektir. Nötr veya alkali koşullarda magnezyum partikül yüzeyi oksitlendiği için sıfır yüklü magnezyumun reaktiflik özelliği azalmaktadır. Organik ve inorganik kirleticilerin Mg^0 ile kimyasal indirgenmesi üzerine

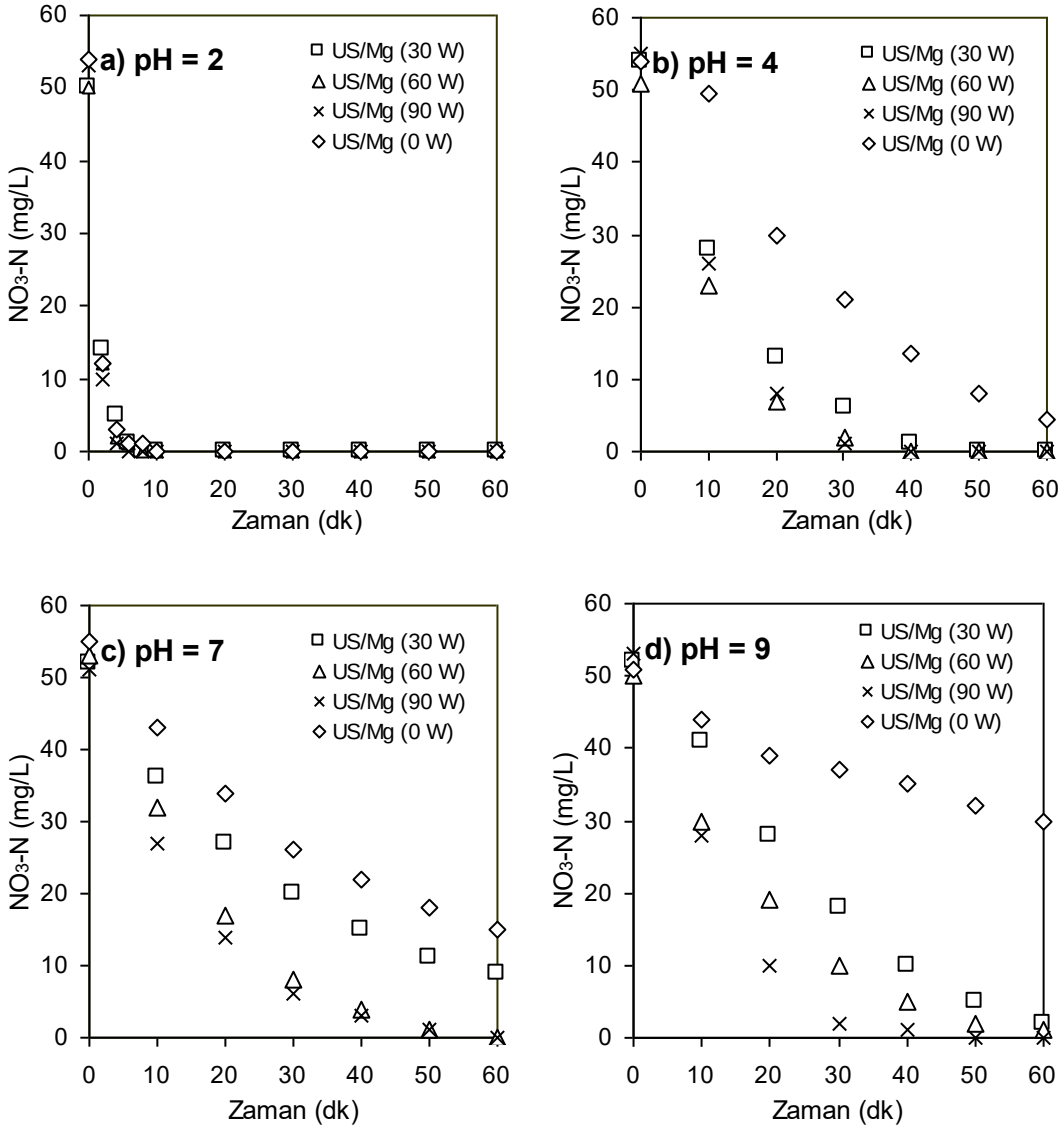
yürütülen pek çok araştırmalarda pH arttırımının reaksiyon hızına olumsuz yönde etki yaptığı açık bir şekilde vurgulanmaktadır [23], [40], [42].

5.1.3 Sıfır Yüklü Magnezyum ile Nitratın İndirgenmesinde Düşük Frekanslı Ultrasesin Etkisi

Deneysel çalışmalarda, nitrat içerikli 200 mL çözeltilere doz 2,5 g/L olacak şekilde 0,5 g Mg^0 partikülleri ilave edilerek farklı ultrases güç değerlerinde (30, 60 ve 90 W) 60 dk boyunca arıtma işlemi uygulanmıştır. Her bir arıtma işlemi süresince hidroklorik asit (HCl) ilavesiyle pH 2, 4, 7 ve 9'da sabit tutulmuştur. Şekil 5.4' de 50–55 mg/L NO_3^--N içeren çözeltilerin sadece Mg^0 partikülleri ve birleşik US/Mg^0 metotları ile kesikli reaktör düzeneğinde arıtılması sonucunda zamana bağlı olarak suda kalan nitrat oranları gösterilmiştir.

pH 2'de kontrol edilerek yapılan deneylerde, sadece Mg^0 (2,5 g/L) ve birleşik US/Mg^0 (30, 60 veya 90 W/2,5 g/L) ile nitratın denitrifikasyonu benzer sürelerde (6–8 dk) tamamlanmıştır (Şekil 5.4a). Yoğun asidik şartlarda (pH 2) magnezyum partikül yüzeylerinde bulunan oksit tabakalar tamamen elimine edildiği için ultrasesin bu anlamda magnezyum aktivasyonuna ve dolayısıyla nitrat giderimine önemli bir katkı sağlamadığı düşünülmektedir. Ancak pH arttıkça partikül yüzey oksitlenmesi arttığından ultrasesin magnezyum yüzey aktivasyonuna ve dolayısıyla nitrat giderimine etkisi alkali koşullarda daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Nitekim pH 4, 7 ve 9'da elde edilen sonuçlardan da görüleceği üzere ultrases güç miktarının artırılmasıyla birlikte nitrat giderim hızı da artmaktadır. Örneğin, pH 4'de sadece Mg^0 uygulaması ile nitratın içme suyu standartlarında belirtilen seviyenin (10 mg/L NO_3^--N) altına düşürülebilmesi için gerekli olan arıtma süresi 50 dk iken, benzer dozda (2,5 g/L) 30, 60 ve 90 W birleşik US/Mg^0 uygulamaları ile aynı verimin sağlanabilmesi için gerekli olan süre sırasıyla 30, 20 ve 20 dk civarında tespit edilmiştir (Şekil 5.4b). Uygulanan ultrases güç miktarı arttıkça nitrat denitrifikasyon hızı da artmaktadır. Ultrases ve magnezyumun pH 7 ve 9'da yürütülen ikili uygulamalarında (US/Mg^0) yine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Arıtma süresince asit ilavesiyle pH 7 veya 9'da sabit tutulduğunda 30, 60 ve 90 W ultrases uygulamalarında nitratın 10 mg/L'nin (NO_3-N olarak) altına düşürülebilmesi için gerekli olan süre sırasıyla 60, 30 ve 20 dk olarak belirlenmiştir (Şekil 5.4c-d). Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi suya daha fazla ultrasonik güç uygulandığında sıfır yüklü magnezyum ile nitratın denitrifikasyon

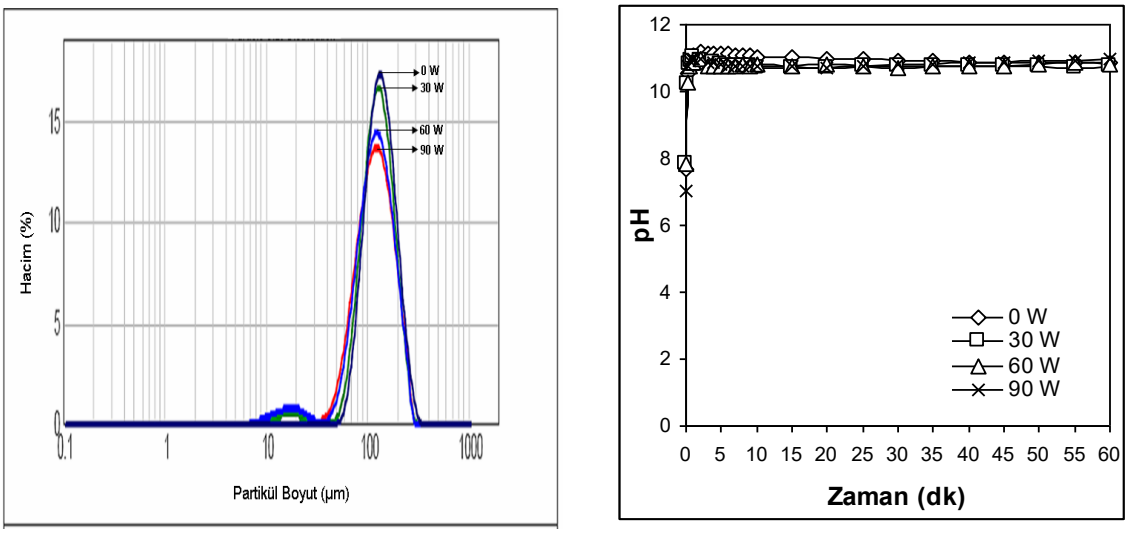
kapasitesi ciddi ölçüde artmaktadır. Güç arttıkça ultrasonik kesme kuvvetleri etkisiyle hem partikül yüzeyi daha kolay temizlenmekte hem de Mg^0 partikül boyutları daha fazla küçültülebilmektedir.



Şekil 5.4 Sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ile nitratın indirgenmesinde ultrasonik gücün etkisi. Mg^0 dozu = 2,5 g/L; Ultrasonik güç = 30–90 W

Yüzey oksit tabakalarının ultrases ile temizlenmesi durumunda şüphesiz magnezyum aktivitesine süreklilik sağlanacaktır. Ancak pH kontrollü yapılan çalışmalarda ultrases uygulamasına bağlı nitrat gideriminde elde edilen iyileştirmelerin daha çok ultrases etkisiyle partikül boyutlarının küçültülmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim partikül boyut ölçümleri ile bu konu açıklığa kavuşturulmuştur. Sıfır yüklü magnezyum partikülleri içeren çözeltilerin farklı ultrases güç değerlerinde (0, 30, 60, ve

90 W) proses edilmesi sonucunda ölçülen partikül boyut dağılımları ve pH değişimleri Şekil 5.5'de gösterilmektedir.



(a) (b)

Şekil 5.5 Magnezyum partikül boyut dağılımına ultrasesin etkisi (a) ve pH değişimi (b), Mg^0 doz = 2,5 g/L; t = 60 dk

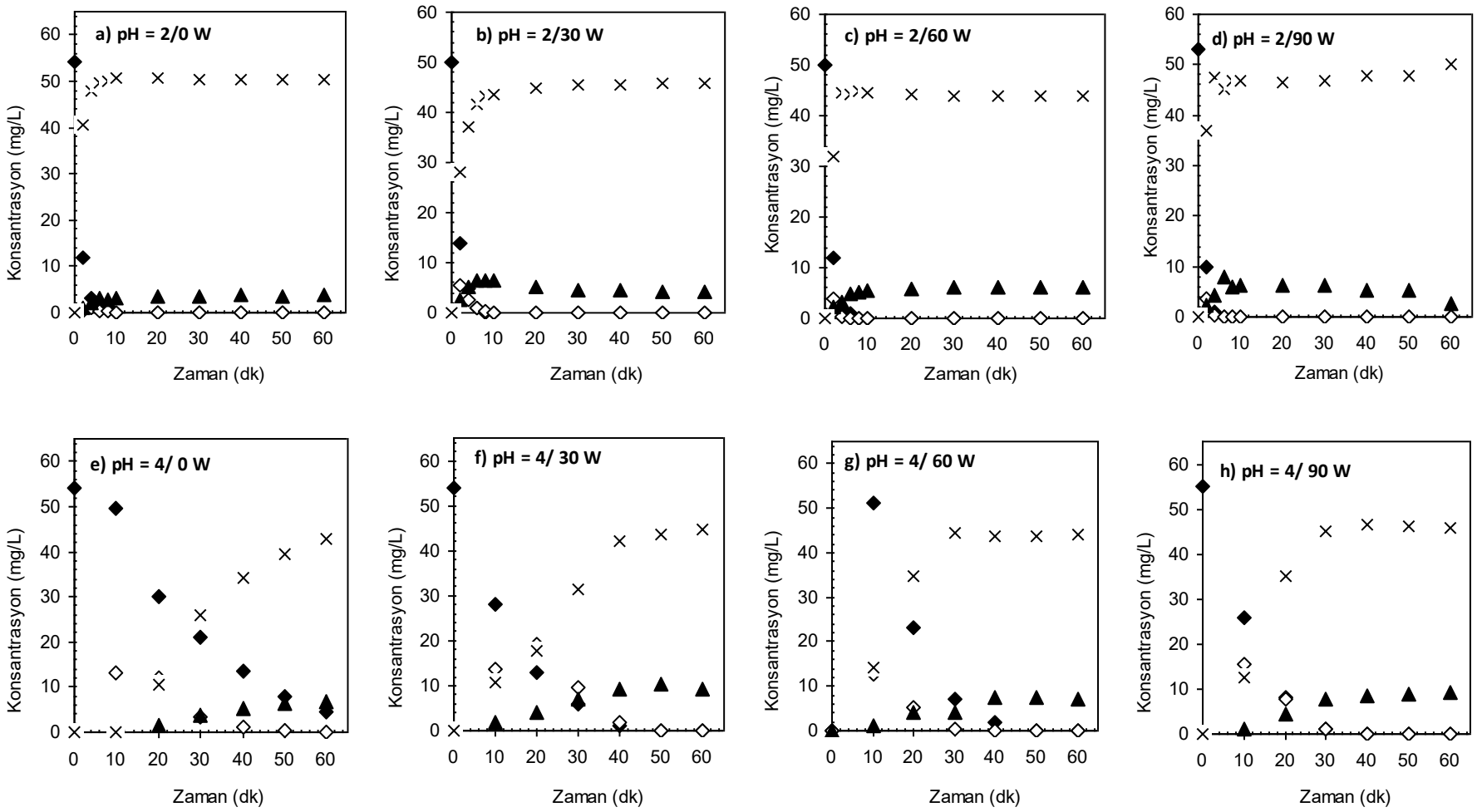
Asit ilavesi ile pH kontrol edildiğinde magnezyum partikülleri hızlı bir şekilde çözünerek boyutları küçülmektedir. Örneğin, pH 2'de yürütülen deneylerde 10 dk içerisinde magnezyum katı partiküllerinin tamamen çözündüğü gözlenmiştir. Dolayısıyla magnezyum partikül boyut dağılımına ultrasesin etkisini açıklayabilmek için partikül boyut analizleri pH kontrolsüz olarak yapılmıştır. Ultrases uygulanmadığı durumda 60 dk karıştırma işlemi sonucunda ölçülen ortalama partikül çapı 129 µm olarak belirlenmiştir. Mg^0 partikülleri içeren çözeltilere ultrases 30, 60 ve 90 W değerlerinde uygulandığında ortalama partikül çapları sırasıyla 106, 104 ve 94 µm olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5a). Magnezyum partikülleri içeren çözeltilerin ultrases ile farklı güçlerde proses edilmesi sonucunda pH hızlı bir şekilde nötr seviyeden 10,5–11 seviyelerine ulaşmış ve reaksiyon sonuna kadar bu aralıklarda sabit kalmıştır (Şekil 5.5b). Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere ultrases güç miktarının arttırılması ile birlikte ortalama magnezyum partikül boyutu azalmaktadır.

5.1.4 pH Kontrollü Çözeltide Nitratın Denitrifikasyonu Sonucunda Oluşan Azot Bileşikleri

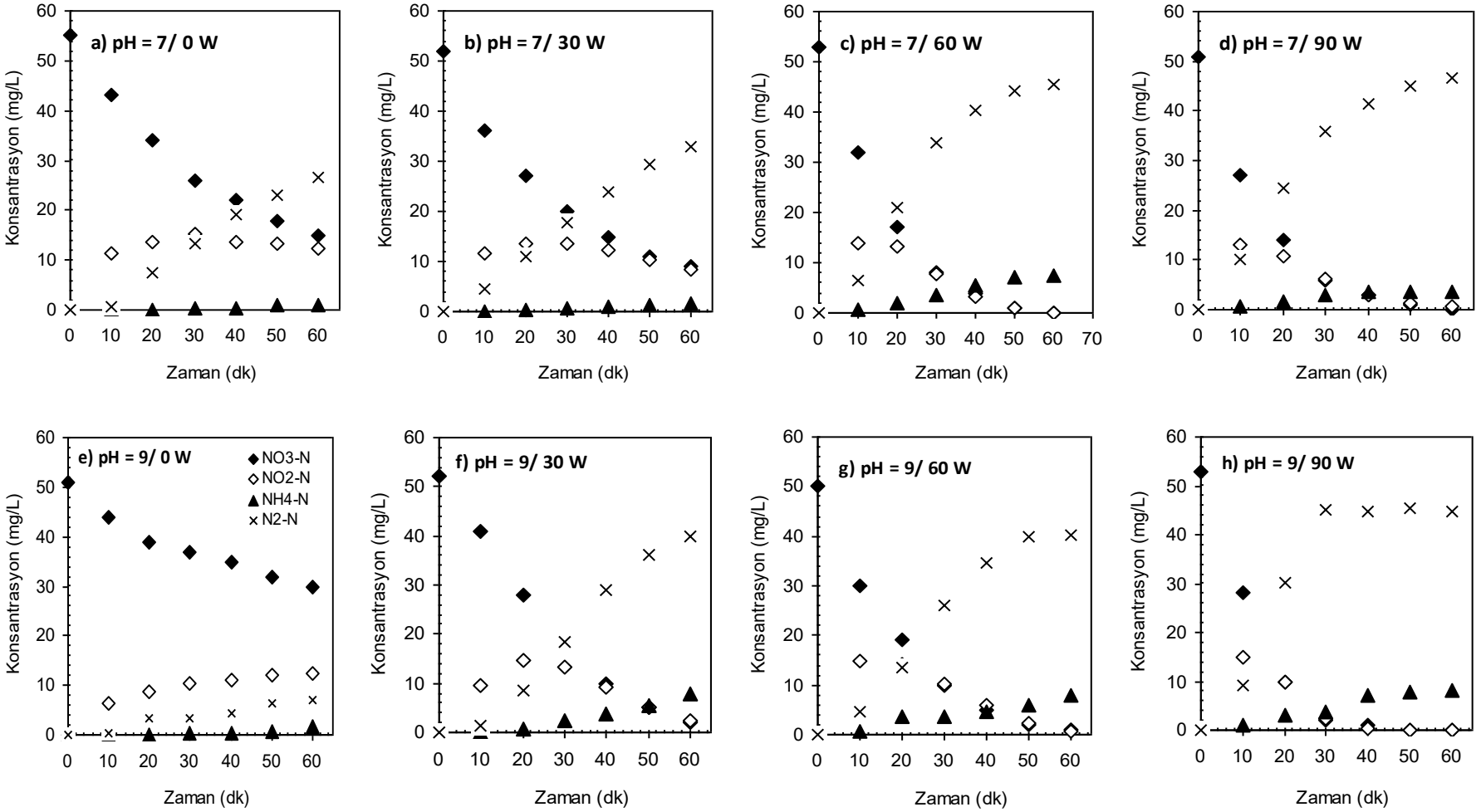
Nitratın Mg^0 ve US/Mg^0 ile farklı pH ve ultrasonik güçlerde denitrifiye edilmesi sonucunda oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı konsantrasyon değişimleri Şekil 5.6

(pH 2 ve 4) ve Şekil 5.7 (pH 7 ve 9)'de sunulmuştur. Asidik koşullarda, özellikle pH'ın 2'de kontrol edildiği durumlarda nitratın denitrifikasyonu sonucu oluşan nihai ürünün azot gazı (N_2) olduğu görülmektedir. pH 2'de, magnezyumun tekli (Mg^0) ve ultrases ile ikili uygulamaları (US/Mg^0) sonucunda oluşan azotlu bileşiklerin konsantrasyon dağılımları benzerlik arz etmiştir (Şekil 5.6a-d). pH 2'de nitratın Mg^0 ve US/Mg^0 ile tamamen denitrifiye edilmesi sonucunda oluşan azotlu bileşiklerin yaklaşık %90-95'ini N_2 gazı, %5–10 civarını NH_4^+ iyonu oluşturmaktadır. Nitrit konsantrasyonları ise ölçüm değerlerinin altında belirlenmiştir. pH 2'de ultrasesin nitrat giderimine herhangi bir katkısı olmadığı gibi, denitrifikasyon işlemi sonucunda oluşan ürünlerin konsantrasyon dağılımlarına da kayda değer bir etkisi belirlenmemiştir. pH 4'de kontrol edildiğinde ise, nitratın Mg^0 ile denitrifikasyonu sonucunda ilk 10 dk içerisinde nitrit oluşumu tespit edilmiş ve reaksiyon ilerledikçe nitrit konsantrasyonu azalırken azot gazı ve düşük oranda da olsa amonyum oluşumu gözlenmiştir. pH 4'de yapılan ultrases uygulamaları sonucunda nitrat gideriminde iyileştirmeler sağlanmış ve buna paralel olarak reaksiyon sonucunda oluşan azot gazı miktarında da artış gözlenmiştir. Ultrasonik etkiyle aynı zamanda ara ürün olarak oluşan nitrit iyonunun amonyum veya azot gazına dönüşümü de hızlanmıştır. Ultrases güç miktarı arttıkça nitratın azot gazına dönüşümü daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. pH 4'de yürütülen bütün uygulamalarda, nitratın denitrifikasyonu sonucu oluşan nihai ürünün ağırlıklı olarak N_2 gazı olduğu görülmektedir (Şekil 5.6e-h). Yine arıtma sonucunda bir miktar amonyum iyonu oluşmuş ve nitrit konsantrasyonu ise ölçüm değerlerinin altında belirlenmiştir. pH arttıkça nitratın ayrışma hızı azaldığı gibi tamamen azot gazına dönüşüm süreci de uzamıştır. Nötr ve alkali pH değerlerinde yapılan Mg^0 ve US/Mg^0 uygulamaları sonucunda oluşan nitrat denitrifikasyon ürünleri için zamana bağlı konsantrasyon dağılımları Şekil 5.7'da gösterilmektedir. Örneğin, pH 7'de kontrol edildiğinde, Mg^0 uygulamasıyla nitrat konsantrasyonu zamanla azalırken, N_2 konsantrasyonu artmıştır. Aynı uygulamada nitrit konsantrasyonu ilk 20 dk içerisinde artış göstermiş ve daha sonra azalan bir trend izlemiştir (Şekil 5.7a). Sadece Mg^0 uygulaması ile pH 7'de reaksiyon süresince kayda değer bir amonyum oluşumu gözlenmemiştir. Mg^0 içeren çözeltilere ultrases farklı güçlerde uygulandığında (60 ve 90 W) nitrat gideriminde iyileşme elde edilmiş ve buna paralel olarak da hem reaksiyon süresince azot gazına dönüşüm hızı artmış hem de reaksiyon sonuna yakın ara ürün nitritin tamamen azot gazına veya amonyuma dönüşümü gerçekleşmiştir (Şekil 5.7c-d). Yine pH 7'de 60 ve 90 W ultrases uygulamaları ile nitratın denitrifikasyonu sonucunda ağırlıklı olarak N_2

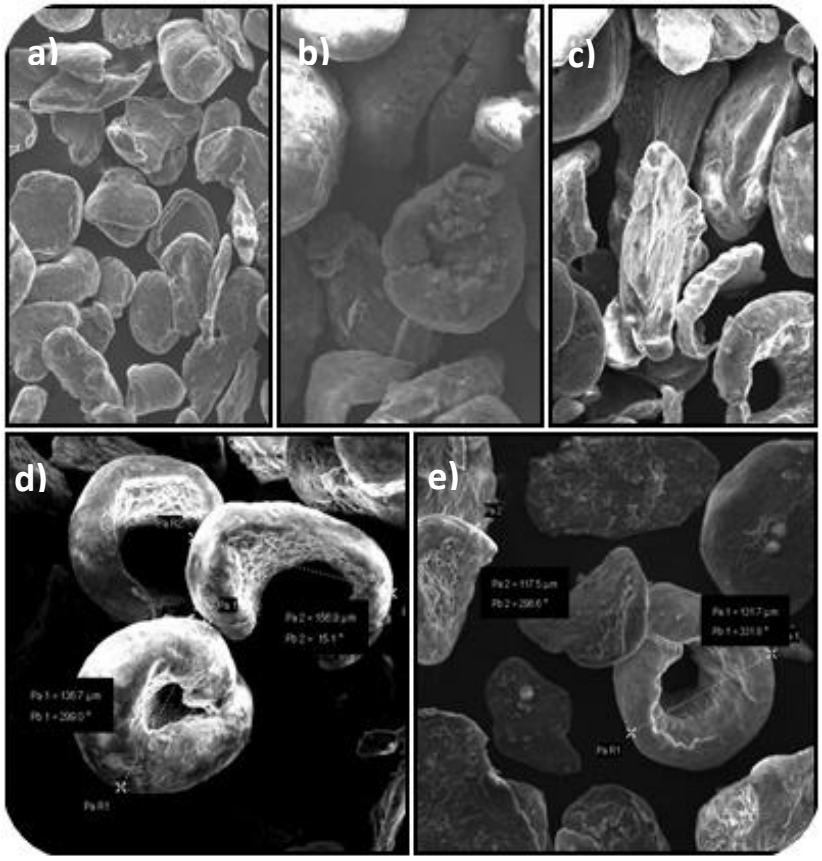
gazı ve az miktarda da olsa amonyum (NH_4^+) oluşumu tespit edilmiştir. pH 9'da yüzey oksitlenmesinden ötürü magnezyum partiküllerinin yüzey aktiviteleri azaldığından nitratın denitrifikasyonu neticesinde az miktarda nitrit ve amonyum oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.7e). Fakat ultrases uygulaması ile özellikle 60 ve 90 W'da magnezyumun nitratı indirgeme kapasitesinde kayda değer iyileşmeler sağlanmış ve buna bağlı olarak zamanla daha fazla nitrit ve azot gazı oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.7e-h). Alkali koşullarda yapılan US/Mg^0 uygulamalarında ara ürün nitritin azot gazına dönüşümü magnezyumun tekli uygulamalarına göre daha erken sürelerde gerçekleşmiştir.



Şekil 5.6 Birleşik ultrases ve sıfır yüklü magnezyum (US/Mg^0) ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu ve oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı konsantrasyon dağılımları: Mg^0 doz = 2,5 g/L; pH = 2 (a-d), pH = 4 (e–h), ◆: NO_3^-- N; ◇: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; x: N_2-N



Şekil 5.7 Birleşik ultrases ve sıfır yüklü magnezyum (US/Mg^0) ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu ve oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı konsantrasyon dağılımları: Mg^0 doz = 2,5 g/L; pH = 7 (a-d), pH = 9 (e–h), ◆: NO_3^-- N; ◇: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; x: N_2-N



Şekil 5.8 Ultrases gücünün magnezyum partikül yüzeyine etkisi: a) Orijinal Mg^0; b) 0 W+Mg^0; c) 30 W+Mg^0; d) 60 W+Mg^0; e) 90 W+Mg^0; pH = 4; t = 30dk

Optimum pH 4 olarak seçildiğinden, partikül yüzeyinde pH etkisini görmek için orijinal Mg^0 ve farklı güçlerde uygulanan ultrases güçleri (30, 60 ve 90 W) sonucu partikül yüzeyindeki değişimler SEM fotoğrafları ile Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Yalnız Mg^0 (b) kullanım durumu ile orijinal Mg^0 (a) karşılaştırıldığında partikülde ve yüzeyinde pek etki olmadığı; ancak ultrases ile birlikte Mg^0 kullanıldığında partikül yüzeyinde yıpranma olduğu ve bunun en fazla 90 W gücünde olduğu tespit edilmiştir. Ultrases gücü arttıkça suya uygulanan kavitasyon kabarcıklarının sayısı fazla olduğundan partikül yüzeyine etki hızı da yüksek olduğu görülmektedir.

5.2 pH Kontrolsüz Sıfır Değerlikli Magnezyum ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu

Nitratın kimyasal indirgenmesi redoks prensibine dayanmakta ve genellikle indirgenme reaksiyonu için H^+ protonu kullanılmaktadır. Fakat kimyasal indirgeme işlemi için gerekli olan protonun (H^+) asit veya tampon çözeltilerinden sağlanması durumunda suyun dolaylı olarak kirletilme riski bulunmaktadır. Örneğin, proton ilavesi HCl,

H_2SO_4, H_3PO_4 vb asitlerle yapıldığında giderilecek kirletici maddenin konsantrasyonuna da bağlı olarak fazla miktarlarda Cl^-, SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} gibi kirleticiler istenmeyerek suya ilave edilmiş olacaktır. Bu nedenle, pH kontrollü Mg^0 uygulamaları özellikle içme suyu arıtımı için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. pH kontrol edilerek nitratın Mg^0 ile azot gazına denitrifikasyonu aşağıda verilen redoks reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir [39]:

$$5Mg^0 + 2NO_3^- + 12H^+ \leftrightarrow N_2(g) + 5Mg^{2+} + 6H_2O \qquad E^o = 3{,}61\ V \tag{5.4}$$

1 mol nitratın Mg^0 ile denitrifiye edilebilmesi için teorik olarak 6 mol H^+ protonu gerekmektedir. Buna ilave olarak Mg^0 aşağıda gösterildiği gibi doğrudan H^+ protonu ile reaksiyona girerek fazladan hidrojen protonu tüketmektedir [39].

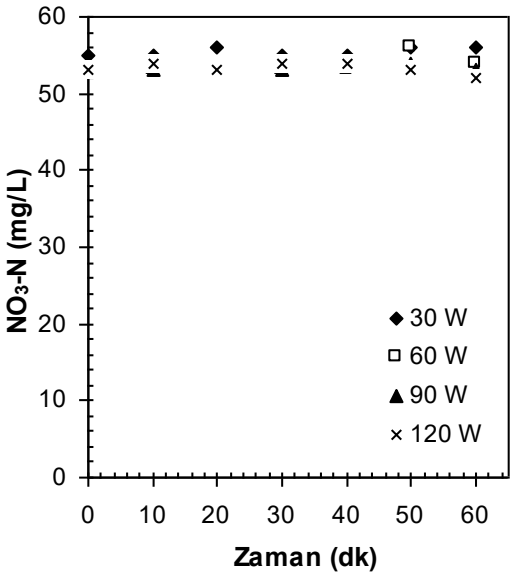
$$Mg^0 + 2H^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + H_{2(g)} \qquad E^o = 2{,}37\ V \tag{5.5}$$

Örneğin, 50 mg/L NO_3-N içeren bir suyun pH kontrollü olarak Mg^0 ile arıtılması sırasında sadece reaksiyon 5.4' e göre 0,016 mol/L H^+ protonu gereklidir. Proton HCl, H_2SO_4 veya H_3PO_4 ile sağlandığında sırasıyla yaklaşık 760 mg/L Cl^-, 1027 mg/L SO_4^{2-}, veya 685 mg/L PO_4^{3-} iyonu 50 mg/L nitrat azotunu arıtmak için suya ilave edilmiş olacaktır. Bu değerlere reaksiyon 5.5' den kaynaklanan proton tüketimi de eklendiğinde pH kontrollü yapılan arıtma işlemlerinde suyun ciddi anlamda Cl^-, SO_4^{2-}, veya PO_4^{3-} gibi iyonlarla kirletilmesi söz konusudur. Burada belirtilen olumsuzlukların oluşmaması için sıfır yüklü metalik parçacıklar kullanılarak yapılan içme ve atıksu arıtımında pH kontrolsüz arıtımın tercih edilmesi oldukça önemlidir.

5.2.1 Ultrases ve Sıfır Yüklü Magnezyumun Tekli ve İkili Uygulamaları ile Nitratın Denitrifikasyonu

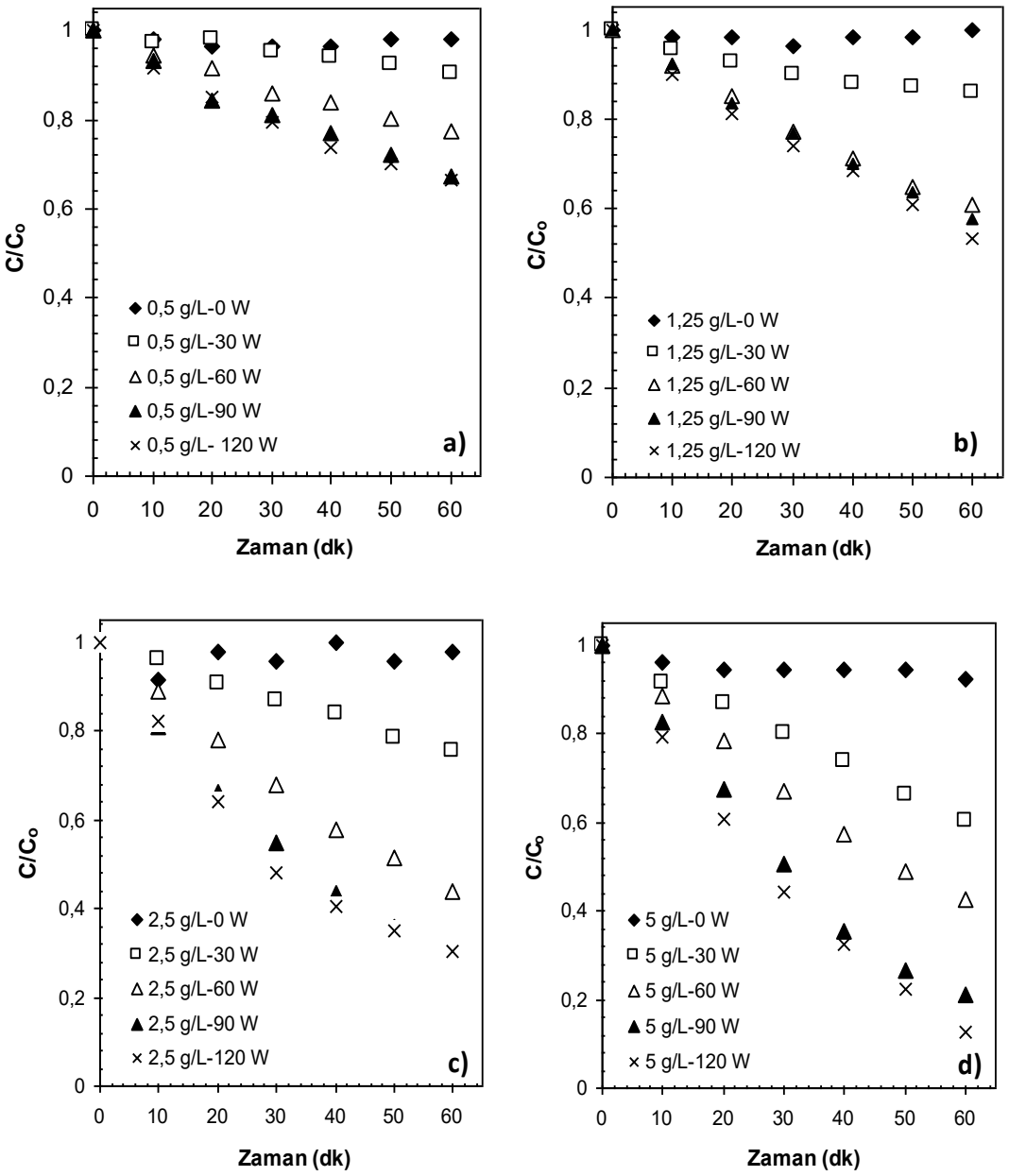
Araştırmanın bu safhasında ultrases (US) ile sıfır yüklü magnezyum partikülleri aktive edilerek pH kontrolsüz nitratın denitrifikasyonu amaçlanmıştır. Bu kapsamda nitrat içerikli numuneler sadece ultrases (US), sadece sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ve birleşik US/Mg^0 arıtma prosesleri ile farklı ultrasonik güç (30–120 W) ve magnezyum doz (0,5, 1,25, 2,5 ve 5 g/L) değerlerinde pH kontrolsüz olarak arıtma işlemlerine tabi tutulmuştur. Her bir arıtma işlemi süresince suya herhangi bir şekilde asit veya tampon ilavesi yapılmamıştır. Öncelikli olarak, başlangıçta 50–55 mg/L nitrat azotu (NO_3^--N) içeren numuneler 30, 60, 90 ve 120 W'da sadece ultrases ile arıtılmıştır. Şekil 5.9' dan görüleceği üzere farklı güçlerde yapılan ultrases uygulamaları sonucunda hiçbir şekilde

nitrat giderimi sağlanamamıştır. Daha önce de ifade edildiği gibi ultrases daha çok oksidasyon özellikli bir proses olduğundan nitratın kimyasal redüksiyonunda etkin bir rol almamaktadır. Benzer şekilde sadece sıfır yüklü magnezyum uygulaması ile de pH kontrolsüz nitratın giderimi mümkün olmamıştır. En yüksek magnezyum doz uygulamasında (5 g/L) bile pH kontrolsüz olarak ancak sadece %5 civarında bir nitrat giderimi elde edilmiştir. Magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilerin pH değeri reaksiyon başlangıcında hızlı bir şekilde yükselerek 10,5–11 değerlerine ulaşmış ve reaksiyon sonuna kadar bu seviyesini muhafaza etmiştir (Şekil 5.5b). pH'ın hızlı bir şekilde yükselmesi sonucu muhtemelen partikül yüzeyleri oksitlenmiş ve bunun sonucu olarak da magnezyumun nitratı indirgemesi olanaksız hale gelmiştir.



Şekil 5.9 Ultrases ile nitratın denitrifikasyonu

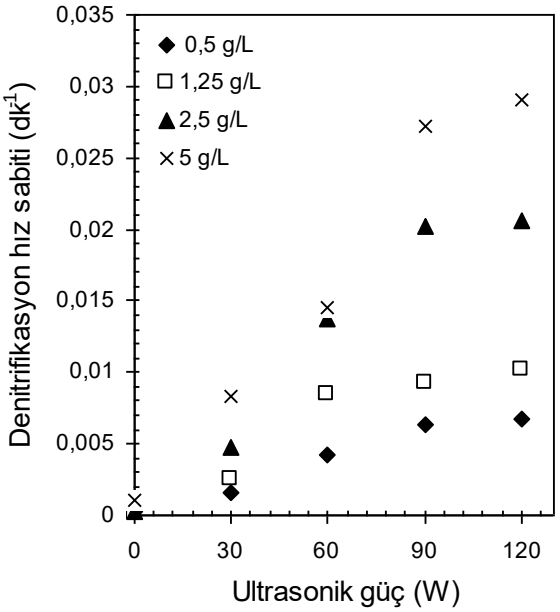
Ultrases (US) ve sıfır yüklü magnezyumun (Mg^0) tekli uygulamalarından sonra bu metotların ikili uygulamaları (US/Mg^0) pH kontrolsüz olarak nitrat gideriminde test edilmiştir. Bu kapsamda nitrat içerikli çözeltilere sıfır yüklü magnezyum partikülleri farklı miktarlarda (0,5–5 g/L) ilave edilerek 60 dk süreyle ultrasonik arıtma uygulanmıştır. Ultrases uygulaması yapılan çözeltilerde Mg^0 ile nitratın pH kontrolsüz denitrifikasyonu etkili bir şekilde gerçekleşmiştir (Şekil 5.10a-d). Yapılan regresyon analizleri sonucunda US/Mg^0 ile zamana bağlı nitrat gideriminin birinci dereceden reaksiyon hız kinetiğine uyduğu belirlenmiştir. Şekil 5.10'da gösterilen her bir uygulamaya ait veri için birinci dereceden reaksiyon hız katsayıları hesaplanmış ve bu değerler Şekil 5.10'da doz ve ultrasonik güce bağlı olarak grafiksel olarak özetlenmiştir.



Şekil 5.10 Sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ve birleşik ultrases-magnezyum (US/Mg^0) ile nitratın pH kontrolsüz denitrifikasyonu: Başlangıç NO_3-N = 50–55 mg/L; Mg^0 doz: a) 0,5 g/L; b) 1,25 g/L; c) 2,5 g/L; d) 5 g/L

Uygulanan ultrases güç miktarı arttıkça nitratın denitrifikasyon hızı artmaktadır. Başlangıçta 0,5 g/L magnezyum partikülleri içeren çözeltilere 30, 60, 90 ve 120 W ultrasonik güç 60 dk süreyle uygulandığında nitrat giderimi sırasıyla %10, %23, %33 ve %34; birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri ise sırasıyla 0,0016, 0,0042, 0,0064 ve 0,0068 dk^{-1} olarak belirlenmiştir (Şekil 5.10a ve Şekil 5.11). 1,25 g/L doz ve 30, 60, 90 ve 120 W'larda birleşik magnezyum-ultrases uygulamaları ile 60 dk sonunda giderilen nitrat oranları sırasıyla %14, %39, %42 ve %47; denitrifikasyon hız sabitleri ise sırasıyla 0,0025, 0,0085, 0,009 ve 0,01 dk^{-1} olarak belirlenmiştir (Şekil 5.10b ve 5.11).

2,5 g/L doz için 30, 60, 90 ve 120 W'larda gerçekleştirilen ultrases uygulamaları ile elde edilen nitrat giderim oranları sırasıyla %25, %56, %70 ve %70 ve denitrifikasyon hız katsayıları ise 0,0048, 0,014, 0,020 ve 0,021 dk^{-1} olarak belirlenmiştir (Şekil 5.10c ve 5.11). Son olarak doz 5 g/L'ye arttırıldığında 30, 60, 90 ve 120 W'da US/Mg^0 ile nitratın sırasıyla %40, %50, %80 ve %87'si denitrifiye edilmiş ve indirgenme hız katsayıları ise 0,0083, 0,015, 0,027 ve 0,030 dk^{-1} olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.10d ve 5.11).

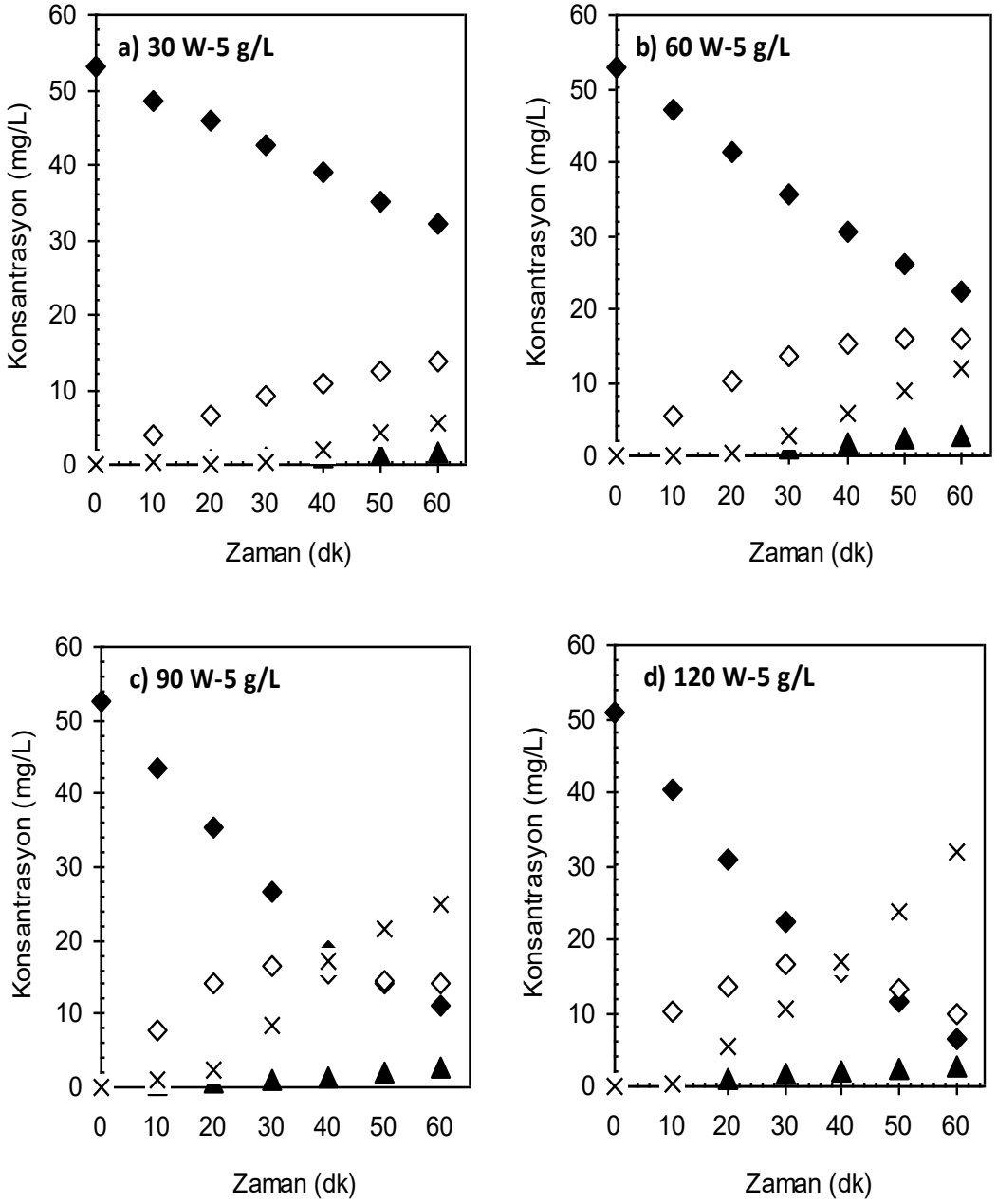


Şekil 5.11 Nitrat denitrifikasyon hızının ultrases gücüne ve Mg^0dozuna bağlı değişimi

Bu sonuçlardan da görüleceği üzere, 90 W seviyesine kadar ultrases güç miktarı arttıkça magnezyumun nitratı indirgeme kapasitesi artmıştır. Fakat 90 W üzeri yapılan güç uygulamalarında nitrat indirgeme oranı değişmemektedir. Bu nedenle nitratın birleşik ultrases ve magnezyum (US/Mg^0) ile pH kontrolsüz arıtılmasında 90 W optimum güç olarak belirlenmiştir. Ayrıca pH kontrolsüz yapılan uygulamalarda magnezyum doz miktarının arttırılması nitratın denitrifikasyonuna pozitif yönde katkı sağlamıştır. Örneğin, ultrasonik güç 90 W'da sabit tutulduğunda 0,5, 1,25, 2,5 ve 5 g/L magnezyum doz uygulamalarında gerçekleştirilen birleşik arıtma işlemleri sonucunda nitratın sırasıyla yaklaşık %35, %40, %70 ve %80'i denitrifiye edilmiş, birinci dereceden denitrifikasyon hız katsayıları ise sırasıyla 0,0065, 0,0090, 0,02 ve 0,027 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.

5.2.2 pH Kontrolsüz Şartlarda Nitratın Denitrifikasyonu Sonucunda Oluşan Azot Bileşikleri

Sabit magnezyum doz (5 g/L) ve farklı ultrasonik güç (30–120 W) değerlerinde gerçekleştirilen birleşik ultrases-magnezyum (US/Mg^0) uygulamaları ile nitratın pH kontrolsüz denitrifikasyonu sonucunda oluşan NO_2^-, NH_4 ve N_2 gibi azotlu bileşiklerin zamana bağlı konsantrasyon değerleri Şekil 5.12'de sunulmuştur.

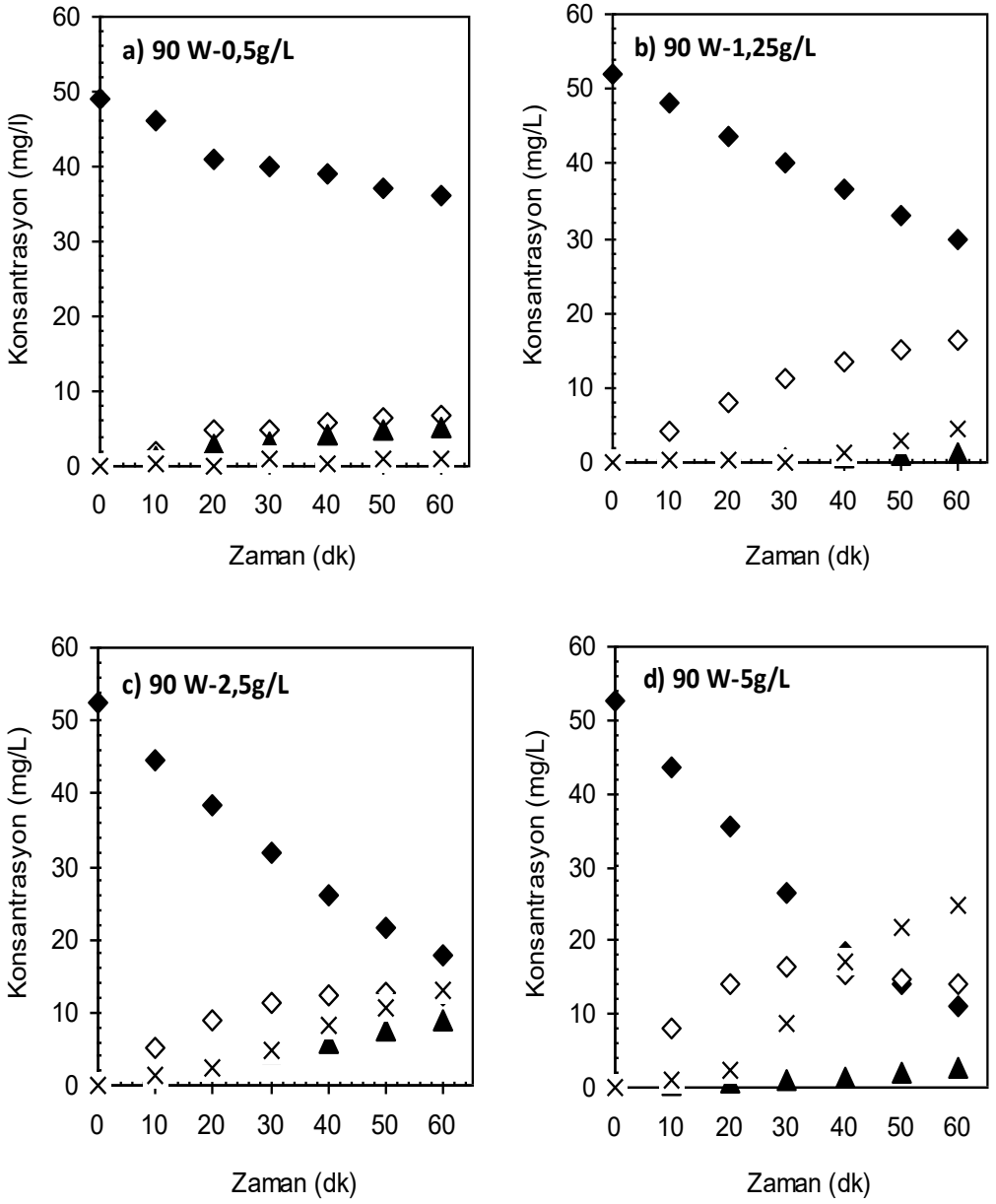


Şekil 5.12 Nitratın US/Mg^0 ile arıtılmasında ultrasonik gücün azotlu bileşik oluşumuna etkisi. Mg^0 doz = 5 g/L; Başlangıç NO_3-N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; ◆: NO_3^--N; ◇: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N

Azot formu olarak nitrat (NO_3^-), nitrit (NO_2^-), amonyum (NH_4^+) konsantrasyonları analitik yöntemlerle, azot gazı (N_2) konsantrasyonu ise Materyal-Metot kısmında açıklandığı gibi toplam azot kütle dengesinden hesaplanmıştır (Denklem 4.1). 5 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 30 W ultrasonik güç uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 54 mg/L'den 33 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 14–15 mg/L'si nitrit azotu, 5–6 mg/L'si azot gazı olarak kaydedilmiştir. Amonyum azotu oluşumu ise 1 mg/L'nin altında ölçülmüştür (Şekil 5.12a). 60 W ultrases uygulaması sonucunda %60 civarında nitrat giderimi sağlanmıştır ve giderilen nitratın 17–18 mg/L'si nitrit azotu, 11-12 mg/L'si azot gazı ve 1-2 mg/L'si ise amonyum azotu olarak ölçülmüştür (Şekil 5.12b). 30 ve 60 W uygulamalarında nitrit oluşumları benzerlik arz ederken azot gazı miktarı yaklaşık iki katına çıkmıştır. Güç 90 W'a artırıldığında 60 dk sonunda nitratın yaklaşık %80'i denitrifiye edilmiş ve bunun sonucunda 12–13 mg/L nitrit azotu, 24–25 mg/L azot gazı ve çok az miktarda amonyum azotu oluşmuştur (Şekil 5.12c). Bu sonuçlardan görüleceği üzere ultrasonik gücün artmasıyla birlikte nitratın azot gazına dönüşümü kayda değer ölçüde artmıştır. 60 ve 90 W sonuçları karşılaştırıldığında nitrit seviyelerinin benzer, fakat azot gazı seviyesinin yüksek güç uygulandığı durumda yaklaşık iki kat daha fazla olduğu görülmektedir. Son olarak güç 120 W'a çıkartıldığında nitratın %95'i denitrifiye edilmekte ve buna mukabil 9–10 mg/L nitrit azotu, 33–34 mg/L azot gazı ve 2–3 mg/L amonyum azotu oluşmaktadır. 90 W uygulaması ile karşılaştırıldığında, 120 W'da yaklaşık 3–4 mg/L daha az nitrit ve 8–9 mg/L daha fazla azot gazı oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.12d). Deneysel çalışmalar kapsamında 120 W üzeri ultrases uygulamaları gerçekleştirilmemiştir, fakat gücün arttırılmasıyla birlikte nitrat gideriminin değişmeyeceği ve nitratın azot gazına dönüşümünün bir miktar daha iyileştirilebileceği düşünülmektedir.

Sabit ultrasonik güç (90 W) ve farklı magnezyum doz (0,5–5 g/L) değerlerinde nitratın denitrifikasyonu sonucunda oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı konsantrasyon değişimleri Şekil 5.13'de sunulmuştur. 0,5 g/L magnezyum partikülleri içeren çözeltilere ultrases 90 W'da 60 dk süreyle uygulandığında nitratın ancak %25'i denitrifiye edilmiş ve bunun sonucunda 7–8 mg/L nitrit azotu, 5–6 mg/L ise amonyum azotu oluşmuştur, azot gazına dönüşüm ise yok denecek kadar azdır (Şekil 5.13a). Magnezyum partikül dozu 1,25 g/L seviyesine artırıldığında 90 W'da gerçekleştirilen ultrasonik uygulama ile nitrat giderimi yaklaşık %40 olarak belirlenmiştir ve buna

mukabil 17–18 mg/L NO_2^--N, 4-5 mg/L N_2 ve 1 mg/L'den daha az NH_4^+-N oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.13b).



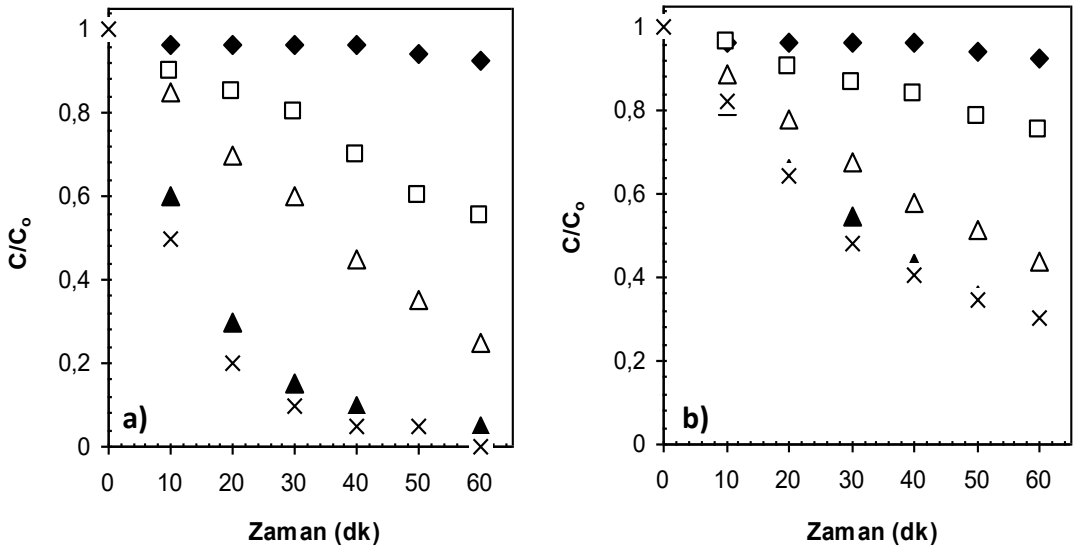
Şekil 5.13 Nitratın US/Mg^0 ile arıtılmasında magnezyum partikül dozunun azotlu bileşiklerin oluşumuna etkisi; Ultrasonik güç = 90 W; Başlangıç NO_3-N = 50–55 mg/L; ◆: NO_3- N; ◇: NO_2-N; ▲: NH_4-N; X: N_2-N

Magnezyum doz miktarının artmasıyla birlikte azot gazına dönüşümün arttığı görülmektedir. Bu durum 2,5 ve 5 g/L doz uygulamalarında daha net bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.13c-d). 2,5 g/L sıfır yüklü magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilerin ultrases ile 90 W'da proses edilmesi sonucunda yaklaşık 12 mg/L NO_2-N, 13 mg/L N_2 ve 9 mg/L NH_4^+-N oluşmuştur (Şekil 5.13c). 5 g/L doz uygulamasında ise amonyum oluşumu azalmış (2–3 mg/L) ve buna karşılık azot gazı oluşumu kayda değer

ölçüde (25 mg/L) artmıştır (Şekil 5.13d). Bu araştırma kapsamında yürütülen deneysel çalışmalarda 5 g/L üzerinde doz uygulaması yapılmamıştır, ancak daha yüksek doz uygulamalarında US/Mg^0 ile nitrat denitrifikasyon hızının artabileceği ve denitrifikasyon ürünü olarak daha fazla azot gazı oluşabileceği düşünülmektedir.

5.2.3 Ultrases Gücünün Nitrat Denitrifikasyonuna Etkisi

Farklı nitrat konsantrasyonu kullanıldığında sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ile birleşik ultrases gücünün etkisini belirlemek amacıyla başlangıç nitrat konsantrasyonu 20 ve 50 mg/L arasında test edilmiştir. Bu kapsamda nitrat içerikli çözeltilere sıfır yüklü magnezyum dozu 2,5 g/L ilave edilerek 60 dk süreyle 30, 60, 90 ve 120 W'da farklı ultrasonik güç uygulanmıştır ve arıtma sonucu elde edilen veriler grafiksel olarak özetlenmiştir (Şekil 5.14a-b).



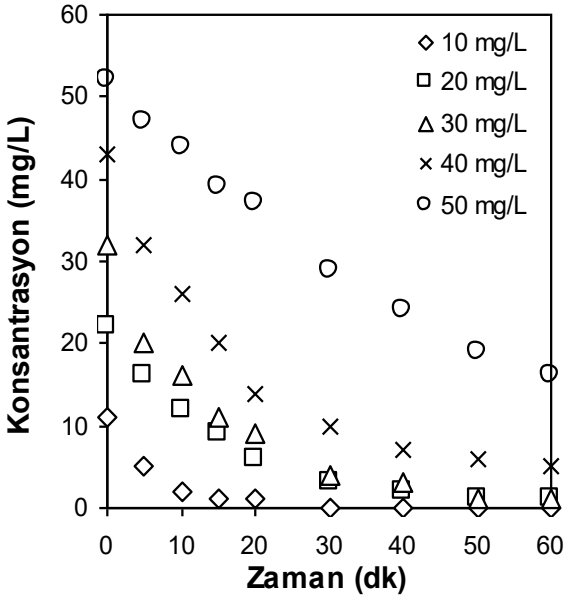
Şekil 5.14 Mg^0 ve US/Mg^0 ile nitratın pH kontrolsüz denitrifikasyonu; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu; a) 20 mg/L; b) 50 mg/L; Mg^0 dozu = 2,5 g/L; ◆: 0 W; □: 30 W; Δ: 60 W; ▲: 90 W; X:120 W

Ultrases uygulaması yapılan çözeltilerde Mg^0 ile birleşik uygulamada nitratın denitrifikasyonu etkili bir şekilde gerçekleşmiştir. Yapılan regresyon analizleri sonucunda US/Mg^0 ile zamana bağlı nitrat gideriminin birinci dereceden reaksiyon hız kinetiğine uyduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre nitrat konsantrasyonu düşük olduğunda ultrasonik gücün etkisi daha net görülmektedir. 20 mg/L nitrat konsantrasyonunda düşük ultrasonik güçlerde (30 ve 60 W) %50 ve %75 oranında nitrat giderimi elde edilmiştir. Nitrat konsantrasyonunun 50 mg/L'ye arttırılması ile ultrasonik

güç etkisi değişmemiştir. Ancak ultrases gücü 90 ve 120 W'a arttırıldığında nitrat indirgenmesi de hızlanmıştır. 90 W ultrasonik güç için 20 mg/L nitrat konsantrasyonunda %97 oranında giderim elde edilirken; 50 mg/L nitrat konsantrasyonunda %75 oranında giderim sağlanmıştır. Güç 120 W'a çıkarıldığında 60 dk reaksiyon sonunda 20 mg/L nitrat konsantrasyonunda %100; 50 mg/L nitrat konsantrasyonunda ise %75 giderim elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, başlangıç nitrat değeri düşük olduğunda ultrasesin etkisi daha net görülmüştür. Ultrasonik gücün arttırılması ile magnezyum partikülü etkin yüzey alanı arttığından nitrat denitrifikasyonu %100 oranında elde edilmiştir.

5.2.4 Başlangıç Nitrat Konsantrasyonunun Nitrat Denitrifikasyonuna Etkisi

Elde edilen sonuçlara göre, nitrat denitrifikasyonunu hızlandırmak için magnezyum doz ve ultrases güç miktarının arttırılması pozitif yönde etki sağlamaktadır. Ancak nitrat konsantrasyonunun giderime etkisini belirlemek amacıyla numunenin başlangıç nitrat konsantrasyonu 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Optimum ultrasonik güç 90 W ve magnezyum doz 2,5 g/L için farklı başlangıç nitrat değerlerinde birleşik US/Mg^0 (90W/2,5 g/L) uygulaması sonucu nitrat indirgemesi belirlenmiştir (Şekil 5.15).



Şekil 5.15 Başlangıç nitrat konsantrasyonunun US/Mg^0 prosesi ile nitrat indirgemesine etkisi; Mg^0 doz = 2,5 g/L; Ultrases gücü = 90 W

Başlangıç nitrat konsantrasyonu 10 mg/L'ye ayarlandığında ilk 10 dk reaksiyon süresi sonunda NO_3^--N değeri 1 mg/L'nin altına düşmüştür. 20. dk sonunda nitrat giderimi %100 olarak elde edilmiştir. Nitrat konsantrasyonu iki katına çıkarıldığında (20 mg/L) 20. dk sonunda NO_3^--N değeri sınır değerin altına (< 10 mg/L) düşmüştür. 50. dk reaksiyon sonunda ise NO_3^--N konsantrasyon değeri 0 mg/L'ye düşmüştür. 30 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonu içinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Konsantrasyon 40 mg/L olduğunda nitrat giderim verimi azalma göstermiştir. Ilk 10 dk reaksiyon süresi sonunda %12 nitrat giderimi elde edilirken; 60 dk süre sonunda ortamda 5 mg/L civarında nitrat bileşiği bulunmaktadır. Bu değer 50 mg/L'ye çıkarıldığında nitrat giderim verimi de azalmıştır. Deney sonunda %64 oranında nitrat giderimi elde edilmiştir. Su içerisinde kalan nitrat konsantrasyonu ise sınır değerin (>10 mg/L) çok üzerindedir. Elde edilen bu sonuçlara göre, nitrat başlangıç değeri magnezyum ile indirgenme verimini etkilemektedir. Optimum şartlarda (90 W/2,5 g/L) elde edilen verilere göre başlangıç 20 mg/L veya 30 mg/L NO_3^--N değeri için uygundur.

5.3 Nitrat Gideriminde Elde Edilen Sinerjistik Etkilerin Partikül Yüzey Analizleri ile Açıklanması

Mg^0 partikülleri ile nitratın su içerisinde pH kontrolsüz denitrifikasyonu teorik olarak aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir [39]:

$$2NO_3^- + 5Mg^0 + 6H_2O \leftrightarrow 5Mg(OH)_{2(k)} + N_2(g) + 2OH^- \qquad E^0 = 3{,}61\ V \qquad (5.6)$$

$$NO_3^- + Mg^0 + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_{2(k)} + NO_2^- \qquad E^0 = 3{,}21\ V \qquad (5.7)$$

$$NO_3^- + 4Mg^0 + 6H_2O \leftrightarrow 4Mg(OH)_{2(k)} + NH_3(g) + OH^- \qquad E^0 = 3{,}25\ V \qquad (5.8)$$

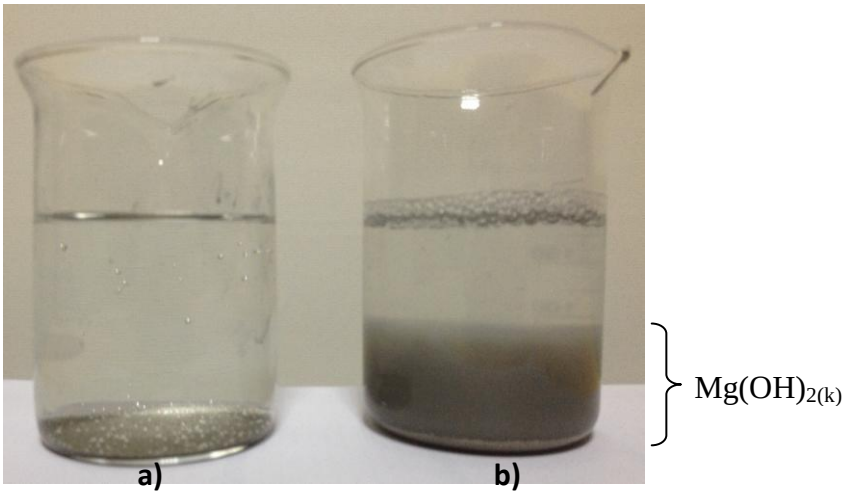
Yukarıda verilen reaksiyonlardan da görüleceği üzere pH kontrol edilmediği durumlarda kirletici parametrelerin magnezyum partikülleri ile indirgenmeleri teorik olarak alkali ortamda gerçekleşmektedir. Sıfır yüklü magnezyum partikülleri ilave edilmiş nitratlı çözeltilerde ölçülen yüksek pH değerleri bu çıkarımı doğrulamaktadır. Nitrat içerikli çözeltilere Mg^0 partikülleri ilave edildikten hemen sonra (< 1dk) pH 7'den 11 seviyesine hızlı bir şekilde yükselmiş ve daha sonra bir miktar azalarak reaksiyon sonuna kadar 10,5−11 aralığında sabit kalmıştır (Şekil 5.5b). Ancak pH kontrolsüz ortamda yukarıda verilen reaksiyonların sadece reaksiyon başlangıcında ve oldukça sınırlı bir düzeyde gerçekleştiği düşünülmektedir. Çünkü kesikli reaktör

düzeneğinde gerçekleştirmiş olduğumuz deneysel çalışmalar kapsamında sıfır yüklü magnezyum partikülleri içeren çözeltilerde pH kontrolsüz olarak önem arz edecek düzeyde bir nitrat giderimi elde edilmemiştir. Bu sonuçlara göre, magnezyum metalik partiküllerin suya ilave edildikten hemen sonra oksitlenerek reaktif özelliklerini kaybettikleri anlaşılmaktadır. Reaksiyonun hemen başlangıcında pH değerinin 10,5−11 seviyelerine çıkmış olması ortamda magnezyum hidroksit oluştuğu anlamına gelmektedir. Aşağıda gösterilen reaksiyona göre magnezyum hidroksit katılaşması pH 10,3'ün üzerinde gerçekleşmektedir [39]:

$$Mg(OH)_{2(k)} \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^{-} \qquad K_{ç} = 10^{-10,7}\ (T= 25\ ^{o}C) \qquad (5.9)$$

Literatürde yer alan bazı araştırmalarda magnezyum metalik partiküllerin suyla temas ettikten kısa bir süre sonra yüzeylerinin ince bir magnezyum oksit film tabakasıyla kaplandığı rapor edilmektedir [40]. Yüzeyi oksit bir film ile kaplanan metalik partikül aktivitesini kaybederek indirgeyici bir ajan olma işlevini yitirmektedir. Asit ilavesi ile partikül yüzeyinde oluşan oksit tabaka çözündürülerek metalik magnezyum partikülünün reaktif özelliğine süreklilik kazandırılmaktadır. Nitekim pH asidik koşullarda kontrol edilerek yürütülen deneylerde nitratın hızlı bir şekilde denitrifiye edilmiş olması bu sebepten ötürüdür. Fakat magnezyum yüzey aktivitesini muhafaza etmek için suya sürekli asit veya tampon çözelti ilave edilmesi durumunda kullanılan asit veya tamponun bileşimine göre suyun kirletilme riski söz konusudur. Bu sebeple, sıfır yüklü metalik katalizör ile arıtma işlemlerinin pH kontrolsüz olarak yapılması arıtmanın uygulanabilirliliği açısından oldukça önemlidir. Bu tez çalışması kapsamında, US/Mg^0 uygulaması ile pH kontrolsüz nitrat gideriminde elde edilen iyileştirmeler kayda değer sonuçlar olarak nitelendirilmektedir. Özellikle yüksek ultrasonik güç ve magnezyum doz uygulamalarında nitratın denitrifikasyon kapasitesi ciddi anlamda iyileştirilmiştir. Ultrases ile sıfır yüklü magnezyumun aktive edilmesi sonucunda nitratın indirgenmesi yukarıda yazılan reaksiyonlara göre alkali koşullarda gerçekleşmiştir. Arıtma süresince pH'ın 10,5'in üzerinde seyretmesi ve nitratın denitrifikasyonu neticesinde azot gazı, nitrit ve amonyak gibi azotlu bileşiklerin tespit edilmesi arıtmanın yukarıda belirtilen reaksiyonlara göre gerçekleştiğini gösteren önemli bulgulardır. Ultrasonik etkiyle bağlantılı yukarıdaki reaksiyonların gerçekleştiğini gösteren bir başka önemli kanıt ise fotoğraflama ve X-ışını taraması (XRD) sonucunda tespit edilen magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_{2(k)}$) katı oluşumudur.

Şekil 5.16'da sadece Mg^0 ve US/Mg^0 uygulamalarına pH kontrolsüz tabi tutulmuş nitratlı çözeltilerin arıtma sonrası fotoğrafları gösterilmiştir. Fotoğraflardan da görüleceği üzere ultrases uygulanmadığı durumda reaksiyon sonrası çözeltide kayda değer bir bulanıklık oluşmamıştır (Şekil 5.16a). Fakat ultrases uygulandığı durumda reaksiyon sonrası çözelti oldukça bulanık koyu grimsi bir görüntü sergilemiştir (Şekil 5.16b).



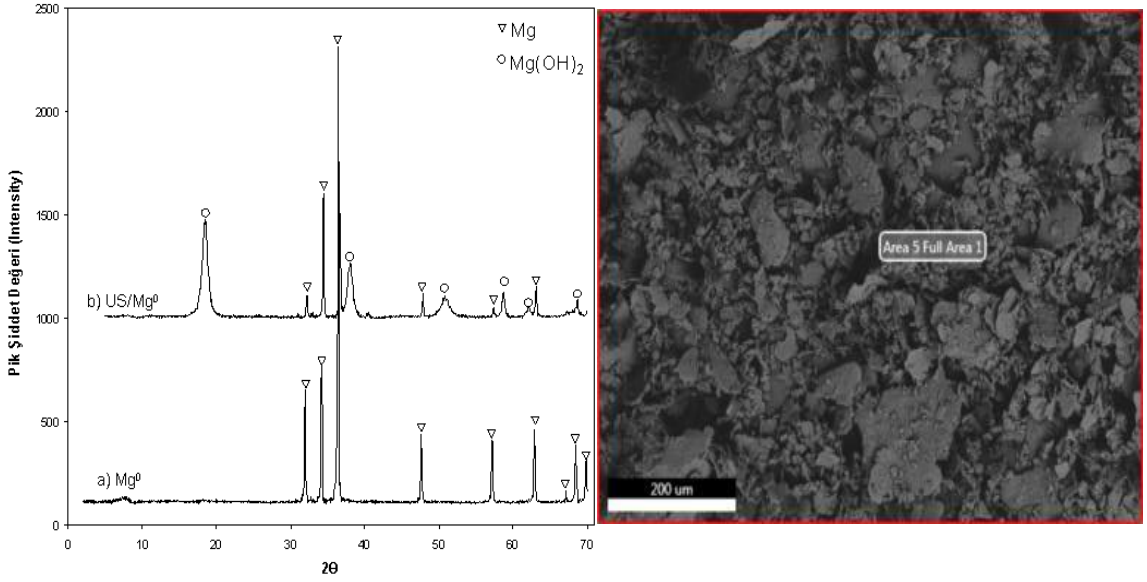
Şekil 5.16 Mg^0 (a) ve US/Mg^0 (b) uygulamaları ile pH kontrolsüz arıtılmış nitratlı çözeltiler; t = 60 dk; Mg^0 doz = 5 g/L; Ultrasonik güç = 120 W

5.4 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Safsu ve nitratlı çözelti ile tek Mg^0 ve birleşik US/Mg^0 (120 W) kullanılarak partikülün yapısal durumu XRD ölçümleri ile tespit edilmiştir (Şekil 5.17). Kırınım yasasına göre 0−70 2Ɵ dalga boyu aralığında tarama yapılmıştır. Partikül yapısını belirlemek için Mg^0, MgO ve $Mg(OH)_2$ karşılık gelen pik şiddeti değerleri ölçülmüştür. XRD analizine göre partikülün çoğunlukla Mg^0 halinde olduğu belirlenmiştir. Mg^0 partikülü tek kullanıldığında MgO oluşumu az da olsa ölçülmüştür. US/Mg^0 birlikte kullanıldığında pik şiddetleri arasında fark olmadığı tespit edilmiştir. Mg^0 partikülünün hekzagonal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.17a'da ultrases uygulanmamış magnezyum metalik partikülleri içeren çözeltinin 60 dk karıştırma işlemi sonucunda santrifüjle çöktürülmesi sonucunda elde edilen katı maddenin XRD sonucunu gösterilmiştir. Şekil 5.17a üzerinde belirgin piklerin tümü sıfır yüklü metalik magnezyum partikülüne aittir. Pikleri oluşturan tüm alanlar analiz edildiğinde ölçüme tabi olan maddenin %99'dan fazlasının metalik magnezyumdan (Mg^0) ve %1'den daha azının ise magnezyum hidroksitten $Mg(OH)_2$ oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar pH kontrolsüz yapılan sadece magnezyum uygulaması ile nitratın denitrifiye edilemediğini ortaya koyan

sonuçları açık bir şekilde teyit etmektedir. Magnezyum metalik partikülleri içeren çözeltinin 1 saat ultrases ile muamele edildikten sonra santrifüjle çöktürülmesi sonucunda elde edilen katı maddenin XRD sonucu Şekil 5.17b'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere Mg^0 ve $Mg(OH)_2$ pikleri belirgin olup XRD ölçümü yapılan numunenin bu iki maddenin bileşiminden oluştuğu anlaşılmaktadır. Yapılan XRD ölçümleri neticesinde US/Mg^0 ile nitratın pH kontrolsüz denitrifikasyonunun 5.6-5.8 nolu reaksiyonlara göre gerçekleştiği kesinlik kazanmıştır. Hangi reaksiyonun baskın olduğu reaksiyonun hızı ile alakalıdır. Daha önce de rapor edildiği gibi reaksiyon hızı arttıkça hidrojen gazına dönüşüm oranı artmaktadır.

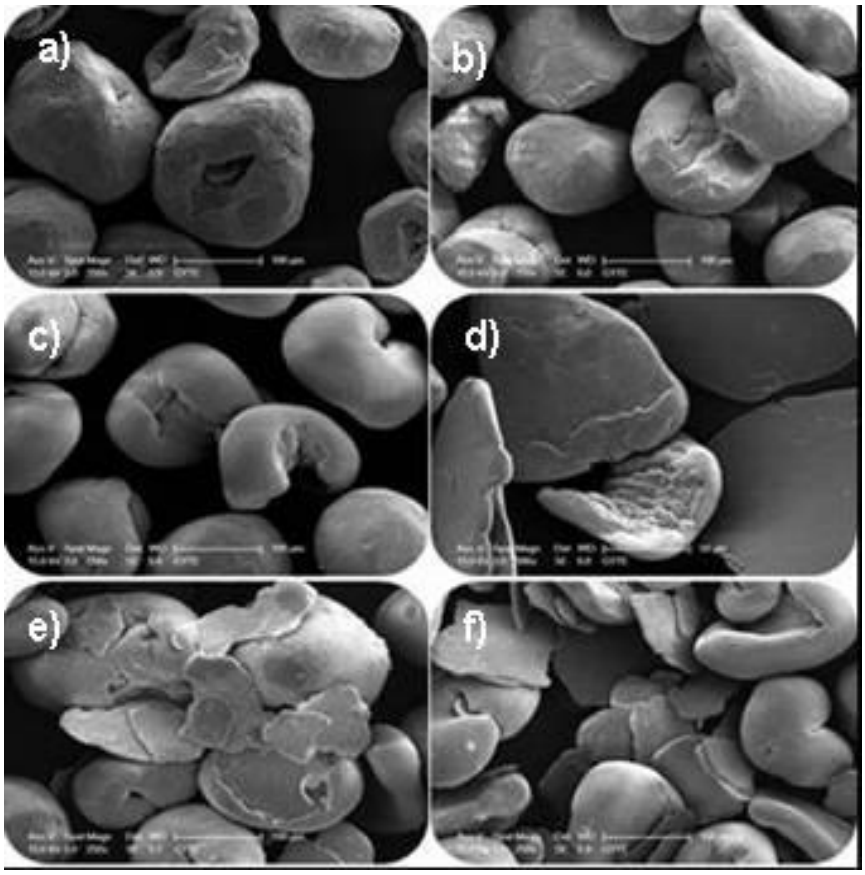
$$Mg^0 + 2H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_{2(k)} + H_{2(g)} \qquad E^o_{ox\text{-}red} = 1{,}87\ V \qquad (5.10)$$



Şekil 5.17 pH kontrolsüz sıfır yüklü magnezyumun (Mg^0) magnezyum hidroksite ($Mg(OH)_2$) oksitlenmesinde ultrasesin etkisi; a) Mg^0 (5 g/L); b) US/Mg^0 (120 W−5 g/L); NO_3^-−N = 50−55 mg/L; t = 60 dk

Sıfır yüklü magnezyum partikülleri (Mg^0) içeren nitratlı çözeltiler ultrases (US) ile proses edildiğinde nitrat gideriminde ciddi sinerjistik etkiler gözlenmiştir. Şöyle ki, bu metotların tekli uygulamaları ile kayda değer bir nitrat giderimi sağlanamazken birlikte kullanıldıklarında yüksek verimde nitratın denitrifikasyonu sağlanmıştır. Birleşik US/Mg^0 uygulaması ile nitrat gideriminde elde edilen sinerjistik etkiler Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM-EDS) ile gerçekleştirilen partikül yüzey analizleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Şekil 5.18'de farklı güçlerde ultrases uygulamalarına tabi tutulmuş sıfır yüklü magnezyum partiküllerine ait SEM fotoğrafları gösterilmektedir. Çizelge 5.1'de ise Şekil 5.18'de yer alan her bir SEM

fotoğrafında gösterilen partiküllerin yüzey EDS analiz sonuçları sunulmuştur. pH kontrolsüz sadece Mg^0 ile gerçekleştirilen nitrat arıtma işlemleri sonucunda analiz edilen Mg^0 partikülleri boyut ve şekil olarak orijinal magnezyum partiküllerinden farklı bir görünüm sergilememektedir (Şekil 5.18a-b).



Şekil 5.18 Ultrases uygulamaları sonrasında metalik magnezyum partiküllerine ait SEM görüntüleri; a) Orjinal Mg^0; b) Mg^0 (0 W); c) US/Mg^0 (30 W); d) US/Mg^0 (60 W); e) US/Mg^0 (90 W); f) US/Mg^0 (120 W); NO_3^-–N = 50 mg/L; Mg^0 dozu = 5 g/L; pH kontrolü yok; t = 60 dk; 250x

Bunun en önemli nedeni sıfır yüklü magnezyumun pH kontrolsüz nitratlı çözeltilerde reaksiyon oluşturmamış veya sınırlı oranda oluşturmuştur. Reaksiyon başlangıcındaki oksitlenmeden ötürü Mg^0 ile nitrat arasındaki indirgeme-yükseltgeme reaksiyonu gerçekleşmediğinden partiküllerin fiziksel yapılarında da önemli bir değişim gözlenmemiştir. Fakat ultrases uygulamasına maruz bırakılmış partiküllerin hem şekilsel hem de boyut olarak değişikliğe uğradıkları görülmektedir. Partiküllerin ultrases ile parçalanması birim dozda yüzey alanını arttıracağından arıtma performansına şüphesiz olumlu yönde etki etmektedir. Orijinal Mg^0 partikülü spesifik yüzey alanı 0,48 m^2/g iken; ultrases uygulaması (90 W) sonucunda partikül yüzey alanı

0,98 m^2/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuca göre, ultrases etkisi sonucu Mg^0 yüzey alanı % 51 oranında artmıştır. Ayrıca, pH kontrolsüz US/Mg^0 ile yüksek oranda nitrat gideriminin asıl darbeli ultrases mekanik kuvvetlerin yüzey temizleme etkisinden kaynaklandığı da düşünülmektedir. Bu konu EDS analizleri ile daha net bir şekilde açıklığa kavuşturulmaktadır. Su ile temas ettirilmemiş orijinal metalik magnezyum partiküllerin (arıtma öncesi) yüzey elementel bileşimi yaklaşık %8 oksijen ve %92 magnezyumdan oluşmaktadır (Şekil 5.18a ve Çizelge 5.1).

Arıtma öncesi metalik partiküllerin az da olsa oksitlendiği görülmektedir. Sıfır yüklü magnezyum çok reaktif (E^o = 2,37 V) bir element olduğu için hava ile teması sonucunda oksitlenmektedir. Özellikle atmosfer nem oranı arttığında oksitlenme çok daha hızlı gerçekleşmektedir [40]. Ambalajından çıkartılması, tartılması ve çözeltiye ilave edilmesi esnasında partikül yüzeyinin bir miktar oksitlenmesi kaçınılmazdır. Fakat pH kontrolsüz tek başına Mg^0 uygulamalarında, magnezyum partikülleri nitratlı çözeltiye ilave edilip 60 dk karıştırıldıktan sonra santrifüjlenen ve kurutulan partiküller için yapılan EDS analiz sonuçları partikül yüzeyinde oksijen seviyesinin %25 oranında arttığını göstermektedir (Şekil 5.18b ve Çizelge 5.1). Partikül yüzeyinde tespit edilen bu yüksek oksijen seviyesi nedeniyle sadece Mg^0 uygulaması ile pH kontrolsüz nitrat gideriminin neden sağlanamadığı açıklığa kavuşturulmaktadır. Farklı güçlerde uygulanan ultrasonik arıtma ile partikül yüzeylerinde oluşan oksitlenmenin azaldığı EDS analiz sonuçlarından açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.18c-f ve Çizelge 5.1). 30, 60 90 ve 120 W ultrases güç uygulamalarında magnezyum metalik partikül yüzeylerinde sırasıyla %19, %15, %13 ve %8 civarında elementel oksijen tespit edilmiştir (Çizelge 5.1). Ultrasonik güç değeri arttıkça artan mekanik kuvvetlerin etkisiyle partikül yüzey oksitlenmesinin daha verimli bir şekilde elimine edildiği anlaşılmaktadır. Özellikle 120 W ultrases uygulaması sonunda partikül yüzey elementel bileşimi orijinal magnezyum partikülleri ile aynıdır (Şekil 5.18f). Ultrasesin belirtilen bu mekanik etkisinden ötürüdür ki, nitratın pH kontrolsüz sıfır yüklü magnezyum partikülleri ile denitrifikasyonu verimli bir şekilde gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.1 Sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) partikül yüzey elementel madde dağılımına ultrasesin etkisi

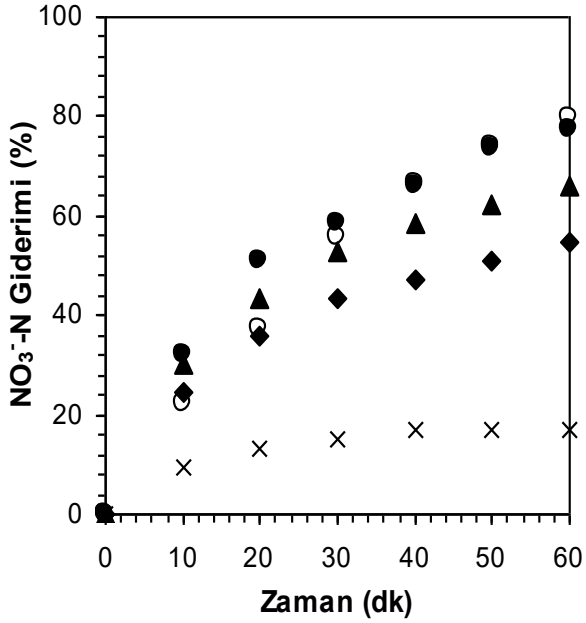
Örnek Adı	**Elementel Bileşim (%)**	
	Mg	**O**
Orijinal Mg^0	92,07	7,93
US/Mg^0 (0 W−5 g/L)	75,19	24,81
US/Mg^0 (30 W−5 g/L)	81,34	18,66
US/Mg^0 (60 W−5 g/L)	84,67	15,33
US/Mg^0 (90 W−5 g/L)	86,09	13,91
US/Mg^0 (120 W−5 g/L)	91,62	8,38

Ultrases gücü arttıkça yüzey oksitlenmesi de azalmaktadır. Ultrases kesme kuvvetleri ve hidroksil radikal oksidasyon reaksiyonları neticesinde partikül yüzeyini temizleyerek ve aktif hale getirerek pasif film oluşumunu engellediği EDS sonuçları ile tespit edilmiştir. SEM-EDS sonuçlarına bakıldığında 120 W ultrases gücünde ultrasonik dalgalar altında difüzyon hızı arttığından oluşan kavitasyon kabarcıklarının partikülleri daha küçük boyutlara parçaladığı ve partikül yüzey alanını arttırarak kısa sürede giderim sağladığı ortaya konmuştur.

5.5 Sıfır Yüklü Magnezyum Partikülünün Geri Kazanımı

Ultrases kesme kuvvetleri sayesinde reaktif yapıya sahip magnezyum partikülünün geri kazanılarak tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Mg^0 tek başına ve ultrases ile birleşik uygulanarak reaktif ve reaktif olmayan (geri kazanılan) magnezyum partikülü gravimetrik teste göre belirlenmiştir. Kesikli reaktör düzeneğinde nitrat solüsyonu 60 dk süreyle US/Mg^0 ile arıtılmış ve deney sonunda nitrat örneği santrifuj tüplerine konarak 8000 rpm'de 10 dk santrifuj edilmiştir. Ardından üst faz çekilerek kalan magnezyum partikülü deneyde tekrar kullanılarak nitrat indirgenmesindeki verimliliği test edilmiştir. Ultrases ile birleşik uygulamada 60 dk deney sonunda nitrat çözeltisi içindeki magnezyum konsantrasyonu azaldığından ancak %60 civarında magnezyum metali geri kazanılabilmiştir. Buna karşılık ultrases uygulanmadan magnezyum metali tek başına kullanıldığında nitrat ile reaksiyon çok yavaş olduğundan %95 oranında magnezyum partikülü geri kazanılmıştır. Başlangıçta ve geri kazanılan magnezyum ile yapılan nitrat giderim değerleri Şekil 5.19'da gösterilmiştir. 60 dk reaksiyon sonunda birleşik US/Mg^0 prosesi ile ilk başta %80 oranında nitrat giderimi elde edilmiştir. Ardından 4 kez geri

kazanım amacıyla magnezyum nitrat gideriminde kullanılmıştır. US/Mg^0 ile 60 dk sonunda giderim verimleri sırasıyla %77, %66, %55 ve %17 oranında elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, ilk geri kazanımda magnezyum partikülünün reaktifliğinin devam ettiği görülmektedir. Ultrasonik kesme kuvveti etkisi ile yüzeyde kırılmalar ile BET yüzey alanı arttığından nitrat indirgenmesi devam etmektedir. Ardından magnezyum metalinin geri kazanımı devam ettiğinde nitrat giderimide azalma göstermiştir. 4 kez kullanılan Mg^0 metali geri kazanım sonunda nitrat giderim verimi %17'ye kadar azalmıştır. Elde edilen sonuca göre, hem magnezyum partikül kaybı sebebiyle toplam yüzey alanı azaldığından hem de partikül yüzeyi zamanla oksitlendiğinden nitrat indirgenmesi sağlanamamaktadır.

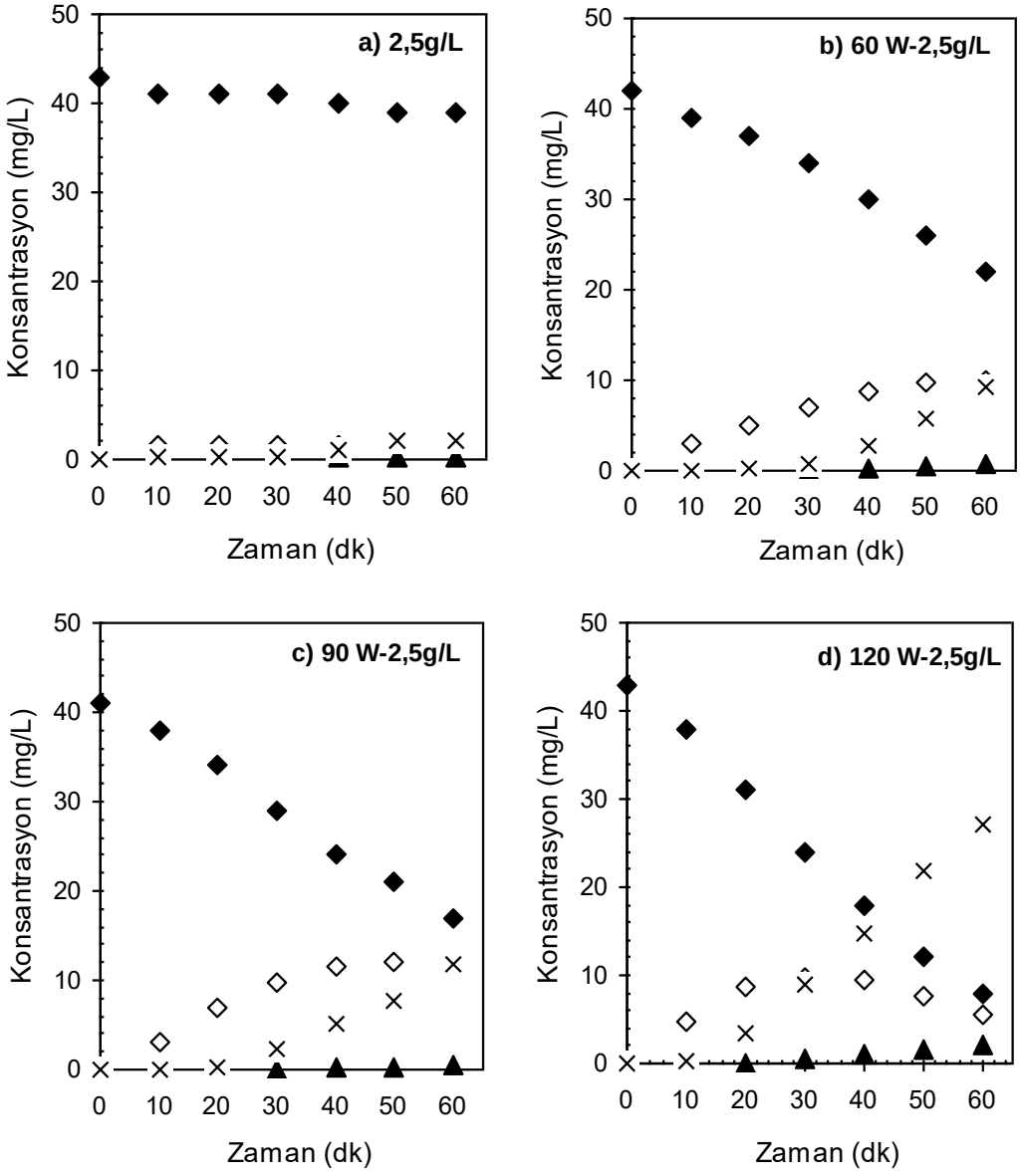


Şekil 5.19 pH kontrolsüz nitrat indirgemesinde ultrasonik güç altında Mg^0 partikülünün geri kazanılabilirliği; Başlangıç NO_3^--N = 50 mg/L; Mg^0 doz = 5 g/L; US = 90 W; ○: Orijinal; ●: Geri kazanım 1; ▲: Geri kazanım 2; ♦: Geri kazanım 3; X: Geri kazanım 4

5.6 Ultrasonik Ortamda Sıfır Yüklü Magnezyum ile Yeraltı Suyunda Nitrat Giderimi

Standart nitrat çözeltilerinde denendikten sonra US/Mg^0 arıtma metodu ayrıca nitrat içeriği yüksek bir yeraltı suyunun arıtılmasında test edilmiştir. Yine kesikli reaktör düzeneğinde gerçekleştirilen deneylerde NO_3^--N konsantrasyonu 40−45 mg/L aralığında olan bir yeraltı suyu kullanılmıştır. 2,5 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı yeraltı suyu örneklerine ultrases 60, 90 ve 120 W değerlerinde uygulanarak arıtma işlemleri

gerçekleştirilmiştir. Yeraltı suyu örneklerinde nitratın birleşik US/Mg^0 ile denitrifikasyonu sonucunda zamana bağlı kalan azot cinsinden nitrat ve oluşan nitrit, amonyum ve azot gazı miktarları Şekil 5.20' de sunulmuştur.



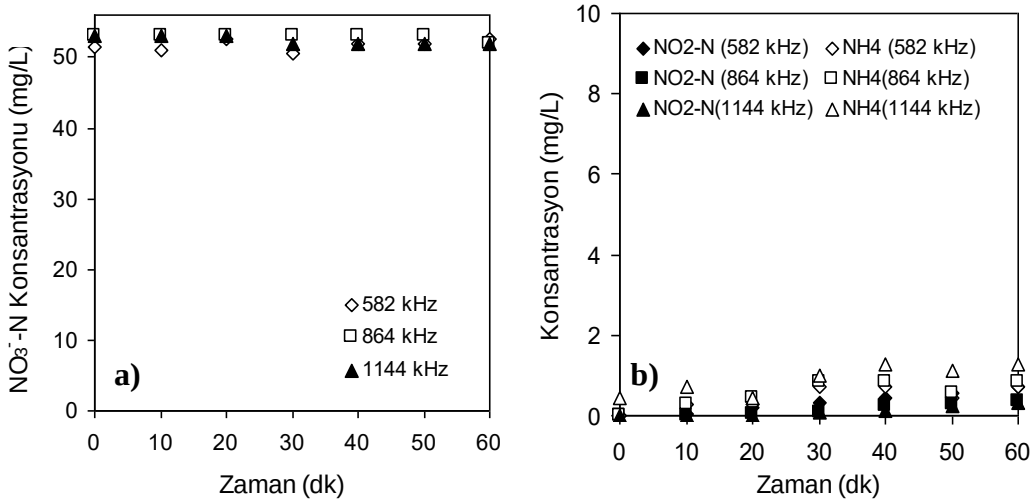
Şekil 5.20 Yeraltı suyunda US/Mg^0 ile nitratın denitrifikasyonu sonucunda oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı değişimi; Başlangıç NO_3^--N = 41–45 mg/L; Mg^0 doz = 2,5 g/L; ◆: NO_3^--N; ◇: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; x: N_2-N

Arıtma süresince herhangi bir şekilde suya asit veya tampon çözelti ilavesi yapılmamıştır. Sıfır yüklü magnezyum partikülleri (2,5 g/L) içeren nitratlı yeraltı suyunun 200 rpm'de 60 dakika karıştırılması sonucunda yaklaşık %7–8 civarında bir nitrat giderimi sağlanmış ve buna karşılık 1,5–2 mg/L nitrit azotu, 2 mg/L azot gazı ve çok az miktarda (< 0,5 mg/L) ise amonyum azotu oluşmuştur (Şekil 5.20a). Yine aynı

dozda Mg^0 partikülleri içeren yeraltı suyuna ultrases 60 W'da bir saat süreyle uygulandığında yaklaşık % 45–50 civarında nitrat denitrifikasyonu sağlanmış ve bu giderime karşılık ortalama 10 mg/L nitrit azotu, 9 mg/L azot gazı ve 1 mg/L amonyum azotu oluşmuştur (Şekil 5.20b). Bu sonuçlardan da görüleceği üzere ultrases uygulamasıyla nitratın magnezyumla denitrifikasyonu ciddi ölçüde artmıştır. Benzer uygulamalar 90 W'da gerçekleştirildiğinde nitrat giderimi %59 seviyesine çıkmış ve arıtma sonucunda 12 mg/L NO_2^--N, 12 mg/L N_2 ve 0,5 mg/L NH_4^+–N oluşmuştur (Şekil 5.20c). Son olarak 120 W'lık bir ultrasonik enerji 2,5 g/L magnezyum partikülleri içeren yeraltı suyu örneklerine uygulandığında %80 üzerinde nitrat giderimi elde edilmiş ve arıtma sonucunda 5–6 mg/L nitrit azotu, 2 mg/L amonyum azotu ve 26–27 mg/L civarında azot gazı oluşmuştur (Şekil 5.20d). 90 W sonuçlarıyla karşılaştırıldığında 120 W'da nitratın denitrifikasyonu kayda değer ölçüde hızlanmış ve bunun sonucu olarak da ortamda ağırlıklı olarak azot gazı oluşmuştur. Nitratın denitrifikasyon hızı arttıkça azot gazına dönüşümü de artış göstermiştir.

5.7 Frekans Ayarlanabilir Ultrases ile Nitratın Denitrifikasyonu

Laboratuvarda mevcut olan Meinhardt marka yüksek frekansta çalışan ultrases cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan nitratlı çözeltiye (50 mg NO_3^--N/L) 582, 864 ve 1144 kHz frekanslarında uygulamalar yapılmıştır. Farklı ultrasonik frekanslarda NO_3^--N, NO_2^--N ve NH_4^+ konsantrasyon değişimi Şekil 5.21a ve b' de gösterilmiştir.

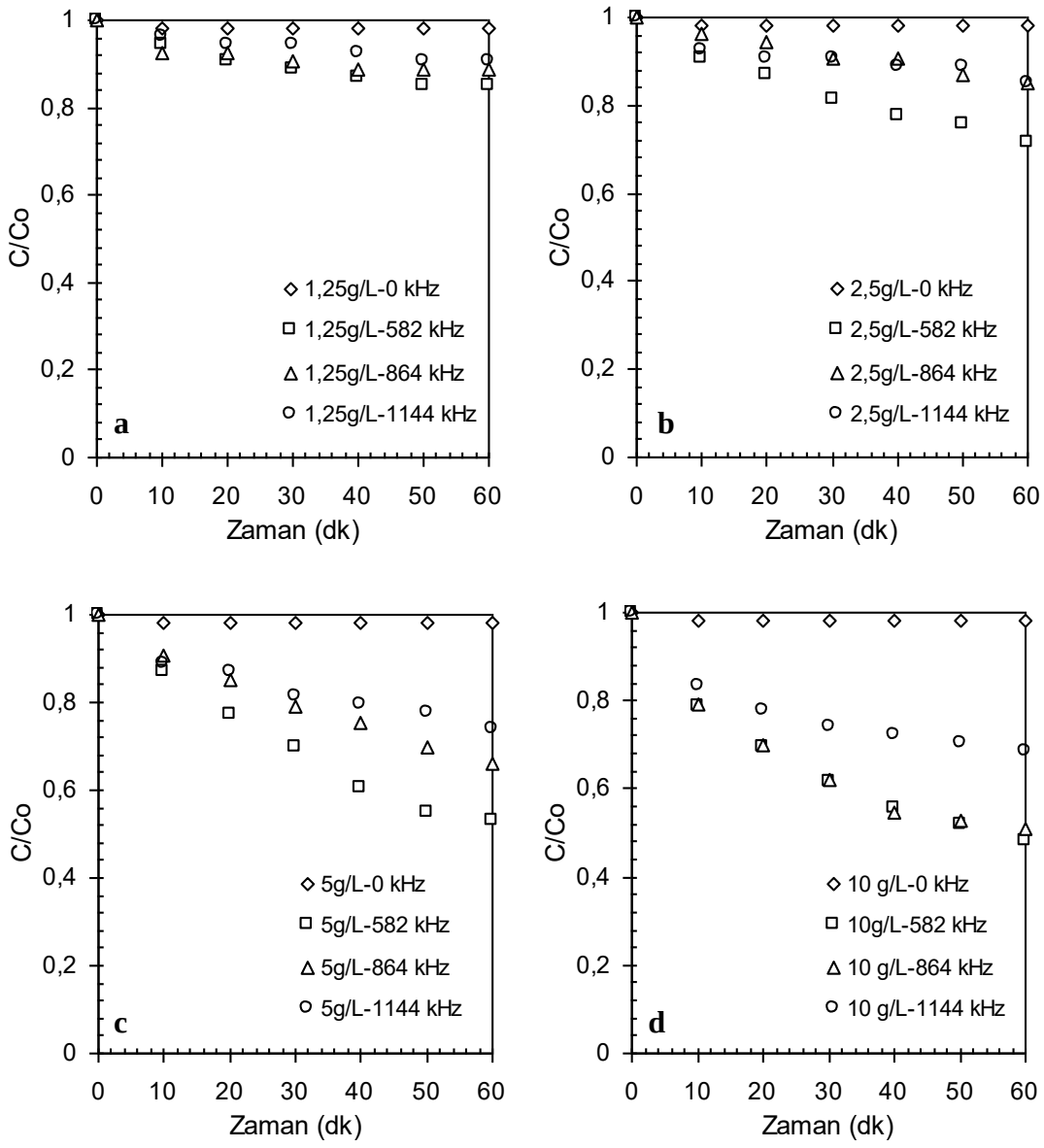


Şekil 5.21 Yüksek frekanslı ultrases ile nitratın denitrifikasyonu. a)Ultrases frekansının etkisi; b) Azot bileşikleri konsantrasyonu; NO_3^-–N konsantrasyonu = 50–55 mg/L

Uygulanan 3 frekansın nitrat gideriminde etkili olmadığı görülmüştür. Yüksek frekansta (1144 kHz) ultrases uygulandığında amonyum konsantrasyonunun arttığı belirlenmiştir. Yüksek frekansta ortamda proton üretimi de arttığından giderim biraz daha fazla elde edilmiştir.

5.7.1 Frekans Ayarlanabilir Ultrases ve Sıfır Yüklü Magnezyumun Tekli ve İkili Uygulamaları ile Nitratın Denitrifikasyonu

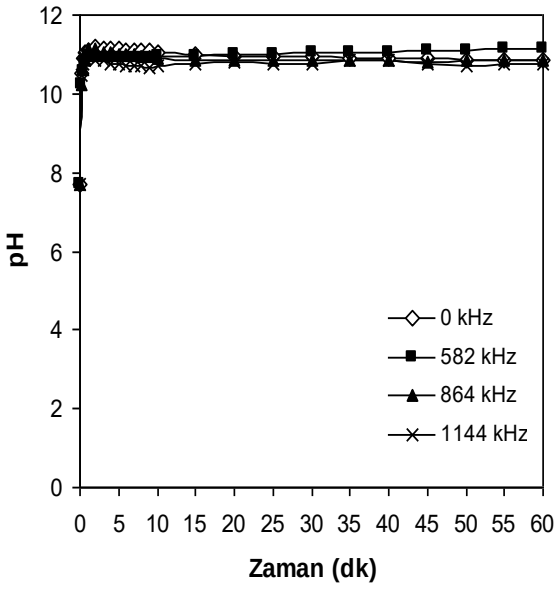
Araştırmanın bu safhasında ultrases (US) ile sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) partikülleri aktive edilerek pH kontrolsüz nitratın denitrifikasyonu amaçlanmıştır. Bu kapsamda nitrat içerikli numuneler (200 mL) sadece ultrases (US), sadece sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ve birleşik US/Mg^0 arıtma prosesleri ile farklı ultrasonik frekans (582, 864 ve 1144 kHz) ve magnezyum doz (1,25, 2,5, 5 ve 10 g/L) değerlerinde pH kontrolsüz olarak arıtma işlemlerine tabi tutulmuştur. Şekil 5.21b'den görüleceği üzere farklı frekanslarda yapılan ultrases uygulamaları sonucunda hiçbir şekilde nitrat giderimi sağlanamamıştır. Ultrases prosesi daha çok oksidasyon özellikli bir proses olduğundan nitratın kimyasal redüksiyonunda etkin bir rol almamaktadır. Bu kapsamda nitrat içerikli çözeltilere sıfır yüklü magnezyum partikülleri farklı miktarlarda (1,25–10 g/L) ilave edilerek 60 dk süreyle ultrasonik arıtma uygulanmıştır. Ultrases uygulaması yapılan çözeltilerde Mg^0 ile nitratın pH kontrolsüz denitrifikasyonu etkili bir şekilde gerçekleşmiştir (Şekil 5.22a–d). Yalnız Mg^0 partikülleri kullanıldığında nitratlı çözeltilerin pH değeri reaksiyon başlangıcında hızlı bir şekilde yükseldiğinden (10,5–11) reaksiyon sonunda muhtemelen partikül yüzeyleri oksitlenmiş ve bunun sonucu olarak da magnezyumun nitratı indirgemesi olanaksız hale gelmiştir. Denitrifikasyon hız sabitleri ise sırasıyla 0,0002 dk^{-1} olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.22 Mg^0 ve US/Mg^0 ile nitratın pH kontrolsüz denitrifikasyonu. NO_3^-–N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; Mg^0 doz: a) 1,25 g/L; b) 2,5 g/L; c) 5 g/L; d) 10 g/L

Başlangıçta 1,25 g/L magnezyum partikülleri içeren çözeltilere 582, 864 ve 1144 kHz ultrasonik frekans 60 dk süreyle uygulandığında nitrat giderimi sırasıyla %15, %11 ve %9; birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri ise sırasıyla 0,0026, 0,0017 ve 0,0016 dk^{-1} olarak belirlenmiştir (Şekil 5.22a). 2,5 g/L doz ile 582, 864 ve 1144 kHz ultrasonik frekanslarda birleşik magnezyum-ultrases uygulamaları ile 60 dk sonunda giderilen nitrat oranları sırasıyla %28, %15 ve %15; denitrifikasyon hız sabitleri ise sırasıyla 0,0053, 0,0026 ve 0,0021 dk^{-1} olarak belirlenmiştir (Şekil 5.22b). 5 g/L doz için 582, 864 ve 1144 kHz ultrasonik frekanslarda gerçekleştirilen ultrases uygulamaları ile elde edilen nitrat giderim oranları sırasıyla %47, %34 ve %26 ve denitrifikasyon hız katsayıları ise 0,011, 0,0067 ve 0,0045 dk^{-1} olarak belirlenmiştir (Şekil 5.22c).

Son olarak doz 10 g/L'ye arttırıldığında 582, 864 ve 1144 kHz ultrasonik frekansda US/Mg^0 ile nitratın sırasıyla %52, %49 ve %31'i denitrifiye edilmiş ve indirgenme hız katsayıları ise 0,0116, 0,011 ve 0,0055 dk^{-1} olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.22d). Bu sonuçlardan da görüleceği üzere farklı frekanslarda ultrases uygulaması sonucunda düşük frekans değerinde giderimin daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Birinci dereceden reaksiyon hız katsayılarına göre uygulanan ultrases frekans miktarı arttıkça nitratın denitrifikasyon hızı azalma göstermiştir. Bu nedenle nitratın birleşik ultrases ve magnezyum (US/Mg^0) ile pH kontrolsüz arıtılmasında 582 kHz optimum frekans olarak belirlenmiştir. Ayrıca pH kontrolsüz yapılan uygulamalarda magnezyum doz miktarının artırılması nitratın denitrifikasyonuna pozitif yönde katkı sağlamıştır. Örneğin, ultrasonik frekans 582 kHz' de sabit tutulduğunda 1,25, 2,5, 5 ve 10 g/L magnezyum doz uygulamalarında gerçekleştirilen birleşik arıtma işlemleri sonucunda nitratın sırasıyla yaklaşık %15, %28, %47 ve %52 oranında denitrifiye edilmiş, birinci dereceden denitrifikasyon hız katsayıları ise sırasıyla 0,0065, 0,0090, 0,02 ve 0,027 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.

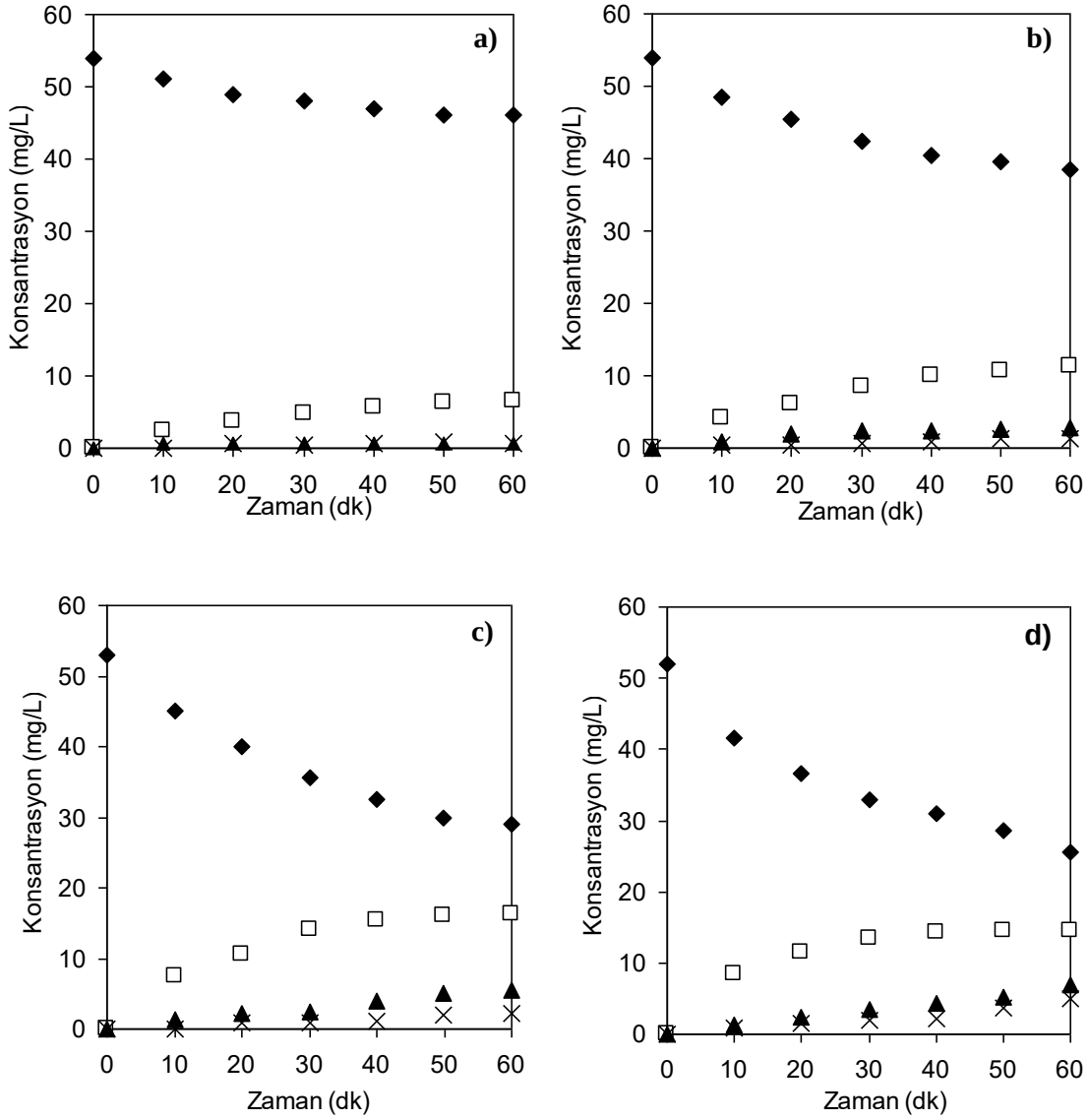


Şekil 5.23 US/Mg^0 ile pH değişimi; Başlangıç NO_3^-–N konsantrasyonu = 50 mg/L; Mg^0 doz = 5 g/L

5.7.2 Birleşik Yüksek Frekanslı Ultrases ve Sıfır Yüklü Magnezyum (US/Mg^0) ile Nitratın Denitrifikasyonu Sonucunda Oluşan Azot Bileşikleri

Ultrases (US) ve sıfır yüklü magnezyumun (Mg^0) ikili uygulamaları (US/Mg^0) kapsamında nitrat içerikli çözeltilere sıfır yüklü magnezyum partikülleri farklı dozlarda

(1,25, 2,5, 5 ve 10 g/L) ilave edilerek farklı ultrasonik frekans (582, 864 ve 1144 kHz) altında 60 dk süreyle nitrat indirgenme işlemi uygulanmıştır (Şekil 5.24a-d). Nitrat denitrifikasyonu sonucu oluşan azotlu bileşiklerin (NO_2^--N, NH_4^+-N ve N_2) zamana bağlı konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Azot cinsinden nitrat (NO_3^-), nitrit (NO_2^-), amonyum (NH_4^+) konsantrasyonları analitik yöntemlerle, azot gazı (N_2) konsantrasyonu ise Materyal-Metot kısmında açıklandığı gibi toplam azot kütle dengesinden hesaplanmıştır (Denklem 4.1).

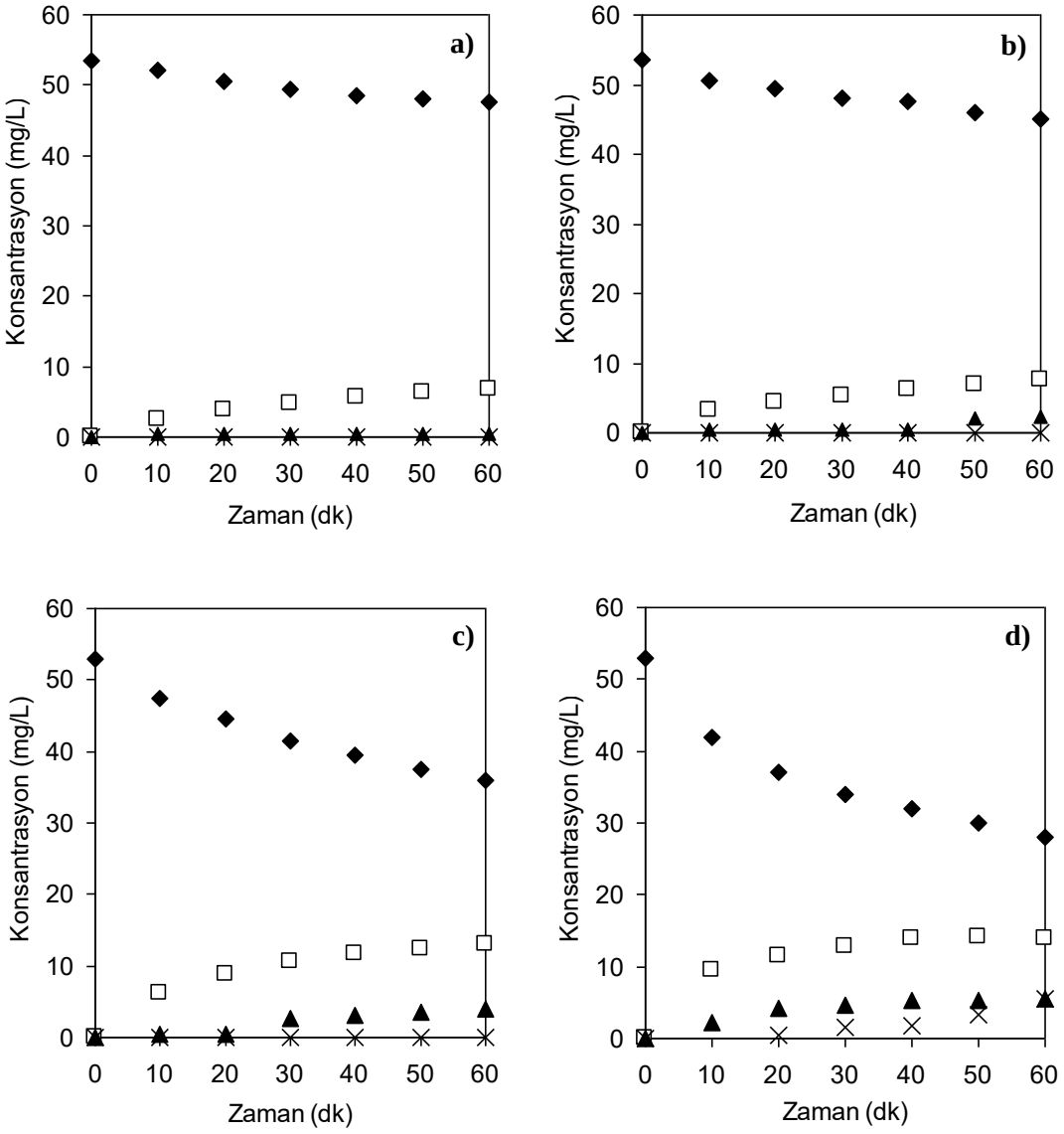


Şekil 5.24 US/Mg^0 ile nitratın arıtılmasında magnezyum dozunun azotlu bileşik oluşumuna etkisi; Ultrasonik frekans= 582 kHz; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; Mg^0 doz a) 1,25 g/L; b) 2,5 g/L; c) 5 g/L; d) 10 g/L; ◆: NO_3^--N; □: NO_2-N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N

1,25 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 582 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 54 mg/L'den 46

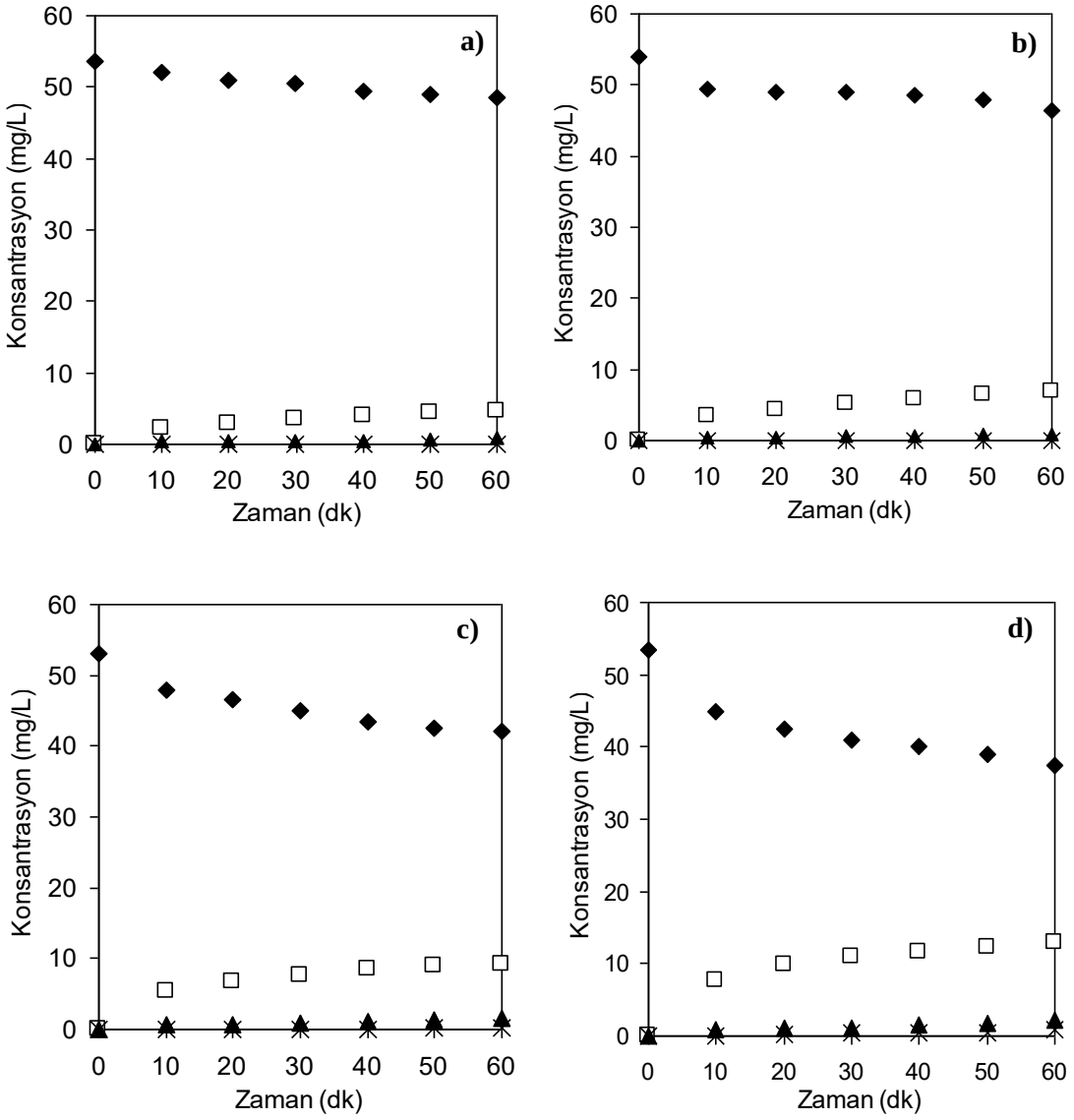
mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 6–7 mg/L'si nitrit azotu, amonyak azotu ve azot gazı oluşumu ise 1 mg/L'nin altında ölçülmüştür (Şekil 5.24a). 2,5 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 582 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 54 mg/L'den 38 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 11 mg/L'si nitrit azotu, amonyak azotu 2–3 mg/L'ye ve azot gazı oluşumu ise 1-2 mg/L ölçülmüştür (Şekil 5.24b). 5 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 582 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 53 mg/L'den 29 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 16 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 5–6 mg/L ve azot gazı oluşumu ise 2–3 mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 5.24c). 10 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 582 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 53 mg/L'den 25 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 14 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 6–7 mg/L'ye ve azot gazı oluşumu ise yaklaşık 5 mg/L ölçülmüştür (Şekil 5.24d).

1,25 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 864 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 54 mg/L'den 47 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 6–7 mg/L'si nitrit azotu olarak ölçülmüştür. Buna karşın amonyum azotu ve azot gazı oluşumu görülmemiştir (Şekil 5.25a). 2,5 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 864 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 54 mg/L'den 45 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 6–7 mg/L'si nitrit azotu, 2 mg/L'si amonyum azotuna dönüşürken, azot gazı oluşumu olmamıştır (Şekil 5.25b). 5 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 864 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 53 mg/L'den 36 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 12–13 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 4 mg/L ölçülmüştür. Azot gazı oluşum 1 mg/L'nin altında ölçülmüştür (Şekil 5.25c). 10 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 864 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 53 mg/L'den 28 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 13–14 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 5–6 mg/L'ye ve azot gazı oluşumu ise yaklaşık 5 mg/L ölçülmüştür (Şekil 5.25d).



Şekil 5.25 US/Mg^0 ile nitratın arıtılmasında magnezyum dozunun azotlu bileşik oluşumuna etkisi. Ultrasonik frekans = 864 kHz; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; Mg^0 doz a) 1,25 g/L; b) 2,5 g/L; c) 5 g/L; d) 10 g/L; ◆: NO_3^--N; □: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N

1,25 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 1144 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 53 mg/L'den 48 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 4–5 mg/L'si nitrit azotu olarak ölçülmüştür. Buna karşın amonyum azotu 0,8 mg/L iken, azot gazı oluşumu görülmemiştir (Şekil 5.26a).



Şekil 5.26 US/Mg^0 ile nitratın arıtılmasında magnezyum dozunun azotlu bileşik oluşumuna etkisi. Ultrasonik frekans = 1144 kHz; Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50–55 mg/L), a) 1,25 g/L; b) 2,5 g/L; c) 5 g/L; d) 10 g/L; ◆: NO_3^--N; □: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N

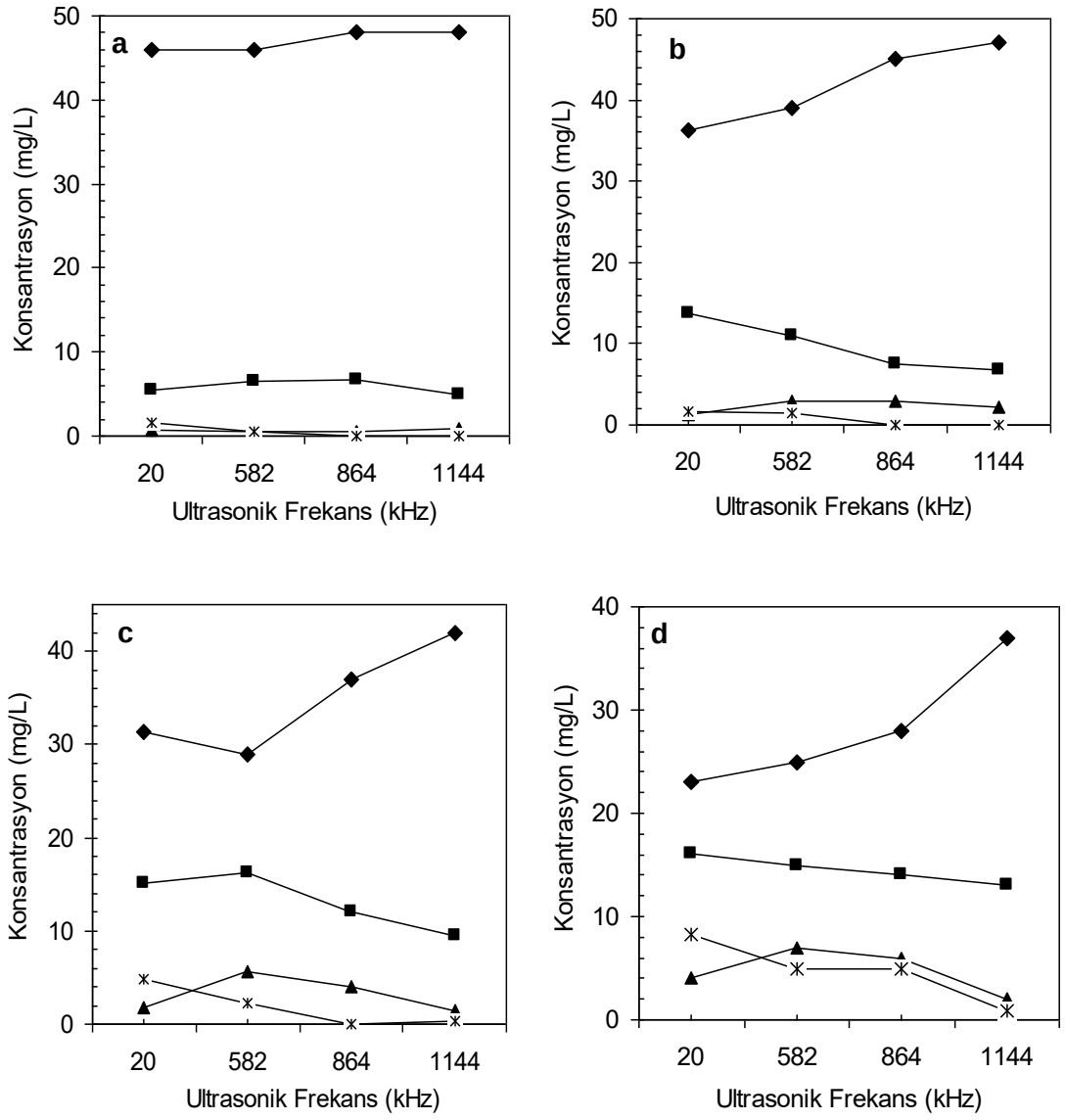
2,5 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 1144 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 54 mg/L'den 46 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 7 mg/L'si nitrit azotu, 1 mg/L'si amonyum azotuna dönüşürken, azot gazı oluşumu olmamıştır (Şekil 5.26b). 5 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 864 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 53 mg/L'den 41 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 8–9 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 1,5 mg/L arasında ölçülmüştür. Azot gazı oluşumu 1 mg/L ölçülmüştür (Şekil 5.26c). 10 g/L magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 1144 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda

nitrat konsantrasyonu 53 mg/L'den 37 mg/L' ye düşmüş ve giderilen nitratın 13 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 2 mg/L ve azot gazı oluşumu ise yaklaşık 1 mg/L ölçülmüştür (Şekil 5.26d).

Sonuçlardan anlaşılacağı üzere, düşük frekansta (582 kHz) nitrat hızı artmıştır. Sıfır yüklü magnezyum dozu arttıkça giderimin arttığı ve nitratın nitrit ile azot gazına indirgendiği görülmüştür. Diğer 864 ve 1144 kHz frekans uygulamalarında düşük magnezyum dozunda nitrat giderimi az olurken, amonyum ve azot gazı eldesi olmamıştır. Yalnızca sıfır yüklü magnezyum partikül doz değeri yüksek uygulanınca nitrat indirgenmesi artış göstermiştir. Özellikle magnezyum yüksek doz (10 g/L) uygulamasında nitrat giderimi 582 kHz'de %51, 864 kHz'de %47 iken 1144 kHz frekansta %30 civarında elde edilmiştir.

5.8 Ultrasonik Frekansın Nitrat Denitrifikasyonuna Etkisi

Ultrases (US) ile sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) partikülleri ile pH kontrolsüz nitratın denitrifikasyonu üzerinde ultrasonik frekansın etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda nitrat içerikli numuneler (200 mL) farklı ultrasonik frekans (20, 582, 864 ve 1144 kHz) ve magnezyum doz (1,25, 2,5, 5 ve 10 g/L) değerlerinde birleşik US/Mg^0 arıtma prosesleri ile arıtma işlemlerine tabi tutulmuştur (Şekil 5.27). Yüksek frekanslı ultrases sisteminde suya uygulanan gücü belirlemek için kalorimetrik güç (Pcal [W]) testi yapılmıştır. Bu test için, su içersinde sıcaklık değeri 5 sn aralıklarla ölçülmüş ve denklem 4.2 kullanılarak güç değeri hesaplanmıştır. Suyun ısı kapasitesi (Cp) 4.2 (J/g*K), reaktörde su kütlesi (M_w) 200 g olarak alınmıştır. Sıcaklık farkı (T) ve zamana (t) göre çizilen eğri denklemi eğimi ($\Delta T/\Delta t$) kullanılarak yapılan hesaplama ile 582 kHz, 864 kHz ve 1144 kHz frekanslarında yaklaşık ultrases güç (W) değerleri sırasıyla 30 W, 28 W ve 27 W olarak belirlenmiştir. 200 mL örnek hacmi için, ortalama güç yoğunluğu 150, 140 ve 135 W/L ve güç şiddetleri 1,31, 1,22 ve 1,18 W/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Buna göre düşük frekanslı (20 kHz) ultrases uygulamalarında 30 W güç değerinde elde edilen sonuçlar dikkate alınarak yüksek frekanslı ultrases sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Ortalama güç yoğunluğu 150 W/L ve güç şiddeti 10,6 W/cm^2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.27 Nitratın pH kontrolsüz US/Mg^0 ile arıtılmasında ultrasonik frekansın etkisi. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; Mg^0 dozu a) 1,25 g/L; b) 2,5 g/L; c) 5 g/L; d) 10 g/L; ◆: NO_3^--N; ■: NO_2^--N; ▲: NH_4^+-N; X: N_2-N

20 kHz frekans değerinde, magnezyum partikül dozu 1,25 g/L seviyesine 30 W'da gerçekleştirilen ultrasonik uygulama ile nitrat giderimi yaklaşık %13 olarak belirlenmiştir ve buna mukabil 5–6 mg/L NO_2^--N, 1,5 mg/L N_2 ve 1 mg/L'den daha az NH_4^+-N oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.27a). Magnezyum doz miktarının artmasıyla birlikte azot gazına dönüşümün arttığı görülmektedir. Bu durum 2,5 ve 5 g/L doz uygulamalarında daha net bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.27b-c). 2,5 g/L sıfır yüklü magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilerin ultrases ile 30 W'da proses edilmesi sonucunda yaklaşık 13–14 mg/L NO_2^--N, 1–2 mg/L N_2 ve 1 mg/L NH_4^+-N oluşmuştur (Şekil 5.28b). 5 g/L doz uygulamasında ise nitrat giderimi yaklaşık %42 olarak

belirlenmiş ve amonyum oluşumu 1–2 mg/L ve buna karşılık azot gazı oluşumu kayda değer ölçüde (4–5 mg/L) artmıştır (Şekil 5.27c). 10 g/L sıfır yüklü magnezyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilerin ultrases ile 30 W'da proses edilmesi sonucunda yaklaşık 16 mg/L NO_2^--N, 8 mg/L N_2 ve 4 mg/L NH_4^+-N oluşmuştur (Şekil 5.27d). 10 g/L magnezyum partikül doz değerinde 60 dk deney sonunda ise nitrat indirgemesi sonucu oluşan azot bileşikleri 582 kHz'de 15 mg/L NO_2^--N, 7 mg/L NH_4^+-N, 5 mg/L N_2-N; 864 kHz'de 14 mg/L NO_2^--N, 6 mg/L NH_4^+-N, 5 mg/L N_2-N; 1144 kHz'de 13 mg/L NO_2^--N, 2 mg/L NH_4^+-N, 0,8 mg/L N_2-N olarak belirlenmiştir.

Düşük ve yüksek frekanslı ultrases proseslerinde kavitasyon üretilmesine rağmen, açığa çıkan enerji her bir frekans değerinde farklı olmaktadır. Düşük frekanslı ultrases sırasında daha büyük kavitasyon kabarcığı oluştuğundan bu kabarcıkların patlaması ile daha fazla enerji açığa çıkmaktadır. 100 kHz'den daha büyük frekanslar yüksek frekanslı ultrases olarak tanımlanmaktadır. Kavitasyon kabarcıkları patlama sonucunda kimyasal bağların yıkımına sebep olmaktadır ve su molekülü hidrojen atomuna ve hidroksil radikaline dönüşmektedir. Yüksek frekanslı ultrases prosesinde mekanik ve sonokimyasal ile hidroksil radikalleri etkili olmaktadır. Ayrıca akustik güç değeri arttıkça kabarcık çapı artarken ultrases frekansının artmasıyla da çap azalmaktadır. Yapılan çalışmalarda, sıfır yüklü magnezyumun pH kontrolsüz nitratlı çözeltilerde belli bir süre sonra oksitlenmeden ötürü Mg^0 ile nitrat arasındaki indirgeme-yükseltgeme reaksiyonu gerçekleşmediğinden bir değişim gözlenmemiştir. Fakat düşük frekanslı ultrases uygulamasına maruz bırakılmış partiküllerin parçalanması ile birim dozda yüzey alanının artmasından dolayı nitrat giderimine olumlu yönde etki sağlamıştır. Ayrıca düşük frekanslı ultraseste oluşan kavitasyon kabarcık sayısının fazla olması ve kısa ömürlü olduklarından patlamaları ile darbeli mekanik kuvvetlerin etkisiyle yüzey pasivizasyonunu sağladığı düşünülmektedir. Ancak frekans değerinin arttırılması ile suya uygulanan güç miktarında artış olmamıştır. Suya geçen gücün az olması ile nitrat gideriminin düşük frekansa göre daha az olduğu belirlenmiştir. Yüksek magnezyum doz uygulamalarında (Mg^0) ve 582 kHz frekansında nitrat giderim veriminin daha iyi olduğu görülürken, 864 ve 1144 kHz frekanslarında nitratın denitrifikasyonunda kayda değer bir azalım olmadığı ve amonyum veya azot gazına dönüşüm seviyesinin de azaldığı tespit edilmiştir.

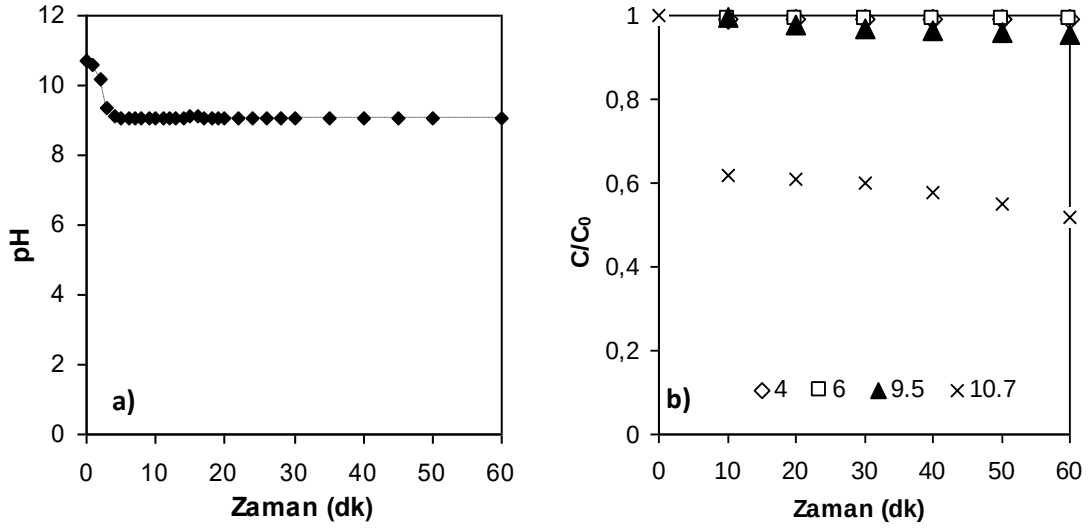
Ultrasonik frekans değeri arttıkça mekanik kuvvetlerin etkisiyle partikül yüzey oksitlenmesinin daha verimli bir şekilde elimine edilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Ancak yüksek frekanslı ultrases ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara bakıldığında, mekanik veya hidroksil iyonu etkisinin az olduğu ve reaksiyonun hemen başlangıcında pH değerinin 10,5−11 seviyelerine çıkmış olması ile ortamda magnezyum hidroksit oluştuğundan metalik partikülü oksitlenerek reaktif özelliklerini kaybettikleri anlaşılmaktadır.

5.9 Sıfır Değerlikli Alüminyum ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu

5.9.1 Sıfır Yüklü Alüminyum (Al^0) ile Nitratın Denitrifikasyonu için Optimum pH Belirleme

Sıfır yüklü alüminyum (Al^0) partikülü kullanılarak nitratın denitrifikasyonu amaçlanmıştır. Bu kapsamda nitrat içerikli numuneler (200 mL) sıfır yüklü alüminyum (Al^0) partikülü ile 60 dk süresince arıtma işlemlerine tabi tutulmuştur. Sıfır yüklü Al^0 partikülü 1 g/L kullanılmıştır. pH kontrollü sıfır değerlikli Al^0 ile yapılan çalışmalar da pH 4–11 aralığında seçilmiştir (Şekil 5.28a).



Şekil 5.28 Nitrat indirgenmesine pH değerinin etkisi. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 10 mg/L; Al^0 dozu = 1 g/L

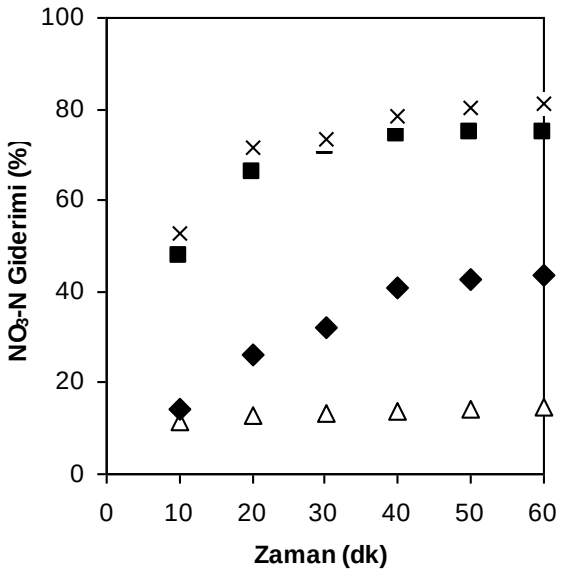
Başlangıç pH değeri ayarlanarak deneyler yürütülmüştür ve deney süresince asit veya baz ilavesi yapılmamıştır. pH ayarlaması HCl ve NaOH kimyasalları kullanılarak yapılmıştır. Analizden önce örnek azot gazından geçirilerek oksijeni sıfırlanmıştır. İlk 1 dk hızlı karıştırma ve ardından 10 dk yavaş karıştırma yapılmıştır. Ardından örnek çökmeye bırakılmış ve 10 dk aralıklarla reaktörden numune çekilerek zamana bağlı olarak nitrat giderimi belirlenmiştir. pH değeri kontrol edilmediğinde reaksiyon

sonunda pH değeri 9 civarında ölçülmüştür (Şekil 5.28a). Nitratın kimyasal denitrifikasyonunu etkileyen en önemli parametre pH olduğundan pH kontrolsüz yapılan çalışmalarda ve pH asidik şartlarda kontrol edildiğinde nitrat indirgenmesi ciddi oranda azalmaktadır. Örneğin pH 4 ve 6 civarında kontrol edildiğinde 1 g/L Al^0 partikülleri içeren numunelerde nitrat giderimi elde edilememiştir.

pH değeri bazik aralıklarda kontrol edildiğinde nitrat denitrifikasyonu hızlanmıştır. Yüksek pH değerlerinde (pH>10) indirgenme reaksiyonu için hidroksil ihtiyacı (OH^-) daha hızlı bir şekilde sağlandığından nitratın denitrifikasyonu daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ancak belli bir süre sonunda yüksek pH aralığında hidroksil iyonu (OH^-) bulunduğundan Al^0 partikülü ile reaksiyona girerek partikül yüzeyinde oksitlenmeye sebep olmaktadır. Bu nedenle partikül yüzeyi oksitlendiğinden nitrat indirgenmesi de azalmıştır.

5.9.2 Nitratın Denitrifikasyonu için Optimum Sıfır Yüklü Alüminyum (Al^0) Dozunun Belirlenmesi (pH kontrollü)

Nitratın indirgenmesinde sıfır yüklü alüminyum (Al^0) partikülleri farklı dozlarda (1, 2.5, 5 ve 10 g/L) numunelere ilave edilmiş ve NaOH ilavesiyle arıtma süresince pH 10,7 değerinde sabit tutulmuştur (Şekil 5.29). Bazik koşullarda ve yüksek alüminyum doz uygulamalarında nitratın denitrifikasyon hızı artmıştır. 60 dk süre sonunda 1 g/L dozunda %19; 2,5 g/L dozunda %45; doz iki katına çıkarıldığında 5 g/L'de %75; 10 g/L uygulandığında %80 oranında nitrat denitrifiye edilmiştir (Şekil 5.29). Al^0 partikül doz değeri arttıkça nitrat indirgemesinin de arttığı görülmektedir. Ancak dozun 10 g/L'ye çıkarılması sonucu değiştirmemiştir. Nitrat indirgemesinin ilk 10 dk'da arttığı ve 40. dk' dan sonra giderimin yavaşladığı görülmektedir. Reaksiyonun başında alüminyum partikülü yüzey aktifliği yüksek olduğundan giderim ilk başta hızlıdır. Ancak nitrat indirgemesi devam ettikçe oluşan alüminyum hidroksit partikül yüzeyini kapladığından (pasivizasyon) giderim azalmaktadır.

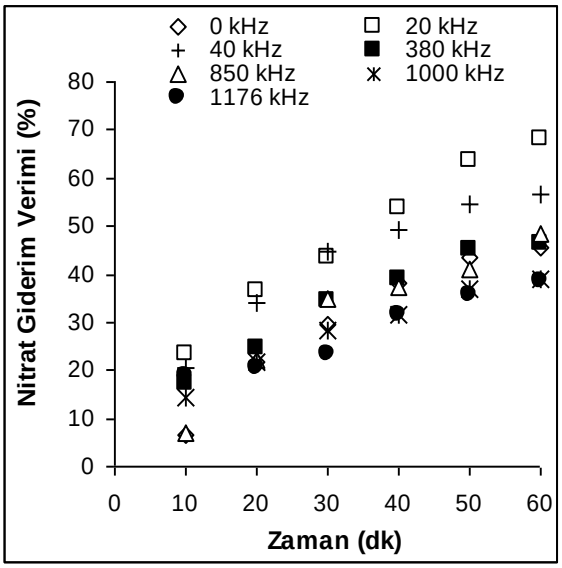


Şekil 5.29 pH kontrollü nitrat indirgenmesine Al^0 partikül dozunun etkisi. Başlangıç NO_3-N konsantrasyonu = 10 mg/L; Al^0 dozu ∆: 1 g/L; ◆: 2,5 g/L; ■: 5 g/L; X: 10 g/L; pH = 10,7

5.9.3 Sıfır Yüklü Alüminyum (Al^0) ile Farklı Ultrases Frekanslarının Nitratın Denitrifikasyonuna Etkisi

Deneysel çalışmalarda, nitrat içerikli 200-mL çözeltilere doz 2,5 g/L olacak şekilde 0,5 g sıfır yüklü alüminyum partikülleri ilave edilerek farklı ultrases frekans değerlerinde (20, 40, 380, 850, 1000 ve 1176 kHz) 60 dk boyunca arıtma işlemleri uygulanmıştır. Nitrat indirgemesi Al^0 (2,5 g/L) ve birleşik US/Al^0 (20, 40, 380, 850, 1000 ve 1176 kHz /2.5 g/L) prosesleri ile denitrifikasyon verimi kesikli reaktör düzeneğinde araştırılmıştır (Şekil 5.30). Her bir arıtma işlemi süresince NaOH ilavesiyle pH 10,7–11 aralığında sabit tutulmuştur. Sadece ultrases (US) uygulaması ile nitrat arıtımında sadece %1 oranında giderim elde edilmiştir (Şekil 5.8). Al^0 partikülü tek uygulandığında (2,5 g/L) nitrat giderimi % 32 iken, ultrases ve Al^0 ile birleşik uygulama sonucunda 20 kHz, 40 kHz, 850 kHz, 380 kHz, 1000 kHz ve 1176 kHz frekanslarında sırasıyla %71, %56, %46, %48, %39 ve %38 nitrat giderimi elde edilmiştir. Ancak sonuçlardan da görüldüğü üzere ultrasonik frekans arttıkça nitrat giderimi azalmıştır. 40 dk reaksiyon sonunda nitrat giderimi yavaşlamıştır. Şekil 5.30' dan da görüleceği üzere ultrases güç miktarı arttıkça nitrat giderimi artmakta ancak ultrasonik frekans arttığında giderim değişmemektedir. Suya daha yüksek ulrasonik güç uygulandığında ultrasonik vibrasyon etkisi ile partikül yüzeyi temizlenmekte ve partikül yapısı kırıldığından nitrat indirgemesi arttırılabilir. Ancak pH arttıkça partikül yüzey oksitlenmesi (Al_2O_3)

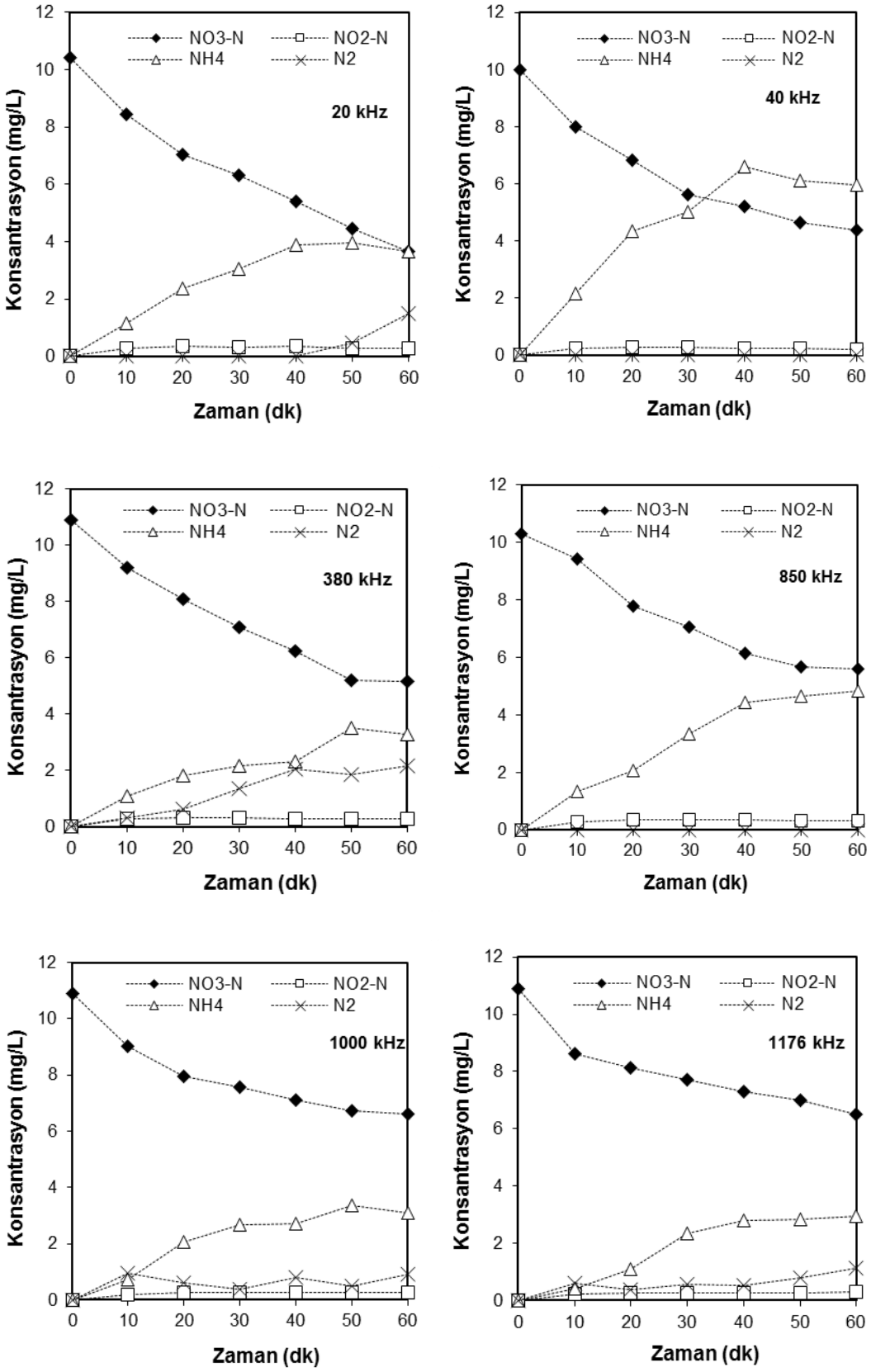
arttığından ultrasesin aluminyum yüzey aktivasyonu ve dolayısıyla nitrat giderim etkisi alkali koşullarda yavaşlamıştır. 20 kHz için ultrases güç miktarının artmasıyla birlikte alüminyum yüzey aktivasyonu ve nitrat denitrifikasyon hızı da artacağından nitratın içme suyu standartlarında belirtilen seviyenin (10 mg/L NO_3-N) altına düşürülmesi sağlanabilmektedir.



Şekil 5.30 pH kontrollü nitrat indirgenmesine ultrasonik frekansın etkisi. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 10 mg/L; Al^0 dozu = 2,5 g/L; pH = 10,7

5.9.4 Birleşik Ultrases ve Sıfır Yüklü Alüminyum ile Nitratın Denitrifikasyonu Sonucunda Oluşan Azot Bileşikleri

Sıfır yüklü alüminyumun (Al^0) nitrat denitrifikasyonu sonucu oluşan azotlu bileşiklerin (NO_2^--N, NH_4^+-N ve N_2) zamana bağlı konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Azot cinsinden nitrat (NO_3^-), nitrit (NO_2^-), amonyum (NH_4^+) konsantrasyonları analitik yöntemlerle, azot gazı (N_2) konsantrasyonu ise Materyal-Metot kısmında açıklandığı gibi toplam azot kütle dengesinden hesaplanmıştır (Denklem 4.1). Al^0 partikülü 2,5 g/L dozunda farklı ultrasonik frekanslarda (20, 40, 380, 850, 1000 ve 1176 kHz) birleşik kullanıldığında 60 dk deney süresi sonunda nitratın ağırlıklı olarak amonyuma indirgendiği belirlenmiştir (Şekil 5.31).

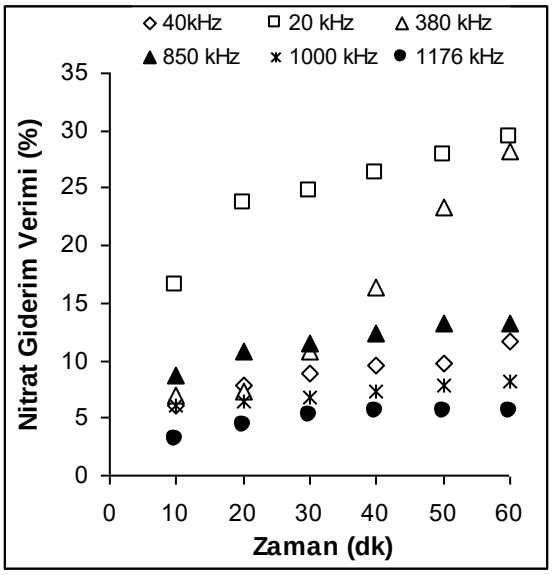


Şekil 5.31 Nitrat indirgenmesine US/Al^0 partikülünün azotlu bileşik oluşumuna etkisi. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 10 mg/L, Al^0 dozu = 2,5 g/L, pH = 10,7

2,5 g/L alüminyum partikülleri içeren nitratlı çözeltilere 20 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 10 mg/L'den 3,65 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 0,26 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 3.66 mg/L'ye ve azot gazı oluşumu ise 1,49 mg/L'nin altında ölçülmüştür (Şekil 5.31a). 40 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 10 mg/L'den 4,2 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 0,22 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 5,94 mg/L'ye ve azot gazı oluşumu görülmemiştir (Şekil 5.31b). 380 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 10 mg/L'den 5,16 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 0,27 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 3,27 mg/L'ye ve azot gazı oluşumu ise 2,17 mg/L ölçülmüştür (Şekil 5.31c). 850 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 10 mg/L'den 5,6 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 0,32 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 4,85 mg/L'ye ve azot gazı oluşumu ise tespit edilmemiştür (Şekil 5.31d). 1000 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 10 mg/L'den 6–7 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 0,26 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 3.11 mg/L'ye ve azot gazı oluşumu ise yaklaşık 0,9 mg/L ölçülmüştür (Şekil 5.31e). 1176 kHz ultrasonik frekans uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda nitrat konsantrasyonu 10 mg/L'den 6,49 mg/L'ye düşmüş ve giderilen nitratın 0,3 mg/L'si nitrit azotu, amonyum azotu 2,96 mg/L'ye ve azot gazı oluşumu ise yaklaşık 1,13 mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 5.31f).

5.9.5 Sıfır Yüklü Alüminyum (Al^0) ve Farklı Ultrases Frekanslarının Nitrat Denitrifikasyonuna Etkisi (pH kontrolsüz)

pH kontrolsüz ultrases (US) ile sıfır yüklü alüminyum (Al^0) partikülleri aktive edilerek nitratın denitrifikasyonu amaçlanmıştır. Bu kapsamda nitrat içerikli numuneler (200 mL) sadece ultrases (US), sadece sıfır yüklü alüminyum (Al^0) ve birleşik US/Al^0 arıtma prosesleri ile farklı ultrasonik frekans (20, 40, 380, 850, 1000 ve 1176 kHz) ve alüminyum (Al^0) doz değerlerinde 60 dk süresince arıtma işlemlerine tabi tutulmuştur (Şekil 5.32).



Şekil 5.32 Nitrat indirgenmesine ultrases frekansının etkisi. Başlangıç NO_3^--N konsantrasyonu = 10 mg/L; Al^0 dozu = 2,5 g/L

Farklı frekanslarda ultrases prosesi Al^0 partikülü ile birlikte uygulandığında nitrat denitrifikasyonuna etkisi belirlenmiştir. pH kontrolü olmadan yapılan deneyde, Al^0 partikülü tek olarak kullanıldığında nitrat giderimi %4 oranında iken; 20 kHz frekansda nitrat giderimi %29,5 oranında en yüksek elde edilmiştir. Zamana bağlı giderimde frekans değeri 40, 380, 850, 1000 ve 1176 kHz'e arttırıldığında sırasıyla %12, %28, %8 %6 ve %5 oranında nitrat giderimi elde edilmiştir. Ultrasonik frekans değeri arttıkça mekanik kuvvetlerin etkisiyle partikül yüzey oksitlenmesinin daha verimli elimine edilmesi gerektiği düşünülmektedir. Ancak ultrases frekans değeri yükseldikçe nitrat gideriminde negatif bir etki elde edilmiştir. Alüminyum metalik partikülün oksitlenerek yüzey reaktif özelliğini kaybettiği anlaşılmaktadır. Yüksek frekanslı ultrases ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara bakıldığında, mekanik veya hidroksil iyonun etkisinin az olduğu ve alüminyum metalinin yüzeyindeki oksit tabakanın kırılması için daha darbeli güçlere gerek olduğu görülmektedir. 20 kHz düşük frekanslı ultrases prosesi ile kesme kuvveti etkisi ile partikül yüzeyi reaktifliğini koruduğundan nitrat gideriminde süreklilik sağlanmıştır.

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında, pH kontrollü ve kontrolsüz olarak sentetik ve yeraltı suyunda bulunan nitratın yüksek ve düşük frekanslı ultrases (US) yöntemi ile sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ve alüminyum (Al^0) metalik partiküllerin yüzey oksitlenmeleri minimize edilerek nitratın kimyasal denitrifikasyonu araştırılmıştır. Bu hedef doğrultusunda öncelikle US ile Mg^0 ve Al^0 tekli ve ikili uygulamalarının nitrat giderimine etkisi test edilmiştir. Optimum çalışma koşulları belirlendikten sonra, optimize edilen şartlar ve arıtma prosesleri kullanılarak yeraltı suyunun ihtiva ettiği nitratın giderim verimi araştırılmıştır.

Sadece ultrases yöntemi ile pH kontrollü veya kontrolsüz yürütülen deneysel çalışmalarda nitrat giderimi elde edilememiştir. pH kontrolsüz yapılan deneysel çalışmalarda metalik magnezyum ve alüminyum partikülleri ile nitratın giderimi oldukça sınırlı düzeyde gerçekleşmiştir. Ultrasonik kavitasyon sonucunda su içerisinde hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Akustik kavitasyon sonucunda oluşan radikaller oksidasyon özellikli olduklarından su içerisinde bulunan kirleticilerin ancak oksitlenmesini sağlayabilmektedir. Bu nedenle ultrasonik uygulama neticesinde nitratın indirgenmemiş olması aslında beklenen bir sonuçtur.

pH kontrol edilerek yürütülen deneysel çalışmalarda nitratın indirgenme hızı pH kontrolsüz duruma göre oldukça yüksek bulunmuştur. Özellikle pH'nın asidik (pH 2 veya 4) şartlarda kontrol edildiği durumda asidik ortamda yüzeyde oluşan oksit tabaka ve koruyucu formlar çözündüğünden nitratın tamamı birkaç dakika içerisinde indirgenmiştir. pH'nın nötr ve alkali koşullarda kontrol edildiği durumlarda ise nitrat denitrifikasyon hızı ciddi anlamda azalmıştır. Örneğin, 2,5 g/L metalik magnezyum doz uygulaması ile pH 2'de nitratın tamamı 10 dk içerisinde indirgenirken, pH 4, 7 ve 10'da

60 dk reaksiyon sonucunda nitratın ancak %95, %75 ve %45'i denitrifiye edilebilmiştir. Çözeltinin pH değerinin artması ile nitratın indirgenme hızında gözlenen azalma iki önemli hususla ilişkilendirilmiştir. Birincisi, pH yükseldikçe sıfır değerlikli magnezyum partikülleri etrafında hidroksit iyon (OH^-) konsantrasyonu artmaktadır. Nitratın kendisi de negatif yüklü olduğundan nötr ve özellikle alkali pH'larda partikül ile nitrat iyonları arasında itme kuvvetleri hakim olmaya başlar ve bunun sonucu olarak da nitratın partikül yüzeyinde indirgenme potansiyeli azalır. İkinci önemli husus ise, pH arttığı zaman partikül yüzeyini çevreleyen oksit film kalınlaştıkça partikülün elektron verme kabiliyeti azalır. Belirtilen bu iki önemli nedenden ötürü sıfır değerlikli magnezyum ile nitratın indirgenmesi yüksek pH'larda çok daha düşük oranlarda gerçekleşmiştir. Sıfır değerlikli magnezyum ile nitratın pH kontrollü indirgenmesinde önem arz eden bir başka parametre kullanılan magnezyum doz miktarıdır. Yüksek magnezyum doz uygulamalarında nitratın denitrifikasyon hızının arttığı gözlenmiştir. Örneğin, 2,5 g/L doz uygulamalarında elde edilen nitrat giderim yüzdeleri 0,5 ve 1 g/L' de bulunan değerlere göre çok daha yüksek belirlenmiştir. Sıfır yüklü metalik parçacıklar ile organik veya inorganik maddelerin kimyasal indirgenmesi partikül yüzeyinde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, dozun arttırılması daha geniş yüzey alanı sağladığından nitratın indirgenmesi yüksek dozlarda daha çabuk gerçekleşmiştir. pH kontrollü yapılan çalışmalarda son olarak sıfır değerlikli metalik magnezyum partikülleri ile nitratın indirgenmesinde ultrasesin etkisi araştırılmıştır. Ultrasesin özellikle yüksek güçlerde (90 W) uygulandığı durumlarda nitratın denitrifikasyon hızı artmıştır. Ultrasonik gücün yüksek olduğu durumlarda ultrases kesme kuvvetleri daha etkili olduğundan hem partikül yüzey korozyonu daha kolay bir şekilde sağlanmakta hem de partikül yüzeyinde oluşan kırılmalardan ötürü daha geniş yüzey alanı oluşmaktadır. Ultrasesin bu iki önemli etkisinden ötürü metalik magnezyumla nitratın indirgenmesi ultrases kullanılmadığı duruma göre oldukça hızlı gerçekleşmiştir. Ancak pH'nın nötr ve alkali koşullarda kontrol edildiği durumlarda ultrasesin etkisi çok daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Asidik koşullarda, özellikle pH'nın 2'de kontrol edildiği deneysel çalışmalarda ultrasesin nitrat giderimine katkısı düşük belirlenmiştir. Asidik koşullarda partiküllerin etrafı hidrojen (H^+) iyonları ile kaplı olduğundan negatif yüklü nitrat iyonları ile partiküller arasında çekme kuvvetleri etkili olmaktadır. Ultrasesin mekanik kuvvetleri nitrat iyonlarının partikül yüzeyine transferini bir miktar kolaylaştırmış olabilir, ancak partiküllerin yüzey oksitlenmesi asidik koşullarda engellendiğinden ultrasesin bu anlamda fazla bir katkısının olduğu düşünülmemektedir.

Magnezyum (Mg^0) ve birleşik ultrases-magnezyum (US/Mg^0) ile pH kontrollü olarak nitratın denitrifikasyonu sonucunda azot gazı (N_2), amonyum (NH_4^+) ve nitrit (NO_2^-) bileşikleri oluşmuştur. Çözelti pH değerinin asidik koşullarda kontrol edildiği durumlarda nitratın denitrifikasyonu neticesinde ağırlıklı olarak azot gazının oluştuğu gözlenmiştir. Alkali ve nötr pH' larda ise azot gazına ilave olarak nitrit ve amonyum konsantrasyonlarında da artış gözlenmiştir. Ayrıca ultrasonik güç ve magnezyum partikül doz değerlerinin artmasıyla birlikte nitratın azot gazına dönüşüm hızı da artış göstermiştir.

Magnezyum partikülleri ile nitratın indirgenmesine yönelik yürütülen benzer çalışmalar alüminyum partikülleri ile de gerçekleştirilmiştir. Magnezyumun tersine sıfır değerlikli alüminyum (Al^0) partikülünün asidik koşullarda etkisi olmazken bazik koşullarda (pH 10,7–11) ve yüksek alüminyum doz uygulamalarında nitratın denitrifikasyon hızının arttığı belirlenmiştir. Al^0 partikülü farklı frekanslarda uygulandığında frekans arttıkça giderimin azaldığı tespit edilmiştir. Düşük frekanslı (20 kHz) ultraseste kesme kuvveti etkisiyle kırılmalardan ötürü daha geniş yüzey alanı oluşmaktadır. Yüksek pH değerlerinde (pH>10) indirgenme reaksiyonu için hidroksil ihtiyacı (OH^-) daha hızlı bir şekilde sağlandığından nitratın denitrifikasyonu daha hızlı gerçekleşmektedir. Sıfır yüklü metalik parçacıklar ile maddelerin kimyasal indirgenmesi partikül yüzeyinde gerçekleşmektedir. Reaksiyonun başında alüminyum partikülü yüzey aktifliği yüksek olduğundan giderim ilk başta hızlıdır. Alüminyum dayanıklı bir metal olduğundan yüzey alanı önemli olmaktadır. Ancak belli bir süre sonunda yüksek pH aralığında hidroksil iyonu (OH^-) bulunduğundan Al^0 partikülü ile reaksiyona girerek partikül yüzeyinde oksitlenmeye (pasivizasyon) sebep olmaktadır. Bu sebeple düşük dozda giderim olmaz iken; yüksek doz uygulamasında giderim veriminde olumlu etkisi olmuştur. Magnezyum ile nitratın indirgemesinde 2,5 g/L optimum doz iken; alüminyum için doz 5 g/L olarak belirlenmiştir. Nitrat denitrifikasyonu bazik koşullarda kontrol edildiği durumda azot gazına dönüşüm çok düşük iken; oluşan nihai ürünün amonyum (NH_4^+) olduğu görülmektedir. Ayrıca ultrasonik frekansın artmasıyla birlikte nitratın amonyuma dönüşüm hızı da azalmıştır.

pH kontrolsüz ultrases ve magnezyumun su arıtımında birlikte test edildiği deneysel çalışmalarda, ultrasesin metalik partiküllere yapmış olduğu mekanik etkiler sayesinde nitratın denitrifikasyonu ciddi anlamda artmıştır. Örneğin, düşük frekanslı ultrases ve magnezyumun tekli uygulamaları ile 60 dk sonunda toplamda ancak nitratın %5'i

denitrifiye edilebilirken, benzer güç ve doz uygulamalarında birleşik US/Mg^0 ile %90 oranında bir nitrat giderimi sağlanmıştır. Ultrasonik güç ve partikül dozu arttıkça nitrat denitrifikasyon hızı da artmıştır. pH kontrolsüz testlerde, nitratın indirgenmesi sonucu oluşan baskın denitrifikasyon ürünleri nitrit (NO_2) ve azot gazıdır (N_2).

pH kontrolsüz deneylerde ultrasesin partikül yüzeyine etki ettirdiği kesme kuvveti daha net görülmüştür. Ultrasesin partikül yüzey özelliğine ve nitrat denitrifikasyon hızına etkisi SEM-EDS, XRD ve BET analizleri ile belirlenmiştir. Ultrases prosesi partikül yüzeyinde 2 şekilde etki sağlamaktadır. Birincisi, kesme kuvveti ile partikül yapısı parçalanarak yüzey alanını arttırmaktadır. İkincisi, ultrases sistemi yüksek güçlerde uygulandığında artan mekanik kuvvetlerin etkisiyle ve hidroksil radikal oksidasyon reaksiyonları neticesinde partikül yüzeyini temizleyerek ve aktif hale getirerek pasif film oluşumunu engellemektedir. Düşük frekanslı ultrases sisteminde darbeli kuvvetin etkisiyle partiküllerin hem şekilsel hem de boyut olarak değişikliğe uğradıkları ve ultrasonik güç değeri arttıkça artan mekanik kuvvetlerin etkisiyle partikül yüzey oksitlenmesinin azaldığı EDS ölçümleri ile ortaya konmuştur. Ultrases darbe etkisiyle partikül yüzeyinde kırılmalar sonucunda yüzey alanı %60 oranında artmakta ve nitrat indirgemesini katalize ederek azot gazına dönüşümünü hızlandırmaktadır. Ultrases prosesinin bu etkisi ile Mg^0 partikülünün yüzey reaktifliği deney süresince devam etmiştir. Bu nedenle magnezyumun deneylerde tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Magnezyum metali kırılgan bir yapıya sahip olduğundan ultrases etkisiyle 4 kez nitrat gideriminde kullanılabileceği belirlenmiştir. Ancak belli bir süre sonunda yüzeyde oksit tabaka oluştuğundan ve partikül kaybının etkisiyle de nitrat indirgenme verimi azalış göstermiştir.

Elde edilen optimum şartlara göre, yeraltı suyu örneği için nitrat giderimi test edilmiştir. Yeraltı suyuna Mg^0 partikülleri (2,5 g/L) tek başına uygulandığında nitrat giderimi düşük elde edilmiştir. Sentetik su örneğinde elde edilen sonuçlara benzer olarak, ultrasonik güç etkisiyle (60, 90 ve 120 W) nitratın denitrifikasyon hızının artması ile azot gazına dönüşümü de artmıştır.

pH kontrolsüz olarak yüksek frekanslı ultrases (582, 864 ve 1144 kHz) ile birleşik (US/Mg^0) uygulamada nitrat giderimi düşük elde edilmiştir. Yüksek frekanslı ultrases prosesinde mekanik ve sonokimyasal etki ile hidroksil radikalleri etkili olmaktadır. Ultrasonik frekans değeri arttıkça suya uygulanan güç miktarında artış olmadığından, frekans değerinin arttırılması nitrat indirgenmesine pozitif bir etki sağlamamıştır.

US/Mg^0 arıtma sistemi ile nitrat gideriminde gözlenen sinerjistik etkiler partikül boyut ve yüzey analizleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Ultrasesin mekanik etkisiyle partikül yüzey oksitlenmesinin önemli ölçüde minimize edildiği SEM-EDS analiz sonuçları ile açık bir şekilde ortaya konulmuştur. Örneğin, ultrases uygulanmadığı durumda 60 dk reaksiyon sonucunda magnezyum partikül yüzeyindeki elementel oksijen miktarı %25 civarında ölçülürken 120 W ultrasonik uygulama ile aynı süre sonunda yüzeydeki oksijen seviyesi %10'nun altına düşürülmüştür. pH kontrolsüz uygulamalarda ultrasonik kesme kuvvetleri ile partikül yüzeylerinde oluşan oksit tabakalar kırılarak katalizörün etkinliğine süreklilik kazandırılmıştır. pH kontrollü yapılan uygulamalarda ise ultrasesin magnezyum katalizörüne sağlamış olduğu olumlu etki daha çok partikül boyut dağılımı ve yüzey alanında meydana getirmiş olduğu değişikliklerden kaynaklanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, magnezyum metali ultrases ile birlikte kullanıldığında nitratın denitrifikasyonuna pozitif yönde katkı sağlarken; alüminyum metalinin etkisi daha az olduğu görülmüştür. Ultrases yüksek oranda karışım ve partiküller arası kütle transferi sağladığından ve magnezyum yüzey pasivizasyonu ultrasonik kesme kuvveti altında giderildiğinden nitrat gideriminde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Düşük frekanslı ultrases sistemi sayesinde mekanik kuvvet etkisi ile suya geçen ultrases güç enerjisi daha fazla olduğundan nitrat giderimi başarılı bir şekilde sağlansa da ultrases uygulamasından kaynaklanan yüksek enerji sarfiyatı nedeniyle mevcut yöntemin optimizasyonu gerekmektedir. Mikro-partiküllerin kullanıldığı deneysel testlerden elde edilen sonuçlara göre, nitratın sınır değerlerin (10 mg/L NO_3-N) altına düşürülebilmesi için ultrasesin minimum 1 saat süreyle çalıştırılması gerekmektedir. Ultrases teknolojisi ile suya herhangi bir kimyasal ilavesi olmamakla birlikte uzun süreli arıtma işlemlerinde enerji sarfiyatı fazla olduğundan işletim maliyeti artmakta ve bunun sonucu olarak da yöntemin ticari anlamda arıtmaya yönelik yaygın etkisi azalmaktadır. Bu kapsamda yöntemin ileriye dönük optimizasyonu iki şekilde sağlanabilir. Birincisi, magnezyum partikül dozu arttırılarak ultrasesin çalışma süresi ciddi anlamda kısaltılabilir. Fakat bu yöntemin fizibıl olabilmesi için magnezyum partiküllerin uygun bir şekilde geri kazanılarak arıtmada sürekli olarak kullanılabilmesi gerekmektedir. Magnezyum partiküllerinin düşük maliyetli işlemlerle geri kazanılmasını sağlayacak ilave çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ultrasonik ortamda mikron büyüklüğündeki partiküller daha küçük parçacıklara ayrıştığı için klasik çöktürme veya filtrasyon işlemleri ile geri kazanılmaları zordur. Magnezyum partikülleri manyetik özellikli demir

veya nikel partikülleri ile modifiye edildikten sonra manyetik alan içerisinde tutularak geri kazanılabilir. Diğer taraftan arıtma sonrası magnezyum partikülleri katyonik polielektrolit çözeltileri ile çöktürülerek tekrar arıtmada kullanılabilir. Magnezyum partiküllerin geri kazanılmasına yönelik önerilen bu yöntemlerin ekonomik ve pratik uygulanabilirliliği ilave çalışmalarla desteklenmelidir.

Ultrases ve magnezyum partikülleri ile pH kontrolsüz ortamda kirleticilerin arıtılmasına yönelik ikinci bir optimizasyon yöntemi magnezyum partikül çapının mümkün olduğunca küçültülmesi olabilir. Bu bağlamda, mikro-partikül yerine nano magnezyum partiküllerin arıtmada kullanılması sistemin optimizasyonuna önemli bir katkı sağlayacaktır. Birim dozda daha geniş BET yüzey alanına sahip nano partiküllerin ultrases ile homojenize edildiği bir ortamda kısa sürede çok daha yüksek oranda nitrat dönüşümü elde edilebileceği düşünülmektedir. Böylece hem ultrasesinin arıtma süresi kısaltılarak enerji maliyeti azaltılacak hem de dozun düşürülmesiyle birlikte magnezyum sarfiyatı minimize edilmiş olacaktır. Diğer taraftan bu uygulama sonucunda dozun düşürülmesi ile oluşan çamur hacmi azaltılmış olacak ve çamurun uzaklaştırılması ile ilgili işletme maliyetleri de düşürülmüş olacaktır.

Sonuç olarak, ultrases prosesinin sıfır değerlikli magnezyum yüzeyine etkisi ile ilgili yapılan çalışma literatürde bulunmamaktadır. Burada ilk kez elde edilen sonuçların bundan sonraki atıksu veya yeraltı suyunda bulunan diğer kirleticilerin giderimi konusunda yapılacak çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Almasri, M.N., (2007). "Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework", Environmental Impact Assessment Review, 27 (3): 220–242.

[2] Doğanlar, D.U., (2006). Effects of wastewater irrigation on groundwater quality, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[3] Agrawal, G.D., Lunkad, S.K. ve Malkhed, T., (1999). "Diffuse agricultural nitrate pollution of groundwaters in India", Water Science and Technology, 39 (3): 67–75.

[4] Harter, T., (2009). "Agricultural impacts on groundwater nitrate, nitrates in groundwater", Southwest Hydrology Magazine, 8 (4): 1–38.

[5] Almasri, M.N. and Kaluarachchi, J.J., (2004). "Assessment and management of long-term nitrate pollution of groundwater in agriculture-dominated watersheds", Journal of Hydrology, 295 (1–4): 225–245.

[6] Freze, R.A. ve Cherry, J.A., (2003). Groundwater, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, U.S.A.

[7] Toröz, I., (2000). Çevre mühendisliğine giriş, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.

[8] Keeney, D. ve Olson, R.A., (1986). "Sources of nitrate to groundwater", Critical Reviews in Environmental Control, 16 (3): 257−304.

[9] İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (İTASHK), (2005). Ankara.

[10] TSE266, (2005). İnsani Tüketim Amaçlı Sular, Ankara.

[11] USEPA, (2003). Integrated Risk information systems: Nitrate; Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.

[12] WHO, (2004). Guidelines for Drinking-Water Quality, (3rd Edn.,) World Health Organization.

[13] Archna, Sharma S. K. ve Sobti, R.C., (2012). "Nitrate removal from ground water: A review", E-Journal of Chemistry, 9 (4): 1667–1675.

[14] Samatya, S., (2006). Removal of Toxic Species (NO_3^-,F^-) from water by Ion Exchange, Electrodialysis and Sorption Methods, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Izmir.

[15] Luk, G. K. ve Au-Yeung, W.C., (2002). "Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater", Advances Environmental Research, 6 (4): 441–453.

[16] Shrimali, M. ve Singh, K.P., (2001). "New methods of nitrate removal from water", Environmental Pollution, 112 (3): 351–359.

[17] Kapoor, A. ve Viraraghavan, T., (1997). "Nitrate removal from drinking water-review", Journal of Environmental Engineering, 123 (4): 371−380.

[18] Fu, F., Dionysioub, D.D. ve Liuc, H., (2014). "The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review", Journal of Hazardous Materials, 267: 194–205.

[19] Crane, R.A. ve Scott, T.B., (2012). "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology", Journal of Hazardous Materials, 211−212: 112−125.

[20] Suziki, T., Moribe, M., Oyama, Y. ve Niinae, M., (2012). "Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetic studies", Chem. Eng. J., 183: 271-277.

[21] Bokare, A. D. ve Choi, W., (2009). "Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants", Environmental Science and Technology, 43 (18): 7130–7135.

[22] Cheng, S.F., Huang, C.Y. ve Liu, J.Y., (2006). "Study of different methods for enhancing the nitrate removal efficiency of a zero-valent metal process", Water Science and Technology, 53 (11): 81–88.

[23] Kumar, M. ve Chakraborty, S., (2006). "Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder", Journal of Hazardous Materials, 135 (1–3): 112−121.

[24] Tuğrul, Z., (2006). Toz Halinde Fe^0 ve Al^0 ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

[25] Choe, S., Liljestrand, H. M. ve Khim, J., (2004). "Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes", Applied Geochemistry, 19 (3): 335–342.

[26] Huang, Y. H. ve Zhang, T. C., (2004). "Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder", Water Research, 38 (11): 2631–2642.

[27] Hu, H.Y., Goto, N. ve Fujie, K., (2001). "Effect of pH on the reduction of nitrite in water by metallic iron", Water Research, 35 (11): 2789–2793.

[28] Fanning, J.C., (2000). "The chemical reduction of nitrate in aqueous solution", Coord. Chem. Rev. 199 (1): 159–179.

[29] Murphy, A. P. (1991). "Chemical removal of nitrate from groundwater", Nature, 350: 223–225.

[30] Tsai, Y.J., Chou, F.C. ve Cheng, T.C., (2009). "Coupled acidification and ultrasound with iron enhances nitrate reduction", Journal of Hazardous Materials, 163 (2–3): 743–747.

[31] Liang, F., Fan, J., Guo, Y., Fan, M., Wang, J. ve Yang, H., (2008). "Reduction of nitrite by ultrasound dispersed nanoscale zero-valent iron particles", Industrial and Engineering Chemistry Research, 47 (22): 8550–8554.

[32] Geiger, C.L., Ruiz, N.E., Clausen, C.A., Reinhart, D.R. ve Quinn, J.W., (2002). "Ultrasound pretreatment of elemental iron: Kinetic studies of dehalogenation reaction enhancement and surface effects", Water Research, 36 (5): 1342–1350.

[33] Hua, I. ve Hoffmann, M.R., (1987). "Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology", Environmental Science Technology, 31 (8): 2237–2243.

[34] Brotchie, Adam, Borisova, D., Belova, V., Möhwald, H. ve Shchukin, D., (2012). "Ultrasonic modification of aluminum surfaces: Comparison between thermal and ultrasonics effects", Journal of Physical Chemistry, 116 (14): 7952–7956.

[35] Hwang, Y.H., Kim, D.G. ve Shin, H.S., (2011). "Mechanism study of nitrate reduction by nano zero-valent iron", Journal of Hazardous Materials, 185 (2–3): 1513–1521.

[36] Zhang, J., Hao, Z., Zhang, Z., Yang, Y. ve Xu X., (2010). "Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron", Process Safety and Environmental Protection 8 (8): 439–445.

[37] Chand, R., Ince, N.H., Gogate, P.R. ve Bremner, D.H., (2009). "Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero-valent metals", Separation and Purification Technology, 67 (1): 103–109.

[38] Hung, H.M., Ling, F.H. ve Hoffmann, M.R., (2000). "Kinetics and mechanism of the enhanced degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound", Environmental Science and Technology, 34 (9): 1758–1763.

[39] Ileri, B., Ayyıldız, O. ve Apaydın, O., (2015). "Ultrasound-assisted activation of zero-valent magnesium for nitrate denitrification: Identification of reaction by-products and pathways", Journal of Hazardous Materials, 292: 1–8.

[40] Lee, G. ve Park, J., (2013). "Reaction of zero-valent magnesium with water: Potential applications in environmental remediation", Geochimica et Cosmochimica Acta, 102: 162–174.

[41] Lee, G., Park, J. ve Harvey, O. R., (2013). "Reduction of chromium(VI) mediated by zero-valent magnesium under neutral pH conditions", Water Research, 47 (3): 1136-1146.

[42] Mortazavi, S.B., Ramavandi, B. ve Moussavi, G., (2011). "Chemical reduction kinetics of nitrate in aqueous solution by Mg/Cu bimetallic particles", Environmental Technology, 32 (3): 251–260.

[43] Ramavandi, B., Mortazavi, S.B., Moussavi, G., Khoshgard, A. ve Jahangiri, M., (2011). "Experimental investigation of the chemical reduction of nitrate ion in aqueous solution by Mg/Cu bimetallic particles", Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 102 (2): 313–329.

[44] Wan, D., Liu, H., Zhao, X., Qu, J., Xiao, S. ve Hou, Y., (2009). "Role of the Mg/Al atomic ratio in hydrotalcite-supported Pd/Sn catalysts for nitrate adsorption and hydrogenation reduction", Journal of Colloid and Interface Science, 332 (1): 151–157.

[45] Devor. R., Carvalho. K.K., Aitken. B., Maloney. P., Holland. E., Talalaj. L., Fidler. R., Elsheimer. S., Clausen. C.A. ve Geiger, C.L., (2008). "Dechlorination comparison of mono-substituted PCBs with Mg/Pd in different solvent systems", Chemosphere, 73 (6): 896–900.

[46] Patel, U. ve Suresh, S., (2006). "Dechlorination of chlorophenol by magnesium-silver bimetallic system", Journal of Colloid and Interface, 299 (1): 249–259.

[47] Cheng, Z., Fu, F., Pang, Y., Tang, B. ve Lu, J., (2015). "Removal of phenol by acid-washed zero-valent zluminum in the presence of H_2O_2", Chemical Engineering Journal, 260: 284–290.

[48] Wang, A., Guo, W., Hao, F., Yue, X. ve Leng, Y., (2014). "Degradation of acid orange 7 in aqueous solution by zero-valent aluminum under ultrasonic irradiation", Ultrasonic Sonochemistry, 21(2): 572–575.

[49] Zhang, H., Cao, B., Liu, W., Lin, K. ve Feng, J., (2012). "Oxidative removal of acetaminophen using zero valent aluminum-acid system: Efficacy, influencing factors, and reaction mechanism", Journal of Environmental Sciences, 24 (2): 314–319.

[50] Lien, H.L, Yu, C.C. ve Lee, Y.C., (2010). "Perchlorate removal by acidified zero-valent aluminum and aluminum hydroxide", Chemosphere, 80 (8): 888–893.

[51] Mahamuni, N.N. ve Adewuyi, Y.G., (2009). "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation", Ultrasonic Sonochemistry, 17 (6): 990–1003.

[52] Mason, T.J. ve Peters, D., (2002). Pratical sonochemistry, power ultrasound uses and applications, 2nd Edition, Horwood Publishing Limited, England.

[53] Mason, T.J. ve Lorimer, J.P., (2002). Applied sonochemistry, Wiley VCH, pp 303.ISBN 3-527-30205-0.

[54] Mason, T.J. ve Peters, D., (2001). Advances in sonochemistry, ultrasound in enviromental protection, Volume 6, JAI an Imprint of Elsevier Science, England.

[55] Mason, T.J. ve Lorimer, J.P., (1988). Sonochemistry: Theory, applications and uses of ultrasound in chemistry, Ellis Horwood Limited Publishers, Inc., West Sussex, England.

[56] Mason, T.J. ve Tiehm A., (1991). Pratical sonochemistry; User's guide to applications in chemistry and chemical engineering, 2nd Edition, Ellis Horwood Limited, Publishers, Inc., West Sussex, England.

[57] Adewuyi, Y. G., (2005). "Sonochemistry in environmental remediation. 1. combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants", Water Env. Sc. Technol., 39 (10): 3409–3420.

[58] Adewuyi, Y. G., (2001). "Reviews-sonochemistry: Environmental science and engineering applications", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 40, pp. 4681-4715.

[59] Villeneuve ,L., Alberti, L., Steghens, J. P., Lancelin, J. M. ve Mestas,J. L., (2009). "Assay of hydroxyl radicals generated by focused ultrasound", Ultrasonic Sonochemistry, 16 (3): 339-344.

[60] Suslick, S.K., (1998). Ultrasound Its chemical, physical and biological effects, VCH Publishers, Inc., New York, USA.

[61] Naddeo, V., Landi, M., Belgiomo, V. ve Napoli, R.M.A., (2009). "Wastewater disinfection by combination of ultrasound and ultraviolet irradiation", Journal of Hazardous Materials, 168 (2-3): 925-929.

[62] Ayyıldız, O., Sanık, S. ve Ileri, B., (2009). "Effect of ultrasonic pretreatment on chlorine dioxide disinfection efficiency", Ultrasonic Sonochemistry, 18 (2): 683-688.

[63] Blume, T. ve Neis, U., (2004). "Improved wastewater disinfection by ultrasonic pre-treatment", Ultrasonic Sonochemistry, 11 (5): 333-336.

[64] Manariotis, I. D., Karapanagioti, H. K. ve Chrysikopoulos, C. V., (2011). "Degradation of PAHs by high frequency ultrasound", Water Research, 45 (8): 2587–2594.

[65] Eren, Z. ve Ince, N.H., (2010). "Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound", Journal of Hazardous Material, 177 (1–3): 1019–1024.

[66] Kıdak, R. ve Ince, N.H., (2006). "Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research", Ultrasonics Sonochemistry, 13 (3): 195–199.

[67] Tezcanlı-Guyer, G. ve İnce, N.H., (2003). "Degradation and toxicity reduction of textile dye stuff by ultrasound", Ultrasonics Sonochemistry, 10 (4–5): 235–240.

[68] Stefan, A. ve Balan, G., (2011). "The chemistry of the raw water treated by air-jet ultrasound generator", Rev. Roum. Sci. Tech.– Mec. Appl., 56(1): 85-92

[69] Cai, M., Zhao, S. ve Liang, H., (2010). "Mechanisms for the enhancement of ultrafiltration and membrane cleaning by different ultrasonic frequencies", Desalination, 263 (1-3): 133–138

[70] Morais, N. L.P.A. ve Brett, C.M.A., (2002). "Influence of ultrasound on the corrosion of aluminium", Key Engineering Material, 230–232: 412–415.

[71] APHA (2005). WEF, AWWA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1st ed., American Public Health Association, Water Environmental Federation, American Water Works Association, Washington DC, USA.

[72] Tzollas, N. M., Zachariadis, G. A., Anthemidis, A. N. ve Stratis, J. A., (2010). "A new approach to indophenol blue method for determination of ammonium in geothermal waters with high mineral content", Intern. J. Environ. Anal. Chem., 9 (2): 115–126.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Burcu İLERİ

Doğum Tarihi ve Yeri :22.04.1981 / Manyas

Yabancı Dili :İngilizce

E-posta :burcuileri@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y.Lisans	Çevre Mühendisliği	Çanakkale Onsekiz Mart Üniv.	2010
Lisans	Çevre Mühendisliği	Cumhuriyet Üniv. (Sivas)	2004
Lise	Fen	M.Akif Ersoy Lisesi (Y.Dil) (Biga /Çanakkale)	1999

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2007-Devam	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2007	Bilim Çevre Mühendislik (İzmir)	Proje Mühendisi

YAYINLARI

Makale

1. **Ileri, B.,** Ayyıldız, O. ve Apaydın, O., (2015). "Ultrasound-assisted activation of zero-valent magnesium for nitrate denitrification: Identification of reaction by-products and pathways", Journal of Hazardous Materials, 292, 1–8.
2. **Ileri, B.,** Apaydın, Ö. ve Ayyıldız, Ö., (2015). "Denitrification of nitrate by combined ultrasound and zero valent magnesium at pH controlled conditions", Sigma J Eng & Nat Sci, 33 (4), 489–501.
3. Ayyıldız, O., Sanık, S. ve **İleri, B.,** (2011). "Effect of ultrasonic pretreatment on chlorine dioxide disinfection efficiency", Ultrasonics Sonochemistry, 18 (2), 683-688.
4. Ayyıldız, O., **İleri, B.** ve Sanık, S., (2009), "Impacts of water organic load on chlorine dioxide disinfection efficacy", Journal of Hazardous Materials, 168 (2-3), 1092–1097.
5. Kaya, H., Akbulut, M., Selvi K., **Ileri, B.** ve Duysak, M., (2014). "Heavy metal accumulation; biomarker responses and sensivity to oxidative stress in isopoda asellus aquaticus (L.,1758) from Saricay creek (Çanakkale-Turkey)", Ekoloji, 23, 8-15.

Bildiri

1. Ayyıldız, Ö., **Ileri, B.** ve Apaydın, Ö. (2015). "Reduction of nitrate by combined ultrasound and zerovalent magnesium under pH uncontrolled conditions", International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE) Cappadocia'2015, 20-23 Mayıs 2015, Nevşehir, Türkiye (Sözlü Bildiri).
2. **İleri, B.,** Ayyıldız, Ö. ve Apaydın, Ö. (2013). "Chemical Denitrification of Nitrate in Water with Combined Ultrasound and Zero-valent Magnesium", International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2013), Izmir, Türkiye (Poster Bildiri).
3. Sanık, S., **İleri, B.** ve Ayyıldız, Ö., (2008). "Removal of Coliform and Enterococcus Using Ultrasound Oxidation". Çevre Sempozyumu, Kocaeli, Türkiye (Sözlü Bildiri).

4. İleri B., Gündüz O., Elçi A., Şimşek C. ve Alpaslan M.N., 2007, "Tahtalı havzası yer altı suyu kalitesinin coğrafi bilgi destekli değerlerlendirilmesi", 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İzmir, Türkiye (Poster Bildiri).

PROJE

1. Birleşik ultrases ve sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ile yeraltı sularında nitratın kimyasal denitrifikasyonu, TÜBİTAK Hızlı Destek Projesi, 112Y254, 2012- 2013. (Bursiyer)

2. Birleşik Ultrases ve Sıfır Değerlikli Metal Partikülleri (Al^0 ve Mg^0) İle Yeraltı Sularında Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi, BAP Doktora, 2013–05-02-DOP03, 2013-2015.(Doktora öğrencisi)

3. Tarımsal Sulamada Kullanılan Yenice ve Davutköy Göletlerinin (Yenice, Çanakkale) Fiziko-kimyasal Özelliklerinin ve Mikrobiyolojik Kalitesinin Araştırılması, BAP Arastırma Projesi, FBA–2015-404, Devam Ediyor, (Araştırmacı)

4. Tahtalı Havzasının Yeraltı Suyu Kalitesinin Coğrafi Bilgi Destekli Değerlendirilmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, BAP, 2006–2007. (Y.Lisans Öğrencisi)

ÖDÜLLERİ

1. TÜBİTAK Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Bursu (SonoChemistry Centre, Coventry University) (Nisan-Ekim 2015)

2. TÜBİTAK Yayın Teşvik Ödülü (2015)

3. TÜBİTAK Yayın Teşvik Ödülü (2011)

4. TÜBİTAK Yayın Teşvik Ödülü (2009)

5. ÇOMÜ Akademik Yayın Ödülü (2010)

6. Eniyi Poster Ödülü, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi (2007)