



Research Article / Araştırma Makalesi

DENITRIFICATION OF NITRATE BY COMBINED ULTRASOUND AND ZERO VALENT MAGNESIUM AT pH CONTROLLED CONDITIONSBurcu İLERİ*¹, Ömer APAYDIN², Önder AYYILDIZ¹¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, ÇANAKKALE
²Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Davutpaşa-İSTANBUL

Received/Geliş: 17.12.2014 Revised/Düzeltilme: 10.03.2015 Accepted/Kabul: 15.07.2015

ABSTRACT

In this study, ultrasound (US), zero-valent magnesium (Mg^0) and their simultaneous combination were tested at different Mg^0 doses (0.5, 1, 1.5, 2 ve 2.5 g/L), pH values (2, 4, 7 ve 9) and ultrasonic powers (30, 60 ve 90 W) for nitrate reduction. Ultrasound alone was found to be ineffective for nitrate removal at different pH values. Effect of ultrasonic power for pH controlled operation, nitrate reduction was increased with increasing dose of magnesium powder. Ultrasound induced profound effects on denitrification capacity of magnesium particles. For example, with controlling pH at 4, 95% of initial nitrate was reduced by 2.5 g/L of magnesium powder within 60 min, while keeping the applying combined US/ Mg^0 for 30, 60, and 90 W ultrasonic powers at the same dose, required durations to achieve at the same nitrate removal efficiencies were determined to be approximately 30, 20 and 20 min, respectively. When pH was controlled at 7 and 9, up to 70% of nitrate was removed by 2.5 g Mg^0 /L dose after 60 min, but in the same conditions with 90 W ultrasonic power a complete nitrate reduction was attained only within 30 min. Effect of ultrasonic on magnesium surface activation and nitrate removal was arised more clearly at alkaline conditions, when particle surface passivation was increased at increased pH. Nitrogen gas (N_2), nitrite (NO_2^-) and ammonium/ammonia (NH_4^+/NH_3) were detected as the major denitrification by-products following US/ Mg^0 treatment. As more ultrasonic power and magnesium dose were applied, the rate of conversion of nitrate to nitrogen gas increased significantly.

Keywords: Ultrasound; zero valent magnesium; nitrate reduction; passive film.**BİRLEŞİK ULTRASES VE SIFIR YÜKLÜ MAGNEZYUM İLE NİTRAT'IN pH KONTROLLÜ DENİTRİFİKASYONU****ÖZ**

Bu çalışmada, ultrases (US) ve sıfır yüklü magnezyumun (Mg^0) uygulamalarında farklı Mg^0 dozu (0,5, 1, 1,5, 2 ve 2,5 g/L), pH (2, 4, 7 ve 9) ve ultrasonik güç değerlerinin (30, 60 ve 90 W) nitrat giderimine etkisi araştırılmıştır. Farklı pH değerlerinde ultrases prosesi tek başına uygulandığında kayda değer bir nitrat giderimi sağlanamamıştır. pH kontrol edildiğinde, sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) dozu arttıkça ultrasonik güç etkisiyle nitrat giderimi de yükselmiştir. Ultrases gücünün magnezyum partiküllerinin denitrifikasyon kapasitesini oldukça artırdığı belirlenmiştir. Örneğin, pH 4'te, 2,5 g Mg^0 /L doz uygulamaları için 60 dk reaksiyon sonucunda nitratın % 95'i denitrifiye edilirken; 30, 60 ve 90 W birleşik US/ Mg^0 uygulamaları ile aynı magnezyum dozunda aynı verimin sağlanabilmesi için gerekli olan süre sırasıyla 30, 20 ve 20 dk civarında tespit edilmiştir. pH 7 ve 9'da, sadece Mg^0 ile 60 dk sonunda ancak %70 civarında bir nitrat giderimi gerçekleşirken, aynı magnezyum dozunda 90 W ultrasonik güç uygulandığında nitratın tamamı 30 dk içerisinde giderilmiştir. pH arttıkça partikül yüzey oksitlenmesi arttığından ultrasesin magnezyum yüzey aktivasyonuna ve dolayısıyla nitrat giderimine etkisi alkali koşullarda daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Nitratın indirgenmesi sonucu azot gazı (N_2), nitrit (NO_2^-) ve amonyum/amonyak (NH_4^+/NH_3) denitrifikasyon bileşikleri oluşmaktadır. Yüksek ultrasonik güç ve yüksek magnezyum partikül dozu uygulamalarında nitratın azot gazına dönüşüm oranının arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Ultrases, sıfır yüklü magnezyum, nitrat indirgenmesi, pasif film.

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: burcuileri@gmail.com, tel: (286) 218 00 18 / 2360

1. GİRİŞ

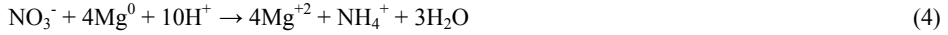
Günümüzün en önemli sorunlarından biri temiz ve sürdürülebilir su kaynaklarına olan ihtiyaçtır. Özellikle artan sulama suyu ihtiyacı, kullanılmış suların gelişigüzel doğal ortama verilmesi ile yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarının kalitesi bozulmaktadır [1,2]. Su kalitesini etkileyen azot, fosfor ve kükürt içerikli organik maddeler doğal ayrışma süreci sonunda nitrat, fosfat ve sülfat gibi nihai ürünlere dönüşerek yüzeysel ve yeraltı sularında birikime neden olmaktadır [1–3]. Nitrat (NO_3^-) yeraltı suyu kirliliğini oluşturan en önemli kirleticilerden biridir. Özellikle tarımda azotlu gübrelerin ve pestisitlerin kullanımı ile yeraltı sularında nitrat konsantrasyonu yüksek değerlere ulaşmaktadır [3–5]. Yüzeysel ve yeraltı sularında azot bileşikleri nitrat azotu (NO_3^- -N), nitrit azotu (NO_2^- -N), amonyak azotu (NH_3 -N) ve organik azot (Org-N) şeklinde bulunmaktadır [6]. Özellikle indirgenmiş nitrat ve nitrit gibi azot formları belirli konsantrasyonların üzerine çıktığında ekosistemde bulunan canlılar üzerinde toksik etki oluşturmaktadır. Nitrat azotunun içme sularında 10 mg/L değerinden yüksek bulunması durumunda, bebeklerde kalp ve dolaşım bozukluğuna sebep olduğu, hemogloblin taşınımını etkilediği ve sonuç olarak mavi bebek hastalığına sebep olduğu bilinmektedir. İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmeliğe (İTASHK) göre yüzeysel ve yeraltı sularının içme suyu olarak kullanılabilmesi için nitrat azotu konsantrasyonunun 10 mg/L'den az olması istenmektedir [7].

İnsan sağlığını olumsuz etkilediğinden dolayı suların nitratın giderilmesi önem arz etmektedir. Son zamanlarda klasik fiziksel, kimyasal veya biyolojik arıtma yöntemlerine alternatif olarak nitrat gideriminde etkili olması sebebiyle kimyasal indirgeme ile yapılan arıtma işlemlerine olan ilgi artmıştır [8–11]. Kimyasal denitrifikasyon işlemi redoks reaksiyonlarına göre gerçekleşmekte ve nitrat (NO_3^-) nitrit (NO_2^-), amonyum (NH_4^+) veya azot gazına (N_2) dönüşürken, sıfır yüklü metal partiküller (Fe^0 , Mg^0 , Al^0 , vb) +2 veya daha büyük değerlikli katyonlara oksitlenmektedir [10–19]. Suların kirletici maddelerin gideriminde son zamanlarda indirgeyici olarak sıfır yüklü partiküllerin kullanımı artmaktadır. İçme sularında karşılaşılan kirleticiler daha çok inorganik karakterde kimyasal indirgenmeye müsait maddeler olduklarından bu tür maddelerin artırılmasında yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip katalizörlerin kullanılması arıtmanın pratik ve ekonomik uygulanabilirliği açısından önemlidir.

Sıfır yüklü metallerin reaksiyon verimini etkileyen en önemli parametre pH'dır [18,19]. Kirletici maddelerin kimyasal redüksiyonu redoks prensibine dayanmakta ve genellikle indirgenme reaksiyonu için H^+ protonu tüketilmektedir. Nitrat gideriminde, hidrojen protonları ile sıfır yüklü metal arasındaki reaksiyon partikül yüzeyinde gerçekleştiğinden partikül BET yüzey alanı oldukça önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır [12,15,18,19]. Proton tüketimi ya da hidroksil iyonu üretimi sonucu suyun pH değeri arttığından oluşan hidroksil iyonu metal yüzeyinde birikime sebep olmaktadır. Suda bulunan metal oksit ve tuzların sıfır değerlikli metallerin yüzeyine adsorbe olması ile partikül yüzeyinde oksitlenme (pasif film) meydana geldiğinden sıfır değerlikli metallerin indirgeme özelliği azalmaktadır.

Nitratın indirgenmesinde kullanılan sıfır yüklü metalin yüzey elektrokimyasal potansiyeli (E^0) ne kadar yüksek olursa, denitrifikasyon işlemi de o kadar daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Fe^0 (0,44 volt), Al^0 (1,67 volt), Zn^0 (0,86 volt), vb katalizörler ile karşılaştırıldığında, Mg^0 metali daha yüksek elektrokimyasal potansiyele (2,37 volt) sahip olduğu için nitratı daha kısa sürelerde indirgeyebilme özelliğine sahiptir [15,16]. Magnezyumun asidik şartlarda veya pH'ın kontrol edildiği durumlarda Fe^0 ve Al^0 gibi katalizörlere göre aktif bir indirgeyici olduğu yapılan araştırmalardan açık bir şekilde anlaşılmaktadır [15]. pH kontrol edilerek nitratın Mg^0 ile azot gazına denitrifikasyonu aşağıda verilen redoks reaksiyonlarına göre gerçekleşmektedir [15,16]:





Sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0) iyi bir indirgeyici olmasına rağmen su arıtımındaki performansı ortam koşulları ve işletme şartlarına göre değişmektedir. Oldukça aktif bir katalizör olmasından ötürü diğer sıfır yüklü metalik partiküllere göre magnezyumun yüzeyi çok daha hızlı bir şekilde oksitlenmektedir. Özellikle suda bulunan metal oksit ve tuzların partikül yüzeyine adsorbe olması sonucunda magnezyumun yüzey aktivitesi azalmakta ve buna bağlı olarak da indirgeme potansiyeli düşmektedir [15,16]. Mg^0 yüzey aktivitesinin iyileştirilmesine yönelik literatürde yapılan çalışmalar sınırlı olup; bu kapsamda yapılan araştırmalar daha çok Mg^0 partiküllerini Cu, Al, Pd vb metalik elementler ile birlikte kullanarak yüzeyinin daha aktif hale getirilmesine yöneliktir [20–24]. Son yıllarda sıfır yüklü metal partiküllerin yüzey aktivasyonunu artırmak için ultrases uygulamaları dikkat çekmektedir [25–28]. Ultrasonik jet dalgalarının darbeleri etkisi sonucunda sıfır yüklü metallerin (Fe^0 , Mg^0 ve Al^0) partikül yüzeylerindeki pasif film, etkili bir şekilde kırılabilir. Ayrıca darbeleri ultrasonik kesme kuvvetleri partikül yüzeylerinde gözenekli bir yapı oluşturarak birim partikül kütlesi başına düşen toplam BET yüzey alanını artırabilmektedir. Ultrasesin yukarıda belirtilen yüzey temizleme (aktivasyon) ve BET yüzey alanı iyileştirme etkileri sayesinde sıfır yüklü metalik partiküller ile yeraltı ve yüzeysel sularda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin deklorizasyonu veya kimyasal indirgenmesi çok daha verimli bir şekilde yapılabilir [29–36]. Bu kapsamda nitrat veya nitritin kimyasal indirgenmesinde ultrases (US) ve sıfır yüklü demirin (Fe^0) birlikte kullanıldığı çalışmalar dikkat çekmektedir [32–36]. Yapılan bu araştırmalarda, ultrasonik kesme kuvvetleri ve hidroksil radikal oksidasyon reaksiyonları neticesinde, pasif film oluşumu engellenerek partikül yüzeyinin aktif hale getirildiği ve bunun sonucu olarak ta kirletici maddenin indirgenme hızının arttığı rapor edilmektedir [33,34]. Al^0 katalizörü ile ilgili yürütülen çalışmalarda özellikle ultrases ile sıcaklık artışı sonucu partikül boyutunda küçülme ve yüzey alanı aktifliğinde artış tespit edilmiştir. Ayrıca yüzey alanına etki eden kaviteasyon sonucu metal ve partikül yüzeyinde alüminyum hidroksit oluşumunda azalma tespit edilmiştir [29–31]. Özellikle birleşik ultrases ve Mg^0 ile yapılan çalışmada, ultrasonik dalgalar altında difüzyon hızı arttığı için kaviteasyon kabarcıklarının partikül yüzey aktifliğini artırması sonucu nitrat denitrifikasyonu daha kısa sürede gerçekleşmekte ve magnezyum partikülünü daha küçük boyutlara parçalayarak yüzey alanını artırdığından düşük magnezyum dozunda hızlı nitrat giderimi elde edilmiştir [37].

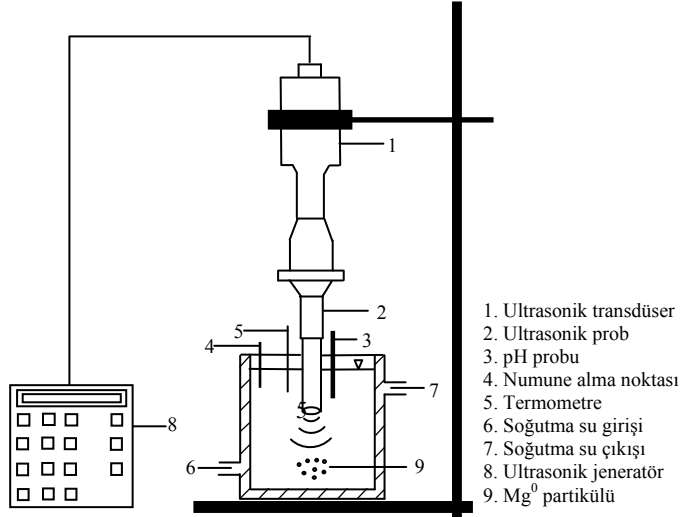
Bu çalışmada, 20 kHz frekanslı ultrases prosesi (US) ve sıfır yüklü magnezyumun (Mg^0) tekli ve birleşik uygulamaları sonucunda nitratın kimyasal yolla denitrifikasyonu araştırılmıştır. Farklı pH değerlerinde (2, 4, 7 ve 9) magnezyum partikülü kullanılarak nitrat bileşiğinin, amonyum veya tercihen azot gazına dönüşümünü sağlayacak optimum şartlar belirlenmiştir. Bu kapsamda, tekli ve birleşik ultrases (30, 60 ve 90 W) ve Mg^0 (0.5, 1, 1.5, 2 ve 2.5 g/L) proseslerinin nitratın indirgenmesindeki etkileri değerlendirilmiştir. Sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0) partikülünün ultrases kullanılarak yüzey aktivitesinin iyileştirilmesine yönelik yapılan bir çalışma literatürde mevcut olmadığından, araştırma kapsamında elde edilen sonuçlar bu alanda bundan sonra yapılacak bilimsel çalışmalar için önemli bir referans olacaktır.

2. MATERYAL VE METOT

Deneylerde potasyum nitrat (KNO_3) kimyasalı kullanılarak standart nitrat çözeltileri hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar sabit sıcaklıkta (20–25°C) gerçekleştirilmiştir. Soğutma suyu reaktör çeketi içerisinde sirküle ettirilerek nitrat örneklerinde ultrases'ten kaynaklanan ısı artışları dengelenmiştir. pH kontrollü yürütülen deneylerde 0.5 M hidroklorik asit (HCl) ilavesiyle pH istenilen değerde (2, 4, 7 veya 9) sabit tutulmuştur. Arıtma esnasında reaktör atmosfere tamamen kapatılmış ve reaktör içerisindeki basınç argon gazıyla kontrol edilmiştir.

Düşük frekanslı ultrases uygulamaları farklı güç değerlerinde (30, 60 ve 90 W) gerçekleştirilmiştir. Ultrases ünitesi 20 kHz dijital VibraCell 505 model olup bir güç kaynağı (500 W), bir transdüser, transdüser ekli bir güç arttırıcı (booster) ve buna bağlı ucu vidalanabilir

19 mm çaplı bir titanyum probdan oluşmaktadır (Şekil 1). 200 mL örnek hacmi için, ortalama güç yoğunluğu 150, 300 ve 450 W/L ve güç şiddetleri 10.6, 21.2 ve 31.77 W/cm² olarak hesaplanmıştır. Çalışma düzeneği Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Çalışma Düzeneği

Magnezyum partikül dozları 0.5, 1, 1.5, 2 ve 2.5 g/L konsantrasyonlarında kullanılmıştır. Sıfır yüklü magnezyum (Mg⁰) partikülü kullanılarak yapılan deneylerde, karıştırma işlemi manyetik karıştırıcı ile 200 rpm’de gerçekleştirilmiştir.

2.1. Analitik Yöntemler

Arıtma işlemi sonunda reaktörden 5 mL örnek alınarak 0.45 µm çapında filtreden süzülükten sonra filtratta nitrat azotu (NO₃⁻-N), nitrit azotu (NO₂⁻-N) ve amonyum azotu (NH₄⁺-N) tayinleri standart metotlara göre gerçekleştirilmiştir [38]. NO₃⁻-N, NO₂⁻-N ve NH₄⁺-N konsantrasyonları laboratuvarında mevcut olan Hach Lange DR5000 model UV-VIS spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Günlük hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre absorbans değerlerine karşılık gelen azot türünün çözeltide kalan konsantrasyonları hesaplanmıştır. Azot gazı (N₂) konsantrasyonu ise aşağıda gösterildiği gibi toplam azot kütlesi dengesinden hesaplanmıştır:

$$N_{2(t)} = NO_3-N_{(0)} - [NO_3-N_{(t)} + NO_2-N_{(t)} + NH_4-N_{(t)}] \quad (5)$$

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

NO₃-N₍₀₎ : Başlangıçta (t = 0) sudaki nitrat-azotu konsantrasyonu (mg/L)

NO₃-N_(t) : Her hangi bir t anında kalan nitrat-azotu konsantrasyonu (mg/L)

NO₂-N_(t) : Herhangi bir t anında oluşan nitrit-azotu konsantrasyonu (mg/L)

NH₄N_(t) : Her hangi bir t anında oluşan amonyum-azotu konsantrasyonu (mg/L)

2.2. Magnezyum Partikül Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

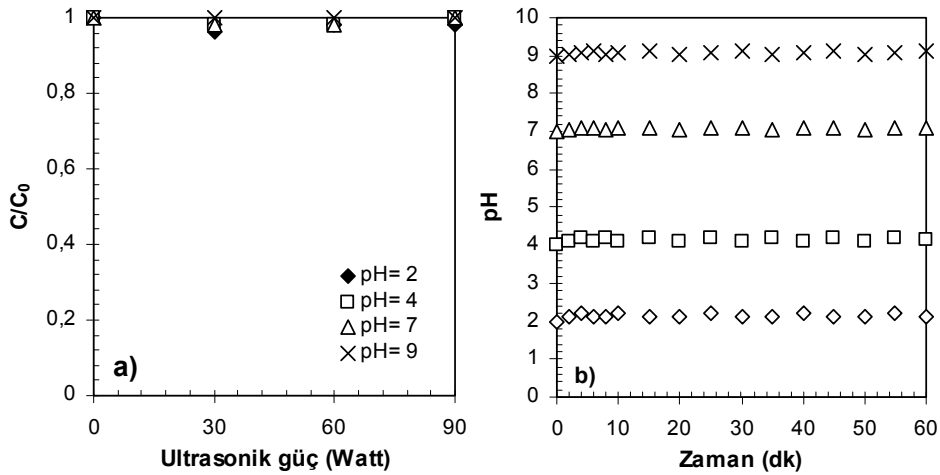
Deneylerde analitik saflığı %99 ve yoğunluğu 1.74 g/cm³ olan sıfır değerlikli magnezyum partikülleri kullanılmıştır (Sigma-Aldrich, USA). Mg⁰ ve US/Mg⁰ arıtma işlemleri sonucunda

partikül yüzey özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin tespiti için partikül boyut (Mastersizer), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve spesifik partikül yüzey alanı (BET) analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. SEM ve BET analizi için magnezyum partikülü azot gazı içerisinde muhafaza edilerek VacuCell 55 markalı vakumlu etüvde 1 gün süreyle 60 °C'de kurutma işlemi yapılmıştır. Quantachrome marka Quandrosorb SI model cihazı kullanılarak Mg^0 partikülünün partikül yüzey alanı [Brunauer–Emmett–Teller (BET)] 0.5 m²/g olarak ölçülmüştür. Partikül boyutunun tespitinde Malvern Mastersizer marka 2000 Hydro model cihaz kullanılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre magnezyum partiküllerinin ortalama boyutunun (d_{50}) 130 mikron olduğu belirlenmiştir. SEM analizinde Zeiss marka EVO® LS 10 model cihaz kullanılarak partiküllerin morfolojik özellikleri belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Ultrases (US) ve Sıfır Yüklü Magnezyum ile pH Kontrollü Nitratın Denitrifikasyonu

Ultrases uygulamaları 30 W, 60 W ve 90 W güçlerinde ve farklı pH değerlerinde (2, 4, 7 ve 9) yapılarak nitrat giderimi zamana bağlı olarak izlenmiştir (Şekil 2).

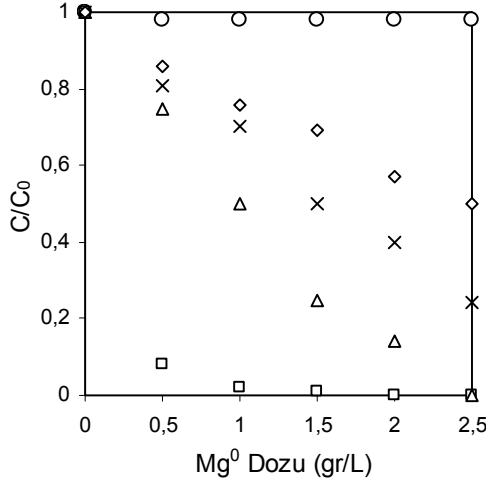


Şekil 2. Ultrases (US) artımı ile nitratın pH kontrollü kimyasal denitrifikasyonu: a) Ultrasonik güç= 30, 60 ve 90 W, b) Ultrases ortamında pH değişimi, t= 60 dk; Başlangıç nitrat konsantrasyonu = 50–55 mg/L NO_3^- -N

Asidik, bazik ve nötr şartlarda yürütülen ultrases deneylerinde 60 dk deney süresi sonunda kayda değer bir nitrat giderimi elde edilememiştir (Şekil 2a). Ultrasonik kaviteasyon sonucunda oluşan hidroksil radikali ($\bullet OH$) veya hidrojen peroksit (H_2O_2) nitrat (NO_3^-) gibi indirgenme özelliğine sahip bileşiklerdir; bu nedenle sadece ultrases uygulaması ile nitratın kimyasal olarak denitrifiye edilememiş olması beklenen bir durumdur. Ayrıca deney süresince pH değişimi ölçülmüş ve deney süresince pH değerlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 2b).

Mg^0 kullanılarak nitratın indirgenmesinde, magnezyum katalizörü farklı dozlarda (0.5, 1, 1.5, 2 ve 2.5 g/L) numunelere ilave edilmiş ve arıtma süresince pH parametresi asit ilavesi ile 2, 4, 7 ve 9 değerlerinde sabit tutularak nitratın denitrifikasyonu incelenmiştir (Şekil 3). Asidik koşullarda ve yüksek magnezyum doz uygulamalarında nitratın denitrifikasyon hızının arttığı görülmüştür. Örneğin pH 2 civarında kontrol edildiğinde 0.5 g/L Mg^0 partikülleri içeren

numunelerde nitratın tamamı 60 dk içerisinde denitrifiye edilmiştir. Dozun 2.5 g/L seviyesine çıkarılması durumunda ise nitratın tamamı sadece 10 dk gibi kısa bir süre içerisinde denitrifiye edilmiştir. Asidik pH değerlerinde sıfır değerlikli magnezyum partikülü suya ilave edildiği zaman nitrat H^+ protonu ile reaksiyona girerek hızlı bir şekilde indirgenmektedir. pH 4'te kontrol edildiği durumlarda, benzer doz uygulamaları (0.5, 1, 1.5, 2 ve 2.5 g/L) için 60 dk reaksiyon sonucunda sırasıyla nitratın %25, %50, %77, %85 ve %95'i denitrifiye edilmiştir (Şekil 3).

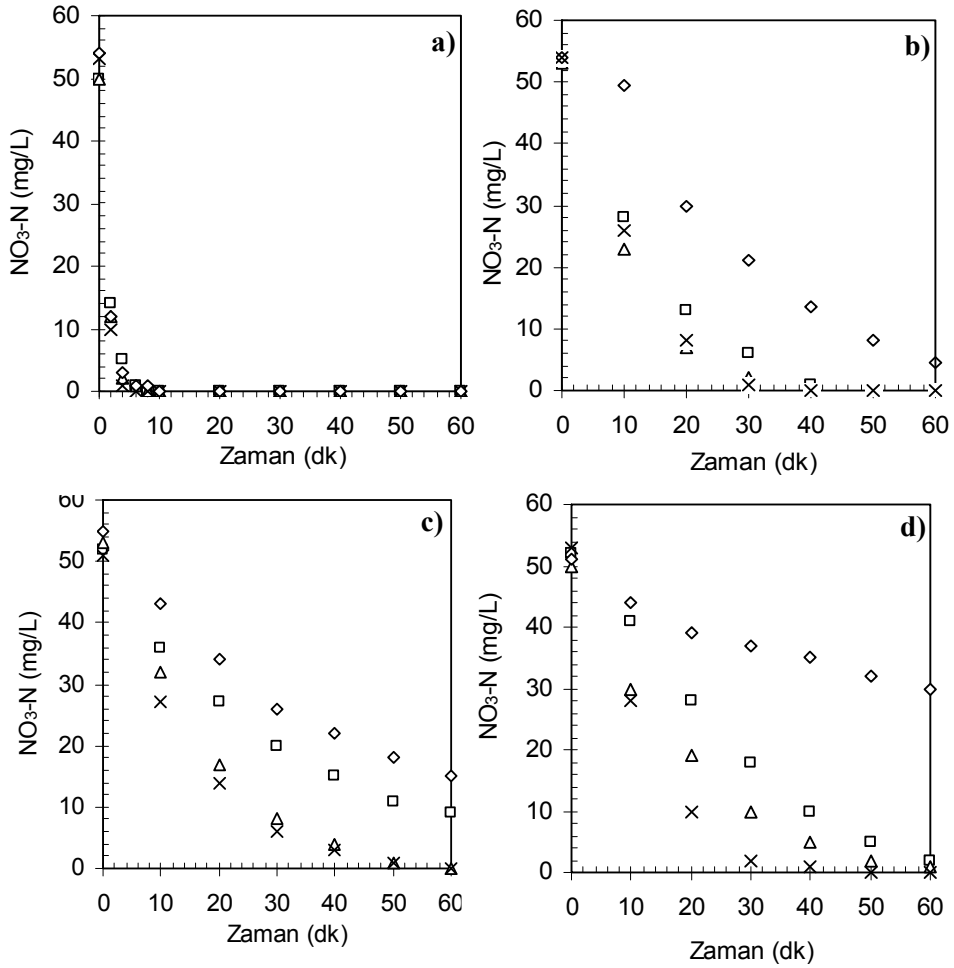


Şekil 3. Farklı dozlarda sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ile nitratın pH kontrollü denitrifikasyonu (Başlangıç NO_3^- -N konsantrasyonu = 50–55 mg/L; t = 60 dk; o kontrol; □ pH= 2; Δ pH= 4; × pH= 7; ◇ pH= 9)

pH daha yüksek değerlerde kontrol edildiğinde denitrifikasyon hızı önemli ölçüde azalmıştır. pH 7'de 0.5, 1, 1.5, 2 ve 2.5 g/L magnezyum uygulamaları ile 60 dk reaksiyon süresi sonunda sırasıyla nitratın %18, %30, %48, %62 ve %75'i denitrifiye edilmiştir. pH 9'da 0.5, 1, 1.5, 2 ve 2.5 g/L magnezyum doz uygulamalarına karşılık gelen nitrat denitrifikasyon verimleri ise sırasıyla %13, %25, %30, %40 ve %47'dir. Yüksek pH'larda ortamda yeterli miktarda hidroksil iyonu (OH^-) bulunduğundan Mg^0 partikülleri oksitlenmekte ve bunun sonucu olarak da nitrat indirgenme verimi azalmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, Mg^0 partikülleri ile en yüksek nitrat denitrifikasyon verimi optimum 2.5 g/L Mg^0 dozunda ve pH'nın 4'te kontrol edildiği durumda elde edilmiştir.

3.3. Birleşik Ultrases ve Sıfır Yüklü Magnezyum Uygulamasının Nitrat Denitrifikasyonuna Etkisi

Nitrat içerikli çözeltilere, Mg^0 partikülleri doz 2,5 g/L olacak şekilde ilave edilerek farklı ultrases güç değerlerinde (30, 60 ve 90 W) ve farklı pH (2, 4, 7 ve 9) değerlerinde 60 dk boyunca arıtma işlemleri uygulanmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Sıfır yüklü magnezyum (Mg^0) ile nitratın indirgenmesinde ultrasonik gücün etkisi: Mg^0 doz = 2,5 g/L, a) pH= 2, b) pH= 4, c) pH= 7, d) pH= 9 (\diamond 0 W; \square 30 W; Δ 60 W; \times 90 W)

pH 2’de 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 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.

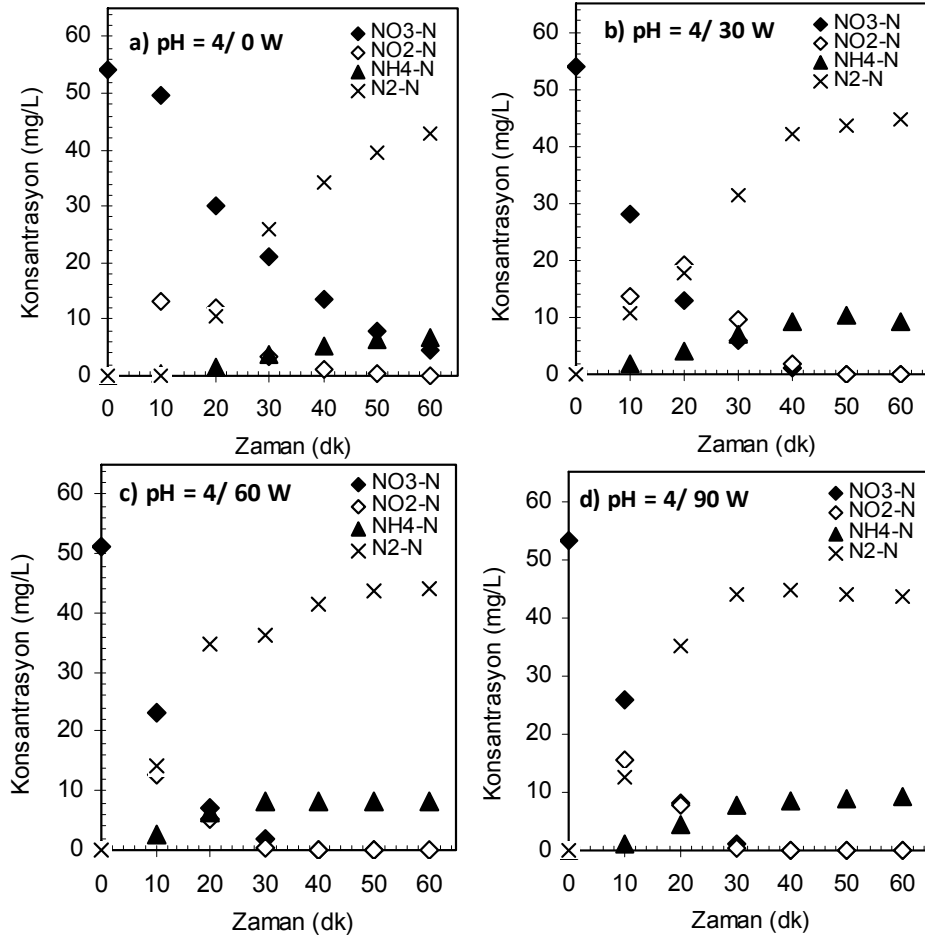
pH 4’te yürütülen deneylerde ultrasesin tek başına nitrat gideriminde etkili olmadığı belirlenmiştir (Şekil 2a). Sadece Mg^0 (2.5 gr/L) uygulaması ile nitratın içme suyu standartlarında belirtilen seviyenin (10 mg NO_3^- -N /L) altına düşürülebilmesi için gerekli olan arıtma süresi 50 dk iken, benzer dozda (2.5 g Mg^0 /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. Özellikle 90 W ultrases uygulamasında, 30 dk süre sonunda nitratın tamamı denitrifiye edilmiştir.

Birleşik US/Mg⁰ ile nitrat gideriminde elde edilen indirgeme hız katsayısı (0.12 dk⁻¹) ultrases kullanılmayan duruma göre (0.04 dk⁻¹) yaklaşık 3 kat daha yüksek çıkmıştır.

Ultrases ve magnezyumun pH 7 ve 9'da yürütülen ikili uygulamalarında (US/Mg⁰) benzer sonuçlar elde edilmiştir. Arıtma süresince asit ilavesiyle pH 7 veya 9'da sabit tutulduğunda, deney süresi sonunda Mg⁰ partikülü ile nitrat konsantrasyonu standart değer (10 mg/L NO₃⁻-N) altına düşürülemezken, 30, 60 ve 90 W'da gerçekleştirilen ultrases uygulamaları sonucunda nitratın standart değer altına düşürülmesi için gerekli olan süre sırasıyla 60, 30 ve 20 dk olarak belirlenmiştir. 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 partikül boyutu daha fazla küçülmektedir.

3.4. Nitrat Denitrifikasyonu Sonucunda Oluşan Azot Bileşikleri

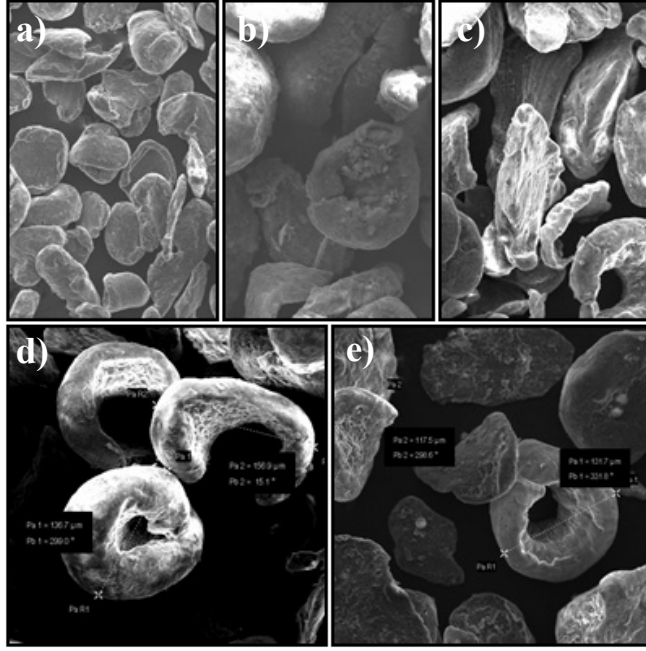
Nitratın Mg⁰ ve US/Mg⁰ ile farklı ultrasonik güçlerde denitrifiye edilmesi sonucunda oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı konsantrasyon değişimleri Şekil 5'de sunulmuştur. pH 4'de nitratın Mg⁰ ile denitrifikasyonu sonucunda ilk 10 dk içerisinde nitrit oluşumu tespit edilmiş ve reaksiyon ilerledikçe nitrit konsantrasyonu azalırken azot gazı ve düşük oranda da olsa amonyum oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5a). 30 W ultrases gücünde 30 dk sonunda nitratın 10 mg/L'nin altına düştüğü ve bu süre sonunda NO₂⁻-N 10 mg/L, NH₄⁺-N ise 7 mg/L civarında ölçülmüştür (Şekil 5b). Toplam azot dengesinden nitratın yüksek oranda N₂ gazına dönüştüğü (31 mg/L) belirlenmiştir. 60 W birleşik US/Mg⁰ uygulamasında 30 dk sonunda nitratın 2 mg/L'nin altına düştüğü ve bunun sonucu olarak ta sırasıyla 0.5, 8 ve 36 mg/L civarlarında NO₂⁻-N, NH₄⁺-N ve N₂ oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 5c). 90 W ultrases gücünde 30 dk sonunda nitratın 1 mg/L'nin altına düştüğü ve bu süre sonunda nitrit azotu 0.2 mg/L, amonyum azotu ise 8 mg/L konsantrasyonlarında ölçülmüştür (Şekil 5d). Azot kütle dengesinden nitratın büyük oranda N₂ gazına dönüştüğü (44 mg/L) anlaşılmaktadır (Şekil 5d). Ultrasonik etkiyle nitratın nitrite denitrifikasyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmiş olup aynı zamanda ara ürün olan nitritin de amonyum veya azot gazına dönüşümü hızlanmıştır.



Şekil 5. Asidik şartlarda birleşik ultrases ve sıfır yüklü magnezyum (US/Mg⁰) ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu ve oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı konsantrasyon dağılımları (Mg⁰ doz = 2.5 g/L, pH= 4)

3.3. Ultrasesin Sıfır Yüklü Magnezyum Partikül Yapısına Etkisi

Partikül yüzeyinde ultrases etkisini belirlemek için sıfır yüklü magnezyum partiküllerini içeren nitrat çözeltileri pH 4'te asit kontrollü olarak farklı ultrasonik güç değerlerinde (0, 30, 60 ve 90 W) ultrases uygulamalarına tabi tutulmuştur. Bu uygulamalar sonucunda nitrat çözeltilerinden geri kazanılan sıfır yüklü magnezyum partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. Ultrasonik gücünün magnezyum partikül yüzeyine etkisi (a) Orijinal Mg⁰, b) 0 W+Mg⁰, c) 30 W+Mg⁰, d) 60 W+Mg⁰, e) 90 W+Mg⁰, pH= 4)

Ultrases uygulanmadığı durumda çözülden geri kazanılan magnezyum partikülleri (Şekil 6b) ile orijinal Mg⁰ partikülleri (Şekil 6a) arasından boyut ve yüzey özellikleri açısından kayda değer bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir. Ancak, ultrases uygulamasına maruz bırakılmış partiküllerin hem şekilsel hem de boyut olarak değişikliğe uğradıkları Şekil 6c-e' den açık bir şekilde görülmektedir. Mg⁰ diğer ağır metalik elementlere göre (Fe⁰, Al⁰ ve Zn⁰) daha hafif ve kırılğan bir yapıya sahip olduğu için ultrases ile korozyonu veya yüzeyindeki oksit tabakaların kırılması daha etkin bir şekilde gerçekleşmektedir.

Yüzey temizleme etkisi yanında, ultrases partiküllerin boyutunu küçültürken birim dozda toplam yüzey alanlarını artırmakta ve böylece artırmaya olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Yüksek ultrasonik güçlerde, ultrasonik kesme kuvvetleri etkili olduğundan hem partikül yüzey temizlenmesi (aktivasyonu) daha kolay gerçekleşmekte hem de partikül boyutlarının küçültülmesi sonucu daha geniş bir yüzey alanı oluşturulmaktadır. Bu kapsamda partikül yüzeylerinde gözlenen en etkin deformasyon 90 W'da gerçekleşmiştir. Bu sonuçlara göre, uygulanan ultrases enerji değeri arttıkça ultrasonik radyasyon daha fazla sayıda partiküle tesir etmekte ve buna bağlı olarak ta nitratın daha etkin bir şekilde kimyasal denitrifikasyonu sağlanabilmektedir.

4. SONUÇ

Ultrasonik ortamda sıfır değerlikli magnezyum ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu pH kontrollü olarak kapsamlı bir şekilde irdelenmiştir. Ultrasonik güç ve magnezyum partikül dozunun nitratın kimyasal indirgenmesine etki eden önemli parametreler olduğu görülmektedir. Magnezyum doz miktarının artmasıyla toplam partikül yüzey alanı daha fazla olduğundan nitratın indirgenmesi daha hızlı gerçekleşmiştir. Sıfır yüklü metalik parçacıklar ile kirletici 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 yükseltilmesi sonucunda toplam partikül yüzey alanı 5 katına çıktığından nitrat giderimi ciddi oranda artmıştır. Diğer taraftan, asidik koşullarda, magnezyum partikül yüzeyinde oluşan oksit tabakalar minimize edildiği için sıfır yüklü magnezyum partikülleri su içerisinde daha reaktif bir konuma sahip olduğundan nitratın denitrifikasyonu daha çabuk gerçekleşmiştir. Asidik pH'larda yüksek ultrasonik güç ve partikül doz uygulamalarında nitratın indirgenmesi sonucu azot gazına dönüşüm oranı artmıştır. Nötr veya alkali koşullarda partikül yüzeyi oksitlendiği için sıfır yüklü magnezyum reaktif özelliğini yitirmekte ve dolayısıyla nitratın indirgenmesi zorlaşmaktadır. Fakat yüksek ultrasonik güç etkisiyle nitratın denitrifikasyon kapasitesi ciddi ölçüde artmış ve azot gazına indirgenmesi hızlanmıştır. Ultrases gücünün artırılması ile partikül yüzey alanının da artması daha fazla nitratın denitrifiye olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuca göre, yüksek ultrasonik güçlerde, ultrasonik kesme kuvvetleri etkisiyle hem partikül yüzey temizlenmesi (aktivasyonu) daha kolay gerçekleşmekte hem de partikül boyutlarının küçültülmesi sonucu daha geniş bir yüzey alanı oluşmaktadır.

Acknowledgments / Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK (Proje No: 112Y254) ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No: 2013-05-02-DOP03) tarafından proje kapsamında desteklenmiştir.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Harter T., (2009). Agricultural Impacts on Groundwater Nitrate, Nitrates in Groundwater, Southwest Hydrology Magazine, 8 (4), 1–38.
- [2] Almasri M.N., (2007). Nitrate Contamination of Groundwater: A conceptual Management Framework, Environmental Impact Assessment Review, 27 (3), 220–242.
- [3] Almasri M.N., 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.
- [4] Doğanlar D.U., (2006). Effects of Wastewater Irrigation on Groundwater Quality, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [5] Grawal G.D., Lunkad S.K., Malkhed T., (1999). Diffuse Agricultural Nitrate Pollution of Groundwaters in India, Water Science and Technology, 39 (3), 67–75.
- [6] Keeney D., Olson R.A., (1986). Sources of Nitrate to Groundwater, Critical Reviews in Environmental Control, 16 (3), 257–304.
- [7] İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (İTASHK), Ankara, (2005).
- [8] Samatya S., (2006). Removal of Toxic Species (NO_3^- , F⁻) From Water By Ion Exchange, Electrodialysis and Sorption Methods, (Ph.D.), Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [9] Kapoor A., Viraraghavan T., (1997). Nitrate Removal from Drinking Water-Review, Journal of Environmental Engineering, 123 (4), 371–380.
- [10] Luk G. K., Au-Yeung W.C., (2002). Experimental Investigation on the Chemical Reduction of Nitrate from Groundwater, Advances Environmental Research, 6 (4), 441–453.
- [11] Crane R.A., Scott T.B., (2012). Nanoscale Zero-valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology, Journal of Hazardous Materials, 211–212, 112–125.
- [12] 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.

- [13] Zhang J., Hao Z., Zhang Z., Yang Y., Xu X., (2010). Kinetics of Nitrate Reductive Denitrification by Nanoscale Zero-valent Iron, *Process Safety and Environmental Protection* 8 (8), 439–445.
- [14] Tuğrul Z., (2006). Toz Halinde Fe⁰ ve Al⁰ ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [15] Kumar M., Chakraborty S., (2006). Chemical Denitrification of Water by Zero-valent Magnesium Powder, *Journal of Hazardous Materials*, 135 (1-3), 112–121.
- [16] Lee G., Park J., (2013). Reaction of Zero-valent Magnesium with Water: Potential Applications in Environmental Remediation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 102, 162–174.
- [17] Bokare A. D., Choi W., (2009). Zero-valent Aluminum for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants, *Environmental Science and Technology*, 43 (18), 7130–7135.
- [18] Choe S., Liljestrand H. M., Khim J., (2004). Nitrate Reduction by Zero-valent Iron under Different pH Regimes, *Applied Geochemistry*, 19 (3), 335–342.
- [19] Huang Y. H., Zhang T. C., (2004). Effects of Low pH on Nitrate Reduction by Iron Powder, *Water Research*, 38 (11), 2631–2642.
- [20] Ramavandi B., Mortazavi S.B., Moussavi G., Khoshgard A., 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.
- [21] Mortazavi S.B., Ramavandi B., Moussavi G., (2011). Chemical Reduction Kinetics of Nitrate in Aqueous Solution by Mg/Cu Bimetallic Particles, *Environmental Technology*, 32(3), 251–260.
- [22] Wan D., Liu H., Zhao X., Qu J., Xiao S., 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.
- [23] Devor R., Carvalho K.K., Aitken B., et.al., (2008). Dechlorination Comparison of Mono-substituted PCBs with Mg/Pd in Different Solvent Systems, *Chemosphere*, 73 (6), 896–900.
- [24] Patel U, Suresh S., (2006). Dechlorination of Chlorophenol by Magnesium-Silver Bimetallic System, *Journal of Colloid and Interface*, 299 (1), 249–259.
- [25] Mahamuni N.N., 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.
- [26] Hua I., Hoffmann M.R., (1987). Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology, *Environmental Science Technology*, 31 (8), 2237–2243.
- [27] Mason T.J., Lorimer J.P., (2002). *Applied Sonochemistry*, Wiley VCH, pp 303. ISBN 3-527-30205-0.
- [28] Mason T.J., Tiehm A., (2001). *Advances in Sonochemistry, Volume 6, Ultrasound in Environmental Protection*, ed. Elsevier, pp 273, ISBN 0-444-50705-.
- [29] Brotchie Adam, Borisova D., Belova V., Möhwald H., Shchukin D., (2012). Ultrasonic Modification of Aluminum Surfaces: Comparison Between Thermal and Ultrasonics Effects, *Journal of Physical Chemistry*, 116 (14), 7952–7956.
- [30] Morais N. L.P.A, Brett C.M.A., (2002). Influence of Ultrasound on the Corrosion of Aluminium, *Key Engineering Material*, 230–232, 412–415.
- [31] Wang A., Guo W., Hao F., Yue X., Leng Y., (2014). Degradation of Acid Orange 7 in Aqueous Solution by Zero-valent Aluminum Under Ultrasonic Irradiation, *Ultrasonic Sonochemistry*, 21(2), 572–575.

- [32] Liang F., Fan J., Guo Y., Fan M., Wang J., Yang H., (2008). Reduction of Nitrite by Ultrasound Dispersed Nanoscale Zero-valent Iron Particles, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (22), 8550–8554.
- [33] Tsai Y.J., Chou F.C., Cheng T.C., (2009). Coupled Acidification and Ultrasound with Iron Enhances Nitrate Reduction, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2–3), 743–747.
- [34] Geiger C.L., Ruiz N.E., Clausen C.A., Reinhart D.R., Quinn J.W., (2002). Ultrasound Pretreatment of Elemental Iron: Kinetic Studies of Dehalogenation Reaction Enhancement and Surface Effects, *Water Research*, 36 (5), 1342–1350.
- [35] Chand R., Ince N.H., Gogate P.R., 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.
- [36] Hung H.M., Ling F.H., 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.
- [37] Ileri B., Ayyildiz O., Apaydin 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.
- [38] APHA, (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed., Washington, DC.