T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ULTRASONİK ORTAMDA SIFIR YÜKLÜ ÇİNKO İLE NİTRİT İÇERİKLİ SULARIN ARITIMI

Duygu Nur BÜTE

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

Not: Tez kapağı yüksek lisans tezlerinde "Turkuaz", doktora tezlerinde "Mavi" dir.

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ULTRASONİK ORTAMDA SIFIR YÜKLÜ ÇİNKO İLE NİTRİT İÇERİKLİ SULARIN ARITIMI

Duygu Nur BÜTE
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **31/08/2018**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

ÇANAKKALE

Duygu Nur BÜTE tarafından Prof.Dr. Önder AYYILDIZ yönetiminde hazırlanan ve **31/08/2018** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Ultrasonik Ortamda Sıfır Yüklü Çinko İle Nitrit İçerikli Suların Arıtımı**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Önder AYYILDIZ ……

Başkan

Doç. Dr. Ömer APAYDIN ……

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Akın ALTEN ……

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası:FYL-2016-1050

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Duygu Nur BÜTE

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her türlü desteğini benden esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Önder AYYILDIZ'a,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgilerini ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocam Burcu İLERİ'ye,

Çalışmalarımın devamlılığında desteklerini esirgemeyen ENV Çevre Yönetimi ve Teknolojileri Ltd. Şti. Genel Müdürü İlhan BETTEMİR'e,

Yardımlarından dolayı arkadaşım İrem DOĞU'ya,

Yüksek lisans tezimin yürütülmesinde FYL-2016-1050 nolu proje ile finansal destek sağlayan BAP'a

Ayrıca her türlü ihtiyacımda benim yanımda olan, maddi ve manevi yardımlarını hiç esirgemeyen, varlıklarına şükrettiğim, annem Gönül BÜTE, babam Güven BÜTE ve kardeşim Halil İbrahim BÜTE'ye,

Lisans ve lisansüstü tüm çalışmalarımda destek veren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Çetin KANTAR'a, Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ'e, Doç. Dr. Sibel MENTEŞE'ye, Dr. Öğr. Üyesi Akın ALTEN'e ve Doç. Dr. Hasan Göksel ÖZDİLEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Duygu Nur BÜTE

Çanakkale, Ağustos 2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

Δt	Herhangi bir t_1 anı ile t_2 anı arasındaki süre farkı
ΔT	Herhangi bir t_1 anındaki sıcaklık ile ile t_2 anındaki sıcaklık farkı
%	Yüzde
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
$Al(OH)_3$	Alüminyum hidroksit
Al^0	Sıfır yüklü alüminyum
As	Arsenik
E^o	Elektrokimyasal potansiyel
Fe^0	Sıfır yüklü demir
H	Hidrojen radikali
H^+	Hidrojen iyonu
H_2O	Su
H_2O_2	Hidrojen peroksit
H_2SO_4	Sülfirik asit
$Mg(OH)_2$	Magnezyum hidroksit
Mg^0	Sıfır yüklü magnezyum
Mg^{2+}	Magnezyum iyonu
MO	Metil oranj
MOPS	3-(N-Morpholino) propansülfonik asit
N_2	Azot gazı
N_2O	Diazot monooksit
NH_4^+	Amonyum iyonu
NH_4^+-N	Amonyum azotu
NO_2^-	Nitrit iyonu
NO_2^--N	Nitrit azotu
NO_3^-	Nitrat iyonu
NO_3^--N	Nitrat azotu
O_2	Oksijen
OH^-	Hidroksit
OH	Hidroksil radikali
Org-N	Organik azot

PS	Persülfat
rpm	Revulation permunite, dakikada devir sayısı
SO_4^{-2}	Sülfat iyonu
US	Ultrases
US/Fe^0	Birleşik ultrases ve sıfır değerlikli demir
US/Mg^0	Birleşik ultrases ve sıfır değerlikli magnezyum
US/Zn^0	Birleşik ultrases ve sıfır değerlikli çinko
WHO	Dünya sağlık örgütü
XRD	X-ışınları kırınım cihazı
Zn^0	Sıfır yüklü çinko

ÖZET

ULTRASONİK ORTAMDA SIFIR YÜKLÜ ÇİNKO İLE NİTRİT İÇERİKLİ SULARIN ARITIMI

Duygu Nur BÜTE
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman : Prof. Dr. Önder AYYILDIZ
31/08/2018, 51

Bu tez kapsamında, sıfır değerlikli çinko partikülleri (Zn^0) ile nitritin denitrifikasyonu pH kontrolsüz ve nötr seviyelerde pH, MOPs tamponuyla kontrol edilerek araştırılmıştır. MOPs tamponu kullanıldığı durumda çinko partikülleri ile nitritin indirgenme hızı artmıştır. Bu noktadan itibaren, önerilen yöntemin sistematik analizine yönelik yürütülen tüm deneysel testlerde MOPs tamponu kullanılmıştır.

1, 2, 4, 8 ve 16 g/L çinko toz partikülü içeren nitrit çözeltilerin manyetik karıştırıcıda 60 dk karıştırılması sonucunda sırasıyla %35, %40, %44, %45 ve %48 civarında nitrit giderimi elde edilmiştir. Deneysel testlerde MOPs tamponu ile pH nötr seviyelerde tutulmuş olmasına rağmen yüksek dozlarda dahi çinko partikülleri ile nitritin standart değerin (1 mg/L NO_2^--N) altına indirgenmesi mümkün olmamıştır.

Sıfır değerlikli çinko partikülleri ultrases ile aktive edilerek nitritin standart değerleri sağlayacak düzeyde arıtılması amaçlanmıştır. Çinko partikül dozu sabit tutulduğunda ultrasonik genliğin artmasıyla birlikte nitrit giderimi ciddi anlamda artmıştır. Ultrasonik dalgalar yüksek genlikte partikül yüzeyinde biriken oksit tabakaları temizleyerek uygulama süresince partiküllerin suda aktif kalmasını sağlar. Bu nedenle yüksek oranda elde edilen nitrit gideriminin ultrasesin yüzey korozyon etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nitrit başlangıç konsantrasyonu arttıkça ultrasonik ortamda çinko partiküllerin nitriti indirgeme kapasitesi azalmıştır. Başlangıçta 2.5, 5 ve 10 g/L nitrit azotu (NO_2^--N) içeren çözeltilere ultrases %75 genlikte ve çinko partikül dozu 8 g/L olarak uygulandığında tüm çözeltilerde nitrit konsantrasyonu 10 dk'da kritik seviyenin altına indirgenmiştir.

Ultrases ve metalik çinko birleşimi ile nitrit ağırlıklı olarak azot gazına (%95) indirgenirken sıfır değerlikli çinko partikülleri çinko hidroksite $(Zn(OH)_2)_{(k)}$ oksitlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Sıfır Değerlikli Çinko, Ultrases, Nitrit, MOPs Tamponu, Denitrifikasyon

ABSTRACT

TREATMENT OF NITRITE-CONTAINING WATER BY COMBINED ULTRASOUND AND ZERO-VALENT ZINC

Duygu Nur BÜTE

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Environmental Engineering

Advisor : Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

31/08/2018, 51

Reduction of nitrite by zero-valent zinc micro-particles (Zn^0) was studied with/without pH adjustment. Nitrite reduction efficiency of zinc particles increased when pH was kept neutral using MOPs. For all other experimental tests regarding the systematic analysis of suggested oxidation-reduction system, MOPs buffer was added to nitrite samples to maintain the pH neutral.

When nitrite solutions containing 1, 2, 4, 8 and 16 g/L of zinc powder were mixed on a magnetic stirrer for 60 min, about %35, %40, %44, %45, and %48 nitrite removals were obtained, respectively. Although pH was kept constant with MOPs for all such tests above, the nitrite concentration could not be reduced below critical level of 1 mg/L even at high zinc powder loads.

Ultrasound was used to activate zinc particles in an aim to improve nitrite reduction efficiency (C_{eff} < 1 mg/L). At constant zinc powder dosage, increasing ultrasonic amplitude significantly enhanced the rate of nitrite reduction. But for similar experimental conditions when the mixing was done with ultrasound at 75% of amplitude, nitrite reduction rate increased up to 99%. The high nitrite removal efficiency due to ultrasonic treatment has been associated with its surface cleaning effect.

The reduction capacity of zinc particles decreased with increasing initial concentration. For 2.5, 5 ve 10 g/L of nitrite initialconcentrations, nitrite succesfully reduced below the critical level within 10 min at 75% of ultrasonic amplitude and 8 g/L.

While nitrite predominantly reduced to nitrogen gas, zinc (Zn^0) primarily oxidized to zinc hydroxide during treatment of nitrite with US/Zn^0.

Keywords: Zero-valent Zinc, Ultrasound, Nitrite, MOPs Buffer, Denitrification

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1
1.1. Su Kullanımı ve Kirliliği 3
1.2. Sıfır Yüklü Metaller 4
BÖLÜM 2 7
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 7
BÖLÜM 3 13
MATERYAL VE YÖNTEM 13
3.1. Sentetik Nitrit Çözeltisinin Hazırlanması 13
3.2. Sıfır Değerlikli Çinko Partikülü 13
3.3. Ultrases Prosesi 13
3.4. Deneysel Prosedür 14
3.5. Analitik Yöntemler 15
3.6. Çinko Partikül Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi 17
BÖLÜM 4 20
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 20
4.1. Nitritin pH Kontrolsüz Denitrifikasyonu 20
4.2. Nitritin pH Kontrollü Denitrifikasyonu 24
4.2.1. Ultrases (US) ile nitritin denitrifikasyonu 24
4.2.2. Ultrasonik ortamda sıfır değerlikli çinko ile nitritin denitrifikasyonu 25
4.2.3. Nitritin indirgenmesi sonucu oluşan azotlu bileşiklerin analizleri 31
4.2.4 Nitritin indirgenmesi sonucu oluşan oksidasyon ürünlerin analizleri 34
BÖLÜM 5 43
SONUÇ VE ÖNERİLER 43

KAYNAKLAR 46
ÖZGEÇMİŞ I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Sabit frekanslı (20 kHz) ultrases destekli Zn^0 partikülü ile nitrit indirgeme düzeneği 13
Şekil 3.2. Nitrit için kalibrasyon eğrisi 15
Şekil 3.3. Amonyum için kalibrasyon eğrisi 16
Şekil 3.4. Kalorimetri test eğrisi 17
Şekil 3.5. X-Işınları difraktometresi (XRD) cihazı 18
Şekil 4.1. Manyetik ve ultrasonik karıştırma altında sıfır değerlikli çinko partikülleri ile nitritin pH kontrolsüz giderimi (Zn^0 = 8 g/L, US genlik = %75, C_o = 10 mg/L NO_2^--N) 20
Şekil 4.2. Ultrases ile nitritin denitrifikasyonu (C_o = 10 mg/L NO_2^- -N, MOPs = 1 g/L). 25
Şekil 4.3. Ultrasonik ortamda sıfır değerlikli çinko (Zn^0) ile nitritin indirgenmesinde partikül dozun etkisi: C_o = 10 mg/L NO_2^--N, MOB = 1 g/L, Zn^0 doz = 1, 2, 4 ve 8 g/L, ultrasonik genlik: (A) ≡ %0, (B) ≡ %25, (C) ≡ %50, (D) ≡ %75 27
Şekil 4.4. Sıfır değerlikli çinko (Zn^0) ile nitritin indirgenmesine ultrasonik gücün etkisi: C_o = 10 mg/L NO_2^--N., MOB = 1 g/L (nötr pH), ultrasonik genlik ≡ %25, %50 ve %75, Zn^0 Şekil 4.4'ün devamı dozu: (A) ≡ 1 g/L, (B) ≡ 2 g/L, (C) ≡ 4 g/L, (D) ≡ 8 g/L 30
Şekil 4.5. Birleşik ultrases-sıfır değerlikli çinko partikülleri (US/Zn^0) ile nitritin arıtılmasında başlangıç nitrit konsantrasyonunun (C_o: 2.5 – 20 mg/L NO_2^--N) etkisi. Ultrasonik genlik ≡ %75; Zn^0 doz = 8 g/L 32
Şekil 4.6. Nitritin sıfır değerlikli çinko ile indirgenmesi sonucunda oluşan azotlu bileşiklerinin zamana bağlı değişimi. Zn^0 doz = 8 g/L, MOB = 1 g/L, ultrasonik genlik: (A)≡ %0, (B) ≡ %25, C ≡ %50, (D) ≡ %75 34
Şekil 4.7. Sıfır değerlikli çinko (Zn^0) ve ultrases-sıfır değerlikli çinko (US/Zn^0) ile nitrit gideriminde pH'ın zamana bağlı değişimi (Zn^0doz = 8 g/L, US genlik = %75, MOPs = 1 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^--N) 35
Şekil 4.8. Manyetik ve ultrasonik karıştırma işlemleri uygulanmış nitrit çözeltileri (t = 60 dk, MOPs = 1 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^--N), (A) ≡ Manyetik karıştırma (Zn^0 = 8 g/L), (B) ≡ ultrasonik karıştırma (US genlik = %75 ve Zn^0 = 8 g/L) 36
Şekil 4.9. Orijinal, manyetik ve ultrasonik karıştırma sonucu geri kazanılan partiküllerin XRD analiz sonuçları. A ≡ Orijinal Zn^0 partikülleri; B ≡ Mekanik karıştırma (Zn^0 = 8 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^- -N), C ≡ Ultrasonik karıştırma (Zn^0 = 8 g/L, US genlik = %75, C_o = 10 mg/L NO_2^- -N) 37
Şekil 4.10. Manyetik ve ultrasonik karıştırma uygulanmış nitrit çözeltilerinden geri kazanılan partiküllerin SEM görüntüleri (t = 60 dk, MOPs = 1 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^--N, Zn^0 doz = 8 g/L, US genlik = %75), (A) ≡ Orijinal, (B) ≡ Manyetik karıştırma, (C) ≡ Ultrasonik karıştırma 40
Şekil 4.11. Manyetik ve ultrasonik karıştırma uygulanmış nitrit çözeltilerinden geri kazanılan partiküllerin SEM görüntüleri ait EDX spektrumları (t = 60 dk, MOPs = 1 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^--N, Zn^0 doz = 8 g/L, US genlik = %75), (A) ≡ Orijinal, (B) ≡ Manyetik karıştırma, (C) ≡ Ultrasonik karıştırma 41
Şekil 4.12. Manyetik (Zn^0) ve ultrasonik (US/Zn^0) karıştırma altında çinko partiküllerin oksitlenmesi sonucu oluşan çözünmüş çinko bileşiklerin zamana bağlı ölçülen toplam konsantrasyon değerleri (MOPs = 1 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^--N, Zn^0 doz = 8 g/L, US genlik = %75) 43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Sıfır değerlikli metalik elementlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....5
Çizelge 1.2. Metalik partiküllerin yüzey oksit bileşikleri ve çözünürlük katsayıları (Snoeyink and Jenkins, 1980).....6

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Canlı yaşamın sürdürülebilmesi için su, en önemli faktörlerin başında gelmektedir. Bu faktörler arasında yer alan sular, ya yeraltı suyu kaynaklarından ya da yüzeysel kaynaklardan temin edilmektedir. Ülkemizde su kullanımı bu kadar yoğun iken su kirliliği de bir bu kadar ciddi sorun haline gelmiştir. Su kirliliğinin en önemli kaynakları arasında, tarımsal ve endüstriyel faaliyetler, herhangi bir arıtım prosesine tabi tutulmadan alıcı ortamlara deşarj edilen atıksular, düzensiz katı atık depolama alanları, söz konusu alanlarda kullanılan kimyasal maddeler/ürünler, bu maddelere ait tehlikeli kontamine atıksu, sıvı ve katı atıklar yer almaktadır. Sıvı ve katı atıklara ek olarak arıtılmadan veya filtrelenmeden havaya deşarj edilen gaz atıklar ve bu atıkların doğal döngü içerisinde, meteorolojik şartlar altında toprağa ve suya karışımıdır. Özellikle insan ve hayvan atıkları, endüstriyel, kimyasal atıklar ve tarımda kullanılan azotlu gübreler, içme ve kullanma sularının nitrit ve nitratla kirlenmesine yol açmaktadır. Kirliliğin ana sebepleri arasında yer alan parametreler, sularda çözünmüş formda bulunan azot bileşenleridir. Azot bileşenleri nitrat (NO_3), nitrit (NO_2), amonyum (NH_4) ve azot oksit (N_2O) şeklindedir (Sunal ve Erşahin, 2012). Suya karışan bu maddeler aerobik ortamda bulunan bakteriler sayesinde amonyağın nitrit ve nitrat iyonuna dönüşmesine neden olurlar. Aynı zamanda bozunan bitkisel ve hayvansal atıklar; evsel atık sular, tarımda kullanılan gübreler, endüstriyel atık sular, atmosferdeki azotun yıkanması, yüzey ve yeraltı sularında nitrit olarak karşımıza çıkmaktadır. Oksijen gibi maddelerin bulunduğu alanlarda kararsız halde bulunan nitrit iyonu yükseltgenerek nitrat iyonuna dönüşürler (Halberg, 1989). Bu nedenle de sularda bulunan nitrat, Sağlık Bakanlığı tarafından yürütülen 17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik hükümlerine göre yüzeysel su kalitesi nitrat sınır değeri 50 mg NO_3/L ve 0,50 mg NO_2/L olarak belirlenmiştir (Sağlık Bakanlığı, 2005). Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Çevre Koruma Örgütü (EPA) sularda nitrat için azot içeriği bakımından en fazla 10 mg/L, nitrit için ise 1 mg/L düzeylerinde sınırlama getirmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyu kalitesi rehberinin ikinci baskısında nitrat değerini 50 mg/L olarak tavsiye etmektedir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yürütülen 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde ise kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri belirlenmiş olup 1. sınıf su kalitesine sahip sulardaki Nitrat Azotu miktarı 5 mg NO_3^--N/L, Nitrit Azotu 0,002 NO_2^--N/L, 2. Sınıf su kalitesine sahip sulardaki Nitrat Azotu miktarı 10 mg NO_3^--N/L, Nitrit Azotu 0,01

NO_2^--N/L, 3. Sınıf su kalitesine sahip sulardaki Nitrat Azotu miktarı 20 mg NO_3^--N/L, Nitrit Azotu 0,05 NO_2^--N/L, 4. Sınıf su kalitesine sahip sulardaki Nitrat Azotu miktarı >20 mg NO_3^--N/L, Nitrit Azotu >0,05 NO_2^--N/L olarak sınıflandırılmıştır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2004). Bu sınıflandırma ile su kalitesinin iyileştirilmesi ve arıtma tesislerinin kullanım oranının arttırılması hedeflenirken sularda yaşayan canlı tür ve sayısının da olumsuz etkilenmemesi amaçlanmıştır. Bu sayede ekosistemdeki sürdürülebilirliğin devamı da sağlanmaya çalışılmıştır. Belirlenen sınır değerlerin üzerinde nitrat içeren suların kullanımı gastrointestina sistemde nitrite redüksiyonuyla, çocuklarda methemoglobinemia hastalığına yol açmaktadır. Nitrat çocukların midelerinde nitrite indirgenerek mavi bebek hastalığı denilen kan zehirlenmesine neden olur ve ölüme sebebiyet verir. Yetişkinlerde ise sürekli olarak yüksek oranda nitrat içeren suları içmek (6 ay) ölüme yol açabilir. Uzun süreli nitrat içeren suların tüketiminin ise kansere yol açtığı bilinmektedir (Moon ve ark., 2006). Canlı yaşamını ve doğal dengeyi olumsuz yönde etkileyen bu parametrelerin sulardan giderimi için birçok giderim yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin başında adsorpsiyon, iyon değiştirme, ters osmoz ve ultrafiltrasyon işlemleri gibi ileri arıtma yöntemleri yer almaktadır. Bunun yanı sıra sıfır yüklü metallerin de sularda yer alan nitrit ve nitrat giderimlerinde önemli katkısının yer aldığı gözlemlenmiştir Yukarıda yer alan adsorpsiyon, iyon değiştirme, ters osmoz ve ultrafiltrasyon işlemleri, arıtım faaliyetleri sırasında ciddi yatırımların ve arıtım maliyetlerini doğurması sebebiyle son zamanlarda sıfır yüklü metallerin arıtım faaliyetlerinde kullanımı yaygınlaşmıştır.

Söz konusu sıfır yüklü metallerin başında demir (Fe^0), magnezyum (Mg^0), alüminyum (Al^0) ve araştırmaları henüz başlamış olan çinko (Zn^0) metal partikülleri yer almaktadır. Bahse konu sıfır yüklü metallerin ilk yatırım maliyetlerinin düşük olması ve aktif yüzey alanlarının geniş olması, kullanım tercihlerinin yaygınlaşmasını sağlamaktadır. Bu partiküllerin kullanımı ile sularda gözlenen nitritin (NO_2) giderimi amonyağa (NH_4) ve azot gazına (N_2) dönüştürülmesi hedeflenmektedir. Sıfır yüklü çinko partikülü (Zn^0) yüksek reaktif özelliğe (E^o = 0,76 volt) sahip olduğundan organik ve inorganik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması amacıyla kullanılır. Fakat sıfır yüklü çinko yüzeylerinin oksitlenmesi engellemek amacıyla sabit pH aralığında çalışılması gerekmektedir. Bu nedenle de tez kapsamında kullanılan çinko partikülünün oksitlenmemesi için pH kontrollü çalışmalar yapılmış olup pH kontrolünün sağlanabilmesi için de 3-(N-Morpholino)propansülfonik asit (MOPs) kimyasalı kullanılmıştır. MOPs kimyasalı ile pH=4'e sabitlenen analiz örneklerinde giderim veriminin arttırılabilmesi,

nitritin amonyak ve azot gazına dönüştürülerek ortamdan giderilebilmesi amacıyla ultrases işlemi uygulanmıştır. Ultrases ile çinko partikül yüzeyinde meydana gelmesi olağan, yüzey oksitlenmesinin önüne geçilmiş olup, çinko yüzeyine uygulanan bu işlem ile çinko yüzeyinin oksitlenmesi engellenmiş ve böylelikle nitrit kirleticisinin çinko partiküllerinin yüzey alanlarında biriktirilmesi sağlanmıştır.

1.1. Su Kullanımı ve Kirliliği

Dünya üzerinde en önemli kaynaklardan biri olan su, hem insanoğlunun hem de bitki ve hayvanların yaşamsal faaliyetlerini sürdürmesi açısından oldukça önemli bir kaynaktır. Yüzyıllardır önemli yere sahip olan suyun kalite standartları, sürdürülebilir bir çevre ve döngü için etkin bir faktördür.

Her geçen gün teknolojinin ilerlemesi ile birlikte suya olan ihtiyaçta artmaktadır. Özellikle sanayileşmenin ve şehirleşmenin de artması ile birlikte çevre kirliliği ve su kirliliği karşımıza çıkmış olup kirliliğin önemli bir paya sahip olması ile birlikte de bu konuda önlemler almaya ve pek çok mevzuatın oluşturulmasını yol açmıştır (Akkaya ve ark., 2006). Özellikle sanayileşme ile birlikte kimyasal gübre ve ilaç kullanımı artmış ve kirliliğin yeraltı ve yüzeysel kaynaklarını ulaşımı yaygınlaşmıştır. Kimyasal gübre kullanımıyla sınırlı kalmayan endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan gaz atıklarının döngüsel şekilde toprağı ve suyu kirletmesi, tehlikeli maddeleri barındıran ürünlerin, kimyasalların toprak alanda depolanması ve bu depolama sırasında karşılaşılan kazalar ile kimyasalların toprağa ve ardından yeraltı ve yüzeysel kaynaklara ulaşması, arıtılmamış atıksuların, doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilmesi, karşılaşılan sorunlar arasında yer almaktadır.

Yüzeysel su kaynakları olduğu gibi yeraltı su kaynakları da önemli bir su kaynağıdır. Fakat kullanılan kimyasal gübre kullanımı ile yeraltı suyu kirliliği de karşımıza çıkan en önemli sorunlar arasında yerini almaktadır. Gübre içerisinde yer alan NO_3, bitkilerin su ihtiyacını karşılanması sırasında toprağa ardından da yeraltı sularına ulaşmaktadır. Gün geçtikçe kimyasal gübre kullanımının artması ve bu kullanım sonrasında NO_3'ın yıkanarak toprak derinliğine ilerlemesi ve yeraltı ve yüzeysel sulara ulaşması dünyadaki su kirliliğine dikkat çekmeye başlamıştır (Kaplan ve ark., 1999). Birçok bölgede kullanılan yeraltı kuyuları (sondaj kuyuları, keson kuyular vb.) ile bu kirliliğin insanlara ulaşması çok da zor olmamaktadır.

Bursa Ovası'nda bir sondaj kuyusunda yapılan araştırma ile; gübrelemelerin yapıldığı mevsimlerdeki NO_3^- konsantrasyonunun 110-150 mg/L civarında olduğu

gözlemlenirken, bu mevsimler dışında yapılan araştırmalar sonucunda NO_3^- konsantrasyonunun 16-20 mg/L olduğu belirlenmiştir (Yahşi, 1981). Yapılan bir diğer çalışmada ise elektriksel iletkenlik ile $[NO_3^-N]+[NH_4^+–N]$ seralarda kullanılan tuzlu suyun daha yüksek miktarda azot sağladığı ortaya koymuştur (Kaplan ve ark., 1999). Su ve besin maddesi içinde alınan nitratlar vücutta nitrit, hidroksilamin ve amonyağa dönüşmektedir. Nitrit kanda bulunan oksihemoglobini methemoglobine çevirmekte ve methemoglobinin oksijeni taşıyamamasına ardından da nitrit zehirlenmesine sebep olmaktadır (Kaya ve ark., 1998). Bu nedenle Amerika Bileşik Devletleri (ABD) Çevre Koruma Örgütü (EPA) sularda azot içeriği bakımından nitrat için en fazla 10 mg/L, nitrit için ise 1 mg/L sınırı getirmiştir. Ülkemizde uygulanan İçme Suyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmeliğe göre sularda nitrit miktarı en fazla 0,05 mg/L, nitrat miktarı ise 50 mg/L olarak belirlenmiştir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012).

1.2. Sıfır Yüklü Metaller

Son zamanlarda sularda oluşan kirliliğin giderimi için sıfır yüklü partiküller kullanılmaktadır. Sıfır yüklü partiküller olarak demir (Fe^0), magnezyum (Mg^0), alüminyum (Al^0) kullanılmaktadır. Ayrıca çok fazla çalışması bulunmayan sıfır yüklü çinko (Zn^0) da kullanılan partiküllerin arasında yer almaktadır. Metalik partiküllerin fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 1.1'de sunulmuştur. Sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0), diğer partiküllere göre çok daha yüksek elektrokimyasal potansiyele sahiptir. Bu özelliğinden dolayı Mg^0 su ile doğrudan reaksiyon oluşturabilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda da hidrojen gazı ($H_{2(g)}$) açığa çıkmaktadır (Kumar ve Chakraborty, 2006). Bir metalik elementin elektrokimyasal potansiyeli ne kadar yüksek olursa kimyasal indirgenmesi de o kadar hızlı olur. Örneğin nitratın indirgenmesinde kullanılan elektrokimyasal potansiyeli sırasıyla Fe^0 (0,44 volt), Al^0 (1,67 volt), Zn^0 (0,86 volt), Mg^0 (2,37 volt) olan partiküllerde, en kısa indirgeme süresine sahip olan partikülün, elektrokimyasal potansiyeli en yüksek olan Mg^0 olduğu gözlemlenmiştir (Kumar ve Chakraborty, 2006).

Öte yandan sıfır yüklü alüminyum (Al^0) partikülü de son yıllarda sudaki kirliliği giderilmesi konusunda dikkat çekmektedir. Aynı zamanda yüksek reaksiyon kapasitesi sebebiyle de ortam koşullarında daha kolay oksitlenebilmektedir (Deng ve ark., 2005). Sıfır yüklü alüminyum, etkili bir elektron donörü olmasına rağmen hem hızlı bir şekilde alüminyum oksit hem de hidroksit oluşumunu reaktif ortam uygulamalarında sınırlar (Fu ve ark., 2016). Birçok çalışmada belirtildiği üzere partikül reaktivitesinin artırılması için

ilk adım oksit tabaka yüzeyini gidermektedir (Zhang ve ark., 2012). Bir diğer adım ise uygun pH aralıklarıdır. Yapılan çalışmalar ile asidik ve alkali koşullarda (pH<4 ve pH>9) sıfır yüklü alüminyumun etkili olduğu gözlemlenmiştir (Jiang ve ark., 2017. Lin ve ark., 2017). Sıfır değerlikli alüminyum kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda, optimum pH değeri 10,7 olarak ayarlanmış olup pH değeri sabit kalmayıp azaldığında tampon çözelti kullanılarak pH'ın sabit tutulması gerektiği, nitrat konsantrasyonunun azaltılmasında önemli olduğu sonucuna varılmıştır (Luk ve Au-Yeung, 2002). Alüminyum tozu kullanılarak nitrat indirgenmesinin test edildiği bir çalışmada, metal birleşiklerinin varlığında ortamın sıcaklığı, pH değeri ve alüminyum sınırlı çözünürlüğü nitrat giderim veriminde etkili olduğu vurgulanmıştır. Deney sonucunda, pH 8'de alüminyum partikülünün koruyucu oksit tabaka oluşturduğu ve nitrat gideriminin sağlanmadığı, fakat nitrat indirgenmesi için optimum pH aralığının 9-9,5 olduğu tespit edilmiştir. pH artışı ile metal yüzeyinde alüminyum oksit (Al_2O_3) çözünme hızının arttığı reaksiyon sonucunda da amonyum, azot gazı ve nitrit oluştuğu belirlenmiştir (Murphy, 1991).

Çizelge 1.1. Sıfır değerlikli metalik elementlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Madde	Atom Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/cm^3)	Standart Elektrot Potansiyeli E^0 (volt)	Ergime Noktası (ºC)
Bakır	63,55	8,90	+0,345	1083
Demir	55,85	7,80	-0,440	1539
Çinko	65,37	7,20	-0,860	420
Alüminyum	26,98	2,72	-1,670	660
Magnezyum	24,31	1,74	-2,370	650

Sıfır yüklü demir (Fe^0) ise arsenik gideriminde kullanılan etkin bir partiküldür. Mevcut araştırmalar incelendiğinde arsenik ile kirlenmiş yeraltı sularında Fe^0 metalinin etkin bir reaktif özelliği olduğu gözlemlenmiştir (Lien ve Wilkin, 2005). Sıfır yüklü demirin en sık test edildiği atıksulardan bir tanesi de nitrat ile kirletilmiş yeraltı sularıdır. Yapılan incelemeler sonucunda nitrat giderinde kullanılan Fe^0'ın pH≤4 civarında etkili olduğu gözlemlenmiş olup nitrat indirgeme reaksiyonlarında demir yüzeyini kaplayan oksitler, oksit hidroksitler veya tuzlarının oluştuğu da tespit edilmiştir (Siciliano, 2015).

Yukarıda da bahsedildiği üzere son yıllarda atıksuların arıtımında pek çok farklı sıfır yüklü metalik partiküller kullanılmıştır. Fakat çinko ile yapılan çok fazla akademik

çalışmalara rastlanılmaması ve yüksek yoğunluğu nedeniyle geri kazanılmasının kolay olması gibi avantajları nedeniyle bu araştırmada nitrat giderimi için indirgeyici ajan olarak çinko partikülleri tercih edilmiştir. Kolay temin edilmesi ve işletim maliyetinin düşük olması çinko kullanımını teşvik eden diğer önemli unsurlardır. Son olarak metalik magnezyum hariç diğer metalik elementlerin oluşturduğu yüzey oksit bileşikleri ile karşılaştırıldığında çinko partikül yüzeyinde oluşan oksit bileşiğin ($Zn(OH)_2$) daha yüksek çözünürlüğe sahip olması (Çizelge 1.2) partikül yüzey aktivasyonunun mekanik ve kimyasal (asit, tampon vb) yöntemlerle daha kolay sağlanmasına olanak sağlayacaktır.

Çizelge 1.2. Metalik partiküllerin yüzey oksit bileşikleri ve çözünürlük katsayıları (Snoeyink and Jenkins, 1980)

Madde	Çözünürlük Katsayıları ($K_ç$)	Yüzey Oksit Bileşikleri
Demir	10^{-38}	$Fe(OH)_3$
Çinko	$10^{-17,2}$	$Zn(OH)_2$
Magnezyum	$10^{-10,7}$	$Mg(OH)_2$
Alüminyum	10^{-33}	$Al(OH)_3$

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yeraltı sularında nitrat konsantrasyonun artması ile birlikte, içme sularından nitrat giderimi gereklilik arz etmeye başlamıştır (Hörold ve ark., 1993). Kanada, Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa ve dünyanın diğer bölgelerinde yüzey suyundaki ve özellikle yeraltı sularındaki nitrat konsantrasyonları da arıtmıştır (Kapoor ve Viraraghavan, 1997). Tarımda kullanılan azotlu gübre ve pestisit kullanımı, çöp depolama alanları ile sanayi ve yerleşim alanı civarında yeraltı sularında nitrat konsantrasyonlarının yüksek değerlerde olduğu gözlemlenmiştir (Keeney ve Olson, 1986). Azot ve azot bileşenleri olarak da karşımıza çıkan bu kirleticiler, genellikle amonyak azotu (NH_3-N), organik azot (Org-N), nitrat azotu (NO_3^--N) ve nitrit azotu (NO_2^--N) formunda suda bulunmaktadır (Freeze ve Cherry, 1974. Vesilind ve ark., 2010). Bu bileşiklerin arasında yer alan nitrit, kararsız bir azot formu olup indirgenme reaksiyonları ile amonyağa, oksitlenme reaksiyonları ile de nitrat formuna dönüşmektedir (Keeney ve Olson, 1986).

1990'lı yıllardan bu yana, fenolik bileşikler, nitrobenzen bileşikleri, azo boyaları, ağır metaller ve nitrat gibi kirleticilerin gideriminde sıfır değerlikli partiküller kullanılmıştır (Amin ve ark., 2008). Kirletici maddelerin giderimini (adsorpsiyon, oksidasyon ve redüksiyon) sağlayan partiküllerden biri olan sıfır yüklü demir (ZVI), deneysel çalışmalarda sıklıkla kullanılmıştır. Kirleticilerin giderim verimlerini etkileyen en önemli unsurlardan biri de elektrokimyasal potansiyel olmuştur. Sıklıkla kullanılan sıfır yüklü demir (ZVI), içerdiği düşük elektrokimyasal potansiyel (E^o=0,44 volt) nedeniyle kirleticilerin giderim sürelerini uzatmakta olduğu gözlenmiştir (Choe ve ark., 2000). Nitrit gibi suda kirliliğe neden olan kirleticilerin gideriminde de pH önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle nitrit indirgenmesinde pH değerinin 2'den 7'ye yükselmesiyle nitrit indirgenme hızının arttığı fakat azot gazı oluşumunun azaldığı gözlenmiştir (Hu ve ark., 2001). Oksijensiz koşullarda nitratın sıfır değerlikli demir ile indirgenmesi sırasında suyun asiditesi tüketilerek pH sürekli yükselmektedir. Bu durumda sıfır yüklü demirin (ZVI) aktif olabilmesi ve nitratın indirgenebilmesi için HCI, CH_3COOH veya H_2SO_4 gibi asidik çözeltilerin kullanılarak pH'ın asidik koşullarda (pH = 2-3) sabit tutulması gerektiği belirtilmiştir (Choe ve ark., 2004). Sıfır değerlikli demir (Fe^0) kullanılan bir diğer çalışmada ise pH parametresinin nitrit indirgenmesine etkisi araştırılmış olup nitrat indirgeme hız katsayısının pH'ın azalması ile arttığı, pH= 2 olması durumunda birinci derece hız sabitinin 0,49, pH= 3 olduğunda birinci derece hız sabitinin

0,40, pH=4 olduğunda birinci derece hız sabitinin 0,05 olduğu ve pH=5 olduğunda birinci derece hız sabitinin 0,001 $saat^{-1}$ olduğu belirlenmiştir (Zhang ve ark., 2010). Nitrit indirgemesi ile amonyak ve azot gazı oluştuğu ve bu ürünlerin oluşumunda pH'ın önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma sırasında ayrıca, demir partikülü indirgenme potansiyelinin partikül boyutu, şekli ve yüzey alanı ile değiştiği de gözlemlenmiştir. Özellikle reaksiyonların demir yüzey alanında gerçekleşmesinden dolayı demir yüzey alanın ve miktarının önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Uygulanan sıfır yüklü demir dozlarındaki artışların giderim verimini olumlu etkilediği, fakat belli bir doz değerinden sonra giderimin değişmediği, partikül yüzeyinin oksitlenmesi nedeniyle de bu sonucun ortaya çıktığı belirlenmiştir. En yüksek nitrit giderim verimine ise 1 g Fe^0/L dozunda ulaşılmıştır (Hu ve ark., 2001). Nitrat indirgenmesinin araştırıldığı bir çalışmada, nano boyutta demir partikülü kullanılmış olup alkali pH değerlerinin bulunduğu reaksiyonda H^+ proton tüketimi ile nitrat, amonyak iyonuna dönüşmüştür. Ayrıca nitratın demir partikül yüzeyinde adsorplandığı ve indirgenme işlemleri sonunda yüzeyden koparak ayrıştığı görülmüştür (Hwang ve ark., 2011).

Kirleticilerin sulardan giderimi için kullanılan bir diğer sıfır yüklü partikül de sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0)'dur. Diğer sıfır yüklü partiküllere göre çok daha yüksek elektrokimyasal potansiyele (E^o = 2,37 volt) sahip olan Mg^0, kirleticileri çok daha kısa ve hızlı sürelerde sulardan uzaklaştırmaktadır. Yüksek reaktif özelliğe sahip olan magnezyum parçacıkları (Mg^0), organik ve inorganik kirleticilerin elektrokimyasal arıtımını da çok daha kolay bir şekilde sağlamaktadır. Fakat bu arıtım işlemleri sırasında Mg^0, partiküllerinin zamanla oksitlenmesi ve yüzeylerinin pasifize olduğu görülmüş olup bu durumun da en çok pH kontrolsüz işlemlerde gözlemlendiği tespit edilmiştir. pH kontrolsüz yapılan deneylerde Mg^0 ile önemli bir nitrat giderimi gözlemlenemezken asidik koşullardaki pH kontrollü yapılan deneylerde çok kısa sürelerde ($t<5$ min) nitratın tamamının indirgendiği tespit edilmiştir (İleri ve ark., 2015).

Yapılan bir diğer çalışmada; Mg^0 partikülleri, bakır metalik elementi ile kaplanmıştır. pH kontrolsüz ortamda yapılan deneysel çalışma ile nitrat giderimi incelenmiş olup başlangıç süresi içerisinde nitratın denitrifikasyon hızının arttığı fakat reaksiyonun ilerlemesiyle hızın azalmaya başladığı ve bir süre sonra da nitrat konsantrasyonun sabit kaldığı tespit edilmiştir (Ramavandi ve ark., 2011).

pH kontrol edilerek yapılan arıtma çalışmalarında, magnezyum partikülünün nitrat ve nitrit gibi kirleticileri, Al^0 ve Fe^0 gibi partiküllere oranla daha hızlı giderdiği rapor edilmiştir (Lee ve Park, 2013). Yeraltı ve yüzeysel sularda bulunan nitrit ve nitrat gibi

inorganik kirleticilerin arıtılmasında magnezyumun oldukça etkili indirgeyici bir ajan olduğu belirtilmektedir (Lee ve ark., 2013). Sıfır değerlikli metalik partiküller ile kirletici maddelerin gideriminde pH önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. pH kontrolsüz yapılan bir çalışmada, magnezyum ilavesi ile pH değerinin arttığı ve bunun sonucunda nitrat gideriminin ancak %7-16 arasında olduğu, pH asidik şartlarda sabitlendiğinde magnezyum yüzey aktivitesinin artmasıyla nitrat giderim veriminin ciddi anlamda arttığı, fakat nötr pH koşullarda partikül yüzeyi oksitlendiği için nitrat indirgenme potansiyelinin azaldığı rapor edilmiştir (Kumar ve Chakraborty, 2006).

Yapılan nitrit, nitrat ve çinko çalışmaları incelendiğinde, sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi kullanılarak nitrit giderimi incelenmiştir. Ham sepiolit, aktif sepiolitler, cüruf ve aktif karbon adsorban olarak kullanılmıştır. 25 mg/L $NaNO_2$ çözeltisinden nitrit giderimi için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılarak her bir adsorban için adsorpsiyon denge süreleri belirlenmiştir. Farklı pH değerlerine ayarlanan $NaNO_2$ çözeltisi ile yapılan deneylerde en yüksek giderim veriminin olduğu pH değerleri saptanmıştır. Aktif karbon için en uygun pH değeri 2 olarak bulunmuş ve nitrit giderim verimi %89,64 olarak gözlenirken, ham sepiolit ve aktif sepiolitler ile yapılan deneysel çalışmalarda pH'ın giderim veriminde herhangi bir etkisinin olmadığı ve giderim veriminin %53,24 ile %63,8 arasında değiştiği gözlenmiştir (Öztürk ve Köse, 2008). Boyut aralığı 40-150 nm olan demir nano-partikülleri pH 4-10 aralığında nitrat gideriminde test edilmiştir. Nitrat giderim verimi asidik pH'larda daha yüksek belirlenmiştir. Nitrat gideriminе etki eden bir diğer önemli parametrenin partikül doz değeri olduğu rapor edilmiştir. Sıfır yüklü demir element dozajı, 0,25 ile 1 g/L arasında değişirken nitrat (NO_3^-) miktarı ise 30-50 mg/L olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde ZVI dozajı 1 g/L, pH=4 ve sıcaklık ise oda koşullarında, giderim verimi 60 dakika sonunda %80 olarak belirlenmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada nitrit içeren bir çözeltiye 10 g ZVZ ilave edilerek sabit pH ve farklı rpm'lerde karıştırılarak giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Karıştırma işlemi 200 rpm, 300 rpm ve 400 rpm de gerçekleştirilmiş olup nitrit konsantrasyonu 200 rpm'de çok az değişirken 300 ve 400 rpm'de daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayıca yüksek pH'larda çinko partikül yüzeyinin oksitlendiği gözlemlenmiştir (Limousy ve ark., 2010). ZVZ partikülleri alüminyum oksitle desteklenerek partikül yüzey alanı artırılmış ve böylelikle daha yüksek oranlarda nitrat ve arsenik giderimi sağlanmıştır (Ahmad ve ark., 2014).

N-nitrosodimetlamin (NDMA) dezenfeksiyon ürünlerinin yan ürünleri olarak bilinir ve kaynak sularında kirliliği neden olur. N-nitrosodimetlamin'in sulardan arıtılması için

sıfır yüklü çinko (ZVZ) kullanılmıştır. Başlangıç pH=7 olduğu durumda 100 mg/L NDMA kirliliğine karşılık eklenen 10 g/L ZVZ ile 200 rpm karıştırma hızı ve T=20ºC'de, ilk sekiz (8) saatte arıtma verimi %25'e sonraki iki (2) saatte %97 seviyesine ulaşmıştır. %99 giderim verimine ise on iki (12) saatte ulaşılmıştır. Aynı deneyler sıfır yüklü demir (ZVI) ile gerçekleştirildiğinde on dört (14) saat sonra ancak %12 civarında bir giderim elde edilebilmiştir (Han ve ark., 2013). Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere, sıfır değerlikli çinko partiküllerin kullanıldığı deneysel çalışmalarda daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Nanopartiküller geniş yüzey alanına sahip oldukları için kirletici maddeleri adsorblanmasında mikro-partiküllere göre çok daha etkilidirler. Örneğin, yapılan bir araştırmada nano boyutlu çinko partikülleri ile arseniğin yüksek oranlarda giderildiği rapor edilmiştir. 0,56 mg/L arsenik (AsIII) içeren çözeltilere sıfır değerlikli nano boyutlu çinko partikülleri 1,25 g/L dozda ilave edildiğinde 90 dakika sonunda %98 civarında arsenik giderimi elde edilmiştir (Huang ve ark., 2012). Son yıllarda yapılan araştırmalarda sıfır değerlikli metalik partiküller ile kirletici madde giderimini iyileştirebilmek için katalitik yöntemler kullanılmaktadır. Sıfır değerlikli partiküller ile kirletici madde gideriminin özellikle pH kontrolsüz şartlarda daha etkili bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için son zamanlarda ultrasonik yöntem denenmektedir. Yapılan bir çalışmada nitrit gideriminde sıfır yüklü demir partikül (ZVI) dozu, pH, sıcaklık, nitrit konsantrasyonu ve ultrases süresi ve güç yoğunluğu gibi parametrelerin önemli olduğu belirtilmiştir (Liang ve ark., 2008).

Yapılan bir başka araştırmada silika jel ile desteklenmiş sıfır yüklü çinko (ZVZ) partikülleri ile metil oranj (MO) giderimi araştırılmıştır. ZVZ, metil oranj gideriminde tek kullanıldığı durumda proton (H^+) yetersizliği nedeniyle reaksiyonun yavaş gerçekleştiği tespit edilmiştir. Nötr ve alkali koşullarda çinkonun silika jel ile birlikte kullanıldığı durumlarda ise MO gideriminde belirgin bir artış saptanmıştır. pH, başlangıç silika jel ve çinko partikül doz değeri MO giderim hızını etkileyen önemli parametreler olarak belirlenmiştir (Guo ve ark., 2011). Persülfat (PS) ile aktive edilmiş Zn^0 organik kirleticilerin ileri oksidasyon yöntemleriyle arıtılmasında yeni yöntemler arasında yer almaktadır. Yapılan bir araştırmada Zn^0 ve PS ile metil oranjın giderilmesinde çözelti başlangıç pH'ı, PS ve Zn^0 dozları ve sıcaklık gibi parametrelerin arıtma verimine etkileri araştırılmıştır. Önerilen yöntemin özellikle metil oranj içerikli çözeltinin renk gideriminde etkili olduğu belirlenmiştir. Metil oranj içerikli çözeltilerde kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) giderim verimleri ise sırasıyla %85 ve %58 civarlarında belirlenmiştir (Li ve ark., 2014). Sonuçlardan da anlaşıldığı üzere çinko partiküllerinin yüzeyleri yardımcı işlemler veya eklenen maddeler ile aktif hale getirilerek

giderim verimleri artmıştır. Sıfır yüklü partiküllerin yardımcı metotlar ile aktive edilmesinde dikkat çeken bir diğer yöntem ise ultrasonik arıtmadır. Örneğin, sıfır değerlikli demir partikülleri ultrases ile aktive edildiğinde asidik koşullarda nitrat giderim hızı artmış, fakat nötr veya alkali koşullarda ultrasesin giderim hızına etkisi ancak sınırlı düzeyde gerçekleşmiştir (Tsai ve ark., 2008). Ultrasesin (US) metalik katalizörler ile birlikte kullanılarak su arıtımına ilişkin giderim verimleri incelendiğinde metalik katalizörlerin içerisinde en yaygın kullanılan katalizörün sıfır yüklü demir (ZVI) olduğu rapor edilmiştir (Brotchie ve ark., 2012). Nitrat ve nitrit üzerinde yapılan araştırmalarda, ultrases ve Fe^0 birlikte kullanıldığında kimyasal denitrifikasyon verimi ciddi anlamda artmıştır (Hung ve ark., 2000).

Magnezyum (Mg^0); alüminyum (Al^0), demir (Fe^0) ve çinko (Zn^0) gibi partiküllere nazaran daha kırılgan ve hafif bir yapıya sahip olduğu için ultrases ile korozyonu daha etkili bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Ayyildiz ve ark., 2016). Ultrases ile magnezyum partikül aktivasyonunun iyileştirilmesine yönelik yürütülen bir araştırmada pH kontrolsüz olarak nitratın yüksek verimle giderildiği gözlenmiştir (Ximei ve ark., 2008; Ileri ve ark., 2015).

Ultrases ile su içerisindeki kavitasyon sağlanmakta olup suya uygulanan ses dalgaları ile kimyasal oksidasyon hedeflenmektedir. Ultrasonik ses dalgaları aynı zamanda kesme kuvvetleri şeklinde hareket ederek katı yüzeyler üzerinde ciddi korozyon etkileri oluşturabilmektedir. Bu özelliği nedeniyle ultrases son yıllarda sıfır değerlikli partiküllerin katalize edilmesinde sıklıkla test edilmektedir (Mahamuni ve Adewuji, 2010).

Yapılan bir çalışmada, sıfır yüklü demir partikül (ZVI) dozu, pH, sıcaklık, nitrit konsantrasyonu ve ultrases süresi gibi parametrelerin nitrit gideriminde etkili olduğu belirlenmiştir (Liang ve ark., 2008).

Yapılan bir diğer çalışmada ise, ultrasonik kavitasyon sonucunda sıfır yüklü alüminyum (ZVA) partikül boyutunun küçüldüğü ve BET yüzey alanının ifade edilmiştir (De Morais ve Bett, 2002). Ayrıca bir başka çalışmada ultrases kavitasyonu ile metal partikül yüzeyinde alüminyum hidroksit oluşumunun minimize edildiği rapor edilmiştir (Brotchie ve ark., 2012).

Bu tez kapsamında, sıfır değerlikli çinko partikülleri (Zn^0) ile nitritin denitrifikasyonu pH kontrolsüz ve nötr seviyelerde pH, MOPs tamponuyla kontrol edilerek araştırılmıştır. MOPs tamponu kullanıldığı durumda çinko partikülleri ile nitritin indirgenme hızı artmıştır. Bu noktadan itibaren, önerilen yöntemin sistematik analizine yönelik yürütülen tüm deneysel testlerde MOPs tamponu kullanılmıştır. pH kontrolünde

MOPs tamponunun kullanımı, bu tamponun organik bileşik olması, biyo parçalanabilir özelliğe sahip olması ve sudan uzaklaştırılmasının kolay olmasından kaynaklanmaktadır.

Sıfır yüklü çinko partikülleri (Zn^0) ile yapılan araştırmaların literatürde sınırlı olması ve fizikokimyasal özelliklerinin arıtma amaçlı kullanıma uygun olması bu araştırmanın yürütülmesini motive eden başlıca sebeplerdir. Bu araştırma kapsamında sıfır değerlikli çinko partikülleri, ultrases ile aktive edilerek nitritin pH kontrolsüz veya nötr seviyelerde pH kontrollü gideriminin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Çinko partikül yüzeyi ultrases ile aktif hale getirilerek nitritin nötr pH'larda kimyasal denitrifikasyonu sağlanmıştır. Son olarak ultrases uygulaması ile pH kontrollü veya kontrolsüz çinkonun, nitriti indirgenme potansiyeline sağladığı iyileştirmeler partikül boyut dağılımı, BET, SEM-EDS ve XRD ölçümleri ile açıklığa kavuşturulmuştur.

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Sentetik Nitrit Çözeltisinin Hazırlanması

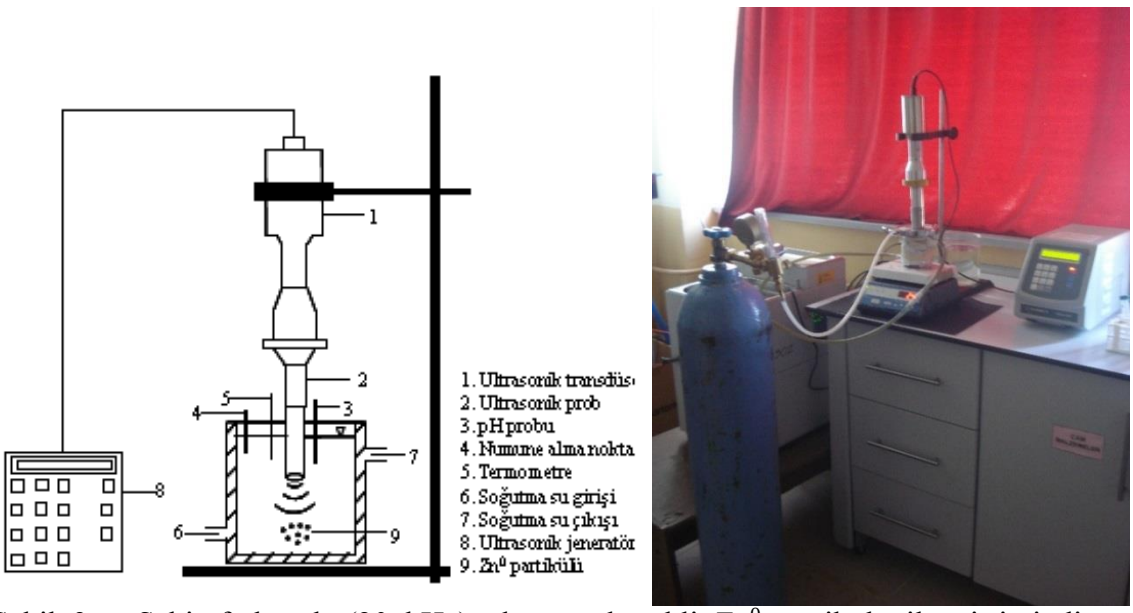
Deneylerde sentetik nitrit çözeltileri kullanılmıştır. Sodyum nitrit ($NaNO_2$) (Merck) kimyasalı de-iyonize su içerisinde çözündürülerek standart nitrit çözeltileri hazırlanmıştır. Hach Lange DR5000 model UV spektrofotometre ölçümleri sonucunda hazırlanan çözeltilerin nitrat azotu (NO_2-N) konsantrasyonları belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar farklı nitrit başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2. Sıfır Değerlikli Çinko Partikülü

Deneylerde analitik saflığı %99 ve yoğunluğu 7,133g/cm^3 olan sıfır değerlikli çinko partikülleri kullanılmıştır.

3.3. Ultrases Prosesi

Çinko mikro-partiküllerin aktive edilmesinde, laboratuarımızda mevcut olan 20 kHz dijital VibraCell 505 model ultrases cihazı kullanılmıştır. Ultrases ünitesi bir güç kaynağı (500 W), bir transdüser, transdüsere ekli bir güç artırıcı (booster) ve buna bağlı ucu vidalanabilir 19-mm çaplı bir titanyum probdan oluşmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Sabit frekanslı (20 kHz) ultrases destekli Zn^0 partikülü ile nitrit indirgeme düzeneği

3.4. Deneysel Prosedür

pH değeri 3-(N-morpholino) propansulfonik asit (MOPs) tampon kimyasalı kullanılarak 7'ye ayarlanmıştır. Arıtma esnasında reaktör atmosfere tamamen kapatılmış ve reaktör içerisindeki basınç argon gazıyla kontrol edilmiştir. Farklı sıfır değerlikli çinko partikül dozu (g/L), ultrases genlik (% güç kapasitesi) ve ultrases temas süresi (dk) dikkate alınarak nitrit giderimine etkisi belirlenmiştir. Sıfır yüklü çinko (Zn^0) partikülü ile yürütülen deneylerde manyetik karıştırma cihazı kullanılarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. MOPs çözeltisi suya ilave edilmiş, pH değeri ayarlanan nitrit çözeltisi içine sıfır yüklü çinko (Zn^0) partikülü farklı konsantrasyonlarda ilave edilmiş ve nitrit giderim verimine etkisi zamana bağlı olarak tespit edilmiştir. Arıtma işlemi sonunda reaktörden alınan örnekler 0,45 μm gözenekli filtreden süzüldükten sonra standart metotlara göre azot cinsinden nitrit (NO_2^-) konsantrasyonları ölçülmüştür. Araştırma kapsamında deneysel çalışmaların tümü kesikli reaktör düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisinde bulunan 200 ml nitrit çözeltisi sabit sıcaklıkta (25^{o}C) birleşik ultrases (US) ve sıfır değerlikli çinko uygulamaları ile proses edilmiştir. Nitrit arıtımında ultrases destekli çalışmada kullanılan deneysel düzenek şematik olarak Şekil 3.1' de gösterilmiştir. Düşük frekanslı ultrases uygulamaları farklı ultrasonik genlikte (%25, %50 ve %75) gerçekleştirmektedir. Ultrases ünitesi 20 kHz dijital VibraCell 505 model olup 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 3.1). 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/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sabit sıcaklıkta (20–25^{o}C) gerçekleştirilmiştir. Deneylerde soğutma ceketli (200 ml) cam reaktör kullanılmıştır. Soğutma suyu, reaktör ceketi etrafında sirküle ettirilerek ultrasesin mekanik titreşimlerinden kaynaklanan sudaki ısı artışları dengelenmiştir. 3-(N-Morpholino)propansülfonik asit (MOPs) çözeltisi suya ilave edilerek pH değeri nötr seviyelerde (pH = 7.5–8) sabit tutulmuştur. Birleşik ultrases ve sıfır yüklü çinko (Zn^0) partikülü ile farklı güç ve çinko dozu denenerek yürütülmekte, deneylerde nitrit giderim verimine etkisi zaman bağlı olarak tespit edilmiştir. Arıtma işlemi sonunda reaktörden alınan örnekler 0,45 μm gözenekli filtreden süzüldükten sonra standart metoda göre spektrofotometrik yöntem ile nitrit (NO_2^-) konsantrasyonu ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan nitrit giderim konsantrasyonuna göre optimum ultrasonik genlik ultrases süresi ve sıfır değerlikli çinko dozu tespit edilmiştir.

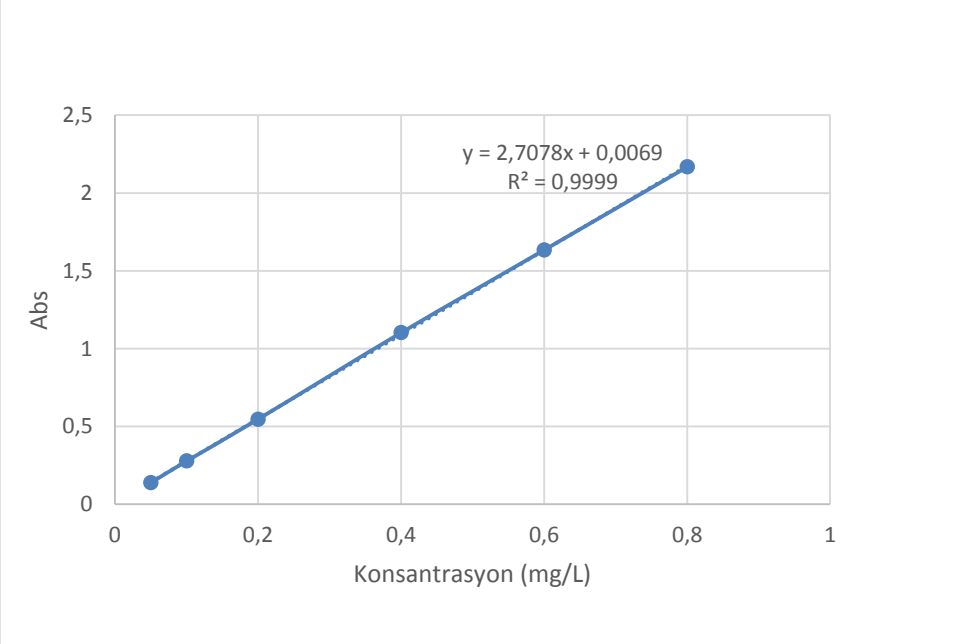
Arıtma işlemi sonunda reaktörden örnek alınarak 0,45 μm gözenekli filtreden

süzülmüş ve nitrit azotu (NO_2^-) tayini standart metotlara göre yapılmıştır. NO_{2-} -N konsantrasyonu laboratuarda mevcut olan Hach-Lange DR5000 model UV-VIS spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Günlük hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre absorbans değerlerine karşılık gelen nitritin çözeltide kalan konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır.

3.5. Analitik Yöntemler

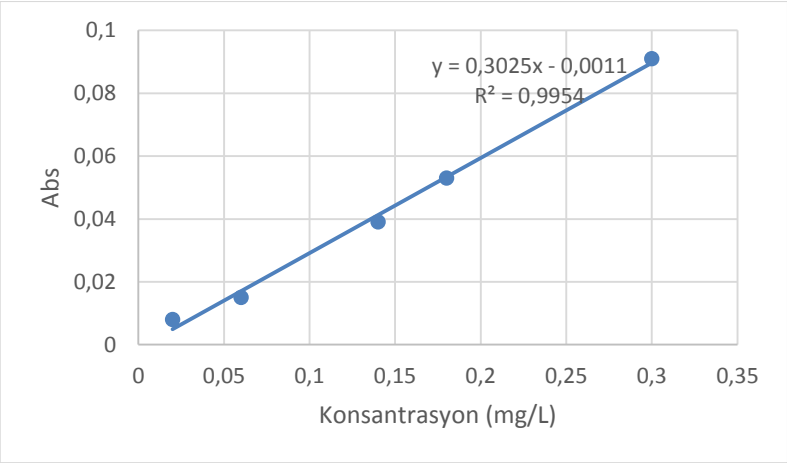
Deney süresince başlangıç ve uygun zaman aralıklarında (10 dk) reaktörden alınan örnekler 0,45 µm gözenekli filtreden süzüldükten sonra filtratta nitrit azotu (NO_2^--N) ve amonyum azotu (NH_4^+-N) konsantrasyonları aşağıda açıklandığı gibi standart metotlara göre test edilmiştir. Araştırma kapsamında yürütülen her bir deney en az 3 defa tekrarlanmıştır. Deneysel verilerin tablo ve grafiksel sunumunda ortalama değerler kullanılmıştır.

Nitrit (NO_2^-) Tayini: % 85'lik fosforik asit, sülfanilamid ve N-(1 naphthyl)-etilendiamin dihidroklorid ile hazırlanan renk geliştirici ayraçtan filtre edilen numunelere 2 mL ilave edilmektedir. Azot cinsinden nitrit absorbans değeri 540 nm'de UV spektrofotometre cihazında (Hach, DR5000) okunmaktadır. Günlük hazırlanan kalibrasyon eğrisi denklemine göre absorbans değerlerine karşılık gelen nitrit konsantrasyonları hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisi için sodyum nitrit ($NaNO_2$) çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Nitrit için kalibrasyon eğrisi

Toplam Amonyum (NH_4^+) Tayini: Nitratın Zn^0 ile indirgenmesi sonucunda oluşacak muhtemel ürünlerden birisi de amonyum iyonudur. Amonyum tayini indofenol yöntemine göre tespit edilmiştir. Hazırlanan örneğe 1 mL fenol, 1 mL nitroprusside ve 2,5 mL oksitleme çözeltisi (25 mL sodyum hipoklorid (%5) ve 100 mL alkali çözelti) ilave edildikten sonra örnekler en az 1 saat karanlık ortamda bekletilmiştir. Daha sonra örneklerin amonyum absorbans değerleri 640 nm'de UV spektrofotometre cihazında (Hach, DR5000) okunmuştur. Günlük hazırlanacak kalibrasyon eğrisi denklemine göre absorbans değerlerine karşılık gelen amonyum konsantrasyonları belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi için amonyum sülfat çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Amonyum için kalibrasyon eğrisi

Azot Gazı (N_2) Hesabı: Azot gazı (N_2) konsantrasyonu ise aşağıda gösterildiği gibi toplam azot kütlesi dengesinden hesaplanmıştır (Ileri ve ark., 2015):

$$N_{2(t)} = NO_2\text{-}N_{(o)} - [NO_2\text{-}N_{(t)} + NH_4\text{-}N_{(t)}] \quad (3.1)$$

$N_{2(t)}$: Herhangi bir *t* anında oluşan azot gazı konsantrasyonu (mg/L)
$NO_2\text{-}N_{(o)}$: Başlangıçta (*t* = 0) sudaki nitrit-azotu konsantrasyonu (mg/L)
$NO_2\text{-}N_{(t)}$: Herhangi bir *t* anında oluşan nitrit-azotu konsantrasyonu (mg/L)
$NH_4\text{-}N_{(t)}$: Herhangi bir *t* anında oluşan amonyum-azotu konsantrasyonu (mg/L)

Toplam Çözünmüş Çinko Tayini: Sıfır değerlikli çinko partikülleri ile nitiritin indirgenmesi sonucu oluşan çözünmüş oksidasyon ürünleri tayini için öncelikle arıtma sonrası sıvı örnekler 0,45 mikron gözenekli membran filtreden süzülmüş ve daha sonra

süzülen örneklerde toplam çözünmüş çinko analizleri ÇOMÜ Çevre Mühendisliği Bölümünde bulunan Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir.

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

$$P_{cal} = \frac{\Delta T}{\Delta t} C_p * M_w \qquad (3.2)$$

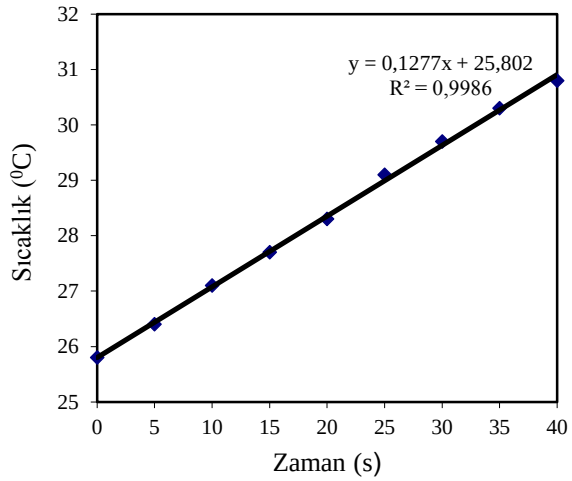
Cp: Suyun ısı kapasitesi, Cp = 4.2 J/g*K

Mw: Reaktördeki su kütlesi [g]

ΔT: Herhangi bir i anındaki sıcaklık ile ile j anındaki sıcaklık farkı

Δt: Herhangi bir i anı ile j anı arasındaki süre farkı

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



Şekil 3.4. Kalorimetri test eğrisi

Şekil 3.4'te verilen grafikte elde edilen grafik eğimi ($\frac{\Delta T}{\Delta t}$) kullanılarak ultrases güç değeri watt olarak hesaplanmıştır.

3.6. Çinko Partikül Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Zn^0 ve US/Zn^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 yüzey analizleri için ÇOMÜ Merkez Laboratuarı'nda bulunan taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır.

X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi: Zn^0 partikülünün mineralojik yapısının tespiti için X-Işınları difraktometresinde (XRD) (PANalytical X'Pert Pro MPD) toz difraksiyon yöntemiyle ÇOMÜ Merkez Laboratuarı'nda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Cihazın X-ışını kaynağı 40 V ve 40 mA'de çalıştırılmış olup kuru örnekler analiz edilmiştir. Zn^0 ve US/Zn^0 uygulamaları sonucunda çözeltiler 0,45 mikron gözenekli membran filtreden süzülerek Vacucell 55 model etüvde 60-70 ºC'de 1 gün süre ile kurutulmuştur. Kurutulmuş Zn^0 örneği kuvars plakaya konarak XRD cihazına yerleştirilmiştir ve kırınım yasasına göre 5−70° dalga boyu aralığında 3° dk^{-1} tarama hızında okuma yapılmıştır. Zn^0 partikülünün faz yapısında Zn, ZnO ve $Zn(OH)_2$ bileşiklerine karşılık gelen pik şiddeti değerleri ölçülmüştür. Okunan her pik değerleri belli açılara karşılık gelen bileşiğe denk gelmektedir.



Şekil 3.5. X-Işınları difraktometresi (XRD) cihazı

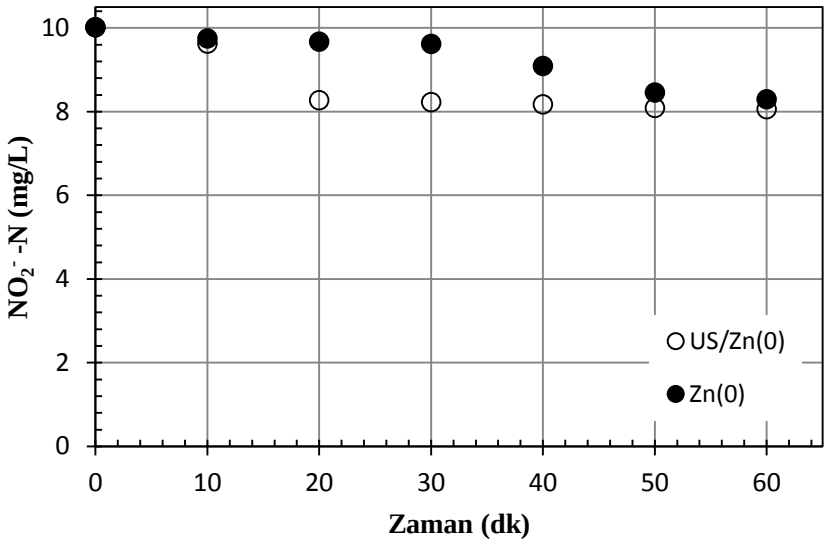
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS): Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) malzemelerin yapısının mikro ve nano boyutta görüntülenmesini sağlar. Ayrıca enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi (EDS) detektörü vasıtasıyla yapıların elemental içeriği nicel ve nitel olarak belirlenmekte ve aynı zamanda elementlerin dağılımı grafiklendirilmektedir. Zn0 partikül yüzey morfolojisini belirlemek için ÇOMÜ Merkez Laboratuarı'nda enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi (EDX) aparatı bulunan JEOL SEM-7100-EDX model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır. Zn0 ve

US/Zn0 uygulamaları sonucunda çözeltiler 0,45 mikron gözenekli membran filtreden süzülerek Vacucell 55 model etüvde 60-70 ºC'de 1 gün süre ile kurutulmuştur. SEM-EDS analizinden önce kurutulan Zn0 partikülü yüzeyine kaplama yapılmıştır. Kaplanan partikül yüzeyi daha net ve iletken hale geldiğinden görüntü kalitesi de artmıştır. EDX analizleri ile partikül yüzeyinde mevcut olan oksijen ve çinko gibi elementlerin kütlesel yüzdeleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Nitritin pH Kontrolsüz Denitrifikasyonu

Başlangıçta 8 g/L çinko toz partikülü ihtiva eden nitrit (10 mg/L NO_2^--N) çözeltileri 250 rpm'de manyetik (Zn^0) ve %75 genlikte ultrasonik karıştırmaya (US/Zn^0) tabi tutulmuştur. Her bir arıtma işlemi sırasında çözeltiye herhangi bir şekilde asit, baz, tampon vb kimyasal madde ilavesi yapılmamıştır. Her bir deney için toplam arıtma süresi 60 dk olup ara örneklemeler 10 dk'da bir yapılmıştır. Ultrases uygulanan deneylerde ultrases cihazı eşit zamanlı dur/çalış modunda (5 s/5 s) toplam 30 dk çalıştırılmıştır. Zn^0 (mekanik karıştırma) ve US/Zn^0 (ultrasonik karıştırma) ile nitritin zamana bağlı pH kontrolsüz giderimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Manyetik ve ultrasonik karıştırma altında sıfır değerlikli çinko partikülleri ile nitritin pH kontrolsüz giderimi (Zn^0 = 8 g/L, US genlik = %75, C_o = 10 mg/L NO_2^--N)

Manyetik karıştırma uygulandığında ilk 30 dk içerisinde nitrit konsantrasyonu çok fazla değişmemiş, fakat sonrasında bir miktar azalarak 8.2 mg/L seviyesine indirgenmiştir. Bu sonuçlara göre Zn^0 partikül dozu 8 g/L olarak uygulandığında pH kontrolsüz manyetik karıştırma ile 60 dk sonunda ancak %20 civarında bir nitrit giderimi elde edilmektedir. Ultrasonik karıştırma uygulandığında ise ilk 20 dk içerisinde nitrit konsantrasyonu 8.1 mg/L seviyesine indirgenmiş, fakat daha sonraki süreçte kayda değer oranda bir nitrit giderimi elde edilememiştir. Ultrasonik karıştırma ile nitrit giderimi manyetik karıştırmada

olduğu gibi yine %20 civarında gerçekleşmiştir. Bu sonuçlardan sıfır değerlikli çinko (Zn^0) partikülleri ile pH kontrolsüz şartlarda nitritin indirgenme potansiyelinin oldukça zayıf olduğu anlaşılmaktadır. Ultrasonik uygulamanın da pH kontrolsüz şartlarda nitrit giderimine önemli bir katkı sağlamadığı Şekil 4.1'de verilen grafikten açıkça görülmektedir. Nitritin sıfır değerlikli çinko partikülleri ile pH kontrolsüz ortamda etkili bir şekilde denitrifiye edilememesi partikül yüzey oksitlenmesinden kaynaklanmış olabilir. Nitrit ve benzeri pek çok kirletici maddenin sıfır değerlikli metalik partikül ile indirgenmesi esnasında genellikle yüksek miktarda proton (H^+) tüketimi söz konusu olur (Kumar ve Chakraborty, 2006). Suya asit veya tampon madde ilave edildiğinde, hem sıfır değerlikli metalik partikülün kirletici maddeleri indirgeme hızı artmakta hem de yüzey oksidasyonu minimize edildiği için arıtma süresince partikülün reaktif kalması sağlanmaktadır (Limousy ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2010; Ileri ve ark., 2015). Örneğin, Zhang ve ark. (2010) tarafından yürütülen bir araştırmada yüksek partikül doz uygulamalarına rağmen (>10 g/L) sıfır değerlikli demir (Fe^0) partiküllerin nitrit gideriminde etkisiz kaldığı rapor edilmiştir. Bir başka çalışmada sıfır değerlikli çinko partikülleri ile Cr(VI)'nın arıtımı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar pH kontrolü yapılmadığı durumda arıtma veriminin oldukça düşük olduğunu göstermiştir (Limousy ve ark., 2010). Son olarak metalik magnezyum partikülleri ile nitratın pH kontrolsüz arıtıldığı bir diğer araştırmada yüksek doz uygulamalarında yaklaşık %15-20 civarında nitrat giderimi rapor edilmiştir (Kumar and Chakraborty). Sıfır değerlik magnezyum (Mg^0) reaktif bir element olduğu için kısmen de olsa pH kontrolsüz kirletici maddeleri indirgeyebilmektedir. Sıfır değerlikli çinkonun reaktivitesi (E^o= 0.75 volt) magnezyumdan (E^o= 2.35 volt) çok daha düşük, demirden (E^o= 0.44 volt) ise biraz daha yüksektir (Benjamin, 2002). Metalik elementin standart elektrokimyasal potansiyeli kirletici maddelerin indirgenmesinde oldukça önem arz eden bir parametredir. Standart elektrokimyasal potansiyeli yüksek olan element daha hızlı elektron verme (anot) kapasitesine sahip olduğundan katot reaksiyonlarını teşvik eder. Ancak reaktif özelliği yüksek olan partiküller, sadece kirletici madde ile değil su molekülleri ile de doğrudan reaksiyon oluşturabilir (Lee and Park, 2013). Bu durum aşağıda belirtilen bazı önemli dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Örneğin, sıfır değerlikli kalsiyum, magnezyum ve alüminyum su ile doğrudan reaksiyona girerek pH kontrol edilmediği şartlarda hızlı bir şekilde oksitlenmektedir. Buna ilave olarak metalik elementin su ile doğrudan reaksiyon oluşturması, arıtma sırasında aşırı partikül tüketimine neden olur ki; bu da arıtmada kimyasal madde sarfiyatından kaynaklanan işletim maliyetini artırır. Bu

anlamda, arıtma amaçlı kullanımları açısından değerlendirildiğinde sıfır değerlikli çinko diğer metalik partiküllere göre daha iyi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Demirden biraz daha reaktif olması kimyasal maddeleri daha hızlı indirgeyebileceği, alüminyum veya magnezyumdan daha az reaktif olması ise su ile reaksiyon oluşturmayarak gereksiz kimyasal sarfiyatına yol açmayacağı anlamına gelmektedir.

Sıfır değerlikli partiküller ile kirletici maddelerin pH kontrolsüz indirgenmesi için ihtiyaç duyulan proton (H^+) su moleküllerinden karşılanmaktadır. Protonun su moleküllerinden karşılandığı durumda indirgeme-yükseltgeme reaksiyonları sonucunda hidroksit iyonu (OH^-) açığa çıkar. pH kontrolsüz ortamda çinko partikülleri ile nitritin indirgenmesi teorik olarak aşağıda verilen reaksiyonlara göre gerçekleşir (Benjamin, 2002):

$$NO_2^- + 3Zn^0 + 5H_2O \leftrightarrow Zn^{2+} + NH_3 + 7OH^- \quad (4.1)$$

veya;

$$2NO_2^- + 3Zn^0 + 4H_2O \leftrightarrow Zn^{2+} + N_{2(g)} + 8OH^- \quad (4.2)$$

Bu reaksiyonlardan da görüleceği üzere pH kontrol edilmediği durumlarda 1 mol nitritin Zn^0 ile amonyuma (NH_3) dönüştürülmesi için teorik olarak 7 mol, azot gazına dönüştürülmesi için ise 4 mol hidroksit (OH^-) iyonu açığa çıkmaktadır. Bu reaksiyonların sonucunda oluşan alkali koşullarda Zn^{2+} iyonları hidroksit iyonları (OH^-) ile birleşerek aşağıda gösterildiği gibi çinko hidroksit oluşur:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_{2(k)} \quad (4.3)$$

Reaksiyon 4.3, reaksiyon 4.1 ve 4.2 ile birleştirildiğinde pH kontrolsüz durum için çinko partikülleri ile nitritin denitrifikasyonu teorik anlamda aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir:

$$NO_2^- + 3Zn^0 + 5H_2O \leftrightarrow 3Zn(OH)_{2(k)} + NH_3 + OH^- \quad (4.4)$$

$$2NO_2^- + 3Zn^0 + 4H_2O \leftrightarrow 3Zn(OH)_{2(k)} + N_{2(g)} + 2OH^- \quad (4.5)$$

Bu çalışmada yukarıda verilen reaksiyonlara göre oluşabilecek muhtemel oksidasyon-redüksiyon ürünlerin tespiti veya konsantrasyon analizlerine yönelik herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Ancak nitritin sıfır değerlikli çinko ile pH kontrollü indirgenmesi sonucunda oluşan oksidasyon-redüksiyon ürünlerin kalitatif ve kantitatif analizleri bölüm 4.2'de ayrıntılı olarak irdelenmiştir. İlgili reaksiyonlardan da açıkça görüleceği üzere pH kontrolsüz yapılan uygulamalarda çinko partikülleri çinko hidroksit şeklinde oksitlenmekte ve bu oksit madde partikül yüzeylerinde ince bir film tabakası oluşturarak partikülün elektron verme kabiliyetini zayıflatmaktadır. Partikül yüzeyinde oluşan oksit filmin stabilitesi de elektron verme kabiliyetine etki eder. Sıfır değerlikli çinko partiküllerin yüzeyinde oluşan $Zn(OH)_{2(k)}$ oksit tabaka oldukça düşük çözünürlüğe ($K_ç= 10^{-17.2}$) sahip olduğundan partiküllerin elektron verme kabiliyeti ciddi anlamda zayıflamış ve bunun sonucu pH kontrolsüz şartlarda oldukça sınırlı oranda nitrit giderimi elde edilebilmiştir. Benzer değerlendirmeler pH kontrolsüz şartlarda sıfır değerlikli demir, alüminyum ve magnezyum partikülleri ile yapılan çalışmalar için de rapor edilmiştir (Zhang ve ark., 2010, Ayyildiz ve ark., 2016, Luk ve Au-Yeung, 2002).

Elde edilen sonuçlardan pH kontrolsüz şartlarda metalik çinko partikül yüzeyinde oluşan stabil oksit tabakanın ($Fe(OH)_2(k)$) temizlenmesi veya minimize edilmesinde ultrasesin de çok fazla etkili olmadığı anlaşılmaktadır. Ultrases uygulaması partikül yüzeylerin temizlenmesinde veya korozyonunda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yoğun ultrases dalgalarının oluşturduğu mekanik kesme kuvvetleri sayesinde oksit tabakalar partikül yüzeyinden kopartılarak uzaklaştırılabilmektedir. Bazı partikül yüzeylerin temizlenmesinde ultrases etkili olurken bazılarında çok fazla etkili olamamaktadır. Örneğin, İleri ve ark (2015), Ayyıldız ve ark (2016) tarafından yürütülen araştırmalarda ultrases ile pH kontrolsüz şartlarda magnezyum partikül yüzeylerinde oluşan oksit filmin etkili bir şekilde giderildiği rapor edilmiştir. İlgili araştırmacıların yapmış oldukları değerlendirmelerde magnezyum partikül yüzeyinde oluşan $Mg(OH)_{2(k)}$ oksit filmin ($K_ç= 10^{-10.7}$), demir, çinko, veya alüminyum yüzeylerinde oluşan $Fe(OH)_{2(k)}$ ($K_ç= 10^{-14.1}$), $Zn(OH)_{2(k)}$ ($K_ç= 10^{-17.2}$) ve $Al(OH)_{3(k)}$ ($K_ç= 10^{-33}$) oksit tabakalarına göre daha yüksek çözünür yapıda olması nedeniyle ultrases ile giderimi daha etkili bir şekilde gerçekleşmiştir. Magnezyumun, düşük özgül ağırlığa sahip olması ultrases ile pH kontrosüz aktivasyonunu kalaylaştırmıştır. Bu bağlamda, magnezyum hafif ve kırılgan bir yapıya sahip olduğu için ultrases kesme kuvvetleri ile sürekli bir kırılma veya parçalanmaya maruz kalmış ve bunun sonucunda da yeni aktif yüzeylerin oluşması sağlanmıştır. Diğer taraftan çinko partikülleri, 7.14 g/L gibi yüksek bir özgül ağırlığa sahip

olduğu için magnezyumda olduğu gibi ultrases ile etkili bir şekilde parçalanması mümkün olmamıştır. Kısaca özetlenecek olursa; sıfır değerlikli çinko partikülleri ile nitritin pH kontrolsüz ultrasonik ortamda düşük hızda indirgenmiş olması üç farklı önemli nedenden kaynaklanmıştır. Birincisi, pH kontrol edilmediği durumda, nitritin denitrifikasyonu için ihtiyaç duyulan proton (H^+) su moleküllerinden karşılanmış ve bunun sonucu olarak açığa çıkan hidroksit iyonları (OH^-) partikül oksidasyon ürünü Zn^{2+} iyonları ile birleşerek çinko hidroksit katısı oluşmuştur. Daha sonra çinko hidroksit koloidal tanecikleri, partikül yüzeylerinde birikerek oksitlenmeye neden olmuştur. Oksitlenme sonucunda ise partikülün nitriti indirgeme potansiyeli azalmıştır. İkincisi, sıfır değerlikli çinko, kristal yapısı kuvvetli bir partikül olması nedeniyle ultrases ile parçalanması zordur. Üçüncüsü, sıfır değerlikli çinko, magnezyum ve alüminyuma kıyaslan daha düşük elektrokimyasal potansiyele sahip olduğundan pH kontrolsüz nitrit gideriminde çok fazla etkili olamamıştır.

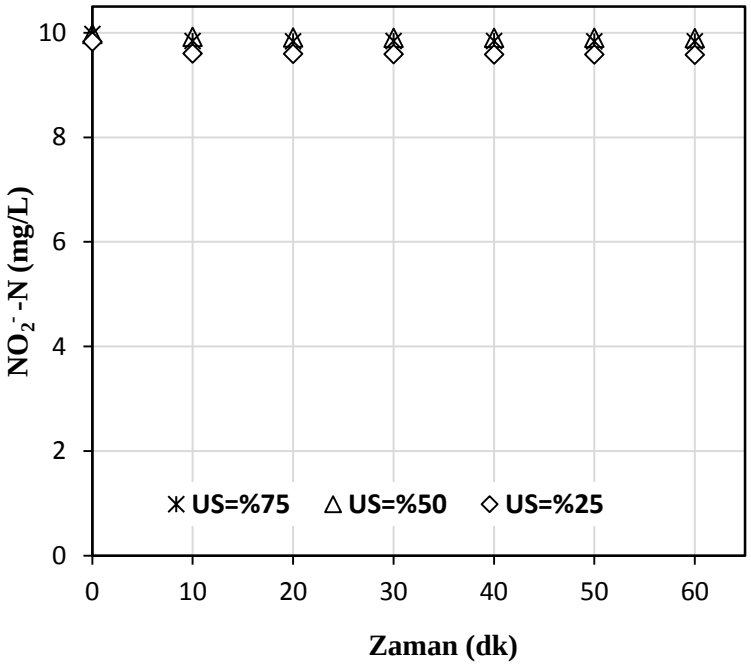
4.2. Nitritin pH Kontrollü Denitrifikasyonu

Ultrases ve çinko partikülleri ile nitritin denitrifikasyonu bu defa pH kontrol edilerek test edilmiştir. Bu amaçla, nitrit içeren çözeltilere konsantrasyonu 1 g/L olacak şekilde 3-N-morfolino) propan-sülfonik asit (MOPs) tamponu ilave edilerek arıtma deneyleri, pH kontrollü olarak yürütülmüştür. MOPs ilavesinden sonra arıtma süresi boyunca pH nötr seviyede (7.5–8) sabit kalmıştır. MOPs tamponu su içerisinde biyolojik olarak bozunabilmekte ve toksik madde içermemektedir. Bu nedenle, çözelti pH'ın nötr değerlere tamponlamasında MOPs kimyasalı yaygın olarak kullanılmaktadır. Araştırma kapsamında öncelikli olarak nitritin sadece ultrases ile arıtımı araştırılmıştır. Daha sonra nitrit çözeltilerine sıfır değerlikli çinko partikülleri ilave edilerek ultrases ile nitrit giderimi test edilmiştir. Ultrases-sıfır değerlikli çinko partikülleri (US/Zn^0) ile nitritin gideriminde başlangıç Zn^0 partikül dozu, ultrasonik genlik ve başlangıç kirletici madde konsantrasyonun etkileri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Bu çalışmalara ilave olarak sıfır değerlikli çinko partikülü ile nitritin pH kontrollü indirgenmesi ile oluşan oksidasyon ve redüksiyon ürünleri detaylı olarak analiz edilmiş ve potansiyel reaksiyon mekanizmaları açıklığa kavuşturulmuştur.

4.2.1 Ultrases (US) ile Nitritin Denitrifikasyonu

Başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L'ye ayarlanmış nitrit çözeltileri (C_o= 10 mg/L NO_2^--N) sadece ultrases ile proses edilerek nitrit giderim verimi zamana bağlı olarak ölçülmüştür (Şekil 4.2). Ultrases %25, %50 veya %75 genlikte uygulandığında, kayda

değer oranda bir nitrit giderimi elde edilememiştir. Ultrasonik kavitasyon sonucunda su içerisinde hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Akustik kavitasyon sonucunda oluşan radikaller oksidasyon özellikli olduklarından su içerisinde bulunan kirleticilerin ancak oksitlenmesini sağlar, indirgenmelerine ise herhangi bir etkide bulunmaz, dolayısıyla ultrasonik uygulama ile nitritin indirgenmemiş olması aslında beklenen bir durumdur. Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmektedir. Örneğin, Ileri ve ark. (2015) tarafından yürütülen bir çalışmada sadece ultrases uygulaması ile nitratın indirgenmesinde kayda değer bir iyileştirme sağlanamamıştır. Diğer taraftan Feng ve ark. (2008) tarafından yürütülen bir başka araştırma kapsamında nitritin ultrases ve sıfır değerlikli demir nano-partikülleri ile arıtımı araştırılmış ve elde edilen sonuçlar ultrases arıtımı ile nitrit giderimine herhangi bir katkı sağlamadığını göstermiştir.



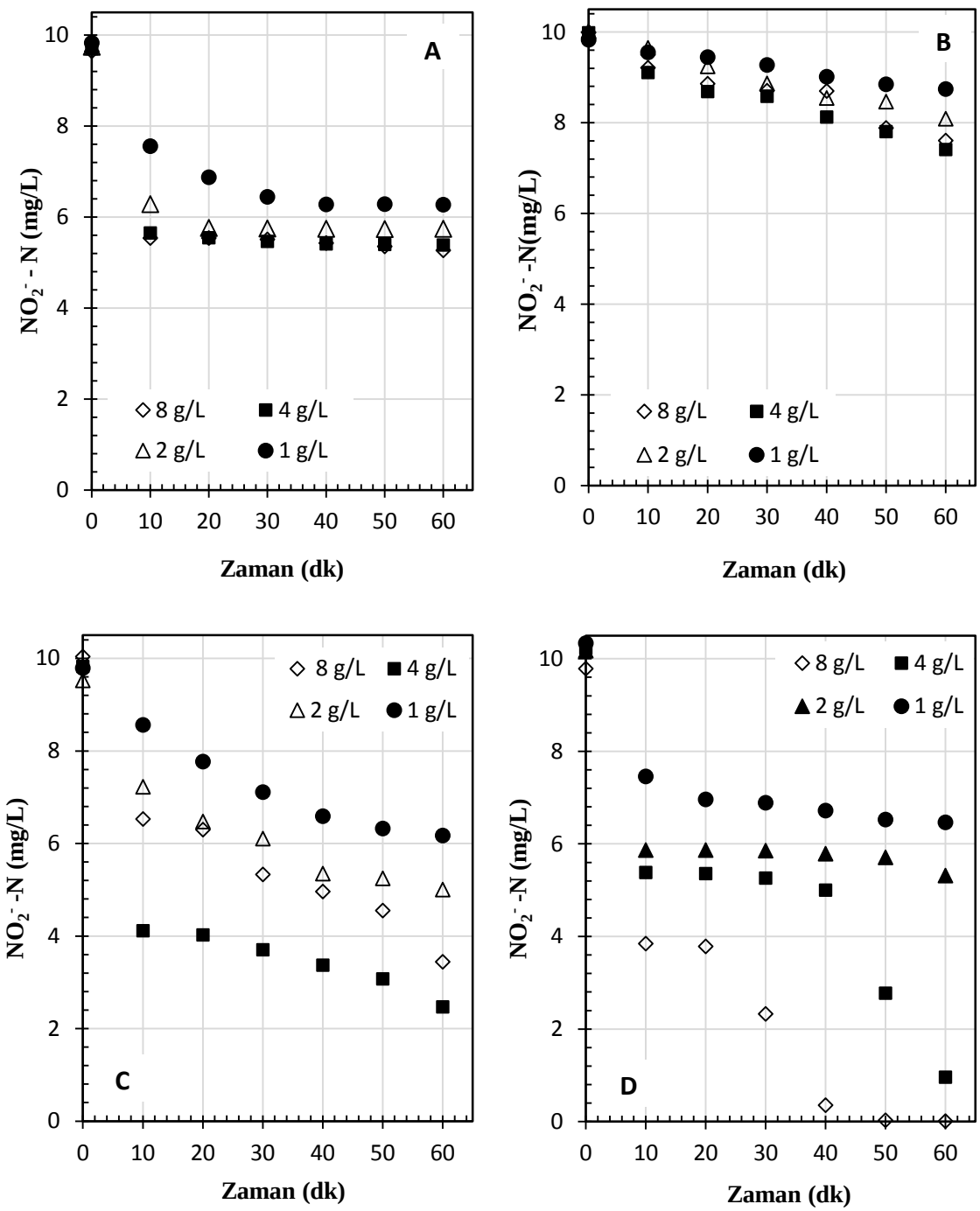
Şekil 4.2. Ultrases ile nitritin denitrifikasyonu (C_o = 10 mg/L NO_2^- -N, MOPs = 1 g/L)

4.2.2. Ultrasonik Ortamda Sıfır Değerlikli Çinko İle Nitritin Denitrifikasyonu

Sıfır değerlikli çinko partikülleri (Zn^0) ultrases (US) ile aktive edilerek nitrit arıtımının iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar öncelikli olarak pH kontrolsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, nitrit çözeltileri, çinko partikülleri ilave edildikten sonra pH kontrolsüz ultrasonik arıtmaya (5 s on/5 s off) tabi tutulmuştur. Ultrases, yüksek genlikte (%75) uygulanmış olmasına rağmen pH kontrolsüz çinko partiküllerin aktivasyonuna önemli bir etkide bulunmamış ve bunun sonucu olarak da

nitritin denitrifikasyonu sağlanamamıştır. Bu nedenle, sonraki aşamalarda US/Zn^0 deneyleri MOPs tamponu ilavesi (1 g/L) ile pH kontrol edilerek yürütülmüştür. Nitritin US/Zn^0 ile pH kontrollü gideriminde partikül doz, ultrasonik güç ve kirletici başlangıç konsantrasyonunun etkileri deneysel olarak ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır.

Partikül dozun etkisi: Farklı dozlarda çinko partikülleri içeren NO_2^- çözeltileri ultrases ile sabit güçte proses edilerek nitritin zamana bağlı giderimi irdelenmiştir (Şekil 4.3). Şekil 4.3A'dan da görüleceği üzere 1, 2, 4 ve 8 g/L çinko partikülleri içeren tamponlu çözeltilerin 60 dk süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılması (250 rpm) sonucunda nitrit giderim oranları sırasıyla %35, %41, %44 ve %45 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Ultrasonik ortamda sıfır değerlikli çinko (Zn^0) ile nitritin indirgenmesinde partikül dozun etkisi: C_o = 10 mg/L NO_2^--N, MOB = 1 g/L, Zn^0 doz = 1, 2, 4 ve 8 g/L, ultrasonik genlik: (A) ≡ %0, (B) ≡ %25, (C) ≡ %50, (D) ≡ %75

Partikül doz miktarının artmasıyla birlikte nitrit giderimi de kısmen artmış, fakat 4 g/L üzerinde gerçekleştirilen doz uygulamalarında nitrit gideriminde çok önemli bir iyileştirme sağlanamamıştır. Bu sonuçlara göre çinko partikülleri ile gerçekleştirilen deneyler için optimum doz 4 g/L olarak belirlenmiştir. 1, 2, 4 ve 8 g/L çinko partikül dozu

içeren çözeltilere ultrases %25 genlikte uygulandığında 60 dk sonunda sırasıyla %11, %19, %26 ve %23 civarında nitrit giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.3B). En yüksek oranda nitrit giderimi (%26) 4 g/L dozda elde edilmiştir. 1, 2, 4 ve 8 g/L çinko partikülleri içeren çözeltilere ultrases %50 genlikte uygulandığında ise nitrit giderimi sırasıyla %37, %48, %74 ve %67 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.3C). Partikül doz miktarının artmasıyla birlikte nitrit giderim hızı da ciddi anlamda artmıştır, ancak 4 g/L üzeri yapılan doz uygulamalarında verim kısmen de olsa azalmıştır. Son olarak ultrases %75 genlikte uygulandığında çinko partiküllerin nitriti indirgeme kapasitesi ciddi anlamda artmıştır. Şekil 4.3C'den görüleceği üzere ultrasonik genlik %75'e ayarlandığında 1, 2, 4 ve 8 g/L Zn^0 partikül dozu değerleri için sırasıyla %37, %47, %91 ve >%99 civarında nitrit giderimi sağlanmıştır. Bu sonuçlardan ultrasesin yüksek güç uygulamalarında optimum dozun 4 g/L olmadığı anlaşılmaktadır. Çinko partikül doz değeri 4 g/L'den 8 g/L'ye yükseltildiğinde nitrit giderim verim %91'den %99'un üzerine çıktığı görülmektedir. Bu araştırmada maksimum doz uygulaması 8 g/L ile sınırlı tutulmuştur, ancak yüksek genleşme kapasitelerinde dozun daha da artırılması ile nitrit giderimi artabilir.

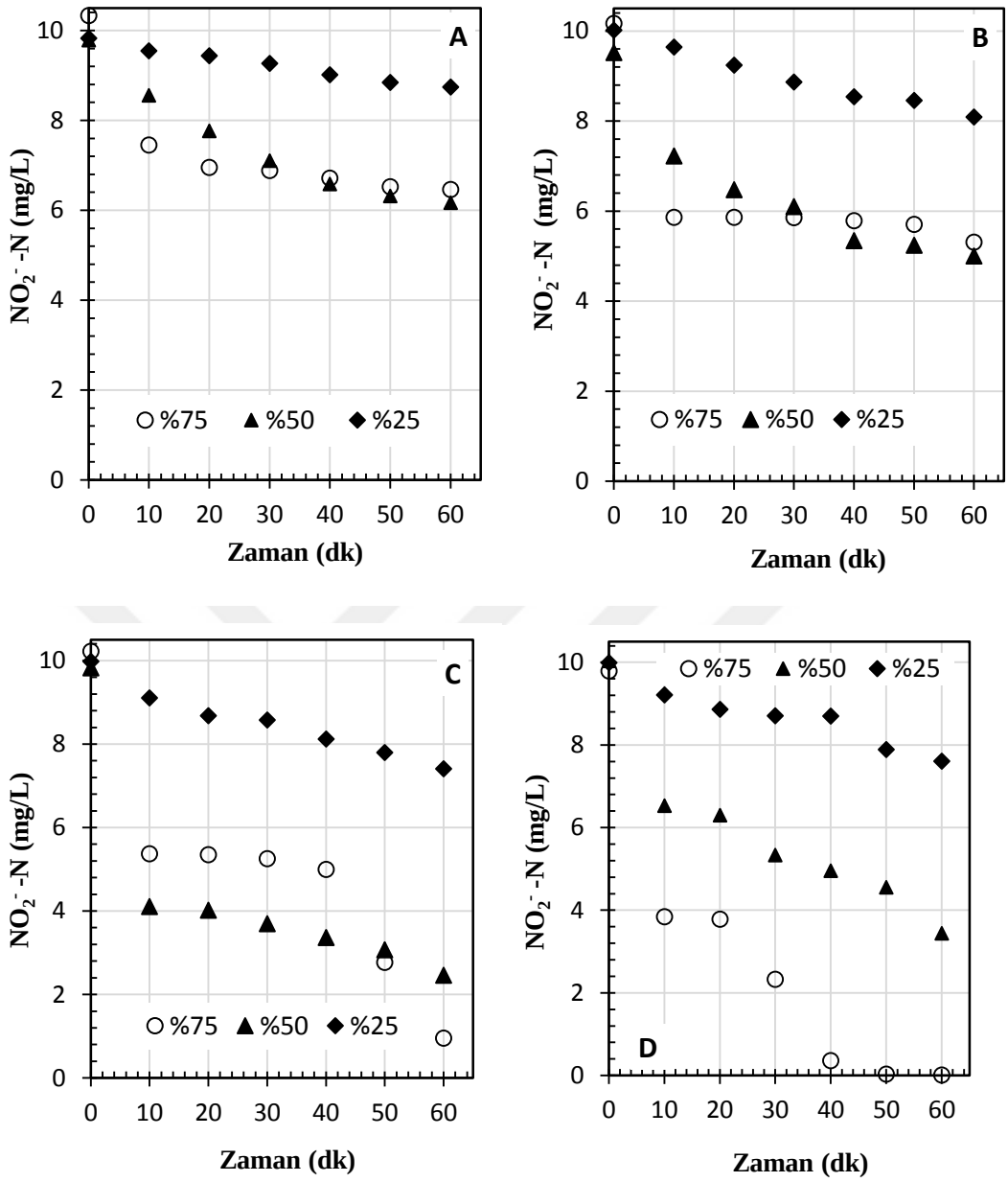
Sıfır değerlikli metalik partiküller ile kirletici maddelerin arıtımı doğrudan veya dolaylı olarak partikül yüzeyinde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, partikül doz miktarının artmasıyla birlikte toplam aktif yüzey alanı artmakta ve buna bağlı olarak da daha fazla miktarda kirletici maddenin indirgenmesine olanak sağlanmaktadır. Bu tür uygulamalarda doz miktarındaki artışa bağlı olarak verimin iyileştirilmesi ancak belli bir doz değerine kadar etkili olabilmektedir. Bu sınır değer aynı zamanda optimum doz olarak ifade edilmektedir. Kullanılan sıfır değerlikli metalik elementin türü, partikül çapı, birim BET yüzey alanı, başlangıç kirletici madde konsantrasyonu, pH, sıcaklık vb. pek çok işletim parametreleri optimum doz değerine etki etmektedir. Bu çalışma kapsamında rapor edilen çinko optimum partikül doz değerleri arıtmanın yürütüldüğü deneysel koşullara özgüdür; deneysel koşulların değiştirilmesi ile birlikte optimum doz değeri de değişebilir. Bu araştırma kapsamında yapılan deneysel çalışmaların koşulları aşağıda özetlenmiştir:

- Başlangıç nitrit konsantrasyonu = 10 mg/L NO_2^- -N
- Çinko partikül boyutu < 100 mesh
- pH = 7-7.5 (MOPs)
- Sıcaklık = 20–25 ^oC
- Numune hacmi = 200 ml

- Ultrasonik genlik = %0, %25, %50 ve %75

Şekil 4.3'den de görüleceği üzere yukarıda belirtilen deneysel koşullarda sıfır değerlikli çinko ile nitritin indirgenmesi %0, %25 ve %50 genlikte gerçekleştirildiğinde arıtma için optimum çinko partikül doz değeri 4 g/L'ye tekabül etmektedir. Ancak genleşme kapasitesi %75'e çıkartıldığında nitrit giderim verimi doza bağlı olarak artmaya devam etmektedir. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere optimum doz değeri uygulanan ultrasonik güç miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Ultrasonik genleşme kapasitesi yüksek tutulduğunda muhtemelen daha fazla sayıda partikül aktive edildiği için optimum doz değeri de artmaktadır.

Ultrasonik gücün etkisi: Şekil 4.4'de A, B, C ve D ile simgelenen grafikler farklı çinko dozlarında (1–8 g/L) ultrasonik genliğin nitrit (NO_2^-) giderimine etkisini göstermektedir. Ultrasonik genlik arttıkça nitritin indirgenme hızı artmıştır. 1 g/L sabit Zn^0 partikül dozu için, ultrases %25, %50 ve %75 genlikte uygulandığında 60 dk sonunda sırasıyla %11, %37 ve %38 civarında nitrit giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.4A). Ultrases uygulanan çözeltilerde ilave bir manyetik karıştırma işlemi yapılmamıştır. Ultrasonik genlik düşük tutulduğunda (%25) ve ultrasesten kaynaklanan mekanik kuvvetlerin etkisi zayıf olduğundan çinko partikülleri reaktör tabanına çökmüş ve dolayısıyla etkili bir karışım gerçekleşmediğinden nitrit giderim verimi azalmıştır. Ancak ultrasonik güç değerinin artması ile birlikte nitrit giderimi de artmıştır. 2 g/L çinko partikülleri içeren çözeltilere ultrases %25, %50 ve %75 genlikte 60 dk süreyle uygulandığında sırasıyla %19, %48 ve %50 civarlarında nitrit giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.4B). Bu sonuçlardan da görüleceği üzere ultrasonik genlik %25'den %50'ye çıkarıldığında verim %19'dan %48'e yükselmiş, ancak bunun üzerinde bir güç artışı nitrit gideriminde kayda değer bir iyileştirme sağlayamamıştır. 1 ve 2 g/L doz uygulamaları için optimum genleşme kapasitesi %50 olarak belirlenmiştir. Çinko partikül dozu 4 g/L'ye artırıldığında %25, %50 ve %75 ultrasonik genlik için sırasıyla %26, %75 ve %91 civarında nitrit giderimi, elde edilmiştir (Şekil 4.4C). Son olarak 8 g/L doz uygulaması için %25, %50 ve %/5 ultrasonik genlikte nitrit giderim yüzdeleri sırasıyla %24, %66 ve %100 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.4D). 1 ve 2 g/L doz uygulamalarından farklı olarak 4 g/L'de ultrasesin nitrit giderimine etkisi ultrasonik gücün artmasıyla devam etmiştir (Şekil 4.4C). %50 ve %75 genlikte hem partiküllerin daha homojen bir karışımı sağlanmış hem de ultrases mekanik kuvvetlerinin ektisiyle partikül yüzeyleri daha etkili bir şekilde aktive edilmiştir. Bunun sonucu olarak da daha yüksek oranlarda nitrit giderimi elde edilmiştir.

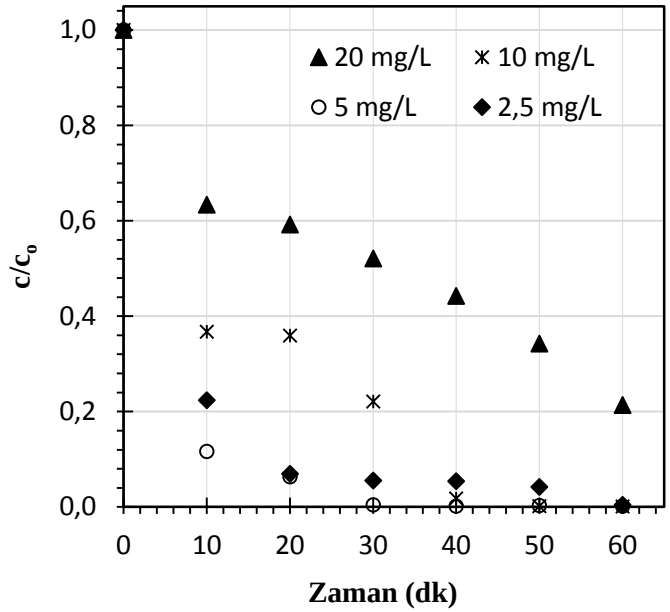


Şekil 4.4. Sıfır değerlikli çinko (Zn^0) ile nitritin indirgenmesine ultrasonik gücün etkisi: C_o = 10 mg/L NO_2^--N., MOB = 1 g/L (nötr pH), ultrasonik genlik ≡ %25, %50 ve %75, Zn^0
Şekil 4.4'ün devamı dozu: (A) ≡ 1 g/L, (B) ≡ 2 g/L, (C) ≡ 4 g/L, (D) ≡ 8 g/L

Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere 60 dakikalık deney sonunda en iyi giderim verimi çinko partikül dozu 8 g/L ve ultrasonik genlik %75 olarak uygulandığı durumda elde edilmiştir. 10 mg/L başlangıç nitrit konsantrasyonu için MOPs ilavesi ile pH kontrol edildiğinde 60 dk sonunda US/Zn^0 (%75 genlik/8 g/L doz) ile %99 üzerinde bir nitrit giderimi elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda uygulanan maksimum ultrasonik genleşme kapasitesi %75'dir. Daha yüksek güç kullanılması durumunda Zn^0 ile NO_2^- giderim verimi

muhtemelen daha da artacaktır. Fakat daha yüksek ultrasonik güç uygulaması daha yüksek enerji sarfiyatı anlamına gelmektedir. Buna ilave olarak ultrases yüksek genlikte uygulandığında mekanik ısınma artacağından sıcaklık kontrolü zorlaşacaktır. Bu nedenle NO_2^- gideriminde optimum Zn^0 partikül dozu 8 g/L, ultrasonik genlik ise %75 olarak belirlenmiştir.

Başlangıç nitrit konsantrasyonun etkisi: Farklı başlangıç konsantrasyonları (2.5, 5, 10 ve 20 mg/L-NO_2^--N) içeren nitrit çözeltileri ultrasonik ortamda (US= %75) sıfır değerlikli çinko partikülleri (8 g/L) ile 60 dk süreyle arıtmaya tabi tutulmuştur. Nitrit içerikli çözeltilere 0.2 g MOB tamponu (1 g/L) ilave edilerek pH arıtma süresince nötr değerde tutulmuştur. Başlangıçta 2.5, 5 ve 10 mg/L nitrit içeren çözeltilere (NO_2^--N) 1.6 gram metalik çinko partikülleri (8 g/L) ilave edilip ultrasonik ortamda karıştırıldığında 60 dk sonunda her bir çözelti için %99'un üzerinde nitrit giderimi elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olan çözelti için ise 60 dk sonunda nitrit giderimi ancak %80 civarında gerçekleşmiştir (Şekil 4.5). Canlılar üzerinde toksik etkiler oluşturması nedeniyle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA) nitritin doğal sularda müsaade edilebilir maksimum konsantrasyon seviyesini 1 mg/L (NO_2^--N) olarak belirlemiştir. Bu proje kapsamında araştırma sonuçları değerlendirilirken bu kritik seviye (1 mg/L NO_2^--N) esas alınmıştır. 2.5 ve 5 mg/L nitrit içeren çözeltilerin US/Zn^0 ile arıtılmasında kritik değerin sağlanması için sadece 10 dk yeterli iken 10 mg/L nitrit içeren çözeltinin sınır değerin altına düşürülebilmesi için 30 dk üzerinde bir zaman gereklidir. Diğer taraftan 20 mg/L nitrit içeren çözeltinin US/Zn^0 ile 60 dk süreyle arıtılması sonucunda nitrit konsantrasyonu ancak 5 mg/L seviyesine indirgenebilmiştir. Daha öncede ifade edildiği gibi nitritin indirgenmesi partikül yüzeyinde gerçekleşmektedir. Düşük başlangıç konsantrasyonlarında daha az sayıda nitrit molekülü olacağı için aynı çinko partikül dozunda moleküllere düşen aktif alan sayısı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, düşük başlangıç konsantrasyonlarında nitritin indirgenmesi daha çabuk gerçekleşmiştir.



Şekil 4.5. Birleşik ultrases-sıfır değerlikli çinko partikülleri (US/Zn^0) ile nitritin arıtılmasında başlangıç nitrit konsantrasyonunun (C_o: 2.5 – 20 mg/L NO_2^--N) etkisi. Ultrasonik genlik ≡ %75; Zn^0 doz = 8 g/L

4.2.3. Nitritin İndirgenmesi Sonucu Oluşan Azotlu Bileşiklerin Analizleri

Sıfır değerlikli çinko partikülleri ve nitrit (NO_2^-) arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda Zn^0, Zn^{2+} olarak oksitlenirken NO_2^- ise amonyum (NH_4^+) veya azot gazına (N_2) indirgenmektedir (Limousy ve ark., 2010):

Oksidasyon:

$$Zn^0 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^o_{red} = 0.76 \text{ volt} \qquad (4.6)$$

Redüksiyon:

$$NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \leftrightarrow NH_4^+ + 2H_2O \qquad E^o_{red} = 0.89 \text{ volt veya} \qquad (4.7)$$

$$2NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \leftrightarrow N_{2(g)} + 4H_2O \qquad E^o_{red} = 0.61 \text{ volt} \qquad (4.8)$$

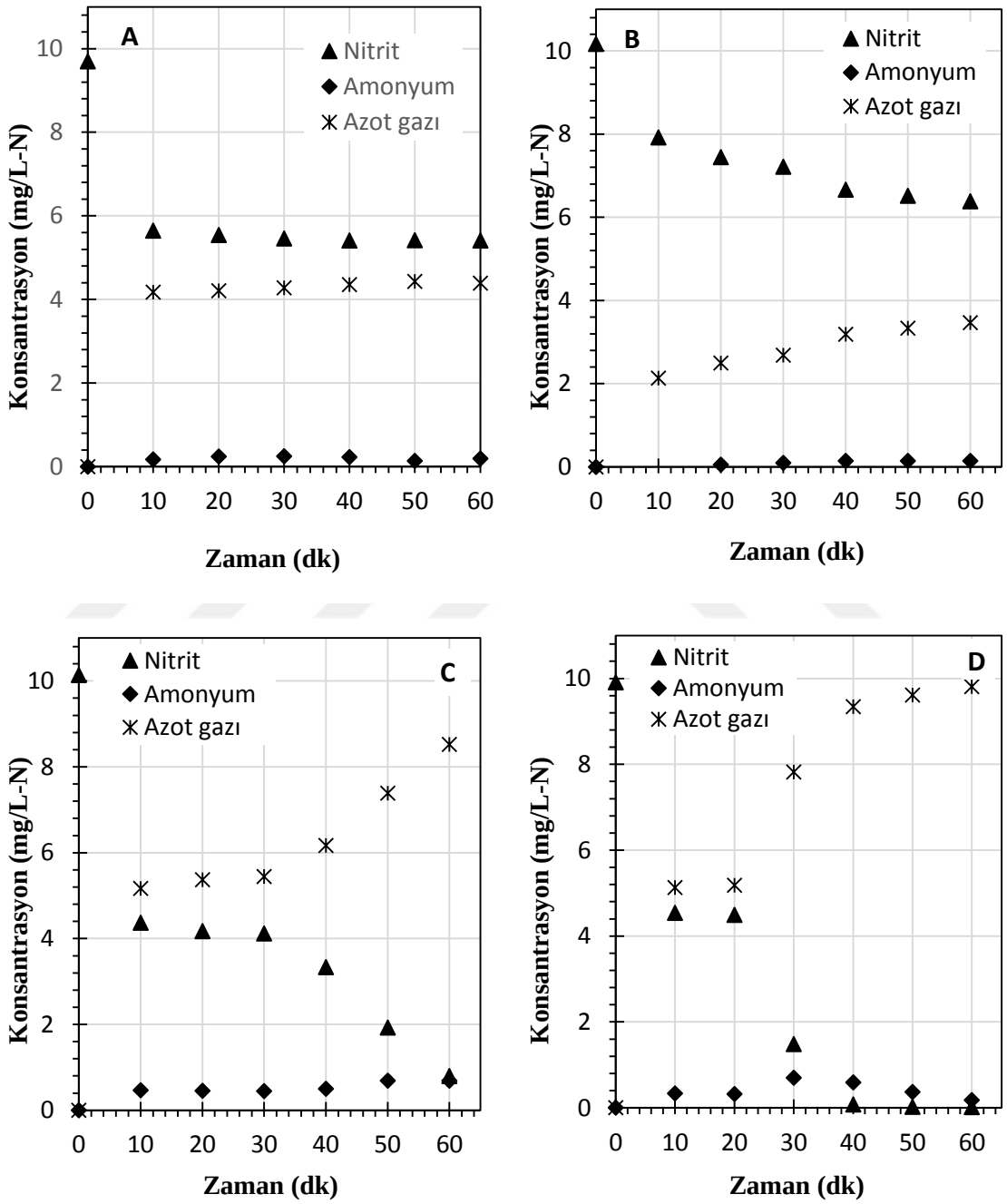
Yukarıda verilen (4.6)–(4.7) ve (4.6)–(4.8) nolu indirgeme-yükseltgenme reaksiyonları denkleştirildiğinde, nötr veya asidik pH koşulları için aşağıda gösterilen reaksiyonlar elde edilir:

$$3Zn^0 + NO_2^- + 8H^+ + \leftrightarrow 3Zn^{2+} + NH_4^+ + 4H_2O \qquad E^o = 1.65 \text{ volt} \qquad (4.9)$$

$$3Zn^0 + 2NO_2^- + 8H^+ \leftrightarrow 3Zn^{2+} + N_{2(g)} + 4H_2O \qquad E^o = 1.37 \text{ volt} \qquad (4.10)$$

Ultrasonik ortamda nitritin metalik çinko (Zn^0) partikülleri ile indirgenmesi sonucunda oluşan amonyum (NH_4^+) konsantrasyonu indofenol yöntemi ile zamana bağlı olarak ölçülmüştür. Reaksiyon sonucunda oluşan azot gazı miktarları ise toplam azot kütle dengesinden hesaplanmıştır. Nitrit, amonyum ve azot gazı konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Ultrases uygulanmadığı durumda Zn^0 ile nitritin indirgenmesi ağırlıklı olarak ilk 10 dk içerisinde gerçekleşmiştir. Şekil 4.6A'dan da görüleceği üzere 10 dk mekanik karıştırma işlemi sonrasında nitrit konsantrasyonu 10 mg/L'den 6.5 mg/L'ye indirgenmiş ve daha sonraki süreçte nitrit konsantrasyonu değişmemiştir. 60 dk reaksiyon süresi sonunda oluşan azotlu bileşiklerin yaklaşık %5'ini amonyum ve %95'ini ise azot gazı (N_2) oluşturmaktadır. Nitritin azot gazına indirgenmesi arzu edilen bir durumdur. Azot gazı, su içerisinde bulunan canlılar üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmamakta ve yüksek buhar basınca sahip olduğu için hızlı bir şekilde hava ortamına geçmektedir. Solumuş olduğumuz hava moleküler bazda %78 civarında azot gazı içermektedir. Diğer taraftan amonyum, su içerisinde bulunan canlılar üzerinde toksik etki oluşturduğu gibi nitrifikasyon reaksiyonlarını da teşvik ederek hem sudaki oksijen seviyesinin azalmasına hem de mikrobiyal üremenin artmasına neden olur. Daha önce de ifade edildiği gibi ultrases uygulanmadığı durumda Zn^0 (8 g/L) partikülleri ile kısmi oranda nitrit giderimi (< %45) elde edilebilmektedir. Sadece Zn^0 ile nitrit konsantrasyonu ancak 10 mg/L'den 6–6.5 mg/L seviyelerine kadar indirgenebilmiştir. EPA standartlarına göre nitritin doğal sulardaki kritik konsantrasyonu 1 mg/L-N olarak belirlenmiştir. Sadece metalik Zn^0 ile nitritin kritik değerin altına indirgenmesi oldukça zordur. Sıfır değerlikli çinko partikülleri ultrases ile aktive edilerek nitrit giderimi için sınır değerler sağlanmıştır. Ultrases genleşme kapasitesi düşük tutulduğunda (US = %25) Zn^0 ile nitrit giderimi ultrases kullanılmayan duruma göre daha yavaş gerçekleşmiştir (Şekil 4.6B). Düşük genleşme kapasitesinde ultrasesin mekanik karıştırma etkisinin yetersiz olması verimin azalmasına neden olmuştur. Ancak Şekil 4.6B'den de görüleceği üzere ultrases uygulandığı durumda nitrit konsantrasyonunda zamana bağlı sürekli bir azalma gözlenirken ultrases uygulanmadığı durumda sadece ilk 10 dk içerisinde nitrit konsantrasyonu azalmış, fakat daha sonraki süreçte kayda değer bir giderim elde

edilememiştir. Bu sonuçlara göre ultrases düşük genleşme kapasitesinde bile çinko partiküllerini kısmen de olsa aktive ederek nitrit giderimine katkı sağlamıştır. %25 genleşme kapasitesinde Zn^0 partikülleri ile nitrit konsantrasyonu 1 saat sonunda 10 mg/L'den 6 mg/L'ye indirgenmiş ve oluşan ürünlerin kütlesel bazda %95 azot gazı ve %5 amonyum içerdiği tespit edilmiştir.

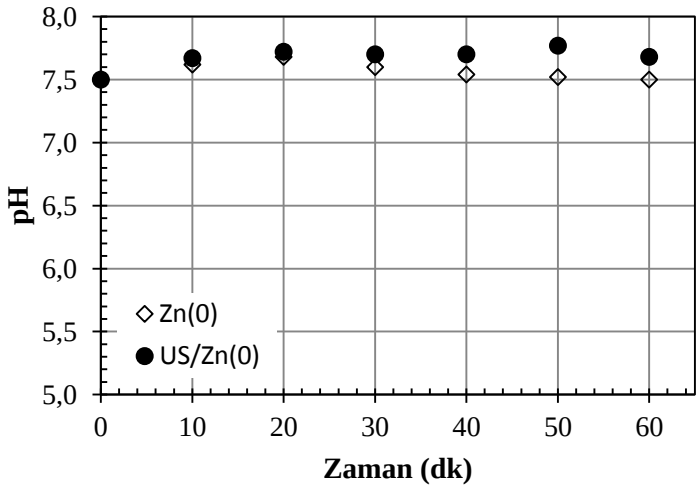


Şekil 4.6. Nitritin sıfır değerlikli çinko ile indirgenmesi sonucunda oluşan azotlu bileşiklerinin zamana bağlı değişimi. Zn^0 doz = 8 g/L, MOB = 1 g/L, ultrasonik genlik: (A)≡ %0, (B) ≡ %25, C ≡ %50, (D) ≡ %75

Genleşme kapasitesi %50 olarak uygulandığında nitritin denitrifikasyon hızı ciddi anlamda artmış ve reaksiyon sonunda yine ağırlıklı olarak azot gazı (%93) oluşmuştur (Şekil 4.6C). Son olarak ultrases, %75 genleşme kapasitesinde uygulandığında reaksiyon sonu itibari ile yaklaşık 8 mg/L azot gazı ve 2 mg/L amonyum (NH_4^+) oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.6D). %25 ve %75 genleşme kapasitelerinde nitrit arıtımı için sınır değerler sağlanmıştır.

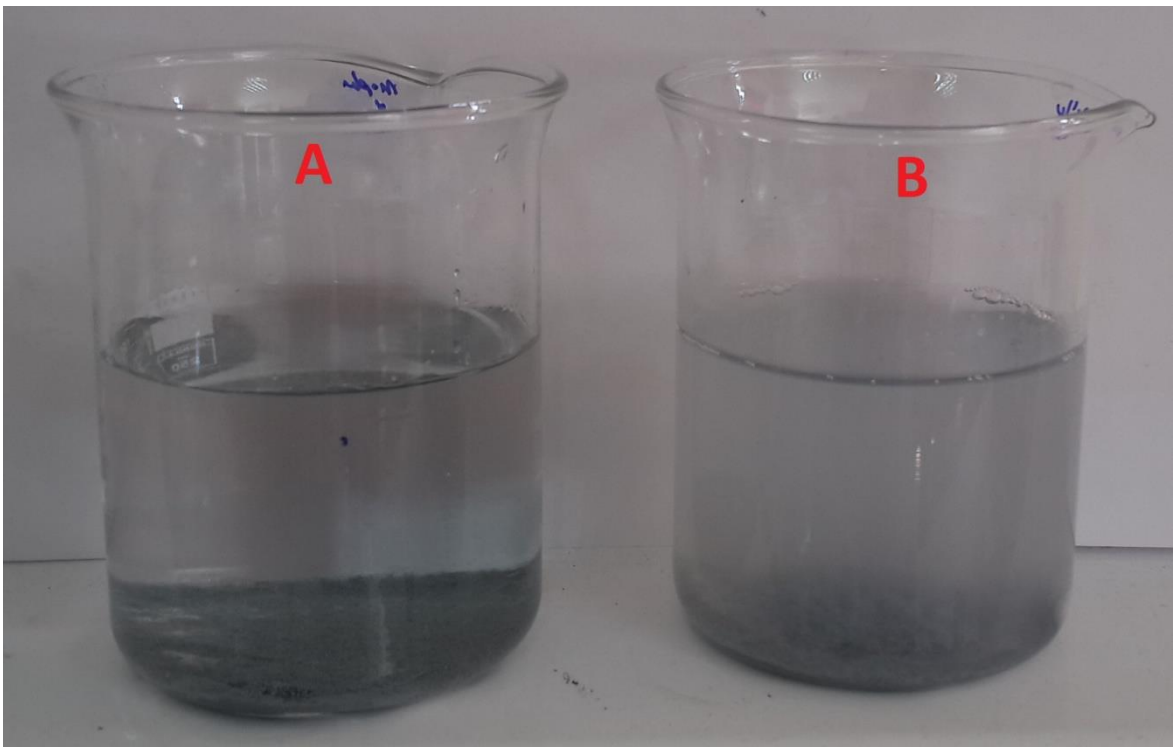
4.2.4. Nitritin İndirgenmesi Sonucu Oluşan Oksidasyon Ürünlerin Analizleri

Sıfır değerlikli çinko (Zn^0) ve ultrases-sıfır değerlikli çinko (US/Zn^0) arıtma metotları ile nitritin indirgenmesi sonucunda oluşan oksidasyon ürünleri pH, SEM-EDX ve XRD analizleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Başlangıç konsantrasyonları aynı iki farklı nitrit çözeltisine (10 mg/L NO_2^--N) MOPs tamponu ve çinko toz partikülleri benzer miktarlarda ilave edilerek (1 g/L MOPs ve 8 g/L Zn^0), çözeltilerden ilki 250 rpm'de manyetik diğeri ise %75 genlikte ultrasonik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Her iki çözeltinin arıtma süresince pH değerleri eşit zaman aralıklarında (t = 10 dk) ölçülmüştür (Şekil 4.7). Gerek manyetik gerekse ultrasonik karıştırma uygulanan nitrit çözeltilerin pH değerlerinde zamana bağlı çok belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Manyetik ve ultrasonik karıştırmaya tabi tutulan çözeltilerin arıtma sonrası pH değerleri sırasıyla 7,5 ve 7,7 civarında ölçülmüştür. Her iki çözelti de MOPs tamponu ihtiva ettiği için arıtma süresince pH değeri çok fazla değişmemiştir.



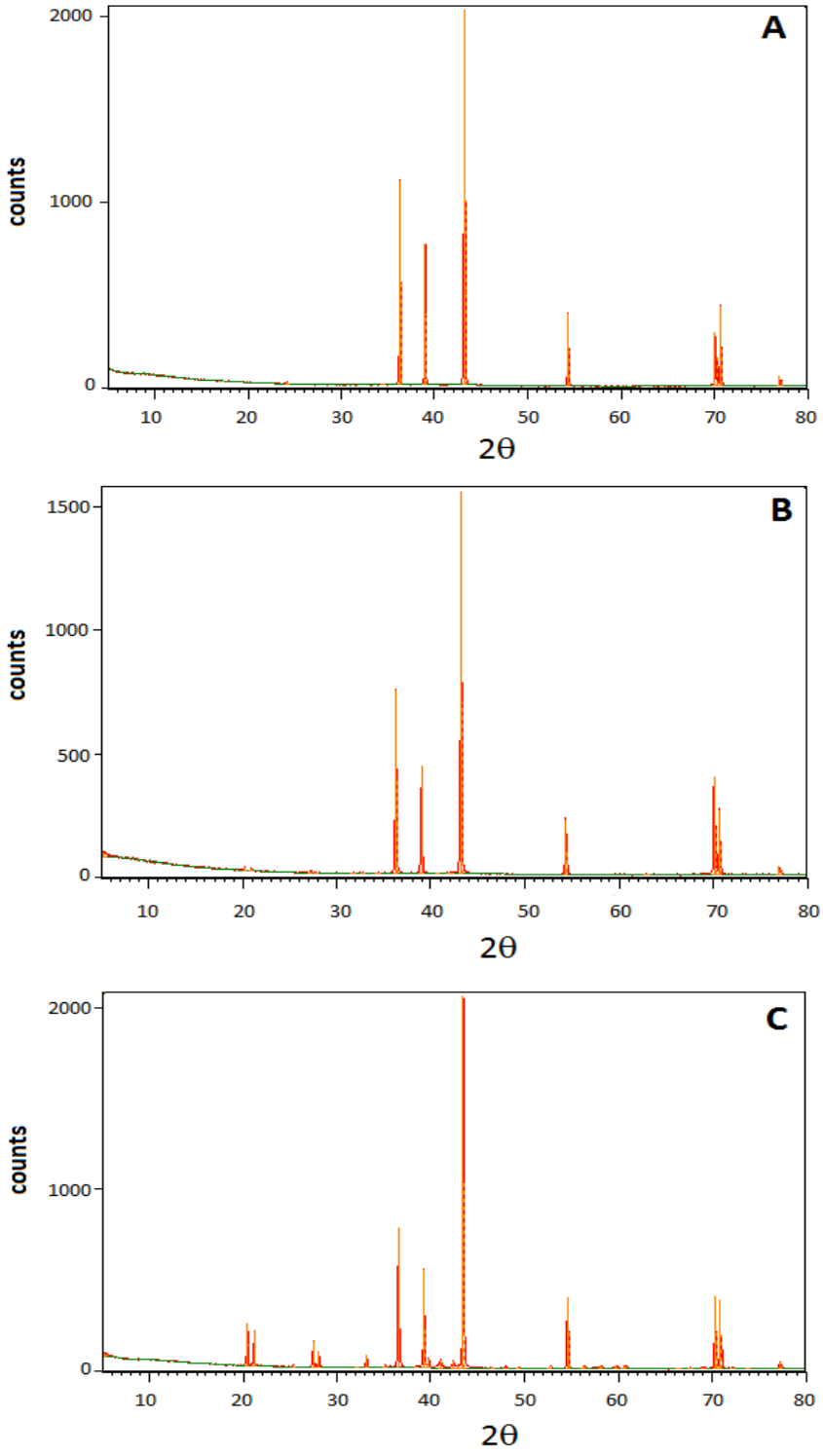
Şekil 4.7. Sıfır değerlikli çinko (Zn^0) ve ultrases-sıfır değerlikli çinko (US/Zn^0) ile nitrit gideriminde pH'ın zamana bağlı değişimi (Zn^0doz = 8 g/L, US genlik = %75, MOPs = 1 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^--N)

Manyetik ve ultrasonik karıştırma işlemlerime tabi tutulmuş nitrit çözeltilerin arıtma sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Sadece manyetik karıştırma uygulanan çözelti arıtma sonrasında nispeten daha berrak bir görünüme sahip (Şekil 4.8A) iken ultrasonik karıştırma yapılan çözelti beyazımsı renkli, çok daha yoğun bir bulanıklık içermektedir (Şekil 4.8B). Her iki çözeltide arıtma sonrası gözlenen bulanıklığın çinko hidroksitten ($Zn(OH)_2$) kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.8. Manyetik ve ultrasonik karıştırma işlemleri uygulanmış nitrit çözeltileri (t = 60 dk, MOPs = 1 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^--N), (A) ≡ Manyetik karıştırma (Zn^0 = 8 g/L), (B) ≡ ultrasonik karıştırma (US genlik = %75 ve Zn^0 = 8 g/L)

Şekil 4.8'de yer alan fotoğrafdan ultrasonik karıştırma yapılan çözeltinin manyetik karıştırma yapılan çözeltiye göre daha bulanık olduğu net bir şekilde görülmektedir. Bir sonraki aşamada, Şekil 4.8'de gösterilen nitrit çözeltileri arıtma sonrasında 0,45 mikron gözenekli membran filtreden süzülerek etüvde kurutulmuş ve sonrasında bu kurutulmuş örnekler için XRD ve SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Orijinal, manyetik ve ultrasonik karıştırma işlemi uygulanan çözeltilerden geri kazanılan partiküllerin XRD analiz sonuçları Şekil 4.9'da sunulmaktadır.

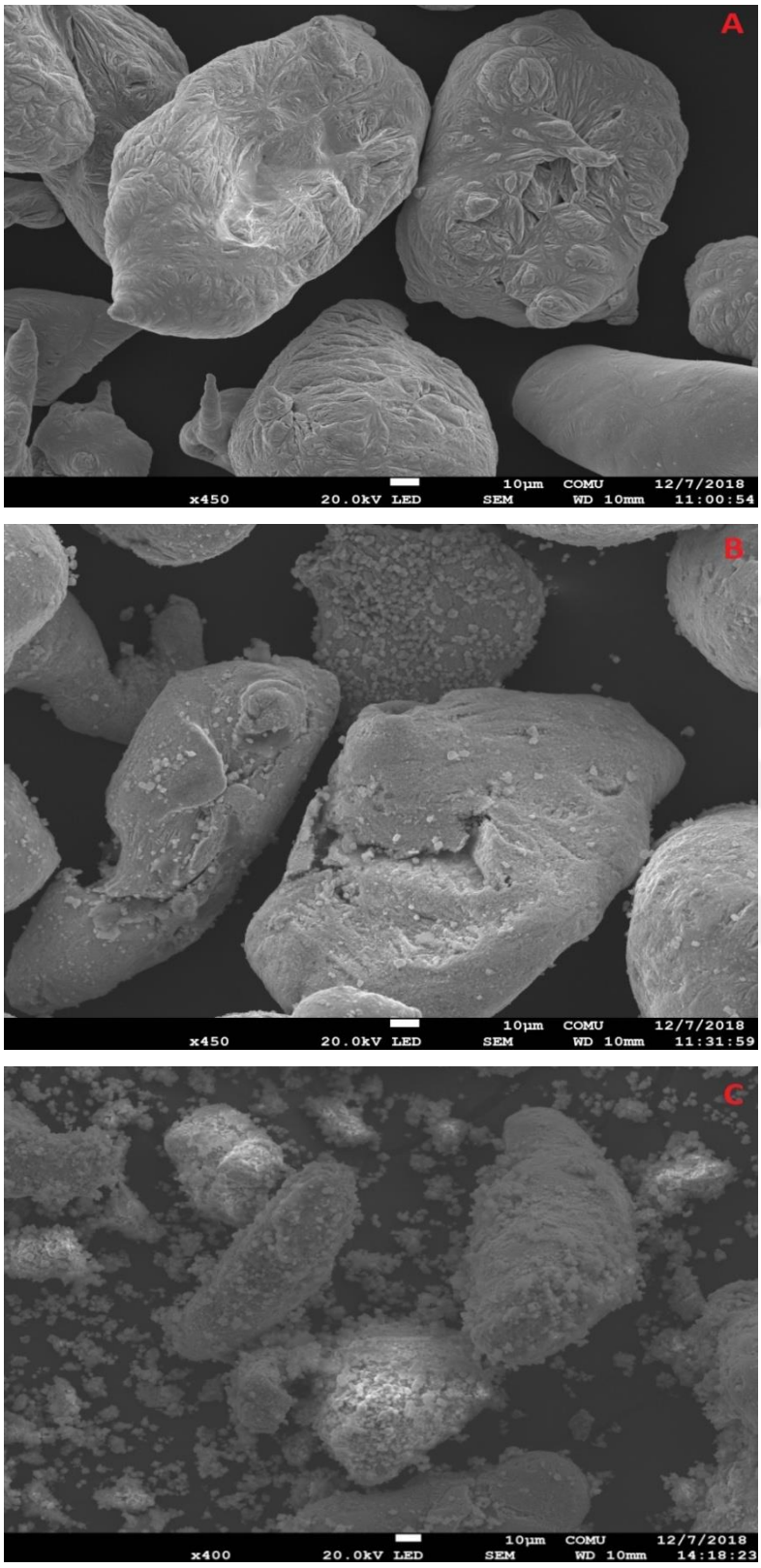


Şekil 4.9. Orijinal, manyetik ve ultrasonik karıştırma sonucu geri kazanılan partiküllerin XRD analiz sonuçları. A ≡ Orijinal Zn^0 partikülleri; B ≡ Mekanik karıştırma (Zn^0 = 8 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^- -N), C ≡ Ultrasonik karıştırma (Zn^0 = 8 g/L, US genlik = %75, C_o = 10 mg/L NO_2^- -N)

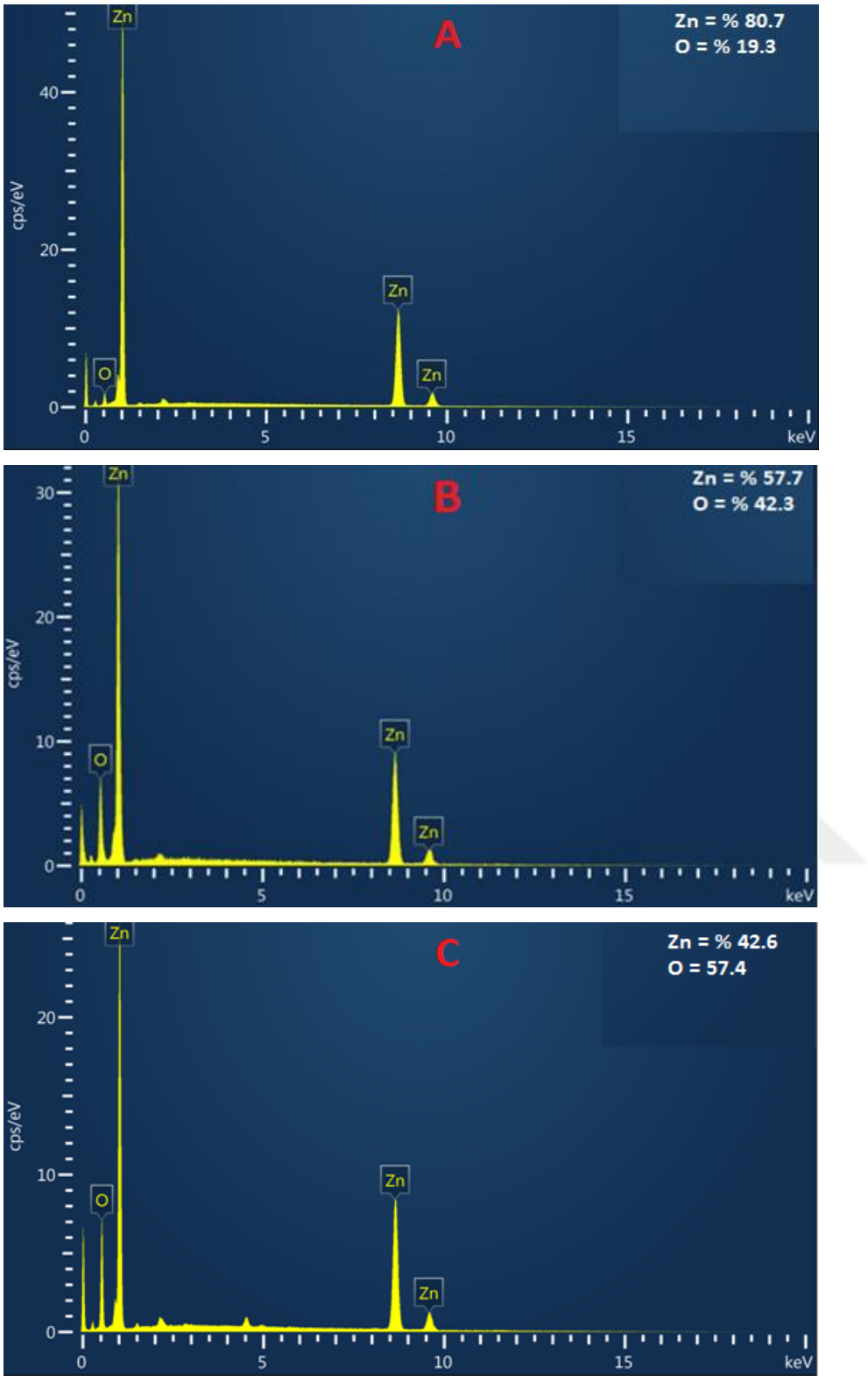
Şekil 4.9A'da herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmamış orijinal çinko partiküllerin XRD spektroskopisi gösterilmektedir. XRD spektroskopisinde gözlenen tüm pikler (2θ = 36, 39, 43, 55, 71 ve 77°) sıfır değerlikli çinkoya aittir. Spektroskopide başka

bir maddeye ait belirgin bir pikin çıkmamış olması orijinal çinko partiküllerin yüksek analitik saflıkta olduğunu teyit etmektedir. Orijinal çinko partiküllerin %99,9 analitik saflıkta olduğu partiküllerin temin edildiği ilgili firma (Alfa Aesar) tarafından beyan edilmektedir. Şekil 4.9B'da çinko partikülleri içeren nitrit çözeltisinin manyetik karıştırılması sonucu filtrelenen katı fazın XRD spektroskopisi gösterilmektedir. XRD spektroskopisinden de görüleceği üzere tüm pikler sıfır değerlikli çinkoya ait olup başka maddeye ait önemli bir pik bulunmamaktadır. Bu sonuçlardan manyetik karıştırma işleminde ana oksidasyon ürünü olarak kayda değer oranda çinko hidroksit oluşmadığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, ultrasonik karıştırma işleminde çinko-nitrit reaksiyonu sonucu oluşan ana oksidasyon ürünlerinden birisinin çinko hidroksit olduğu Şekil 4.9C'de verilen XRD spektroskopisinden açık bir şekilde izlenmektedir. XRD spektroskopisinde sıfır değerlikli çinkoya ait piklerin yanında 2θ = 20, 21, 27, 28 ve 33^{o} açılarda çinko hidroksite ait piklerin de yer aldığı görülmektedir. Bu sonuçlar ultrasonik karıştırma sonrası nitrit çözeltilisinde gözlenen bulanıklığın (Şekil 4.8) çinko hidroksitten kaynaklandığını teyit etmektedir. Bu veriler aynı zamanda SEM-EDX analiz sonuçları ile de desteklenmektedir. SEM fotoğrafları Şekil 4.10'da, EDX spektrumları ise Şekil 4.11'de sunulmuştur. Şekil 4.10A'da herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmamış orijinal çinko partiküllerin SEM fotoğrafı gösterilmektedir. Orijinal sıfır değerlikli çinko partiküllerin farklı şekil ve büyüklüklerde olduğu ve yüzeylerinde belirgin oksit partikül birikiminin olmadığı açık bir şekilde görülmektedir. Orijinal Zn^{0} partiküllerin EDX spektrumundan yüzeyin %19,3 oksijen ve %80,7 civarında çinkodan oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.11A). Bu sonuca göre orijinal çinko partiküllerin bir miktar oksitlendiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Ambalajın açılıp kapanması esnasında partiküller hava ile temas ettiği için bir miktar oksitlenmiş olabilir. Çinko partiküllerin MOPs tamponu içeren nitrit çözeltilerine ilave edildikten sonra yüzey oksitlenmesi artmıştır (Şekil 4.10B ve C). Manyetik karıştırma işlemi sonrasında geri kazanılan çinko partiküllerin orijinal çinko partikülleri ile benzer şekil ve büyüklüklerde oldukları ve yüzeylerinde çok az miktarlarda açık renkli birkaç mikron büyüklüğünde oksit partiküllerin biriktiği Şekil 4.10B'de verilen SEM fotoğrafında açıkça görülmektedir. Söz konusu partiküllerin EDX spektrumuna bakıldığında ise yüzeyin %42,6 civarında oksijen içerdiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.11B). Bu sonuçlara göre nitrit içerikli çözeltilerin manyetik karıştırıcıda karıştırılması sırasında partiküllerin oksitlendiği ve oksitlenmenin çinko hidroksitten kaynaklandığı düşünülmektedir. İlgili numunenin SEM görüntüsünde çinko partiküllerin yüzeylerinde az sayıda da olsa çinko hidroksit partiküllerin akümüle olduğu görülmektedir (Şekil 4.10B). Ancak söz konusu numunenin

XRD spektroskopisinde (Şekil 4.9B) çinko hidroksite ait belirgin bir pikin saptanamamış olması manyetik karıştırma işlemi sırasında çok az miktarda çinko hidroksit oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır. XRD analizi ile tüm katı numunenin mineral dağılımı belirlenirken, SEM-EDX analizi ile partikülün sadece yüzey elementel dağılımı tespit edilebilmektedir. Dolayısıyla, SEM-EDX analizine göre partikül yüzeyinde oksitlenmenin fazla olması manyetik karıştırma işlemi sırasında fazla miktarda çinko hidroksit oluştuğu anlamına gelmemektedir. Manyetik karıştırma işlemi esnasında çinko partiküllerin ciddi oksitlendiği ilgili numuneye ait EDX spektrumunda verilen elementel madde dağılımından (Şekil 4.11B) açıkça anlaşılmaktadır. Manyetik karıştırma işlemi sırasında çinko partikülleri oksitlenmesi nitrit giderim veriminin azalmasına yol açmıştır. Daha önce de açıklandığı gibi manyetik karıştırma deneylerinde sıfır değerlikli çinko partikülleri ile nitritin indirgenmesi (< 20%) reaksiyon başlangıcında gerçekleşmiş (t< 20 dk), ancak sonraki süreçte nitritin indirgenmesi mümkün olmamıştır (Şekil 4.3). Ayrıca yine ilgili numunenin SEM görüntüsü ve XRD spektroskopisine bakıldığında önemsenecek miktarda çinko hidroksit oluşmadığı anlaşılmaktadır. Bu da sıfır değerlikli çinko ile manyetik karıştırma altında nitritin etkili bir şekilde denitrifiye edilemediği anlamına gelmektedir. Ultrasonik karıştırma sonrası geri kazanılan partiküllerin yüzey elementel dağılımı %57,4 oksijen ve %42,6 çinko şeklinde belirlenmiştir (Şekil 4.11C). Ultrasonik karıştırma işleminden sonra geri kazınılan partiküllerin yüzeylerinde oldukça fazla miktarda küçük çaplı çinko hidroksit partiküllerin biriktiği görülmektedir (Şekil 4.10C). Ultrasonik karıştırma işlemi sırasında çok fazla miktarda çinko hidroksit oluştuğu gerek XRD spektroskopisi gerekse SEM görüntüsünden açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Söz konusu numunenin EDX spektrumunda oksijen seviyesinin yüksek çıkması metalik partikül yüzeyinde biriken çinko hidroksitten kaynaklanmıştır. Ultrasonik ortamda nitritin yüksek verimle indirgenmesi sonucunda oluşan ana oksidasyon ürünlerinden bir tanesinin çinko hidroksit olduğu bu sonuçlarla teyit edilmektedir.



Şekil 4.10. Manyetik ve ultrasonik karıştırma uygulanmış nitrit çözeltilerinden geri kazanılan partiküllerin SEM görüntüleri (t = 60 dk, MOPs = 1 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^--N, Zn^0 doz = 8 g/L, US genlik = %75), (A) ≡ Orijinal, (B) ≡ Manyetik karıştırma, (C) ≡ Ultrasonik karıştırma



Şekil 4.11.Manyetik ve ultrasonik karıştırma uygulanmış nitrit çözeltilerinden geri kazanılan partiküllerin SEM görüntüleri ait EDX spektrumları (t = 60 dk, MOPs = 1 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^--N, Zn^0 doz = 8 g/L, US genlik = %75), (A) ≡ Orijinal, (B) ≡ Manyetik karıştırma, (C) ≡ Ultrasonik karıştırma

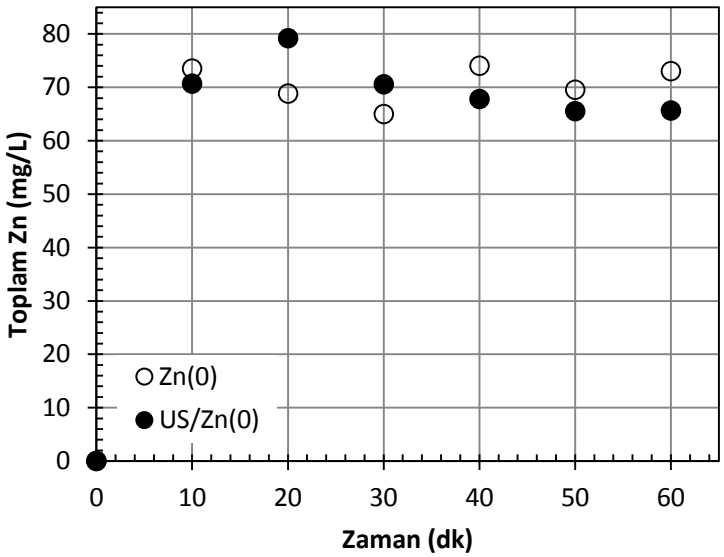
Sıfır değerlikli çinkonun oksitlenmesi sonucu oluşan oksidasyon ürünleri sadece katı formda ($Zn(OH)_{2(k)}$) değil çözünmüş formda da olabilir. Çözünmüş fazda çinko, Zn^{2+} veya bu iyonun $Zn(OH)^{+}$, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^{-}$, $Zn(OH)_4^{2-}$ hidrokso-kompleksleri şeklinde su içerisinde bulunabilir. Eşit zaman aralıklarında reaktörden çekilen örnekler 0,45 mikron gözenekli membran filtreden süzülerek toplam çözünmüş çinko konsantrasyonları atomik absorbsiyon spektrofotometre cihazında ölçülmüştür. Manyetik veya ultrasonik karıştırma işlemine tabi tutulan nitrit çözeltisinde toplam çözünmüş çinko konsantrasyonu ilk 10 dk'da 70-75 mg/L aralığında ölçülmüş, fakat sonrasında her iki uygulama içinde konsantrasyonda kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Ölçülen toplam çözünmüş çinko, Zn^{2+} ve Zn^{2+}-hidrokso kompleksleri yanında MOPs-Zn kompleks bileşiklerini de içerebilir. Bu araştırma kapsamında çinko komplekslerin kalitatif veya kantitatif analizlerine yönelik herhangi bir deneysel çalışma yapılmamıştır. Ancak Şekil 4.12'de sunulan çözünmüş çinko konsantrasyon değerleri Şekil 4.7'de sunulan pH ölçümleri ile birlikte değerlendirildiğinde, çözünmüş fazda çinkonun ağırlıklı olarak kompleks bileşikler halinde olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Gerek manyetik gerekse ultrasonik karıştırma deneylerinde arıtma süresince pH'ın 7,5-8 aralığında değiştiği göz önüne alındığında, aşağıda verilen reaksiyona göre $Zn(OH)_{2(k)}$ katısı oluşması için teorik olarak +2 değerlikli çinko iyon (Zn^{2+}) konsantrasyonunun 0.5–5 mg/L arasında olması yeterlidir (Snoeyink ve Jenkins, 1980).

$$Zn(OH)_{2(k)} \leftrightarrow Zn^{2+} + 2OH^{-} \qquad K_ç = 10^{-17.2} \tag{4.11}$$

Ancak manyetik ve ultrasonik karıştırma uygulanan nitrit çözeltilerinde arıtma süresince toplam çözünmüş çinko konsantrasyonu (70-75 mg/L) presipitasyon için gerekli olan eşik değerden (0.5–5 mg/L) çok daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle çözünmüş fazda çinkonun suda kompleks bileşikler halinde bulunduğu kanaatine varılmıştır.

Özetlenecek olursa, manyetik ve ultrasonik karıştırma yapılan nitrit çözeltilerinde nitrit sıfır değerlikli çinko partikülleri ile ağırlıklı olarak azot gazına indirgenirken, çinko sıfır değerlikten (Zn^0) +2 değerliğe (Zn^{2+}) oksitlenmiştir. Zn^{2+} iyonları daha sonra hidroksit (OH^{-}) veya MOPs kimyasalı ile birleşerek hidrokso-çinko ve/veya çinko-MOPs kompleks bileşiklerini oluşturmuştur. Manyetik karıştırma yapılan nitrit çözeltisinde oksidasyon ürünü çözünmüş çinkonun çok düşük oranda presipite olduğu Şekil 4.9'da verilen XRD sonuçları ile teyit edilmiştir. Ancak ultrasonik karıştırma yapılan nitrit çözeltisinde kayda değer oranda çinko hidroksit oluştuğu yine XRD sonuçları ile tespit edilmiştir. Şekil 4.3 ve

4.4'de sunulan grafiklerden de görüleceği üzere ultrases uygulamasında metalik partikülün nitriti indirgeme potansiyeli manyetik karıştırmaya göre çok daha yüksek bulunmuştur. Yüksek frekanslı ultrases dalgaları partikül yüzeyini deforme ederek hem partikül yüzeyinde oluşan oksit tabakaların temizlenmesine hem yeni aktif alanların oluşmasına katkı sağlamaktadır. Farklı sıfır değerlikli metalik partiküller ile yürütülen deneysel çalışmalarda ultrasesin bu özelliği sıklıkla vurgulanmaktadır. Örneğin, Tsai ve ark (2009) tarafından yürütülen bir araştırmada ultrasesin yüzey aktivasyon etkisi sayesinde sıfır değerlikli demir partikülleri ile nitratın daha etkili bir şekilde denitrifiye edildiği rapor edilmektedir. Yine Ayyıldız ve ark. (2016) tarafından yürütülen bir başka araştırmada sıfır değerlikli magnezyum partikülleri ultrases ile aktive edilerek Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenme potansiyeli pH kontrolsüz şartlarda ciddi anlamda iyileştirilmiştir. İlgili araştırmacılar arıtma performansının iyileştirilmesinde ultrasesin yüzey deformasyon etkisinin önemli olduğunu vurgulamıştır.



Şekil 4.12. Manyetik (Zn^0) ve ultrasonik (US/Zn^0) karıştırma altında çinko partiküllerin oksitlenmesi sonucu oluşan çözünmüş çinko bileşiklerin zamana bağlı ölçülen toplam konsantrasyon değerleri (MOPs = 1 g/L, C_o = 10 mg/L NO_2^--N, Zn^0 doz = 8 g/L, US genlik = %75)

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Sıfır değerlikli çinko mikro-partikülleri ile nitritin kimyasal denitrifikasyonu manyetik ve ultrasonik karıştırma altında pH kontrolsüz ve kontrollü olarak araştırıldı. pH'ın kontrol edilmediği şartlarda çinko partikülleri çabuk oksitlendiği için manyetik karıştırma ile 60 dk sonunda ancak sadece %20 civarında nitrit giderimi elde edildi. Benzer deneysel koşullarda karıştırma işlemi ultrasonik yöntem ile yapılarak nitrit gideriminin artırılması amaçlandı, ancak arıtma performansında kayda değer bir iyileştirme saptanamadı. Çinko partikülü çabuk oksitlenerek yüzeyi çözünürlüğü oldukça düşük çinko hidroksit ile kaplanır. Ultrases, yüksek genleşme kapasitesinde (US = %75) uygulanmış olmasına rağmen pH kontrolsüz şartlarda partiküllerin yüzey aktivasyonu etkili bir şekilde sağlanamadı.

Nitritin ultrases ve çinko partikülleri ile denitrifikasyonu pH, MOPs çözeltisiyle nötr seviyelerde (7,5–8) kontrol edilerek araştırıldı. Bu kapsamda nitrit çözeltileri manyetik ve ultrasonik karıştırma işlemlerine tabi tutuldu. MOPs içerikli nitrit çözeltilerine çinko partikülleri farklı dozlarda (1, 2, 4, 8 ve 16 g/L) ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 1 saat süre ile karıştırıldı. Manyetik karıştırmaya tabi tutulan örnekler için optimum çinko partikül dozu 4 g/L olarak belirlendi.

Çinko partikülleri içermeyen MOPs'lu çözeltilere ultrases farklı genlikte (US = %25, %50 ve %75) uygulanarak nitrit giderimi araştırıldı. Ultrasesin en yüksek genlikte uygulandığı durumda dahi nitrit giderimi sağlanamadı.

Sıfır değerlikli çinko partikülleri ihtiva eden nitrit çözeltileri ultrasonik karıştırmaya (US/Zn^0) tabi tutuldu. US/Zn^0 ile nitritin indirgenmesinde çinko partikül dozun, ultrasonik genleşmenin ve başlangıç nitrit derişiminin etkileri ayrıntılı olarak araştırıldı. %25 ve %50 ultrasonik genlik için sırasıyla maksimum %25 ve %75 oranlarında nitrit giderimi partikül dozun 4 g/L olduğu durumda elde edildi. Ultrasonik genlik %75'a artırıldığında daha yüksek dozda (8 g/L) çok daha yüksek oranda (>%99) nitrit giderimi elde edildi. Yüksek ultrasonik genlikte daha fazla sayıda çinko partikülü aktive edilmesi nedeniyle optimum doz artmıştır.

Çinko partikül dozu sabit tutularak tamponlu nitrit çözeltileri %25, %50 ve %75 genlikte ultrasonik karıştırmaya tabi tutuldu. Düşük partikül dozlarında (1 ve 2 g/L), nitritin denitrifikasyonu için optimum ultrasonik genlik %50 olarak belirlendi. Ancak

yüksek doz uygulamalarında (8 g/L), ultrasonik genliğin %75'e artırılması ile birlikte nitritin indirgenme hızı ciddi ölçüde (> %99) artmıştır.

US/Zn^0 ile nitritin indirgenmesinde başlangıç kirletici derişiminin arıtma performansına etkisi araştırıldı. Başlangıç nitrit derişiminin azalması ile birlikte nitrit giderim hızının da arttığı gözlenmiştir. Başlangıçta 2,5, 5 ve 10 mg/L nitrit içeren tamponlu çözeltilerin US/Zn^0 (US = %75, Zn^0 = 8 g/L) ile 60 dk arıtılması sonucunda nitrit konsantrasyonu kritik değerin (1 mg/L) altına düşürülmüştür. Sabit dozda başlangıç kirletici konsantrasyonu düşük tutulduğunda birim nitrit molekülü başına düşen aktif yüzey alanı daha fazla olduğundan denitrifikasyon verimi artmıştır.

Sıfır değerlikli çinko partikülleri içeren tamponlu nitrit çözeltilerin manyetik ve ultrasonik karıştırılması sonucunda nitritin %95 oranında azot gazına ve %5 civarında ise amonyuma indirgendiği belirlenmiştir. Nitritin ağırlıklı olarak azot gazına indirgenmiş olması önerilen yöntemin uygulanabilirliği açısından önemli bir sonuçtur. Azot gazı zararsız inert bir madde olup arıtma sonrası kendiliğinden sudan uzaklaşır. Diğer taraftan amonyum çevresel etkileri bakımından nitritten çok daha zararlı bir madde olduğu için nitritin Zn^0 veya US/Zn^0 ile amonyuma indirgenmesi antogonostik bir etki olarak yorumlanabilir.

Zn^0 ve US/Zn^0 ile nitritin kimyasal denitrifikasyonu sonucu oluşan oksidasyon ürünleri pH, XRD, SEM-EDX ve Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre analizleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Manyetik ve ultrasonik karıştırma yapılan çözeltilerde pH, MOPs tamponu ile kontrol edildiği için arıtma süresince pH'ın çok fazla değişmediği (pH = 7,5–8) gözlenmiştir. pH ve atomik absorbsiyon analiz sonuçları referans alınarak yapılan değerlendirmeler neticesinde, manyetik ve ultrasonik karıştırmaya tabi tutulan tamponlu nitrit çözeltilerinde sıfır değerlikli çinkonun öncelikli olarak +2 değerlikli çinko iyonuna (Zn^{2+}) oksitlendiği ve hemen akabinde oksitlenen çinkonun (Zn^{2+}) hidroksit iyonu (OH^-) ve MOPs ile kompleks reaksiyonları oluşturduğu sonucuna varılmıştır. XRD ve SEM-EDX analiz sonuçlarından çinko partiküllerin oksitlenmesi ile oluşan Zn^{2+} iyonları sadece ultrasonik karıştırma yapıldığı durumda çökelme reaksiyonları oluşturduğu anlaşılmıştır.

Sıfır değerlikli çinko partikülleri ile nötr pH koşullarında nitritin indirgemesi sonucunda oluşan oksidasyon ürünü Zn^{2+} iyonların OH^- ve MOPs ile oluşturduğu hidrokso-çinko ve MOPs-çinko komplekslerinin kalitatif ve kantitatif analizlerine yönelik ilave araştırmaların yürütülmesi önerilen yöntemin daha detaylı analizi için gereklidir. Ayrıca bu araştırma kapsamında US/Zn^0 arıtma sistemi ile nitritin arıtımı sadece standart

nitrit çözeltilerinde test edilmiş olup daha kapsamlı araştırmaların nitrit içerikli gerçek yeraltı veya yüzeysel su örneklerinde yapılması faydalı olacaktır

KAYNAKLAR

Ahmad H.B., Abbas Y., Hussain M., Akhtar N., Ansari T.M., Zuber M., Arain S.A., 2014. Synthesis and Application of Alumina Supported Nano Zero Valent Zinc As Adsorbent for The Removal of Arsenic and Nitrate. Korean Journal of Chemical Engineering, 31(2): 284-288.

Akkaya C., Efeoğlu A., Yeşil N., 2006. Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi ve Türkiye'de Uygulanabilirliği. TMMOB Su Politikaları Kongresi, Ankara. 21-23.

Amin M.N., Kaneco S., Kato T., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K., 2008. Removal of Thiobencarb in Aqueous Solution by Zero Valent Iron. Chemosphere, 70(3): 511-515.

Benjamin M.M., 2002. Water Chemistry, McGraw-Hill, New York, NY (ISBN 0-07-238390-9).

Brotchie A., Borisova D., Belova V., Möhwald H., Shchukin D., 2012. Ultrasonic Modification of Aluminum Surfaces: Comparison between Thermal and Ultrasonic Effects. The Journal of Physical Chemistry C, 116(14):7952-7956.

Choe S., Chang Y.Y., Hwang K.Y., Khim J., 2000. Kinetics of Reductive Denitrification by Nanoscale Zero-Valent Iron. Chemosphere, 41(8): 1307-1311.

Choe S., Liljestrand H. M., Khim J., 2004. Nitrate Reduction by Zero-Valent Iron Under Different pH Regimes. Applied Geochemistry, 19(3): 335-342.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012. İçme Suyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik.

De Morais N.L., Brett C., 2002. Influence of Ultrasound on the Corrosion of Aluminium. In Key Engineering Materials .Vol. 230, pp. 412-415.

Deng Z. Y., Liu Y. F., Tanaka Y., Ye,J., Sakka Y., 2005. Modification of Al Particle Surfaces by γ-Al2O3 and Its Effect on the Corrosion Behavior of Al. Journal of the American Ceramic Society, 88(4): 977-979.

Freeze R.A., Cherry J.A., 1974. Groundwater. Prentice-Hall, Inc Englewood cliffs, New Jersey, 604: 2l5-227.

Fu F., Han W., Cheng Z., Tang B., 2016. Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater by Acid-Washed Zero-Valent Aluminum. Desalination and Water Treatment, 57(12): 5592-5600.

Guo J., Jiang D., Wu Y., Zhou P., Lan Y., 2011. Degradation of Methyl Orange by Zn (0) Assisted with Silica Gel. Journal of Hazardous Materials, 194, 290-296.

Hallberg G. R., 1989. Nitrate in groundwater in the United States. p. 35–74. RF Follet (ed.) Nitrogen Management and Groundwater Protection. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. Nitrate in Ground Water in the United States. p. 35–74. In RF Follet (ed.) Nitrogen Management and Groundwater Protection. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Han Y., Chen Z.L., Tong L.N., Yang L., Shen J. M., Wang B. Y., Chen Q., 2013. Reduction of N-Nitrosodimethylamine with Zero-Valent Zinc. Water Research, 47(1): 216-224.

Hörold S., Tacke T., Vorlop K.D., 1993. Catalytical Removal of Nitrate and Nitrite from Drinking Water: 1. Screening for Hydrogenation Catalysts and Influence of Reaction Conditions on Activity and Selectivity. Environmental Technology, 14(10): 931-939

Huang Y., Liu F., Yang N., 2012. Sorption of Arsenic from Aqueous Solution by Nanoscale Zinc. Integrated Ferroelectrics, 136(1): 139-146.

Hu H.Y., Goto N., Fujie K., 2001. Effect of pH on the Reduction of Nitrite in Water by Metallic Iron. Water Research, 35(11): 2789-2793.

Hung H.M., Ling F.H., Hoffmann M.R., 2000. Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of Nitrobenzene by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound. Environmental Science and Technology, 34(9): 1758-1763.

Hwang Y.H., Kim D.G., Shin, H.S., 2011. Mechanism Study of Nitrate Reduction by Nano Zero-Valent Iron, Journal of Hazardous Materials, 185 (2–3): 1513–1521.

Ileri B., Ayyıldız O., 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.

Jiang B., Xin S., Gao L., Luo S., Xue J.,Wu M., 2017. Dramatically Enhanced AerobicCr(VI) Reduction With Scrap Zero-Valent Aluminum Induced By Oxalate. Chem.Eng. J. 308, 588-596.

Kaplan M., Sönmez S., Tokmak S., 1999. Antalya-Kumluca Yöresi Kuyu Sularının Nitrat İçerikleri. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 23: 309-313.

Kapoor A., Viraraghavan T., 1997) Nitrate Removal from Drinking Water. Journal of Environmental Engineering, 123(4): 371-380.

Kaya S., Pirinçci İ., Bilgili A., 1998. Environmental Science and Environmental Toxicology. Medisan Publication Series, Publication number, 36.

Keeney D., Olson, R.A., 1986. Sources of Nitrate to ground water. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 16(3): 257-304.

Kumar M., Chakraborty S., 2006. Chemical Denitrification of Water by Zero-Valent Magnesium Powder. Journal of Hazardous Materials, 135(1-3),:112-121.

Lee G., Park J., 2013. Reaction of Zero-Valent Magnesium with Water: Potential Applications in Environmental Remediation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 102, 162-174.

Lee G., Park J., Harvey O.R., 2013. Reduction of Chromium (VI) Mediated by Zero-Valent Magnesium Under Neutral pH Conditions. Water Research, 47(3): 1136-1146.

Li H., Guo J., Yang L., Lan Y., 2014. Degradation of Methyl Orange by Sodium Persulfate Activated with Zero-Valent Zinc. Separation and Purification Technology, 132, 168-173.

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 &Engineering Chemistry Research, 47(22): 8550-8554.

Lien H.L., Wilkin R.T., 2005. High-Level Arsenite Removal from Groundwater by Zero-Valent Iron. Chemosphere, 59(3): 377-386.

Limousy L., Dutournie P., Hadjiev D., 2010. Kinetics of Nitrite Reduction by Zinc Metal: Influence of Metal Shape on the Determination of Kinetic Parameters. Water Environment Research, 82(7): 648-656.

Lin K.Y.A., Lin J.Y., Lien, H L., 2017. Valorization of Aluminum Scrap via an Acid-Washing Treatment for Reductive Removal of Toxic Bromate from Water. Chemosphere, 172, 325-332.

Luk G.K., Au-Yeung W.C., 2002, Experimental Investigation on the Chemical Reduction of Nitrate from Groundwater, Advaces in Environmental Research, (6): 441–453.

Mahamuni N.N., Adewuyi Y.G., 2010. Advanced Oxidation Processes (AOPs) İnvolving Ultrasound for Waste Water Treatment: a Review With Emphasis on Cost Estimation. Ultrasonics Sonochemistry, 17(6):990-1003.

Moon H.S., Chang S.W., Nam K., Choe J., Kim J.Y., 2006. Effect Of Reactive Media Composition and Co-Contaminants on Sulfur-Based Autotrophic Denitrification. Environmental Pollution, 144(3):802-807.

Murphy A.P., 1991. Chemical Removal of Nitrate From Water. Nature, 350(6315): 223.

Öztürk N., Köse T.E., 2008. a Kinetic Study of Nitrite Adsorption Onto Sepiolite and Powdered Activated Carbon, Desalination, 223, 174–179.

Ramavandi B., Mortazavi S. B., Moussavi G., Khoshgard A., Jahangiri M., 2011. Experimental İnvestigation of the Chemical Reduction of Nitrate Ion in Aqueous Solution by Mg/Cu Bimetallic Particles. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 102(2): 313-329.

Sağlık Bakanlığı, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik

Siciliano A., 2015. Use of Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) Particles for Chemical Denitrification Under Different Operating Conditions. Metals, 5(3): 1507-1519.

Snoeyink V.L., Jenkins D., 1980. Water Chemistry; John Wiley & Sons, New York, NY (ISBN 0-471-05196-9.

Sünal S., Erşahin S., 2012. Türkiye'de Tarımsal Kaynaklı Yeraltı Suyu Nitrat Kirliliği. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, (2): 116-118.

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.

Vesilind P.A., Morga, S.M., Heine L.G., 2010. Introduction to Environmental Engineering-SI Version. Cengage Learning. 262-263.

Yahşi R., 1981. Su Ve Toprak Kaynaklarının Kirlenmesi Ve Su Ürünleri Genel Müdürlüğünün Su Kirliliği İle İlgili Çalışmaları. Su Ve Toprak Kaynaklarının Geliştirilmesi Konferansı Bildirileri, Ankara. 2, 661-679.

Zang Z., Hao Z., Yang Y., Zhang J., Wang Q., Xu X., 2010. Reductive Denitrification of Nitrite by Zero-Valent Iron, Desalination, 257: 158–162.

Zhang H., Cao B., Liu W., Lin K., & Feng, J. , 2012. Oxidative Removal of Acetaminophen Using Zero Valent Aluminum-Acid System: Efficacy, İnfluencing Factors, and Reaction Mechanism. Journal of Environmental Sciences(China), 24(2): 314-319.

Ximei W., Liqun Z., Huicong L., Weiping L., 2008. Influence of Surface Pretreatment on The Anodizing Film of Mg Alloy and The Mechanism of the Ultrasound During the Pretreatment. Surface and Coatings Technology, 202(17): 4210-4217.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Duygu Nur BÜTE

Doğum Yeri: Merkez/MUŞ

Doğum Tarihi: 24.01.1990

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği (2009-2013)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (2013-2018)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

c) Katıldığı Projeler

Ultrasonik Ortamda Sıfır Yüklü Çinko ile Nitrit İçerikli Suların Arıtımı(BAP Proje No: FYL-2016-1050)

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: ENV Çevre Yönetimi ve Teknolojileri 2014 – Halen devam etmekte

İLETİŞİM

E-posta Adresi: duygunur.butee@gmail.com