TOZ HALİNDE Fe^0 ve Al^0 İLE NİTRATIN KİMYASAL DENİTRİFİKASYONU

Zeynep TUĞRUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI
ISPARTA – 2006

T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOZ HALİNDE Fe^0 ve Al^0 İLE NİTRATIN KİMYASAL DENİTRİFİKASYONU

Zeynep TUĞRUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI
ISPARTA – 2006

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER 1
ÖZET ii
ABSTRACT iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
1. GİRİŞ 1
2. NİTRATIN SAĞLIĞA MUHTEMEL ETKİLERİ 6
3. NİTRATIN İNDİRGENME KİNETİĞİ 9
4. MATERYAL METOT 22
4.1 Orbital İnkübatörde Tam Karışımlı Kesikli Test Çalışmaları 24
4.2 Aşağı Akışlı Sabit Yataklı Kolon 24
4.3 Yukarı Akışlı Akışkan Yataklı Kolon 25
4.4 Demir kaplı kumun hazırlanması 25
5. BULGULAR 27
5.1. Tam Karışımlı Kesikli Test Çalışmaları 27
5.2. Sabit Yataklı Aşağı Yönde Akışlı Reaktörde Test Çalışmaları 35
5.3. Akışkan Yataklı Yukarı Akışlı Reaktörde Test Çalışmaları 39
6. SONUÇ 41
7. KAYNAKLAR 43
ÖZGEÇMİŞ 46

ÖZET

TOZ HALİNDE Fe^0 VE Al^0 İLE NİTRATIN KİMYASAL DENİTRİFİKASYONU

Tarımsal aktivitelerden gelen yayılı kirleticiler ile noktasal kirletici deşarjları gerek yüzeysel sularda ve gerekse yeraltı sularında nitrat konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır. Nitrat, su kaynaklarında belli konsantrasyon değerinin üzerine çıktığında insan sağlığı üzerinde, özellikle bebeklerde, olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bu nedenle su ihtiyacının, nitrat ile kirlenmiş su kaynaklarından temin edilmesi durumunda nitratların bu kaynaklardan uygun arıtma yöntemleriyle giderilmesi gereklidir.

Bu çalışmada nitratların kimyasal yolla giderimi konusunda laboratuarda deneysel test çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla Al^0 tozu, Fe^0 tozu ve Fe^{+2} kaplı kum granül materyalleri kullanılarak muhtemel kimyasal indirgenme sürecinde nitrat giderim potansiyeli araştırılmıştır. Literatür bilgilerinde önerilen uygun koşullar dikkate alınarak Al^0 ile yapılan test çalışmasında bazik ortam koşulları, Fe^0 ve Fe^{+2} ile yapılan test çalışmalarında ise asidik ortam koşulları tercih edilmiştir. Test çalışmaları, hem kesikli işletim ve hem de sabit ve akışkan yataklı sürekli akışlı işletim koşullarında denenmiştir. Al^0 ile yapılan test çalışmalarında en yüksek giderime (%30) 23 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonu testinde fosfat tamponu varlığında, 400 mg/L Al^0 başlangıç dozajında, 9.3 başlangıç pH değerinde ve 15 ºC sıcaklık test koşullarında 2 saat sürede ulaşıldı. Fe^0 ile yapılan test çalışmalarında ise en yüksek giderime (%81) 21 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonu testinde fosfat tamponu yokluğunda kesikli reaktörde 3 grFe^0/L dozajında, 25 ºC sıcaklıkta ve başlangıç pH değeri 2,2'de 30 dk sürede ulaşıldı. Bu çalışma ile içme suyu kaynaklarındaki nitratların Al^0 ve Fe^0 ile kimyasal indirgenme sürecinde giderilebilme potansiyelinin olduğu gözlenmiştir. Ancak indirgeme prosesinin mühendislik uygulamalarında kullanılmadan önce pratik uygulanabilirliğine ilişkin olarak konu üzerinde daha fazla araştırma yapılmasına gereksinim vardır.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal denitrifikasyon, alüminyum, Fe^0 tozu, Fe^{+2} kaplı kum, tam karışımlı kesikli reaktör, sürekli akışlı sabit yataklı reaktör, sürekli akışlı akışkan yataklı reaktör.

ABSTRACT

CHEMICAL DENITRIFICATION OF NITRATE BY Fe^0 AND Al^0 POWDER

Pollutant discharges form both nonpoint and point sources cause increments in nitrate concentrations both in surface water and ground water resources. Nitrate concentrations above certain concentrations harm human health, particularly to babies. That is why if the drinking water supply is to be provided from nitrate-polluted resources, this pollutant is to be removed applying appropriate treatment methods.

In this study, some test studies concerning the nitrate removal by chemical reduction were conducted in lab-scale studies. In this context, Al^0 and Fe^0 metal powders as well as ferrous ion covered sand granules have been tested for their potential towards nitrate-reduction. Since the early studies in the literature suggested that the right conditions for reduction is provided in basic media for Al^0 and in acidic conditions for Fe^0 tests, this suggestion was pursued in this study. Both batch and continuous flow in fixed-bed and fluidized-bed conditions were experimented. The highest removal of nitrate (%30) was achieved at 23 $mgNO_3^-$/L initial concentration test run in the presence of phosphate buffer having initial Al^0 dosage of 400 mg/L, initial pH of 9.3 and at 15°C within 2 hours contact period. The highest removal of nitrate (%81) was achieved at 21 $mgNO_3^-$/L initial concentration test run in the absence phosphate buffer having initial Fe^0 dosage of 3 g/L, initial pH of 2.2 and at 25°C within 30 hours contact period. This study suggested that there exists a potential to reduce nitrates in water supplies by Al^0 and Fe^0 powders. However before putting this chemical reduction process into practice more research is needed regarding the practical applicability of the choice.

Key Words: Chemical denitrification, aluminium powder, iron powder, ferrous-ion coated sand, batch tank, continuous-flow packed-bed column, continuous-flow fluidized bed column.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimini paylaşarak yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Süleyman MAZLUM'A teşekkür ederim.

Maddi ve manevi destekleriyle hep arkamda olan aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

20.12.2005

Zeynep TUĞRUL

SİMGELER DİZİNİ

EPA :Çevre Koruma Örgütü

WHO :Dünya Sağlık Örgütü

k_{obs} :Reaksiyon Katsayısı

$t_{1/2}$:Reaksiyon Yarı Ömrü

HTZ :Hidrolik Tutunma Zamanı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 5.1 200 mg/L başlangıç Al^0 ile nitrat giderimi. (T: 26 ºC) 27
Şekil 5.2 30 mg/l Cu^0 katalitik etkisi altında 200 mg Al^0/L başlangıç dozu ile nitrat giderimi (1: 200 mg/L Al tozu, 2: 200 mg/L Al tozu ve 30 mg/L Cu tozu) 28
Şekil 5.3 Farklı alüminyum tozu dozajlarında nitrat giderimi. (T:15 ºC, pH: 9,3, pH tamponu var) 29
Şekil 5.4 Farklı alüminyum tozu dozajlarında nitrat giderimi. (T: 28 ºC pH: 9, pH tamponu var) 29
Şekil 5.5 Farklı alüminyum tozu dozajlarında nitrat giderimi. (T: 29 ºC, başlangıç pH: 10, pH tamponu yok).....30
Şekil 5.6 300mg/l Alüminyum tozu ile nitrat giderimi (T: 25 ºC).....31
Şekil 5.7 200mg/l Alüminyum tozu ile nitrat giderimi. (T: 25ºC).....31
Şekil 5.8 300mg/l Fe^0 ile nitrat gideriminde suda çözünen Fe^{+2}, Fe^{+3} ve toplam Fe miktarları32
Şekil 5.9 200mg/l Fe^0 tozu ile nitrat gideriminde suda çözünen Fe^{+2}, Fe^{+3} ve toplam Fe miktarları 32
Şekil 5.10. 3 g Fe^0/L dozajında nitrat giderimi. 33
Şekil 5.11 Aynı ortam koşullarında farklı kombinasyonların nitrat giderimine etkisi. (1: 50 mg/L Fe^0, 2: 50 mg/L Al^0, 3: 25 mg/L Fe^0 + 25 mg/L Al^0) 34
Şekil 5.12 Aynı ortam koşullarında farklı kombinasyonların nitrat giderimine etkisi. (1: 25 mgAl^{+3}/L ve 50 mgFe^0/L karışımı, 2: 25 mgAl^{+3}/L, 50 mgFe^0/L ve 25 mg Na^0/L karışımı, 3: 25 mgFe^{+3}/L, 50 mgAl^0/L karışımı,4: 25 mg Fe^{+3}/L, 50 mgAl^0/L ve 25 mgNa^0/L karışımı) 35
Şekil 5.13 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde nitrat giderimi.(HTZ 16,7 dk, kolon çapı: 1 cm) 36
Şekil 5.14 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde Fe^{+3} kaplı kum ile nitrat giderimi. (HTZ 9,1dk, kolon çapı: 1 cm) 36
Şekil 5.15 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde nitrat giderimi. (HTZ 19,2dk, kolon çapı: 1 cm) 37
Şekil 5.16 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde nitrat giderimi. (HTZ 14,4 dk, kolon çapı: 3 cm) 38
Şekil 5.17 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde nitrat giderimi. (Kolon çapı: 3 cm).....38
Şekil 5.18 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde nitrat giderimi. (Kolon çapı: 3 cm).....39

Şekil 5.19 Akışkan yataklı yukarı akışlı reaktörde nitratın Fe^{+2} kaplı kum (57,5 gr) ve Fe^{0} tozu (8,2 gr) karışımı ile giderimi. 40
Şekil 5.20 Akışkan yataklı yukarı akışlı reaktörde nitratın Fe^{+2} kaplı kum (115 gr) ve Fe^{0} tozu (16,4 gr) karışımı ile giderimi. 40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Kronolojik sıraya göre sıfır değerlikli demir ile nitrat indirgenmesi için önerilen reaksiyonlar (Yang ve Lee, 2004).....10
Çizelge 4.1 Kaplamada kullanılan kumun elek analizi verileri.....26
Çizelge 5.1 Bazik koşullarda nitratın Fe^0 ile indirgenmesi deneyinin sonuçları.....33

1. GİRİŞ

Yeryüzünde hayat için su büyük öneme sahiptir ve doğada bulunan en iyi çözücü sudur. Su ayrıca doğada kirleticiler için iyi bir taşıyıcı görevini de yapmaktadır. Tüm su kaynaklarının yaklaşık %2.66'sı temiz sudur (yeraltı suyu, göller, nehirler ve kutuplardaki buzullar); ancak küçük bir kısmı (%0,6) içme suyu kaynağı olarak kullanıma uygundur. Sınırlı olan tatlı su kaynaklarının kalitesinin korunması çok önem taşımaktadır.

Su kaynakları doğal ortamlarında çeşitli çözünmüş maddeler, katı parçacıklar ve canlı ve cansız organizmalar içerirler. Gerek hidrolojik çevrim sırasında ve gerekse alıcı ortamlara yapılan noktasal deşarjlar ile suya karışan maddeler suların kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini değiştirirler ve kirlilik düzeyine kadar ulaşabilirler. Bu değişimler su ortamlarının doğal yollarla sindirebilme kapasitelerinin üzerine çıkarsa bu ortamların doğal dengesi bozulur (Akkurt vd., 2002).

Nitrat kirliliği dünyanın her yerinde su kaynaklarında giderek artan bir önem taşımaktadır. Özellikle azotlu gübrelerin ve pestisitlerin kullanılması, hayvan fekal atıkları ve septik sistemler bu kaynaklarındaki nitrat kirliliğini artırmaktadır (Choe vd. 2000). Nüfustaki artış ile bu etkinin kendini daha fazla hissettirmesi ve gelecekte su kaynaklarının kullanımını daha sınırlı hale getirmesi muhtemel görünmektedir.

Yeraltı suyu, göl ve nehirlerden daha güvenilir ve daha ucuz su kaynağıdır. Bu nedenle tüm dünyada tarımsal sulama ve içme suyu temini için kullanılan suların önemli bir kısmı yeraltı sularından temin edilmektedir. Örneğin ABD'deki insanların %75-80'i tarım için, kentte yaşayanların %50'si ve kırsal alanda yaşayanların yaklaşık %90'ı yeraltı suyunu evsel su kaynağı için kullanmaktadırlar (Luk ve Au-Yeung, 2002).

Yüzey ve yeraltı sularındaki nitrat kirliliği, topraktaki organik maddelerin biyolojik olarak ayrışması ile tarımsal amaçlı gübre kullanımı olmak üzere başlıca iki nedenden oluşmaktadır. Toprakta oluşan nitratın bitkiler tarafından kısmen

tüketilmesi durumunda, kalan nitrat yağmur suları ile taşınarak yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarına ulaşmaktadır. İdeal koşullarda toprağa atılan azotun %50 – 70'inin bitkiler tarafından kullanıldığı; %2- 20'sinin buharlaşma yoluyla kaybedildiği, %15-25'inin kil toprakta bulunan organikler ile birleştiği ve geri kalan %2-10'luk kısmının yüzey ve yeraltı sularına karıştığı ifade edilmektedir (Akkurt vd., 2002). Ancak toprakta biriken nitratın suya geçişini etkileyen pek çok faktör bulunması nedeniyle bu oranlar değişebilmektedir. Bu faktörler toprağın yapısı, bitkilerin azot gereksinimi, sıcaklık, yağmur, gübre kullanım miktarı ve toprağın su içeriği vb. olarak sıralanabilir.

Nitrat pek çok doğal su ortamlarında makul konsantrasyonlarda bulunur; ancak gerek atıksuların deşarjı ve gerekse gübre kullanımına bağlı olarak nitrat konsantrasyonu yeraltı sularında yüksek değerlere çıkarak bir kirletici halini alabilir. Genel olarak yoğun tarım yapılmayan alanlardaki sularda göreceli olarak daha düşük; tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu alanlarda ise daha yüksek nitrat konsantrasyonları gözlenmektedir. Günümüzdeki mevcut kirlenme düzeyinde tarım alanlarının etkisi dışında kalan yüzey ya da yeraltı sularında tipik nitrat konsantrasyonu 0 ila 10 mg/L düzeyindedir (Akkurt vd., 2002).

Nitrat, bulunduğu su kaynaklarının rengine, kokusuna veya tadına herhangi bir etki etmez. USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) su kaynaklarında müsaade edilebilir maksimum nitrat konsantrasyonu kriterini 10 mg NO_3-N/L veya 45 mg NO_3^-/L olarak belirlemiştir. Bu değerin aşılması durumunda bu su kaynaklarının kullanılması bebeklerde mavi bebek sendromuna neden olmaktadır. Bu değerler Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından da benimsenmiştir (Beyhun ve Güler, 2002). Kanada'da maksimum kabul edilebilir nitrat ve nitrit konsantrasyonları sırasıyla 10 ve 1 mg-N/l'dir (Shrimali ve Singh, 2000). Avrupa Birliği, içme suyunda nitrat konsantrasyonu standardını 50 mg/L olarak belirlemiştir. Türkiye'de TS 266'ya göre içme suyu kaynaklarında müsaade edilebilir maksimum nitrat konsantrasyonu 45 mg/L'dir.

Geçmişteki çalışmalar birçok ülkede yeraltı suyunda nitrat konsantrasyonunun hızında artış olduğunu göstermektedir. EPA 1992'de 43.500 küçük çocuğun da bulunduğu yaklaşık olarak 3 milyon insanın kabul edilebilir seviye olan 10 mg NO_3-N/L'den fazla nitrat içeren yeraltı suyunu içtiğini göstermiştir. Danimarka ve Hollanda'da yeraltı sularındaki nitrat konsantrasyonunun yılda 0,2–1,3 mg-N/L gibi yüksek bir hızda artmakta olduğu rapor edilmiştir (WHO,1996). Yeraltı suyunda devam eden nitrat konsantrasyonundaki artış, yeraltı sularının içme suyu kaynağı olarak kullanılmasında sakıncalar ortaya çıkarmaktadır (Ottley vd., 1997). Kaplan vd. (1996) yaptıkları bir çalışmada Antalya-Kumluca yöresindeki 20 kuyudan alınan örneklerin % 50'sinde maksimum nitrat seviyesinin aşıldığını gözlemlemişlerdir.

Azot oksitleri ortamdaki oksijen ve organik madde muhteviyatı durumuna göre nitrat ve nitrit halinde bulunabilir. Nitrit, gerek su ortamındaki canlılar, gerekse insan sağlığı üzerinde daha fazla olumsuz etki oluşturur.

Toprak içerisinde biriken nitrat bileşiklerinin kolay çözünebilmesi nedeniyle su kaynaklarına taşınımları hızlı olabilmektedir. Yeterince havza koruması bulunmayan yeraltı suları ve kuyuların nitratla kirlenme ihtimali çok yüksektir. İçme suyu kaynağı olarak kullanılacak su kaynaklarında bulunan yüksek nitrat konsantrasyonları aşağıdaki metodlarla çözümlenebilir:

- bu kaynakların nitrat konsantrasyonu daha düşük su kaynakları ile karıştırılarak kullanılması,
- bir rezervuarda bekletme sırasında nitratların denitrifikasyonla azot gazına dönüşmesi,
- veya arıtma uygulanması

İçme suyu arıtımı için uygulanan konvansiyonel prosesler (koagülasyon, filtrasyon, klorlama, UV, ozonlama) sulardan nitratı gidermede etkili değildir. Bu nedenle başka metodlar uygulanmalıdır. Nitrat giderebilen yöntemler iyon değiştirme, ters osmoz ve elektrodiyalizdir. İyon değiştirme prosesleri sadece nitratları değil, su içerisinden sülfatları da uzaklaştırır. Ters osmoz, iyon değiştirmeye bir alternatiftir. Ancak her iki durumda da oluşan konsantre atığın bertarafı gereklidir. Nitratın giderilmesi için

ekonomik olarak uygun yöntemin geliştirilmesine yoğun bir ilgi söz konusudur ve gerek kimyasal ve gerekse biyolojik metod geliştirilme aşamasındadır (Shrimali ve Singh, 2000).

Arıtma kapsamında başlıca mikrobiyal denitrifikasyon, iyon değiştirme ve ters osmoz yöntemleri en yaygın olarak uygulanan seçeneklerdir (Akkurt vd., 2002). Ancak biyolojik denitrifikasyon prosesi ile nitrat giderim hızı düşüktür ve bu heterotrofik süreçte ortamda yeterli organik madde bulunmaması halinde ortama organik madde ilavesi gerekebilir.

Biyolojik denitrifikasyon 2 gruba ayrılabilir: organik bir bileşiğin karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılması durumunda heterotrofik; inorganik haldeki karbonun hücre sentezi için ve inorganik bir bileşiğin enerji kaynağı olması durumunda ise ototrofik denitrifikasyon söz konusudur. Denitrifiye edilmiş suların ileri arıtımı, bakteri ve bakiye organik karbonu gidermek için genellikle gereklidir (Shrimali ve Singh, 2000).

Biyolojik denitrifikasyonla nitratların giderimi sağlanırken diğer iyon konsantrasyonlarında belirgin bir değişiklik olmaz. Denitrifikasyonu gerçekleştirmek için değişik substratlar denenmiştir. Konvansiyonel olarak metanol, etanol veya asetat gibi sıvı karbon kaynakları su içerisine ilave edilmiştir. Metanolün en yüksek denitrifikasyon hızını sağlamasına karşın, kaynağın içme suyu olarak kullanılması durumda dolaylı sağlık riskleri söz konusudur. Ayrıca şeker ve glukoz şurupları da karbon kaynağı olarak test edilmiştir. Son yıllarda PHB (poly-β-hydroxybutyrate) de denitrifkasyon sürecinde substrat olarak kullanılmıştır. Yüzeysel sulardan gelen noktasal olmayan kirliliği azaltmak için denitrifikasyon duvarlarının kullanılması da uygulanabilir bir yaklaşımdır. Bu duvarlar yeraltı suyu akışına dikey olacak biçimde kanallar kazılarak inşa edilir ve böylece akifer materyali organik maddeyle (örneğin saman tozu) karışır. Burada ilave edilen organik materyal denitrifikasyonun gerçekleşmesinde karbon kaynağı olarak vazife yapar (Shrimali ve Singh, 2000).

Yerüstünde arıtmada, paket yatak ve akışkan yatak reaktörleri yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bunlar arasında akışkan yatak birim reaktör hacmi başına en yüksek denitrifikasyonu sağlar; ancak biyokütlenin içerisinde doğrudan geçiş sağlayan kanallar oluşması bir problem olabilir. Yerinde nitrat giderim uygulamaları nispeten az sayıdadır ve bu süreçte merkezi bir terfi kuyusu ve bunun etrafında substratların enjekte edildiği akıtma kuyuları yer alır.

Sudaki azot oksitlerin kimyasal indirgenmesi ise, biyolojik denitrifikasyon prosesine kıyasla daha hızlı giderim sağlar. Azot oksitlerin kimyasal indirgenmesi için yapılmış test çalışmalarında en çok kullanılan indirgeyicilerden biri hidrojen gazıdır (H_2). Ancak indirgeyici olarak H_2 kullanımında uygun katalizör seçimi, H_2 üretimi ve depolanması ve hidrojen gazının su içerisindeki çözünürlülüğünün düşük olması nedenleriyle H_2 ile indirgemenin uygulanması sınırlıdır. Son zamanlarda araştırmacılar metalik demirin nitrat indirgemede kullanılabileceğini gözlemişlerdir. Bu çalışmalarda hem anoksik hem de aerobik koşullar altında nitratın metalik demir ile indirgenebileceğini ve oluşan ara ürünlerin amonyak ve azot gazı olduğunu gözlemişlerdir (Hu vd., 2000). Literatürde alüminyum ve demir tozu kullanarak kimyasal indirgeme ile yeraltı sularından nitratın giderilmesi umut verici bir metot olarak görülmektedir. Kapoor ve Viraraghavan (1997) bu metodun su arıtımı için potansiyelinin olduğunu ifade etmektedir. Ancak daha fazla pilot ölçekli test çalışmaları yaparak prosesin optimize edilmesine ihtiyaç bulunduğu ifade edilmektedir (Luk ve Au-Yeung, 2002).

2. NİTRATIN SAĞLIĞA MUHTEMEL ETKİLERİ

İçme suyunda nitrat oranının yüksek olması birçok sağlık sorununa neden olabilir. Nitrat iyonları çocuklarda ve hamile kadınlarda önemli sağlık riskleri taşıdığı bilinmektedir. Bu durum muhtemelen çocukların midelerinde nitratların nitritlere indirgenmesine bağlıdır. Nitratlar, özellikle altı aydan küçük yaştaki bebeklerde hemoglobinle birleşerek methemoglobin adı verilen (mavi bebek sendromu) sağlık riskini oluşturur.

$$Hemoglobin\,(Fe^{+2}) \rightarrow NO_2^{-} \rightarrow Metahemoglobin$$

Bebeklerde mavi bebek sendromu klinik olarak ilk kez 1945'te yayınlanmıştır. Yayınlanan bu ilk vakada yüksek konsantrasyonda nitrat içeren kuyu suyu içen iki bebekte mavi bebek sendromu olduğu bildirilmiştir (Comly H H.1945; Beyhun ve Güler, 2002). Ancak mavi bebek sendromu vakaları oldukça nadirdir. 1971'den bu yana Kuzey Amerika ve Avrupa'da 2000 civarında vaka bildirilmiştir. mavi bebek sendromunun neden olduğu ölüm oranı ise %7-8 mertebesindedir. 10 mgN/L'den az nitrat içeren içme suyu kaynaklarında mavi bebek sendromu bildirilmemiştir (Beyhun ve Güler, 2002).

Yeni doğan bebeklerde mide asidi oluşumu erişkin düzeye kıyasla çok düşüktür. Mide asiditesinin düşük olması nitratı indirgeme özelliği olan bakterilerin üremesini hızlandırmaktadır. Böylece alınan nitrat iyonları daha toksik etkiye sahip olan nitrite dönüştürülmektedir. Emilen nitrit ise mavi bebek sendromuna yol açmaktadır. Methemoglobinin oksijen taşıma kapasitesi düşüktür. Bu durum beyin gibi hayati organlara oksijen taşınmasını azaltır. Bebek kanındaki methemoglobin erişkinlerde olduğu gibi hemen hemoglobine dönüşememektedir. Methemoglobini hemoglobine indirgeyen en önemli yol NADH elektron taşıyıcısı oluşumuyla ilişkilidir. Daha önceden methemoglobin redüktaz adı verilen NADH bağımlı enzim NADH-sitokrom b5 redüktaz olarak adlandırılmaktadır. Yeni doğan bebeklerde bu enzimin alyuvarlardaki çözünür biçiminin etkinliği %50 oranında düşüktür. Methemoglobini

hemoglobine indirgeyen enzim yetişkin kapasitesine altıncı ayda ulaşmaktadır. Yüksek düzeydeki methemoglobinem beyin harabiyetine ve ölüme yol açabilmektedir. Bu nedenle 10 mgNO_3-N/L'nin üzerinde nitrat içeren içme suları bebeklere kesinlikle verilmemelidir (Beyhun ve Güler, 2002).

Annenin hamilelik öncesi ve hamilelik sonrası dönemlerde kullandığı içme suyundaki nitrat azotu düzeyi 100 mg/L seviyesini aşmadıkça anne sütünde nitrat düzeyi artmamaktadır (Beyhun ve Güler, 2002).

Hamileler, mide asiditesi düşük olan yetişkinler ve methemoglobinden hemoglobine dönüşümü gerçekleştiren enzim aktivitesinde bozukluk olan erişkinler nitratlara bağlı methemoglobinemi riski altındadır (Beyhun ve Güler, 2002).

Methemoglobineminin en belirgin semptomu özellikle ağız ve göz çevresinde olmak üzere derinin mavimsi bir renk almasıdır. Bu nedenle "mavi bebek sendromu" olarak ta bilinmektedir. Baş ağrısı, baş dönmesi, halsizlik ve solunum güçlüğü diğer belirtiler arasında sayılabilir. Bu durumdaki bebeklere acil müdahale gerekir. Tedavisinde metilen mavisi kullanılmaktadır (Beyhun ve Güler, 2002).

Sağlıklı yetişkinler fazla bir sağlık sorunu çıkmaksızın oldukça yüksek miktarda nitratı sindirebilmektedir. Nitratlar genellikle çiğ veya pişmiş sebzelerle alınmaktadır. Alınan nitrat kolayca emilerek idrarla atılır. Ancak uzun süreli olarak yüksek miktarda nitrat alınması nitrozaminlerin oluşumuna bağlı olarak mide sorunlarına yol açabilmektedir (Beyhun ve Güler, 2002).

Sudaki nitrat seviyesi yüksekliği ile methemoglobinemi dışında birçok sağlık sorunu ile arasında olası bir ilişkinin varlığı araştırılmıştır. Hindistan'da içme suyundaki yüksek nitrat seviyesi tespit edilen bölgelerde yüksek ishal oranlarının belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada sekiz ve daha küçük yaştaki çocuklarda görülen tekrarlayan diyare olgularıyla nitrat konsantrasyonları arasında güçlü bir ilişki saptanmıştır (Beyhun ve Güler, 2002).

Azot gübrelerinin yaygın kullanımı yeşil sebzelerde yüksek nitrat düzeylerine sebebiyet verebilir. Belli koşullar altında nitrat çok daha zehirli olan nitrite, ve hatta, nihai olarak kanserojenik etki yapan nitrosamine de dönüşebilir (etki başlıca bağırsaklarda görülür). Nitrit ve nitrat ayrıca et koruyucu maddesi olarak ta kullanılmaktadır. Pişirme de nitrosaminlerin oluşmasına sebebiyet verir. İnsan atıkları da alıcı ortamlarda azotta önemli artışlara sebebiyet verirler. Hayvanlar üzerindeki bazı çalışmalar yüksek nitrat düzeylerine kronik halde maruz kalınmasının ineklerde düşüklere yol açtığı görülmüştür (Shrimali ve Singh, 2000).

3. NİTRATIN İNDİRGENME KİNETİĞİ

Kimyasal indirgeme su kaynaklarından nitratın etkili gideriminde ekonomik bir yöntemdir. Kimyasal olarak nitrat indirgenmesinin verimi reaksiyon süresi, ortam sıcaklığı, ham suyun pH'sı, başlangıç nitrat konsantrasyonu ve alüminyum tozunun dozajı başta olmak üzere değişik işletim parametrelerine bağlıdır (Luk ve Au-Yeung, 2002).

Sorg (1978) reaksiyon hızını arttırmak için bakır katalizörüyle birlikte Fe^{+2} iyonları kullanılan oksidasyon-reaksiyonu içeren kimyasal bir proses önermiştir. Sova (1986) tarafından yapılan deneyler bu metodla giderim veriminin %30-40 mertebesinde olduğunu göstermiştir. Ancak bu prosesin uygulanması çok çamur oluşması, yüksek maliyet, yüksek demir dozu ve oluşan amonyağı gidermek için amonyağı hava ile sıyırma ileri arıtma gerektirmesi nedeniyle sınırlıdır (Luk ve Au-Yeung, 2002).

Fe^0 orta düzeyde etkili bir indirgeyicidir. Pek çok madde Fe^0 tozunu kolayca Fe^{+2}'ye oksitler. Oksijensiz ortamda azot oksitler Fe^0 ile reaksiyona girerek kimyasal denitrifikasyon gerçekleşir. Nitratın indirgenmesi için gerekli elektronlar Fe^0'dan doğrudan ya da ortamda oluşmuş olan Fe^{+2}'den ve hidrojenden gelmektedir (Luk ve Au-Yeung, 2002). Çizelge 3.1'de bazı araştırmacıların önerdikleri muhtemel indirgenme reaksiyonları verilmiştir

Murphy (1991) teorisine göre alüminyum tozu güçlü bir indirgeyicidir ve nitratı gidermek için kullanılabilir. Bu metod ilk aşamada nitratı nitrite indirger ve sonraki aşamada da amonyağa ve azot gazına dönüştürür. Bu süreçte suyun pH değerinin 8'den büyük olması önemlidir. Çünkü düşük pH değerlerinde alüminyum partiküllerinin yüzeyinde koruyucu oksitler oluşur ve bu nedenle alüminyum nitratla reaksiyona giremez (Luk ve Au-Yeung, 2002). Bu proses aşağıdaki 2 kimyasal reaksiyondan herhangi biri ile tanımlanır:

Çizelge 3.1 Kronolojik sıraya göre sıfır değerlikli demir ile nitrat indirgenmesi için önerilen reaksiyonlar (Yang ve Lee, 2004)

Önerilen reaksiyon	**Referans**
$10Fe^0+6NO_3^-+3H_2O \rightarrow 5Fe_2O_3+6OH^-+3N_{2(g)}$ $Fe^0+NO_3^-+2H^+ \rightarrow Fe^{2+}+H_2O+NO_2^-$	Flis (1991), Siantar vd. (1995, 1996)
$5Fe^0+2NO_3^-+6H_2O \rightarrow 5Fe^{2+}+N_{2(g)}+12OH^-$	Chew ve Zhang (1998)
$NO_3^-+Fe^0+2H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+}+NO_2^-+3H_2O$ $NO_3^-+4Fe^0+10H_3O^+ \rightarrow 4Fe^{2+}+NH_4^++13H_2O$	Huang vd. (1998)
$5Fe^0+2NO_3^-+6H_2O \rightarrow 5Fe^{2+}+N_{2(g)}+12OH^-$ $4Fe^0+NO_3^-+7H_2O \rightarrow 4Fe^{2+}+NH_4^++10OH^-$	Till vd. (1998)
$Fe^0+NO_3^-+2H^+ \rightarrow Fe^{2+}+H_2O+NO_2^-$ $5Fe^0+2NO_3^-+6H_2O \rightarrow 5Fe^{2+}+N_{2(g)}+12OH^-$	Choe vd. (2000)
$5Fe^0+2NO_3^-+6H_2O \rightarrow 5Fe^{2+}+N_{2(g)}+12OH^-$ $4Fe^0+NO_3^-+7H_2O \rightarrow 4Fe^{2+}+NH_4^++10OH^-$	Kielemoes vd. (2000)
$NO_3^-+4Fe^0+10H^+ \rightarrow 4Fe^{2+}+NH_4^++3H_2O$ $NO_2^-+3Fe^0+8H^+ \rightarrow 3Fe^{2+}+NH_4^++2H_2O$	Alowitz ve Schere (2002)
$NO_3^-+2.82Fe^0+0.75Fe^{2+}+2.25H_2O \rightarrow NH_4^++1.19Fe_3O_4$ $+0.50OH^-$	Huang ve Zhang (2002)
$NO_3^-+4Fe^0$ (demir oksit kaplı)$+10H^+ \rightarrow 4Fe^{2+}+NH_4^++3H_2O$ $8Fe^0+NO_3^-+10H^+ \rightarrow 8Fe^{3+}+NH_4^++3H_2O$	Huang ve Zhang (2004)

$$3NO_3^- + 2Al^0 + 3H_2O \rightarrow 3NO_2^- + 2Al(OH)_3 \downarrow \quad (1a)$$

$$NO_2^- + 2Al^0 + 5H_2O \rightarrow NH_3(gaz) + 2Al(OH)_3 \downarrow + OH^- \quad (1b)$$

Toplam,

$$3NO_3^- + 8Al^0 + 18H_2O \rightarrow 3NH_3(gaz) + 8Al(OH)_3 \downarrow + 3OH^- \quad (1c)$$

1.nolu reaksiyonun oksidasyon-indirgenme potansiyelinin analizi yarı reaksiyonlar serisini kullanarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$pE = \left(14{,}906 - \frac{5}{4}\,pH\right) - \frac{1}{8}\log\left[NH_4^+\right] + \frac{1}{8}\log\left[NO_3^-\right] \quad (1d)$$

Alternatif giderim mekanizması ise aşağıda verildiği gibidir,

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

$$2NO_2^- + 2Al^0 + 4H_2O \rightarrow N_2(gaz) + 2Al(OH)_3 \downarrow + 2OH^- \quad (2b)$$

Toplam,

$$6NO_3^- + 10Al^0 + 18H_2O \rightarrow 3N_2(gaz) + 10Al(OH)_3 \downarrow + 6OH^- \quad (2c)$$

2.nolu reaksiyonun oksidasyon-indirgenme potansiyelinin analizi yarı reaksiyonlar serisini kullanarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$pE = \left(21{,}06 - \frac{6}{5}\,pH\right) - \frac{1}{10}\log\left[N_2\right] + \frac{1}{5}\log\left[NO_3^-\right] \quad (2d)$$

Yukarıdaki reaksiyonlardan görüleceği üzere hidroksil iyonları ortama kendiliğinden katılır ve pH değerini artırır. Her iki durumda pH'daki artış pE değerinde toplam bir düşüşe neden olacaktır. Bu da sistemi indirgeyici hale getirecektir ve eşitlik tam olarak sağa kayacak ve tamamlanacaktır (Sawyer vd., 1994). Bu nedenle reaksiyonların tatmin edici düzeyde gerçekleşmesi için yüksek pH değerine sahip bir ortam gereklidir. Oluşacak OH^- iyonlarının miktarı NO_3^-'e bağlı olmakla birlikte 9 mertebesinde olduğu ifade edilmektedir (Luk ve Au-Yeung, 2002). Oluşan $Al(OH)_3$ yumakları ortamdan çökeltim ve filtrasyon ile uzaklaştırılır.

1c ve 2c reaksiyonlarına göre teorik toz gereksinimi molar oranı Al/NO_3^-=1.6-2.6 aralığındadır. Gerçek gereksinim ise tam karıştırma olmaması, alüminyumun sınırlı çözünürlüğü, ortam sıcaklığı ve pH gibi çevre koşullarından dolayı bu değerden daha yüksektir. Bu nedenle optimum koşullar için tam toz miktarı deneysel olarak belirlenmelidir (Luk ve Au-Yeung, 2002).

Sıfır değerlikli metaller elektron vermeye eğilimli olmaları nedeniyle indirgenme ile anyonik iyonlar da dahil bazı kimyasal maddeleri ayrıştırabilirler. Metallerin bu özelliği çevre kimyası bakımından önem taşır. Murphy (1991), 100 mg/L nitratı, amonyak, azot ve nitrite indirgemek için alüminyum tozunu test etmiş ve nitratın seçici indirgenmesi için optimum pH aralığını 9.0–9.5 olarak gözlemiştir; pH 8'de ise alüminyum partiküllerinin yüzeyinde koruyucu asit tabakası oluşması nedeniyle hiç nitrat indirgenmesi olmadığını gözlemlemiştir.

Metal partikülleri üzerinde alüminanın (Al_2O_3) çözünme hızı pH ile artış gösterir. Başlıca reaksiyon ürünü amonyaktır (%60–95); bunu azot gazı ve nitrit takip eder. Nitrat safsızlığını gidermede bu prosesi kullanışlı hale getirmek için çözünmüş alüminyum, nitrit ve amonyak konsantrasyonunun ve pH'nın kontrolünün makul bir maliyetle yapılabilmesi önemlidir. Amonyak dezenfeksiyonda klorlama ile kloramin oluşturmakta kullanıldığından, bu proses amonyak elde edilmesi dezenfeksiyon prosesine için de bir değer taşıyabilir. Kalıntı amonyak ve nitrit miktarları nihai klorlama ile uzaklaştırılabilir. Bu proses sırasında çözünmüş amonyum konsantrasyonu 0.03 mg/L'den daha düşük bulunduğundan bu prosesin güvenilir olduğu söylenebilir.

Metal bileşiklerinin varlığında tam karıştırma olmaması, alüminyumun sınırlı çözünürlüğü, ortam sıcaklığı ve pH gibi çevre koşulları nedenleri ile nitratın davranışı da yapılmış bazı çalışmalarda gözlenmiştir. Sudaki nitrat, demir, alüminyum ve paslanmaz çelik ile indirgenerek nitrit, amonyak ve azot gazına dönüşmüştür. Ancak suda bulunan fosfat, çözünmüş oksijen ve alüminyum üzerinde oluşan film, indirgenme reaksiyonunu inhibe etmiştir (Shrimali ve Singh, 2000).

Summers ve Chang (1993), Fe(II)nin Fe(III)'e oksidasyonu sırasında nitrit ve nitratları amonyağa indirgemenin uygulanabilir olduğunu deneylerle gözlemlemiştir. Çalışmalar ışığın yokluğunda yapılmış ve burada açık sarı-yeşil solüsyon optik olarak koyu yeşil Fe(II)-Fe(III) süspansiyonuna dönüşmüştür. Amonyak oluşumu ise %95 mertebesinde gerçekleşmiştir. Reaksiyon hızı pH 7.6'da maksimum değerine

ulaşmış ve bu pH'nın ötesindeki artışlar aktifliği azaltmıştır. Anyonların özellikle Fe(II)'nin aktif merkezlerini bağlayarak onları aktif olmayan hale getirmesiyle reaksiyonu olumsuz etkilediği görülmüştür. 0.53 M NaCl ilavesi reaksiyon hızında 5 kat artış sağlanmıştır. İlave bir hız artışı diğer katyonların ilavesinde de gözlenmiştir. Sülfat yada bromür iyonlarının ilavesinin indirgenme hızını bir ölçüde azalttığı; ancak bikarbonat iyonlarıyla olan durumun biraz daha karmaşık olduğu gözlenmiştir. Bunun bir açıklaması Fe(II)'nin karbonat iyonlarıyla birleşmesi ve siderit ($FeCO_3$) oluşturmasıdır. Sideritin sınırlı çözünürlüğü Fe(II) konsantrasyonunu azaltmakta ve böylece reaksiyonun gerçekleşmesini engelleyici yönde etki etmektedir. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde 2 ay sonrasında bile amonyak oluşmadığı görülmüştür. Ancak sıcaklıktaki artışa paralel olarak sideritin çözünürlüğündeki artışa bağlı olarak 80°C'de nitratın nitrite indirgenmesi 11 kat artmıştır. Bu durum açıkça indirgenmenin sıcak çevre koşullarından olumlu etkilendiğini göstermektedir.

Rodyum, palladyum ve bakır sulu ortamlardan nitrat ve nitriti gidermek için yararlı katalizörlerdir. Oksik destek tercihen küresel partiküller biçimindeki alüminyum oksitlerden sağlanır: bunlar reaktif bir gaz içeren bir bölge üzerine bir solüsyon damlatılarak yada püskürterek yerinde üretilir. Küresel şekilli solüsyon damlaları katılaşmaya bırakılır ve böylece kurumadan sonra elde edilen partiküller katalitik olarak aktif maddelerle kaplanırlar (Bonse vd.,1994). Strukul vd., (1996) alüminyum oksit-bakır oksit, palladyum katalizörünün oksik destek sağlamak için uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Alüminyum oksitle bakır oksit ortaklaşa yüksek yüzey alanına sahip üniform boyutta jel küreler oluştururlar; son ürün amonyaktır.

Wenske (1997), hidrojen içeren sudan katalitik olarak nitrat indirgenmesini çalışmışlardır. Düzenek, hidrojen kaynağı ve gazlaştırıcıdan oluşmuştur. Hidrojen, arıtılacak suya dengeli bir biçimde verilmiş ve kapiler yapıya sahip katalizle paket reaktör hazırlanmıştır. Oluşan azot gazını uzaklaştırmak (ve ayırmak) için de bir yapı konulmuştur. Çok etkili olduğu gözlemlenen bu metodun ekipman maliyeti düşüktür ve ayrıca proseste zararlı ürünler üretilmez. Bu proseste nitrat, 20±2°C'de pH 8'de bakır(II) varlığında Fe(II) bileşikleri tarafından kimyasal olarak amonyağa indirgenmiştir. Reaksiyon hızı pH 7.0-8.5 aralığında sistematik olarak artmıştır.

İndirgenme kinetikleri, nitrat konsantrasyonunun yarı ömrünün bakırın toplam molar konsantrasyonuyla ters ilişkili olduğunu göstermiştir. Bakır ortamda başlıca katı faz olarak bulunur (ya çökelen demir oksitin yüzeyine adsorplanmış halde veya durgun bir katı olarak). İz miktardaki oksijen reaksiyonu hızlandırmış; öte yandan yüksek kısmı basınçlarda nitratın indirgenmesi muhtemelen nitrat, oksijen ve Fe(II) arasındaki rekabet yüzünden inhibe edilmiştir. Katalitik etkiler Ag(I), Cd(II), Ni(II), Hg(II), Pb(II) ve Mn(II)'nin katı faz formlarında da gözlenmiştir. Pb(II) ve Mn(II)'nin indirgenme hızını az ölçüde de olsa arttırdığı gözlenmiştir.

Nitrat giderimi için mevcut metodlar ya anoksik koşulları, hidrojen gazının mevcudiyetini, yüksek sıcaklığı, voltaj uygulanmasını ya da Al(III) iyonlarının serbest hale geçmesini gerektirir. Cheng vd.,(1997) etkili biçimde oda sıcaklığında ve basıncında aerobik koşullarda demir ve HCl veya bir pH tamponlayıcı varlığında nitratları 775 mg/L den 62 mg/L mertebesine kadar indirgemişlerdir (ancak tampon çözeltinin varlığı sabit bir pH'ı sürdürmeyi sağlayamaz). Tampon içermeyen çözeltilerde nitrat konsantrasyonunda bir azalma ve amonyak oluşumu gözlenmemiştir. Deneyler değişik pH değerlerinde farklı tamponlar kullanarak tekrarlanmıştır. pH 6 ve 7'de nitrat indirgenmesi için gözlenen reaksiyon hızlarının pH 5'de gözlenenden daha düşük olduğu gözlenmiştir. pH değerini kontrol etme yetenekleri olmamasına rağmen tampon veya asidin varlığı nitratı amonyağa indirgemede demir için bir gereksinimdir. Demir ilavesinden önce solüsyon pH'sının tamponlanması, yüzey pasivasyonunun başlamasını geciktirir. Bu nedenle demir korozyonun nitrat indirgenmesi için gerekli bir öğedir.

Hu vd., (2000) sudaki nitritin indirgenmesi için 1000 mL hacimli kesikli işletilen bir reaktörde yapılan deneylerde %99.8'den yüksek saflıkta 80 mesh boyutunda metalik demir tozunu indirgeyici olarak test etmişlerdir. pH seviyesini istenilen seviyede tutmak için sülfürik asit kullanmışlardır. Oksijenli koşullarda, 25°C reaktör sıcaklığında, 100–200 rpm çalkalama aralığında ve 12 mol-Fe/mol-N dozaj aralığında yapılan testlerde nitritin indirgenmesi sonucunda azot gazının ve amonyumun açığa çıktığı; nitritin indirgenme hızının pH'ın düşmesiyle arttığı gözlemlenmiştir. Sıfırıncı derece reaksiyon hız sabitlerini pH = 2, 3, 4, 5, 6 ve 7'de

sırayla 180, 130, 60, 15, 10 ve 1mM/saat olarak belirlemişlerdir. pH 3'te nitrit seviyesinin ilk 30 dk içinde hızla düştüğünü gözlemlemişlerdir. Nitrit miktarının 0.01 mM'ın altına düştüğü durumda azot gazının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu proseste gerçekleşen muhtemel reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğunu önermişlerdir:

$$3\ Fe^{0} \rightarrow Fe^{+2} + 6e^{-} \quad (3a)$$

$$2NO_2 + 8H^{+} + 6e^{-} \rightarrow N_2 + 4H_2O \quad (3b)$$

$$NO_2 + 8H^{+} + 6e^{-} \rightarrow NH_4^{+} + 2H_2O \quad (3c)$$

$$3H_2 + 2NO_2^{-} + 2H^{+} \rightarrow 4H_2O + N_2 \quad (3d)$$

$$3H_2 + NO_2^{-} + H_2 \rightarrow 2H_2O + NH_4^{+} \quad (3e)$$

Nitritin asidik koşullar altında indirgenmesine bağlı olarak kabul edilebilecek iki mekanizmadan birincisinde (reaksiyon 3a-3c) metalik demir tozunun üzerinde kendi kendine doğrudan indirgeyici etki yaptığını ve bir diğer mekanizmanın (reaksiyon 3d-3e) metalik demir yoluyla proton indirgemesinden oluşan hidrojen gazı veya hidrojen atomu yoluyla dolaylı indirgeme olduğunu ifade etmişlerdir.

Hu vd.,(2000) nitritin indirgenme ürünlerinin pH değerinden etkilendiğini gözlemişlerdir: pH'ın 2'den 7'ye artmasıyla nitrit indirgenme hızının arttığını; ancak azot gazı oluşumunun azaldığını gözlemişlerdir. Deney koşullarında amonyum gazının hiç oluşmadığı ya da çok az oluştuğu; nitritin doğrudan azot gazına indirgenebilmesinin mümkün olduğunu gözlemişlerdir.

Luk ve Au-Yeung, (2002) 1 L hacimli reaktörlerde kristal yapıdaki KNO_3 tozu ile hazırlanmış nitrat solüsyonu ile 200-325 mesh boyut aralığında ve kimyasal saflığı %98'den yüksek olan alüminyum tozunu kullanmışlardır.. Reaksiyon süresini 5–60 dk, pH'ı 9-12, alüminyum tozu dozajını 40-250 mg/l, sıcaklığı 5-30°C ve orijinal nitrat konsantrasyonunu 10-50 mg-N/l aralığında test etmişlerdir. Çalışmada pH ayarlamaları için 1 N NaOH kullanılmış ve istenilen sıcaklık seviyesi su banyoları ile sabit tutulmuştur. Başlangıçta belirlenen alüminyum tozunun eklemesinden sonra paslanmaz çelik karıştırıcılar ile 1 dk süresince 160 rpm'de ve sonra 10 dk boyunca 10 rpm'de karıştırma uygulanmış ve karışım sonrasında çökelmesi için 50 dk

bekletilmiştir. Çökelen süspansiyonun üst suyundan 15 ml örnek alınarak filtre edildikten sonra nitrat, nitrit, amonyak azotu ve kalıntı alüminyum konsantrasyonları ölçülmüştür. Maksimum nitrat giderim verimini alüminyum dozajının 300 mg/L, su sıcaklığının 25°C, pH'ın 10,7 ve başlangıç nitrat konsantrasyonunun 20 mg/L olduğu deney koşullarında elde etmişlerdir. Bu test çalışmalarında nitrat, nitrit, amonyak ve alüminyum konsantrasyonları sırayla 8,3 mg-N/L, 0.26 mg-N/L, 0.50 mg-N/L ve 0.07 mg/L olarak ölçmüşlerdir.

Reaksiyon pH'a bağlı olduğu için reaksiyon süresince pH kontrolünün yapılması için tampon kullanılmasını öneren Luk ve Au-Yeung (2002) alüminyum kullanarak nitrat indirgemesinin etkili ve güvenli olduğunu ve bu metodun alışılagelmiş su yumuşatma prosesleri ile bir arada kullanıldığında maliyetin en aza inebileceğini ifade etmişlerdir.

Ottley vd.,(1997) pH 8'de 20±2°C'de ve Cu^{+2} varlığında NO_3'ü kimyasal olarak Fe^{+2} yoluyla NH_4^+'e indirgemeyi test etmişlerdir. Başlangıç nitrat ve Fe(II) konsantrasyonunu sıra ile 1 mM ve 10 mM; Cu^{+2} konsantrasyonunu ise 7.10^{-6}–10^{-3} M aralığında kullanmışlardır. Reaksiyon hızının düzenli olarak pH ile (7–8.5 aralığında) arttığını gözlemlediler. Ancak katalizör kullanmadan oda sıcaklığında yaptıkları test çalışmasında uzun bekletme sürelerinin (1 gün ve 1 hafta) dikkate değer miktarda nitratı gidermediğini gözlemlemişlerdir. Nitrat indirgenmesi yarı ömrünün ($t_{1/2}$) toplam bakır molar konsantrasyonu [Cu_T] ile ters orantılı olduğunu gözlemişlerdir. $t_{1/2}$'nin 23 dk'dan 15 güne kadar ölçülen tüm değerlerini kullanarak l $\log t_{1/2} = -1{,}35.\log[Cu_T] - 2{,}616$ eşitliğini elde ettiler. 1mM sabit Cu konsantrasyonunda nitrat yada Fe(II) konsantrasyonu arttırıldığında nitrat indirgenme hızının da arttığını gözlemlediler. 1 mM Cu ve 1.6 mM NO_3^-, 16 mM Fe^{+2} başlangıç konsantrasyonu testlerinde $t_{1/2}$'nin pH'ın artması ile azaldığını (pH=7'de 500 dk iken pH=8.5'ta 20 dk) gözlemlemişlerdir.

Choe vd., (2000) nano ölçekli Fe^0 ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu etkileyen faktörleri incelemişlerdir. Çalışmada 1-100 nm boyutları aralığında ve 31.4 m^2/g spesifik yüzey alanına sahip demir partikülleri kullanmışlardır. 50, 100, 200 ve 400

g/L nitratı ortalama 30 dakikalık indirgenme sürecinde gidermişlerdir. 125 mL serum şişelerinde yaptıkları kesikli testlerde başlangıç nitrat konsantrasyonuna sahip 50-400 mg/L aralığında belirlediler. 50, 100, 200 ve 400 mg NO_3^-/L konsantrasyonuna sahip her bir 125 ml örneği ve 0.5 g kuru demir partiküllerini 125 ml lik şişelere koyarak çevre koşulları altında 60 rpm'de çalkalama işlemine tabi tutmuşlardır. Belli aralıklarla solüsyondan 1 mL alarak 0.45 μm membran filtreden süzmüşlerdir.

Bu çalışmada reaksiyon katsayısını (k_{obs}) 0.1489 ile 0.1565 dk^{-1}aralığında (ortalama 0.1525 dk^{-1}) ve reaksiyon yarı ömrünü ($t_{1/2}$) 4,41-4.63 dk aralığında (ortalama 4.52 dk) bulmuşlardır. Reaksiyon hızının 200 mg/L nitrat solüsyonunda demir miktarının artışı ile doğrusal olarak arttığını ve demir dozajının 50 mg/L'den yüksek olduğu durumlarda değişimlerin çok küçüldüğünü gözlemişlerdir. 100 mgNO_3^-/L ve 10 gFe^0/L konsantrasyonlarında k_{obs}'nın 40 rpm'e kadar doğrusal olarak arttığını ve bu değerin üstündeki çalkalama hızlarında hemen hemen sabit kaldığını gözlemişlerdir. Bu veriler ışığında mevcut test koşullarında yetersiz karışımın demir-nitrat ara yüzeyinde kütle transferi için yetersiz olması nedeniyle nitrat indirgenme hızının sınırlandırıldığı kanısına ulaşmışlardır.

Choe vd., (2003) pH 2-10 aralığında tampon kullanmadan Fe^0 ile oksijensiz koşullarda nitratı indirgediler. Fe^0 yükseltmesi ve nitrat indirgenmesi asiditeyi tükettiğinden HCl, H_2SO_4 veya CH_3COOH kullanarak başlangıç pH değerini 2, 3 ve 4'e ayarladılar. Çalışmaları sonunda NH_3/NH_4^+ azot ürünleri açığa çıktığını gözlemlediler. pH 6.5 civarında nitrat indirgenme prosesinde yeşil pas oluşumu gözlediler. Oluşan bu yeşil pasın pH stabilizasyonuna olumlu yönde etki ettiğini ve H_2SO_4 ile yapılan deneyde H_2'nin demir yüzeyinde birikmesi sonucu kullanılabilir demir yüzey alanının sınırlandırıldığını belirttiler.

Başlangıç pH değerinin ve asiditenin Fe^0 ile nitrat etkileşimine etkisini incelemek için yaptıkları kesikli deneylerde 2 gFe^0 tozunu (100 mesh, 1.19 m^2/g BET yüzey alanı) 60 ml'lik kaplara koydular. Başlangıç nitrat konsantrasyonu 100 mg/L olan solüsyonu CH_3COOH, HCl ve H_2SO_4 ile asitlendirdiler. Daha sonra solüsyonu 22°C'de 60 rpm'de karıştırdılar. Bu çalışmada reaksiyon hızının pH artışı ile

azaldığını gözlemlediler. 39.8 m^2/L yüzey alanına sahip Junsei Fe^0 ile yapılan deneylerde pH 6,5 üstünde iken $\log k_{obs} = -0{,}45999$ (pH–5.48) bağıntısını elde ettiler (n = 36 için $R^2 = 0.818$).

Choe vd., (2003), yeşil pasın sistemde görülmesinden sonra nitrat konsantrasyonunun sürekli azaldığını ve bu azalmanın oluşan yeşil pasın pH'ı dengelemesinden ileri gelebileceğini ifade ettiler. CH_3COOH ile yapılan asitlendirmede yeşil pasın oluşumunun, HCl ve H_2SO_4'e kıyasla daha yavaş olduğunu gözlemlediler. Bunun sebebinin ya ilave zayıf asit tamponlamasından ya da yeşil pas tabakaları arasındaki asetat olabileceğini ifade ettiler.

H_2 gazı Fe^0'nin yüzey durumuna bağlı olarak inhibitör ya da indirgeyici olabilir. H_2SO_4 ile H_2 gazı Fe^0 yüzeyinde birikir ve Fe^0 korozyonunu ve NH_3 indirgenmesini inhibe eder. NO_3^- indirgenmesi HCl ile H_2SO_4'e göre daha hızlı ve tamdır. NO_3^- indirgenmesinde H_2SO_4 ile HCl arasındaki farklılıklar açık değildir; ancak asit anyonları bu farklılığa sebep olabilir. Solüsyondaki klorür iyonları Fe^0'in nitrat indirgenmesi için gerekli yüzey alanını veya aktifliğini artıracak demir yüzeyinin korozyonuna neden olur (Choe vd., 2003).

Huang ve Zhang (2004), düşük pH'ın (2–4.5) nitrat indirgenmesine etkisini sabit pH'da kesikli deneylerle araştırdılar. Çalışmada 0.5 mm çaplı 0.04 m^2/gBET yüzey alanına sahip düzensiz şekilli demir granülleri kullandılar. Başlangıç nitrat konsantrasyonunu 30 mg NO_3-N/L olarak seçtiler ve testleri özellikle pH'ı sabit tutmak için tasarlanmış bir reaktörde 300 rpm karıştırma hızında yaptılar.

pH 2–4.5 aralığında nitratın hızla amonyuma indirgendiğini gördüler. Fe^0 korozyonu sonucu demir granüllerinin yüzeyinde oluşan Fe(II) ve Fe(III) içeren siyah tabakanın yaygın olarak bilinen demir oksit / hidroksit / oksit hidroksit veya yeşil pasa benzemediğini bildirdiler. Bu siyah tabakanın pH<3'te demirin aktivitesini inhibe etmediğini ve değişken olduğunu, belirli koşullar altında diğer oksitlere dönüştüğünü rapor ettiler. pH'ın nitrat indirgenmesi kinetiğine etkisini şöyle açıkladılar: (i) H^+

iyonları doğrudan birinci derece kinetiği izleyen nitrat indirgenmesi sırasında çökelir; (ii) H^+ iyonları reaktif sistemlerin üstünde nitrat adsorpsiyonunu etkiler.

Huang vd., (1997) pH'ın ve demir/nitrat oranının hem nitrat indirgenme hızına hem de giderim yüzdesine etkisi incelediler. Deneylerinde %99.5 saflıkta 6–10 μm çaplı, 0.3125 m^2/g spesifik yüzey alanına sahip demir tozunu kullandılar. pH'yı H_2SO_4 ile ayarladılar. Tüm deneylerde solüsyonunun iyonik bağının sürdürülmesi için 0.05 M Na_2SO_4 eklediler.

Huang vd., (1997), 1 saatte pH>5'te önemli bir nitrat giderimi olmadığını gözlemlediler; ancak pH≤4'te nitratın indirgenme hızında büyük bir artış gördüler. Bir saat içinde nitrat gideriminin tamamlanması için diğer önemli parametre olan Fe^0/NO_3^- oranının 120 m^2Fe^0/mol-NO_3'den büyük olması gerektiğini ifade ettiler. Nitrat indirgenmesinin son ürünün amonyak olduğunu ve deney koşulları altında tüm nitratın dönüştüğünü belirttiler. Demir ile tepkimede asiditenin nitrat giderim hızını kontrol eden temel faktör olduğunu; düşük pH'da nitratın hızlı gideriminin muhtemelen en çok Fe^0 aracılığıyla doğrudan indirgenme olduğunu ya da protonlardan oluşan yüzey hidrojeni yoluyla dolaylı indirgenme olduğunu ifade ettiler.

Alowitz ve Scherer (2002), üç tip Fe^0 kullanarak nitrat, nitrit ve Cr(VI) indirgenme kinetiğini pH 5.5 – 9.0 aralığında ve farklı Fe^0 yüzey alanın durumlarında kesikli reaktörlerde çalıştılar. pH 7'de üç farklı karakterde demir tozu (Fisher, Peerless ve Connelly) kullanarak yaptıkları deneylerde birinci derece hız katsayılarında (k_{obs}) az bir fark olduğunu gördüler. pH 7'de k_{obs}'nın hem nitrit hem de Cr(VI) indirgenmesi için Fe^0 yüzey alanı konsantrasyonuna karşı birinci derece olduğunu ve ortalama yüzey alanına göre normalize edilmiş hız katsayısını (k_{SA}) nitrit ve Cr(VI) için sırayla $9.0*10^{-3}$ ve $2.2*10^{-1}$ L/m^2 olarak belirlediler. Nitrit ve Cr(VI)'den farklı olarak, Fe^0 yüzey alanının nitrat indirgenme hızını çok az etkilediğini (daha yüksek Fe^0 yüzey alanında daha düşük nitrat indirgenme hızı olan Connelly Fe^0 hariç) gördüler. Fisher Fe^0 kullanıldığında nitrat, nitrit ve Cr(VI) indirgenme hızının pH artışı ile azaldığını belirttiler. Tampon türünün indirgenme hızını az etkilediğini ve

hızlardaki değişikliklerin birincil sebebinin pH olduğunu rapor ettiler. Yüksek pH'da çok az nitrit indirgenmesinin 48 saati aşklın bir süre devam ettiğini gözlemlediler.

Huang ve Zhang (2002), yaklaşık nötr pH'da Fe^0 içeren bir ortamda Fe^{+2}'nin ve NO_3^-'ın doygunluğunun nitrat indirgenmesine etkilerini belirlemek için Langmuir adsorpsiyonuna dayalı bir kinetik model geliştirdiler. Önerdikleri bu formülasyonun hem analitik hem de nümerik çözümlemesini yaptılar. Hassas analizlerin, tek bir test eğrisinden elde edilen çok değişkenli doğrusal olamayan kinetik modelin parametrelerini tahmin etmenin zor ve güvenilmez olduğunu gösterdiğini açıkladılar. Bir parametreyi hedefleyerek belli zaman aralıklarında spesifik gözlemlerin yapılmasıyla güvenilir parametrelerin elde edilmesinin daha iyi bir yaklaşım olduğunu belirttiler. Farklı tip demir tozlarının kinetik değerleri değiştirebilme olasılığına rağmen, kinetik modelin deneysel verilere uygunluk sağlayabileceğini ve bu nedenle önerilen mekanizmaya uygun olduğunu ifade ettiler.

Su ve Puls (2004), toprakta bulunan organik ve inorganik ligandların ve Fe^0 tozunun kullanılması halinde nitratın indirgenmesini incelediler. 25 ml'lik 20.0 mg-NL/L (1.43 mM nitrat) konsantrasyonunda nitrat içeren solüsyonunu 1 g Peerles Fe^0 ile 3.0 mM formik asit, 1.5 mM oxalic asit ve 1 mM citric asit organik asitleriyle ve 3.0 m MHCl, 1.5 mM H_2SO_4, 3.0 mM H_3BO_3 ve 1.5 mM H_3PO_4 inorganik asitleriyle 23˚C'de 200 rpm'de 120 saat boyunca tepkimeye tabi tuttular. Bu asitlerin son pH <9.3 koşullarında nitrat indirgenme reaksiyonu için kullanılabilir 3 mM başlangıç çözünebilir H^+ konsantrasyonu sağladığını ileri sürdüler. Nitrat indirgenme hızını, sırasıyla H_3PO_4 < citric asit < H_3BO_3 <oxalik asit < H_2SO_4 <formik asit< HCl olmak üzere 0,00278-0.0913 $saat^{-1}$ aralığında, yüzey alanına göre normalize edilmiş hızlarını da 0.126-4.15 ml/saat.m^2 aralığında buldular. Korelasyon analizleriyle, ligandlar için nitrat indirgenme hızı ve ligandların çözünebilir kompleksleri için koşullu stabilite kompleksleriyle Fe^{+2} (R^2=0.701) veya Fe^{+3} (R^2=0.918) iyonları arasında negatif lineer bir bağıntı olduğunu gördüler. Bu aktiflik sıralanışının yüzey adsorpsiyonuna ve format< oxalate< sitrat sırasında artan üç organik ligandın demir oksit ile kompleks oluşturmasına uygunluk sağladığını ve ayrıca sonuçların klorür< sülfat< borat< fosfat sırasında artan inorganik ligandların demir oksitlerle yüzey

kompleks oluşumunun bağlarının sıralanışı için de uygun olduğunu gördüler. Fe^0 in yüzeyinde aktif uç blokları ve bunun korozyon ürünlerinin klorür sistemine bağlı olarak Fe^0 ile nitrat indirgenmesinin azalmasının nedeni olabileceğini öne sürdüler.

Hu vd., (2001), pH'ın nitratın indirgenme hızına ve ürünlerine etkisini asidik koşullar altında (pH =2-5) sabit demir tozu dozajında (80 mesh, 12 mol Fe/mol N) ve oksijenli koşullarda incelediler. Nitrat indirgenme hızının pH'ın azalması ile arttığını gördüler. pH 2, 3, 4 ve 5'te birinci derece hız sabitlerini sırasıyla 0.49, 0.40, 0.05 ve 0.01 $saat^{-1}$ olarak buldular. Nitrat indirgenme ürünlerinin amonyak ve azot gazı olduğunu ve bu ürünlerin pH'dan yüksek düzeyde etkilendiğini gözlemlediler. Azot gazı üretimini pH 3.4 ve 5'te sırasıyla %30, %31 ve %45 olarak buldular. Ancak pH 2'de hiç azot gazı oluşumu olmadığını gözlemlediler. Ayrıca deney koşulları altında proton ve metalik demir arasındaki reaksiyon ile oluşan hidrojenler aracılığıyla nitratın dolaylı indirgenmesinin nitrat indirgenmesi için ana mekanizma olduğunu gözlemlediler.

4. MATERYAL METOT

Bu çalışmada Al^0 (Riedel-de Haën, 7429-90-5) ve Fe^0 (Riedel-de Haën, 7439-89-6) metal tuzları kullanılarak sulu solüsyon ortamından nitratların kimyasal yolla indirgenme potansiyeli araştırıldı. Test çalışmalarında kullanılan nitrat solüsyonları, daha önceden hazırlanmış stok nitrat çözeltisinden seyreltilerek hazırlandı. Stok çözeltisi, 105 ºC'de 24 saat süreyle kurutulmuş 0,7218 gr KNO_3 (Fluka, 7757–79–1) katı maddenin 1 L saf su içerisine ilave edilmesi suretiyle 100 mgNO_3^-/L derişiminde hazırlandı ve bu stok çözeltinin özeliklerini koruması için içerisine analitik saflıkta 2 mL kloroform (Riedel-de Haën, 67-66-3) ilave edildi. Çalışmada bu stok çözeltiden alınarak ve seyreltilerek hazırlanan test solüsyonlarının pH ayarı 1 N NaOH ve 1 N HCl stok çözeltileri kullanarak bir pH metre (Hanna, HI 9321) ile yapıldı. Kesikli test çalışmaları sabit sıcaklıkta sıcaklık kontrollü inkübatör çalkalayıcılıda (Gallenkamp); sürekli akışlı test çalışmalarında ise 1 cm ve 3cm iç çaplarına sahip cam büretler kolon olarak kullanılarak aşağı ve yukarı akış koşulları test edildi.

NO_3^- analizi kadmiyum indirgenme metoduna göre (Eation vd.,1995), NO_2^- analizi diazotizasyon metoduna göre (Eation vd.,1995), NH_4^+ analizi indofenol metoduna göre (Eation vd.,1995), Al^{+3} analizi Ericom syanin R metoduna göre (Eation vd.,1995), Fe^{+2} analizi 1,10 Phenanthroline metodu metoduna göre (Eation vd.,1995), toplam demir analizi FerroVer metoduna göre (Eation vd.,1995) yapıldı. Tüm ölçümler DR/2000 Spektrofotometresinde HACH marka standart test kitleri kullanılarak yapıldı.

NO_3^{--}-N analizi:

25 ml numune ile Nitra Ver 5 Nitrate Reagent Powder Pillow (HACH) 1dk süre boyunca karıştırılarak 5 dk bekletildi ve numunedeki nitrat miktarı daha önce kör numuneye göre kalibre edilmiş spektrofotometrede 500 nm dalga boyunda mg/l olarak ölçüldü.

NO_2^--N analizi:

25 ml numune ile Nitri Ver 3 Nitrate Reagent Powder Pillow (HACH) karıştırılarak 15 dk bekletildi ve numunedeki nitrit miktarı daha önce kör numuneye göre kalibre edilmiş spektrofotometrede 507 nm dalga boyunda mg/l olarak ölçüldü.

NH_4^+ analizi:

25 ml numuneye 3 damla Mineral Stabilizer (HACH) eklendi ve karıştırıldı. Ardından 3 damla Polivinyl Alcohol Dispersing Agent (HACH) ilave edilen numuneye 1ml Nessler Reagent (HACH) eklendi ve 1 dk bekletildikten sonra NH_4^+ miktarı aynı kimyasallar ile işlem görmüş olan saf suya göre kalibre edilmiş spektrofotometrede 425 nm dalga boyunda mg/l olarak ölçüldü

Fe^{+2} analizi:

25 ml numune ile Ferrous Iron Reagent Powder Pillow (HACH) karıştırılarak 3 dk bekletildi ve Fe^{+2} miktarı kör numuneye göre kalibre edilmiş spektrofotometrede 510 nm dalga boyunda mg/l olarak ölçüldü.

Al^{+3} analizi:

50 ml numuneye ECR Reagent Powder Pillow (HACH) eklenerek karıştırıldı. 30 sn bekletildikten sonra Hexamethylenetetramine Buffer Reagent (HACH) ile karıştırıldı. İkiye ayrılan numunenin biri 2 damla ECRMasking Reagent Solution (HACH) ile karıştırıldı. Diğer numune kör numune olarak kullanıldı. 5 dk bekletilen örnek kör numuneye göre kalibre edilmiş spektrofotometrede 535 nm dalga boyunda mg/l olarak ölçüldü.

Toplam demir analizi:

25 ml numune ile Ferro Ver Iron Reagent Powder Pillow (HACH) karıştırılarak 3 dk bekletildi ve Fe^{+2} miktarı kör numuneye göre kalibre edilmiş spektrofotometrede 510 nm dalga boyunda mg/l olarak ölçüldü.

Çalışma kapsamında kimyasal olarak nitrat indirgenmesinin verimini etkileyen reaksiyon süresi, ortam sıcaklığı, ham suyun pH'sı ve indirgeyici kimyasal maddelerin dozajı parametrelerinin etkisi deneysel olarak gözlendi ve değerlendirildi.

4.1 Orbital İnkübatörde Tam Karışımlı Kesikli Test Çalışmaları

Stok nitrat çözeltiden alınan numuneler gerek 100 ve gerekse 300 mL hacimli kaplarda amaçlanan seyreltmeyi elde etmek için belli miktarlarda saf su ile seyreltilerek amaçlanan nitrat konsantrasyonlarını içeren solüsyonlar haline getirildi. Solüsyonların pH değerleri 1 N NaOH ve/veya 1 N HCl stok çözeltileri ile ayarlandıktan sonra solüsyonların içerisine seçilen konsantrasyonlarda Fe^0 ve Al^0 dozajları yapıldı. Daha sonra hazırlanan solüsyonlar nitratın indirgenme tepkimelerinin gerçekleşmesi için orbital inkübatöre kondu ve sabit sıcaklıklarda belli sürelerle çalkalama işlemine tabi tutuldu. Tepkime neticesinde süspansiyon haline dönüşen solüsyonlar solüsyon içerisindeki konsantrasyonların belirlenebilmesi için 0,45 μm gözenek çapına sahip selüloz asetat filtre kâğıdından süzüldü ve süzüntü üst suyu madde konsantrasyonları için analiz edildi.

4.2 Aşağı Akışlı Sabit Yataklı Kolon

Filtre materyali olarak 3 mL Fe^0 tozu ile 37 ml Fe^{+2} üzeri kaplı kum kullanıldı. Ayrıca çalışma kapsamında 3 mL Fe^0 tozu ile 37 ml Fe^{+3} kaplı kum da test edildi. Nitrat içeren solüsyon kolona üstten debisi ayarlanabilir bir vana ile damlalar halinde verildi. Filtrasyon sürecinde cazibeli akış sağlandı ve filtrasyon süresince sabit filtrasyon hızı filtre tabanında bulunan bir vana ile kontrol edildi. Filtre kolonundan geçen solüsyonlar içerdikleri askıda katı maddeden daha ileri derecede ayrılması için 0,45 μm gözenek çapına sahip selüloz asetat filtre kâğıdından süzüldü ve elde edilen süzüntü madde konsantrasyonları için analiz edildi.

4.3 Yukarı Akışlı Akışkan Yataklı Kolon

Bu testte filtre materyali olarak 3 mL Fe^0 tozu ile 37 mL Fe^{+2} üzeri kaplı kum karışımı kullanıldı. Filtre beslemesi filtre tabanından yukarıya doğru bir peristaltik pompa ile terfi sağlanarak yapıldı ve yatak içerisinde akışkan yatak koşulları oluşturuldu. Üstten alınan çıkış suyu 0,45 μm gözenek çapına sahip selüloz asetat filtre kâğıdından süzülerek madde konsantrasyonları için analiz edildi.

4.4 Demir kaplı kumun hazırlanması

Isparta Belediyesi İçme Suyu Arıtma Tesisinde hızlı kum filtresinde kullanılan kum stokundan temin edilen kum ilk aşamada yıkanarak barındırabileceği tüm safsızlıklardan arındırıldı. Daha sonra kum, pH değeri 1 olan asidik HCl solüsyonunda 24 saat süreyle bekletildi, saf su ile yıkandı ve 103±2 ºC'de kurutuldu.

Analitik saflıktaki $Fe(NO_3)_2.9H_2O$ bileşiğinin saf suda çözünmesiyle 0.5 M Fe^{+2} stok çözeltisi hazırlandı. Kum kaplamak için kullanılan 100 mL stok solüsyon 3 N NaOH ile 9.5±1'e getirildi ve karışım sürekli olarak karıştırıldı. Demir oksit solüsyonu ve 200 g kum 1 lt pyrex cam beherde karıştırıldı. Karışım 50 ºC'de 96 saat boyunca tutuldu ve ilk 48 saat boyunca karıştırıldı. Kurutulan karışım saf su ile yıkama suyu berraklaşıncaya kadar yıkama işlemine devam edildi ve 50ºC'de 96 saat süre ile tekrar kurutuldu. Yine benzer işlemlerle $Fe(NO_3)_3.9\ H_2O$ kullanarak Fe^{+3} kaplı kum elde edildi. Üzeri demir iyonları ile kaplı kum, kolon çalışmalarında kullanıldı.

Çalışmada Kullanılan kum materyalinin boyut dağılımı elek analizi ile aşağıdaki gibi (Çizelge.4.1) olduğu belirlendi.

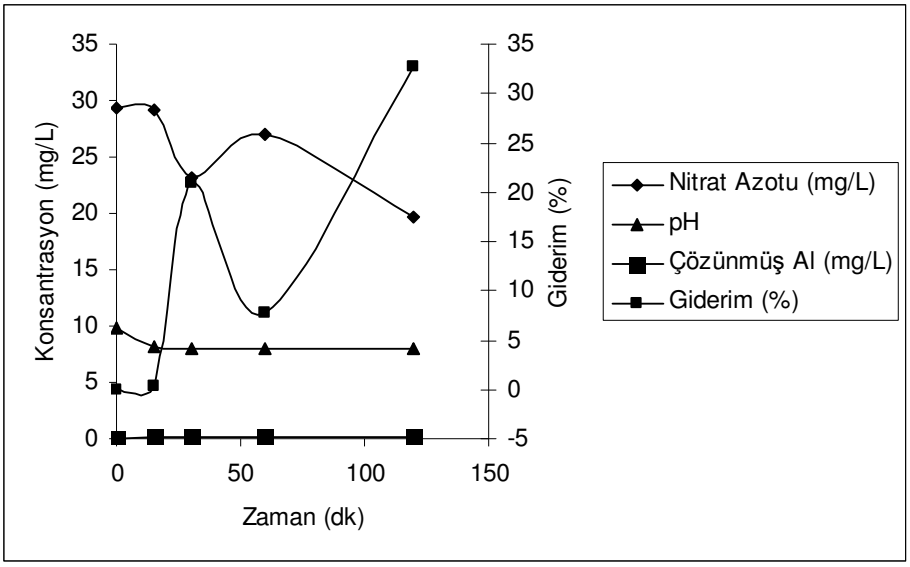
Çizelge 4.1 Kaplamada kullanılan kumun elek analizi verileri

Elek No	Çap (mm)	Elek üstünde kalan (g)	Elekten Geçen (g)	P %
4	4.76	0.00	1000.0	100
8	2.38	46.00	954.0	95.4
16	1.19	947.00	7.0	0.70
18	1.00	7.00	0.00	0.00

5. BULGULAR

5.1. Tam Karışımlı Kesikli Test Çalışmaları

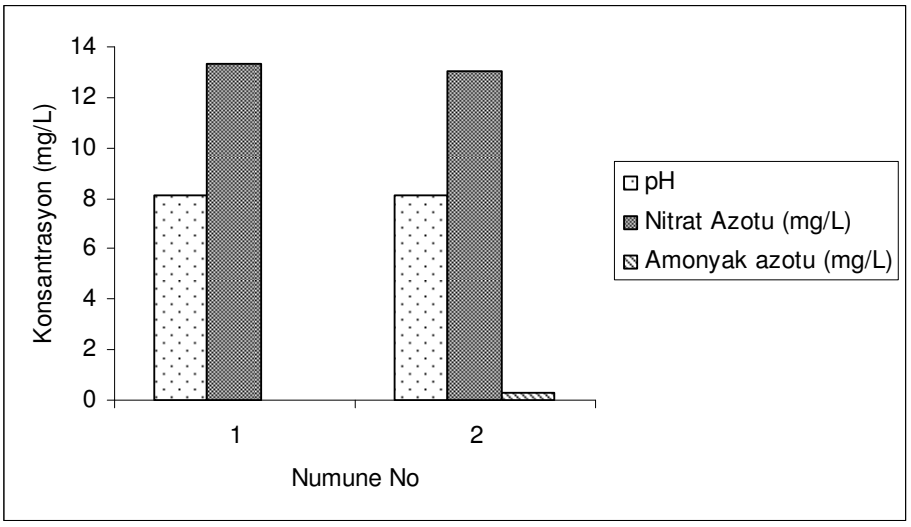
Nitrat giderimi kesikli test çalışmaları belli Al^0 ve Fe^0 başlangıç dozları için ve belli sıcaklık değerleri ve reaksiyon sürelerinde yapılmıştır. Şekil 5.1, 200 mg Al^0/L dozunda 26ºC ortam sıcaklığında 200 rpm çalkalama hızında nitrat giderimini göstermektedir. Herhangi bir pH tamponu ve katalizör kullanılmayan reaksiyonda başlangıç pH'sı 9.88 iken ilk 15 dakikada pH'ın 8'e düştüğü ve bu zamandan sonra pH'da önemli bir değişiklik olmadığı şekilde görülmektedir. Nitrat miktarı ilk 30 dk sonunda azalırken 60 dk sonunda bu değer yükselmekte ve 120. dk da tekrar düşmektedir. Reaksiyon süresince Al^{+3} miktarında ise önemli farklılıklar olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.1 200 mg/L başlangıç Al^0 ile nitrat giderimi. (T: 26 ºC)

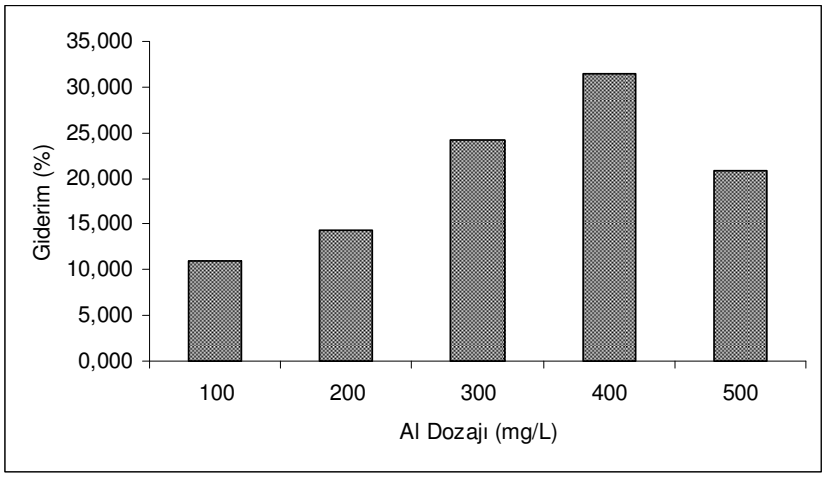
Şekil 5.2, 200 mg/L Al^0 dozunda 30 mg/L Cu^0 katalizörü kullanarak 24 ºC ortam sıcaklığında ve 200 rpm karıştırma hızında nitrat giderimini göstermektedir. Herhangi bir pH tamponu kullanılmayan test çalışmasında başlangıç pH'sı 10 ve reaksiyon süresi 1 saat olarak seçilmiştir. Şekilde 1 nolu kolonlar sadece 200 mg/L başlangıç Al^0 dozunu; 2 nolu kolonlar ise 200 mg/L başlangıç Al^0 dozuna ilaveten

ortamda 30 mg Cu^0/L katalizör varlığının etkisini göstermektedir. Her iki sütun hemen hemen eşit görülmekle birlikte Cu^0 varlığında yapılan deneyin sonucunda daha az nitrat bulunurken amonyak oluşumu da dikkat çekmektedir.



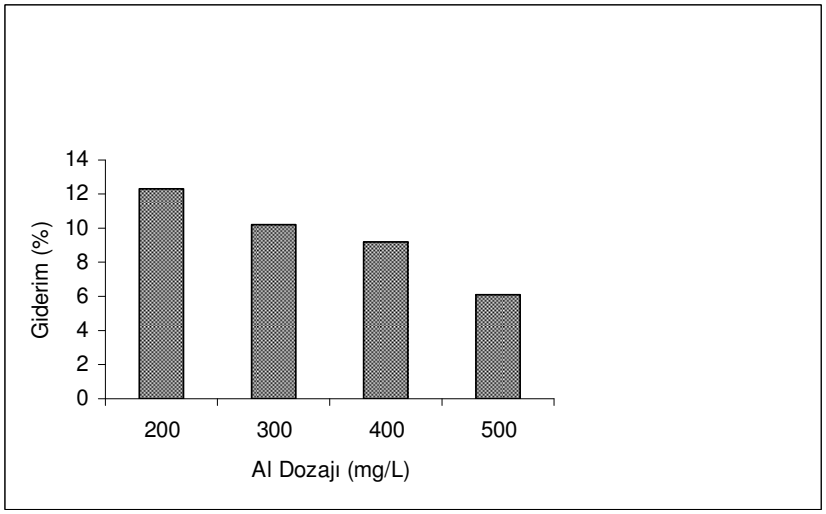
Şekil 5.2 30 mg/l Cu^0 katalitik etkisi altında 200 mg Al^0/L başlangıç dozu ile nitrat giderimi (1: 200 mg/L Al tozu, 2: 200 mg/L Al tozu ve 30 mg/L Cu tozu)

Şekil 5.3 farklı Al dozajlarında 15 ºC sabit sıcaklıkta fosfat tamponu varlığında nitrat giderimini göstermektedir. Başlangıç Nitrat-N konsantrasyonu 23,5 mg/l olan deneyde reaksiyon süresi 2 saat olarak seçilmiş ve pH 9,3 te sabit tutulmuştur. Şekilde Al miktarı arttıkça giderim veriminin arttığı ancak bu artışın bir noktadan sonra olumsuz etkisi olduğu görülmektedir. Buna göre en iyi giderim verimi %31 ile 400 mg/l Al konsantrasyonundadır. Bu test sonuçları fosfat tamponu varlığında, 15ºC sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir.



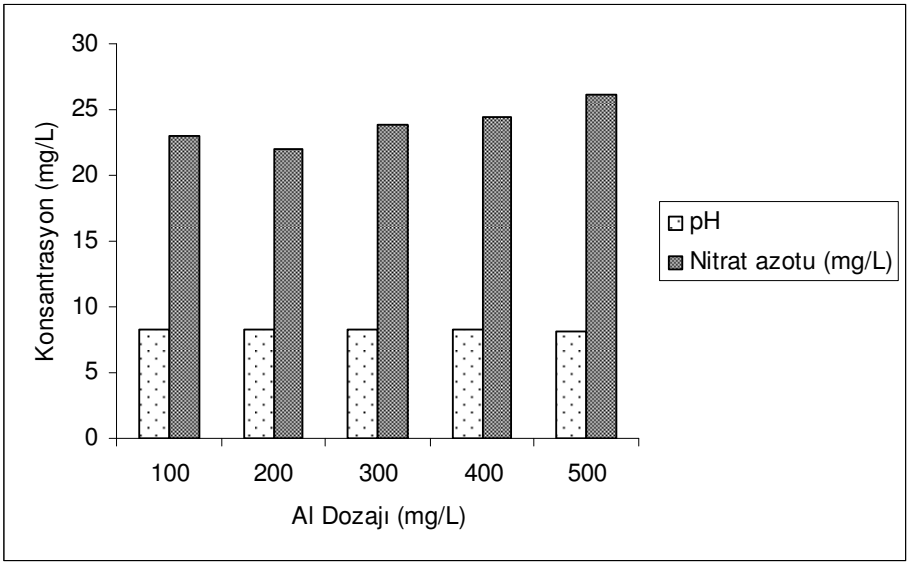
Şekil 5.3 Farklı alüminyum tozu dozajlarında nitrat giderimi. (T:15 ºC, pH: 9,3, pH tamponu var)

Ancak başlangıç nitrat-N konsantrasyonu 19.5 mg/l, karıştırma hızı 200 rpm, reaksiyon sıcaklığı 28ºC olan ve pH'sı 9'da fosfat tamponu ile sabit tutulan deneyde 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda Al miktarı arttıkça giderim verimi düşmüştür (Şekil 5.4). Muhtemelen bu değişim sıcaklık farkından kaynaklanmaktadır.



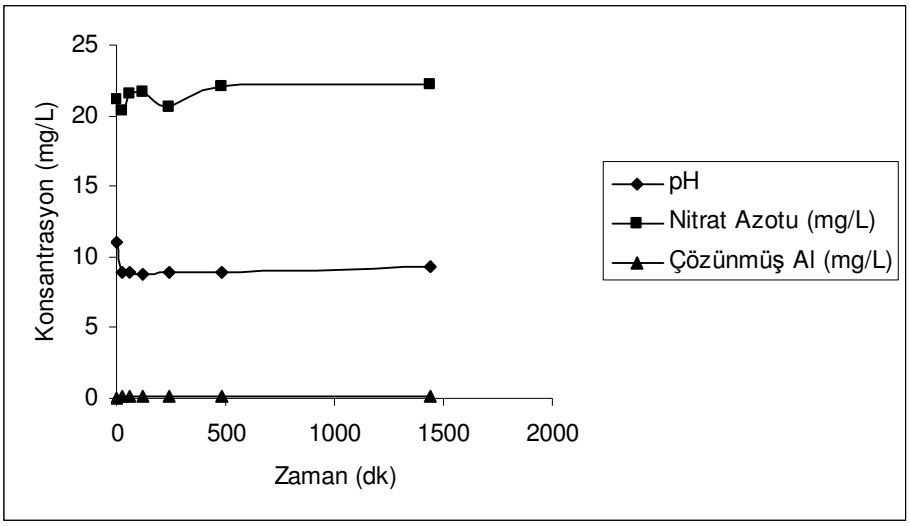
Şekil 5.4 Farklı alüminyum tozu dozajlarında nitrat giderimi. (T: 28 ºC pH: 9, pH tamponu var)

Şekil 5.5 farklı Al dozajlarında 29 ºC sabit sıcaklıkta fosfat tamponu yokluğunda nitrat giderimini göstermektedir. Başlangıç Nitrat-N konsantrasyonu 21 mg/L ve karıştırma hızı 200 rpm olan deneyde reaksiyon süresi 2 saat olarak seçilmiş ve başlangıç pH 10.0 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresi sonunda pH 8.2 civarında seyrederken nitrat miktarında istenilenin aksine artış meydana gelmiştir. Al miktarı arttıkça nitrat miktarının da arttığı şekilde de görülmektedir.



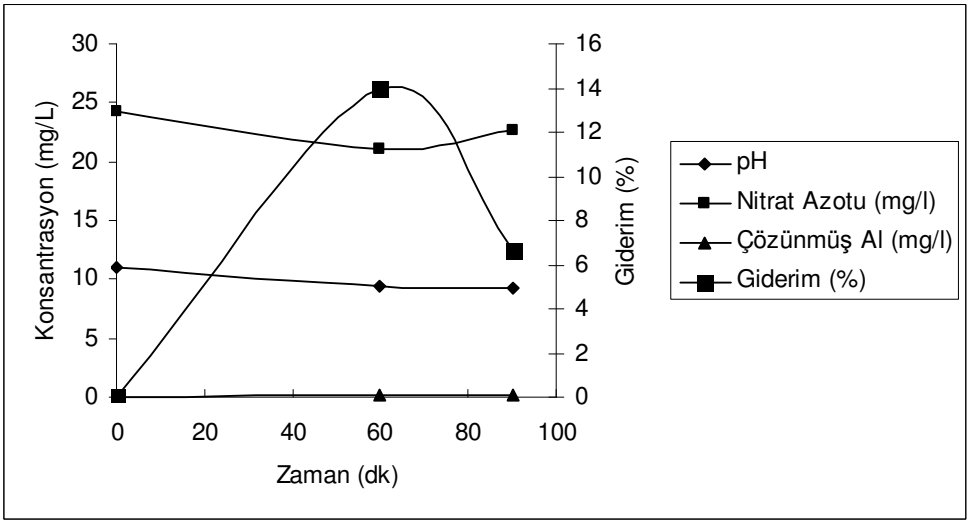
Şekil 5.5 Farklı alüminyum tozu dozajlarında nitrat giderimi. (T: 29 ºC, başlangıç pH: 10, pH tamponu yok)

Başlangıç pH değeri 11 olarak belirlenen kinetik deneyde, 25 ºC'de ve 150 rpm karıştırma hızında, 30 dakika sonunda pH 8.9'a düşmüş ve 6 saat boyunca bu nokta etrafında seyretmiştir. Ancak deney süresince önemli bir nitrat azalımı görülmemiştir (Şekil 5.6). Buradan nitratın indirgenmesini etkileyen temel unsurun pH olduğu söylenebilir. Murphy (1991) 8'den daha düşük pH'da nitrat gideriminin mümkün olmadığını bildirmiştir. Luk ve Au-Yeung (2002), pH'nın 10.2 ila 11.5 arasında olması gerektiğini ve bu nedenle güçlü bir baz tamponu kullanılmasını önermişlerdir.



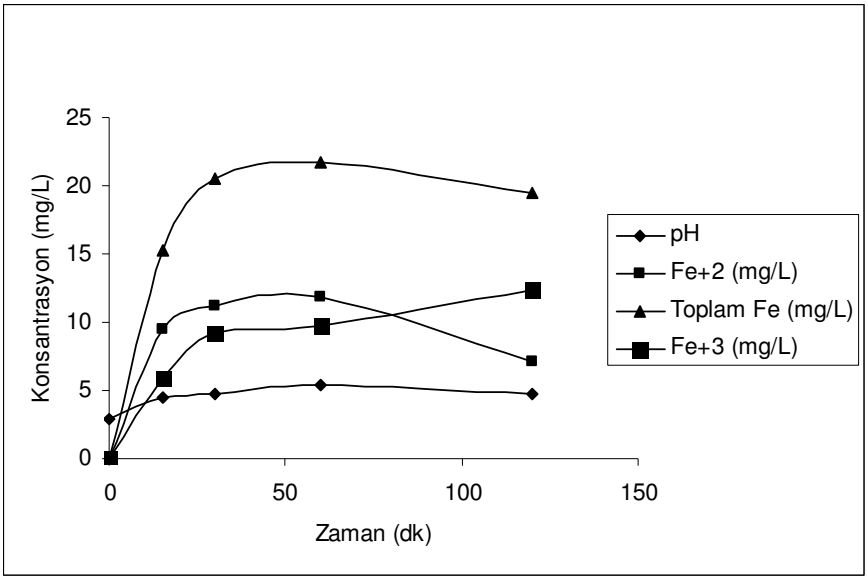
Şekil 5.6 300mg/l Alüminyum tozu ile nitrat giderimi (T: 25 ºC)

Reaksiyon sıcaklığı 25ºC ve başlangıç pH değeri 11 olan iki deneyde 200 mg/L ve 300 mg/L olarak iki ayrı Al^0 dozajı uygulama sonuçlarında düşük Al^0 dozunda daha fazla nitrat giderimi gözlenmiştir (Şekil 5.6 ve 5.7). Sıcaklık yükseldikçe daha düşük Al^0 dozunun daha iyi sonuç verdiği görülmektedir (Şekil 5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7). Bunun aksine düşük sıcaklıkta daha yüksek Al^0 dozu ile daha iyi giderim söz konusudur (Şekil 5.3).

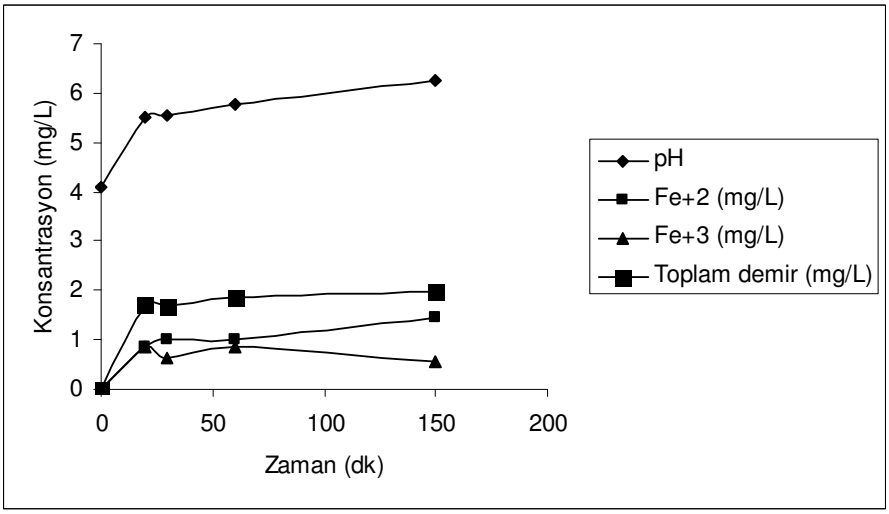


Şekil 5.7 200mg/l Alüminyum tozu ile nitrat giderimi. (T: 25ºC)

25ºC sıcaklıkta ve 150 rpm karıştırma hızında uygulanan deneyi temsil eden şekil 5.8 ile 26 ºC ortam sıcaklığında ve 200 rpm karıştırma hızında uygulanan deneyi temsil eden şekil 5.9 nitratın Fe^0 ile indirgenmesi deneyleri sonunda suda çözünmüş Fe^{+2}, Fe^{+3} ve toplam Fe miktarlarını ve reaksiyon süresince pH değişimini göstermektedir.



Şekil 5.8 300mg/l Fe^0 ile nitrat gideriminde suda çözünen Fe^{+2}, Fe^{+3} ve toplam Fe miktarları



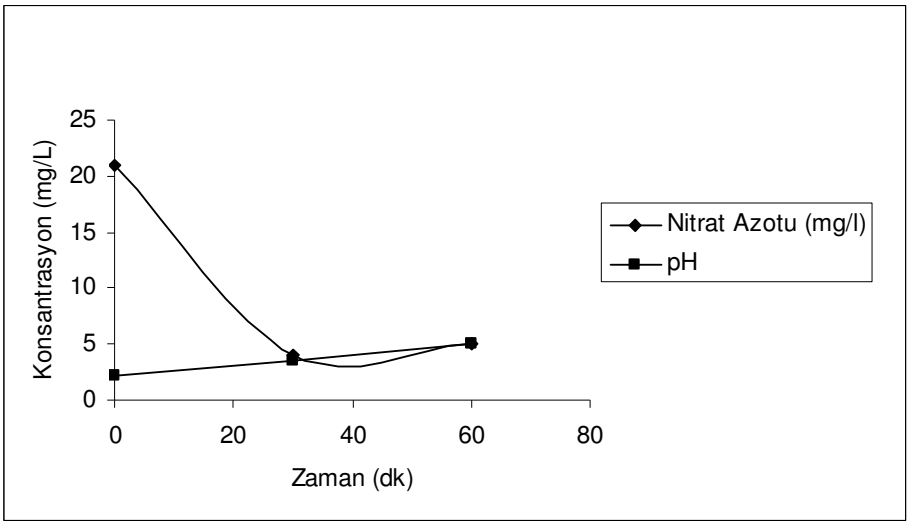
Şekil 5.9 200mg/l Fe^0 tozu ile nitrat gideriminde suda çözünen Fe^{+2}, Fe^{+3} ve toplam Fe miktarları

Çizelge 5.1 başlangıç nitrat azotu değeri 23,6 mg/l, Fe^0 tozu miktarı 300 mg/l, karıştırma hızı 150 rpm, 2,5 saat reaksiyon süresinde ve 25 °C reaksiyon sıcaklığında yapılan deney sonuçlarını göstermektedir. Bazik koşullarda nitratın demir ile indirgenmesinde önemli bir giderim gözlenmemiştir. pH 7.42'de giderim verimi %10 iken pH 10.24'te bu değer %4'e düşmüştür (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 Bazik koşullarda nitratın Fe^0 ile indirgenmesi deneyinin sonuçları

Başlangıç pH	Nihai pH	NO_3-N	Fe^{+2}	Toplam Fe	Fe^{+3}
7,42	7,42	21,1	0,01	0,04	0,03
10,47	10,24	22,6	0,01	0,02	0,01

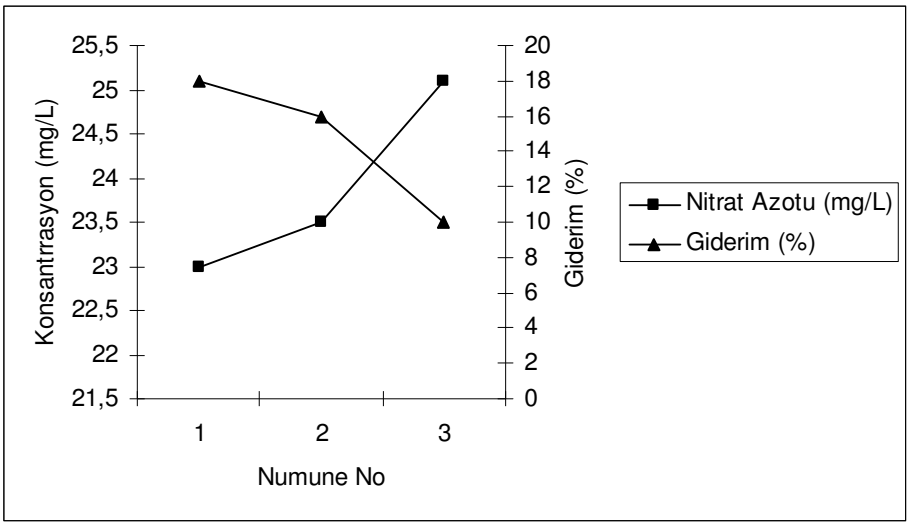
25ºC sıcaklığında ve 150 rpm karıştırma hızında, asidik koşullarda ve yüksek demir tozu konsantrasyonunda (3 mg/L) uygulanan testte ilk 30 dakikada %81 giderim elde edilmiştir (Şekil 5.10). Bir saat sonunda bu değer %75'e düşerken çözünmüş Fe^{+2} 71 mg/L, Fe^{+3}' ise 48 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar ve Çizelge 5.1' de verilen değerler dikkate alındığında giderim veriminin çözünmüş Fe miktarı ile doğru oranlı olduğu söylenebilir.



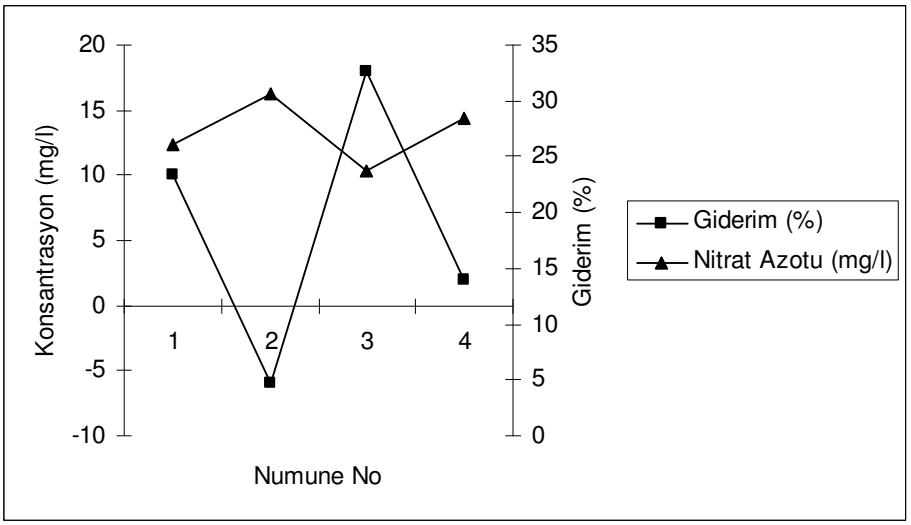
Şekil 5.10. 3 g Fe^0/L dozajında nitrat giderimi.

Başlangıç NO_3-N değeri: 28 mg/l, pH'sı 3,92, karıştırma hızı 60 rpm, reaksiyon sıcaklığı 25 °C ve reaksiyon süresi 1 saat olan deney sonuçlarını gösteren şekil 5.11'de 1 nolu sütun 50 mg/l Fe, 2 nolu sütun 50 mg/l Al, 3 nolu sütun ise 25 mg/l Fe + 25mg/l Al kimyasalları karışımı ile yapılan uygulama sonuçlarını temsil etmektedir.

Şekil 5.11'de aynı ortam koşullarında farklı kimyasallar ile nitrat giderimi karşılaştırılmaktadır. Başlangıç pH'sı 3.9 olan deneyde 50 mg/L Fe^0, 50 mg/l Al^0 ve ayrıca 25 mg Al^0/L ile 25 mg Fe^0/L karışımı kullanılarak nitrat giderimi gözlendi. En yüksek giderim Fe^0 ile, en düşük giderim ise Fe^0 ve Al^0 karışımı kullanıldığı seçenekte gözlendi. Farklı çalışmalarla 25 mgAl^{+3}/L ve 50 mgFe^0/L karışımı (No.1); 25 mgAl^{+3}/L, 50 mgFe^0/L ve 25 mgNa^0/L karışımı (No.2); 25 mgFe^{+3}/L, 50 mgAl^0/L karışımı (No.3); 25 mgFe^{+3}/L, 50 mgAl^0/L ve 25 mgNa^0/L (No.4) karışımları nitrat giderimi için test edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.12'de grafik üzerinde gösterilmiştir. Başlangıç NO_3-N değeri 29 mg/l, pH'sı 6, karıştırma hızı 60 rpm, sıcaklığı 25 °C; reaksiyon süresi 1 saat olan bu çalışmada Na^0'ın suda H^+ iyonu oluşturarak nitratın indirgenmesini hızlandıracağı beklentisinin aksine ortamda nitrat konsantrasyonlarının arttığı gözlendi.



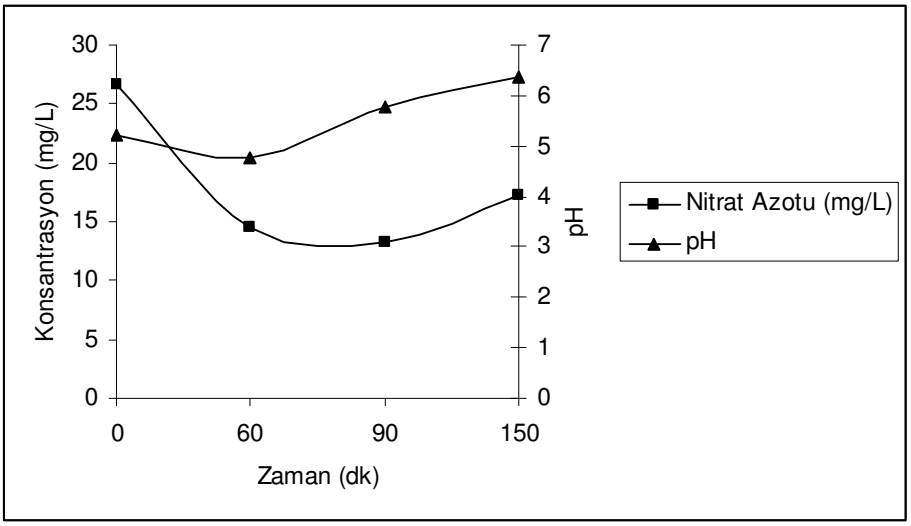
Şekil 5.11 Aynı ortam koşullarında farklı kombinasyonların nitrat giderimine etkisi. (1: 50 mg/L Fe^0, 2: 50 mg/L Al^0, 3: 25 mg/L Fe^0 + 25 mg/L Al^0)



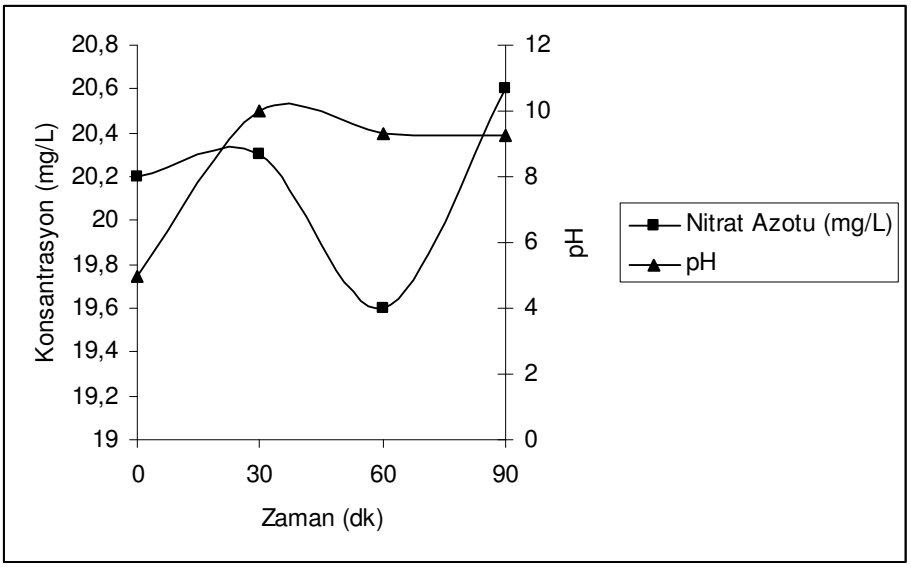
Şekil 5.12 Aynı ortam koşullarında farklı kombinasyonların nitrat giderimine etkisi. (1: 25 mgAl^{+3}/L ve 50 mgFe^{0}/L karışımı, 2: 25 mgAl^{+3}/L, 50 mgFe^{0}/L ve 25 mg Na^{0}/L karışımı, 3: 25 mgFe^{+3}/L, 50 mgAl^{0}/L karışımı,4: 25 mg Fe^{+3}/L, 50 mgAl^{0}/L ve 25 mgNa^{0}/L karışımı)

5.2. Sabit Yataklı Aşağı Yönde Akışlı Reaktörde Test Çalışmaları

1 cm ve 3 cm çaplı cam kolonlarda demir kaplı kum Fe^{0} tozu ile belli oranda karıştırılarak nitrat giderimi test edilmiştir. Şekil 5.13, 57,5 gr Fe^{+2} kaplı kum ve 8,2 gr Fe^{0} içeren filtre kolonundan giriş pH değeri 5.2 olan ve giriş nitrat konsantrasyonu 26,6 mg/L olan solüsyonun 1 cm çaplı kolondan 16,7 dakika akış süresinde geçirilmesi sonucunda elde edilen verileri göstermektedir. En yüksek giderim 90 dk sonunda filtreden geçen süzüntüde ölçülmüş ve bu değer %50 olarak bulunmuştur. Şekil 5.14, 1 cm çaplı kolonda 9,1 dakika akış süresi uygulanan deneyde 57,5 Fe^{+3} kaplı kum ve 8,2 gr Fe^{0} karışımının nitrat giderimine etkisini göstermektedir. Başlangıç pH'sı 5 iken ilk yarım saatte çıkış suyunun pH değeri 10'a yükselmiştir. Bu zamandan sonra pH az da olsa düşme eğilimi göstermeye devam etmiştir; ancak bu süre içerisinde nitrat miktarında önemli bir azalma olmamıştır.



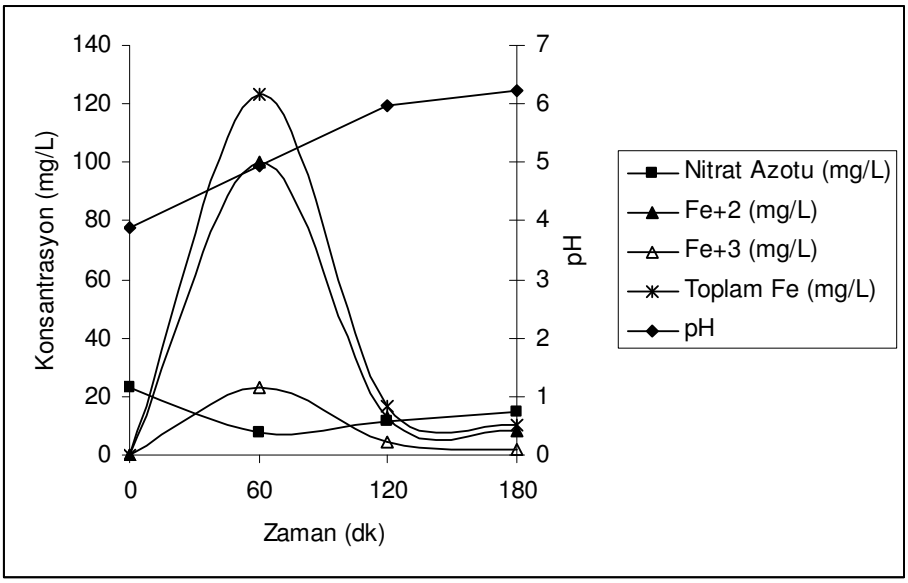
Şekil 5.13 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde nitrat giderimi.(HTZ 16,7 dk, kolon çapı: 1 cm)



Şekil 5.14 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde Fe^{+3} kaplı kum ile nitrat giderimi. (HTZ 9,1dk, kolon çapı: 1 cm)

Şekil 5.15 pH'sı 3,9 olan 23,3 mg/l nitrat konsantrasyonu içeren numunenin 57,5 gr Fe^{+2} kaplı kum ve 8,2 gr Fe^{0} demir tozundan oluşan 1 cm çaplı yatak kolonundan 19,2 dk akış süresinde filtrelenmesi sonucunda elde edilen verileri göstermektedir.

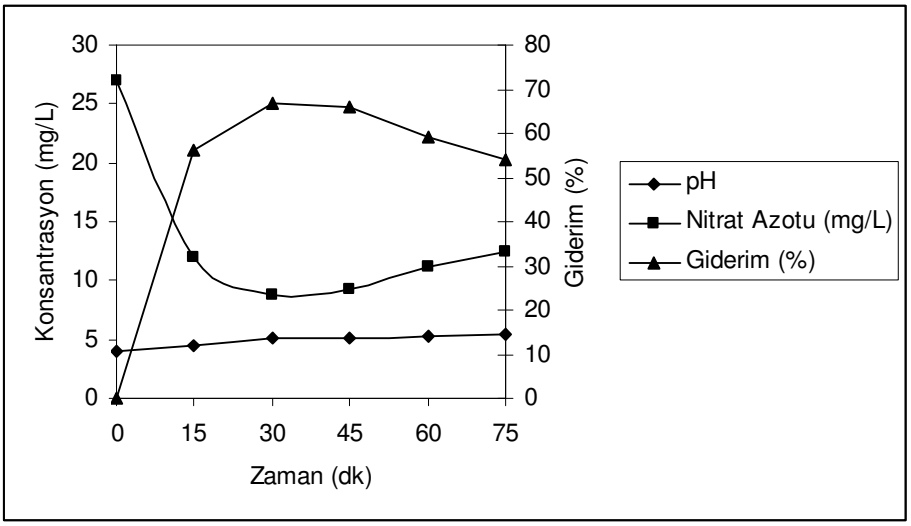
İlk bir saat sonunda nitrat değeri %68 azalırken Fe^{+2} değeri 100 mg/L'ye yükselmiştir. İkinci saatte giderim verimi %50'ye gerilerken Fe miktarında önemli bir düşüş olduğu gözlenmiştir. 3. saat sonunda ise giderim verimi % 38'e düşmüştür.



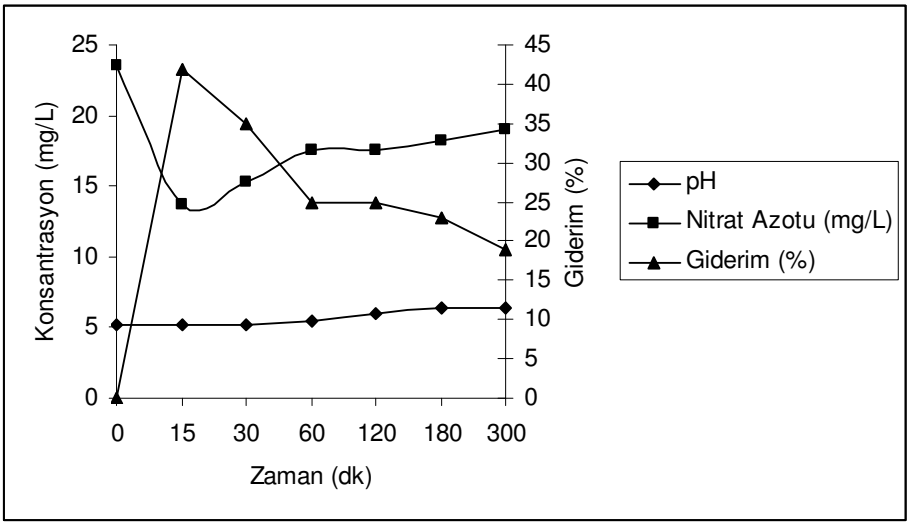
Şekil 5.15 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde nitrat giderimi. (HTZ 19,2dk, kolon çapı: 1 cm)

Şekil 5.16 pH'sı 3,95 olan 27 mg/L nitrat-N konsantrasyonlu numunenin 57,5 gr Fe^{+2} kaplı kum ve 8,2 gr Fe^{0} yataklı 3 cm çaplı kolondan 14,4 dk akış süresinde geçirilmesi sonucunda elde edilen verileri göstermektedir. Şekilde nitrat değeri ilk 15 dk sonunda %56 azalırken ikinci 15 dk'da azalma %67'ye kadar yükselmekte ve bu süreden sonra düşüş olduğu görülmektedir.

Şekil 5.17'de 57,5 gr Fe^{+2} kaplı kum ve 8,2 gr Fe^{0} yataklı 3 cm çaplı kolonda, başlangıç pH'sı 5,15 ve nitrat azotu konsantrasyonu 23,6 mg/L olan solüsyondan nitratın uzaklaştırılması testinin sonuçları görülmektedir. İlk 15 dk'da %42 ile en yüksek giderim elde edilirken ilerleyen zamanlarda verim azalmaktadır.



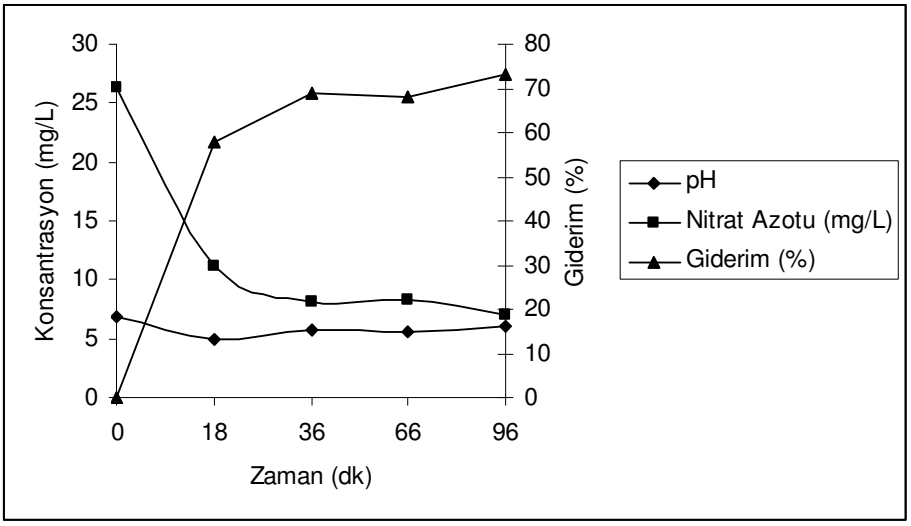
Şekil 5.16 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde nitrat giderimi. (HTZ 14,4 dk, kolon çapı: 3 cm)



Şekil 5.17 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde nitrat giderimi. (Kolon çapı: 3 cm, Başlangıç pH: 5,15)

Şekil 5.18'de 57,5 gr Fe^{+2} kaplı kum ve 8,2 gr Fe^{0} yataklı 3 cm çaplı kolonda, başlangıç pH'sı 6,9 ve nitrat azotu konsantrasyonu 26,3 mg/L olan solüsyondan nitratın uzaklaştırılması testinin sonuçları görülmektedir. pH 6,9'da yapılan testte daha düşük pH'ta elde edilen sonuçların aksine filtrasyon süresindeki artışa paralel olarak giderim verimi de artmış; 96 dk sonunda %73'e ulaşmıştır (Şekil 5.18). pH

ilk18 dk'da 4,9'a düşerken zamanla artış olduğu görülmüştür. Sabit yataklı reaktörde filtrasyon sürecinde demirin yükseltgenmesi sonucu oluşan çökeleklerden dolayı tıkanmalar gözlenmiştir.

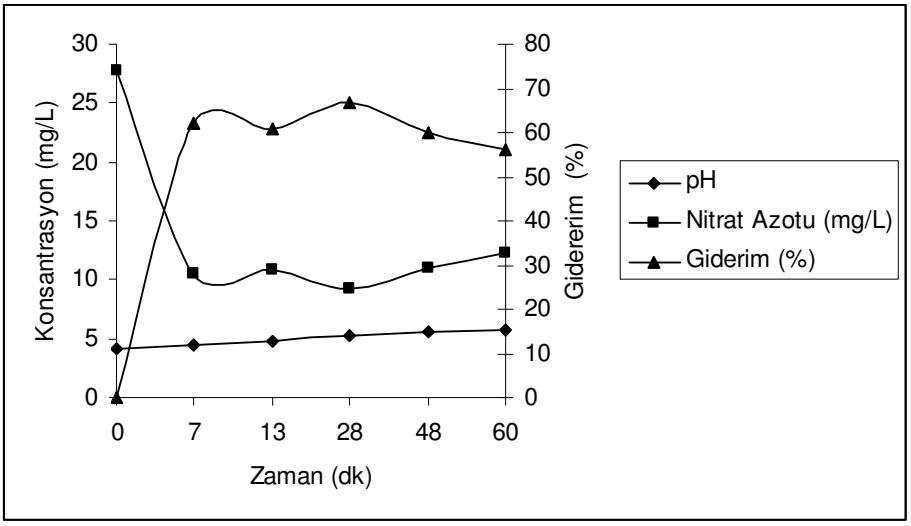


Şekil 5.18 Sabit yataklı aşağı akışlı reaktörde nitrat giderimi. (Kolon çapı: 3 cm, Başlangıç pH: 6,9)

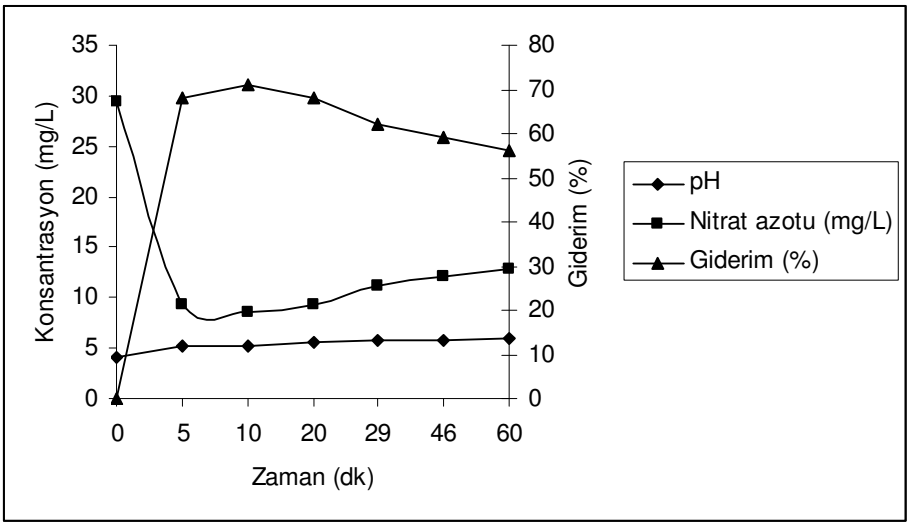
5.3. Akışkan Yataklı Yukarı Akışlı Reaktörde Test Çalışmaları

3 cm çaplı cam kolonun alt kısmından peristaltik pompa ile kolon içerisinde yukarı yönde terfisi sağlanarak akışkan yatak içerisinde solüsyonlardan nitratın giderimi gözlendi. Filtre materyali 57,5 gr Fe^{+2} kaplı kum ve 8,2 gr Fe^{0} karışımından oluşturuldu. Başlangıç değerleri pH 4,12 ve nitrat azotu konsantrasyonu 27,7 mg/L olan solüsyondan nitrat giderimi gözlem sonuçları Şekil 5.19'da görülmektedir. Şekil 5.20'de ise aynı koşullarda iki kat fazla filtre materyali kullanılarak yapılan kolon testi sonuçları görülmektedir. İki şekil karşılaştırıldığında yüksek giderim verimlerinde büyük fark olmadığı görülmektedir. Şekil 5.19'da en yüksek giderim 28. dakikada %67 iken Şekil 5.20'de 10 dk sonunda alınan numunede %71'dir. Buradan 57,5 gr Fe^{+2} kaplı kum ve 8,2 gr Fe^{0} karışımı oranı ve miktarının mevcut test koşulları için yatak miktarı olarak yeterli olduğu kanısına varılabilir. İlgili

şekillerde nitrat gideriminin bir maksimuma ulaşmasından sonra azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Yatak materyalinin arttırılması bu süreyi arttırarak kolon yatağının daha uzun süre filtrasyonda kalmasını sağlayabilir.



Şekil 5.19 Akışkan yataklı yukarı akışlı reaktörde nitratın Fe^{+2} kaplı kum (57,5 gr) ve Fe^{0} tozu (8,2 gr) karışımı ile giderimi.



Şekil 5.20 Akışkan yataklı yukarı akışlı reaktörde nitratın Fe^{+2} kaplı kum (115 gr) ve Fe^{0} tozu (16,4 gr) karışımı ile giderimi.

6. SONUÇ

Bu çalışmada Al^0 ve Fe^0 kullanılarak laboratuar koşullarında sulu solüsyonlardan nitrat indirgenerek uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Alüminyum tozu kullanılarak yapılan tam karışımlı test çalışmaları nitratın bu metot ile giderilebileceğini gösterdi. Etkili giderim için pH'nın 9'dan yüksek olması ve reaksiyon süresince sabit tutulması gerekmektedir. Fosfat tamponu (pH 9) kullanılan deneylerde nitratın azaldığı gözlenmiştir. Ancak aynı koşullarda tampon kullanmaksızın yapılan deneyde başlangıç pH değerinin 10 olmasına rağmen bir giderim olmadığı görülmüştür. Farklı Al^0 dozları uygulayarak yapılan testlerden 15ºC sıcaklıkta 400 mg/L Al^0 dozunda nispeten yüksek giderim görülürken 28ºC'de ise 200 mg/L dozunda görüldü. Düşük sıcaklıkta Al^0 dozu arttıkça verim artarken yüksek sıcaklıkta tam tersi olarak giderimin olumsuz etkilendiği görüldü. Kalıntı Al^0 konsantrasyonu ortalama 0,17 mg/L ölçüldü. Ancak konvansiyonel içme suyu arıtma tesislerinde yer alan sedimantasyon ve filtrasyon süreçlerinin katkısıyla Al^0'ın içme suyu standartlarının altına düşmesi beklenebilir.

Fe^0 tozu ile nitratın giderilebilmek için asidik koşulların tercih edilmesi gerekir. Asidik koşullarda nitrat giderimi ile doğru orantılı olan çözünmüş demir miktarı artmaktadır.

Fe^{+2} ve Fe^{+3} kaplı kum ile Fe^0 tozu karışımının yatak malzemesi olarak kullanıldığı kolon testlerinde Fe^{+3} kaplı kum ve Fe^0 tozu karışımında önemli bir nitrat giderimi görülmedi. Buna karşın Fe^{+2} kaplı kum ve Fe^0 tozu karışımının materyal olarak kullanıldığı sabit yataklı aşağı akışlı reaktörlerde ve akışkan yataklı yukarı akışlı reaktörlerde %70'in üstünde nitrat giderimine ulaşıldı. Nitrat giderim oranının filtrasyon akış süresi ile doğru, filtre kullanım süresi ile ters orantılı olduğu görüldü.

Özellikle kolon çalışmalarında daha ayrıntılı çalışmaların yapılmasının gerekli olduğu kanısı oluşmuştur. Ayrıca filtre malzemesinin rejenere edilerek tekrar kullanım potansiyeli de araştırılabilir.

Alüminyum ile yapılan kesikli deneylerde en iyi giderime (%30) 400 mg/l Al dozunda, pH 9,3'te (tampon varlığında), 15 ºC sıcaklıkta ve 2 saat süre sonunda ulaşıldı. Demir ile yapılan deneyler sonunda ise en iyi giderime (%81) 3 gr/L Fe^0 dozunda, 25 ºC sıcaklıkta başlangıç pH 2,2'de (tamponsuz), kesikli reaktörde 30 dk sonunda ulaşıldı. Bu çalışma sonunda kimyasal denitrifikasyonun özellikle içme suyundan nitrat giderimi için etkili bir yöntem olabileceği izlenimi oluştu. Ancak bu prosesin pratik uygulanma alanına taşınabilmesi için değişik işletim koşularında kinetik çalışmaların sürdürülmesi gerekli olacağı görüldü.

7. KAYNAKLAR

Akkurt, F., Alıcılar, A., Şendil, O., 2002. Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt. 17, No. 4, 83-91.

Alowitz, M.J. , Scherer M.M., 2002. Kinetics of Nitrate , Nitrite and Cr(VI) Reduction by Iron Metal. Abstract. Environmental Science and Technology, Volume. 36, No. 3, pp. 299-306.

Beyhun E. ve Güler Ç., İçme Suyunda Nitrat Ve Sağlık, Hacettepe Tıp Dergisi 33(2): 99-101, 2002.

Bonse, D., Brehm, A., Bretz, K.H., Derleth, H., Darda, B., 1994. Calatytic Removal of Oxigene, Nitrites or Nitrate from Water Using Hydrogen. Chemical Abstract 121, 522, No: 307918

Chen, Y. M., Li, C. W., Chen, S. S., 2004. Fluidized Zero-Valent Iron Bed Reactor for Nitrate Removal. Chemosphere

Cheng, I.F., Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N., 1997. Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron. Chemosphere. Vol. 35, No. 11, pp. 2689-695.

Chew, C.F., Zhang, T.C., 1998. In situ remediation of nitratecontaminated ground water by electrokinetics/iron wall processes. Water Sci. Technol. 38, 135–142.

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

Choe, S., Liljestrand, H. M., Khim, J., 2003. Nitrate Reduction by Zero-Valent Iron Under Different pH Regimes. Applied Geochemistry, Vol. 19, No.3, pp. 335-342.

Eation A.D., Clesceri L.S. ve Greenberg A.E., Editors, 1995. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater (19. ed.). American Public Health Association, Washington.

Fanning, J.C., 2000. The Chemical Reduction of Nitrate in Aqueous Solution. Coordination Chemistry Reviews, Vol. 199 (1), 159-179

Flis, J., 1991. Stress corrosion crackingof structural steels in nitrate solutions. In: Flis, J. (Ed.), Corrosion of Metals and Hydrogen-Related Phenomena. Materials Science Monograph, vol. 59. Elsevier, Amsterdam, NL, pp. 57–94.

Hu, H.Y, Goto N., Fujıe, K., 2000. Effect of Ph on The Reduction of Nitrite in Water By Metallic İron. Wat. Res. Vol.35, No.11, pp. 2789–2793

Hu, H.Y., Goto, N., Fujie, K., Kasakura, T., Tsubone T., 2001. Reductive Treatment Characteristics of Nitrate by Metallic Iron in Aquatic Solution. Journal Chemical Engineering of Japan, Vol. 34, No.9, pp. 1097–1102.

Huang, C.P, Wang, H.W., Chiu, P.C., 1997. Nitrate Reduction by Metallic Iron. Wat. Res.Vol. 32, No.8, pp.2257–2264.

Huang, C.P., Wang, H.W., Chiu, P.C., 1998. Nitrate reduction by metallic iron. Water Res. 32 (8), 2257–2264.

Huang, Y. H., Zhang, T.C., 2004. Effects of Low pH on Nitrate Reduction by Iron Powder. Wat. Res. Vol. 38, No:11, pp. 2631–2642.

Huang, Y.H:, Zhang, T.C., 2002. Kinetics of Nitrate Reduction by Iron at Near Neutral pH. ABSTRACT. Journal Environmental Engineering, Vol. 128, No.7, pp. 604–611.

Kaplan, M., Sönmez, S., Tokmak, S., 1996. Antalya-Kumluca Yöresi Kuyu Sularının Nitrat İçerikleri. Tr. J. Of Agrıculture and Foresty, 23, 309–313. Tübitak

Kielemoes, J., de Boever, P., Verstraete, W., 2000. Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder. Environ. Sci. Technol. 34, 663–671.

Liao, C. H., Kang, S. F., Hsu, Y. W., 2003. Zero-Valent Iron Reduction of Nitrate in the Presence of Ultraviolet Light, Organic Matter and Hydrogen Peroxide. Wat. Res. Vol. 37, No:17, pp. 4109-4118.

Luk, G. K., Au-Yeung, W.C., 2002. Experimental Investigation on the Chemical Reduction of Nitrate from Groundwater, Advances Environmental Research, 6 (4), 441-453

Murphy, A.P., 1991. Chemical Removal of Nitrate from Water. Nature 350, syf 223-225.

Ottley, C. J., Dawison, W., Edmunds, W.M., 1997. Chemical Catalysis of Nitrate Reduction by Iron(II). Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, No.9, pp. 1819-1828.

Sawyer, C.N., MacCarty, P.L., Parki, G.F., 1994. Chemistry for Environmental Engineering, 4. baskı, McGraw-Hill Inc, Toronto.

Shrimali, M., Singh, K. P., 2000. New Methods of Nitrate Removal from Water. Environmental Pollution 112. 351-359

Siantar, D., Schreier, C.G., Chou, C.S., Reinhard, M., 1996. Treatment of 1,2-dibromo-3-chloroproprane and Nitrate Contaminated Water with Zero-Valent Iron or Hydrogen/ Palladium Catalysts. Water Res. 30 (10), 2315–2322.

Sorg , T.J., 1978. Treatment technology to Meet the Interium Primary Drinking WaterRegulations for Inorganics. J. Am. Water Works Assoc.70 2, syf. 105-112.

Sova, R.J., 1986. The Chemical Removal Of Nitrates From Drinking Water Using Ferrous Sulfate And Pickle Liquor. Master Thesis. University of Nebraska.

Strukul, G., Pinna, F., Marella, M., Mergalli, L., Tomasselle, M., 1996. Sol-gel Palladium Catalyst for Nitrate and Nitrite removal from Drinking Water. Catal. Today 27 (1-2) 209-214.

Su, C., Puls, R.W.,2004. Nitrate Reduction by Zerovalent Iron: Effects of Formate, Oxalate, Citrate, Chloride, Sulfate, Borate, and Phospate. ABSTRACT. Environmental Science and Technology, Volume. 38, No. 9, pp. 2715.

Summers D.P, Chang, S., 1993. Prebiotic Ammonia from Reduction of Nitrite by Iron (II) on the Early Earth. Nature 365, 630-639

Till, B.A., Weathers, L.J., Alvarez, P.J.J., 1998. Fe(0)- supported autotrophic denitrification. Environ. Sci. Technol. 32, 634–639.

Wenske, H., (1997). Method and Apparatus for Catalytic Reduction of Nitrate in Water Containing Hydrogen. Chemical. Abstract 127, 1016, (23349)

Westerhoff, P., James, J., 2003. Nitrate Removal in Zero-Valent Iron Packed Columns. Wat. Res. Vol. 37, No:8, pp. 1818-1830.

Yang, G.C.C., Lee, H.L., 2004. Chemical Reduction of Nitrate by Nanosized İron: Kinetics and Pathways. Wat. Res. Vol. 39, No:5, pp. 884-894.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Zeynep TUĞRUL

Doğum Yeri: Gölhisar/Burdur

Doğum Yılı: 1980

Medeni Hali: Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise: 1994–1997 Antalya İmam Hatip Lisesi

Lisans: 1998–2002 Süleyman Demirel Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü