

MONTMORİLLONİT KİLİNİN ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ İLE NİTRAT GİDERİMİNDE ALÜMİNYUM MİKTARI VE FLOK OLUŞUMUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Benan YAZICI KARABULUT*

Ayşe Dilek ATASOY

Mehmet İrfan YEŞİLNACAR

Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa

* Corresponding Author E-mail: benanyazici@harran.edu.tr

ÖZET

Nitrat, içme suyu kaynakları için sorun oluşturan önemli bir kirleticidir. Sulardaki yüksek nitrat seviyeleri, yoğun tarım uygulamaları nedeniyle çevreye daha fazla zarar verir. Geçmişten günümüze gübre kullanımının ve dünya genelinde tarımsal faaliyetlerin artması, bu kirleticinin yayılımını hızlandırır. Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre sularda olması gereken maksimum nitrat değeri 50 mg/L'dir. Bu değeri aşan suların sağlık riski taşımasından dolayı kullanılmaması önerilir. Kullanılması gerektiği durumlarda ise uygun bir arıtım yönteminin uygulanması gerekir. Sulardan nitrat gideriminde biyolojik yöntemler, elektrodiyaliz, iyon değiştirme, membran prosesler, adsorpsiyon gibi alternatifler kullanılır. Elektrokoagülasyon (EK) prosesi ise kirletilmiş suyun arıtılması için geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında daha kolay işletilebilen elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu çalışmada hedef sulardan EK yöntemi ile nitrat gideriminde montmorillonit kili ilavesinin arıtma verimi üzerindeki etkisini incelemektir. Bu amaçla, EK prosesinin gerçekleştirildiği bir elektrokoagülatör yapılmış ve reaktör 40 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonu için, oda sıcaklığında, 30V-3A akım yoğunluğunda, 30 dakika süresince montmorillonit kili ilaveli ve ilavesiz şekilde ayrı ayrı kesikli olarak işletilmiştir. Elektrot olarak alüminyum plaka kullanılmıştır. Kil ilavesiyle işletilen reaktöre 2 gr kil eklenmiştir. İşletim sırasında oluşan çamurlar kurutularak XRD ve SEM'de grafik ve görüntüleri alınmıştır. Ayrıca işletim süresince pH ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Kil ilave edilen reaktörde, %48 giderim verimi elde edilmişken; kil ilavesiz çalıştırılan reaktörde giderim verimi %69 olmuştur. Bu sonuçlara göre; elektrokoagülasyon yöntemiyle sulardan nitrat gideriminde montmorillonit kilinin arıtma veriminde negatif etkisinin olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Nitrat, Elektrokoagülasyon, Montmorillonit kili, Alüminyum elektrot

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MONTMORILLONITE CLAY ON ALUMINUM AMOUNT AND FLOCK FORM IN NITRATE REMOVAL BY ELECTROCOAGULATION PROCESS

ABSTRACT

Nitrate is an important pollutant for drinking water sources. The high nitrate levels in the waters cause more damage to the environment due to intensive agricultural practices. The increase in the use of fertilizers and agricultural activities from the past to the present day accelerates the spread of this pollutant. According to the World Health Organization (WHO), the maximum nitrate value in the waters is 50 mg L⁻¹. It is recommended that the water exceeding this value is not used due to the health risk. If it should be used, a suitable treatment method should be applied. Biological methods in the removal of nitrate from water, electrodialysis, ion exchange, membrane processes, adsorption alternatives are used. The electrocoagulation (EC) process is an electrochemical method that can be operated more easily when compared to conventional methods for the treatment of contaminated water. The aim of this study is to investigate the effect of the addition of montmorillonite clay on the efficiency of nitrate removal by the EC method. For this purpose, an electrocoagulator was made in which the EC process was carried out with batch method, and the reactor was operated 40 mg L⁻¹ initial nitrate concentration, at room temperature, at a current density of 30V-3A, for 30 minutes with and without addition of montmorillonite clay, separately. An aluminum plate was used as an electrode. 2 g clay was added to the reactor operated with the addition of clay. The sludges formed during the operation were dried and their graphs and images were taken in XRD and SEM. In addition, pH and conductivity measurements were made during operation. While 48% removal efficiency was obtained in the clay added reactor; the efficiency of removal in the reactor operated without clay was 69%. According to these results; It has been observed that montmorillonite clay has a negative effect on purification efficiency in nitrate removal from water by electrocoagulation method.

Key words: Nitrate, Electrocoagulation, Montmorillonite clay, Aluminum electrode

1. GİRİŞ

Nitrat (NO₃⁻), sudaki yüksek çözünürlüğünden dolayı insan sağlığına tehdit oluşturan ve sucul ortamlarda önemli kalite problemlerine sebep olan bir kirletici parametredir. Özellikle yeraltı sularındaki nitrat kirliliği, genellikle azot bazlı gübrelerin yanlış kullanımı veya atıksu deşarjlarından kaynaklanmaktadır. İnsan vücudunda biriken aşırı nitrat, çocuklarda methemoglobinemiye, yetişkinlerde ise sindirim sistemi kanserlerine neden olmaktadır (Sadler vd., 2016; El-Hanache vd., 2019; Rao vd., 2019). Dünya Sağlık Örgütü'ne göre, içme suyunda nitrat için izin verilen maksimum konsantrasyon 50 mg/L'dir (Edition, 2011).

Çevresel ve toksik atık yönetimi alanında önemli bir rol oynadıkları ve kirletici immobilizasyonunda etkin oldukları için kil mineralleri yoğun olarak çalışılmaktadır. Killer, geniş yüzey alanları, yüksek kation değişim kapasiteleri, kimyasal ve mekanik stabilite ve katmanlı yapılarının bir sonucu olarak iyi birer adsorbandır (Viglašová vd., 2018). Killer, kation değişimi ve elektrostatik etkileşimin yanı sıra komplekslerin oluşumu yoluyla ağır metal iyonlarını adsorbe edebilirler (Ma vd., 2015). Yaygın bir kil minerali olarak montmorillonit tortular, topraklar ve alt horizonlarda yaygın olarak bulunur. Montmorillonit, asıl haliyle, çeşitli kirletici maddelere karşı etkili bir adsorban olması yanı sıra çeşitli adsorbanların sentezi için modifikasyon kolaylığı da sağlamaktadır. Ayrıca, montmorillonit kili genellikle farklı hidrolize kationlarla dengelenen yapısal negatif yükler taşır ve bu özellik onu kaolinit, illit gibi diğer kil türlerinden daha üstün yapar (Almasri vd., 2018; Hong vd., 2019). Montmorillonit kili, geniş yüzey alanı, yüksek kation değişim kapasitesi, düşük maliyeti ve kolay kabarma gibi özellikleri sebebiyle en çok tercih edilen kil özelliği gösterir (Barraqué vd., 2018).

Nitratın atıksudan uzaklaştırılması için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bu geleneksel tekniklerden bazıları; adsorpsiyon (Quardi vd., 2015) iyon değiştirme prosesi (Samatya vd., 2006), elektrokimyasal yöntemler (Martinez vd., 2017), ters osmoz (Epstein vd., 2015), biyolojik yöntemler (Kodera vd., 2017)'dir. Ancak, bu tekniklerin bazı sınırlamaları vardır. Elektrokoagülasyon (EK) prosesi ise sulardan kirleticilerin giderilmesinde geleneksel yöntemlere göre etkili bir yöntemdir (Hashim vd., 2017). Çevre dostu olması, yüksek verim elde edilmesi ve basit kurulum ve işletim gereksinimi gibi sebeplerden dolayı EK prosesi tercih edilmektedir (Kumar vd., 2010).

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

Deney düzeneği, elektrotlar reaktör ve güç kaynağını içerir (Koby ve Delipinar, 2008). EK reaktörü 100 x 100 x 250 mm ölçülere sahip cam malzemedeki yapılmıştır. Çalışmada, 7 adet 90 x 200 x 3 mm (%99,5 saflık) ölçüsünde Al plaka elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 10 mm olarak seçilmiş ve bağlantı dijital güç kaynağından sağlanmıştır (Rigol DP832A model, 30V, 3A). Çalışmada kullanılan kimyasallar (H₂SO₄, NaOH, NaCl, nitrat standart çözeltisi) Merck'ten temin edilmiştir. Tüm safsızlıklarından arındırılmış Montmorillonit kili, Kanada, Saskatchewan Üniversitesi Toprak Bölümünden getirilmiştir. Montmorillonit 2:1 tipi kil sınıfına dahildir. Temel yapısal birimi, kumlu oktahedral tabaka ile koordine edilmiş alüminyum tabakayı çevreleyen iki tetrahedral yapı silika levhalarından oluşur. İzomorfik yer değiştirme nedeniyle kil net bir negatif yüzey yüküne sahiptir.

2.2. Metot

Belirli başlangıç konsantrasyonlarındaki nitrat çözeltileri 1000 mg/L'lik nitrat standardından seyreltilerek 1500 ml hacimde hazırlanmıştır. Bu çalışma 2 farklı şekilde yapılmıştır. Birinci çalışmada nitrat çözeltisi içerisine 2 g kil (montmorillonit kili) ilavesi yapılmıştır. İkinci çalışma ise kil ilavesiz gerçekleştirilmiştir. Reaktör kesikli olarak çalıştırılmıştır. Çözeltinin iletkenliğinin ayarlanması için 0,5 g NaCl eklenmiştir. Çözelti işletim süresi boyunca 250 rpm hızda Heidhop 3600 model manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Her deney öncesi, Al plakalar üzerlerindeki kalıntıların temizlenmesi için HCl (37%) hexamethylenetetramine sulu çözeltisi (3%)'ne 5 dk süre ile daldırılmıştır. Sonrasında kurularak reaktöre yerleştirilmiştir. Çalışma oda sıcaklığında (25 °C) yapılmıştır. Elektrokoagülasyon işlemi için 30V-3A'lik maksimum seviyede bir akım uygulanarak 30 dk boyunca sistem çalıştırılmıştır. Çalışma süresince alınan numuneler 0.45 µm'lik şırınga filtrelerden geçirilmiştir. Çözeltinin başlangıç ve sonuç pH ve iletkenlikleri Portable Hach-Lange HQ40d cihazı ile ölçülmüştür. Deney sonunda elektrotlar tekrar yıkanarak kurutulmuştur. Alınan numuneler, nitrat ve Al analizleri için Harran Üniversitesi Bilimsel Teknoloji ve Araştırma Merkezi'ne gönderilmiştir. Nitrat iyonlarının analizi iyon kromatografi cihazında yapılmıştır. Ayrıca Al konsantrasyonları da ICP-OES cihazı ile ölçülmüştür. İşletim sonrasında su yüzeyinde oluşan köpükler krozelere aktarılıp 105 °C'de 48 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen kuru numuneler XRD analizi ve SEM görüntüleri için yine Harran Üniversitesi Bilimsel Teknoloji ve Araştırma Merkezi'ne gönderilmiştir. Deney düzeneği Şekil.1'de gösterildiği gibidir.

137



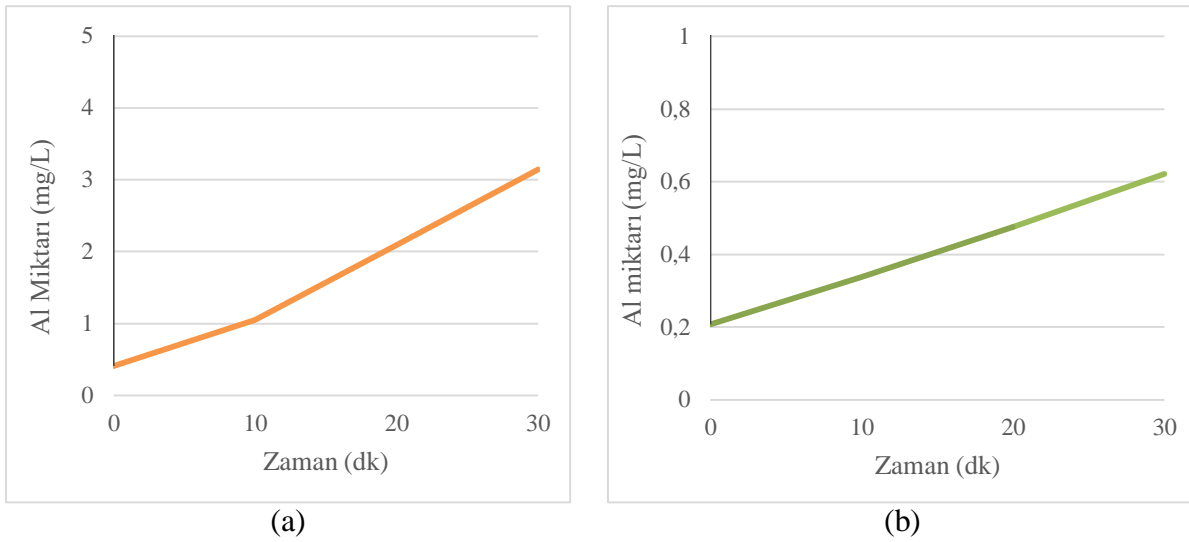
Şekil 1. Mevcut elektrokoagülasyon deney düzeneği

3. TARTIŞMA

Kil ilaveli numunede başlangıç pH değeri 8,66; iletkenlik değeri 0,5 g tuz ilavesi sonrasında 132,6 µS/cm ölçülmüştür. Nihai pH ve iletkenlik değerleri sırasıyla 8,82 ve 136,7 µS/cm'dir.

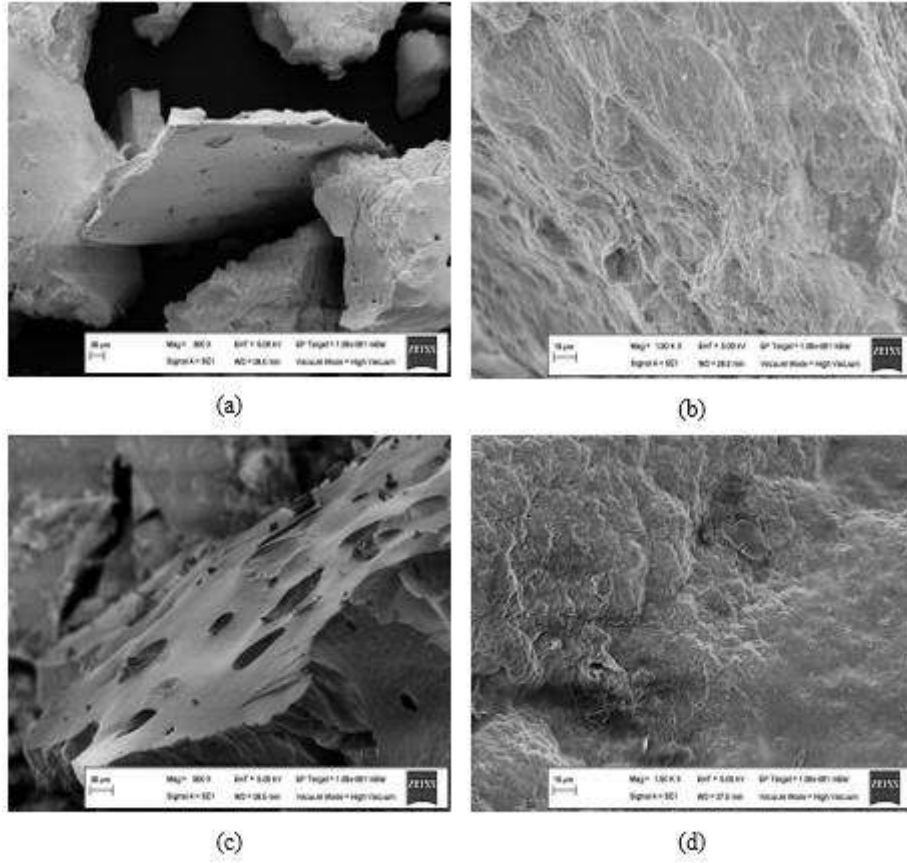
Kil ilavesiz numunede ise başlangıç pH değeri 8,70; iletkenlik değeri 128,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ölçülmüştür. Nihai pH ve iletkenlik değerleri ise sırasıyla 8,99 ve 143,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir. Çözeltinin başlangıç ve nihai pH ve iletkenlik değerlerine bakıldığında bariz değişimler görülmemiştir.

Sudaki alüminyum miktarları ise kil ilaveli çalışmada işletim başında 0,05 mg/L'den küçük olmasına rağmen 30 dakikalık işletim sonrasında 3,142 mg/L'ye yükselmiştir. Bu durumun, Al levhalardan suya geçen Al iyonlarına ek olarak, kilin yapısında bulunan Al tabakalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kil ilavesiz olan numunede başlangıç Al miktarı 0,207 mg/L iken, nihai Al miktarı 0,621 mg/L olmuştur (Şekil 2). EK prosesinde asıl amaç ortamda pozitif yüklü koagülant işlevi gören Al konsantrasyonunun artırılmasıdır. Bu yolla kendi başına koagüle olamayan kirleticilerin bir araya gelmesi ve bunlara kolay çökebilir özellik kazandırılması hedeflenir (Akkurt vd., 2002). Ortama kil ilavesi ile kilin yapısında bulunan Al tabakalarından çözeltiye geçebilecek Al miktarının nitrat giderimini arttıracak varsayılmıştır. Kil ilaveli çalışmada ortamdaki Al miktarının arttığı Şekil.2'de görülmektedir.



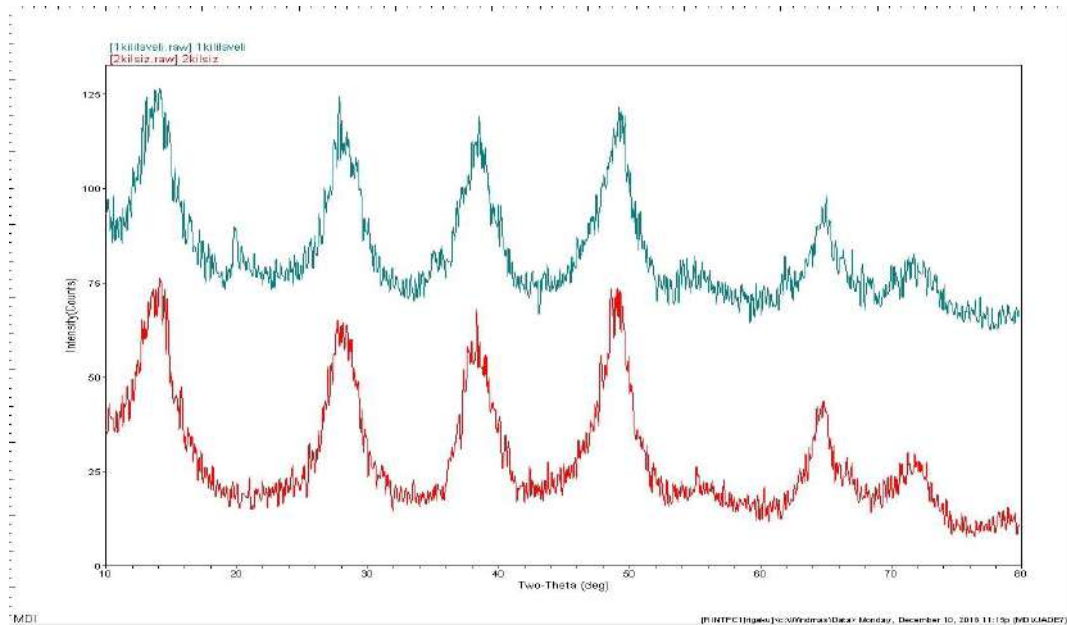
Şekil 2. EK süresince Al miktarları: (a) kil ilaveli (b) kil ilavesiz

Her iki durumda da reaktör içerisinde elektrotlar arası etkileşim çok fazla olmuş ve yüzeyde köpük şeklinde bir tabaka oluşmuştur. Etüvde kurutulduktan sonra elde edilen kuru numuneye ait SEM görüntüleri ve XRD analiz grafiği Şekil 3 ve 4'te sunulmuştur. Şekil.3'te (a) tabakalı yapısı ile floklar arasına yerleşen montmorillonit kil yapısı göze çarpmaktadır. Şekil.4'te verilen XRD sonucuna göre kil ilaveli ve kilsiz flokların tekdüze bir yapı sergilediği anlaşılmaktadır.



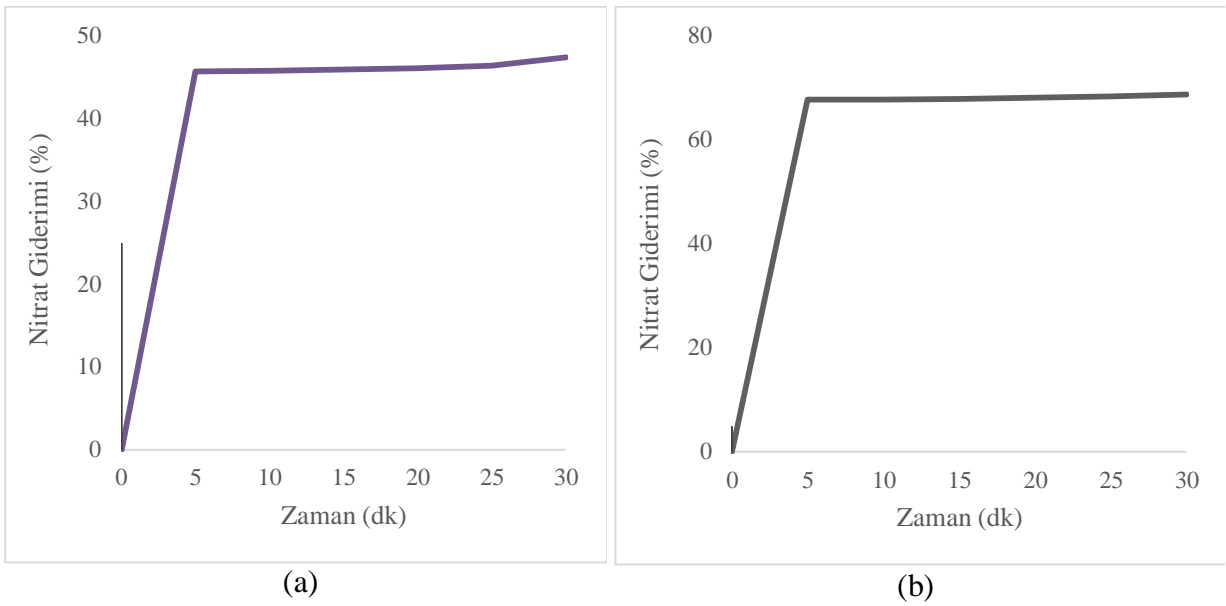
Şekil 3. SEM görüntüleri: (a-b) Kil ilaveli (c-d) Kil ilavesiz

139



Şekil 4. XRD grafikleri

Nitrat giderim verimlerini gösteren grafik Şekil.5'tedir. Sonuçlara göre kil ilaveli çözeltilerdeki nitrat giderimi %47 civarında iken, kil ilavesiz çözeltilerdeki nitrat giderimi %68 civarında görülmüştür. Kil ilaveli reaktörde nitrat giderim yüzdesinde bir düşüş fark edilmektedir. Elektrokoagülatöre kil ilavesi ile ortamdaki Al konsantrasyonu artmış, fakat nitrat giderimi azalmıştır. Bu durumun montmorillonit kilinin sahip olduğu negatif yükten kaynaklandığı düşünülmektedir. Kil partiküllerinin eksi elektriksel yükü nitrat iyonları etrafındaki elektriksel çift tabakayı kalınlaştırarak adsorpsiyon olayını yavaşlatmakta veya azaltmaktadır. Dolayısıyla koagüle olarak flok oluşturma eğiliminde olan yapıların biraraya gelmesi engellenmektedir. Elektrokoagülatöre kil ilavesi yaparak Al miktarının artması ve elektrokoagülasyon sürecinin hızlanması beklenmiş, ancak eksi yüklü kil partikülleri bu beklentiye olumsuz yöne kaydırmıştır.



Şekil 5. Zamana bağlı (a) kil ilaveli (b) kil ilavesiz nitrat giderim grafikleri- (başlangıç nitrat konsantrasyonu: ~40 mg/L; başlangıç pH: ~8,70; başlangıç iletkenlik: ~133 μ S/cm; başlangıç akım ve voltaj: 3A-30V)

4. SONUÇ ve ÖNERİ

Nitrat sulu çözeltilisine yapılan kil ilavesi, sudan nitrat giderimini azaltıcı yönde etki göstermiştir. Nitrat giderim verimleri karşılaştırıldığında kil ilaveli çözeltilerdeki nitrat giderimi %47 civarında iken, kil ilavesiz çözeltilerdeki nitrat giderimi %68 civarında tespit edilmiştir. Elektrokoagülatöre eklenen kil miktarı ortamdaki Al konsantrasyonunu bariz biçimde arttırmıştır. Artan Al flokları ile nitrat gideriminin artış göstereceği beklenmiş, ancak eksi yüklü kil partikülleri bu beklentiye olumsuz yöne kaydırmıştır. Yapılacak sonraki çalışmalarda EK prosesinde nitrat giderim verimlerini arttırıcı farklı koagülant/adsorban eklemeleri düşünülmektedir. Dolayısıyla giderim yüzdelerinin iyileştirilmesi üzerine yeni metot ve teknikler araştırılmaktadır.

KAYNAKLAR

Akkurt, F., Alıcılar, A., Şendil, O., 2002. Sularda bulunan nitratin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 17, 83-91.

Almasri, D.A., Rhadfi, T., Atieh, M.A., McKay, G., Ahzi, S., 2018. High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal, Chemical Engineering Journal, 335, 1-12.

Barraqué, F., Montes, M.L., Fernández, M.A., Mercader, R.C., Candal, R.J., Sánchez, R.M.T., 2018. Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magneticorgano-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 466, 376-384.

Edition, F., 2011. Guidelines for drinking-water quality, WHO Chronicle, 38, 104-108.

El-Hanache, L., Lebeau, B., Nouali, H., Toufaily, J., Hamieh, T., Daou, T.J., 2019. Performance of surfactant-modified *BEA-type zeolite nanosponges for the removal of nitrate in contaminated water: Effect of the external surface. Journal of hazardous materials, 364, 206-217.

Epstein, R., Nir, O., Lahav, O., Green, M., 2015. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme, Chemical Engineering Journal, 279, 372-378.

Hashim, K.S., Shaw, A., Khaddar, R.A., Pedrola, M.O., Phipps, D., 2017. Energy efficient electrocoagulation using a new flow column reactor to remove nitrate from drinking water e Experimental, statistical, and economic approach, Journal of environmental management, 196, 224-233.

Hong, R., Zhang, L., Zhu, W., Gu, C., 2019. Photo-transformation of atrazine in aqueous solution in the presence of Fe³⁺-montmorillonite clay and humic substances, Science of the Total Environment, 652, 224-233.

Kobyas, M., Delipinar, S., 2008. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, Journal of hazardous materials, 154, 1133-1140.

Kodera, T., Akizuki, S., Toda, T., 2017. Formation of simultaneous denitrification and methanogenesis granules in biological wastewater treatment, Process Biochemistry, 58, 252-257.

Kumar, N.S., Goel, S., 2010. Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process, Journal of hazardous materials, 173, 528-533.

Ma, S., Zhang, J., Sun, D., Liu, G., 2015. Surface complexation modeling calculation of Pb(II) adsorption onto the calcined diatomite, Applied Surface Science, 359, 48-54.

Martinez, J., Ortiz, A., Ortiz, I., 2017. State –of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates, Applied Catalysis B: Environmental, 207, 42-59.

Ouardi, M.E., Qourzal, S., Alahiane, S., Assabbane, A., Douch, J., 2015. Effective removal of nitrates ions from aqueous solution using new clay as potential low-cost adsorbent, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 5, 178-190.

Rao, X., Shao, X., Xu, J., Yi, J., Qiao, J., Li, Q., Wang, H., Chien, M., Inoue, C., Liu, Y., Zhang, J., 2019. Efficient nitrate removal from water using selected cathodes and Ti/PbO₂ anode: Experimental study and mechanism verification, *Separation and purification technology*, 216, 158-165.

Sadler, R., Maetam, B., Edokpolo, B., Connell, D., Yu, J., Stewart, D., Park, M.J., Gray, D., Laksono, B., 2016. Health risk assessment for exposure to nitrate in drinking water from village wells in Semarang, Indonesia. *Environmental pollution*, 216, 738-745.

Samatya, S., Kabay, N., Yuksel, U., Arda, M., Yuksel, M., 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, *Reactive and Functional Polymers*, 66, 1206-1214.

Viglašová, E., Galamboš, M., Danková, Z., Krivosudský, L., Lengauer, C.L., Hood-Nowotny, R., Soja, G., Rompel, A., Matík, M., Briancin, J., 2018. Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal, *Waste Management*, 79, 385-394.