

Sıfır Değerlikli Mangan ve Ultrases ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu

Burcu İleri^{1*}, Özge Terzioğlu¹, Yasemin Çiçi¹

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

20.02.2019 Geliş/Received, 24.05.2019 Kabul/Accepted

Özet

Bu çalışmada, sıfır değerlikli mangan (Mn^0) ve ultrases (US) prosesleri tekli ve birleşik (US/ Mn^0) kullanılarak, partikül dozu (0.5, 0.75, 1, 1.5 ve 2 g) ile reaksiyon süresinin (0-60 dk) nitrat (NO_3^-) giderimine etkisi araştırılmıştır. Ultrases prosesi tek başına uygulandığında nitrat (NO_3^-) giderimine etkisi az iken; Mn^0 dozu arttıkça NO_3^- giderimi yükselmiştir. Birleşik US/ Mn^0 uygulamasında ise ultrases etkisiyle Mn^0 partiküllerinin kimyasal denitrifikasyon kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir. Sadece Mn^0 ile 60 dk sonunda %70 civarında NO_3^- giderimi gerçekleşirken, aynı deneysel şartlarda ultrasonik mekanik kuvvet etkisi ile 30 dk içerisinde %95 civarında bir NO_3^- giderimi elde edilmiştir. US/ Mn^0 ile nitratın indirgenmesi sonucu nitrit (NO_2^-) ve amonyum (NH_4^+) indirgenme bileşikleri az miktarda oluşurken, azot gazına (N_2) dönüşüm oranının arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: kimyasal denitrifikasyon, nitrat, sıfır değerlikli mangan, ultrases

Nitrate Chemical Denitrification with Zero-Valent Manganese and Ultrasound

Abstract

In this study, the effect of particle dose (0.5, 0.75, 1, 1.5 and 2 g) and duration (0-60 min) using zero-valent manganese (Mn^0) and ultrasound (US) processes alone and combined (US/ Mn^0) on nitrate (NO_3^-) removal were investigated. When the ultrasound process was applied alone, there was little effect on removal of NO_3^- . Also, as the Mn^0 dose increased the NO_3^- removal increased as well. It was determined that the effect of the combined US/ Mn^0 application increases the chemical denitrification capacity of Mn^0 particles. With only Mn^0 at the end of 60 min, only 70% NO_3^- removal occurred, while with the ultrasonic mechanical force effect in the same experimental conditions 95% NO_3^- removal was obtained within 30 min. The reduction of NO_3^- with US/ Mn^0 led to formation of small amounts of nitrite (NO_2^-) and ammonium (NH_4^+) reduction compounds, with an increase in transformation rate to nitrogen gas (N_2) identified.

Keywords: chemical denitrification, nitrate, zero-valent manganese, ultrasound

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Burcu İleri

(e-posta: burcuileri@comu.edu.tr)

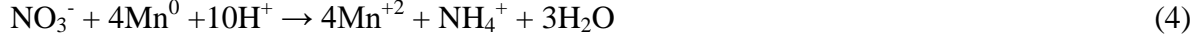
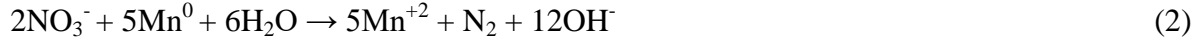
Bu makale TÜBİTAK 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı 1919B011602884 numaralı projesi tarafından desteklenmiştir.

1. Giriş

Azotlu bileşikler katı atık sızıntı sularından, tarımsal faaliyetlerden, endüstriyel ve atıksu tesislerden yerüstü ve yeraltı sularına ulaşmaktadır. Özellikle azotlu gübre ve tarım ilaçlarından kaynaklı toksik kirleticiler içme ve sulama sularının kirlenmesinde önemli bir paya sahiptir (Agrawal ve ark., 1999; Almasri ve Kaluarachchi, 2004; Doğanlar, 2006; Polat ve ark., 2007; Almasri, 2007; Harter, 2009; Archana, 2012). Azotlu gübreler toprakta yeterli miktarda oksijenin bulunması durumunda amonyum (NH_4^+) ve amonyak (NH_3) kolayca nitrata (NO_3^-) parçalanmaktadır (Almasri ve Kaluarachchi, 2004; Doğanlar, 2006; Almasri, 2007). Toprakta biriken NO_3^- yağış suları ile birlikte yüzey ve yeraltı sularına taşınmaktadır. Yeraltı suyundaki azotun genel formu NO_3^- olsa da, çözülmüş azot, NH_4^+ , NH_3 , NO_2^- , N_2 , N_2O ve organik azot şeklinde de bulunmaktadır (Doğanlar, 2006; Polat ve ark., 2007; Almasri, 2007; Harter, 2009; Archana, 2012). İçme amaçlı kullanılan sularda NO_3^- konsantrasyonu maksimum 50 mg/l değerinde olması gerekmektedir (İTASHK, 2005). İçme sularındaki NO_3^- konsantrasyonunun sınır değeri aşması durumunda 6 aylıktan küçük bebeklerde mavi bebek hastalığına sebep olmaktadır. İnsan sağlığını etkilediğinden içme suyu amaçlı kullanılacak olan yüzeysel ve yeraltı suyundan nitratin giderimi önemlidir. NO_3^- gideriminde, biyolojik nitrifikasyon, distilasyon, kimyasal indirgeme, iyon değişimi, elektrodializ ve ters osmoz gibi yöntemler kullanılmaktadır (Keeney ve Olson, 1986; Kapoor ve Viraraghavan, 1997; Mahamuni ve Adewuyi, 2009; Oğuz, 2015). Son zamanlarda NO_3^- indirgemesinde dikkat çeken proseslerden birisi de kimyasal denitrifikasyondur. Kimyasal denitrifikasyon yöntemi ile sıfır değerlikli demir (Fe^0), sıfır değerlikli alüminyum (Al^0), sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0), sıfır değerlikli çinko (Zn^0), sıfır değerlikli mangan (Mn^0) gibi elementler kullanılarak, NO_3^- bileşiği NO_2^- , NH_4^+ veya N_2 gazına indirgenmekte, sıfır değerlikli metal partikülleri (M^0) +2 veya daha yukarı değerlikli katyonlara yükseltgenmektedir (Hu ve ark., 2001; Luk ve Au-Yeung, 2002; Choe ve ark., 2004; Kumar ve Chakraborty, 2006; Patel ve Suresh, 2006; Bokare ve Cho, 2008; Hwang ve ark., 2011; Ramavandi ve ark., 2011; Crane ve Scott, 2012; Suziki ve ark., 2012; İleri ve ark., 2015a; İleri ve ark., 2015b; Fargas, 2017; Chiu ve ark., 2019). NO_3^- indirgemesinde suyun pH değeri ve sıfır değerlikli metal partiküllerinin elektrokimyasal potansiyelinin (E^0) etkili olduğu çalışmalarda vurgulanmıştır. Suziki ve ark. (2012) ile Hwang ve ark. (2011) tarafından nitratin indirgemesinde Fe^0 partikülü kullanılmış ve NO_3^- giderim veriminin alkali şartlarda daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0) ile yapılan çalışmada ise, pH değeri asidik şartlarda sabit tutulduğunda magnezyum yüzey aktivitesi arttığından NO_3^- gideriminin arttığı ve nötr pH şartlarında ise partikül yüzeyi oksitlendiğinden NO_3^- indirgenme potansiyelinin azaldığı rapor edilmiştir (Kumar ve Chakraborty, 2006; İleri ve ark., 2015a; İleri ve ark., 2015b).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde nitratin indirgemesinde Fe^0 kullanımının oldukça fazla olduğu görülmektedir (Zhang ve ark., 2010; Hwang ve ark., 2011; Suziki ve ark., 2012). Fe^0 metali reaksiyon sonunda Fe^{+2} olarak çökeldiğinden suda renk oluşmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple nitratin indirgemesinde yüzey elektrokimyasal potansiyeli (E^0) yüksek olan diğer sıfır değerlikli metallerin kullanımı da yaygınlaştırılmamıştır. Sıfır değerlikli alüminyum ($E^0 = 1.66 \text{ V}$) ve magnezyum ($E^0 = 2.37 \text{ V}$) metalinden sonra sıfır değerlikli mangan (Mn^0) ($E^0 = 1.18 \text{ V}$) en yüksek E^0 sahip metal partiküldür (Zhu ve Getting, 2012; Dada ve ark., 2017). Mn^0 ile nitratin indirgemesi konusunda literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmasına rağmen, yürütülen çalışmalar çoğunlukla arsenik, bakır gibi metallerin giderimi üzerindedir (Dada ve ark., 2017; Panda ve ark., 2019). Sıfır değerlikli manganın elektrokimyasal potansiyeli Fe^0 'a ($E^0 = 0.44 \text{ V}$) göre daha yüksek olduğundan nitratin kimyasal denitrifikasyon işlemi daha hızlı gerçekleşmektedir. Azot oksitlerin kimyasal denitrifikasyonu için Mn^0 indirgeyicisi Mn^{+2} 'ye

yükseltgenmekte ve N₂ (Eşitlik 2), NO₂⁻ (Eşitlik 3) veya NH₄⁺ (Eşitlik 4) gibi kimyasal denitrifikasyon ürünleri oluşmaktadır.



Nitratın indirgenmesi sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar partikül yüzeyinde adsorpsiyon, indirgenme veya desorpsiyon mekanizmaları ile sağlanmaktadır. Reaksiyon sonucunda partikül yüzeyi oksit bir tabaka ile kaplanarak indirgeme kapasitesi azalmaktadır. Kimyasal indirgeme kapasitesini yükseltmek ve partikül yüzey aktivasyonunu sağlamak amacıyla son zamanlarda ultrases prosesi tercih edilmektedir. Ultrases kavitasyon prensibine göre su içinde oluşan kabarcıkların yüksek sıcaklık ve basınç altında patlaması sonucu fiziksel ve kimyasal etkisi ile oluşan $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$ ve $\cdot\text{OH}_2$ radikaller sayesinde partikül yüzey aktivasyonu sağlanmaktadır (Eşitlik 5-7) (Adewuyi, 2001; Mason ve Peters, 2001; Mason ve Peters, 2002; Morais ve ark., 2002; Geiger ve ark., 2002; Liang ve ark., 2008).



Su içinde ne kadar fazla radikal üretim gerçekleşirse partikül yüzeyi o kadar fazla aktive edilerek daha fazla yüzey alanı elde edilmektedir. Azot oksitlerin reaksiyon sonunda oluşturduğu pasif film, partikül yüzey aktivitesini azaltarak adsorpsiyon kapasitesinin yavaşlamasına sebep olmaktadır. Farklı frekanslarda çalışan ultrases prosesi sayesinde partikül yüzeyi aktive edilmekte ve arıtma veriminin artması sağlanmaktadır (Mason ve Peters, 2001; İleri ve ark., 2015a). Ultrases destekli yürütülen çalışmalarda daha çok Fe⁰, Al⁰, Mg⁰ partikülleri kullanılarak NO₃⁻ giderimi çalışılmıştır. NO₃⁻ indirgenmesinde birleşik US/Fe⁰ ve US/Mg⁰ ile yapılan çalışmalarda, ultrases prosesinin oksit filmin önlenmesi veya yıkımında yardımcı olduğu vurgulanmıştır (Morais ve ark., 2002; Liang ve ark., 2008; Tsai ve ark., 2009; İleri ve ark., 2015a). İleri ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, nitratın kimyasal denitrifikasyonunda birleşik US/Mg⁰ prosesi denenmiş ve ultrases mekanik kuvvet etkisi ile Mg⁰ partikül yüzey alanı arttığından NO₃⁻ gideriminde Mg⁰ doz ve reaksiyon süresinin yarıya indirildiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, nitratın indirgenmesinde sıfır değerlikli mangan (Mn⁰) partikülü ve ultrases prosesinin (US) tekli ve birleşik (US/Mn⁰) uygulamaları kullanılmış ve partikül dozu ile reaksiyon süresi dikkate alınarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Optimum işletim şartlarında nitrat içeriği yüksek yeraltı suyundan nitratın indirgenmesinde Mn⁰ ve US/Mn⁰ proseslerinin etkisi araştırılmıştır. Ultrases etkisiyle Mn⁰ yüzeyinde oluşan kimyasal değişiklikler taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDS), X-ışını kırınımı (XRD) ve partikül boyut analizleri ile tespit edilmiştir. Ultrases destekli Mn⁰ partikülü kullanılarak nitratın arıtımı üzerine çalışmalar literatürde sınırlı olduğundan, bu çalışma ile elde edilen sonuçların, bundan sonra yapılacak diğer bilimsel çalışmalar için bir referans olması hedeflenmektedir.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, kesikli reaktör sisteminde Mn^0 partikülü ile US prosesi kullanılarak nitratın indirgemesi kapsamlı bir şekilde irdelenmiştir. Sentetik nitrat çözeltisi potasyum nitrat (KNO_3) (Merck) kimyasalı kullanılarak hazırlanmıştır. Nitrat içerikli çözeltiler (50 mg NO_3^- -N/l) öncelikle sadece Mn^0 ile arıtma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 40 kHz frekanslı ultrases cihazı ile birleşik US/ Mn^0 prosesi uygulanarak nitratın indirgenmesine olan etkisi araştırılmış ve oluşan kimyasal denitrifikasyon ürünleri (NO_2^- , NH_4^+ veya N_2) detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. pH değerini nötr seviyede tutmak amacıyla 3-(N-morpholino) propansulfonik asit (MOPs) kimyasalı kullanılmıştır.

2.1. Yeraltı Suyu Örneğinin Karakterizasyonu

Yeraltı suyu örneği Çanakkale İli'nde tarımsal faaliyetin yoğun olduğu Biga ovasından temin edilmiştir. 15 m derinlikte olan sondaj kuyusundan alınan yeraltı suyu örneğinin karakterizasyonu Çizelge 2.1' de verilmiştir. Nitrat azotu (NO_3^- -N) ve demir (Fe^{+2}) konsantrasyonu Hach Lange DR5000 model UV-VIS spektrofotometre cihazı yardımıyla ölçülmüştür. pH değeri WTW marka pH probu ile, bulanıklık değeri ise Hach Lange model cihaz yardımıyla ölçülmüştür. Toplam sertlik, klorür, sülfat ve alkalinite analizleri standart metoda göre belirlenmiştir (APHA, 2005).

Çizelge 2.1. Yeraltı suyu karakterizasyonu

Parametre	Birimi	Konsantrasyon (mg/l)
pH	-	7.54
Bulanıklık	NTU	1
Nitrat azotu (NO_3^- -N)	mg/l	42
Toplam Sertlik	mg/l	280
Klorür (Cl^-)	mg/l	75
Sülfat (SO_4^{2-})	mg/l	220
Alkalinite (HCO_3^-)	mg/l	55
Demir (Fe^{+2})	mg/l	0.6

2.2. Sıfır Değerlikli Mangan (Mn^0) İle Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu

Deneyler kesikli reaktör düzeneğinde sabit hacim (200 ml) ve sıcaklıkta (20 °C) gerçekleştirilmiştir. Analitik saflığı %99 (Sigma) ve yoğunluğu 7.21 g/cm^3 olan sıfır değerlikli mangan (Mn^0) partikülü kullanılmıştır. Mn^0 partikülünün oksitlenmesini önlemek için sudaki çözülmüş oksijen değeri argon gazıyla kontrol edilmiştir. Deneyden önce çözeltilere 1 l/dk akış hızında argon gazı verilerek oksijen değeri minimum seviyeye düşürülmüştür. Deneyde sentetik nitrat çözeltisi ile yeraltı suyu örnekleri kullanılmış ve Mn^0 dozu 0.5, 0.75, 1, 1.5 ve 2 g olarak seçilmiştir. Örnekler orbital çalkalayıcı (BioSan) yardımıyla homojen karışımları sağlanmıştır. Bir saat süresince 10'ar dakika aralıklarla reaktörden örnek çekilmiş ve $0.45 \mu\text{m}$ çapında filtreden süzölmüştür. Filtre edilen örnek için nitrat azotu (NO_3^- -N), nitrit azotu (NO_2^- -N) ve amonyum azotu (NH_4^+ -N) konsantrasyonları analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlara göre optimum partikül doz ve reaksiyon süresi tespit edilmiştir.

2.3. Birleşik US/Mn⁰ Prosesi İle Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu

Birleşik ultrases ve sıfır değerlikli mangan (Mn⁰/US) ile yapılan deneylerde 150 W gücünde ve 40 kHz frekansında ultrasonik banyo (Isolab) cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.1). Birleşik US/Mn⁰ ile partikül yüzey alanının artırılması ve çap aralığının azaltılması amaçlanmıştır. Ultrases uygulamalarından kaynaklanan ısı artışlarını dengelemek için sıcaklık sürekli kontrol edilmiştir. Ultrasonik banyo ile yürütülen deneylerde cihazın birim hacim başına suya geçen güç yoğunluğunu (W/ml) belirlemek amacıyla kalorimetrik test kullanılmıştır (İleri, 2016). Belli zaman aralıklarında suyun sıcaklık değeri ölçülmüş ve eşitlik 8 kullanılarak güç değeri 35 W/ml olarak hesaplanmıştır.

$$P_{cal} = \frac{\Delta T}{\Delta t} C_p * M_w \quad (8)$$

Eşitlikte;

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

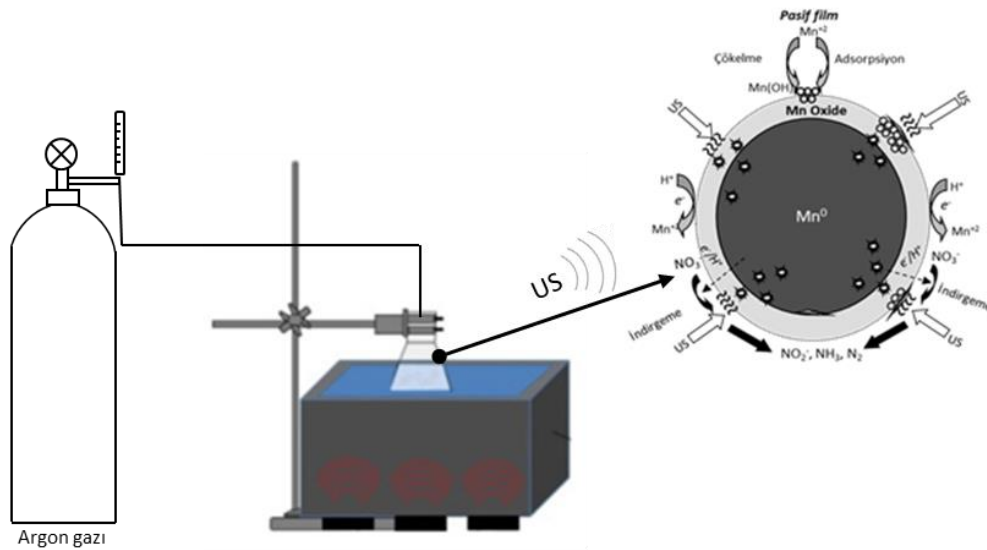
M_w: Reaktördeki su kütlesi [g]

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

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

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

Deneyde sentetik nitrat çözeltisi ve yeraltı suyu örneği kullanılmıştır. Mn⁰ partikülünün oksitlenmesini önlemek amacıyla suya argon gazı verilmiştir. Birleşik US/Mn⁰ prosesi için 0.5, 0.75, 1, 1.5 ve 2 g Mn⁰ dozları seçilmiştir. Deney süresince 10'ar dakika aralıklarla reaktörden örnek alınmış ve 0.45 μm çapındaki filtreden süzülmüştür. Filtre edilen örnek için NO₃⁻-N, NO₂⁻-N ve NH₄⁺-N konsantrasyonları analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlara göre optimum partikül doz ve reaksiyon süresi tespit edilmiştir.



Şekil 2.1. US/Mn⁰ prosesi ile nitrat indirgeme deney düzeneği

2.4. Analitik Prosedür

NO_3^- -N, NO_2^- -N ve NH_4^+ -N konsantrasyonları standart metoda göre test edilmiş (APHA, 2005) ve Hach Lange DR5000 model UV-VIS spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre absorbans değerlerine karşılık gelen azot türünün çözeltide kalan konsantrasyonları hesaplanmıştır. Azot gazı (N_2) konsantrasyonu ise aşağıda gösterildiği gibi toplam azot kütlesi dengesinden hesaplanmıştır (İleri ve ark., 2015b):

$$\text{N}_{2(t)} = \text{NO}_3\text{-N}_{(0)} - [\text{NO}_3\text{-N}_{(t)} + \text{NO}_2\text{-N}_{(t)} + \text{NH}_4\text{-N}_{(t)}] \quad (9)$$

$\text{N}_{2(t)}$: Her hangi bir t anında oluşan azot gazı konsantrasyonu (mg/l)

$\text{NO}_3\text{-N}_{(0)}$: Başlangıçta ($t = 0$) sudaki nitrat-azotu konsantrasyonu (mg/l)

$\text{NO}_3\text{-N}_{(t)}$: Her hangi bir t anında kalan nitrat-azotu konsantrasyonu (mg/l)

$\text{NO}_2\text{-N}_{(t)}$: Herhangi bir t anında oluşan nitrit-azotu konsantrasyonu (mg/l)

$\text{NH}_4\text{-N}_{(t)}$: Her hangi bir t anında oluşan amonyum-azotu konsantrasyonu (mg/l)

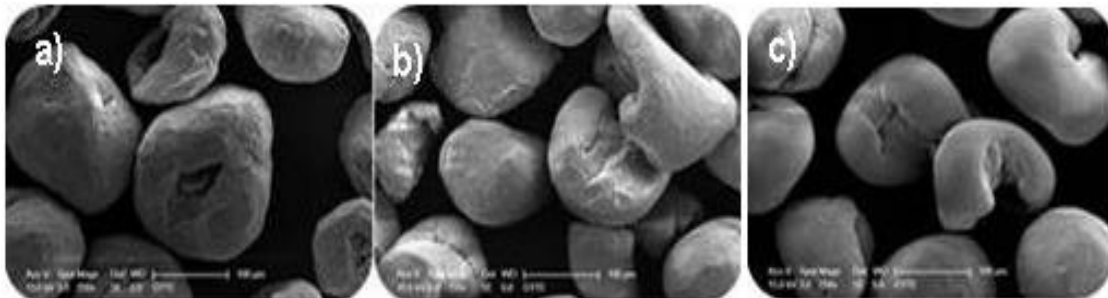
2.5. Sıfır Değerlikli Mangan (Mn^0) Partikülünün Yüzey Analizi

Mn^0 ve US/Mn^0 arıtma işlemleri sonucunda partikül yüzey özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin tespiti ve nitrat kimyasal denitrifikasyon hızına etkisinin belirlenmesi için fiziksel, kimyasal ve morfolojik analizleri yapılmıştır. Reaksiyon sonunda örnekler filtre edilmiş ve Mn^0 partikülü 60-80 °C' de vakumlu etüvde (Nüve) 1 gün boyunca kurutulmuştur. Mn^0 partikül boyutunun tespiti Malvern Mastersizer marka 2000 Hydro model cihaz ile, morfolojik içeriği SEM (JEOL SEM-7100) analizi ile tespit edilmiştir. Mineralojik bileşimi X-Ray difraction (XRD) (PANalytical Empyrean) kırınım yasasına göre 5-70° dalga boyu aralığında 3° dk⁻¹ tarama hızında okuma yapılarak belirlenmiştir.

3. Bulgular

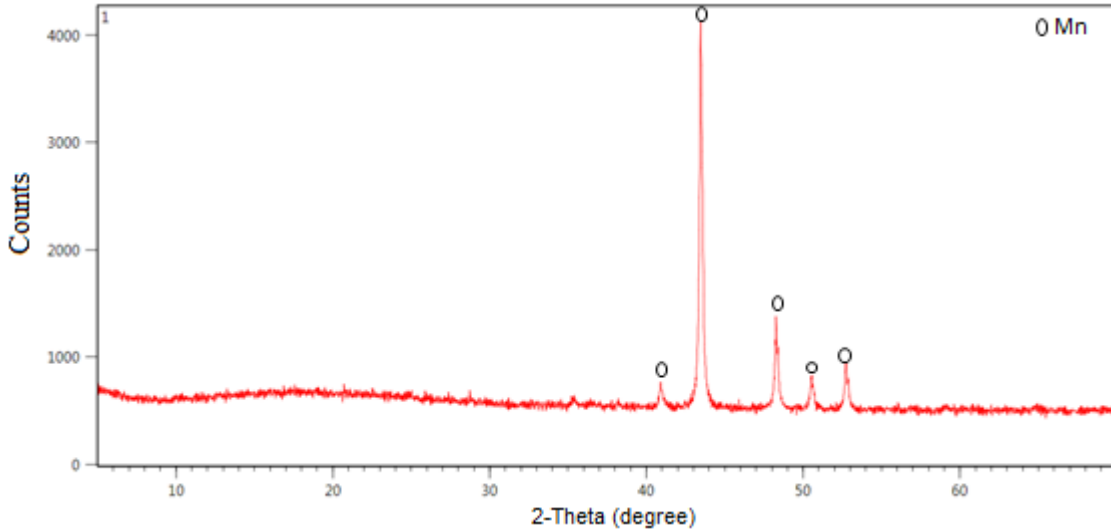
3.1. Sıfır Değerlikli Mangan (Mn^0) Partikül Karakterizasyonu

Sıfır değerlikli manganın d_{10} , d_{50} ve d_{90} partikül çap aralığı sırasıyla 4.96, 14.1 ve 54.7 µm olduğu belirlenmiştir. SEM görüntüsüne göre, kullanılan Mn^0 partikülünün homojen olmayan ve açık gri görünümde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.1a). Yalnız Mn^0 partikülü ile yapılan karıştırma deneyi sonunda partikül morfolojisinin fazla etkilenmediği görülmüştür (Şekil 3.1b). Birleşik US/Mn^0 uygulaması sonucu partiküllere ait SEM görüntüsü incelendiğinde US uygulamasına maruz bırakılmış Mn^0 partiküllerin hem şekilsel hem de boyut olarak değişikliğe uğradıkları görülmektedir (Şekil 3.1c).



Şekil 3.1. Sıfır değerlikli mangan partikülünün SEM görüntüsü (a) Mn^0 ; b) $\text{Mn}^0/0$ kHz; c) $\text{Mn}^0/40$ kHz)

XRD analizi kırınım yasasına göre, Mn^0 partikülünün faz yapısında Mn , $Mn(OH)_2$ ve Mn_2O_3 bileşiklerine karşılık gelen pik şiddeti değerleri ölçülmüştür. Okunan her pik değerleri belli açılara karşılık gelen bileşiğe denk gelmektedir. Şekil 3.2’de verilen XRD grafiğinden, tüm piklerin mangan bileşiğine ait olduğu belirlenmiştir.



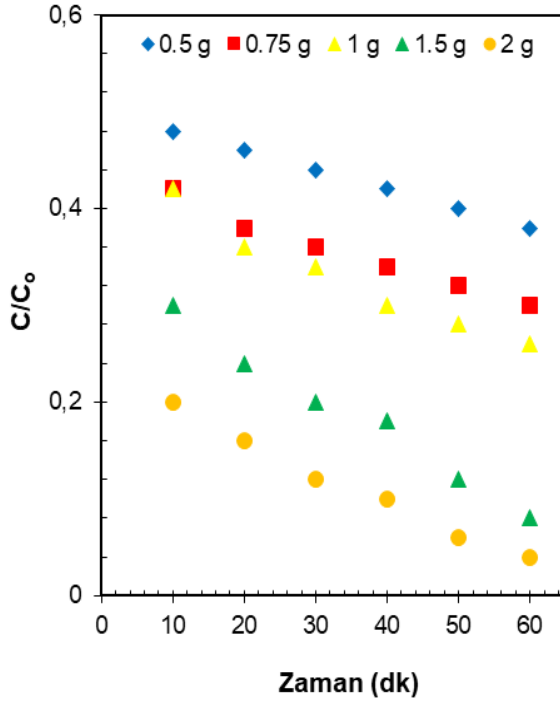
Şekil 3.2. Sıfır değerlikli mangan partikülünün XRD analizi

3.2. Sıfır Değerlikli Mangan (Mn^0) İle Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu

Nitratın indirgenmesinde hem partikül dozu hem de reaksiyon süresi önemli bir parametredir. Yüksek dozda toplam partikül yüzey alanı daha fazla olduğundan nitratın indirgenmesi de daha hızlı gerçekleşmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, 0.5 g Mn^0 dozunun NO_3^- -N giderimine etkisi fazla gözlenmezken, 0.75 g ve 1 g Mn^0 doz uygulamasında süre arttıkça NO_3^- -N giderimi artmış ve bu iki dozun nitrat indirgeme etkisi benzerlik göstermiştir. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik kriterlerine göre NO_3^- -N değerinin maksimum 10 mg/l olmasına müsaade edilmektedir. Sıfır onda beş, 0.75 ve 1 g Mn^0 dozu kullanıldığında reaksiyon sonunda müsaade edilen sınır değer sağlanamamıştır. Doz 1.5 g’a çıkarıldığında nitratın indirgemesi hızlanmış ve reaksiyon sonuna kadar NO_3^- -N konsantrasyonu azalmıştır. Bir onda beş g dozda 40.dk’ da NO_3^- -N konsantrasyonu sınır değer altına düşerken; 2 g dozda ise 20. dk’ da benzer sonuç elde edilmiştir (Şekil 3.3). Bu sonuçlardan da görüleceği üzere, nitratın kimyasal denitrifikasyonu Mn^0 dozunun artmasıyla birlikte ciddi oranda artmaktadır. Örneğin dozun 0.5 g’dan 2 g’a artırılması sonucunda toplam partikül yüzey alanı 4 katına çıktığından daha fazla reaktif yüzey alanı olması sebebiyle nitrat giderimi de daha yüksek elde edilmiştir.

Sıfır değerlikli metalik partiküller ile kirlenici maddelerin arıtımı doğrudan veya dolaylı olarak partikül yüzeyinde gerçekleşmektedir. Partikül dozu arttıkça toplam aktif yüzey alanı artmakta ve buna bağlı olarak da daha fazla miktarda kirlenici maddenin indirgenmesinin olduğu yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur (Choe ve ark., 2004; Suziki ve ark., 2012; İleri ve ark., 2015a). Bu tür uygulamalarda doz miktarındaki artışa bağlı olarak verimin iyileştirilmesi ancak belli bir doz değerine kadar etkili olabilmektedir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne göre belirlenen sınır değer sağlandığı doz miktarı aynı zamanda optimum doz olarak ifade edilmektedir. Partikül dozunun artmasıyla birlikte nitrat giderimi de artmış, 2 g doz uygulamasında NO_3^- -N değeri sınır değer olan 10 mg/l altına düşürülmüştür. Bu

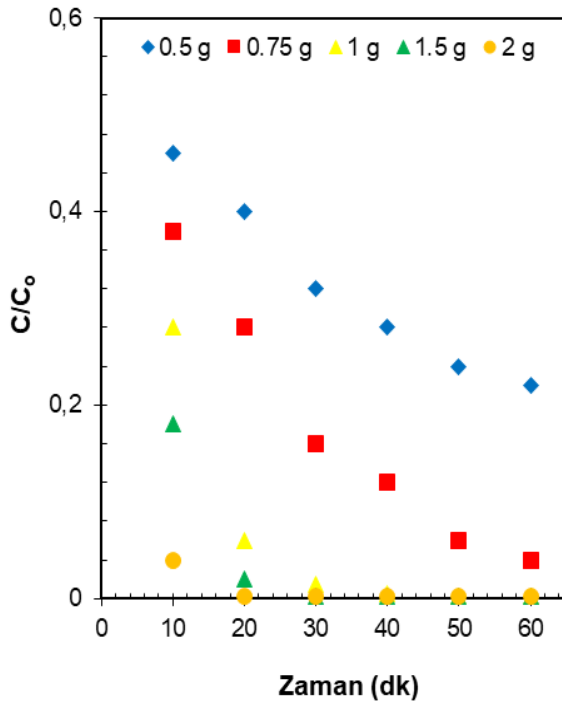
sonuçlara göre yalnız Mn^0 partikülleri ile yürütülen deneyler için reaksiyon süresinin kısa olması da göz önüne alındığında optimum Mn^0 dozu 2 g olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Farklı dozlarda Mn^0 ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu (MOPs= 1 g; C_0 = 50 mg NO_3^- -N/l)

3.3. Birleşik Ultrases Ve Sıfır Değerlikli Mangan (Mn^0) İle Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu

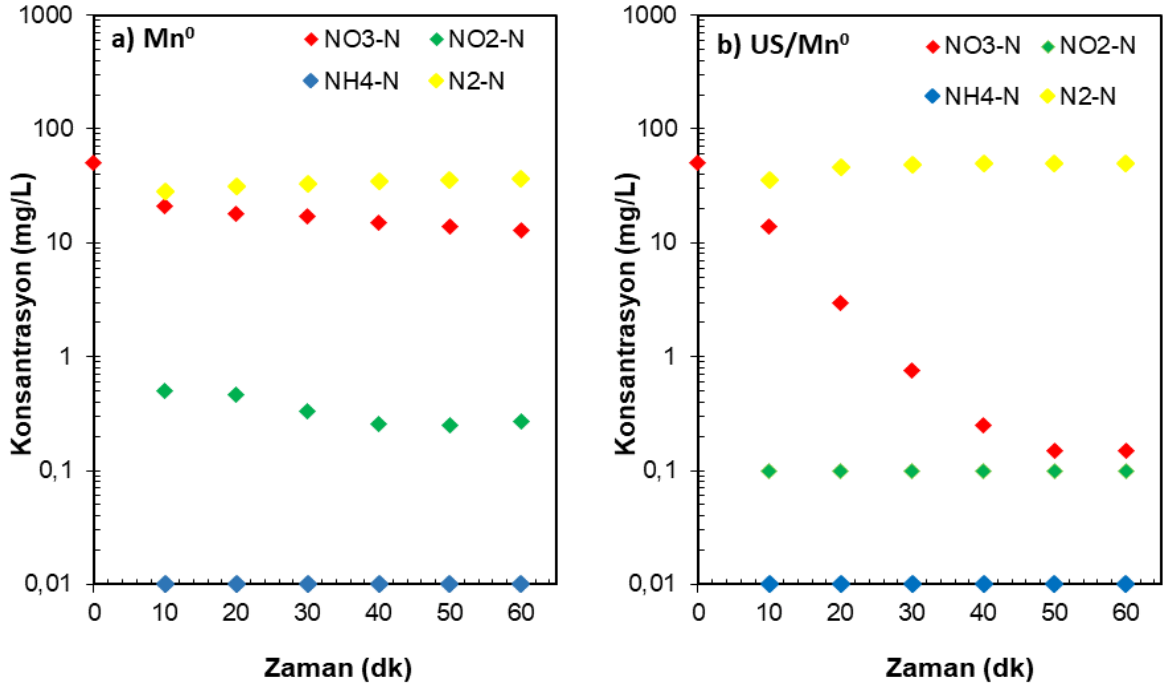
Sıfır değerlikli mangan partikülleri (Mn^0) 40 kHz frekanslı US ile aktive edilerek NO_3^- -N gideriminin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Nitratın birleşik US/ Mn^0 ile gideriminde partikül dozu ve reaksiyon süresinin etkileri ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Farklı dozlarda Mn^0 partikülleri ilave edilen NO_3^- -N çözeltileri ultrasonik ortamda arıtılmış ve nitratın zamana bağlı giderimi Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Ultrasonik ortamda 0.5, 0.75, 1, 1.5 ve 2 g Mn^0 partikülleri içeren çözeltilerin 60 dk süre sonucunda NO_3^- -N giderim oranları sırasıyla %78, %96, %100, %100 ve %100 olarak belirlenmiştir. Ultrases kaviteasyon etkisinin giderimin artmasında oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir. Ultrasesin meydana getirdiği kaviteasyon ve mekanik kuvvet etkisi ile Mn^0 partikülleri yüzeyinin hızla aktive olması sağlanmakta ve böylece daha fazla nitrat giderimi sağlanmaktadır. Sıfır onda beş g Mn^0 dozunda sınır değer sağlanamazken; 0.75 g Mn^0 dozu için 30. dk' da NO_3^- -N değeri 10 mg/l' nin altına azalmıştır. Bir, 1.5 ve 2 g Mn^0 dozu kullanıldığında ise ilk 10 dk sonunda sınır değer elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, birleşik US/ Mn^0 uygulamasında reaksiyon süresinin kısa olması istendiğinden optimum Mn^0 dozu 1 g olarak seçilmiştir. Yalnız Mn^0 partikülleri kullanıldığında 2 g dozda elde edilen sonuç, birleşik US/ Mn^0 prosesi ile 1 g Mn^0 dozunda elde edilmiştir. Böylece ultrases kullanıldığında daha kısa sürede ve düşük dozda nitrat giderimi sağlanmıştır. Benzer sonuç İleri ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada ortaya konmuş ve nitrat denitrifikasyonunda birleşik US/ Mg^0 prosesi denenmiş ve ultrases mekanik kuvvet etkisinin partikül yüzey alanını arttırdığından nitrat gideriminde doz ve sürenin yarıya indirildiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.4. Ultrasonik ortamda farklı dozlarda Mn^0 ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu (US = 40 kHz; MOPs = 1 g; $C_0 = 50 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/l}$)

3.4. Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu Sonucunda Oluşan Azot Bileşikleri

Eşitlik 2–4' e göre nitratın kimyasal denitrifikasyonu sırasında NO_2^- , NH_4^+ ve N_2 gibi yan ürünler açığa çıkmaktadır. Reaksiyon sırasında NO_2^- ve NH_4^+ oluşabilmesi için proton (H^+) ihtiyacı olmaktadır. Özellikle NH_4^+ bileşiğine indirgenebilmesi için 10 H^+ protonuna ihtiyaç olduğu eşitlik 4'te görülmektedir. Bu sebeple reaksiyon alkali şartlarda gerçekleştiğinden nitratın N_2 gazına indirgenmesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Yalnız Mn^0 partikülü ve birleşik US/ Mn^0 prosesi uygulamaları ile nitratın indirgemesi sonucunda oluşan azot formlarının (NO_2^- , NH_4^+ ve N_2) zamana bağlı konsantrasyon değerleri Şekil 3.5 a,b' de sunulmuştur. Azot bileşiği olarak NO_3^- , NO_2^- ve NH_4^+ konsantrasyonları analitik yöntemlerle, N_2 konsantrasyonu ise toplam azot kütle dengesinden hesaplanmıştır (Eşitlik 9). Analiz sonuçlarına göre, Mn^0 tek başına kullanıldığında %74 civarında $NO_3^- \text{-N}$ giderimi elde edilmiştir. Bir g Mn^0 partikülü tek başına uygulandığında 60 dk reaksiyon sonunda $NO_3^- \text{-N}$ konsantrasyonu 50 mg/l'den 13 mg/l'ye ve giderilen nitratın 0.27 mg/l'si $NO_2^- \text{-N}$, 36.73 mg/l'si N_2 olarak kaydedilmiştir. $NH_4^+ \text{-N}$ oluşumu ise 0.1 mg/l'nin altında ölçülmüştür (Şekil 3.5a). Birleşik US/ Mn^0 uygulaması sonucunda %99 civarında $NO_3^- \text{-N}$ giderimi elde edilmiş ve giderilen nitratın 0.33 mg/l'si $NO_2^- \text{-N}$, 49.57 mg/l'si N_2 ve çok az miktarda $NH_4^+ \text{-N}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 3.5b). Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, ultrasonik etki ile birlikte NO_3^- kimyasal denitrifikasyon hızının arttığı ve denitrifikasyon ürünü olarak daha fazla N_2 gazı oluşumu sağlanmıştır. Bu durum birleşik ultrases ve sıfır değerlikli mangan (US/ Mn^0) uygulamalarında daha net bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.5b). Nitratın kimyasal denitrifikasyonu sonucu azot gazına indirgendiği yapılan diğer çalışmalarda da ortaya konmuştur (Liang ve ark., 2008; İleri ve ark., 2015;)



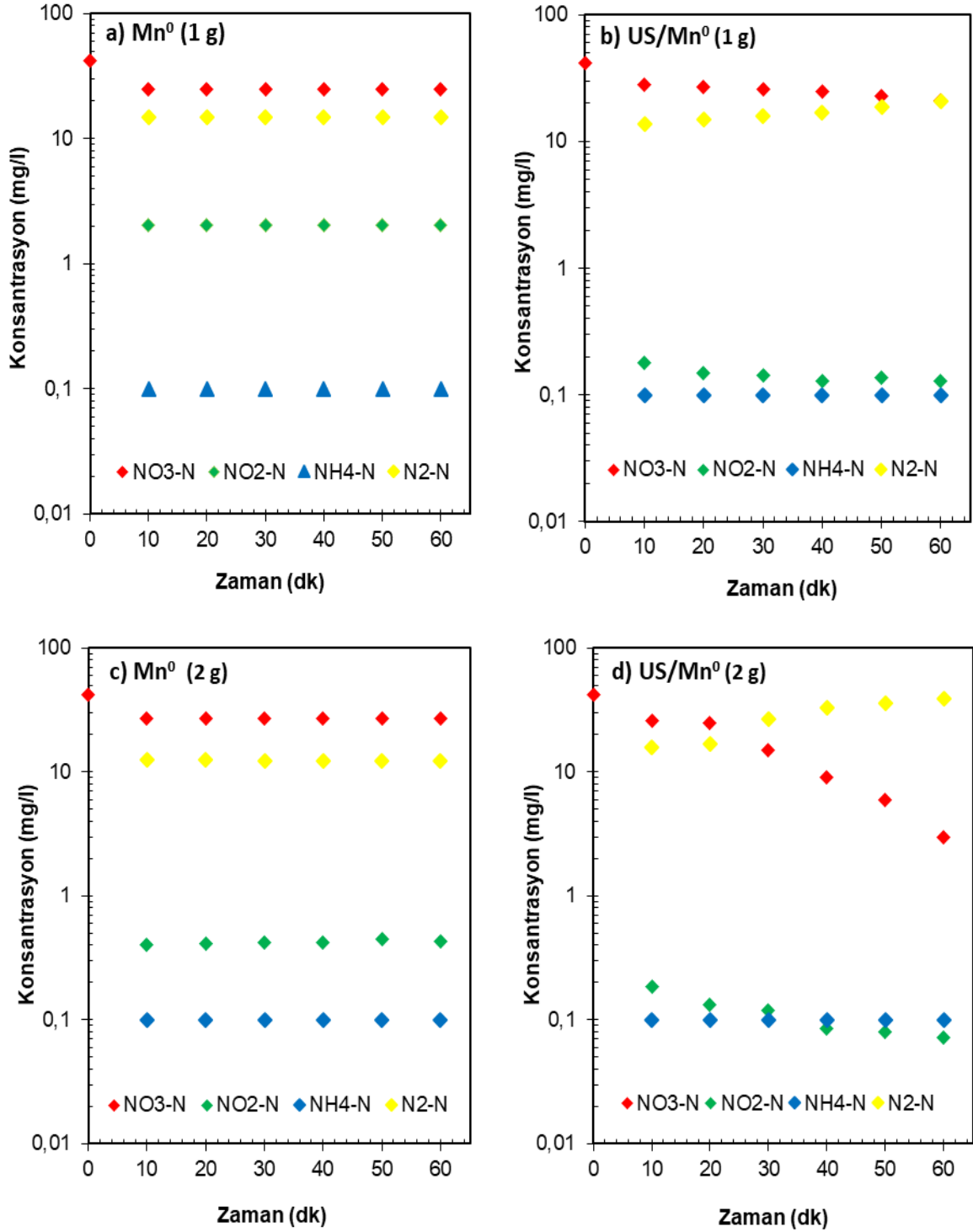
Şekil 3.5. Mn^0 ve US/Mn^0 ile nitrat indirgemesinin azotlu bileşik oluşumuna etkisi (Mn^0 dozu = 1 g; MOPs = 1 g; $C_0 = 50$ mg NO_3^- -N/l)

3.5. Ultrasonik Ortamda Sıfır Değerlikli Mangan İle Yeraltı Suyundan Nitrat Giderimi

Sentetik nitrat çözeltilerinde NO_3^- -N indirgemesi uygulandıktan sonra, Mn^0 ve US/Mn^0 prosesleri nitrat içeriği yüksek bir yeraltı suyunun arıtılmasında test edilmiştir. Bir ve 2 g Mn^0 dozunda yeraltı suyunda bulunan nitratin giderimi amacıyla yalnız Mn^0 ve birleşik US/Mn^0 uygulanarak arıtma proseslerinin etkisi karşılaştırılmıştır. İndirgeme sonucunda zamana bağlı kalan azot cinsinden nitrat ve oluşan nitrit, amonyum ve azot gazı miktarları Şekil 3.6a-d’de sunulmuştur. Mn^0 dozu 1 g uygulandığında, yeraltı suyunda yaklaşık %40 civarında NO_3^- -N giderimi sağlanmış ve buna karşılık 2 mg/l NO_2^- -N, 15 mg/l N_2 ve çok az miktarda (< 0.1 mg/l) ise NH_4^+ -N oluşmuştur (Şekil 3.6a). Doz 2 katına çıkarıldığında Mn^0 partikülleri içeren yeraltı suyunda 60 dk süre sonunda yaklaşık %41 civarında NO_3^- -N kimyasal denitrifikasyonu sağlanmış ve bu giderime karşılık ortalama 2.7 mg/l NO_2^- -N, 12.3 mg/l N_2 ve çok az miktarda (< 0.1 mg/l) ise NH_4^+ -N oluşmuştur (Şekil 3.6c). Yeraltı suyu örneği doğal bir örnek olduğundan içeriğinde yüksek miktarda kation ve anyonlar bulunmaktadır. Bu sebeple partikül yüzeyi hızla diğer iyonlar tarafından kaplanmakta ve yüzey aktivasyonu ile kimyasal denitrifikasyon verimi azalmaktadır.

Birleşik yapılan deneyde (US/Mn^0) 1 g Mn^0 partikülü kullanıldığında 60 dk süre sonunda yaklaşık %50 civarında nitrat giderimi sağlanmış ve 0.4 mg/l NO_2^- -N, 20.5 mg/l N_2 ve çok az miktarda (< 0.1 mg/l) ise NH_4^+ -N oluşmuştur (Şekil 3.6b). İki g Mn^0 dozunda yapılan deneyde ultrases uygulamasıyla birlikte nitrat kimyasal denitrifikasyonunun ciddi ölçüde arttığı belirlenmiştir. Nitrat giderimi %93 seviyesine çıkmış ve arıtma sonucunda 0.02 mg/l NO_2^- -N, 38.9 mg/l N_2 ve çok az miktarda (< 0.1 mg/l) ise NH_4^+ -N elde edilmiştir (Şekil 3.6d). Bu sonuçlara göre, ultrasonik kaviteasyon sayesinde Mn^0 partikül yüzeyi daha aktif hale geldiğinden nitratin indirgemesi kayda değer ölçüde hızlanmış ve bunun sonucu olarak da ortamda ağırlıklı olarak N_2 gazı oluşmuştur. Ultrases mekanik kuvvet etkisi ile partikül yüzeyinde pasif film oluşumu daha az olduğundan nitrat giderim verimi de yüksek elde

edilmiştir. Yapılan bir çalışmada, yeraltı suyundan nitratın gideriminde magnezyum tek başına kullanıldığında nitrat indirgemesi düşük iken, ultrases gücü ve doz miktarını arttırınca nitratın magnezyumla denitrifikasyonunun ciddi ölçüde arttığı belirlenmiştir (İleri ve ark., 2015).



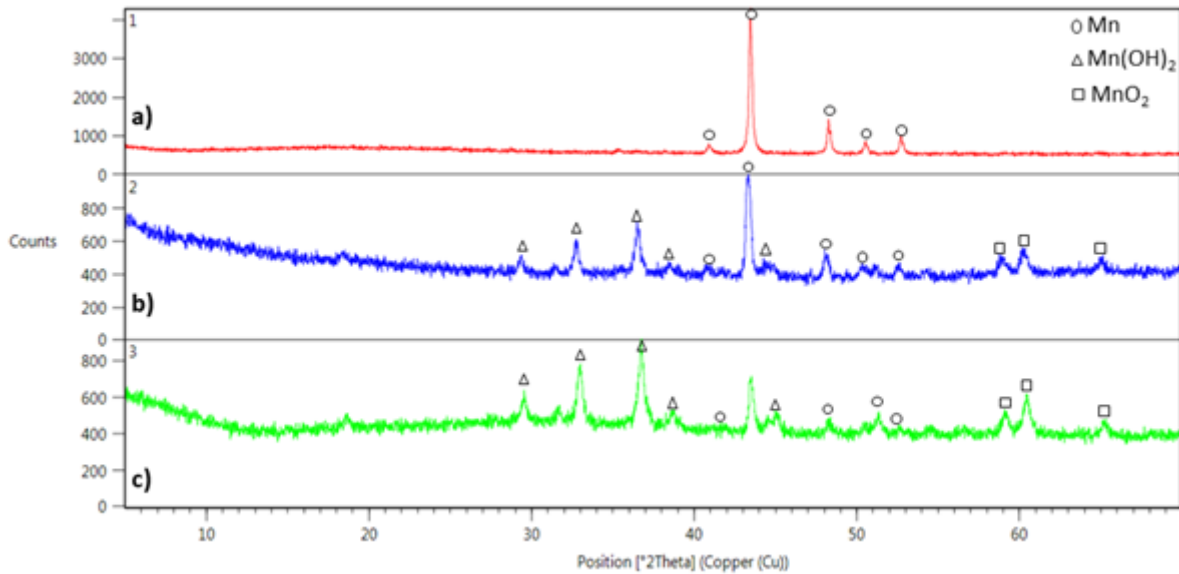
Şekil 3.6. Mn⁰ ve US/Mn⁰ ile yeraltı suyunda bulunan nitratın indirgemesi sonucunda oluşan azotlu bileşiklerin zamana bağlı değişimi (C₀ = 42 mg NO₃⁻-N/l; MOPs = 1 g)

3.6. Sıfır Değerlikli Mangan İle Nitrat Giderim Reaksiyonunun XRD Analiz Sonucu İle Açıklanması

Reaksiyon sonrası nitratın su içerisinde kimyasal denitrifikasyonuna bağlı olarak Mn^0 partiküllerinin minerolojik yapısında meydana gelen değişiklikler XRD analizi ile tespit edilmiş ve Şekil 3.7b ve c'de gösterilmiştir. Partikül minerolojik yapısında meydana gelen değişiklikleri belirlemek amacıyla Mn, mangan hidroksit ($Mn(OH)_2$) ve mangan dioksit (MnO_2) karşılık gelen pik şiddeti değerleri ölçülmüştür. X-ışını kırınımı (XRD) analizine göre, Mn^0 partikülünün çoğunlukla Mn formunda olduğu görülmektedir (Şekil 3.7a). Nitrat indirgemesinde Mn^0 partikülü tek başına kullanıldığında reaksiyon sonunda oksit formlardan MnO_2 ve $Mn(OH)_2$ oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.7b). Nitratın indirgemesi sonucu sıfır yüklü mangan Mn^{+2} ,ye yükseltgenerek $Mn(OH)_2$ ile MnO_2 katısı şeklinde çöktüğü XRD analizi ile belirlenmiştir. Mangan metalik partiküllerinin suya ilave edildikten hemen sonra oksit formlarının oluşması sonucu partikül yüzeyini kaplayarak reaktif özelliğini kaybettiği anlaşılmaktadır (Eşitlik 10, 11).



US/ Mn^0 uygulaması ile nitratın kimyasal denitrifikasyon kapasitesi ciddi anlamda iyileştirilmiştir. US/ Mn^0 birlikte kullanıldığında, $Mn^0/0$ kHz ile pik şiddetleri arasında fark olduğu tespit edilmiştir. Ultrases etkisiyle partikül yüzeyine artan difüzyon hızı ile daha fazla nitrat giderimi sağlandığı ve hızlanan reaksiyon sonucu Mn^0 elementi içeriğinin azalmasıyla MnO_2 ve $Mn(OH)_2$ oksit formların pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 3.7c). Oluşan oksit formların fazla olması Mn^0 partikülü ile nitratın daha fazla reaksiyona girdiğini ve indirgeniğini göstermektedir.



Şekil 3.7. Sıfır değerlikli mangan partikülünün reaksiyon öncesi (a) Mn^0 ve reaksiyon sonrası b) $Mn^0/0$ kHz; c) $Mn^0/40$ kHz XRD sonucu ($C_0 = 50$ mg NO_3^- -N/l; $t = 60$ dk)

4. Sonuç

Sentetik ve yeraltı suyunda bulunan nitratın indirgenmesinde amonyum veya tercihen azot gazına dönüşümü sağlamak amacıyla sıfır değerlikli mangan (Mn^0) tekli ve birleşik US/ Mn^0 prosesi kullanılmış ve partikül dozu (0.5–2 g) ile reaksiyon süresi (0–60 dk) parametrelerinin etkisi kesikli testler ile araştırılmıştır. Birleşik US/ Mn^0 ile partikül yüzey alanının artması ve çap aralığının azaltılması sağlanarak nitrat indirgenmesi daha kısa sürede ve düşük dozda sağlanmıştır. Birleşik US/ Mn^0 uygulaması ile en yüksek giderim verimi 1 g dozda ve 20. dk'da elde edilirken; yalnız Mn^0 kullanıldığında 2 g dozda ve 40. dk'da elde edilmiştir. Ultrases kavitasyonu reaksiyon hızını ve difüzyonu arttırdığı için nitrat kimyasal denitrifikasyonun oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Mn^0 ve US/ Mn^0 proseslerinin nitrat giderimine olan etkisinin daha net açıklanabilmesi için XRD analizi yapılmış ve oluşan oksit formların (MnO_2 , $Mn(OH)_2$) birleşik US/ Mn^0 prosesinde daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Oluşan oksit formların fazla olması Mn^0 partikülü ile nitratın daha fazla reaksiyona girdiğini ve indirgenmediğini göstermektedir. Optimum deneysel şartlar dikkate alınarak, nitrat bakımından zengin bir yeraltı suyunun arıtımında Mn^0 ve US/ Mn^0 proseslerinin etkisi araştırılmıştır. Bir ve 2 g Mn^0 dozunda, nitrat giderim verimleri sırasıyla Mn^0 partikülü için %40 ve %41 iken; birleşik US/ Mn^0 prosesleri için sırasıyla %51 ve %93 oranında giderim verimleri elde edilmiştir. Yeraltı suyunda yüksek konsantrasyonda bulunan katyon ve anyon bileşikleri partikül yüzeyini hızla kaplayarak giderim kapasitesinin düşmesine sebep olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, Mn^0 ve US/ Mn^0 proseslerinin nitratın kimyasal denitrifikasyonunda etkili prosesler olduğu tespit edilmiştir. Ultrases prosesinin Mn^0 yüzey aktivitesine etkisinin yüksek olması ile nitrat giderim verimi düşük doz ve kısa sürede elde edilmiştir. Birleşik US/ Mn^0 ile ilgili yapılan çalışma literatürde bulunmadığından elde edilen bu sonuçların bundan sonraki atıksu veya yeraltı suyunda bulunan diğer kirleticilerin giderimi konusunda yapılacak çalışmalar için önemli bir referans olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yürütülen bu çalışma, TÜBİTAK 2209–A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı 1919B011602884 numaralı projesi tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK'a desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Adeyemi Y.G., 2001. Reviews-sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 4681-4715.
- Agrawal G.D., Lunkad S.K., Malkhed T., 1999. Diffuse Agricultural Nitrate Pollution of Groundwaters in India. *Water Science and Technology*, 39 (3): 67–75.
- Almasri M.N., 2007. Nitrate Contamination of Groundwater: A Conceptual Management Framework. *Environmental Impact Assessment Review*, 27 (3): 220–242.
- Almasri M.N., Kaluarachchi J.J., 2004. Assessment and Management of Long-term Nitrate Pollution of Groundwater in Agriculture-dominated Watersheds. *Journal of Hydrology*, 295 (1-4): 225–245.
- APHA, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- Archana Sharma S. K., Sobti R.C., 2012. Nitrate Removal from Groundwater: A Review. *E-Journal of Chemistry*, 9 (4): 1667–1675.
- Bokare A.D., Cho W., 2008. Zero-valent Aluminum for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants. *Environmental Science and Technology*, 43 (18): 7130–7135.
- Chiu Y.T., Lin C.H., Jechan Lee J., Andrew Lin K.Y., 2019. Reduction of Nitrate to Nitrite in Water by Acid-washed Zero-valent Zinc. *Separation Science and Technology*.
- Choe S., Liljestrand H. M., Khim J., 2004. Nitrate Reduction by Zero-valent Iron under Different pH Regimes. *Applied Geochemistry*, 19 (3): 335–342.
- Crane R.A., Scott T.B., 2012. Nanoscale Zero-valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212: 112–125.
- Dada A.O., Adekola F.A., Odebunmi, E.O., 2017. A Novel Zerovalent Manganese for Removal of Copper Ions: Synthesis, Characterization and Adsorption Studies. *Applied Water Science*, 7 (3): 1409–1427.
- Doğanlar D.U., 2006. Effects of Wastewater Irrigation on Groundwater Quality. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye. (Yüksek Lisans Tezi)

- Fargas D. R., 2017. In Situ Groundwater Remediation Treatments: Natural Denitrification Study and Nano Zero-Valent Iron Production. Universitat Politècnica De Catalunya, Natural Resources and Environment Doctorate Programme, İspanya. (Doktora Tezi)
- Geiger C.L., Ruiz N.E., Clausen C.A., Reinhart, Quinn J.W., 2002. Ultrasound Pretreatment of Elemental Iron: Kinetic Studies of Dehalogenation Reaction Enhancement and Surface Effects. *Water Research*, 36 (5): 1342-1350.
- Harter T., 2009. Agricultural Impacts on Groundwater Nitrate, Nitrates in Groundwater. *Southwest Hydrology Magazine*, 8 (4): 1-38.
- Hu H.Y., Goto N., Fujie K., 2001. Effect of pH on the Reduction of Nitrite in Water by Metallic Iron. *Water Research*, 35 (11): 2789–2793.
- Hwang Y.H., Kim D.G., Shin H.S., 2011. Mechanism Study of Nitrate Reduction by Nano Zero-valent Iron. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1513–1521.
- İleri B., Ayyıldız O., Apaydın O., 2015a. Ultrasound-assisted Activation of Zero-Valent Magnesium for Nitrate Denitrification: Identification of Reaction by-Products and Pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 292: 1–8.
- İleri B., Apaydın O., Ayyıldız O., 2015b. Birleşik Ultrases ve Sıfır Değerlikli Magnezyum ile Nitratın pH Kontrollü Denitrifikasyonu. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 33 (4): 489-501.
- İleri B., 2016. Ultrases ve Sıfır Yüklü Metal Partikülleri (Al^0 ve Mg^0) ile Nitratın Denitrifikasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye. (Doktora Tezi)
- Kapoor A., Viraraghavan T., 1997. Nitrate Removal from Drinking Water-Review. *Journal of Environmental Engineering*, 123 (4): 371–380.
- Keeney D., Olson R.A., 1986. Sources of Nitrate to Groundwater, *Critical Reviews in Environmental Control*, 16 (3): 257-304.
- Kumar M., Chakraborty S., 2006. Chemical Denitrification of Water by Zero-valent Magnesium Powder. *Journal of Hazardous Materials*, 135 (1-3): 112–121.

- Liang F., Fan J., Guo Y., Fan M., Wang J., Yang H., 2008. Reduction of Nitrite by Ultrasound-dispersed Nanoscale Zero-valent Iron Particles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(22): 8550-8554.
- 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.
- Mahamuni N.N., Adewuyi Y.G., 2009. Advanced Oxidation Processes (AOPs) Involving Ultrasound for Waste Water Treatment: A Review with Emphasis on Cost Estimation. *Ultrasonic Sonochemistry*, 17 (6): 990-1003.
- Mason T.J., Peters D., 2001. *Advances in Sonochemistry, Ultrasound in Environmental Protection*, Volume 6, JAI an Imprint of Elsevier Science, England.
- Mason T.J., Peters D., 2002. *Practical Sonochemistry, Power Ultrasound Uses and Applications*, 2nd Edition, Horwood Publishing Limited, England.
- Morais N.L.P.A. De, Brett C.M.A., 2002. Influence of Power Ultrasound on the Corrosion of Aluminium and High Speed Steel. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32: 653–660.
- Oğuz T. C., 2015. İçme Suyu Arıtımında Yaygın Olarak Karşılaşılan Su Kalite Problemleri ve Arıtımı İçin Çözüm Önerileri. *Uzmanlık Tezi*, T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara.
- Panda A. P., Rout P., Jena K.K., Alhassan S. M., Kumar S.A., Jha U., Dey R. K., Swain S.K., 2019. Core–Shell Structured Zero-Valent Manganese (ZVM): A Novel Nanoadsorbent for Efficient Removal of As(III) and As(V) from Drinking Water. *J. Mater. Chem. A*, 2019 (7): 9933-9947.
- Patel U., Suresh S., 2006. Dechlorination of Chlorophenol by Magnesium-Silver Bimetallic System. *Journal of Colloid and Interface*, 299 (1): 249–259.
- Polat R., Elçi A., Şimşek C., Gündüz O., 2007. İzmir-Nif Dağı Çevresindeki Yeraltı Suyu Nitrat Kirliliği Boyutunun Mevsimsel Değerlendirilmesi. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-27 Ekim 2007, İzmir.

- Ramavandi B., Mortazavi S.B., Moussavi G., Khoshgard A., Jahangiri M., 2011. Experimental Investigation of the Chemical Reduction of Nitrate Ion in Aqueous Solution by Mg/Cu Bimetallic Particles. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 102 (2): 313–329.
- Suzuki T., Moribe M., Oyama Y., Niinae M., 2012. Mechanism of Nitrate Reduction by Zero-valent Iron: Equilibrium and kinetic studies. *Chem. Eng. J.*, 183, 271-277.
- Tsai Y.J., Chou F.C., Cheng T.C., 2009. Coupled Acidification and Ultrasound with Iron Enhances Nitrate Reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2–3): 743–747.
- TS266, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Ankara.
- Zhu I., Getting T., 2012. A Review of Nitrate Reduction Using Inorganic Materials. *Environmental Technology Reviews*, 1 (1): 46-58.
- Zhang J., Hao Z., Zhang Z., Yang Y., Xua X., 2010. Kinetics of Nitrate Reductive Denitrification by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Process Safety and Environmental Protection*, 88: 439–445.