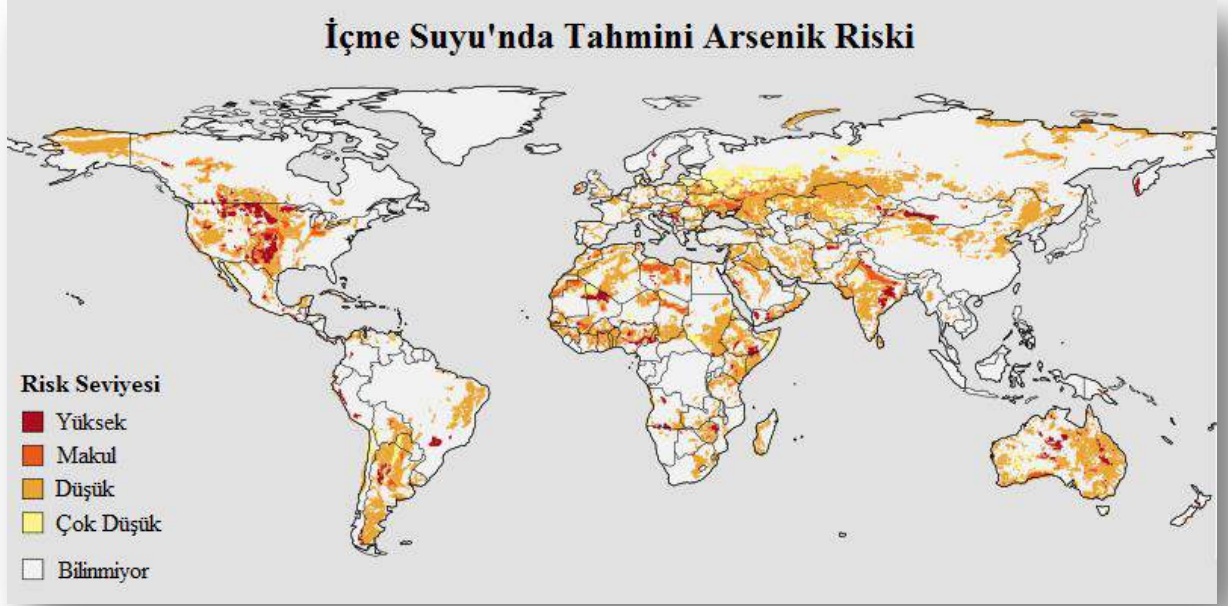


İÇME SUYU KAYNAKLARINDA ARSENİK ARITIMI



Prof. Dr. Mustafa ÖZTÜRK
Müsteşar
Çevre ve Şehircilik Bakanlığı

ANKARA-2017

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	3
2. ARSENİK TÜRLERİ	6
3. ARSENİĞİN SAĞLIK ÜZERİNE ETKİSİ.....	9
4. SULARDA ARSENİK ARITIMI	11
4.1. İndirgeme/Yükseltgeme	12
4.2. Pıhtılaştırma, Yumaklaştırma ve Çöktürme.....	16
4.3. Adsorpsiyon ve İyon Değişirme	21
4.4. Aktif Alümina	24
4.5. Demir Oksit Esaslı Sorbentler.....	27
5. ARSENİK ARITMA MALİYETİ.....	28
6. KAYNAKLAR.....	29

1. GİRİŞ

Dünyada çoğu şehirlerde yeraltı suları önemli miktarda içme suyu kaynağıdır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) kriterlerine göre, içme suyunda arsenik konsantrasyonu 10 µg/l'ten yüksek olamaz. Bu standardı aşan seviyeler, genellikle yeraltı suyunun jeotermal prosesler, mineral çözünmesi (örneğin pirit oksidasyonu), madencilik faaliyetleri, oksitleyici ortamlarda desorpsiyon ve indirgeyici desorpsiyon ve çözünmesi ile kirlenebilir.

İnsanlar için arseniğin kaynağı sadece içme suyu değildir. Özellikle arsenik konsantrasyonu yüksek alanlarda, sulama suları ve kirlenmiş toprakla gıda zincirine girmesi, arsenik toksisitesinin birincil nedenini temsil eder.

2012 yılında, dünya çapında yaklaşık 202 milyon kişinin içme sularındaki arsenik konsantrasyonlarının 50 µg/l'in üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Bunu 2001'deki 130 milyon kişi ile karşılaştırdığımızda, etkilenen insan sayısında önemli bir artışın olduğu söylenebilir.

Dünya'da yeraltı sularında arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkeler; Hindistan, Bangladeş, Pakistan, Şili, Çin, Arjantin, Meksika, Tayvan, Vietnam'dır. Bu ülkelerde arseniğin sağlık üzerine etkileri ve artımı ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmıştır.

Birleşmiş Milletlerin 2006 tarihli İnsani Gelişme Raporu'nda; Türkiye, sulardaki arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkeler arasında yer almaktadır. Yer altı sularında arsenik problemi olan başlıca ülkeler arasında Türkiye'nin yanı sıra Arjantin, Bangladeş, Şili, Çin, Macaristan, Hindistan, Meksika, Tayvan, Vietnam gibi ülkeler de gösterilmektedir.

Ülkemizde özellikle içme suyunda arsenik konsantrasyonu, Dünya Sağlık Örgütü limit değerleri esas alınarak 50 mg/l'ten 10 mg/l'ye indirilmiştir. Bu mevzuat çıkarılırken yerel yönetimlere gerekli yatırımları yapmaları için

süre verilmiştir. Ülkemizin bazı bölgelerinde yapılan ölçümlere göre içme suyu kaynaklarında arsenik konsantrasyonu yüksek bulunmuştur (Tablo1).

Tablo 1. Çeşitli Bölgelerde İçme Suyu Kaynaklarında Arsenik Konsantrasyonu

Yerleşim Bölgesi	Arsenik Konsantrasyonu µg/lit
Hisarcık-Kütahya Çeşme Suyu,	380
Kuyu Suyu,	50
Yüzeysel Su	510
İğdeköy-Emet-Kütahya Yüzeysel- yer Altı Suyu	10-20 10-77
Bursa İçme suyu Kaynağı	0,051-21
Bigadiç-Balıkesir Yer altı suyu	30-900
Eşme-Uşak Yer altı suyu	50

İzmir Büyükşehir Belediyesi mücavir alanında 2008 yılında çeşitli kuyularda yapılan arsenik ölçümlerinde arsenik konsantrasyonu, Göksu'da 59 µg/lit, Sarıkız'da 32 µg/lit, Menemen'de 10 µg/lit ve Halkapınar'da ise 13 µg/lit ölçülmüştür. İnsan sağlığını korumak için arsenik içeren içme suları seyreltildikten veya arıtıldıktan sonra şebeke sistemine verilmelidir.

Türkiye'de yeraltı suyu arsenik konsantrasyonları esas alınarak arsenik haritası çıkarılmalıdır. Böylece riskli sular ve alınması gereken önlemler ortaya konabilir.

Bu çalışmada ham içme suyu kaynaklarında bulunması muhtemel arsenik kirleticinin nasıl giderileceği üzerinde detaylı durulmuştur. İçme suyundan arsenik giderimi zor değildir. Ancak bu tür tesislerin sürekli işletilmesi gereklidir. Mevcut küçük kapasiteli, mali ve teknik kapasitesi yetersiz olan

yerel yönetimlerin, bu tür içme suyu arıtma tesislerini işletmeleri mümkün değildir.

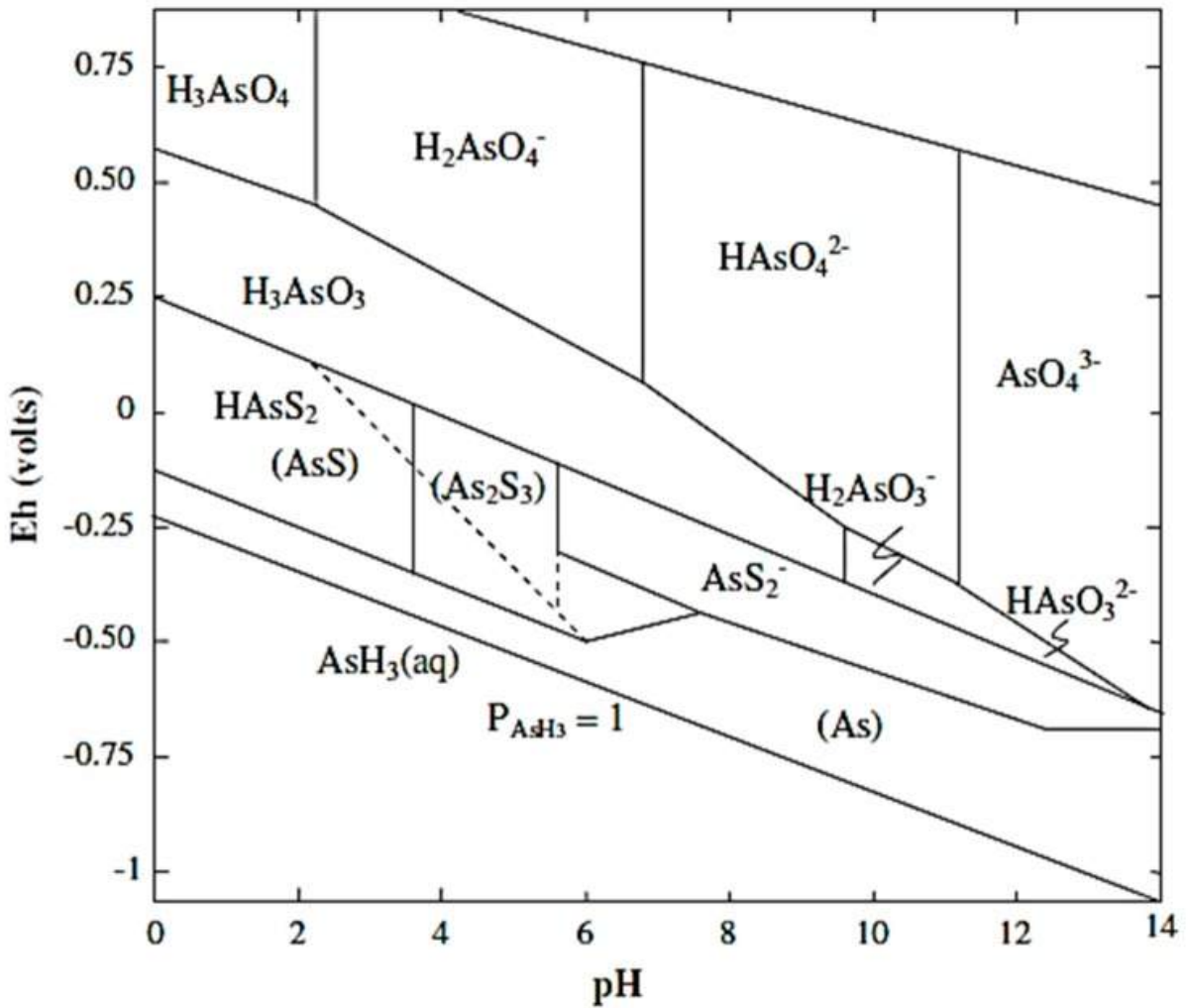
Dolayısıyla su kaynaklarının yönetimi ve tahsisi, tarımda ve sanayide su yönetimi, içme suyunun tketickiye sağlıklı ve kaliteli ulaştırılması ve atık suların uzaklaştırılması dahil bir su kanununun çıkarılmasında yarar vardır. Su kanunu ile çok başlılığa son verilmelidir. Yetki ve sorumluluklar net olarak belli olmalıdır.

Küresel ısınmadan ve konfor yapısının artmasından dolayı suya olan talep her geçen gün artmaktadır. İklım değişikliğinden dolayı ülkemiz orta ölçekte sel ve kuraklık tehdidi altındadır. Sel ve kuraklık daha sık, şiddetli ve ani olarak görülmektedir. Buda su kaynaklarına zarar vermektedir.

2. ARSENİK TÜRLERİ

Arsenik yeryüzünün yirminci, deniz suyunun on dördüncü ve insan vücudunun on ikinci en bol bulunan elementidir.

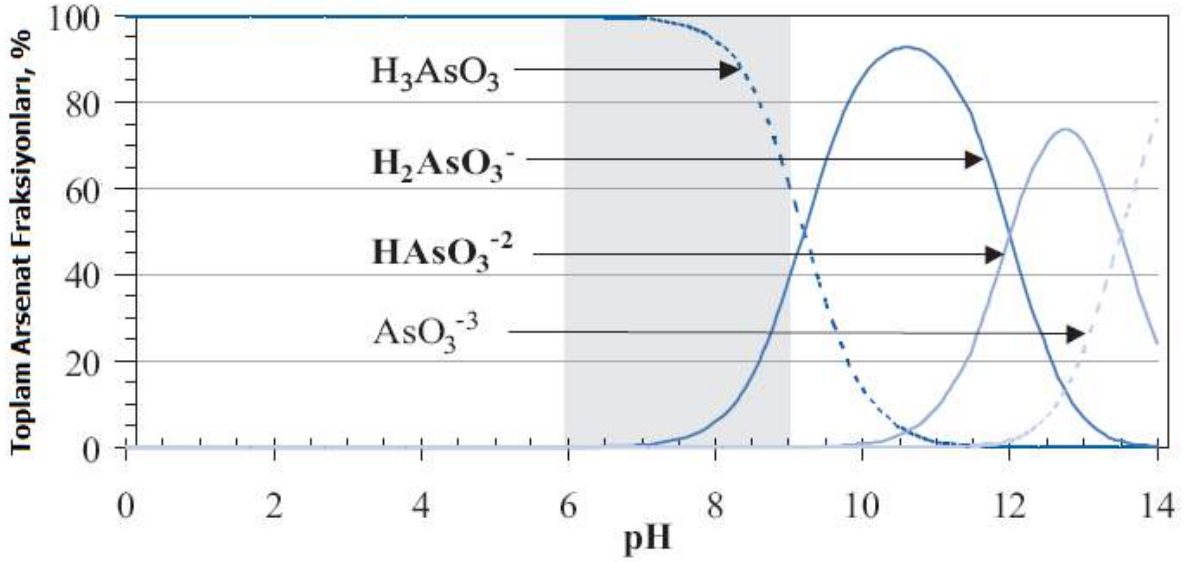
Arsenik türlerinin suda bulunma türleri ortamın pH'na ve redoks potansiyeline bağlıdır. Düşük pH ve orta indirgeme şartlarında (>100 mV), arsenik(3) termodinamik olarak stabildir ve arsenik (3) bileşikleri, genelde H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_4^{3-} şeklinde bulunur. Şekil 1'de normal şartlar altında sistem içinde, arseniğin formlarının Eh-pH diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 1. pH-Eh Bağlı Olarak Arsenik Türlerinin Değişimi

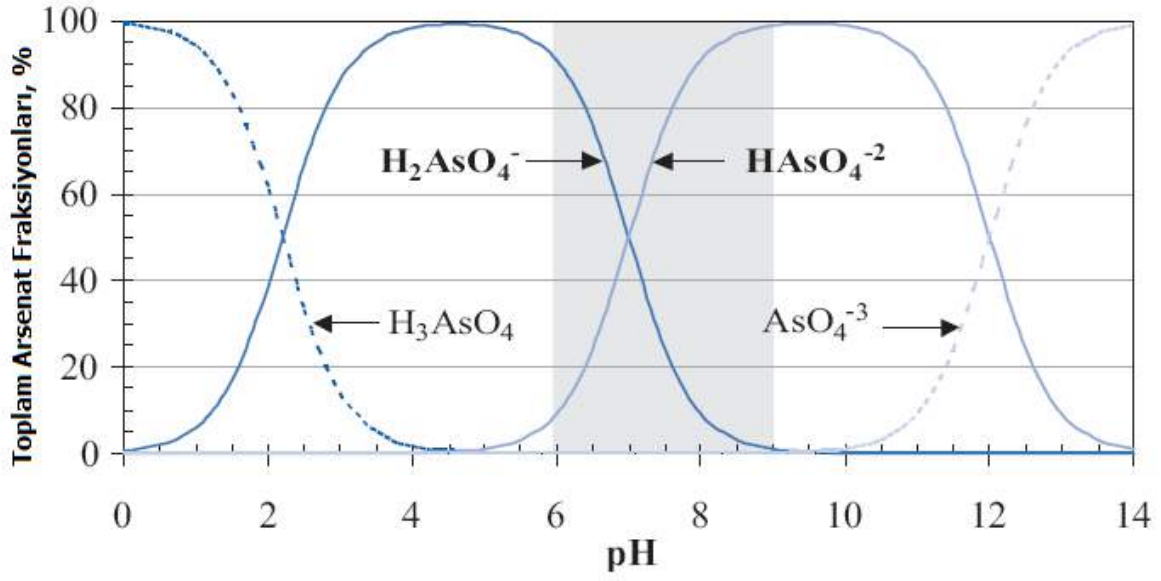
Doğal sularda arseniğin iki hakim bileşiği As(3) ve As(5) olarak bilinen AsO_3^{-3} ve AsO_4^{-3} dür. Arsenik(3) bileşikleri, arsenat (5)'e göre suda 4 ila 10 kat suda çözünür halde bulunur. Arseniğin pH'a bağlı olarak değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Oksijenli şartların (oksidasyon) hakim olduğu durumlarda arsenik, arsenik(3) halinde bulunur. pH bağlı olarak arsenik(5) türleri Şekil 3'de verilmiştir.

Arsenik(3), suyun pH'a bağlı olarak değişik formda bulunur. As(3), pH, 2 ila 7 arasında genel olarak H_3AsO_3 halinde bulunmaktadır. Suyun pH, 8 üzerinde olduğu zaman yine ortamın pH'a bağlı olarak As(3), $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{-2}$, AsO_3^{-3} halinde bulunmaktadır.



Şekil 2. pH'a Bağlı Olarak As(3) Türleri

As(5), su ortamının pH'ına bağlı olarak değişik formda bulunur. Bu formlar Şekil 2'de detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 3. pH'a Bağlı Olarak As(5) Türleri

Yer altı sularında genel olarak anaerobik şartlar hakim olduğu için tüm arsenik bileşikleri genel olarak ortam şartlarına da bağlı olarak As(3) halinde bulunur. Aerobik şartlarda ise arsenik genel olarak As(5) halinde bulunur. Çünkü arsenik(3), su içinde bulunan oksijeni kullanarak As(5) dönüşür.

Arsenik doğal suyun pH ve redoks potansiyeline bağlı olarak birkaç formda bulunur. Doğal suların tipik pH değeri olan 5-8 arasında genel olarak iki oksitleme halinde bulunur. Bunlar genel olarak Arsenik(3) bileşiği H₃AsO₃ iyonu halinde ve Arsenik(5) H₂AsO₄⁻ ve HAsO₄⁻² iyonları halinde suda çözünür halde bulunur.

3. ARSENİĞİN SAĞLIK ÜZERİNE ETKİSİ

Arsenik toksik, sağlık açısından zararlı, kanser yapıcı bir maddedir. Özellikle inorganik arsenik bileşikleri organoarsenik bileşiklerine göre çok toksiktir. Arsenit, arsenata göre 30 ila 40 kat daha toksittir. Farklı arsenik türlerinin toksisitesi; arsenite > arsenate > mono-metilarsonat (MMA) > dimetilarsonat şeklinde değişmektedir.

Araştırmalar, arsenit [As (III)] ve arsenat [As (V)]'ın insan vücudundaki birçok organı etkileyebileceğini göstermiştir. Yetişkin bireyler için öldürücü doz 1- 4 mg As/kg vücut ağırlığıdır.

Uzun süreli içme suyu olarak arsenikli su kullanıldığı zaman pikmentasyon değişikliği, deri kalınlaşması, nörolojik bozukluğu, adale zayıflığı, iştah eksikliği ve bulantı yanında deri, akciğer, mesane ve böbrek kanserine sebep olmaktadır.

Doğal sularda arsenik dünya çapında büyük bir problemdir. Arsenik kirliliği birçok çalışmada araştırıldı. Dünyada Hindistan, Bangladeş ve Nepal gibi 21 ülke içme suyu kaynağında bulunan arsenik yüzünden risk altındadır.

Dünya Sağlık Örgütü'nün tavsiyesine göre içme suyunda arsenik için sınır değer 10 µg/l'ten fazla olmaması gerektiği halde birçok ülke hala WHO'ın daha önceki 50 µg/l sınır değerini uygulamaktadır. Çeşitli ülkelerde içme suyunda bulunmasına izin verilen maksimum arsenik konsantrasyonu değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

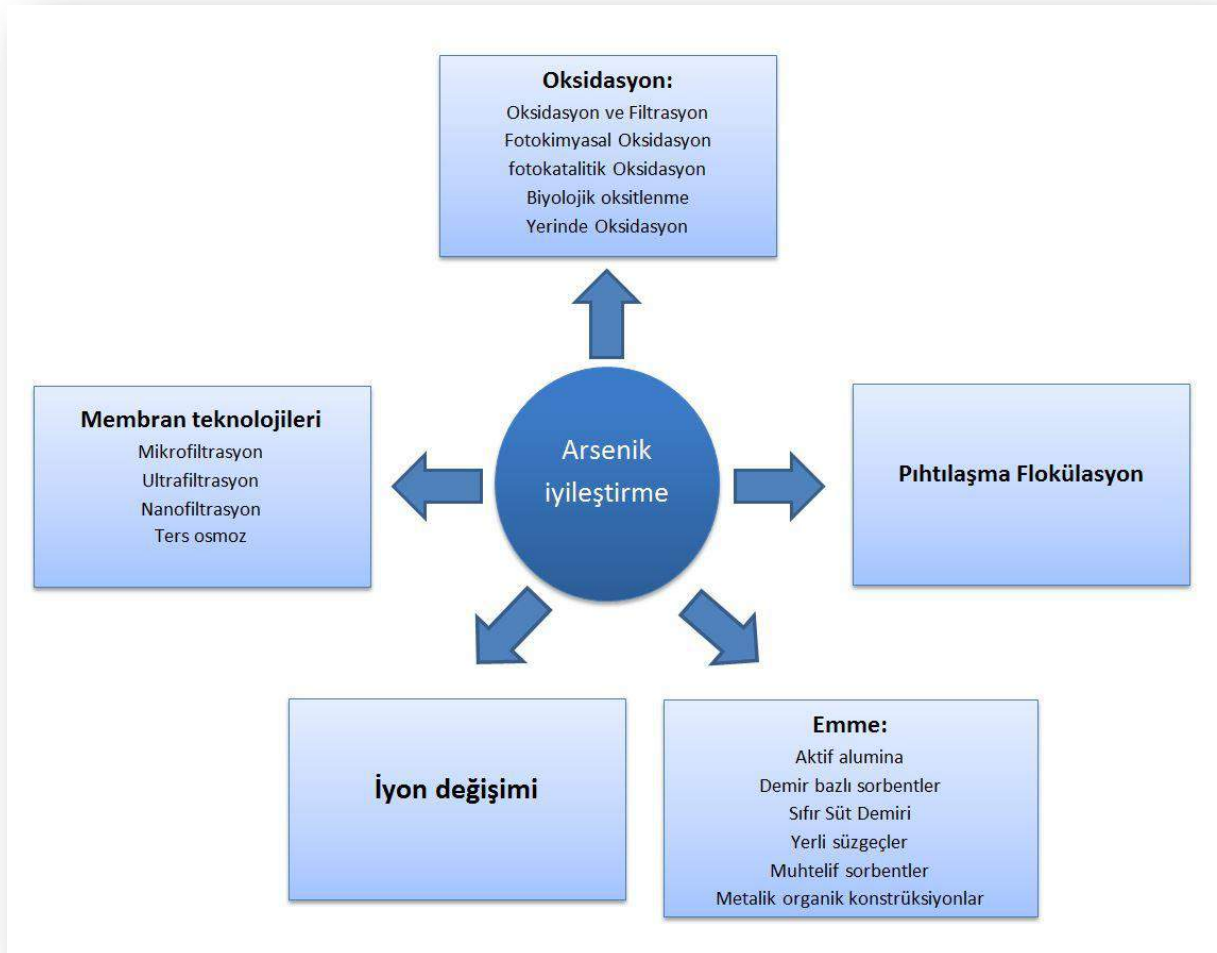
Tablo 2. Çeşitli Ülkelerde İçme Suyunda Arsenikle İlgili İzin Verilen Sınır Değeri

Ülkeler	Maksimum İzin Verilen Limitler ($\mu\text{g}/\text{lt}$)
Arjantin	50
Bangladeş	50
Çin	50
Şili	50
Hindistan	10
Meksika	50
Nepal	50
Yeni Zelanda	10
Tayvan	10
Amerika	10
Vietnam	10
A.B. Ülkeleri	10
Türkiye	10
Dünya Sağlık Teşkilatı	10

Dünyanın ve ülkemizin bazı bölgelerinde içme suyu arsenik bakımından emniyetli değildir. Bazı bölgelerde içme suyu kaynakları arsenikle kirlenmiştir.

4. SULARDA ARSENİK ARITIMI

Arsenikle kirlenmiş suyun kimyası ve bileşimi, arsenik arıtımını belirleyen başlıca faktörlerdir. Mevcut arıtma teknolojilerinin çoğu, arsenatın pH 9.2'nin altında ağırlıklı olarak şarj edilmediği için, arsenat için daha verimli olmaktadır. Bu arsenik üç değerli formunu, çöktürme, adsorpsiyon veya iyon değişimi için daha az kullanılabilir kılmaktadır. Buna göre, arıtma teknolojilerinin, arsenitten arsenat'a oksidasyonu birinci kademe, takiben ikinci kademe arsenatın uzaklaştırılması kapsayan iki aşamalı bir yaklaşım kullanarak daha etkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4, arseniğin sudan uzaklaştırılması için kullanılabilen mevcut teknolojileri özetlemektedir.



Şekil 4. Sulardan Arsenik Giderme Teknikleri

4.1. İndirgeme/Yükseltgeme

Su ortamına elektron alan (yükseltgeyici) ve veren (indirgeyici) kimyasallar ilave edilerek arseniğin kimyasal yapısı değiştirilebilir. İndirgeme yükseltgeme reaksiyonları arseniği su ortamından gidermez. Fakat diğer reaksiyonlar için ortamı optimize eder. (verimli hale getirir) Arsenik içeren suyun havalandırma ile oksidasyonu mümkün olduğu halde ön oksidasyon teknolojisinde oksidant olarak genelde klorlama, potasyum permanganat ve ozon kullanılır.

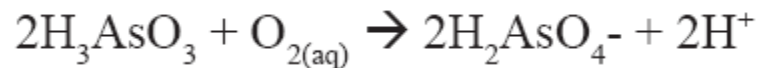
Tablo 3'de farklı oksidanların çalışma koşulları, özellikleri ve verimlilikleri yer almaktadır.

Tablo 3. Farklı Oksidanlar, Arsenatı Arsenata Oksitlemek İçin Kullanıyorlardı.

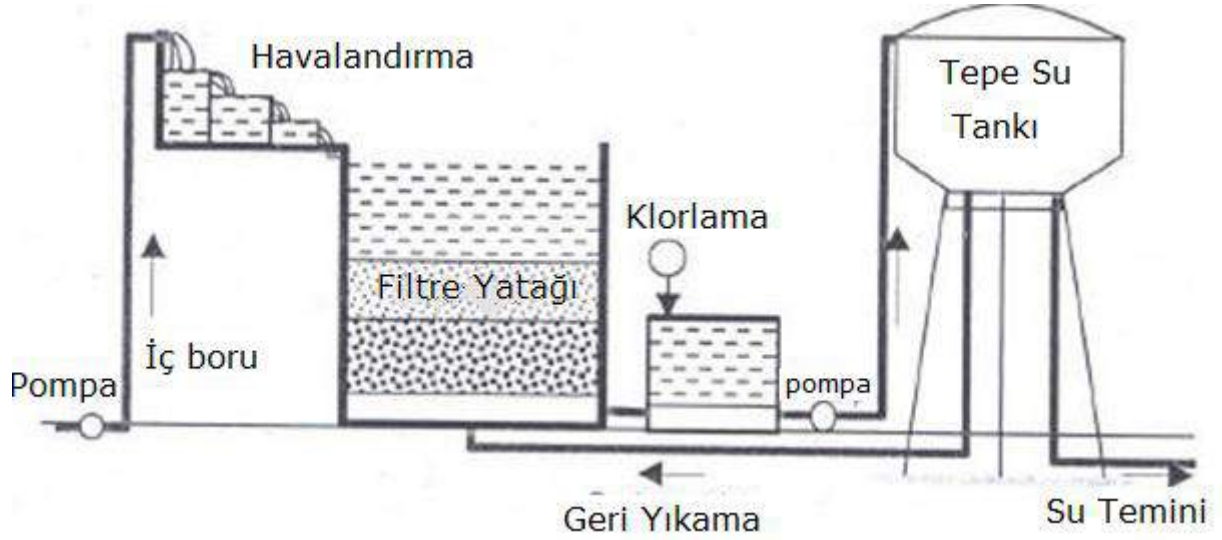
Oksidanlar	İşletim pH	Konsantrasyon olarak başlangıç	Su Türü	Uyarılar
Oksijen ve ozon	7,6-8,5	46-62 µg / L	Yeraltı	As (III) 'ün ozon tarafından oksidasyonu saf oksijen veya hava ile olduğundan daha hızlıdır. Ozon kullanılan tam oksidasyon 20 dakikadan kısa bir zamanda gerçekleşirken, saf oksijen ve hava kullanarak As (III) 'ün sırasıyla % 57'sini ve % 54'ünü oksitlemek için beş gün gerekmiştir.
Klor	8,3	300 µg / L	Deiyonize su	Başlangıç konsantrasyonu 300 µg / L'den yüksek olduğunda As(III)', aktif klor tarafından As(V) 'e tamamen oksitlenmiştir. Stokiyometrik oranı 0.99 mg Cl ₂ /mg As(III)'tür.
Klor dioksit	8,12	50 µg / L	Yeraltı	Bir saatlik temas süresinden sonra,% 86 oksidasyon verimi elde edilmiştir. Bu nispeten yüksek değer, As (III)'ün oksidasyonunun katalizine yardımcı olabilecek bazı metallerin suda bulunmasından kaynaklanmaktadır.
Monokloroamin	8,12	50 µg / L	Yeraltı	Etkili As (III) oksidasyonunu elde etmek için çok uzun süre temas gerekir. 18 saat sonra sadece % 60'lık bir oksidasyon verimi elde edildi.
Hipoklorit	7	500 µg / L	Yeraltı	500 µg / L'lik bir hipoklorit konsantrasyonu göz önüne alındığında, As (III) 'ün As (V) 'ya tam bir oksidasyonu vardı.
Hidrojen peroksit	7,5-10,3	50 µg / L	Tatlı su ve deniz suyu	As (III) oksidasyonunun etkinliği, pH 7.5'den 10.3'e yükseldiğinde geliştirildi.
Potasyum permanganat	8,12	50 µg / L	Yeraltı	Bir dakika sonra oksidasyon tamamlandı.

Fotokatalitik oksidasyon (UV / H ₂ O ₂)	8	100 µg / L	Yeraltı	Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)'in ultraviyole (UV) radyasyonla birleştirilmesi, etkili As (III) oksidasyonu ile sonuçlandı. UV dozu arttıkça, oksidasyon verimliliği de artar. As (III) 'ün 85% 2,000 mJ / cm UV dozda As (V) olarak okside edilmiştir ² .
Biyolojik Oksidasyon (örneğin kemoautotrofik arsenit oksitleyici bakteriler (CAO))	-	-	-	CAO'lar inorganik karbonun hücre maddesine sabitlenmesi sırasında terminal elektron alıcıları olarak oksijen (veya nitrat) kullanılarak arsenatın arsenata oksidasyonuna katılabilir.
Yerinde Oksidasyon	-	-	Yeraltı	Asit konsantrasyonunu <10 ug / L'ye indirmek için oksijenlenmiş su yeraltı su havzasına (akiferine) pompalanır.

Hava ile çözünür arsenik(3)'ün arsenik(5) oksidasyonu en ekonomik ve basit metottur. Fakat reaksiyon, saatler ve haftalar aldığı için oldukça yavaştır ve süre uzundur. Bu yüzden yeterli havalandırma alanına ihtiyaç vardır. Bu oldukça pahalı tesis kurulmasını gerektirir. Suda bulunan inorganik ve organik yapıları arsenik(3) bileşikleri arsenik (5) bileşiğine okside olur. Havanın oksijeni ile çözünür arsenitin arsenata dönüşüm reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Suyun pH'ı 8,3 den 6'ya düşürülmesi halinde havanın oksijeni ile reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir.



Hava ile oksidasyon ve filtrasyona örnek Şekil 5'de verilmiştir. Havalandırma işleminden sonra mutlaka filtrasyon işlemi uygulanmak zorundadır.



Şekil 5. Havalandırma ve Filtrasyonla Arsenik Giderimi

Arsenik(3), klor gazı, hipoklorit, ozon, permanganat, hidrojen peroksit ve fenton ($H_2O_2+Fe^{+2}$) gibi kimyasallar ile doğrudan okside edilebilir. Mangan oksitler gibi bazı katı maddelerde arsenik(3)'ü okside eder.

Hem klorlama hem de potasyum permanganatla oksidasyonda ortamın pH'nın 6,3-8,3 arasında olması istenir. Bu pH aralığında oksidantlar, birkaç dakika içinde arseniti arsenata okside eder. Hipoklorür ile arsenitin arsenata dönüşümü aşağıdaki denkleme verilmiştir. Stokiyometrik değerlerin 3 katı hipoklorür kullanmak gereklidir. Reaksiyon süresi 42 saniyedir. Sülfür gibi maddeler içermesi halinde reaksiyon süresi 60 saniyeye kadar çıkar.



Klor sıvı sodyum hipoklorit veya klor gazının suda çözülmüş hali kullanılır. Klor gazı ve sodyum hipoklorit ucuz ve kolay temin edilen maddelerdir. Ticari hipoklorit bileşiği %5,25-%12,5 oranında satılır. Tankların hacminin 7 ila 21 günlük hipokloriti depolayacak kapasite de olması tavsiye edilir. Klor gazının uygun şartlarda depolanması gereklidir. Aksi durumda gaz halindeki klor hızlı şekilde kaybolur.

Okside edilecek su içinde organik maddeler bulunuyorsa klor bu maddelerle reaksiyona girerek, trihalo metan gibi, organo klor yan ürün bileşikleri oluşturur. Klor oksidasyon yapılacaksa sudaki organik madde miktarının mutlaka tespit edilmesi gereklidir. Halbuki permanganat dezenfektan değildir ve yan ürün oluşturmaz, rejenere edilebilir fakat çok pahalıdır.

pH 9,2'un altında arseniği (3) değiştirmek pek mümkün olmadığı için arsenik(5)in giderimi yoğun uygulanmaktadır. pH 9,2 altında arsenik(3) genel olarak H_3AsO_3 halinde bulunur. Bu yüzden çoğu sistemlerde arsenik(3) önce arsenik(5) döndürülür.

Sadece oksidasyon kademesi ile arseniği gidermek mümkün değildir. Oksidasyon işleminden sonra mutlaka pıhtılaştırma, adsorpsiyon, filtrasyon veya iyon değiştirici işlem uygulanır.

Ozon, dezenfeksiyon, oksidasyon, koku ve tat giderimi için kullanılmaktadır. Ozon bir gazdır. %0,1 konsantrasyonda üretilmektedir. Ozon arsenik(3)'ün yanında, demir(2), mangan(2), HS^- ve organik maddeleri de okside eder. Dolayısıyla dozajını iyi ayarlamak gereklidir.

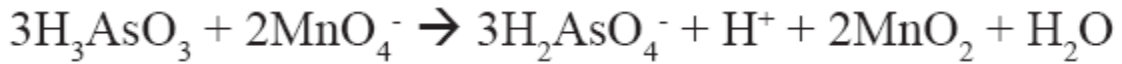
Avrupa ülkeleri ve ABD'de artan bir şekilde ozon oksidant olarak kullanılmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde ozon henüz geniş olarak kullanılmamaktadır. Ozon filtrasyon işleminden önce 2 mg/lit dozda bir dakika temas süresi içinde arsenik(3) arsenik(5) oksidasyonu yanında demir(2) ve mangan(2) de oksidasyonunda etkili olmaktadır. Aynı ozon dozunda arsenik(3)'ün yarılanma süresinin 4 dakika olduğu görülmüştür. Ozon kuvvetli bir oksidanttır. Klor gazı veya hipokloritin aksine artılmış suya nihai bakiye bırakmaz.

Ozonla arsenitin arsenata dönüşümü aşağıdaki denklemde verilmiştir. Stokiyometrik değer 3 katı ozon kullanmak gereklidir. Reaksiyon süresi

18 saniyedir. Sülfür gibi maddeler içermesi halinde reaksiyon süresi 132 saniyeye kadar çıkar.



Permanganat (MnO_4^-) arsenik(3)'in yanında, demir(2), mangan(2), HS^- ve organik maddeleri de okside eder. Ayrıca tat ve kokuyu da giderir. Bu yüzden uygulanacak permanganat dozajı iyi tespit edilmelidir. Permanganat ile arsenitin arsenata oksidasyonu reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Bu reaksiyon 36 saniye gibi kısa sürede oluşur. Sülfür gibi maddeler varsa reaksiyon 54 saniyeye kadar çıkabilir.



Bir baktereristatik etki üretmesine rağmen zayıf bir dezenfektendir.

Potasyum permanganat gelişmekte olan ülkelerde geniş olarak elde edilmektedir. Çünkü bu ülkelerde az miktarda kesse dahi tropikal antibiyotik olarak kullanılır. Uzun raf ömürlü oldukça stabil maddedir. Genelde oksidasyon işlemlerinde 60 g/lt doygun çözelti halinde uygulanır.

Oksidasyon işlemi sonucu MnO_2 bakiyesi oluşur. Bakiye mangan dünya sağlık teşkilatının belirlediği 0,5 mg/lt değerini aşmamalıdır. MnO_2 bakiyesini gidermek için filtrasyon işlemi uygulanır.

Ham su yüksek oranda çözülmüş demir içeriyorsa hidrojen peroksit etkili bir oksidant olarak kullanılabilir. Arsenik kirliliğini birlikte bertaraf ettiği için önemli bir oksidanttır.

4.2. Pıhtılaştırma, Yumaklaştırma ve Çöktürme

Arsenatı, birçok kimyasal madde ilave ederek suda az çözünür yapıya dönüştürerek çöktürmek mümkündür. En çok kullanılan kimyasallar kireç,

demir klorür ve alüminyum sülfattır. Kireç ile %90, alüminyum sülfat ile %90 ve demir bileşiği ile %95 oranında arsenik(5) gidermek mümkündür.

Çöktürme işlemi ile, kireç gibi, suda az çözünür haldeki arsenatı, kalsiyum arsenat haline dönüştürerek çöktürmek mümkündür. Arsenat içeren suya kireç ilave edilerek suyun pH 10'un üzerine yükseltilir. Su içindeki arsenat kalsiyum ile reaksiyona girerek kalsiyum arsenat halinde çöker. Arsenatı çöktürmek için ortamın pH'nın 10,5 üzerinde olması istenir. Yani su ortamının pH aralığının 11-12 olması tavsiye edilir. Bu esnada su içinde bulunan magnezyumda magnezyum hidroksit çökerken arsenatı da birlikte çöktürür. pH 10,5 altında birlikte çöktürme ile arsenat ancak %10 oranında bertaraf edilebilir.

Karbon dioksitli ortamlarda kalsiyum arsenatın stabil olması mümkün değildir. Karbon dioksitli ortamda kalsiyum, kalsiyum karbonata ve arseniğe dönüşür. Böylece arsenik suda çözünür hale geçer. Fazla kireç ilavesiyle çözünür haldeki arsenik konsantrasyonunu 10 µg/lt altına indirmek mümkündür. Oluşan katı madde çöktürme ve filtrasyonla ortamdan giderilir. Arsenat içeren su içine yumaklaştırıcı ilave edildiği zaman belli süre karıştırma sonucu yumak oluşur. Arsenik ilave edilen kimyasala bağlanarak çözünmez hale dönüşür. Oluşan katı madde askıda kalır. Pıhtılaştırma işleminden sonra yumaklaştırma işlemi ile katı maddeler bir araya getirilerek yumaklar büyür. Büyüyen yumağın çökmesi daha kısa sürede olur. Çöktürme İşleminde sonra geriye kalması muhtemel askıda katı maddeler filtrasyon işlemi ile giderilir.

Kireçle arsenat bertarafında aşırı derecede çamur oluşur. Tipik çamur konsantrasyonu %1-4 arseniktir. Çamur bertaraf edilmeden önce yoğunlaştırılmalı ve suyunun alınması gereklidir. %1-4 arsenik içeren arıtma çamuru tehlikeli atıktır ve özel olarak bertaraf edilmesi veya arseniğin geri kazanılması gereklidir.

Kimyasal bir madde ilave edilerek arsenikle bir reaksiyon oluşturarak arseniği çözünür formdan çözünür olmayan forma dönüştürmek mümkündür. Arseniği arsenik(3) sülfür, alüminyum arsenat veya demir arsenat halinde sudan ayrıştırarak çöktürmek mümkündür.

As_2S_3 halinde arseniği çözünür olmayan forma dönüştürmek için su ortamının pH'nın 4 altında olması istenir.

Arsenik arıtımında en fazla kullanılan metotlardan biride yumaklaştırma ve filtrasyondur. Üç değerlikli metal tuzları (alüminyum sülfat, demir klorür gibi) kullanılarak yumaklaştırma ve filtrasyon işlemi sonucu arsenat giderilir. Bu tür arıtma metodu ile arsenat, bulanıklık, demir, mangan, fosfat ve flüorür yanında birçok askıda ve çözünmüş katı madde giderilir. Koku, renk ve trihalometan oluşturma potansiyelini önemli oranda düşürmek mümkündür.

Pıhtılaştırma, yumaklaştırma ve filtrasyon işlemi esnasında arsenat, üç temel mekanizma ile giderilir. Bunlar:

- Çökeltme: Çözünür olmayan $Al(AsO_4)$ veya $Fe(AsO_4)$ bileşiklerinin oluşumu,
- Birlikte çöktürme: Çözünür arsenik türlerini büyüyen metal hidroksit fazı içinde birleştirme,
- Adsorpsiyon: Çözünür arseniğin çözünür olmayan metal hidroksitin dış yüzeyine elektrostatik bağlanması

şeklinde gerçekleşmektedir. Bu üç işlem birbirinden bağımsız olarak kirletici bertarafına katkıda bulunur. Arsenat bertarafında sadece çökeltme önemli rol oynamaz, birlikte çöktürme ve adsorpsiyonda giderime katkıda bulunmaktadır.

Demir 3 bileşiği ile arsenatı, demir arsenat, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, halinde çöktürmek için ortamın pH'ının 5,5 ila 8,5 arasında olması yeterlidir. Ön

klorlama işleminden sonra demir ile arsenat gideriminde verimlilik %90'nın üzerindedir. Klorlu ve klorsuz şartlara göre pıhtılaştırma ve yumaklaştırma ile arsenik giderimi özetle Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Pıhtılaştırma ve Yumaklaştırma ile Arsenat Giderimi

Kimyasallar	Çalışma Şartları	Giderim (%)
Alüminyum	Cl ₂ ile (pH = 7)	90
	Cl ₂ 'suz	10
Demir 3 sülfat	Cl ₂ ile (pH <8,5)	90
	Cl ₂ 'suz	50-60
Kireç	Cl ₂ ile (pH>11)	90
	Cl ₂ 'suz (pH>11)	80
Demir 3 Klorür	Cl ₂ ile ve Fe/As oranı > 30	90-100
Alüminyum	Cl ₂ ile (6,8<pH<8,5)	67-88
Polialüminyum klorür	Cl ₂ ile	87-88

Genel olarak pH'ı kireçle ayarlanmış suya öncelikle pıhtılaştırıcı ilave edilir ve hızlı, yavaş karıştırma işlemlerinden sonra oluşan yumakların çökmesi sağlanır. Hızlı karıştırma işlemi için bir dakikalık süre yeterlidir. Yavaş karıştırma için 20 dakika ve çöktürme işlemi genelde dikdörtgen tanklarda yapılır. Demir bileşiği piyasada kolay temin edilmektedir. Demir ile elde edilen yumaklar alümlü yumaklardan ağırlıkça daha etkindir.

Alüminyum bileşiği ile pıhtılaştırma, yumaklaştırma ve çöktürme işlemi için optimum pH aralığı 6 ila 7 arasındadır. En iyi sonuç bu pH aralığında alınır. Daha yüksek pH aralığında giderme verimliği ciddi şekilde düşer. Suyun pH'ı 7'den 9'a çıktığı zaman arsenik giderimi %90'dan %10'a düşer.

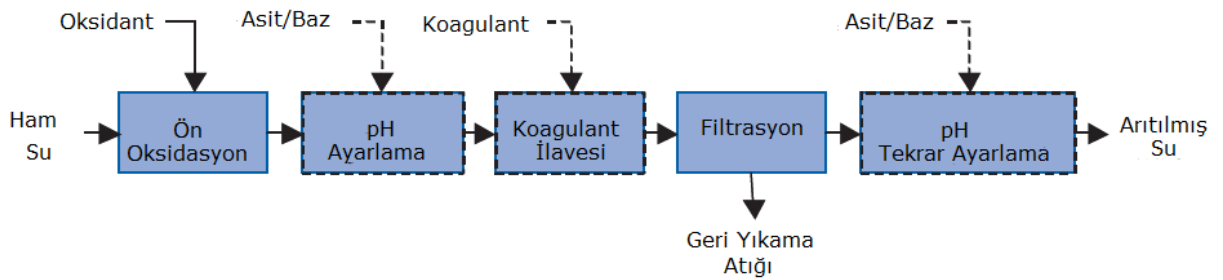
Arseniti ön klorlama işlemi ile arsenata döndürdükten sonra alüminyum bileşiği ile %98 oranında bertaraf etmek mümkündür.

Alüminyum bileşiği piyasada bol bulunur. Alüminyum bileşiğinin ve işletmenin maliyeti düşüktür.

Alüminyum sülfat çözeltisi arsenik içeren suya ilave edilir, bir dakika hızlı, 20 dakika yavaş karıştırma işlemi ile pıhtılaştırma ve yumaklaştırma işlemi yapılır. Çöktürme ve filtrasyon işleminden sonra su kullanıma sunulur.

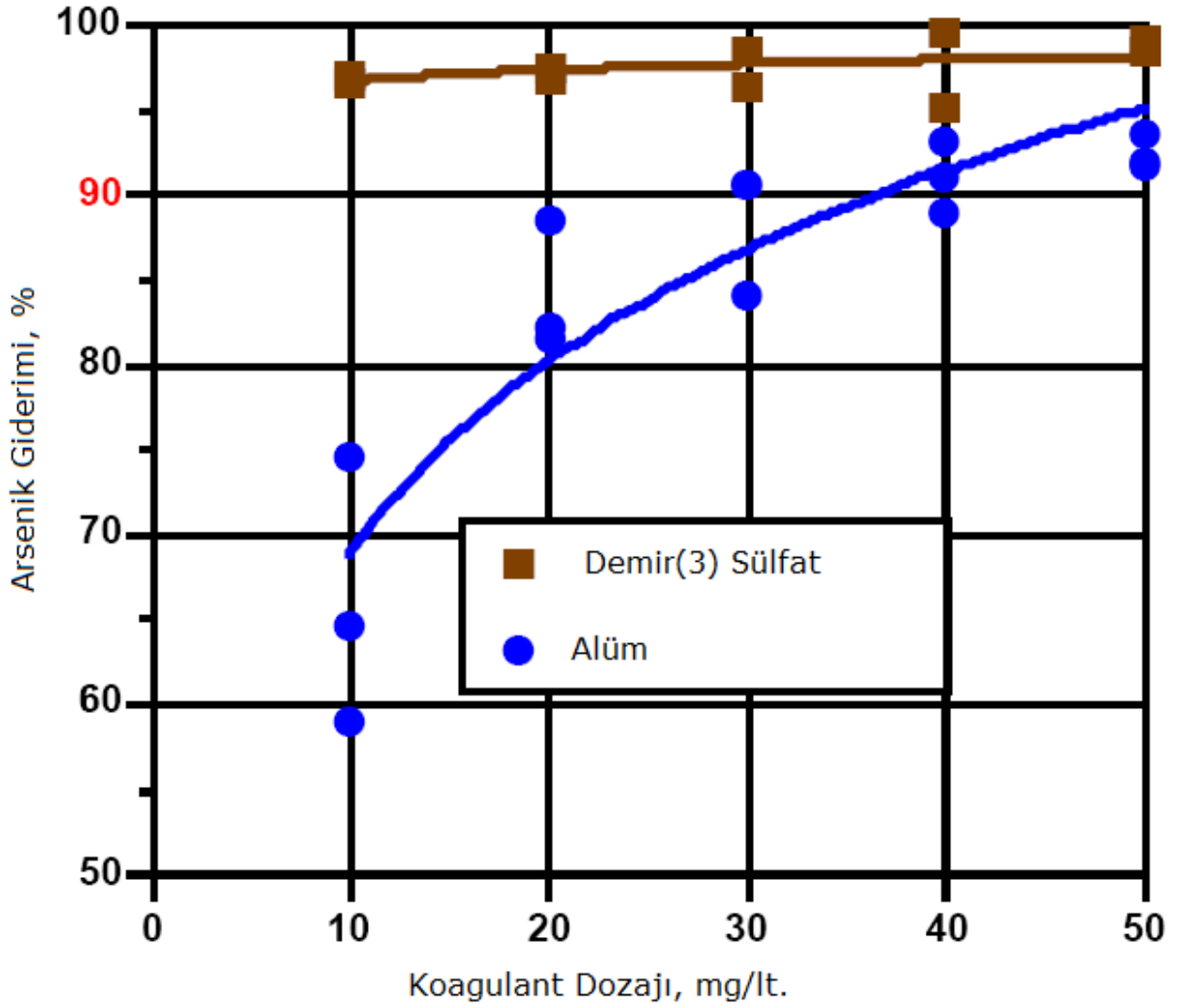
Filtrasyon işlemi olmaksızın pıhtılaştırma-yumaklaştırma ve çöktürme ile arsenik ancak %30 oranında bertaraf edilebilmektedir. Pıhtılaştırma-yumaklaştırma ve çöktürme işleminden sonra 1,0 mikron gözenek çaplı filtre arasından geçirildiği zaman arsenik %96 oranında bertaraf edilmektedir.

Pıhtılaştırma, yumaklaştırma ve filtrasyon işlemi arsenatin giderimi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Yumaklaştırma ve Filtrasyonla Arsenat Giderimi Akım Şeması

Kullanılan koagulant dozajına bağlı arsenik giderimi Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 7'den de görüldüğü gibi arsenik giderimi için yüksek miktarda alüm kullanılması gerekirken demir sülfat bileşiği ile daha düşük dozajda sonuca ulaşmak mümkündür.



Şekil 7. Pıhtılaştırma ve Filtrasyonla Arsenik Giderimi

Pratik uygulamalarda iki kademe fitrasyon uygulaması ile arsenik daha iyi bertaraf edilmektedir.

4.3. Adsorpsiyon ve İyon Değişirme

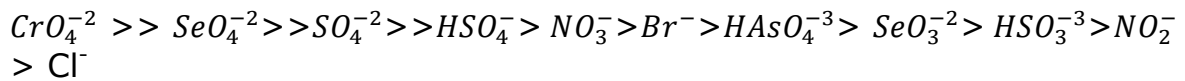
Çeşitli katı maddeler, demir ve alüminyum hidroksit yumakları dahil, çözülmüş arsenik için kuvvetli bir affiniteye sahiptir. Arsenik, bu katıların yüzeyindeki sorplama bölgelerine kuvvetli bir şekilde çekilir. Böylece çözelti içinden etkili bir şekilde arsenik bertaraf edilir. İyon değıştirici adsorpsiyonun özel türü olarak değerdendirmeye alınır. İyon değıştirmede su içinde çözüdür halde bulunan iyonlar ile iyon değıştiricidedeki bir iyonun

yer değiştirmesi ile bu işlem olur. Su da çözünür halde bulunan bazı iyonlar kuvvetli bir şekilde iyon değiştirici tarafından yer değiştirir.

Sentetik iyon değiştirici reçineler suda çözünür halde bulunan bir çok arzu edilmeyen çözünür haldeki maddeleri, çoğu sertliği gidermek için geniş olarak kullanılmaktadır. Yüklü fonksiyonel gruplar, kovalent bağlanma yoluyla matrise hücum ettirilir. Bu grupları dört grup altında toplamak mümkündür. Bunlar;

1. Kuvvetli asidik (e.g. sulfonat $-SO_3^-$)
2. Zayıf Asidik (e.g. karboksilat, $-COO^-$)
3. Kuvvetli bazik [e.g. kuaterner amin, $-N^+(CH_3)_3$]
4. Zayıf Bazik [yani üçüncü derece amin, $-N(CH_3)_2$]

Asidik reçineler, negatif olarak şarj edilir ve katyonlar (Na^+) ile yüklenebilir. Çünkü su arıtımı esnasında diğer katyonlarla kolayca yer değiştirebilir. Bu tür katyon değiştirici genellikle, sert suları saflaştırmak için uygulanır. Ters olarak, kuvvetli temel reçineler, klorür, Cl^- , gibi anyonlarla ön arıtmaya tabi tutulur ve geniş aralıktaki negatif yüklü türleri bertaraf etmek için kullanılır. Bir tip bir kuvvetli-baz esaslı anyon reçineler için bazı genel anyonların aşağıda nispi affiniteler verildi.



Çeşitli kuvvetli baz esaslı iyon değiştirici reçineler, piyasada kolayca temin edilebilmekte ve sudan arsenatı gidermek için etkili olarak kullanılmaktadır. Giderme sonucu arsenik konsantrasyonu 1 $\mu g/L$ arsenik'in altına indirebilmektedir. Yükle olmayan arseniti bertaraf etmek mümkün değildir. Eğer su ortamında arsenik arsenit halinde ise öncelikle arsenata okside edilmesi gereklidir.

Klasik sülfat seçici reçineler arsenat giderimi için özellikle uygundur. Nitrat seçici reçineler de arseniği giderirler fakat arsenik kırılması daha erken meydana gelir. Çok genel olarak, reçineler yüzeyde klorür iyonu oluşturmak için HCl asidi ile ön işleme tabi tutulur. Klorür arsenat ile kolayca yer değiştirir. Bu reçineler bromür veya asetat gibi diğer anyonlarla da kullanıma hazır hale gelebilir.

İyon değiştirici içinde arıtılacak suyun hidrolik bekleme süresinin 15 dakika olması idealdir. Paket yataklar, 1,5-3 dakika Boş Yatak Temas Zamanlı olarak dizayn edilmektedir.

Arsenik(3) arsenata dönüştürüldükten sonra anyon iyon değiştirici reçinelerle oldukça verimli bertaraf edilir. Su ortamının pH'ı 6,5 dan 8,5 çıktıkça iyon değiştiricinin sorplama kapasitesi düşmektedir.

Arsenat giderimi, pH ve giriş suyu konsantrasyonundan nispeten bağımsızdır. Diğer yandan, anyonlar içinde özellikle sülfat, kuvvetli bir etkiye sahiptir. Çünkü iyon değiştirici reçine öncelikli olarak arsenattan önce sülfatı alıkoymayı tercih eder. Bu yüzden ham su içinde sülfat konsantrasyonunun düşük olması tercih edilir. Aşağıdaki denklemlerden anlaşılacağı üzere arsenat giderimini etkileyen en önemli parametrelerden birisi sülfat konsantrasyonudur. Arsenik nüfus etmesinden (giriş suyu konsantrasyonunun %10 olarak kabul edilen) önce arıtılabilir olan birçok yatak hacmi sayısı kabaca;

$$120 \text{ mg/L} > [SO_4^{-2}] \text{ için: Yatak hacimleri} = -606 * \ln[SO_4^{-2}] + 3,150$$

$$120 \text{ mg/Lt} < [SO_4^{-2}] \text{ için: Yatak hacimleri} = -200 * \ln[SO_4^{-2}] + 1,250$$

denklemler ile tespit edilebilir. Burada; SO_4^{-2} , ham sudaki sülfat konsantrasyonu, mg/Lt.

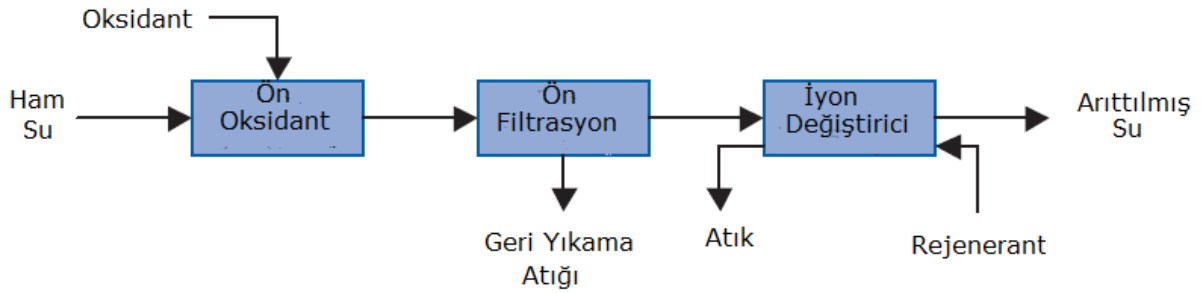
Düşük sülfat içeren sularda, iyon değiştirici reçine ile arsenat %95 oranında bertaraf edebilir. Arsenik nüfus etmesi meydana gelmeden önce

yeterli arıtım için önemli miktarda yatak hacmine ihtiyaç vardır. USEPA, iyon değiştirici reçineler, su içindeki sülfat konsantrasyonu >120 mg/lit ve TDS >500 mg/L aştığı zaman kullanılmaması gerektiği tavsiye edilmektedir. 25 mg/lit gibi düşük sülfat konsantrasyonu, arsenat içeren suların arıtımında çok olumlu sonuçlar vermektedir.

Ham su içinde askıda katı madde varsa önceden bertaraf edilmeli, yani bulanıklık 0,3 NTU'ün ve çözünmüş katı madde konsantrasyonu 500 miligram/litrenin altında olmalıdır.

İyon değiştirici reçine arsenat bertarafında belli doygunluğa, yani arsenik giderimi düşmeye başladığı zaman rejenere edilmelidir. Rejenere işlemi dört kademededir. Bunlar, 1. Geri yıkama, 2. Klorür içeren tuzlu su veya kostik soda ile çalkalama ve yıkama, 3. Yavaşça su ile yıkama, 4. Hızlı olarak su ile yıkama kademelerinden oluşmaktadır.

İyon değiştirici ile arsenat giderimi kabaca Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. İyon Değiştiriciyle Arsenat Giderimi Akım Şeması

4.4. Aktif Alümina

Gözenekli ve granüle olan aktif alümina, alüminyum oksit (Al_2O_3), 200-300 m^2/g gibi çok geniş yüzey alana sahiptir. Bu geniş yüzey alana sahip alüminyum bileşiği yüzeyinde çok sayıda sorpsiyon oluşma imkanı vardır. Aktive edilmiş alümina, flüorür bertarafında da geniş olarak

kullanılmaktadır. 1970 yılından itibaren sudaki arsenat bertarafında da kullanılmaktadır.

Arsenik giderme mekanizması zayıf bazik iyon değiştirme işlemine benzemektedir ve işlemden sık sık adsorpsiyon olarak bahsedilir. Alümina yüzeyinde arsenik bertaraf kinetiği, iyon değiştirici reğinelerden oldukça yavaştır. Bazı arsenik sızıntısı, aktifleştirilmiş alümina sistemlerinde sık sık not edilir.

Alüminanın arsenat giderme kapasitesi %95'dir. Fakat arsenit giderme kapasitesi çok değişkendir. pH 5,5 ila 6,0 arasında arsenat giderme çok yüksektir. Çünkü alümina protonlaşır. Asit anyonları sorpsiyon bölgelerinde arsenikle yarışacak yeterli konsantrasyonda değildir. Etkili arsenik giderimi için nötr ve bazik suyun pH'nın önceden ayarlanmasında yarar vardır. Suyun pH 8,2 de iken arsenik giderme kapasitesi hızla düşer.

28-48 mesh partikül çaplı aktif alümina, arsenik giderimi için kullanılır. 5 ila 8 dakika Boş Yatak Temas Süreli ortamda arsenik giderimi yapılır. Optimum pH aralığında çalışıldığı zaman aktive edilmiş alüminanın çalışma süresi iyon değiştirici reğineye göre çok yüksektir.

Suyun pH 6 civarında ise 1,6 g/lit aktif alümina ile 4 mg/gr arsenat tutma kapasitesine ulaşılabilir. Su ortamının pH 7,4 -8 arasında ise kapasite 1 mg/gr düşmektedir. Arsenattan başka birçok anyonda aktif alümina tarafından adsorplama kapasitesine sahiptir. pH 5,5-8,5 arasında aktif alüminanın çeşitli anyonları adsorplama kabiliyetleri sırasıyla;

$OH^- > H_2AsO_4^- > Si(OH)_3O^- > HSeO_3^- > F^- > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} >> HCO_3^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^-$

Adsorbsiyon kabiliyetinde görüldüğü gibi arsenik bileşiğinin arsenat halinde olması istenir.

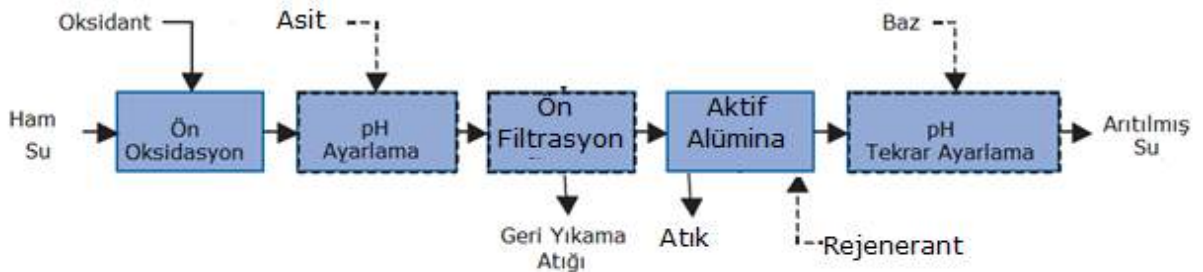
Su ortamında bazı maddeler ve kirleticilerle ilgili sınır değerleri Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Aktifleştirilmiş Alüminayal Girişimde Bulunan Su Kalitesi

Parametreler	Problem Seviyesi (mg/l)
Klorür	250
Flüorür	2
Silika	30
Demir	0,5
Mangan	0,05
Sülfat	720
Çözünmüş Organik karbon	4
Toplam Çözünmüş Katılar	1.000

Aktif alümina %4 NaOH çözeltisi ile rejenere edilir. Belli doygunluğa gelmiş aktif alümina NaOH çözeltisi ile çalkalanır. Böylece arsenik alümina yüzeyinden alınır. Takiben asit çözeltisi ile çalkalanır. Böylece yüzey tekrar pozitif yüklü hale dönüştürülerek aktif hale getirilir. Rejenerasyon oldukça zordur ve iyon değiştirici reçineden %50-%80 daha az komplekstir.

Arsenatın aktifleştirilmiş alümina ile giderimi Şekil 9’de verilmiştir.



Şekil 9. Arsenatın Aktifleştirilmiş Alüminayla Giderimi

4.5. Demir Oksit Esaslı Sorbentler

Granüle demir hidroksit (GDH)'le arsenik giderimi basit filtrasyon işlemine dayanır. Filtrasyon yatağındaki GDH'le temas eden su içindeki arsenik tutulur. GDH, aktif alüminaya göre 5-10 daha fazla adsorplama kabiliyetine sahiptir. Geniş pH aralığında GDH, arseniği adsorplamaktadır. GDH'ın adsorblama ömrü 2 ila 3 yıl arasında değişir. Arsenik bakımından doymuş GDH çöp depolama alanında bertaraf edilebilir.

Kum yüzeyi demir oksitle kaplanan sorbentin elde edilme maliyeti çok ucuzdur. Demir oksit sorbentin rejenerasyonuna gerek yoktur. Bu metotla hem arsenik(3) hem de arsenik(5) giderilir. Geri yıkama çamuru oluşmaz.

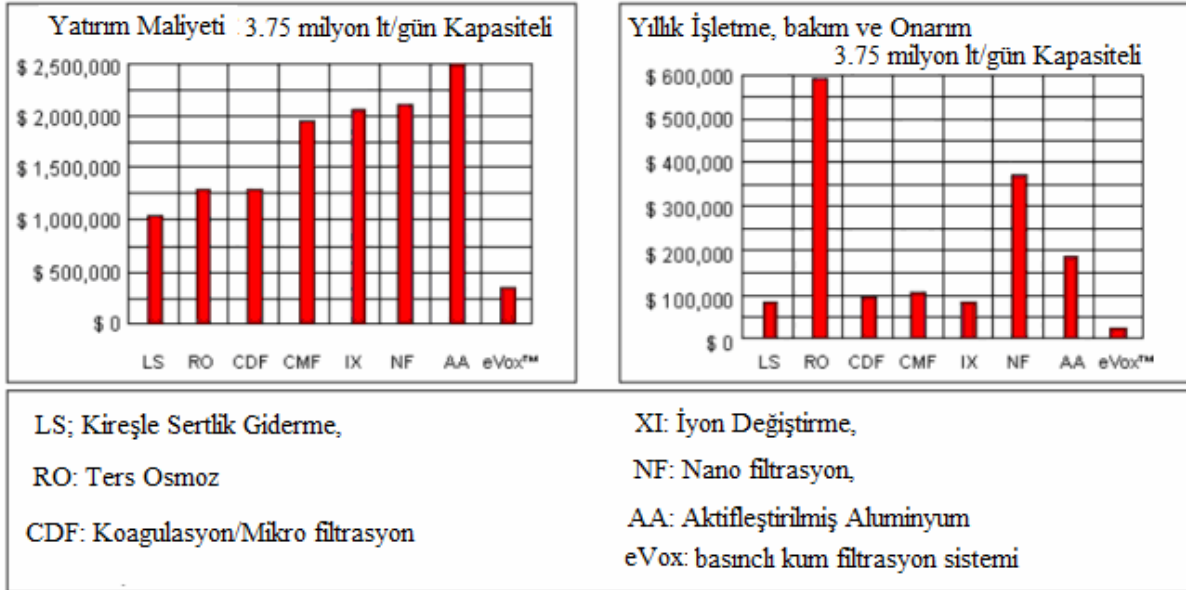
Demir esaslı sorbenlerle arsenik giderimi bilinen metotlardan biridir. Sabit yatak basınçlı kolonlar halinde uygulanır. Düşük pH şartlarında aktif alüminada olduğu gibi iyi sonuç vermektedir. Tavsiye edilen hidrolik bekleme süresi 5 dakikadır. Hidrolik yükleme oranı, 5 gpm/sft'dir.

Ham su içinde bulunan fosfat girişimde bulunur. 0,2 mg/lit üzerinde her 0,5 mg/lit fosfat konsantrasyonu arsenik absorplama kabiliyetini yaklaşık %30 oranında azaltır.

5. ARSENİK ARITMA MALİYETİ

İçme ve kullanma su kaynaklarında sınır değerlerin üzerinde arsenik kirliliğinin çeşitli metotlarla arıtılması ile ilgili gerekli yatırım ve yıllık işletme (bakım, onarım ve yenileme dahil) maliyetleri Tablo 5’de verilmiştir. eVox™ arıtma metodu dikkate alınmazsa arseniği gidermek için yatırım maliyeti bakımından en uygun ve ekonomik arıtmanın kireç, ters osmoz ve koagülasyon/mikrofiltrasyon metotları olduğu görülmektedir. Bunlardan ters osmoz metodunun işletme maliyeti ise oldukça yüksektir. Özellikle elektrik bedellerinin yüksek olduğu ülkelerde ters osmozla arsenik gidermenin yıllık işletme maliyeti çok daha yüksek olacaktır. Bu tür tesisleri kurarken yatırım maliyeti yanında işletme maliyeti de göz önüne alınmalıdır.

Tablo 6. Çeşitli metotlarla Arsenik Giderme ve İşletme Maliyeti



6. KAYNAKLAR

1. Meltem Bilici Başkan ve Ayşegül PALA "İçme Sularında Arsenik Kirliliği: Ülkemiz Açısından Bir Değerlendirme", Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilim Dergisi, 2009.
2. "Safe Water Technology for Arsenic Removal", Richard Johnston Consultant to UNICEF and WHO and Han Heijnen, WHO Environmental Health Advisor, Bangladesh, *Johnston and Heijnen : Safe Water Technology for Arsenic Removal*,
3. "Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems", EPA, 2003.
4. M. Zaw , M. T. Emmett "Arsenic removal from water using advanced oxidation processes", *Toxicology Letters* 133 (2002) 113-118.
5. M. Jekel a and G. L. Amy, "Chapter 11: Arsenic removal during drinking water treatment", *Interface Science in Drinking Water Treatment*, 2006.
6. Dinesh Mohana,b,*, Charles U. Pittman Jr. "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review", *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 1–53.
7. Miroslava Vaclavikova Æ George P. Gallios Æ Slavomir Hredzak Æ Stefan Jakabsky, "Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques", *Clean Techn Environ Policy* (2008) 10:89–95.

8. Kuan-Seong Ng, Zaini Ujang & Pierre Le-Clech, "Arsenic removal technologies for drinking water treatment", *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 3: 43–53, 2004.
9. John T. O'Connor, EngD, PE, and Thomas L. O'Connor "Arsenic in Drinking Water", Part 4. Arsenic Removal Methods, 2001 H2O'C Engineering, LLC.
10. C.N. Mulligan, A.K.M. Saiduzzaman & J. Hadjinicolaou, *Department of Building, Civil and Environmental Engineering, Concordia University* Optimization of the removal of arsenic from groundwater using ion Exchange, *Montreal, Quebec, Canada*.
11. Mustafa Öztürk, İçme Suyunda Arsenik Miktarı Ve Sağlık Üzerine Etkisi", www.mozturk.net.
12. Robert G. Robins, AquaMin Science Consortium, Lindfield, Australia, Tadahisa Nishimura, Institute for Advanced Mineral Processing (IAMP), Tohoku University, Sendai, Japan And Pritam Singh, Division of Science, Murdoch University, Perth Western, Australia "Removal of Arsenic from Drinking Water by Precipitation, Adsorption or Cementation", Robins, Nishimura and Singh: Removal of Arsenic from Drinking Water.
13. "Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives", *Int J Environ Res Public Health*. 2016 Jan; 13(1): 62.