

İçme suyundan kimyasal yöntemlerle arsenik giderimi

M. Necdet ALPASLAN*, Deniz DÖLGEN, Hülya BOYACIOĞLU, Hasan SARPTAŞ

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İzmir

Özet

Arsenik içeren su kaynakları dünyanın pek çok ülkesinde karşılaşılan bir sorundur. Dünya Sağlık Örgütü, 1993 yılında yapmış olduğu düzenlemeyle içme sularında izin verilen azami arsenik miktarını 50 µg/L'den 10 µg/L'e indirmiştir. Ülkemizde de, "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" kapsamında içme ve kullanma sularında 50 µg/L olan arsenik limiti, 2005 yılı itibariyle 10 µg/L şeklinde değiştirilmiş ve 2008 yılından bu yana uygulamaya konmuştur. Arsenik standardının 10 µg/L olarak uygulanması, ülkemizdeki bazı su kaynaklarının kullanımını kısıtlamıştır. Özellikle batı bölgelerimizdeki birçok yerleşimde (Kütahya, Emet, Simav, Uşak, İzmir, Manisa, vb.) arsenik kirliliğinin kontrolüne yönelik önlemler alınması ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Gerek literatürde, gerekse uygulamada (laboratuvar ve arazi ölçeğinde) arsenik ile ilgili çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler i) arıtılacak suyun miktarına (debisine), ii) sudaki arsenik konsantrasyonuna ve formuna (As^{3+} ve/veya As^{5+}), iii) su içinde bulunan diğer parametrelere (pH, sülfat, fosfat, organik madde, silikat, vb.) bağlı olarak farklılıklar gösterir. Sunulan makalede arsenik arıtımında kullanılan kimyasal destekli yöntemler incelenmiştir. Bu kapsamda kireç-soda yöntemi, konvansiyonel koagülasyon-filtrasyon, koagülasyon destekli mikrofiltrasyon ve oksidasyon-filtrasyon yöntemleri irdelenmiş; karar alma sürecinde yapılması gerekenler özetlenmiştir. Ülkemizdeki içme suyu arıtma tesislerinde genellikle kimyasal arıtma ve filtrasyon üniteleri kullanılmaktadır. Arsenik bakımından problemlilerde mevcut içme suyu arıtma tesislerinde modifikasyonlar yapılarak arsenik giderimi sağlanabilir. Bu kapsamda ön oksidasyon kademesinin eklenmesi, koagülan türü ve dozunun optimizasyonu, konvansiyonel filtrelerin modifikasyonu (adsorban özelliği olan malzemelerin kullanılması), tesis sonunda adsorpsiyon, iyon değişimi, membran filtrasyon gibi sistemlerin kullanılması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Arsenik, filtrasyon, kimyasal arıtma, kireç soda ile yumuşatma, koagülasyon, oksidasyon.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: M. Necdet ALPASLAN. necdet.alpaslan@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 10.
Makale metni 30.11.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 02.04.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.10.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Arsenic removal from drinking water by chemical methods

Extended abstract

Arsenic in natural waters is a worldwide problem. Weathering of arsenic rich minerals and volcanic activities are natural sources releasing arsenic to the environment. Apart from the natural phenomena, anthropogenic (man-made) inputs are also responsible from the arsenic contamination.-Effluents from metallurgical industry, glassware and ceramic industries, dye and pesticide manufacturing industries, petroleum refining, leather processing, and other organic and inorganic chemical industries are major anthropogenic sources of arsenic. Furthermore agricultural uses of pesticides, herbicides, insecticides, defoliant s, and soil sterilants which include arsenic and arsenic compounds increase the arsenic content in water resources. Arsenic is a fairly common environmental contaminant. Both groundwater and surface water sources of drinking water can contain arsenic. The levels of arsenic are typically higher in groundwater sources. Arsenic levels in groundwater tend to vary geographically.

The major routes are through inhalation, skin absorption and ingestion. Ingestion is the predominant form of exposure among others. High doses of arsenic can cause acute toxic effects including gastrointestinal symptoms (poor appetite, vomiting, diarrhea, etc.), disturbance of cardiovascular and nervous systems functions (e.g. muscle cramps, heart complains) or death. Because of the proven and widespread negative health effects on humans, in 1993, the World Health Organization (WHO) lowered the health-based provisional guideline for arsenic concentration in drinking water from 50 to 10 µg/L. The United States Environmental Protection Agency (USEPA) subsequently revised the maximum contaminant level (MCL) as 10 µg/L in 2001. New standards have been adopted as a national standard by most countries, including Japan, Jordan, Laos, Mongolia, Namibia, Syria and the USA, and the European Union (EU). However, many countries have retained the earlier WHO guideline of 50 µg/L as their standard or as an interim target including Bangladesh, India, Bahrain, China, Egypt, Indonesia, Philippines, Saudi Arabia, Sri Lanka, Vietnam, etc.. Since implementation of the new guideline value of 10 µg/L requires certain investments, those countries need additional time and support to harmonize their national standards with new regulations.

Turkey is a country facing and struggling with those emerging arsenic problems. Stringent standards of drinking water were promulgated by Ministry of Health (MoH) in 2005, and arsenic level was lowered from 50 µg/L to 10 µg/L. The new standard has been enforced since February 2008. After this limitation a number of wells which have been (planned being) used for potable water supply are considered as "arsenic-contaminated". Besides prolonged drought induced by climate change caused release of arsenic from aquifer sediments and this resulted in elevated concentrations in groundwater sources. This fact triggered problems stemming from arsenic in water in some areas. Particularly, western parts of central Anatolia (e.g. Kutahya, Emet, Simav, Usak) have high risk due to their geological formations and geothermal inputs which pose suitable conditions for arsenic contamination of water resources. Inventory study results carried out by General Directorate of Mineral Research and Exploration (MTA) showed elevated arsenic concentrations in the Kutahya-Emet-Hisarçik and Nevşehir Basins (20-200 µg/L).

There are several treatment technologies that are available for arsenic removal from drinking water. The most commonly used technologies include oxidation, co-precipitation and adsorption onto coagulated flocs, lime treatment, adsorption onto sorptive media, ion exchange resin and membrane techniques. Selection of an appropriate method is a quite complex decision and affected from a number of factors (e.g. arsenic compound, raw water quality, target arsenic concentration, existing water treatment plant, land availability, operational and maintenance costs, etc.). In the presented paper, chemical treatment methods used in arsenic removal (i.e. chemical oxidation, conventional coagulation and filtration, coagulation assisted microfiltration, oxidation filtration and lime-soda method etc.) are evaluated considering treatment performance, costs, operational features. In Turkey, generally chemical processes and filtration have been used in many water treatment plants. Existing water treatment plants can be modified for arsenic removal. In this framework, involvement of pre-oxidation stage, optimization of the coagulant type and dose, modification of conventional filters (utilization of adsorbent based filter materials), utilization of adsorption, ion exchange, membrane filtration processes for post-treatment purpose are recommended.

Keywords: Arsenic, filtration, chemical treatment, coagulation, lime – soda softening, oxidation.

Giriş

Arsenik yeryüzünde geniş dağılımı olan, doğal olarak bulunan bir elementtir. Doğada serbest halde az miktarda olsa da arseniği, arsenit ve arsenat filizleri şeklinde içeren mineraller daha yaygındır (Bissen ve Frimmel, 2003; Thirunavukkarasu vd., 2005). Doğal yollarla arseniğin, bağlı olduğu kayalardan, minerallerden ve maden filizlerinden çözünmesi ile su ortamına geçmesi mümkündür. Antropojenik olarak ise metal sanayi, cam ve seramik endüstrisi, lastik üretimi, boya sanayi (matbaa mürekkebi, tekstil boyaları), petrol rafinasyonu, organik ve inorganik kimya sektörleri gibi arsenik içeren atıkların çıktığı ve yeterince kontrol edilmediği endüstriler arsenik kirliliğine neden olabilirler (Banerjee vd., 1999; Viraraghavan vd., 1999; Bissen ve Frimmel, 2003). Ayrıca, bazı deterjanların yapısından da arseniğin özellikle sulara karışması söz konusudur (Banerjee vd., 1999; Viraraghavan vd., 1999). Buna ilave olarak, içinde çeşitli arsenik bileşikleri olabilen tarımsal mücadele ilaçlarının (pestisit, herbisit gibi) kullanılması da sulardaki arseniğin diğer kaynaklarıdır. Özellikle tarımsal aktivitelerden arseniğin yüzeysel ve yeraltı sularına karışması çok muhtemeldir.

Arsenik toksik özellikte bir madde olup toksisite derecesi, arsenik bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel şekline, vücuda girişine, alınan miktarına ve alınma süresine, gıda içindeki reaksiyonu etkileyen elementlerin varlığına, yaş ve cinsiyete bağlıdır. Organik arsenik vücuttan kolaylıkla atılabildiği ve sağlığa etkileri önemsiz olduğundan arıtma işlemleri inorganik arseniğin giderimine yöneliktir. İnorganik arsenik bileşikleri ve değerlikleri, redoks koşullarına ve suyun pH'na bağlı değişmekte ve genel olarak, arsenat (As^{5+}) formunda yüzeysel sularda, arsenit (As^{3+}) olarak yeraltı sularında görülmektedir.

Toksisite etkisi bir kerede yüksek dozda arsenik alımını takiben kısa sürede "akut" toksisite şeklinde ortaya çıkabileceği gibi, küçük dozlarda çok uzun süreli alınarak, etkilerinin uzun süreler sonunda ortaya çıktığı "kronik" toksisite şeklinde görülür. Su kullanımı suretiyle akut toksik etkiye maruz kalma çok sık rastlanan durum değil-

dir (IRC, 2006). Buna karşın, uzun süreler düşük dozlarda alım daha fazla görülmektedir. Kronik etki gösteren bu durum arsenikli suların uzun süre içilmesi ile ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, arsenikli suların içilmesi ile hastalık belirtilerinin ne sürede ortaya çıktığına ilişkin tam bir belirleme yoktur, ancak bazı tahminler vardır (IRC, 2006). Örneğin 10 yılı geçkin süre ile arseniğe maruz kalınması sonucunda ortaya çıkabilecek belirtiler olabileceği gibi, bazı kanser türlerinin gelişebilmesi için 20 yıl gibi bir süre geçmesi gerekebileceği de belirtilmektedir (IRC, 2006).

Yukarıda da değinildiği gibi bazı arsenik bileşiklerinin kanserojen etkisi nedeniyle, içme sularında izin verilebilecek maksimum arsenik konsantrasyonu yasal olarak düzenlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) arseniğin insan sağlığına olan etkilerini, görülme sıklığını, uygun arıtma teknolojilerini, analiz yöntemlerini ve uzun dönemler kullanım sonucu olası kanser risklerini dikkate alarak 1993 yılında sudaki arsenik miktarı ile ilgili düzenlemeler yapmış ve arsenik limitini 10 µg/L değerine indirmiştir. WHO'nun ilan ettiği 10 µg/L limit değeri Japonya, Laos, Moğolistan, Namibya, Suriye, Amerika Birleşik Devleti (ABD) ve AB ülkeleri tarafından da ulusal standart olarak adapte edilmiştir. Ancak, AB'ne yeni katılan ülkelerin bu standartları karşılama hususunda ciddi sorunlar yaşaması beklenmektedir. Bu ülkelerin ulusal standartlarını AB standartları ile uyumlaştırmak için ilave zaman ve desteğe ihtiyaç duyması kaçınılmazdır. Bunların dışında Bahreyn, Bolivya, Çin, Mısır, Endonezya, Umman, Filipinler, Suudi Arabistan, Sri Lanka, Vietnam ve Zimbabve gibi ülkelerde halen eski standartlar geçerlidir. 50 µg/L limitinin geçerli olduğu, sağlıklı içme suyu sisteminden yoksun Bangaldeş ve Hindistan gibi ülkelerde 10 µg/L standardının uygulanmasının henüz mümkün olmadığı belirtilmektedir.

Ülkemizde 2005 yılına kadar arsenik parametresi ile ilgili uygulanan yasal düzenleme Türk Standartları Enstitüsü'nün İçme ve Kullanma Sularına İlişkin Standartları (TS 266)'dır. Bu standarda göre maksimum arsenik miktarı 50 µg/L'dir. Ancak, gerek WHO, gerek EPA ve

AB ÷lkelerinde arsenik standartlarına ilişkin yapılan düzenlenmeler ÷lkemizde de benimsenmiş; iç me ve kullanma suları hakkında geçerli olan 17 Şubat 2005 tarih ve 25730 sayılı “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” kapsamında arsenik parametresinin maksimum konsantrasyonu 10 µg/L olarak açıklanmıştır (Resmi Gazete 25730, 2005). Yönetmelik, yapılan düzenlemenin uygulanması için üç yıllık bir zaman öngörmüş ve bu sürenin sonunda iç me ve kullanma amaçlı kullanılacak suların maksimum arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L olacak şekilde gerekli önlemlerin alınmasını zorunlu kılmıştır.

Yapılan düzenlemeler ÷lkemiz özelinde de arsenik kirlenmesine karşı önlemler alınmasını gerekli kılmıştır. Özellikle Batı ve İç Anadolu Bölgesi’ndeki bazı yerleşimlerimizde jeolojik oluşumlara bağı olarak standardın üzerinde arsenik konsantrasyonları ölçülmüştür. 2006 yılından bu yana Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü’nce yapılan envanter çalışmalarında da ÷lkemizde inorganik arsenik bakımından zengin coğrafyalar olduğuna değ inilmiş ve özellikle Kütahya-Emet-Hisarçık Havzası ile Nevşehir Havzasında ölçülen yüksek arsenik miktarlarına (20-200 µg/L) dikkat çekilmiştir (Dölgen ve Alpaslan, 2009).

Türkiye’de arıtılan suyun yaklaşık %97’si konvansiyonel tesislerde işlem görmektedir. Konvansiyonel arıtma tesisleri kimyasal arıtma, çökeltim, kum filtrasyonu ve dezenfeksiyon ünitelerini içermektedir (Dölgen, 2007). Belirtilen üniteler özelinde ÷lkemizde önemli bilgi birikimi ve deneyimi oluştuğı için sunulan makalede de arsenik arıtımında özellikle bu tür tesislerde ne yapılabileceğine ve dolayısıyla kimyasal arıtma ünitelerine odaklanılmıştır. Böylelikle bir taraftan ÷lkemiz koşullarında iyi bilinen sistemlerin arsenik arıtımında kullanılabilirliği irdelenmiş; ayrıca arsenik giderimi amacıyla mevcut tesislerde yapılabilecek modifikasyonlar veya iyileştirmeler tartışılmıştır.

Kimyasal arıtma yöntemleri

Oksidasyon

Arseniğin arıtımında kimyasal formu önemli olmaktadır. Yeraltı suyunda arsenik genellikle

arsenit (As^{3+}) olarak bulunduğu için, sudan etkin biçimde uzaklaştırılabilmesi amacıyla öncelikle arsenat (As^{5+}) formuna dönüştürülmesi gereklidir. Arsenata yükseltgenme işlemi, yükseltgeyici madde (oksidan) ilavesi ile arıtma prosesinin başında gerçekleşir. Oksidasyon ile sudaki arsenik giderilmez, ancak arsenitin arsenata yükseltgenerek takip eden süreçlerde (kimyasal çöktürme, filtrasyon, membran süreçler, vb.) uzaklaştırılması sağlanır. Arsenik oksidasyonu için gaz veya sıvı klor, permanganat, hidrojen peroksit, ozon ve fenton oksidasyonu etkindir. Tablo 1’de arsenit oksidasyonunda kullanılabilir oksidanların olumlu ve olumsuz özellikleri özetlenmiştir. Oksidan seçimi kullanılacak arıtma yöntemi, tesisin kapasitesi, maliyet, suda bulunabilecek diğ er maddelerle etkileşim gibi özellikler göz önüne alınarak yapılmalıdır. AB ÷lkelerinde ve ABD’nde ön oksidasyon için ozon kullanımının arttığı ifade edilmektedir. Gelişmekte olan ÷lkelerde ise ekonomik olması nedeniyle gaz kloru tercih edilmektedir

Konvansiyonel koagülasyon/ Filtrasyon (KF)
Konvansiyonel Koagülasyon/Filtrasyon (KF) süreci sudaki katı maddelerin ve kolloidlerin uzaklaştırılması için kullanılan bir yöntemdir. KF sürecinin koagülasyon aşamasında, tanecikler yumak oluşturacak şekilde bir araya gelir, oluşan yumaklar çökeltim havuzlarında ve/veya granüler malzemenin bulunduğu konvansiyonel filtrelerde tutularak sudan uzaklaştırılır. Kullanılan koagülan, taneciklerin bir araya gelmesini engelleyen yükleri nötralize ederek itme etkisini azaltır ve taneciklerin yumak oluşturmasını kolaylaştırır. En yaygın kullanılan koagülanlar demir ve alüminyum tuzlarıdır. Uygun işletme koşullarında demir veya alüminyum tuzları ile çok yüksek oranda (> %90) arsenik giderimi elde edilebilmekte ve arsenik konsantrasyonu 1 µg/L seviyesinin altına inebilmektedir (Cheng vd., 1994). Alum, demir klorür ve demir sülfatın koagülan olarak kullanıldığı koşullarda As^{5+} gideriminin daha etkili olduğu belirtilmektedir (Hering vd., 1996; Edwards, 1994; Shen, 1973; Gullledge ve O’Conner, 1973; Sorg ve Logsdon, 1978). Bu nedenle, suda As^{3+} formunda bulunması halinde koagülasyon öncesinde oksidasyon yapılması önerilmektedir.

Tablo 1. Arsenit oksidasyonunda kullanılan oksidanların özellikleri (US EPA, 2003)

Oksidan	Olumlu Özellikler	Uygulamayı kısıtlayan özellikler
Klor (Cl ₂)	<ul style="list-style-type: none"> - Nispeten düşük maliyet - Ön dezenfeksiyon etkisi - İkincil dezenfektan kalıntısı - Çok kısa sürelerde oksidasyon sağlanması (<1 dk) 	<ul style="list-style-type: none"> - Organik bileşiklerin olması halinde dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşması - Membranda tıkanma riski - Taşıma ve depolama gereksinimi
Permanganat (MnO ₄ ⁻)	<ul style="list-style-type: none"> - Dezenfeksiyon yan ürünleri oluşmaması - Çok kısa sürelerde oksidasyon sağlanması (<1 dk) 	<ul style="list-style-type: none"> - Nispeten yüksek maliyet - Ön dezenfeksiyon etkisi yok - MnO₂ partikülleri oluşturması (iletim sisteminde çökelmemesi için filtreler ile tutulması gerekir) - Suya pembe renk vermesi - Kullanma güçlüğü (toz halde, korozif) - Dezenfeksiyon için ek oksidan gereksinimi
Ozon (O ₃)	<ul style="list-style-type: none"> - Depolama gereksinimi olmaması - Ön dezenfeksiyon etkisi - Suda kimyasal yan ürün kalmaması (sadece oksijen kalır) - Etkileşime girecek madde olmaması halinde çok kısa sürelerde oksidasyon sağlanması (<1 dk) 	<ul style="list-style-type: none"> - Suda bulabilen diğer maddeler (sülfid, organik karbon) ile etkileşime girmesi halinde oksidasyon için gerekli ozon miktarının artması ve daha uzun süreye gerek duyulması - Dezenfeksiyon için ilave kimyasal gereksinimi - Yerinde üretme zorunluluğu

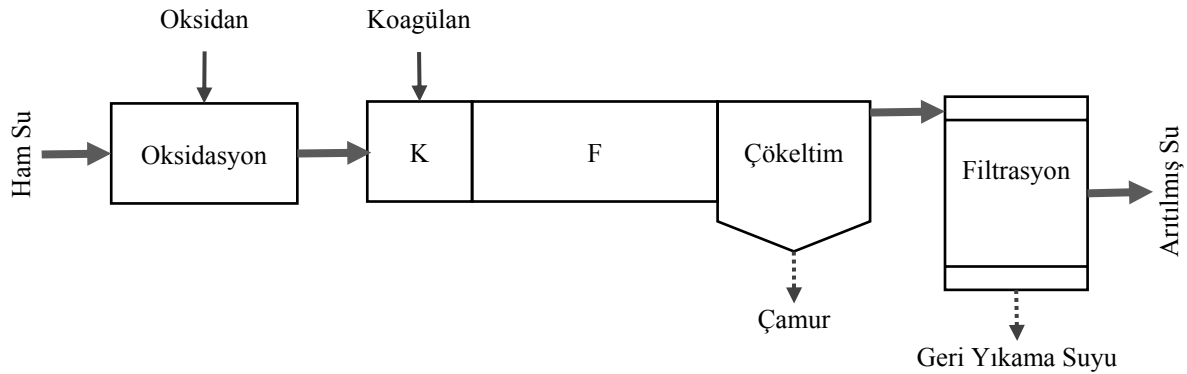
Basit bir KF tesisi kimyasal dozlama sistemi ve karıştırıcılar ile teçhiz edilmiş koagülasyon ve flokülasyon üniteleri, çökeltim havuzu ve/veya filtre, filtre geri yıkama ve çamur işleme ünitelerinden oluşmaktadır (Şekil 1).

KF sürecinden atık olarak çamur (çökeltim havuzu kullanılması halinde) ve geri yıkama suyu (filtre kullanılması halinde) oluşmaktadır.

Çamur miktarı suyun askıda katı madde içeriğine ve kullanılan koagülan maddeye bağlıdır. Alum ile koagülasyon yapıldığında yaklaşık olarak 0.26 kg alum/kg çamur oluşmaktadır. Demir ile koagülasyon işleminde ise 0.54 kg demir

klorür/kg çamur oluştuğu belirtilmektedir (AwwaRF, 1998). Çökeltim havuzlarından gelen çamurun su içeriği oldukça yüksek, dolayısıyla katı madde (KM) içeriği çok düşüktür (KM < %1). Bu nedenle susuzlaştırma öncesinde çamur yoğunlaştırıcılar ile KM içeriğinin artırılması önerilir. Filtre pres ile KM içeriği %35-50 mertebesine, santrifüj ile %15-30 oranına çıkartılabilir

Oluşan çamur arsenik içeriğine bağlı olarak araziye vermek suretiyle veya düzenli depolama tesislerinde gömülerek bertaraf edilebilir. Çamur içindeki arsenik miktarı standartların altında ise kentsel atık depolama sahalarında, yüksek



Şekil 1. Konvansiyonel KF sistemi akım diyagramı

ise tehlikeli atık bertaraf sahalarında depolanmaları gerekmektedir. ABD’nde yapılan bazı çalışmalar KF tesislerinden kaynaklanan ç amurların TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) test sonuçlarının limit değerlerin üzerinde olabileceğini göstermiş, dolayısıyla tehlikeli atık bertaraf tesislerinde depolanmaları gereğine dikkat çekmiştir (AwwaRF, 1998).

Filtre geri yıkama suyu ise hacimsel olarak fazla miktarda olup (arıtılan suyun %1-2’si oranında) düşük KM içeriğine (< %1) sahiptir. Geri yıkama suyu kanalizasyona deş arj edilebilir veya mekanik susuzlaştırma iş lemlerini takiben uygun yöntemler (örneğin depolama alanlarında) ile bertaraf edilebilir (EPA, 2000; AwwaRF, 2002).

Koagülasyon destekli mikrofiltrasyon (KM)

Koagülasyon iş lemi sonrasında ç ökebilir forma dönüştürülen arsenik bileşikleri ç ökeltim veya filtrasyon gibi iş lemlerle sudan ayrılır. Konvansiyon arıtma süreçlerinde klasik filtreler ile gerçekleştirilen bu fiziksel ayırma iş lemi KM yönteminde membran kullanılarak (mikrofiltrasyon) yapılır (Ş ekil 2). Konvansiyonel filtreler yerine mikrofiltrasyonun kullanılmasının mikroorganizmaların etkin biçimde uzaklaştırılması, boyut olarak küçük yumakların dahi membran yüzeyinde tutulması (daha az koagülan kullanılması), arıtma tesisi kapasitesinin artması gibi bazı yararları olduğu belirtilmektedir (Mullenberg, 1997).

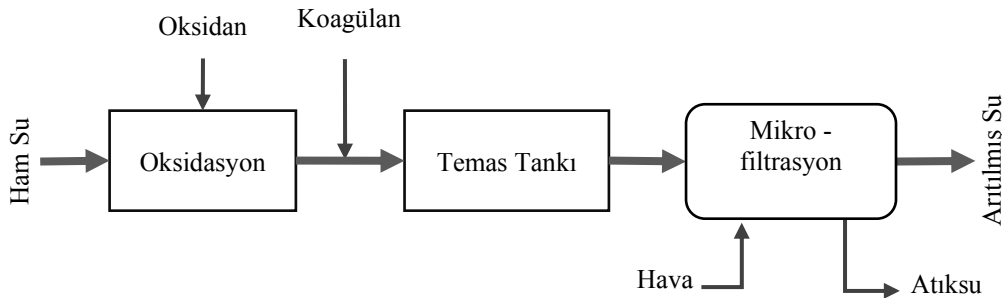
Literatürde koagülasyon destekli mikro-filtrasyon (KM) yönteminin arsenik gideriminde etkili olduğuna dair çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda KM sisteminin performansının kullanılan koagülan (genellikle demir tuzları) dozu, karışım ş iddeti, alıkonma süresi, pH gibi faktörlere bağı lı olduğu belirtilmektedir. Arizona, New

Mexico, Montana gibi eyaletlerde yapılan pilot ölçekli çalışmalarda arsenik gideriminin %80 üzerinde olduğu raporlanmaktadır (AwwaRF, 2002). Suda silikat olması durumunda arsenik iyonlarıyla rekabet edebileceği ve silikatların demir üzerine tutunarak arsenik giderimini azaltabileceğine dikkat çekilmektedir.

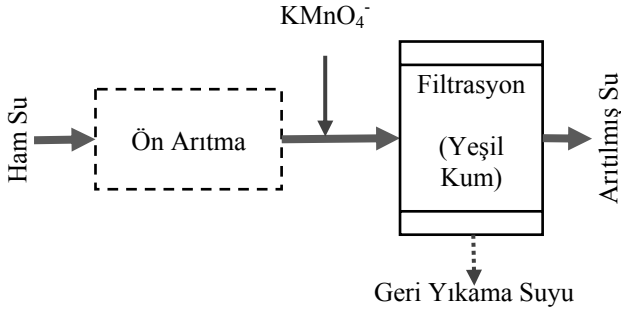
KM sürecinde tutulan kirlilikler membran yüzeyinde tıkanmaya neden olacağı için periyodik olarak geri yıkanır. Geri yıkama suyu hacmi fazla olup genellikle düşük miktarda katı madde (KM < %1.0) içerir. Geri yıkama suyundaki arsenik konsantrasyonu limitlerin üzerinde ise doğrudan kanalizasyona verilmeyerek uygun bertaraf iş lemlerinden geçirilmesi gereklidir. Bu kapsamda yoğunlaştırıcı ve mekanik susuzlaştırma ekipmanları kullanılarak katı madde içeriğinin artırılması sağlanabilir. Üst suyun (supernatant) ise geri döndürülerek tekrar sisteme verilmesi mümkündür. Filtre pres veya santirifüj sistemleri mekanik susuzlaştırma amacıyla uygulanmaktadır. Susuzlaştırılmış ç amur ise genellikle kentsel katı atık depolama sahasına gönderilerek bertaraf edilmektedir.

Oksidasyon / Filtrasyon

Oksidasyon/Filtrasyon (OF) iç me suyu nda demir ve mangan giderimine yönelik olarak kullanılan bir sistemdir. Proses, özellikle yeraltı sularında ç özünmüş formda bulunan demir ve manganın oksidasyonu ile ç ökebilir bileşiklerin oluşması ve ardından filtrelerde bu bileşiklerin tutulması prensibiyle çalışmaktadır. Suda arsenik bulunduğ unda ise öncelikle ç özünmüş demir ve arsenik (As^{3+}) okside olmakta, ardından arsenik (As^{5+}) demir hidroksit bileşiklerine adsorplanarak filtrelerde tutulmaktadır. Ş ekil 3’te tipik bir OF sisteminin akım diyagramı verilmiştir.



Ş ekil 2. KM sistemi akım diyagramı



Şekil 3. OF sistemi akım diyagramı

Arsenik giderim verimi sudaki demir konsantrasyonuna ve Fe/As oranına bağlıdır. Kütleli olarak demir miktarı arseniğin 20 katından az olmamalıdır (Fe/As oranı > 20/1). Bu koşullarda %80-95 oranında arsenik giderimi elde edilebilmektedir. Bazı durumlarda arsenik giderimini arttırmak amacıyla sürecin başında demir koagülanlarının eklenmesi düşünülebilir. Arsenik bileşiklerinin demir ile birlikte tutulması için uygun pH aralığı 5.5 – 8.5 olarak belirtilmektedir. Bunun dışında, suda yüksek miktarda doğal organik maddeler (DOM), fosfat bileşikleri ve silikatlar bulunması arsenik bileşiklerinin adsorpsiyonunu zayıflatmaktadır (Fields vd., 2000b).

Uygulamada OF sistemlerinde klor gibi kimyasallar kullanılarak veya havalandırma kulelerinde oksidasyon sağlanır. Oksidasyondan sonra, demir hidroksit partikülleri üzerine adsorbe olmuş arsenik bileşikleri basınçlı filtrelerde tutulur.

Son yıllarda filtrasyon işleminde mangandioksit içeren çeşitli filtre malzemelerinin kullanıldığı sistemler yaygınlaşmaktadır. Demir bakımından zengin granül malzeme potasyum permanganat ile birlikte kullanıldığında kum taneciklerinin üzerinde mangan dioksit tabakası oluşur. Suyun filtre ortamından geçişi sırasında potasyum permanganat arseniğin oksidasyonunu sağlar ve As^{5+} formunda mangan dioksit kaplanmış taneciklerin yüzeyinde adsorplanır. Magyar (1992) Saskatchewan'daki gerçek ölçekli OF sistemi ile içme suyu kuyularında tespit edilen arseniğin %95 oranında giderilebileceğini ortaya koymuştur. Benzer olarak, New Mexico'daki pilot ölçekli tesislerde yapılan kapsamlı araştırmalarda

greensand (yeşil kum) ortam üzerindeki mangan dioksitin arsenik oksidasyonunda etkili olduğu gösterilmiştir (Subramanian vd., 1997).

OF sistemlerinin de koagülasyon destekli mikrofiltrasyona benzer biçimde periyodik olarak geri yıkanması gerekir. Geri yıkama suyundaki katı maddeler çökeltim veya yoğunlaştırma işlemlerinin ardından susuzlaştırma yapılarak uygun şekilde bertaraf edilmelidir.

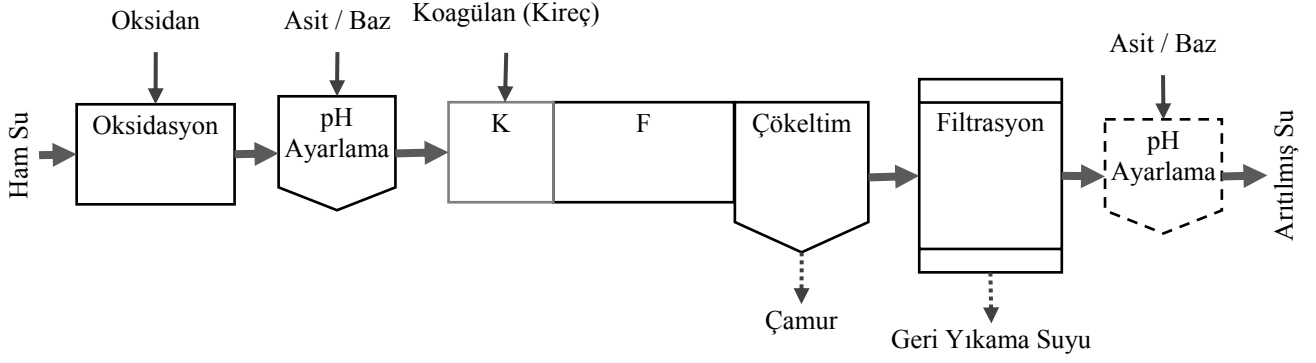
Yapılan çalışmalar demir esaslı malzemeler ile yapılan filtrasyon işleminden elde edilen çamurun arsenik içeriğinin toksik limitleri aşmadığını ortaya koymaktadır (Fields vd., 2000b). Bu nedenle susuzlaştırma işleminden sonra, araziye verme veya depolama gibi alternatifler nihai bertaraf amacıyla uygulanabilir.

Kireç-soda yöntemi

Kireç-Soda (KS) yöntemi koagülasyon-flokülasyon-çökeltim işlemlerinin uygulandığı bir kimyasal arıtma sürecidir. Temelde sertlik gidermek için kullanılmakla birlikte, bu süreçte arsenik giderimi de sağlanabilmektedir. KS yönteminde arsenat giderimi kalsiyum karbonat, magnezyum hidroksit ve demir hidroksit oluşumuyla kontrol edilir. Kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit, sertlik giderimi işleminde kireç ve kostik soda eklenmesiyle oluşur. Demir hidroksit ise suda doğal olarak bulunan veya koagülan olarak dışarıdan eklenen demir iyonlarının hidroksil iyonlarıyla birleşerek çökmesiyle meydana gelir. Şekil 4'te KS yönteminin akım diyagramı verilmiştir.

Kimyasal arıtma süreçlerinde verimi etkileyen pH, giriş konsantrasyonu, suda bulunan diğer iyonlar, karışım süresi gibi faktörler KS sürecinin de verimini etkiler. Yapılan çalışmalar As^{5+} formundaki arsenik bileşiklerinin daha yüksek verim ile arıtılabildiğini ortaya koymaktadır (Sorg ve Logsdon, 1978). KS ile yumuşatma yönteminde As^{5+} ve As^{3+} arıtımı için optimum pH sırasıyla yaklaşık 10.5 ve 11 olarak ifade edilmektedir (Logsdon vd., 1974; Sorg ve Logsdon, 1978).

KS işleminin sonucu atık olarak çamur çıkmaktadır. Çıkan çamur miktarı fazla olduğu için,



Şekil 4. KS yöntemi akım diyagramı

çamur içerisindeki arsenik konsantrasyonu düşük kalabilmektedir. Bu durumda, oluşan çamur tehlikeli atık grubuna girmeden uzaklaştırılabilmektedir. Katı madde içeriği suyun sertliğine bağlı olarak %1.0-4.0 arasında değişmektedir. Katı madde içeriğini arttırmak için susuzlaştırma öncesinde yoğunlaştırıcı kullanılabilir.

Nihai bertaraf amacıyla değerlendirilebilecek seçeneklerin en basiti standartları aşmadığı sürece araziye vermek veya düzenli depolama sahalarında depolamadır. Çamur içindeki arsenik miktarının depolama tesisi kabul limitlerinin altında olması durumunda kentsel depolama tesislerinde; yüksek olması halinde ise tehlikeli atık bertaraf tesislerinde bertaraf edilmelidir. Literatürde yer alan çalışmalarda tipik KS yönteminde oluşan çamurun arsenik içeriğinin 0.007-0.039 mg/L arasında değiştiği ve bu değerlerin toksik konsantrasyon limitlerini aşmadığı belirtilmekte; dolayısıyla kentsel katı atık depolama sahalarında bertaraf edilebileceği ifade edilmektedir (Fields vd., 2000a; Bartley vd., 1992). Ülkemizde ise Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne (Resmi Gazete 25755, 2005) göre atıkların kentsel düzenli depolama sahalarına kabul edilebilmeleri için arsenik içeriğinin 0.05-0.2 mg/L olması gerekmektedir.

Sonuçlar

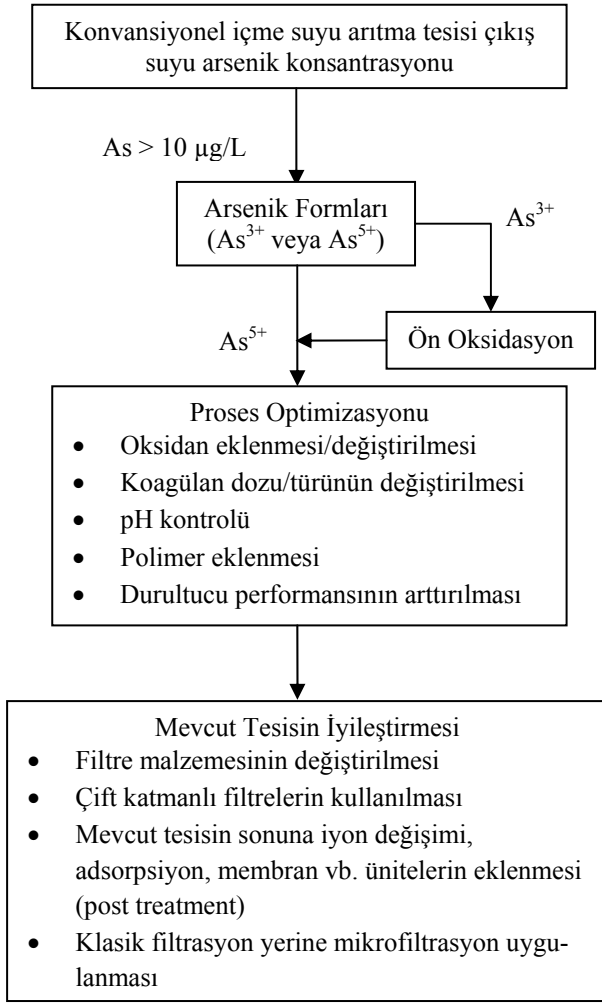
Arsenik arıtma yönteminin seçiminde su kalitesi özellikleri, mevcut arıtma sistemi, arıtma sonrası hedeflenen arsenik konsantrasyonu, arazi ihtiyacı, işletmeci gereksinimi, su kaynağının kapasitesi gibi faktörler belirleyici olmaktadır. Arıtma yöntemine karar verme sürecinde özellikle su kalitesi özelliklerinin sağlıklı biçimde

ortaya konması önemlidir. US EPA (2003) izlenecek parametreleri “öncelikli” ve “diğer” olmak üzere iki grupta ele almaktadır. Öncelikli parametreler (toplam arsenik, arsenat, arsenit, klorür, florür, demir, manganez, nitrat, nitrit, ortofosfat, pH, silikat, sülfat, toplam çözülmüş madde, toplam organik karbon) arıtma performansının değerlendirilmesinde belirleyicidir ve konsantrasyon değişimlerini izleyebilmek adına en azından ayda bir ölçülmelidir. Diğer parametreler (alkalinite, alüminyum, kalsiyum, magnezyum, bulanıklık, sertlik) ise seçilen yöntemin optimizasyonuna yönelik kullanılır. Bu nedenle en azından bir kez ölçülmüş olmalıdır.

Arsenik parametresi ile ilgili olarak yapılan son düzenlemelerin yasal olarak uygulamaya girmesiyle birçok su kaynağı arsenik içeriği yönüyle problemlili (sakıncalı) hale gelmiştir. Bu durumda birçok yerde yeni arıtma tesislerinin teşkili veya mevcut tesislerde bazı değişiklikler yapılarak uygunlaştırılması yoluna gidilebilir. Mevcut arıtma sisteminin iyileştirilmesi sürecinde izlenmesi önerilen aşamalar aşağıda özetlenmiştir (Şekil 5).

- optimizasyon (örneğin oksidasyon kademesinin eklenmesi)
- geliştirme (örneğin granüler filtrelerin mikrofiltrelere dönüştürülmesi),
- tesis sonuna yeni arıtma üniteleri eklenmesi (örneğin adsorpsiyon veya membran süreçlerinin eklenmesi).

İlk aşamada mevcut sistemin gözden geçirilerek pratik olarak uygulanabilecek küçük değişikliklerle performansının artırılması sağlanmalıdır.



Şekil 5. Mevcut içme suyu arıtma tesislerinin arsenik arıtımı bakımından modifikasyonunda izlenebilecek karar verme süreci

Bunun için öncelikle sudaki arsenik bileşiklerinin formları belirlenmelidir. Konvansiyonel içme suyu arıtma tesislerinde arsenatın daha etkin giderildiği bilinmektedir. Bunun için öncelikle sudaki arsenik bileşiklerinin formları belirlenmelidir. Konvansiyonel içme suyu arıtma tesislerinde arsenatın daha etkin giderildiği bilinmektedir. Bu nedenle arsenit formunun baskın olması durumunda tesisin başına oksidasyon kademesi eklenerek arsenitin arsenata dönüşmesi sağlanmalıdır. Ön oksidasyon amacıyla klor, ozon gibi oksidanlar kullanılabilir. Klor daha ucuz ve kolay uygulanabilir olduğu için tercih edilmektedir. Bu noktada, klorun organik bileşiklerle reaksiyona girerek dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşturma riski dikkate alınmalı, oluşabilecek sağlık riskleri, uygulama kolaylığı,

verimlilik gibi faktörlere göre uygun oksidan madde seçimi yapılmalıdır. Ön oksidasyonun yanı sıra, kullanılan koagülan maddenin değiştirilmesi, dozunun artırılması, pH ayarlaması veya polimer eklenmesi gibi seçenekler süreç optimizasyonu kapsamında ele alınabilir. Örneğin demir tuzlarının kullanıldığı durumlarda arsenik demir oranı ayarlanarak verimin artırılması sağlanabilir.

Optimizasyon süreciyle yeterli arsenik arıtımı sağlanamıyorsa, mevcut tesisin geliştirilmesine (iyileştirilmesine) yönelik çalışmalar yapılır. Bu kapsamda daha etkin durultucular kullanılarak sıvı-katı ayırım verimi artırılabilir. Mevcut tesisdeki granüler filtrelerde adsorban özelliği olan malzemeler kullanılabilir (aktif alümina, demir esaslı maddeler, antrasit, vb.). Ayrıca çift tabakalı filtreler ile verim artırılabilir.

Yapılan modifikasyonlara rağmen istenen limitler sağlanamıyorsa mevcut tesisin sonuna ilave arıtma üniteleri eklenebilir. Bu amaçla adsorpsiyon, iyon değişimi veya membran sistemler (mikrofiltrasyon, ters ozmoz gibi) kullanılabilir. Mevcut tesislerin arsenik arıtımı amacıyla modifikasyonu sürecinde karar vermeden önce laboratuvar ve arazi ölçeğinde çalışmalar yapılarak denemeli, bu çalışmalardan elde edilecek veriler karar alma sürecine dahil edilmelidir.

Ayrıca, karar sürecinde çıkacak olan atığın nihai bertarafı da (yönetimi) dikkate alınmalıdır. Çünkü çoğu durumda oluşan atıkların uygun bertarafı arıtma maliyeti içinde önemli bir bileşeni oluşturmaktadır. Bilindiği gibi çamurun araziye verilmesi bir nihai bertaraf seçeneğidir. US EPA limitlerine göre oluşan çamurun biyokatı (biosolid) olarak kullanılabilmesi için arsenik içeriğinin 41 mg/kg olması gerekmektedir. Arsenik konsantrasyonu 41-75 mg/kg arasında ise hektar başına verilebilecek miktar 41 mg değerini geçmeyecek şekilde planlanmalıdır. Ülkemizde ise arıtma çamurunun tarımsal amaçlı kullanılabilmesini belirleyen standartlar arasında (Resmi Gazete 25831, 2005) arsenik parametresi yer almamaktadır. Çamurun kentsel katı atık depolama sahalarında depolanması bir diğer bertaraf seçeneğidir. Çamur içindeki arsenik miktarının depolama tesisi kabul limitlerinin

altında olması durumunda kentsel depolama tesislerinde; yüksek olması halinde ise tehlikeli atık bertaraf tesislerinde bertaraf edilmelidir. Ülkemizde Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre atıkların kentsel düzenli depolama sahalarına kabul edilebilmeleri için arsenik içeriğ inin 0.05-0.2 mg/L olması gerekmektedir (Resmi Gazete 25755, 2005). Kimyasal yöntemlerin uygulanması halinde ç amur miktarı da fazla olduğ undan bertaraf maliyetleri karar sürecinin önemli bileş enidir.

Sonuç olarak, kimyasal ç ökeltim/filtrasyon süreçleri genel olarak arsenik arıtma verimi yüksek (> %90) seçeneklerdir. Süreçlerin tümünde ön arıtma (oksidasyon) gereksinimi vardır. Hava ile oksidasyon nispeten basit, ucuz ancak yavaştır. Hava yerine kimyasalların kullanılması oksidasyonu hızlandırır. Koagülasyon destekli mikrofiltrasyon veya filtrasyon, oksidasyon filterleri küçük ölçekli tesisler için önerilirken, kireç-soda, kimyasal koagülasyon-ç ökeltim yöntemleri büyük ölçekli sistemler için tercih edilmektedir. Kimyasal destekli ç ökeltim/filtrasyon yöntemlerinde genellikle işletmec i ihtiyacı yüksektir. Kireç-soda ve koagülasyon-ç ökeltim uygulamalarında fazla miktarda atık ç amur oluşmaktadır. Ancak, ç amur içerisindeki arsenik, toksik limitlerin altında olabilmektedir. Koagülasyonu takiben filtrasyon yapılması durumunda geri yıkama işleminden atıksu oluşmaktadır. Geri yıkama suyunun katı madde içeriğ i düşüktür, uygun işlemlerden geçirildikten sonra bertarafı gereklidir.

Ülkemizdeki iç me suyu arıtma tesislerinde kimyasal arıtma ve filtrasyon üniteleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Dölgen, 2007). Arsenik bakımından probleml i yerlerde mevcut tesislerde bazı değ iş iklikler yapılmak suretiyle arıtma veriminin artırılması önerilebilir. Bazı durumlarda arıtma ve paçallama seçeneklerinin birlikte değerlendirilmesi ile uygun stratejiler oluşturulabilir. Arsenik değ erlerinin standartlardan çok fazla olmadığı koşullarda, debinin bir bölümünün ayrılarak, ana kol yerine yan kol (sidestream) üzerinde arıtılması ve daha sonra diğ er bölümüyle paçallanarak şebekeye verilmesi de kabul gören bir yaklaşımdır. Kimyasal arsenik arıtma yöntemlerinin pek çoğ u asgari %80 verim ile işleti-

lebildiğ i için yankol arıtma uygulanabilirliğ i yüksek bir seçenektir.

Kaynaklar

- Awwa, R.F., (2002). Implementation of arsenic treatment systems—Part 1. Process selection, Chowdhury, Z., Kommineni, S., Narasimhan, R., Brereton, J., Amy, G. ve Sinha, S., American Water Works Association Research Foundation and American Water Works Association, USA.
- Awwa, R.F., (1998). Arsenic treatability options and evaluation of residuals management issues, Amy, G.L., Edwards, M., Benjamin, M., Carlson, K., Chwirka, J., Brandhuber, P., McNeill, L. ve Vagliasindi, F., Draft Report, April 1998.
- Banerjee, K., Helwick, R.P. ve Gupta, S., (1999). A treatment process for removal of mixed inorganic and organic arsenic species from groundwater, *Environmental Progress*, **18**, 4, 280-284.
- Bissen, M. ve Frimmel, F.H., (2003). Arsenic- a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, **31**, 1, 9-18.
- Cheng, R.C., Liang, S., Wang, H.C. ve Beuhler, J., (1994). Enhanced coagulation for arsenic removal, *Journal of the American Water Works Association*, **9**, 79-90.
- Dölgen, D. ve Alpaslan, M.N., (2009). Appropriate arsenic removal strategies for drinking water systems in Turkey, *Proceedings*, International workshop on Urbanization, Land Use, Land Degradation and Environment, Workshop II-Environment, 169-175, Denizli, Turkey,
- Dölgen, D., Alpaslan, M.N. ve Demircioğ lu, G., (2009). Evaluation of arsenic removal strategies for drinking water systems: Izmir case, *Proceedings*, International Congress on Production of safe water, 27-32, Izmir, Turkey.
- Dölgen, D., (2007). Su arıtımında geliş en teknolojiler, *Ç evre ve Mühendis*, **28**, 67-73.
- Edwards, M., (1994). Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation, *Journal of the American Water Works Association*, **86**, 9, 64-78.
- Fields, K., Sorg, T., Chen, A. ve Wang, L., (2000a). Long-term evaluation of arsenic removal in conventional water treatment systems, American Water Works Association, Inorganic Contaminants Workshop, Albuquerque, NM.
- Fields, K., Chen, A. ve Wang, L., (2000b). Arsenic removal from drinking water by iron removal plants, EPA 600R00086, Prepared by Battelle under contract 68C70008 for U.S. EPA ORD, August 2000.

- Gulledge, J.H. ve O'Connor, J.T., (1973). Removal of arsenic (V) from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxides, *Journal of the American Water Works Association*, **8**, 548-552.
- Hering, J.G., Chen, P.Y., Wilkie, J.A., Elimelech, M., Liang, S., (1996). Arsenic removal by ferric chloride, *Journal of the American Water Works Association*, **88**, 4, 155-167.
- IRC, (2006). Arsenic in drinking water. Thematic Overview Paper 17, by: Branislav Petrusovski, Saroj Sharma, Jan C. Schippers (UNESCO-IHE), and Kathleen Shordt (IRC), IRC International Water and Sanitation Centre.
- Logsdon, G.S., Sorg, T.J. ve Symons, J.M., (1974): Removal of heavy metals by conventional treatment, 16th Water Quality Conference - Trace Metals in Water Supplies: Occurrence, Significance, and Control, University Bulletin, **71**, U. of Illinois.
- Magyar, J., (1992). Kellihér arsenik removal study. Saskatchewan Environment and Public Safety, Regina, Canada, November 4, 1992.
- Muilenberg, T., (1997). Microfiltration basics: Theory and Practice, Membrane Technology Conference, New Orleans, LA.
- Resmi Gazete 25755 (2005). *Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği*, 14.03.2005.
- Resmi Gazete 25831 (2005). *Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği*, 31.05.2005.
- Shen, Y.S., (1973). Study of arsenic removal from drinking water, *Journal of the American Water Works Association*, **8**, 543-548.
- Sorg, T.J. ve Logsdon, G.S., (1978). Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics: Part 2, *Journal of the American Water Works Association*, **7**, 379-392.
- Subramanian, K.S., Viraraghavan, T., Phommavong, T. ve Tanjore, S., (1997). Manganese greensand for removal of arsenic in drinking water, *Water Quality Research Journal Canada*, **32**, 3, 551-561.
- Thirunavukkarasu, O.S., Subramanian, K.S., Chahal, O. ve Islam, M.R., (2005): Arsenic removal in drinking water- Impacts and novel removal technologies, *Energy sources*, **27**, 209-219.
- US EPA, (2003). Arsenic treatment technology evaluation handbook for small systems, Office of Water (4606M) EPA 816-R-03-014.
- US EPA, (2000). Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water, Targeting and Analysis Branch Standards and Risk Management Division Office of Ground Water and Drinking Water United States Environmental Protection Agency Washington, D.C.
- Viraraghavan, T., Subramanian, K.S. ve Aruldoss, J.A., (1999). Arsenic in drinking water-problems and solutions. *Water Science and Technology*, **40**, 2,69-76.