

Arsenikle Kirlenmiş Yeraltısularının Temizlenmesinde Kullanılan Arıtma Teknolojileri

Remediation Technologies for Arsenic Contaminated Groundwaters

İrfan YOLCUBAL

*Kocaeli Üniversitesi, Umuttepe Kampusu, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 41380, Kocaeli
yolcubal@kocaeli.edu.tr*

ÖZ: Yeraltısularında arsenik kirliliği dünya çapında birçok ülkede önemli bir sorun olarak çevre ve insan sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmeye devam etmektedir. İçme ve yeraltısularından arsenik giderimi için geliştirilmiş birçok teknoloji mevcuttur. Bu teknolojiler günümüzde ev tipinden, klasik arıtma tesisi ölçeğine kadar değişik boyutlarda %90 lara varan arsenik giderimi ile etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Yeraltısuyu arıtma teknolojileri yerinde ve yer yüzeyinde uygulanan teknolojiler olmak üzere ikiye ayrılır. Yer yüzeyinde yaygın olarak uygulanan arsenik arıtma teknolojileri; adsorpsiyon, iyon değiştirme, çökeltme-beraber çökeltme ve membran filtrasyonudur. Arsenikli yeraltısularının yerinde arıtılmasında kullanılan teknikler ise geçirimli reaktif bariyerler, elektrokinetik arıtma, fitoremediasyon ve mikrobiyal arıtmadır. Bu derlemede yaygın olarak kullanılan ve teknoloji haline dönüştürülmüş yüzey yeraltısuyu arıtma sistemleri ve geçirimli reaktif bariyer yerinde arıtma teknolojisi ele alınmıştır.

ABSTRACT: *Arsenic contamination problem in groundwaters in many countries around the world continues to threaten environment and human health seriously. There are many technologies available for removal of arsenic from contaminated groundwaters. Nowadays, these technologies are used effectively at full to point scales with a maximum removal rate of about 90 %. Groundwater remediation technologies are divided in two groups as in-situ and ex-situ technologies. Most commonly used ex-situ arsenic removal technologies include adsorption, precipitation/coprecipitation, ion exchange and membrane filtration. In-situ arsenic removal technologies however include permeable reactive barrier, phytoremediation, electrokinetics and biological treatment. In this review article ex-situ treatment technologies commonly used for*

arsenic containing groundwater as well as permeable reactive barrier method were addressed.

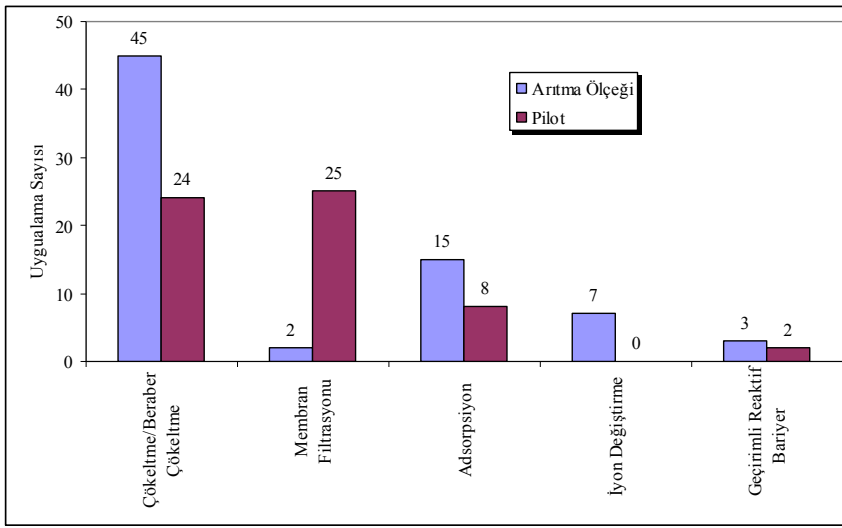
Giriş

Hızla artan dünya nüfusunun içme suyu ihtiyacını karşılamak için olan talepler, hem yüzey hem de yeraltısuyu kaynakları üzerinde ciddi baskı oluşturmaktadır. Ülkemiz dahil olmak üzere bir çok ülkede insanlar arsenik içeren yeraltıları tüketmektedir. Dolayısıyla, içme ve yeraltılarında arsenik kirlenmesi dünya çapında önemli bir sorun olarak çevre ve insan sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmeye devam etmektedir. Arseniğin akut toksisitesi ve buna ek olarak arsenikli sulara uzun süreli maruz kalma; potansiyel olarak deri, mesane, akciğer ve böbrek kanserleri gibi birçok ciddi hastalığa neden olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü tarafından arsenik için içme sularında müsaade edilen maksimum limit 10 µg/L olarak belirlenmiştir.

Doğal sularda bulunan arseniğin kökeni çoğunlukla jeojeniktir (kayaçların ayrışması, jeotermal aktiviteler vb). Arsenik 200'den fazla mineral bünyesinde bulunmaktadır. Madencilik faaliyetleri ve tarımsal uygulamalarda arsenik içeren herbisitlerin kullanımı ise insan kaynaklı önemli arsenik kaynaklarıdır. Arsenik doğada hem organik hem de anorganik bileşikler şeklinde bulunmaktadır. Anorganik arsenik bileşikleri ise en yaygın olanıdır. Çevrede arsenik yaygın olarak duraylı iki oksidasyon halinde görülmektedir: Arsenat [As(V)] ve arsenit [As(III)]. Aerobik ortamlarda, +5 değerlikli arsenat bileşikleri yaygın arsenik türleridir. Anaerobik ortam koşullarında yeraltıları genelde arsenit içerir. Arsenit 7'nin üzerindeki pH değerlerinde aerobik sularda kolaylıkla arsenata yükseltgenir. Tam tersine, arsenat düşük pH'larda arsenite indirgenebilir. Arseniğin toksisitesi ve mobilitesi kimyasal türüne ve oksidasyon haline göre değişir.

İçme ve yeraltılarından arsenik giderimi için geliştirilmiş birçok teknoloji mevcuttur (Şekil 1). Bu teknolojiler günümüzde ev tipinden, klasik arıtma tesisi ölçeğinde birçok ülkede etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Arseniğin içme ve yeraltılarında giderimi fiziko-kimyasal ve aynı zamanda biyolojik teknikler vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu tekniklerin bir kısmı suyun yüzeyde arıtılmasını bir kısmı ise yeraltı suyunun yerinde ıslahını kapsamaktadır. Yer yüzeyinde yaygın olarak uygulanan arıtma teknolojileri; adsorpsiyon, iyon değiştirme, çökeltme-beraber çökeltme ve membran filtrasyonudur. Bu teknikler klasik arıtma tesisi ölçeğinde yaygın uygulandığı gibi daha

küçük ölçeklerde de (ev tipi gibi) başarıyla uygulanmaktadır. Bu teknolojiler ile maksimum elde edilen arsenik uzaklaştırma oranları %90'nın üzerindedir (Tablo 1). Arsenikli yeraltısularının yeraltında arıtılmasında kullanılan teknikler ise geçirimli reaktif duvarlar, elektrokinetik arıtma, fitoremediasyon ve mikrobiyal arıtmadır. Bu teknolojilerden geçirimli reaktif bariyer haricinde olanlar yeni ve gelişmekte olan teknolojilerdir. Dolayısıyla bu incelemede ele alınmamıştır. Ayrıntılı bilgiye bu derlemenin hazırlanmasında önemli ölçüde faydalanan EPA (2000, 2002a,b) raporlarından ulaşılabılır.



Şekil 1. Arseniğin sudan uzaklaştırılmasında kullanılan arıtma teknolojileri uygulamaları (EPA 2000).

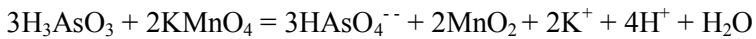
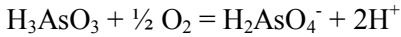
Ön Oksidasyon

Arseniğin yeraltısularından uzaklaştırılmasında karşılaşılan önemli bir sorun arseniğin hem As(III) hem de As(V) bileşikleri olarak yeraltısularında bulunmasıdır. Normal içme suyu pH değerlerinde arsenit bileşikleri yüksüz iken arsenat bileşikleri ise negatif yüklüdür. Arsenat bileşiklerinin uzaklaştırılmasında daha etkili olan arıtma teknolojileri, arsenit bileşiklerini sulardan kolaylıkla uzaklaştırılamazlar. Dolayısıyla bazen daha başarılı bir arıtma için sudaki mevcut arsenit bileşiklerinin arsenat'a ön oksidasyonu gereklidir. Bu amaçla farklı oksidantlar kullanılmaktadır. Tablo 2'de bu oksidantların karşılaştırması sunulmuştur. Klorin, permanganat ve mangan dioksit oksidantları ön oksidasyon

aşamasında kullanılan etkin oksitleyici ajanlardır. Havalandırma (oksijen) arsenitit oksidasyonu için etkin bir metot değildir.

Tablo 1. Arsenik arıtma teknolojilerinde başarılılabir maksimum arsenik uzaklaştırma yüzdeleri (EPA 2000).

Aritma Teknolojisi	Maksimum Uzaklaştırma Yüzdesi (%)
Koagülasyon/Filtrasyon	95
Geliştirilmiş Koagülasyon/Filtrasyon	95
Koagülasyon Destekli Filtrasyon	90
Kireç Yumuşatma (pH>10.5)	90
Geliştirilmiş Kireç Yumuşatma (pH>10.5)	90
İyon Değişirme (Sülfat < 50 mg/L)	95
Aktif Alumin	95
Ters Ozmos	> 95
Yeşil Kum Filtrasyonu (20:1 Demir: Arsenik)	80
Ev tipi Aktif Alumin	90
Ev tipi İyon Değişirme	90



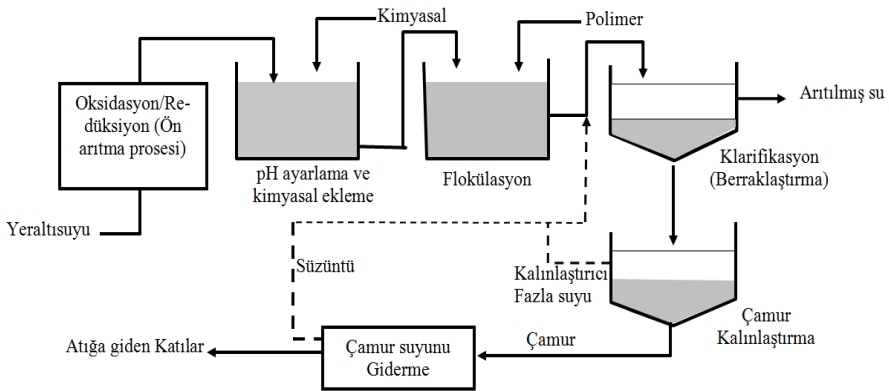
Çökeltme/Beraber Çökeltme (Kopresipitasyon)

Çökeltme/beraber çökeltme metodu arsenik içeren suların arıtılmasında en sıkça kullanılan metottur. Çökeltme yöntemi kimyasallar kullanarak suda bulunan çözünmüş kirleticileri çözünmeyen katı bir bileşiğe dönüştürür. Beraber çökeltmede hedef kirletici suda, çözünmüş, koloid halde yada askıda bulabilir. Çözünmüş kirleticiler çökmezler fakat çökelen diğer bileşiklerin yüzeyine tutunurlar. Koloidal yada askıdaki kirleticiler diğer çökelen türler ile birleşir yada koagülasyon ve flokülasyon gibi prosesler vasıtasıyla uzaklaştırılır. Arseniğin sudan uzaklaştırılmasında kullanılan birçok arıtma prosesi çökeltme ve beraber çökeltme (kopresipitasyon) aşamalarının bir kombinasyonunu içerir.

Tablo 2. Çökeltme-beraber çökeltme arıtma prosesi öncesinde arsenit'in arsenat'a oksidasyonunda kullanılan metotların karşılaştırması (Malik ve diğ., 2009)

Oksidasyon metodu	Avantajları	Dezavantajları
Oksijen (havadan)	Oksidasyon ajanı kolaylıkla bulunabilir ve tehlikeli değildir	Oksidasyon yavaştır. Oksidasyonu hızlandırmak için gerekli ek ekipmanlar, kapital ve çalışma maliyetlerini artırır
Ozon	Kullanım noktasında ozon üretilir ve ozona maruz kalma azaltılır	Yüksek çalışma ve bakım maliyetleri, Sağlık riski
Hidrojen peroksit	Güvenli bir oksidasyon ajanı, manüel veya otomatik olarak ölçülebilir	Pratik kullanım için oksidasyon hızı çok yavaş ve oksidasyon solüsyonu etkisini yitirebilir
Likit klorin	Oksidasyon reaksiyonu çok hızlı ve potansiyel hastalık taşıyıcıları ayrıca uzaklaştırır	Depolanması ve güvenli taşınımı oldukça zor. Sistem parçaları korozyonla bozulaşabilir
Hipoklorit	Oksidasyon reaksiyonu nispeten hızlı ve potansiyel hastalık taşıyıcıları ayrıca uzaklaştırır	Sistem parçaları korozyondan zarar görebilir ve oksidasyon solüsyonu zamanla etkisini yitirebilir
Permanganat	Güvenli bir oksidasyon ajanı, manüel veya otomatik olarak ölçülebilir	Oksidasyon reaksiyonu katı mangan bileşiklerinin çökelişi ile sonuçlanabilir. Sistemin çalışmasını etkileyebilir
Fe(III) ve Mn(IV) bileşikleri	Sistem tasarımı oksidasyon ve filtrasyon aşamalarının tek bir birimde birleştirilmesine izin verir	Fe(III) bileşiklerinin hidrolizi oksidasyon/filtrasyon yataklarının tıkaçabilen jölemsi katı bileşiklerinin oluşmasına neden olabilir
Fenton ajanı	Oksidasyon oranı hidrojen peroksitten daha hızlıdır ve oksidasyon solüsyonu daha duraylıdır	Fe(II) bileşiğinin hidrojen peroksit ile karışımında uygulayıcı hatası sonuçları bozabilir.

Çökelen katı daha sonra su fazından klarifikasyon yada filtrasyon prosesi ile uzaklaştırılır. Çökeltme/beraber çökeltme metodu genellikle pH ayarlaması, bir kimyasal çökeltici yada koagülant eklemesi gerektirir. Kimyasal oksidant eklemesi de ayrıca gerekebilir. Arseniğin daha az çözünürlüğü olan arsenat bileşiklerine oksidasyonu çökeltme sürecinin etkinliğini artırabilir ve ayrı bir ön arıtma aşaması olarak yada çökeltme sürecinin bir parçası olarak yapılabilir. Şekil 2’de çökeltme/beraber çökeltme arsenik arıtma sisteminin bir modeli sunulmuştur.



Şekil 2. Çökeltme/Beraber Çökeltme arsenik arıtma sisteminin bir modeli (EPA 2002a,b)

Çökeltme/beraber çökeltme arıtma metodu ile arseniğin sudan uzaklaştırılmasında birçok koagülant kullanılır: Ferrik klorür, ferrik sülfat, ferrik hidroksit, amonyum sülfat, alum, kireç yumuşatma, mangan sülfat, bakır sülfat ve sülfat. Bunlardan Alum ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), ferrik klorür ($FeCl_3$) ve ferrik sülfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$) arseniğin sudan uzaklaştırılmasında en etkilidir. Ferrik tuzların arseniğin sudan uzaklaştırılmasında alum göre ağırlıkça daha başarılı ve daha geniş bir pH aralığında etkilidir. Her iki durumda da arsenat bileşiklerini arsenitlere göre daha efektif uzaklaştırılabilir. Koagülasyon-flokülasyon sürecinde alum, ferrik klorür yada ferrik sülfat arsenik içeren suya eklenir. Eklenen koagülantlar ile alüminyum yada ferrik hidroksit mikro-flokları hızlıca oluşur. Flokülasyon sırasında tüm mikro partiküller ve negatif yüklü iyonlar floklara elektrostatik kuvvetlerle tutunur. Arsenik ayrıca koagülant flok yüzeylerine tutunur ve sedimentasyon ve filtrasyon süreçleri ile oluşan tüm floklar uzaklaştırılır. Arsenit bileşiklerini yüksüz olduğu için önemli bir uzaklaştırmaya maruz kalmazlar. Arsenitin arsenata ön

oksidasyonu etkin bir arsenik giderimi için dolayısıyla gereklidir. Arsenik uzaklaştırması ayrıca pH'a bağlıdır. Alum koagülasyonunda arseniğin sudan uzaklaştırılması pH 7.2-7.5 aralığında daha etkilidir. Demir koagülasyonunda ise etkin bir arsenik giderimi 6-8.5 gibi daha geniş bir pH aralığında genelde etkilidir (EPA, 2002 a,b).

Çökeltme/beraber çökeltme arıtma prosesinin kimyası genelde çok kompleks bir olaydır ve arıtma prosesinin etkinliği arseniğin türü, suyun pH'ı, kullanılan koagülant türü ve konsantrasyonu ve arıtılan suda mevcut olan diğer kimyasallar (sülfat, kalsiyum vb) gibi bir çok faktöre bağlıdır. Sonuç olarak, arseniğin çökeltme/beraber çökeltme arıtma prosesi ile sudan uzaklaştırılmasında kullanılacak mekanizma süreç spesifikdir. Çökeltme/beraber çökeltme arıtma prosesi yüzeyde uygulanan aktif bir teknolojidir. Genellikle çamur kalıntıları oluşturur. Bu kalıntıların susuzlaştırılması ve güvenli depolanması gerekmektedir. Oluşan atıkların bazıları tehlikeli atık olabilir dolayısıyla atık deponesi alanında depolanmadan önce solidifikasyon/stabilizasyon gibi ilave ıslah yöntemleri uygulanmalıdır. Arıtılan su için pH ayarlaması gibi ayrı bir proses gerekebilir.

Çökeltme/beraber çökeltme arıtma prosesinin maliyeti eklenen kimyasalın türü, kimyasal dozaj miktarı, arıtma hedefleri, çamur depolama ve arıtma prosesinin performansını etkileyen diğer etkenler belirler. Bu teknoloji tipik olarak sudaki arsenik konsantrasyonunu 0.050 mg/L nin altına düşürebilir ve bazı durumlarda arsenik konsantrasyonu 0.010 mg/L nin altına düşürülmüştür. Bu düşük arıtma hedeflerine ulaşmak için çökeltme/beraber çökeltme arıtma prosesinde bir takım değişikliklere gidilebilir:

- Ek arıtma kimyasallarının kullanımı
- Farklı arıtma kimyasallarının kullanımı
- Arıtma modeline membran filtrasyonu gibi diğer teknolojilerin eklenmesi

Yapılacak bu değişiklikler arıtma prosesinin maliyetini doğal olarak artıracaktır.

Adsorpsiyon (Yüze Tutunma)

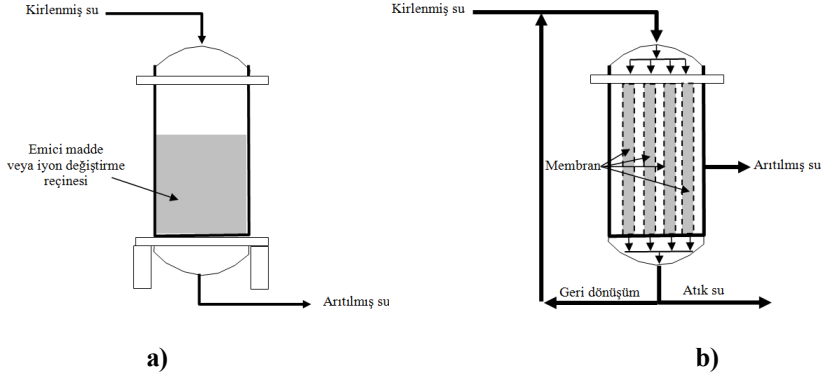
Adsorpsiyon teknolojileri, çökeltme/beraber çökeltme arıtma teknolojilerine oranla büyük ölçekli klasik arıtma tesislerinde daha az kullanılmaktadır. Özellikle ev tipi ve daha küçük nüfuslu yerleşimler için kullanılan arıtma teknolojilerinde, adsorpsiyon arıtma prosesinden sıkça

yararlanılmaktadır. Arsenik içeren yeraltısularının ve içme sularının arıtılmasında kullanılan adsorpsiyon metodu, klasik arıtma sistemlerinde son bir cilalama aşaması olarak da uygulanmaktadır. Adsorpsiyon arıtma teknolojisinde adsorbant kolon içerisine yerleştirilir. Arsenik içeren su kolondan geçerken kirletici adsorbant yüzeyine fiziksel ve aynı zamanda kimyasal kuvvetler yardımıyla tutunur ve böylelikle sudan arsenik giderimi sağlanır (Şekil 3a).

Adsorbant olarak bir çok malzeme kullanılmaktadır: aktif alümin, aktif karbon, granüler ferrik hidroksit, ferrik hidroksit ile kaplanmış kağıt hamuru, demir oksit ile kaplı kum, demir dolguları ile karıştırılmış kum, yeşil kum filtrasyonu (potasyum permanganat kaplı glukonit), bakır-çinko granülleri, surfaktant ile değiştirilmiş zeolit vb. Klasik adsorpsiyon arıtma sistemlerinde aktif alümin (AA) adsorbant olarak kullanılmaktadır. Ekonomik olan bu adsorbant'ın etkinliğini pH, tuzluluk ve adsorpsiyon yüzeyleri için rekabet eden florür, klorür ve sülfat gibi anyonların suda mevcudiyeti gibi faktörler önemli derece etkiler. AA partikül boyutu arseniğin sudan uzaklaştırma performansını ayrıca etkiler. Aktif alümin'in adsorbant olarak kullanıldığı durumlarda maksimum adsorpsiyon pH 6 değerinde gerçekleşmektedir. Adsorbant yüzeyi arseniğe doyduğunda ise kolon rejenere edilmeli ya da yenisi ile değiştirilmelidir. AA rejenerasyonu 4 aşamalı bir süreçtir: geri yıkama, rejenerasyon, nötralizasyon, durulama. AA arıtma sistemlerinde en yaygın olarak kullanılan rejenerasyon sıvısı sodyum hidroksittir. En yaygın olarak kullanılan nötralizasyon sıvısı da sülfürik asittir. AA adsorpsiyon sistemlerinin rejenerasyon ve nötralizasyon aşamaları çamur üretebilir. Çamur tipik olarak yüksek arsenik konsantrasyonu içerir.

Adsorpsiyon arıtma sistemlerinin çalıştırılması oldukça kolaydır. Kimyasal eklemesi gerektirmeyen bu arıtma teknolojisinde, tek yada bir seri adsorbant filtresi kullanılmaktadır. Adsorpsiyon arıtma sürecinin performansı arıtılacak suyun pH'ına, arseniğin türüne, akış oranına ve tortu oluşumuna bağlıdır. Adsorpsiyon teknolojileri arsenatı uzaklaştırmada arsenite göre daha etkilidirler. Günümüzde demir bazı adsorbantlarda arsenik arıtma prosesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Aktif alümin kullanarak içme sularının arseniğinin uzaklaştırma maliyeti her 1000 galon su için \$0.003 ile \$0.76 arasında değişmektedir. Adsorpsiyon teknolojisinin maliyetini etkileyen faktörler, arsenik konsantrasyonu, tüketilen adsorbant, adsorpsiyon performansını etkileyen faktörler olarak sıralanabilir.



Şekil 3. a) Adsorpsiyon, iyon değişirme ve b) membran arıtma sistemlerinin genel modeli (EPA 2002a,b).

Adsorpsiyon arıtma sistemlerine yapılacak modifikasyonlar ile arıtılmış sudaki arsenik konsantrasyonu $10 \mu\text{g/L}$ nin altına düşürülebilir. Bu değişiklikler, farklı bir adsorbant ortam kullanımı, ek olarak adsorbant kullanımı, Adsorbant'ın sık değişimi yada rejenerasyonu, arıtılan suyun akım oranının azaltılması ve membran filtrasyonu gibi ilave bir arıtma teknolojisinin arıtma aşamasına eklenmesidir. Yapılacak bu tür değişiklikler doğal olarak arıtma teknolojisinin maliyetini artıracaktır.

İyon Değişirme

İyon değişirme teknolojisi, reçinenin yüzeyinde elektrostatik kuvvetlerle tutulan iyonların suyun bünyesindeki benzer yük değerine sahip iyonlarla yer değiştirdiği fiziksel ve kimyasal bir süreçtir. İyon değişirme için kullanılan ortam sentetik organik, anorganik yada doğal polimerik malzemelerden yapılan bir reçinedir. Dört tür iyon değişirme reçinesi kullanılmaktadır: Kuvvetli asit, zayıf asit, kuvvetli baz ve zayıf baz. Kuvvetli ve zayıf asit reçineleri katyonları yer değiştirirken kuvvetli ve zayıf baz reçineler' anyonları değiştirir. Çözünmüş arsenik türlerinin genelde anyonik olması ve zayıf baz reçinelerin de düşük pH aralığında etkin olmasından dolayı, kuvvetli baz reçineler arsenik arıtımında yaygın olarak tercih edilmektedir. Reçine genelde kolon içerisine yerleştirilir ve arsenikli su kolondan geçerken arsenik iyonları kullanılan reçinenin türüne göre reçine yüzeyindeki klorür yada hidrosit gibi iyonlar ile yer değiştirir (Şekil 3a). İyon yer değişirme reçinesi periyodik olarak rejener

edilmelidir. Bir reçinenin rejenerasyonu üç aşamada meydana gelir: geri yıkama, solüsyon iyonları ile rejenerasyon ve son olarak durulama. Rejenerasyon prosesinde oluşan sıvı atıklar geri yıkama suyu, rejenerasyon suyu (tuzlu su) ve yıkama suyunun bir birleşimini kapsar. Atık su yüksek konsantrasyonlarda arsenik içerebilir. Dolayısıyla deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılmalıdır. İyon değiştirme prosesi yatak rejenerasyonu ihtiyacını azaltmak için birden fazla yatak içeren seriler halinde çalıştırılabilir. İyon değiştirme yatakları tipik olarak sabit bir yatak olarak çalıştırılırlar. Arıtılacak su mobil olmayan iyon değiştirme reçinesi üzerinden geçirilir.

İyon değiştirme teknolojisinin performansı arseniğin oksidasyon hali, suda aynı yüzeylere tutunmak için rekabet eden iyonların mevcudiyeti, tortu oluşumu, trivalent demir iyonun suda varlığı ve pH gibi bir dizi faktöre bağlıdır. Örneğin, As(III) genellikle iyon değiştirme ile sudan uzaklaştırılmaz. Suda trivalent demir iyonun bulunması durumunda, arseniğin demir ile reaksiyonu neticesinde iyon değiştirme teknolojisi ile uzaklaştırılmayan kompleksler oluşabilir. Klorür tip kuvvetli baz reçineler için, 6,5 ile 9 aralığındaki pH en uygundur. Bu aralığın dışında arıtma teknolojisinin etkinliği hızlıca düşer. Suyun içindeki organik bileşikler, askıdaki katı maddeler, kalsiyum yada demir iyonlarının varlığı iyon değiştirme reçinesinin tıkanmasına neden olabilir. Klorür tip reçinelerin kullanıldığı iyon değiştirme sistemlerine arıtılan su yüksek konsantrasyonlarda klorür iyonu içerebilir ve neticesinde korozif olabilir. Sudaki klorür ayrıca demirin redoks potansiyelini artırabilir ve dolayısıyla eğer demir okside olursa suyun renginin bozulmasına neden olabilir. İyon değiştirme prosesi ayrıca arıtılan suyun pH'ını daha düşürebilir.

İyon değiştirme teknolojisinin maliyetini etkileyen faktörler yatak rejenerasyonu, sudaki sülfat iyonu konsantrasyonu ve iyon değiştirme performansını etkileyen faktörlerdir. İyon değiştirme sistemi içeren arıtmalarda arzulan arsenik limit değerinin (0.010 mg/L) altına inebilmek için bazen sistemde değişiklikler yapılabilir. Bunlar sisteme iyon değiştirme yatağı ilavesi, farklı bir iyon değiştirme reçinesi kullanımı, daha sık reçine rejenerasyonu yada değişimi, arıtılan suyun akış oranının azaltılması ve arıtma prosesine başka bir teknolojinin eklenmesi şeklinde olabilir. Fakat arıtma prosesindeki bu değişiklikler maliyetleri doğal olarak artıracaktır.

Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonunda arsenikli su yarı geçirgen bir membran'dan geçirilerek arıtılır (Şekil 3b). Membran suyun içerisinde bulunan bazı bileşenleri geçmesine izin verirken diğerlerinin geçmesini önler. Basınç farklılığı ayırma işlemindeki itici güçtür. Arıtma prosesinin etkinliği membrandaki gözenek büyüklüğüne, arsenik türlerinin partikül boyutuna bağlıdır. Ön oksidasyon aşaması arıtma prosesinin etkinliğini artırır. Dört tür membran prosesi vardır: Ters osmoz, nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon. Membranlar, içlerinden geçen partikül boyutuna yada moleküler ağırlık sınırına göre sınıflandırılırlar (Tablo 3). Arıtılacak suyun membrandan geçmesi için gerekli basınç, membran gözenek boyutuna bağlıdır. Nonofiltrasyon ve ters osmoz filtrasyon sistemleri oldukça yüksek bir basınç gerektirir. Buna karşın mikro ve ultra filtrasyon prosesleri için daha düşük bir basınç yeterlidir (Tablo 4). Düşük basınçlı prosesler kirleticiyi sudan fiziksel olarak eleyerek uzaklaştırırken, yüksekli basınç proseslerde bu işlem geçirimli membran içinden kimyasal difüzyon yoluyla gerçekleşir.

Suda çözülmüş arsenik türleri genelde düşük moleküler ağırlıklı türler olduğundan sadece nanofiltrasyon ve ters ozmos prosesleri çözülmüş arseniğin efektif bir şekilde arıtılması için yeterli olabilir. Mikrofiltrasyon prosesi çökeltme/beraber çökeltme arıtma prosesi ile birlikte arsenik içeren katıların sudan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar.

Tablo 3. Arsenik arıtımında kullanılan farklı Membran türleri (Mondal ve diğ., 2006)

Membran Prosesi	Gözenek boyutu	Çalışma Aralığı (µm)
Mikrofiltrasyon	> 50 nm	0.08–2.0
Ultrafiltrasyon	2-50 nm	0.005–0.02
Nanofiltrasyon	< 2 nm	0.0001–0.001
Ters ozmoz	< 2nm	0.0001–0.001

Tablo 3'de arıtma prosesinde kullanılan membran tiplerinin özellikleri ve çalışma aralıkları sunulmuştur. Ters ozmos genelde toplam çözülmüş katıların ile ilişkili daha küçük iyonları öncelikle uzaklaştıran yüksek basınçlı bir prosesdir. Ters ozmos membranlar için moleküler ağırlık limit değerleri 1-20000 arasında yer alır. Alt sınır değeri nanofiltrasyon için olan sınır değerinden (150-20000) oldukça küçüktür.

Nanofiltrasyon sudan arseniğin uzaklaştırılmasına ters ozmos prosesine göre çok az daha etkindir. Mikrofiltrasyon prosesi ise moleküler ağırlığı 50000 üzerinde olan partikülleri yada partikül boyutu 0.050 mikrometreden büyük olan partikülleri esas olarak uzaklaştırır. Mikrofiltrasyon membranlarının gözenek boyutu çözünmüş arsenik iyonlarını etkin bir şekilde uzaklaştırmak için çok büyüktür. Fakat mikrofiltrasyon prosesi arsenik içeren partikülleri ve çökeltme/beraber çökeltme prosesleri ile üretilen katıları uzaklaştırabilir.

Suda özellikle Fe ve Mn 'nın varlığı bazı durumlarda membran proseslerini arseniğin arıtımında yetersiz kılmaktadır. Bu membranların küçük gözenekleri tortu oluşumu ile tıkanmaya daha meyillidirler. Fe ve Mn iyonları, tersinir olmayan beraber çökeltme prosesi yüzünden membranların tıkanarak bozulmasına neden olabilir. Bu unsurlar, prosesi çok pahalı kılan suyun ön arıtımına, çalışma basıncının izlenmesine ve tecrübeli bir operatöre ihtiyaç yaratmaktadır.

Tablo 4. Membran prosesleri için tipik basınç aralıkları (EPA 2000).

Membran Proses	Basınç Aralığı (psi)
Mikrofiltrasyon	5-45
Ultrafiltrasyon	7-100
Nanofiltrasyon	50-150
Ters ozmoz	100-150

Membran prosesinin performansını etkileyen unsurlar; askıdaki katılar, yüksek moleküler ağırlıklı çözünmüş katılar, organik bileşikler ve koloidler, arseniğin oksidasyon türü, pH ve sıcaklıktır. Membran besleme suyunda yüksek moleküler ağırlıklı partiküller membranın tıkanmasına neden olabilir. Membran prosesi öncesi arıtılacak sudaki arsenik türlerinin ön oksidasyonu artıma etkinliğini arttıracaktır. As(III) bileşikleri As(IV) bileşiklerinin daha küçüktür ve membradan arsenata göre daha kolayca geçerler. Düşük sıcaklıklı sular membran akışını azaltırlar. Sistem basıncının yada membran yüzey alanının artırılması düşük sıcaklı membran besleme suyunun olumsuz etkisini giderebilir. pH ayrıca membran yüzeyinde elektrostatik yük yaratarak membran üzerine arseniğin tutunmasını etkileyebilir.

Membran teknolojileri çok geniş bir aralıkta çözünmüş kirleticilerin ve askıdaki katıların sudan uzaklaştırılmasını sağlar. Ters ozmos ve nanofiltrasyon teknolojileri yeterli bir arıtıma işlemi sağlamak için

kimyasal eklemeye ihtiyaç duymaz. Bu tür sistemler statik ve sürekli modda çalışabilir. Membran prosesleri genelde tortu oluşumu neticesinde tıkanmaya imkan sunmayan yeraltı sularının ve içme sularının arıtılmasında kullanılır. Membran teknolojisi ayrıca çökeltme prosesinden katıların uzaklaştırılmasında ve daha düşük arsenik konsantrasyonlarına inilmesi gerektiği durumlarda diğer arıtma teknolojileri için bir cilalama aşaması olarak kullanılabilir. Membran prosesinin maliyetini etkileyen faktörler; membran tipi, arıtılacak ve atık suların kalitesi ve membran filtrasyonunu etkileyen unsurlardır. Membran filtrasyon arıtma sistemine yapılacak değişiklikler arzu edilen daha düşük arsenik limit değerlerine inilmesini yardımcı olabilir. Bu değişiklikler; arıtılan birim su hacmi için oluşacak atık hacmini arttırmak, daha küçük moleküler ağırlık limit değerli bir membran kullanımı, arıtılacak suyun akış oranının azaltılması ve arıtma aşamasına iyon değiştirme gibi diğer teknolojilerin eklenmesi olabilir. Doğal olarak tüm bu işlemler arıtma maliyetlerini yükseltecektir.

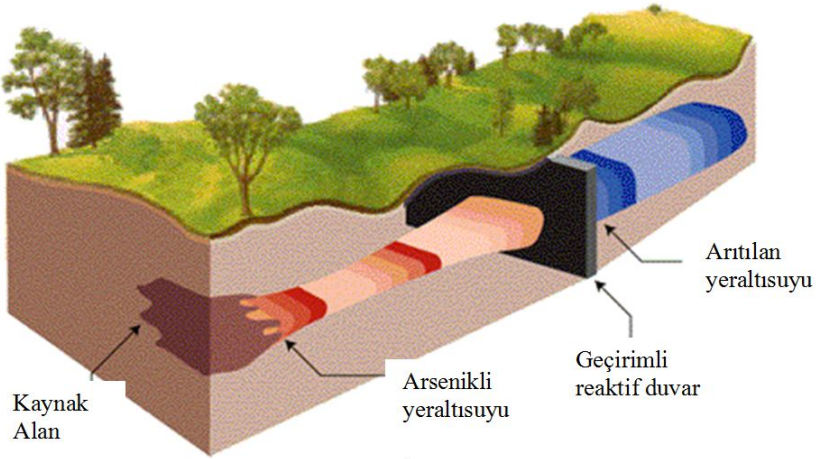
Geçirimli Reaktif Bariyerler

Geçirimli reaktif bariyerler kirlenmiş yeraltı suyu kütlesinin (plum) hareket yönü üzerinde yerleştirilmiş reaktif bir ortam içeren duvarlardır (Şekil 4). Geçirimli bariyer suyun geçmesine izin verirken, reaktif ortam kirleticinin sudan çökeltme, adsorpsiyon, degradasyon yada iyon değişimi gibi proseslerle arsenik giderimini sağlar. Yeraltı sularının yerinde ıslahında kullanılan bir teknolojidir. Arsenikli yeraltı sularının arıtılmasında geçirimli reaktif bariyeri oluşturan malzeme, sıfır değerlikli demir, kireçtaşı, surfaktantla değiştirilmiş zeolit ve iyon değiştirme reçinesidir. Sıfır değerlikli demir en yaygın olarak kullanılan reaktif malzemedir. Bu teknolojide, arsenat iyonları reaktif bariyeri oluşturan 0 değerlikli demir dolgu yüzeylerine kuvvetli bir şekilde bağlanarak, suyun varlığında anaerobik yada aerobik ortam koşullarında demirin + 2 değerlikli Fe'e okside olmasına neden olur. Bu proses arsenat türlerini elektrostatik etkileşimlerle tutan pozitif yüklü demir yüzeyinin oluşumu ile sonuçlanır.

Geçirimli reaktif bariyerler uygun genişlikte bir hendek kazarak ve içini reaktif bir malzemeyle doldurarak inşa edilirler. Günümüze kadar büyük ölçekte uygulanmış bu teknolojiler 15 m yada daha sığ derinliklere uygulanmışlardır. Geçirimli reaktif bariyer teknolojisi ticari amaçlı mevcuttur ve tam ölçekte arsenik içeren yeraltı sularının arıtılmasında kullanılmaktadır. Geçirimli reaktif bariyer teknolojisinin performansını etkileyen faktörler, bariyer etrafında çatlaklı kayaçların varlığı, akifer

derinliği, akifer malzemesinin hidrolik iletkenliği, stratigrafi ve bariyerin tıkanmasıdır.

Geçirimli reaktif bariyerler uzun süreli ve az yada hiç enerji gideri olmadan çalışmak için dizayn edilmiş pasif bir arıtma teknolojisidir. Aktif yerinde arıtma teknolojilerine göre daha az atık üretirler. Belirli bir konsantrasyon aralığında birden çok kirleticiyi arıtabilirler. Yüzeysel arıtma ekipmanlarına ihtiyaç duyulmaz. Konsolide olmamış çökeller içerisindeki sığ serbest akiferler için uygulanırlar. Yeraltısuyunun doğal hareketine bağlıdırlar. Dolayısıyla düşük hidrolik iletkenlikli akiferlerin bu teknoloji ile ıslahı uzun sürebilir. Ayrıca geçirimli reaktif bariyerler yeraltısuyu kütlelerinin tamamını ıslah etmez. Sadece reaktif bariyerden geçen bölümü arıtmaya tabiidir. Geçirimli reaktif bariyer teknolojisinin maliyetini uygulanan derinlik, reaktif malzeme türü ve prosesinin performansını etkileyen unsurlar etkiler.



Şekil 4. Arsenikli yeraltısuların yerinde arıtılmasında kullanılan geçirimli reaktif bariyer sisteminin bir modeli
(<http://oceanworld.tamu.edu/resources/environment-book>).

Ev Tipi yada Küçük Ölçekli Arsenik Arıtma Sistemleri

Klasik arsenik arıtma sistemlerinde koagülasyon ve adsorpsiyon teknolojileri en yaygın olarak kullanılan teknolojilerdir. Ev tipi yada küçük nüfuslu yerleşimler için dizayn edilmiş arsenik arıtma sistemleri ise adsorpsiyona dayalı filtrasyon, koagülasyon, iyon değiştirme yada bu

teknolojilerin değişik kombinasyonlarından oluşur. Bu kombinasyonlara bazı örnekler,

1. Koagülasyon/Çökeltme/Adsorpsiyon/Filtrasyon
2. Oksidasyon/Koagülasyon/Adsorpsiyon/Filtrasyon
3. Sadece Adsorpsiyon
4. Oksidasyon/Filtrasyon/Adsorpsiyon
5. Adsorpsiyon/Filtrasyon

Küçük ölçekli arsenik arıtma teknolojilerinin çok sayıda oluşu, belirli bir durum için en uygun metodun seçimini zorlaştırmaktadır. Tablo 5’de ev tipi arsenik arıtma sistemlerinde uygulanan arıtma prosesleri ve aşamaları özetlenmiştir.

Tablo 5. Yeraltısularından arseniğin uzaklaştırılmasında kullanılan ev tipi arıtma sistemleri (Malik ve diğ., 2009).

Arıtma Metodu	Uygulama Yöntemi
Çift kova (BUET)	Koagülasyon/Kopresipitasyon/Adsorpsiyon (1.Kova), Kum Filtrasyon (2. Kova)
DPHE yada Danida	Oksidasyon/Koagülasyon/Kopresipitasyon(Karıştırma Tankı), Kum Filtrasyonu (2. Kova)
AIPH	Karıştırma/Oksidasyon (1. Tank), Flokülasyon (2. Tank), Sedimentasyon (3.Tank) ve Filtrasyon (4. Tank)
Alcan	İki seri kovada Aktif alumin adsorpsiyonu
BUET Aktif alumin	Oksidasyon/Koagülasyon/Kopresipitasyon/adsorpsiyon/ Filtrasyon/aktif alumin adsorpsiyonu
Sidko	Havalandırma/Filtrasyon/Ferrik demir adsorpsiyonu
SONO 3 Kolshi	Kum/Demir/Tuğla tozu filtresi (1. Kova) , Kum/odun kömürü/tuğla tozu filtresi (2.Kova), Temiz su toplama (3. Kova)
SONO45-25	Demir dolgu oksidasyonu (1. Kova), Kum filtrasyonu (2. Kova)
SAFI	Kaolin adsorpsiyonu ve aynı anda Ferrik oksit oksidasyonu
Tetrahedron	Klorlama/Ön filtrasyon (1.Kolon) , iyon değiştirme (2. Kolon)
Read-F	Kopolimer/seryom oksit adsorpsiyonu/kum filtrasyonu

Bu tür küçük ölçekli sistemlerde arsenik uzaklaştırma etkinliği sahaya özgü kimyasal, coğrafik ve ekonomik koşullara bağlı olarak değişecektir. Arıtma teknolojisinin performansını etkileyen birçok faktörün olmasından dolayı, arıtma sistemi kurulmadan önce asıl

arıtılacak suyu kullanarak metot test edilmelidir. Bu tür arıtma sistemlerinin en önemli sorunu mikrobiyal kirlenme riskinin azaltılması ve kullanıcılar tarafından metotlarının kabul edilebilirliğini arttırmaktır.

Bu tip sistemler ekonomik ve etkin olmalarından dolayı yeraltısularında arsenik kirliliğinin ciddi boyutlarda yaşandığı Hindistan'ın Batı Bengal bölgesi ve Bangladeş gibi gelişmekte olan ülkelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemlere örnek olarak Sono 3 Kolshi sistemi verilebilir (Şekil 5). 2001 yılında geliştirilen bu sistemde 0 değerlikli demir ana arsenik uzaklaştırma ortamı olarak kullanılmaktadır. Saatte 20 litre su üreten bu filtreler ortalama 50 lira civarında olup 5 yıl kadar kullanım ömürleri vardır. Küçük ölçekli nüfuslar için saatte 50 litre su verebilen yeni sistemlerde geliştirilmektedir.



Şekil 5. Sono 3 Kolshi filtresinden bir görünüm.

(http://chemistry.gmu.edu/faculty/hussam/handouts/AS_filtration.pdf)

Sonuç

Yeraltısularından arseniğin uzaklaştırılmasında kullanılan birçok teknoloji mevcuttur. Arıtma teknolojilerinin etkinliği birçok parametreye bağlı olduğundan farklı arıtma teknolojilerinin maliyetlerini karşılaştırmak oldukça zordur. 501-1000 nüfuslu bir topluluk için, giriş suyun arsenik konsantrasyonu 50 µg/L ve arıtma hedefi 10 µg/L'nin altı olarak alınarak yapılan maliyet hesabı Tablo 6'da sunulmuştur. Çökeltme ve Adsorpsiyona dayalı teknolojiler diğerlerine göre maliyeti oldukça düşüktür. Bu teknolojilerden çökeltme-beraber çökeltme ve adsorpsiyona dayalı teknikler hem ekonomik olmaları hem de etkinliklerinden dolayı diğer yüzey arıtma sistemlerine nazaran daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Seçilecek belirli bir arıtma teknolojisinin başarısı,

hedeflenen arsenik sınır değerine, sudaki arsenik konsantrasyonuna, arıtmanın uygulanacağı nüfusun büyüklüğüne, coğrafik bölgeye, suyun kimyasına, ekonomik faktörlere ve atık sorunlarına bağlı olacaktır. Bu hususlar arıtma teknolojisinin seçiminde dikkat edilmesi gerekmektedir.

Tablo 6. Farklı arıtma teknolojilerinin arıtma maliyetlerinin karşılaştırması (Mondol ve diğ., 2006).

Arıtma Teknolojisi	Arıtma Maliyeti (\$)
Koagülasyon-Filtrasyon	11325
Kireç Yumuşatma	19681
Ters Ozmos	143199
İyon Değiştirme	169273
Aktif Alumin	83871

DEĞİNİLEN BELGELER

Environmental Protection Agency (EPA), 2000, Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water. EPA 815-R-00-028.

Environmental Protection Agency (EPA), 2002a, Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water. EPA 542-R-02-004.

Environmental Protection Agency (EPA), 2002b, Proven Alternatives for Aboveground Treatment of Arsenic in Groundwater. EPA-542-S-02-002.

Malik, A.H., Khan, Z.M., Mahmood, O., Nasreen, S., Bhatti, Z.A., 2009, Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. Journal of Hazardous Materials. 168, 1–12.

Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B., 2006, Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. Journal of Hazardous Materials. B137, 464–479.