KÇKK 2011
Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği Ve Kontrolü Sempozyumu
17-20 Kasım 2011

SULARDAN ARSENİK GİDERİM YÖNTEMLERİ VE TÜRKİYE'DEKİ UYGULAMALARI: LİTERATÜR TARAMASI

Vildan Cansız, Türkan Ormancı, Ayşe Büşra Şengül, Güler Demirkol Türkoğlu

AMAÇ

- Bu çalışmada, arsenik giderim yöntemleri incelenmiş ve araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar ile ilgili sonuçlar verilmiştir.

KÇKK

2011

ARSENİK

- Yerkabuğunda en çok bulunan elementlerden biridir,
- Genellikle kristal formdadır ve ağır metal grubunda yer alır,
- Çevrede yaygın olarak iki formda bulunmaktadır: Arsenat [As(V)] ve arsenit [As(III)].

KÇKK

2011

ARSENİK (KAYNAKLARI)

Arsenik, doğal olarak ve endüstriyel kaynaklı olarak suya karışır ve suyun kalitesi bozulur:

- Topraktaki kayaçlardan, minerallerden, maden filizlerinden aşınarak ve çözünerek doğal yollardan su ortamına geçer,
- Boya, metal, sabun, ilaç gibi endüstriyel ürünlerin, üretim proseslerinin yan ürünü olarak da doğaya karışabilir.

Arseniğin iki kökeni vardır:

- Endüstriyel atıklardan kaynaklanan atık suyun deşarjı ve atık suyun su kaynağına (yüzeysel sulara, yeraltı suyuna) sızması ile,
- Tarım alanlarında kullanılan böcek öldürücülerden (örneğin bakır asetoarsenit) suya karışır.

KÇKK

2011

ARSENİK (TOKSİSİTESİ)

Arseniğin akut toksisitesi kimyasal formuna bağlıdır.

Elementel, gaz (arsin, AsH_3), organik ve inorganik formlarda bulunur.

Canlı yaşamında eser miktarda gerekli bir element olduğu düşünülmesine karşın, arsenik bileşiklerinin çoğunun toksik olduğu bilinmektedir.

En toksik formu gaz formudur.

KÇKK

2011

ARSENİK (ETKİLERİ)

Akut alımında;

- En fazla karaciğer ve böbrek etkilenir,
- Ağızdan alındığında, mide bulantısı, kusma, ağız ile boğazda yanma ve metalik tat oluşumu, şiddetli karın ağrıları, bacaklarda kasılma gibi belirtileri gözlenir,
- Buna bağlı olarak dolaşım ve kalp yetmezliği riski oluşur.

Kronik alımında ise;

- Halsizlik, deride renk değişimi ve pullanma, kanser, felç ve bilinç bulanıklığı gözlenir,
- Sinir sistemi bozuklukları, yüksek kan basıncı ve kangren gibi dolaşım sistemi problemleri ile kansızlık ve diyabet sıralanabilir.

YÖNETMELİK LİMİTLERİ

- Türkiye'de sularda bulunan arseniğin maksimum kirletici seviyesi 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürülmüştür. Bu limit 2005 yılında yayımlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelikle yürürlüğe girmiştir.

KÇKK

2011

ARSENİK (ARITMA YÖNTEMLERİ)

Sulardan arsenik giderimi için kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar arasında;

- Koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme,
- Membran filtrasyon,
- Adsorpsiyon,
- İyon değiştirme,
- Geçirimli reaktif bariyer,
- Elektrokinetik arıtma,
- Bitkilerle arıtma ve
- Biyolojik arıtma sayılabilir.

UYGULAMALAR

- Adsorbanlar: mısır koçanı, çam kozalağı, pirina ve sönmemiş kireç (CaO).
- Parametreler: temas süresi, pH, sıcaklık, As(III) derişimi.
- Ölçüm: N_2O-asetilen alevinde 193,7 nm dalga boyunda AAS
- Sonuç:
  - Mısır koçanı, çam kozalağı ve pirinanın As(III) iyonları adsorpsiyonuna ilişkin önemli bir sonuç görülememiştir.
  - Kireç (CaO)'in adsorpsiyon verimi 1 saat, 20 ^{0}C ve pH 12.3'de % 99.48 olarak hesaplanmıştır.

UYGULAMALAR

- Adsorbanlar: doğal materyaller (Kula volkaniti ve Zeolit) doğrudan ve bazı modifikasyonları.
- Parametreler: temas süresi, pH, sıcaklık, As(III) derişimi.
- Ölçüm: N_2O-asetilen alevinde 193,7 nm dalga boyunda AAS
- Sonuç:
  - Doğrudan ve modifiye edilerek kullanılan Kula volkanitinde dikkate değer bir adsorbsiyon gözlenmemiştir.
  - Zeolitin doğrudan ve Al2(SO4)3, Al2(SO4)3 + NaOH çözeltileriyle karıştırıldıktan sonra adsorban olarak kullanılması durumunda da dikkate değer bir adsorbsiyon olmamıştır.
  - Zeolitin FeCl3, FeCl3 + NaOH çözeltileri ile karıştırılması sonucu adsorban olarak kullanılması durumunda ise, sırasıyla her biri için adsorbsiyon verimi 6 saatlik süre, 20 °C ve pH= 10'da % 39.8 ve % 68.6 olarak bulunmuştur.

UYGULAMALAR

- Adsorbanlar: silikat katkısız akagenit (b - FeOOH), Silikat katkılı akagenit ve hematit tozları (peletlenerek).
- Sistem: kolon sistemi ve sabit yatak sistemi
- Parametreler: bertaraf deneyleri sırasında kullanılan adsorbanın türü ve adsorbanın fiziksel yapısının bertaraf verimine etkileri incelenmiştir.
- Sonuç:
  - Adsorbanların toz formunda kullanılması, pelet şeklinde kullanımlarına göre daha başarılı sonuçlar vermiştir,
  - Silikat katkısız akagenit kullanımının % 100'e yakın verim sağladığı, hematitin ise arsenik giderimi için uygun olmadığı tespit edilmiştir.

Demir Oksitler ile İçme Sularından Arsenik Giderimi-
Çakıroğlu, M.E. - 2009

UYGULAMALAR

- Sistem: Alüminyum elektrotlar ile elektrokoagülasyon (EC)
- Parametreler: pH, arsenik konsantrasyonu, akım yoğunluğu, isletme süresi ve elektrot bağlantı şekli
- Sonuç:
  - 50-500 µg/L arasındaki içme ve kullanma sularından arsenik; başlangıç pH_i = 5-8 aralığı, AY = 2.5 A/m^2, t_{EC} = 10 dakika, MP-S veya MP-P bağlantı sekilerliyle etkili bir şekilde giderildiği ve istenen 10 µg/L değerini kolaylıkla sağladığı bulunmuştur.

UYGULAMALAR

- Sistem: demir elektrotlar ile elektrokoagülasyon (EC)
- Parametreler: çözeltinin başlangıç pH'sı, akım yoğunluğu, başlangıç arsenik konsantrasyonu, karıştırma hızı.
- Numune:
  - Bor endüstrisi atık sularında bulunan arsenik miktarına eşdeğer miktarda arsenik ihtiva eden suni olarak hazırlanmış atık sular ,
  - Bandırma Borik Asit Fabrikası borik asit ana çözeltisi kullanılmıştır.
- Sonuç:
  - Yapılan denemelerde 0,54 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, 150 devir/dakika karıştırma hızında, 60 dakikada 50 mg/L arsenik çözeltisinden %100 giderim verimi edilmiştir,
  - Bandırma Borik Asit Fabrikası borik asit ana çözeltisinden ise 20 dakikada, 94°C'de %100 arsenik giderim verimi elde edilmiştir.

UYGULAMALAR

- Sistem: membran, adsorpsiyon (arsenik giderim reçinesi ve arsenik giderim minerali), çöktürme (demir III Klorür) metotları.
- Sonuç:
  - Arsenik giderim reçinesinden geçirilen suyun arsenik giderim verimi % 54.5,
  - Arsenik giderim mineralinden geçirilen suyun arsenik giderim verimi % 60.9,
  - Klor ile ön oksidasyon yapılmadan demir III klorür ile çökeltilen suyun arsenik giderim verimi % 13.4. Klor ile ön oksidasyon yapıldıktan sonra demir III klorür ile çökeltilen suyun arsenik giderim verimi % 43.5,
  - Membranlı düzenekten geçirilen suyun arsenik giderim verimi % 99.2 olarak gözlenmiştir.

İçme Sularından Arsenik Giderimi- Özdemir, F. - 2010

UYGULAMALAR

- Sistem: membran filtrasyonu ve koagülasyon-çöktürme metotları
  - oksidasyon: sodyum hipoklorit
  - Pıhtılaştırma/yumaklaştırma: demir klorür ve demir(II) sülfat
  - membran filtrasyonu: ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon
- Sonuç:
  - İki farklı nanofiltrasyon ve üç farklı ultrafiltrasyon membranı ile yapılan çalışmalarda oksidasyonun ve membran özelliklerinin etkili olduğu gözlenmiştir.
  - Koagülant ilavesi ile ultrafiltrasyon membranlarının giderim verimlerinin %90'lara artırıldığı görülmektedir,
  - Yalnız koagülasyonla yapılan kavanoz çalışmalarda da %80-90 oranlarında giderimler elde edilmiştir,
  - Bu çalışma sonucunda koagülasyon ve koagülasyon ilaveli ultrafiltrasyonun arsenit gideriminde nanofiltrasyon membranlarına göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.

İçme Sularından Arsenik Giderimi- Topal, F. - 2009

UYGULAMALAR

- Adsorban: çift tabakalı hidroksit (ÇTH) olarak bilinen sentetik olarak hazırlanmış Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT).
- Parametreler: pH, başlangıç arsenit (As(III)) konsantrasyonu ve adsorban miktarı.
- Sonuç:
  - Başlangıçta 300 µg/L konsantrasyonunda bulunan arseniti 27 µg/L'nin altına indirebildiği de göz önüne alındığında FeHT ile arsenitin etkin bir şekilde giderilebileceğini göstermektedir (giderim verimi %91).

Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) Kullanarak Sudan As(III) Adsorpsiyonu- Türk, T., Alp, İ. - 2010

UYGULAMALAR

- Sistem: koagülasyon ve flokülasyon (koagülant: demir klorür, demir(II) sülfat ve demir(III) sülfat)
- Parametreler: koagülant türü ve dozu, organik polimerlerin türü (katyonik, anyonik ve noniyonik) ve dozu
- Sonuç:
  - Arıtmadan sonra suda kalan arsenat konsantrasyonu demir klorür için 30 mg L^{-1}, demir(II) sülfat için ise 80 mg L^{-1} konsantrasyonlarda giderim verimi % 74 bulunmuştur,
  - Demir klorür ile 2.5, demir(III) sülfat ile 2 ve demir(II) sülfat ile 3 mg L^{-1} katyonik polielektrolit konsantrasyonlarında arsenat giderme verimi en yüksek seviyeye ulaştığı gözlenmiştir (giderim verimi % 76),
  - Demir klorür en etkili ve ekonomik koagülant türü, maksimum arsenat giderme verimi sağlayan polimer türü katyonik polielektrolit olarak saptanmıştır.

Arsenate Removal by Coagulation Using Iron Salts and Organic Polymers - Başkan, M., Pala, A. Türkman, A. -2010

ADSORPSİYON		BAŞLANGIÇ ARSENİK KONSANTRASYONU	MİN. ÇIKIŞ ARSENİK KONSANTRASYONU	MAKS. ARSENİK GİDERİM VERİMİ, %	İŞLETME PARAMETRELERİ DEĞİŞİM ARALIĞI					ÇALIŞMA
Adsorban					pH	Temas süresi	Sıcaklık	Adsorban	As derişimi	
Mısır Koçanı		50 mg/L	46,22 mg/L	7,57	4-10,8	0,5-24 saat	20-40 °C	–	–	Erekici, M. (2009)
Pirina		50 mg/L	48,72 mg/L	2,56	4-10,8	0,5-24 saat	20-40 °C	–	–	
Çam Kozalağı		50 mg/L	48,1 mg/L	3,79	4-10,8	0,5-24 saat	20-40 °C	–	–	
Sönmemiş Kireç (CaO)		50 mg/L	0,56 mg/L	98,91	12,3	0,5-24 saat	20-40 °C	–	25-1000 mg/L	
Kula Volkaniti		50 mg/L	41,32 mg/L	17,36	–	0,5-24 saat	–	–	–	Gülbaş, G. (2009)
Zeolit		50 mg/L	15,7 mg/L	68,6	4-9	0,5-24 saat	20-40 °C	–	25-150 mg/L	
Silikat Katkılı Akagenit	peletlenmiş	60 ppm	11,76 ppm	80,4	–	–	–	–	–	Çakıroğlu, M.E. (2009)
	peletlenmemiş	66,67 ppm	5,172 ppm	92,2	–	–	–	–	–	
Silikat Katkısız Akagenit		75 ppm	2,625 ppm	96,5	–	–	–	–	–	
Hematit (peletlenmiş)		–	–	–	–	–	–	–	–	
Arsenik Giderim Reçinesi		26,2 µg/L	11,9 µg/L	54,6	–	–	–	–	–	Özdemir, F. (2010)
Arsenik Giderim Minerali		26,2 µg/L	10,24 µg/L	60,9	–	–	–	–	–	
Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT)		300 µg/L	27 µg/L	91	3-12	–	–	0,1-10 g/L	100-2000 µg/L	Türk, T., Alp, İ. (2010)

ELEKTROKOAGÜLASYON (EC)	BAŞLANGIÇ ARSENİK KONSANTRASYONU	MİN. ÇIKIŞ ARSENİK KONSANTRASYONU	MAKS. ARSENİK GİDERİM VERİMİ, %	İŞLETME PARAMETRELERİ DEĞİŞİM ARALIĞI					ÇALIŞMA
Elektrot				pH	Akım yoğunluğu	Elektrot bağlantı şekli	As konsantrasyonu	Karıştırma hızı	
Alüminyum	150 µg/L	0,2 µg/L	99,9	5-9	1-7,5 A/m²	MP-P, MP-S ve BP-S	50-150 µg/L	–	Ulu, F. (2010)
Demir	50 mg/L	1,5 mg/L	97	2-8	0,18-1,07 A/m²	–	10-100 mg/L	50-350 dvr/dk.	Can, B.Z. (2010)
Alüminyum	50 mg/L	0,2 mg/L	99,9	2-8	0,18-4,28 A/m²	–	10-100 mg/L	50-350 dvr/dk.	

YÖNTEM	BAŞLANGIÇ ARSENİK KONSANTRASYONU	MİN. ÇIKIŞ ARSENİK KONSANTRASYONU	MAKS. ARSENİK GİDERİM VERİMİ, %	İŞLETME PARAMETRELERİ DEĞİŞİM ARALIĞI				ÇALIŞMA
				As konsantrasyonu	Basınç	pH	Koagülant	
Membran (Ters Osmos)	26,2 µg/L	0,2 µg/L	99,2	–	–	–	–	Özdemir, F. (2010)
Çöktürme (Demir III Klorür) (Ön oksidasyonlu)	26,2 µg/L	14,8 µg/L	43,5	–	–	–	–	
Çöktürme (Demir III Klorür) (Ön oksidasyonsuz)	26,2 µg/L	22,7 µg/L	13,4	–	–	–	–	
Membran (Nanofiltrasyon-NP010)	50 µg/L	1 µg/L	98	50-100 µg/L	5-20 bar	–	–	Topal, F. (2009)
Membran (Nanofiltrasyon-NP030)	100 µg/L	2 µg/L	98	50-100 µg/L	5-20 bar	–	–	
Membran (Ultrafiltrasyon	100 µg/L	2 µg/L	98	–	–	–	10 mg/L $FeCl_3$	
Koagülasyon ($FeSO_4$)	50 µg/L	5µg/L	90	50-100 µg/L	–	6-9	2,5-10 $FeSO_4$	
Koagülasyon ($FeCl_3$)	75 µg/L	7,5 µg/L	90	50-100 µg/L	–	6-8	2,5-10 $FeCl_3$	

SONUÇ

- Araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda ise daha çok adsorpsiyon, membran filtrasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleri kullanılmış ve bunlarla ilgili sonuçlar ortaya konmuştur.
- Ayrıca en iyi giderim verimi sağlayan yöntemler membran filtrasyonu ve elektrokoagülasyon olarak bulunmuştur. Uygun adsorban seçimi yapıldığında da adsorpsiyon yöntemi ile en yüksek giderimin elde edildiği de görülmüştür (> %90).

KAYNAKLAR

- Alpaslan, M.N., Dölgen, D., Boyacıoğlu, H., Sarptaş, H. (2010) İçme suyundan kimyasal yöntemlerle arsenik giderimi, İTÜ Dergisi Su Kirlenmesi Kontrolü, 2, 1, 15-25.
- Başkan, M., Pala, A. (2009) İçme Sularında Arsenik Kirliliği : Ülkemiz Açısından Bir Değerlendirme, Pamukkale University Engineering Faculty Journal Of Engineering Sciences, 1, 69-79.
- Başkan, M., Pala, A. Türkman, A. (2010) Arsenate Removal by Coagulation Using Iron Salts and Organic Polymers, Ekoloji 19, 74, 69-76.
- Bissen, M., Frimmel, F.H. (2003) Arsenic - a review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment, Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 31, 97-107.
- Bissen, M., Fritz, H.F. (2003) Arsenic-a review part I: occurence, toxicity, speciation, mobility. Acta Hydrochim Hydrobiology, 31, 9-18.
- Can, B.Z. (2010) Sulu Çözeltilerden Arsenik Ve Bor'un Birlikte Ve Seçimli Olarak Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Giderimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Caniyilmaz, S. (2005) Arsenic Removal from Groundwater by Fe - Mn Oxidation and Microfiltration, MS Thesis, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA.
- Campos, V., Buchler, PM. (2008) Trace elements removal from water using modified activated carbon, Environ Technol., 29(2),123-30.
- Çakıroğlu, M.E. (2009) Demir Oksitler ile İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erekici, M. (2009) Doğal Adsorbanlarla (Mısır Koçanı, Çam Kozalağı, Pirina, Kireç) Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Fuhrman-Genç, H. (2004) Arsenic removal from water using seawaterneutralized red mud (Bauxsol), Doctoral Thesis, Technical University Denmark, Denmark.
- Gülbaş, G. (2009) Doğal Materyallerle (Kula Volkaniti Ve Zeolit) Sulardan Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Ng, K., Ujang, Z. and Le-Clech, P. (2004) Arsenic Removal Technologies for Drinking Water Treatment, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3, 43 – 53.
- Özdemir, F. (2010) İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Thirunavukkarasu, O.S. (2002) Removal of arsenic from drinking water, Doctoral Thesis, University of Regina, Regina.
- Topal, F. (2009) İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Türk, T., Alp, İ. (2010) Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) Kullanarak Sudan As(III) Adsorpsiyonu, Ekoloji 19, 74, 77-88.
- Ulu, F. (2010) İçme Sularından Aluminyum Elektrotlar Kullanılarak Elektrokoagülasyon İle Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- U.S. EPA (2002) Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati.
- Yolcubal, İ. (2009) Arsenikle Kirlenmiş Yeraltısularının Temizlenmesinde Kullanılan Arıtma Teknolojileri, 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 30 Ekim–1 Kasım 2009, Ürgüp Bld., Kültür Merkezi, Ürgüp, NEVŞEHİR, 44-60.

TEŞEKKÜRLER..