

SUDA ARSENİK: KİMYASI VE UZAKLAŞTIRILMASI

Ar. Gör. Dr. Nilay GİZLİ
nilay.gizli@ege.edu.tr

Prof. Dr. Mustafa DEMİRCİOĞLU
mustafa.demircioglu@ege.edu.tr

GİRİŞ

Son yıllarda, güvenli ve yeterli miktarda su sağlanması, iklim değişiklikleri ile daha da önem kazanmaya başlamıştır. Bu durum tarımı, sanayiye ve gündelik yaşamı, kısacası tüm toplumu değişik yönlerle etkilemektedir. Suyun sağlanabilirliğinde gittikçe artarak yaşanan güçlükler, bir yandan suyun tasarruflu kullanımına dikkati çekerken, diğer yandan işlenmiş atık suyun yeniden kazanımı süreçlerini de gündeme getirmiştir.

Tüm dünyadaki bu genel durumun yanında, suyun kimyasal kalite unsurlarından birisi olan arsenik miktarı, 2008 yazında İzmir'in, hatta tüm Türkiye'nin gündemine oturan başlıca bir konu olmuştur. Bu sunumda, arsenik türleri, suda bulunum biçimleri, bu türlerin kimyasal olarak belirlenmeleri ve ardından sudan uzaklaştırılmasında uygulanan yöntemler ele alınacaktır.

Arseniğin insan sağlığını tehdit eden en zehirli elementlerden biri oluşu, su kaynaklarının kirliliğinin izlenmesinde ve içme suyu niteliklerinin belirlenmesinde, önemle üzerinde durulan bir özellik olmasını doğurmuştur. Yeraltı ve yüzey sularındaki arseniğin kökenleri arasında, küresel ısınma, volkanik hareketlilik, mineral-kayaç çözünmesi gibi doğal yollar yanında, orman yangınları, denetimsiz endüstriyel atıklar, arsenik içeren tarım ilaçları ve kimyasal maddelerin kullanımı gibi toplumsal nedenleri sayabiliriz.

Suda başlıca inorganik ve organik bileşiklerin bir bileşeni olarak bulunan arseniğin, içme suyu ile alınımı cilt kanseri riski taşıdığı, gaz evresinde bulunan inorganik arsenik türlerinin solunum yoluyla alınması, akciğer kanseri riski taşıdığı bilinmektedir. Başta Bangladeş ve Hindistan, olmak üzere birçok ülkede, yer altı ve içme sularında arsenik kirliliği ve buna bağlı olarak akut kanser vakaları rapor edilmiştir [Dhar, 1997].

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), 1993 yılında, içme sularında inorganik arseniği, kanser yapıcı olarak belgelendirmiş ve en yüksek kirlilik seviyesini 10 ppb ($10 \mu\text{g/L} = 0.01 \text{ mg/L}$) olarak önermiştir (provisonal guideline). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Bakanlığı (US EPA), 2001 öncesine dek 50 ppb olan arsenik düzeyini, 2006 yılına dek bir geçiş dönemi uygulaması ile 10 ppb düzeyine indirmiştir [EPA,2001]. Ülkemizde ise 2006 yılında, Sağlık Bakanlığı tarafından hazırlanan ve TSE 266 sayılı bir standart ile içme sularında arsenik derişimi en yüksek 10 ppb (0.01 mg/L) seviyesine indirilmiştir.

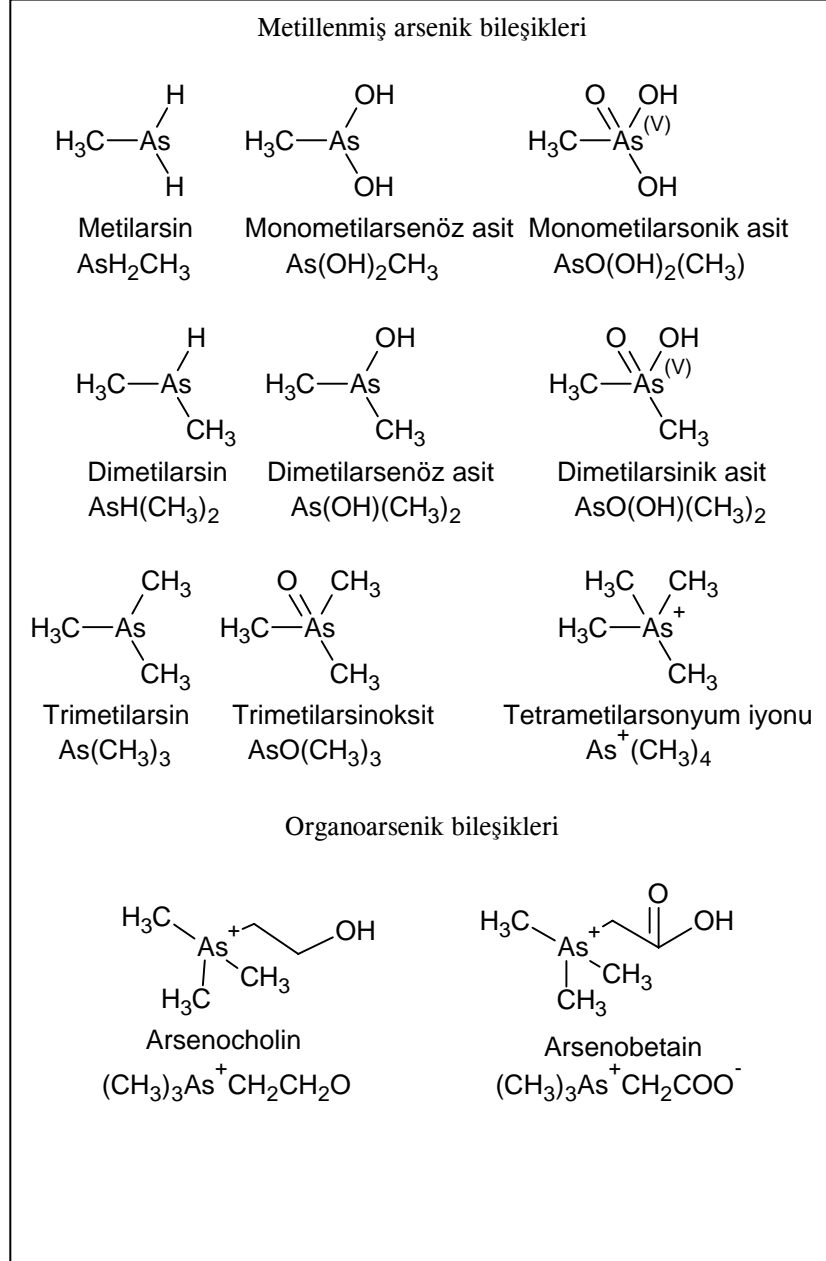
ARSENİK TÜRLERİ

Arseniğin toksik etkisinde derişimin olduğu kadar türü de önemlidir. Sulu ortamlarda arsenik, başlıca organik ve inorganik sınıfların, birçok farklı türlerinde bulunabilir. Organik türleri,

*Bu Bildiri Kimya Mühendisleri Odası Adına Düzenlenmiştir.

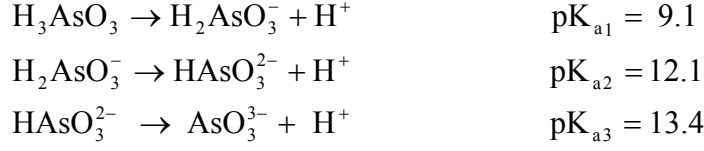
genellikle metillenmiş yapıları olan monometil arsonik asit, dimetil arsinik asit ya da diğer bilinen organoarseniklerden, arseno betain ve arsenocholin olarak bulunur. Organik arsenik türlerine ait kimyasal formül ve yapılar Çizelge 1.'de verilmiştir. [O'Day, 2006].

Çizelge 1. Organik Arsenik Türlerine Ait Kimyasal Formül ve Yapılar



Doğal sularda daha çok inorganik sınıftan bileşiklere rastlanır. İnorganik arsenik, çeşitli koşullar altında -3, 0, +3 ve +5 gibi birçok yükseltgenme basamağına sahiptir. Buna rağmen sulu ortamda As^0 metali (metalloid) oldukça nadir bulunur. İnorganik arseniğin sudaki kararlı türleri artı yüklü iyonlar olarak değil, oksijenli eksi yüklü anyonlar şeklinde bulunur. Artı üç

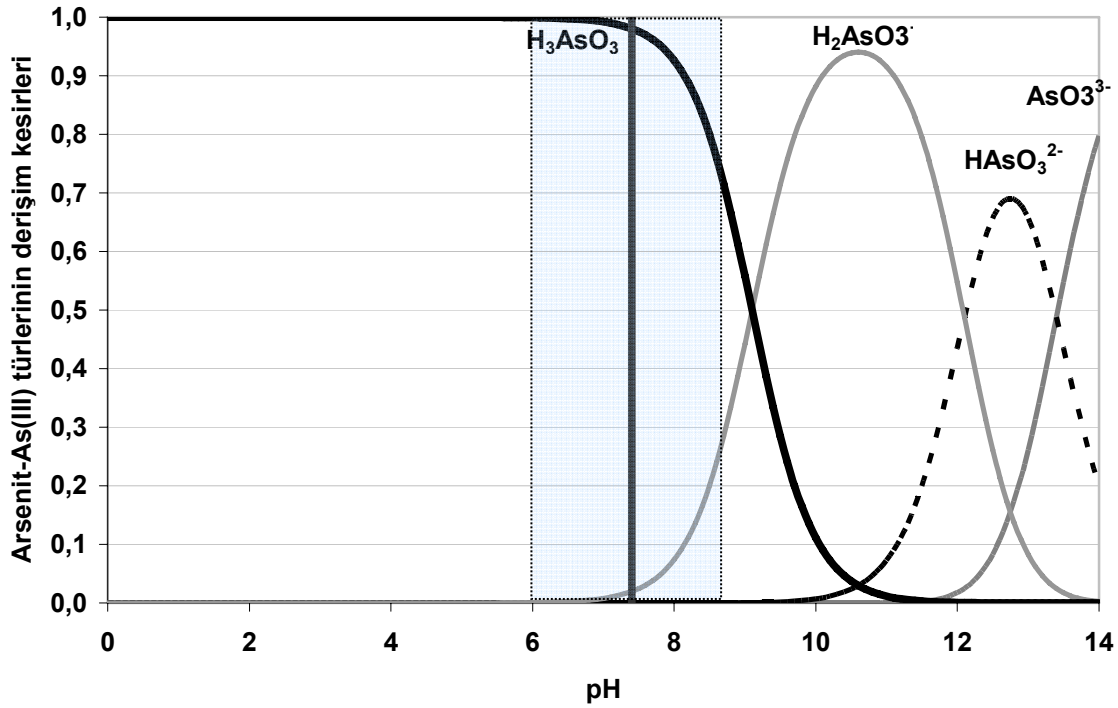
değerlikli arseniğin, eksi üç değerlikli arsenit olarak bilinen anyonuna (AsO_3^{3-}) dayalı asitlik türlerine (HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- , H_3AsO_3) ilişkin denklemler ve asitlik sabitleri (pK_a değerleri) aşağıda sunulmuştur. [Mohan, 2007].



Bu değerler kullanılarak suyun çeşitli pH değerlerindeki türlerin dağılımına ilişkin kesirler aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır ve pH'a karşı değişim grafiği Şekil 1'de sunulmuştur.

$$\delta_{\text{H}_n\text{B}} = \frac{\beta_{\text{H}_n} [\text{H}^+]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \beta_{\text{H}_n} [\text{H}^+]^n} \quad (1)$$

Burada, δ , ele alınan türün derişim kesri, n , protonlanma düzeyi, N , en çok protonlanma düzeyi, β ise asitlik sabitliği olarak ifade edilmektedir [Kotrly, 1985].



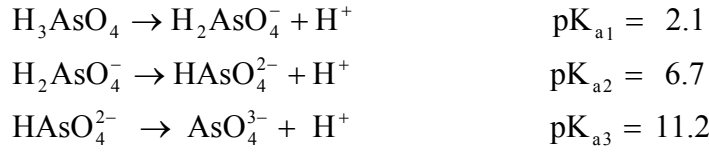
Şekil 1. Üç Değerlikli Arsenik Türlerinin Dağılım Kesirleri

Suyun yaygın pH aralığı olan 6 ve 9 değerleri arasında toplam derişim arsenit türleri arasında, yüksüz H_3AsO_3 ve anyonik H_2AsO_3^- türleri tarafından paylaşılır. Suyun pH'ı 6 değerinde ortamda tamamen H_3AsO_3 türü bulunuyorken, pH değeri arttıkça H_2AsO_3^- türü de ortaya

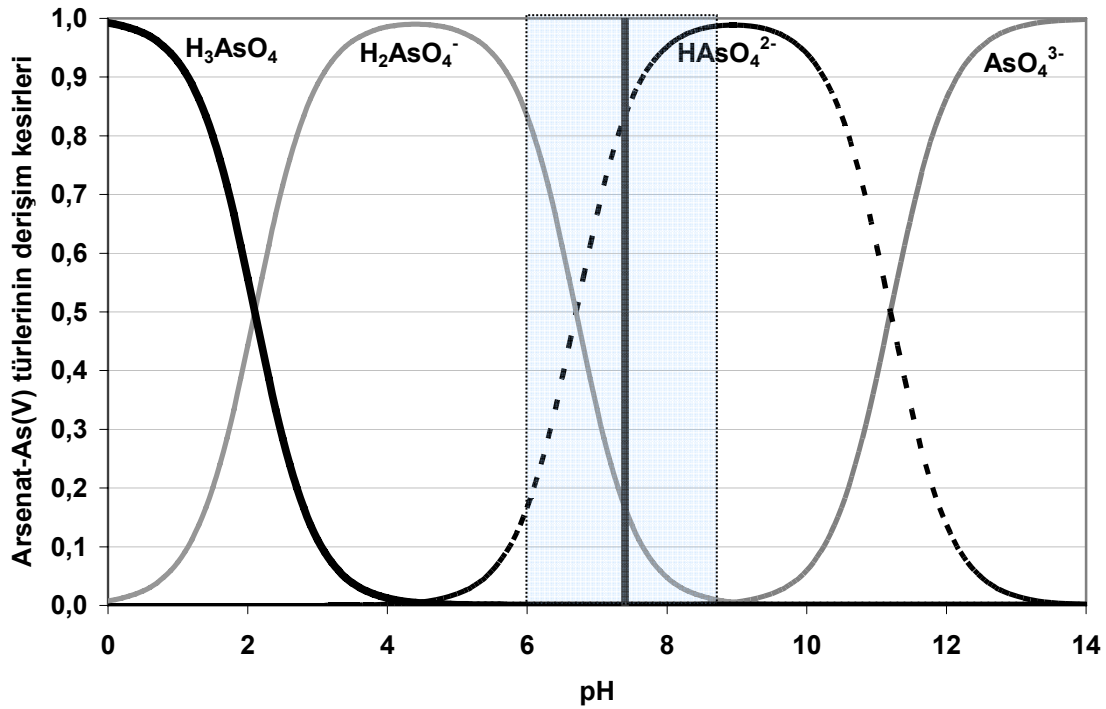
çıkmaya başlar. pH 9 değerinde ise, ortamda %70 oranında H_3AsO_3 , % 30 oranında ise $H_2AsO_3^-$ bulunmaktadır.

İzmir kaynak sularından birisi için pH değeri olan 7.4 değerinde artı üç değerlikli arseniğin yüksüz ve iyonik türleri sırasıyla %97 ve %3 lük bir dağılım göstermektedir.

Artı beş değerlikli arseniğin, yine eksi üç değerlikli arsenat (AsO_4^{3-}) iyonunun değişik asitlik düzeyi türleri olan $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_4 anyonları için asitlik sabitleri ise aşağıda verildiği gibidir [Mohan, 2007].



Suyun değişen pH değerlerine karşılık arsenik (V) türlerinin dağılımı benzer şekilde hesaplanarak, Şekil 2’de grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 2. Beş Değerlikli Arsenik Türlerinin pH İle Değişen Bulunma Kesirleri

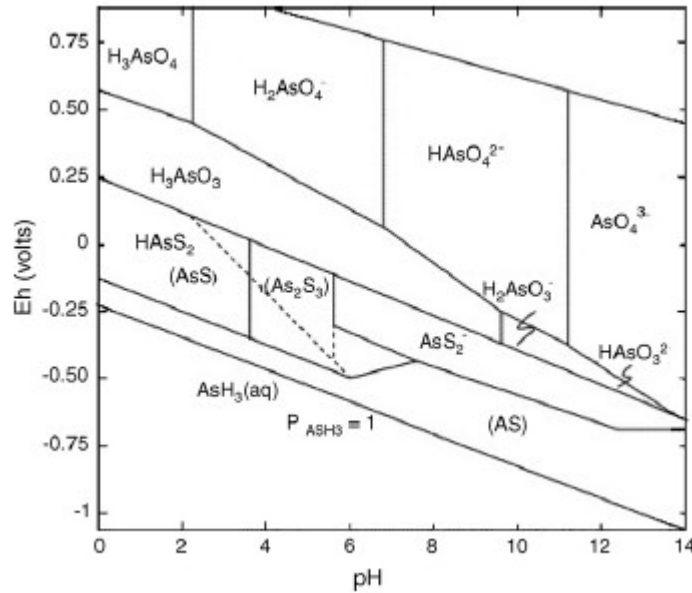
Beş değerlikli arsenik, üç değerlikli arseniğinin aksine, suyun pH aralığı olan 6 ile 9 arasında anyonik türler ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) halinde bulunur. İkinci asitlik sabitine ($pK_{a2}=6.7$) eşit pH değerinde ise tek değerlikli $H_2AsO_4^-$ ve iki değerlikli $HAsO_4^{2-}$ anyon türlerinin dağılımları birbirine eşittir.

pH değerinin 7.4 olan sudaki türlerin dağılımı, H_2AsO_4^- için %20 oluyorken, HAsO_4^{2-} için %80 olmaktadır.

Aynı pH değerine sahip suda bulunmalarına rağmen, arseniğin artı üç ve beş değerlikli türlerinin dağılımının anlamlı farklılığı, arsenik uzaklaştırma yönteminin seçiminde, **türlendirme**nin önemini ortaya koymaktadır.

Yukarıdaki grafikler yardımıyla, belirli bir pH değerinde, hangi türün baskın olduğu ya da hangi oranda olduğu kolaylıkla söylenebilir ise de, bu değerlendirme, ortamın yükseltgenme gerilimi düzeyi dikkate alınmadan kimi zaman yanıltıcı olabilir. Bu nedenle belirli çözelti derişimlerinde, belirli sıcaklıkta ve belirli yükseltgenme düzeyinde, hangi türlerin ne oranda buldukları, elektrokimyasal gerilimlerin hesaplanması ile bulunur. Aynı yaklaşımla, türlerin yükseltgenme ya da indirgenme sonucunda ortaya çıkan dağılımları da elektrokimyasal denklemler yardımıyla bulunur.

Pourbaix diyagramı olarak da bilinen bu tür diyagramların arsenik türleri için bir örneği Şekil 3’de sunulmuştur. Bu grafikte yatay eksende çözeltinin pH değeri, dikey eksende ise Redoks potansiyeli (Eh) Volt biriminde verilmiştir. Yükseltgen çevre koşullarında (artı gerilim değerlerinde), artı beş değerlikli arsenat türleri baskın iken, indirgen koşullarda (eksi gerilim değerlerinde) ise artı üç değerlikli arsenit türleri hâkimdir. Örneğin, bir arsenik sülfür bileşiği olan As_2S_3 , pH’ın 5.5 değerinden düşük olduğu ve redoks potansiyelinin yaklaşık sıfır olduğu durumlarda kararlı iken, aynı gerilim düzeyinde arsenat (AsO_4^{3-}) iyonunun bulunabilmesi için en düşük pH değeri 11.5 düzeyinde olmalıdır.



Şekil 3. Arsenik İçin Eh-pH Grafiği

Yükseltgenme basamağı, arseniğin sulu ortamdan uzaklaştırılmasının etkinliği açısından en önemli faktördür. Yüklü türün seçimliliği birçok ayırma işleminde verimliliği doğrudan etkilemektedir. Üç değerlikli arseniğin sulu ortamda baskın olan yüksüz türleri, yarışan

iyonlar arasında düşük seçimliliği nedeniyle birçok ayırma tekniğinde verimi büyük ölçüde düşürmektedir.

ARSENİK BELİRLEME YÖNTEMLERİ

Arsenik tayini için birçok analitik yöntem geliştirilmiştir. Bunlar, Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HG-AAS), Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (GF-AAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES) olarak ifade edilebilir. Bu yöntemlerin tek ve çok elementli analizlerine ilişkin en küçük arsenik belirleme düzeyleri aşağıdaki çizelgede sunulmuştur [EPA, 1999].

Çizelge 2. Arsenik Belirleme Yöntemleri ve En Küçük Saptama Sınırları

Metod	Teknik	Seviye ($\mu\text{g/L}$)	
Tek element	EPA 200.8 ¹	ICP-MS	1.4
	EPA 200.7 ²	ICP-AES	8.0
	SM 3120B ³	ICP-AES	50.0
Çok element	EPA 200.9 ⁴	GF-AAS	0.5
	SM 313B ⁵	GF-AAS	1.0
	ASTM D2972-93 Test Method C ⁶	GF-AAS	5.0
	SM3114B ⁷	GH-AAS	0.5
	ASTM D2972-93 Test Method B ⁸	GH-AAS	1.0

UZAKLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Farklı türlerinin gösterdiği farklı yüzey özellikleri ve çözünürlük değişimlerine bağlı olarak birçok ayırma yöntemi geliştirilmiştir. Bunlar başlıca, yükseltgenme çöktürme, birlikte çöktürme, tutunma (sorption) ve iyondeğiştirme ile membran teknolojileridir. Geliştirilen bu yöntemler Çizelge 2’de karşılaştırılmıştır.

*Bu Bildiri Kimya Mühendisleri Odası Adına Düzenlenmiştir.

Çizelge 3. Temel Arsenik Uzaklaştırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması [EPA, 2003]

YÖNTEM	AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI	
Yükseltgeme çöktürme	Hava ile yükseltgeme	basit, düşük maliyet, organik ve inorganik yapılar yükseltgenebilir	As (V) uzaklaştırılmasında etkilidir
	Kimyasal ile yükseltgeme	basit, hızlı, az kalıntı	pH ve yükseltgenmenin hassas takibi
Koagulasyon filtrasyon	Alum koagulasyon	uzun ömürlü, düşük yatırım maliyeti, basit işletim, geniş pH aralığında çalışma imkanı	toksik atıklar, düşük verim, ön yükseltgenme gerekliliği
	Demir koagulasyon	alüm koagulasyona göre daha verimli	orta derecede verim, sedimentasyon ve filtrasyon gerekliliği
	Kireçle yumuşatma	ticari kimyasallarlar mevcut	pH ayarlaması
Sorpsiyon ve iyon değiş-tokuş	Etkin alümina	yaygın ticari ürünleri mevcut	beş rejenerasyon adımı sonrasında yenisi ile değiştirilmeli
	Demir temelli tutucular	ucuz, rejenerasyon gerektirmez, hem As (III) hem de As (V) uzaklaştırılmasında etkilidir.	standart değildir. toksik atık oluşturabilir.
	İyon değiştirici reçineler	özel geliştirilen ürünlerle seçimliliği yüksek	As yüksek yatırım maliyeti, rejenerasyon ihtiyacı
Membran	Nanofiltrasyon	yüksek uzaklaştırma verimi	yüksek yatırım ve işletim maliyeti
	Ters ozmoz	oksik atık oluşturmaz	yüksek yatırım ve işletim maliyeti
	Electrodiyaliz	As dışındaki kirleticileri de uzaklaştırabilir	toksik atık oluşturur

ARSENİK SORUN GİDERİMİNDE İZLENECEK YAKLAŞIM

- Dağıtım sistemine giriş noktalarının her birinde arsenik derişimi izlenir.
- Kaynağı terk etme ya da harmanlama gibi bir işlemsiz sorun giderme stratejisi uygulanıp, uygulanamayacağı belirlenir.
- İşleme yöntemini belirlemede gerekli su nitelik parametreleri ölçülür. Bunlar:

Arsenik, Toplam	Arsenat [As(V)]	Arsenit [As(III)]	Demir
Florür	Klorür	Mangan	Nitrat
Nitrit	Ortofosfat	pH	Silika
Sülfat	Toplam Çözünmüş Katı	Toplam Organik Karbon	

- İşleme yöntemini değerlendirme ölçütleri belirlenir:

- Varolan İşleme Süreçleri
- Hedef işlenmiş sudaki arsenik derişimi
- Arsenik ve TÇK için teknik temelli yerel sınırlar
- Yerel Atık Boşaltma Yöntemi
- Saha Uygunluğu
- İşgücü Sağlama
- Kabul edilebilir yüzde su kaybı
- En yüksek Kaynak Debisi
- Ortalama Kaynak Debisi

*Bu Bildiri Kimya Mühendisleri Odası Adına Düzenlenmiştir.

j) Yöreye özel olabilecek daha hassas değerler

5. Sorungiderme yöntemi seçilir

a) İşlemsiz ve En az İşlem Stratejileri

1) Kaynak Terk etme

2) Dönemsel kullanım

3) Dağıtım sistemine girmeden önce harmanlama

4) Yanakım İşleme

b) Var olan İşleme Süreçlerinin İyileştirilmesi

1) İyileştirilmiş Koagülasyon/Filtrasyon

2) İyileştirilmiş Kireçle Yumuşatma

3) Demir/Mangan Filtrasyon

c) İşleme (Tüm ya da yanakım)

1) İyon değiş-tokuş

2) Etkin Alümina

3) Demir temelli tutucular

4) Koagülasyon-destekli Mikro Filtrasyon

5) Koagülasyon-destekli Doğrudan Filtrasyon

6) Yükseltgeme/Filtrasyon

d) Kullanım-noktasında İşleme

1) Etkin Alümina

2) Demir temelli tutucular

3) Ters Ozmoz

6. Sorungiderme yönteminin planlama düzeyinde yatırım, işletme ve bakım-onarım maliyetleri kestirilir. Arsenik uzaklaştırma ve atık işleme maliyetleri de dikkate alınmalıdır. Ekonomik açıdan uygun olmayan yöntemin yerine uygun bir başkası aranır.

7. Sorungiderme yönteminin iyileştirme ya da yeniden tasarım incelikleri gözden geçirilir.

8. Sorungiderme stratejisine yol gösterilir, böylece işleme değişkenleri eniyileştirilirken, öngörülemeyen nedenlerle yürümeyecek stratejiden kaçınılmış olunur.

9. İmalat düzeyinde maliyet tahmin edilir ve plan yapılır.

10. Sorungiderme yöntemi uygulanır.

11. Dağıtım sistemine giriş noktalarının tümünde arsenik derişimi izlenir.

SONUÇ

Sulu ortamlarda arsenik -3'den +5'e kadar birçok yükseltgenme basamağında bulunmaktadır. Arseniğin sudaki kararlı türü, oksijenli eksi yüklü anyonlar biçimindedir. Artı üç değerlikli arsenit (AsO_3^{3-}), asitlenme derecesine bağlı olarak HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- , H_3AsO_3 türlerinde bulunur. Artı beş değerlikli arsenat (AsO_4^{3-}) ise HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4 anyonları biçimindedir. Suyun değişen pH değerinde arsenit ve arsenat türlerinin dağılım kesri asitlik sabitleri kullanılarak hesaplamalı olarak bulunabilir. Suyun yaygın pH aralığı olan 6 ve 9 değerlerinde arsenit için baskın tür yüksüz H_3AsO_3 (en az %70) iken arsenat için ise HAsO_4^{2-} ve H_2AsO_4^- anyonları baskındır. Aynı yaklaşımla, türlerin yükseltgenme veya indirgenme

*Bu Bildiri Kimya Mühendisleri Odası Adına Düzenlenmiştir.

sonucunda ortaya çıkan dağılımları da yukarıda sözü edilen Pourbaix diyagramlarıyla ifade edilir. Yükseltgenme basamağı, arseniğin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında göze alınması gereken en önemli etkidir. Farklı türlerin sahip olduğu farklı yüzey özellikleri ve çözünürlük karakteristiklerine bağlı olarak birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar başlıca, yükseltgenme çöktürme, birlikte çöktürme, tutunma (sorption) ve iyon değiştirme ile membran teknolojileridir. Birçok parametrenin ayırma verimini doğrudan etkilediği bu teknolojilerin etkin bir biçimde arsenik sorun gideriminde uygulanabilmesi için yukarıda geliştirilmiş olan yaklaşım izlenmelidir.

KAYNAKLAR

Dhar, R.K., Biswas, B. Kr., Samanta, G., Mandal, B. Kr., Chakraborti, D., Roy, S., Jafar, A., Islam, A., “Groundwater arsenic calamity in Bangladesh”, *Current. Sci.* , 73:48–58 ,1997.

EPA, National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring, Final Rule, Federal Register, 66, 6975, 2001.

EPA, Analytical Methods Support Dokument for Arsenic in Drinking Water, 815-R-00-010, 1999.

EPA, Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems, 816-R-03-014, 2003.

Kotrly, S., Sucha L., “Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry”, John Wiley&Sons, Tokyo, 1985.

Mohan D., Pittman C. U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, 2007.

O'Day, P. A., “Chemistry and Minerology of Arsenic”, *Elements*, Vol 2.,2006, pp. 77-83.
WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, 1993: