

İÇME SULARINDA DEMİR VE MANGANEZ PROBLEMİ

Prof.Dr. Ömer Akgiray
Marmara Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Bölümü
Göztepe, İstanbul
omer.akgiray@marmara.edu.tr

TESİSAT DERGİSİ
AĞUSTOS 2003

İÇME SULARINDA DEMİR VE MANGANEZ PROBLEMİ

Prof.Dr. Ömer Akgiray
Marmara Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Bölümü
Göztepe, İstanbul
omer.akgiray@marmara.edu.tr

ÖZET

Bu yazıda içme sularında demir ve manganez problemi anlatılmıştır. Bu metaller yüksek konsantrasyonlarda bulunurlarsa suya renk vermekte, suyun temas ettiği yüzeyleri lekelemekte ve kullanımda çeşitli mahzurlar doğurmaktadırlar. Demir ve manganezin suya nasıl girdikleri ve hangi arıtma usülleri ile giderilebilecekleri izah edilmektedir.

ABSTRACT

This article explains the iron and manganese problem in drinking water supplies. When present in high concentrations, these metals give undesirable colors to a water, stain or discolor the surfaces which the water contacts, and cause other problems. How iron and manganese enter water sources and how they can be removed are explained.

1. GİRİŞ

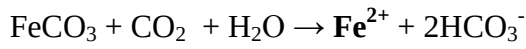
İçme sularında demir ve manganez problemi su arıtma sektöründe çalışan hemen herkesi bir süre meşgul etmiş olan ve bazen de tekrar tekrar meşgul eden bir problemdir. Demir ve manganez problemi daha ziyade yeraltı su kaynakları ile ilgili bir problem olmakla beraber, belli aylar süresince bazı yüzey sularında da bu problemle karşılaşilmektedir. Su kimyasında demir ve manganez konularının beraber ele alınmasının üç temel sebebi vardır: Birincisi, herhangi bir su kaynağında bu metallerden biri yüksek miktarda mevcutsa, ekseriyetle diğeri de mevcuttur. İkincisi, bu iki metali giderme usülleri birbirine benzemektedir. Ayrıca, demir ve manganez benzer problemlere sebep olmaktadır.

2. SU KAYNAKLARINDA DEMİR VE MANGANEZİN MENŞEİ

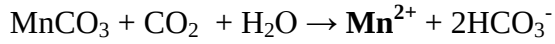
Demir (Fe) ve manganez (Mn) yeryüzünde en yaygın bulunan elementler arasındadır. Demir, kayalarda, toprakta ve suda çeşitli bileşikler halinde bulunur. Hematit (Fe_2O_3), demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ve demir sülfür (pirit ve markasit, FeS_2) en yaygın bileşiklerdir. Bu bileşikler suda çözünmezler. Pirit ve markasit aynı formüle sahip (FeS_2) ama değişik kristal yapısında iki maddedir. Toprağa ve kayalara kırmızı ve sarı renkleri veren $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bileşiğidir. Manganez ise toprakta ekseriyetle MnO_2 bileşiği halinde bulunur. Bu maddenin suda çözünürlüğü çok düşüktür. Demir ve manganez bazı topraklarda FeCO_3 ve MnCO_3 hallerinde bulunmaktadır. Bu bileşiklerin de suda çözünürlüğü çok azdır.

Demir ve manganez hemen bütün topraklarda suda çözünür olmayan bileşikler halinde mevcut olmakla beraber, bu topraklarla temas eden suların içinde nasıl çözündüğü uzun yıllar bir muamma olarak görülmüştür. Bu metallerin bazı sularda eser miktarda olup bazılarında ise yüksek konsantrasyonlara ulaşmalarını sadece inorganik kimya bilgileri çerçevesinde anlamak mümkün değildir: Bu iki metalin çözünür olan ve çözünmeyen halleri arasındaki değişimlerinin önde gelen sebebi mikrobiyolojik faaliyetlerdir.

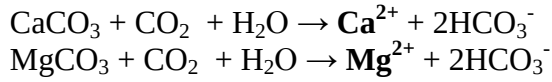
Demir ve manganezin karbonat bileşiklerinin de (FeCO_3 ve MnCO_3) suda çözünürlüğü düşük olmakla beraber, bu maddeler karbon dioksit ile reaksiyona girerler. Hem aerobik hem de anaerobik bakteriler organik maddeleri yükseltgedikleri zaman karbon dioksit üretirler. Yeraltı sularında ve tabakalaşmış göllerin/rezevuvarların alt kısımlarında oluşan karbon dioksit gazı atmosfere geçemediği için, bu tip suların içinde yüksek miktarda karbon dioksit birikebilir. Toprakta bulunan demir karbonat, karbon dioksit ile reaksiyona girerek suda çözünürlüğü yüksek olan demir bikarbonata dönüşür:



Aynı şekilde manganez iyonu da suda çözünür:

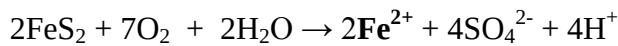


Demirin ve manganezin suda çözünmesine yol açan bu reaksiyonlar sertlik iyonlarının (Ca^{2+} ve Mg^{2+}) suya girmesine sebep olan reaksiyonlara benzemektedir:



Ancak, FeCO_3 veya MnCO_3 bileşiklerinin mevcut olmadığı topraklarla temas halindeki bazı yeraltı sularında veya göllerde de yüksek demir ve manganez konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeS_2 ve MnO_2 bileşikleri, karbon dioksit konsantrasyonu çok yüksek olsa bile suda çözünmezler. Bu durumda demir ve manganezin suda nasıl çözündükleri aşağıda izah edilmiştir.

İçinde oksijen bulunan bir su, bir yeraltı su kaynağını desteklemek için yeraltına enjekte edildiği zaman, civardaki kuyu sularında demir konsantrasyonunun artabildiği görülmektedir. Bunun izahı şu şekilde yapılmaktadır: Suda çözünmüş oksijen bulunduğu zaman, FeS_2 oksijen ile reaksiyona girerek suda çözünür ve Fe^{2+} iyonunu serbest bırakır:



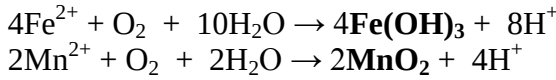
Bu reaksiyon enjekte edilen sudaki oksijeni tüketeceği için yeraltı kaynağındaki anaerobik (oksijensiz) ortam devam eder ve demir indirgenmiş Fe^{2+} haliyle suda çözünmüş olarak kalır.

Bu reaksiyon bittikten sonra suda hala çözünmüş oksijen mevcutsa, Fe^{2+} iyonu Fe^{3+} iyonuna yükseltgenir ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeltisi meydana gelir. Bu durumda (yani çözünmüş oksijen ihtiva eden sularda) yüksek miktarda çözünmüş demir bulunmaz. Demir ve manganezin su kaynaklarında bulunmaları ile ilgili olarak şu bilgiler genel olarak kabul edilmektedir:

1. İçinde yüksek miktarda demir ve/veya manganez bulunan bütün yeraltı sularında anaerobik (oksijensiz) ortam mevcuttur ve karbon dioksit konsantrasyonu yüksektir.

Demir ve manganez bu tür su kaynaklarında indirgenmiş ve suda çözünürlüğü yüksek olan Fe^{2+} ve Mn^{2+} hallerinde bulunurlar. Karbon dioksitin yüksek miktarda olması bakteriyel faaliyetin yüksek olduğunu gösterir.

2. Düşük miktarda demir ve manganez ihtiva eden ve kaliteli su üreten kuyuların yakınlıklarına organik atıklar deşarj edildikten sonra bu kuyularda demir/manganez konsantrasyonlarının arttığı görülmüştür. Organik maddeleri oksitleyen bakteriler aynı zamanda oksijeni de tüketir ve toprakta anaerobik ortam meydana gelir.
3. Suda çözünmüş oksijen mevcutsa, Fe^{3+} hali demirin tek kararlı halidir. Bunun gibi, oksijenli ortamda manganezin kararlı hali Mn^{4+} dır. Bunlar ancak anaerobik ortamda Fe^{2+} ve Mn^{2+} (indirgenmiş) hallerinde kalırlar.
4. Bazı bakteri türleri anaerobik ortamda demir ve manganezi, Fe^{2+} ve Mn^{2+} hallerine indirgerler. Yani, bakteriler Fe^{2+} ve Mn^{2+} oluşumunu teşvik eden anaerobik ortamı meydana getirmekle kalmayıp, demir ve manganezi doğrudan indirgeyerek suda çözünür olan Fe^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarını oluştururlar.
5. Çözünmüş demir ve manganez ihtiva eden bir suya oksijen eklenirse $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2 çökeltileri meydana gelir:



6. Aerobik (oksijenli) ortamda faaliyet gösteren bazı bakteri türleri Fe^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarını yükseltgeyerek Fe^{3+} ve Mn^{4+} ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2) meydana getirirler. Yani aerobik ortamda, demir ve manganez hem oksijenle doğrudan reaksiyona girerek, hem de bazı aerobik bakteriler tarafından oksitlenerek çözünürlüğü düşük Fe^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarına dönüşürler.

Özet olarak şunlar söylenebilir: Mühim miktarda demir ve manganezin suda çözünmesi için suda anaerobik ve indirgeyici bir ortamın oluşması gereklidir. Bu metallerin suda çözünen halleri Fe^{2+} ve Mn^{2+} sadece anaerobik ortamda termodinamik kararlılığa sahiptir. İçinde demir ve manganez olan bir su havalandırılırsa (oksijen eklenirse), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2 çökeltileri teşekkül eder ve bunlar çökerek sudan ayrılırlar.

Bazı göllerde tabakalaşma neticesi demir ve/veya manganez konsantrasyonları yükselebilir. Tipik bir senaryo şu şekilde gerçekleşir: Sıcaklığın yüksek olduğu aylarda (Temmuz-Ağustos), gölde ılık-sıcak bir üst tabaka ve serin ve hareketsiz bir alt tabaka oluşur. Bakteriyel faaliyetler neticesi alt tabakada anaerobik bir ortam meydana gelir. Gölün dibindeki çamurda bulunan Fe^{3+} ve Mn^{4+} ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2) indirgenir ve Fe^{2+} ve Mn^{2+} olarak suya geçerler. Mevcut bir su alma yapısı eğer alt tabakadan su çekiyorsa, arıtma tesisine giren ham suda yüksek miktarda çözünmüş demir ve manganez bulunur. Su alma noktası anaerobik alt tabakanın hemen üstündeyse, tesise alınan suda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2 parçacıkları bulunacaktır. Anaerobik alt tabakanın hemen üstündeki seviyelerde çözünmüş oksijenle beraber demir ve manganezi oksitleyen bakteriler bulunur. Demir ve manganez hem oksijenle doğrudan reaksiyona girer, hem de bu bakteriler tarafından oksitlenirler. Netice olarak bu seviyedeki bir suda hem inorganik $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2 parçacıkları, hem de yüzeylerinde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2 birikmiş mikroorganizmalar mevcuttur. Daha üst seviyelerde demir ve manganez bulunmaz. Eylül-Ekim aylarında anaerobik alt tabaka yükselir ve daha üstteki seviyeleri kaplar. Bu durumda arıtma tesisine çözünmüş demir ve manganez girecektir. Kasım ayında yüzey sıcaklığı ile alt tabakadaki sıcaklık eşitlenir ve bütün göl karışır (tabakalaşma sona erer). Kısa bir süre için bütün gölde hem çözünmüş demir ve manganez, hem de oksitlenmiş $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2 parçacıkları bulunabilir. Bir süre sonra demir ve manganez tamamen oksitlenecek,

büyüyen çökelti kristalleri gölün dibine çökecektir. Aralık-Haziran aylarında bütün gölde çözünmüş oksijen bulunur ve ham suda demir ve manganez konsantrasyonları düşük kalır.

Yukarıdaki bilgiler niçin bazı su kaynaklarında yüksek miktarda demir ve/veya manganez bulunduğunu ve niçin bazılarında eser miktarda mevcut olduklarını açıklamaktadır. Bunlara ilaveten, demir ve çelik boruların paslanması neticesi suda çözünmüş ve parçacık halindeki demir miktarının artabileceği de unutulmamalıdır.

3. DEMİR VE MANGANEZİN SEBEP OLDUĞU PROBLEMLER

İçme suyunda demir ve manganez bulunmasının insan sağlığına hiç bir zararı olmadığı kabul edilmektedir. Daha doğru bir ifade ile, su kaynaklarında görülen tipik konsantrasyonlarında bu iki metal sağlığa zararlı değildir. Ancak teneffüs yoluyla vücuda giren manganezin “manganizm” hastalığına yol açtığı bilinmektedir. Henüz genel kabul görmemiş bazı araştırmalar içme suyundan gelen manganezin de bu hastalığa yol açabileceğini göstermektedir. Bu araştırmalara dayanarak izin verilen azami miktar 0.2 mg/L (AWWA, 1999), estetik sebeplerle kabul edilmiş olan 0.05 mg/L sınırının üstündedir. Irsi olarak hemokromatosis meyilli şahıslarda vücuda giren aşırı miktarda demirin vücutta birikebileceği ve çok uzun süre yüksek dozda demir alınmasının karaciğer, pankreas ve kalp rahatsızlıklarına yol açabileceği rapor edilmiştir. Yaklaşık 200 kişide 1 kişinin böyle bir risk taşıdığı, ancak bunun çok daha az sıklıkta gerçekleştiği bildirilmektedir (AWWA, 1999).

Oksijen ihtiva eden yüzey sularında demir konsantrasyonu 0.05 ile 0.2 mg/L arasında değişir. Yeraltı sularında ekseriyetle 1.0-10.0 mg/L miktarlarında bulunur. Tipik manganez konsantrasyonları 0.1 ile 1.0 mg/L arasındadır, 2.0 mg/L’den fazla olması çok nadirdir.

Demir ve manganez insan sağlığı için lüzumlu maddelerdir. Erkekler için günde 10-12 mg, kadınlar için ise 10-15 mg demirin gerekli olduğu, ortalama 7-35 mg demirin ise tüketildiği tahmin edilmektedir (AWWA, 1999; Montgomery, 1985). Bebekler için günde 0.3-0.6 mg, yetişkinler için ise 2-5 mg manganezin yeterli ve zararsız olduğu tahmin edilmektedir (AWWA, 1999). Bazı kaynaklarda yetişkinler tarafından günde yaklaşık 10 mg manganez (çoğu yiyeceklerden olmak üzere) tüketildiği bildirilmektedir (Montgomery, 1985). Bu rakamlar ve içme sularındaki tipik miktarları göz önüne alındığında, vücuda giren demir ve manganezin çok küçük bir kısmının içme suyundan gelmekte olduğu anlaşılmaktadır.

İçme sularında yüksek miktarda demir ve manganezin bulunmasının mahzurları ve tavsiye edilen azami konsantrasyonları aşağıda bildirilmiştir:

Yüksek miktarda demir ve manganez ihtiva eden bir su hava ile temas ettiği zaman suya geçen oksijen, Fe^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarını Fe^{3+} ve Mn^{4+} hallerine yükseltir. Netice olarak suda kırmızı-kahverengi $Fe(OH)_3$ ve kahverengi-siyah MnO_2 parçacıkları (kolloidler) meydana gelir. Demir oksitlendiği zaman önce beyaz, sonra sarı ve nihai olarak kahverengi-kırmızı parçacıklar teşekkül eder ve çöker; çökelmeyen kolloid boyutundaki parçacıklar suya kırmızımsı bir renk verir. Manganez dioksit parçacıkları suya siyah bir görüntü verir. Hem demir hem manganez mevcutsa, suyun alacağı renk iki maddenin hangi oranlarda bulunduğuyla bağlıdır. Bu maddeler sağlığa zararlı olmasa da, tüketicinin güveninin sarsılması ve hijyenik açıdan daha az emniyetli başka su kaynaklarını tercih etmeleri neticesi doğabilir.

Demir ve manganez çökeltileri çamaşırlarda, mutfak eşyasında, cam eşyada vb. suyla temas eden satırlarda lekeler bırakır. Demir, kumaşlarda sarı veya kahverengi-sarı karışımı lekeler

bırakır. Manganez çökeltisinin kırmızı olduğu fakat suya çamaşır suyu eklenirse suyun temas ettiği yüzeylerde koyu kahverengi-siyah lekelerle sebep olduğu bildirilmektedir (AWWA, 1999). Yazarın şahsi tecrübesine göre, demir eser miktarda ise, ozon ile oksitlenmiş manganez suyun temas ettiği beton vb. satırlarda koyu siyah bir renk bırakmaktadır. Kumaşlarda gri lekelerle sebep olduğu da bildirilmektedir. Lekeleri temizlemek için sabun veya çamaşır suyu kullanıldığđı zaman lekelerin daha da yoğunlaştığđı ve çıkarılamadığı görülmüştür. Bu tür lekeler ancak okzalik asit veya pas çözücüler kullanılarak çıkartılabilmektedir; bunlar da kumaşa zarar verebilmektedir.

Demirin 0.04-0.1 mg/l konsantrasyonlarında, manganezin ise 4 mg/L'den fazla olduğu zaman suya istenmeyen tadlar verdiği bildirilmektedir. Bazı kaynaklarda 0.2-0.4 mg/L miktarındaki manganezin tad problemlerine sebep olabileceği rapor edilmektedir.

Demir ve manganezin çeşitli gıda ürünlerinin tadlarına tesir ettiği de bilinmektedir. Kahve, çay ve bazı alkollü içeceklerdeki tannin maddesi ile reaksiyona girerek tada ve görünüme tesir eden siyah bir çökelti meydana getirirler.

Suyun hammadde olarak kullanıldığđı hemen bütün endüstriyel faaliyetlerde, mesela meşrubat imalatında, tekstil ve kağıt endüstrisinde vs. yüksek miktarda demir ve manganez ihtiva eden sular çeşitli problemler çıkarmaktadır.

Su dağıtım şebekesinde demiri ve manganezi oksitleyen bakteri türleri üreyebilir. Demir bakterileri hastalık yapıcı (patojenik) değildir fakat koku ve tad problemlerine sebep olurlar. Demir çökeltileri boruları tıkar ve demir bakterisi kütlelerinin meydana gelmesine yol açar. Demir bakterileri çözünmüş demiri oksitleyerek elde ettikleri enerji ile sudaki karbon dioksiti indirgeyerek organik hücre maddesi meydana getirirler. Bazı bakteriler çözünmüş manganezi benzer şekilde kullanırlar. Demir bakterileri borular içinde jele benzer kalın tabakalar meydana getirir. Bu bakteri tabakaları zaman zaman boru yüzeylerinden sıyrılır ve “kırmızı su” problemleri meydana gelir.

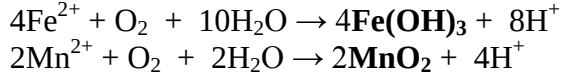
Demir bakterilerinin üremesine mani olmak için serbest klor (Cl_2 veya $HOCl$) kullanılır. Ancak, içinde çözünmüş demir ve manganez olan bir su klorlandığı zaman $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 çökeltileri meydana gelir. Bu maddeler de boru yüzeylerinde tabakalar oluşturur. Su hızında değişiklikler olduğu zaman bunlar yerlerinden ayrılırlar ve suya geçerler.

Demir ve manganez çökeltileri su tesisatında olduğu gibi su ısıtıcıları ve yumuşatıcı reçineler içinde de birikir. Su borularının yüzey pürüzlülüğünün artması ve suyun akış alanının azalması suyun tazyikini azaltır. Su ısıtıcılarının verimi azalır, reçineleri ise daha sık değiştirmek mecburiyeti doğar. Bütün bunlar ekonomik zararlara yol açar.

Hemen bütün ülkelerin içme suyu standartlarında demirin 0.3 mg/L'den, manganezin ise 0.05 mg/L'den daha az olması tavsiye edilmektedir. Demir ve manganez gideriminde ekseriyetle bu sınırların altında kalınması hedeflenmektedir. Öte yandan, ideal sınırların demir için 0.05 mg/L, manganez için ise 0.01 mg/L olduğu da bildirilmektedir (White, 1992; s.446). Mesela, manganez 0.02 mg/L kadar olduğu zaman şebekede MnO_2 birikecektir (California State University, 1988). Biriken çökeltinin zaman zaman temizlenmesi (şebeke dışına atılması) gerekir ve bu da ayrı bir problem oluşturur.

4. DEMİR VE MANGANEZ GİDERİMİ

İçinde çözünmüş demir ve manganez bulunan bir su, hava ile temas ettiğinde şu oksidasyon reaksiyonları meydana gelir:



Teorik olarak, bu şekilde teşekkül eden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2 çökeltileri çöktürme ve filtrasyon işlemleri ile sudan ayrılabilirler. Ancak bu reaksiyonlar (yani çökeltilerin teşekkül etmesi) “bir anda” gerçekleşmez. pH eğer 6’dan az ise demirin oksidasyonu, 9’dan az ise de manganezin oksidasyonu çok yavaş ilerler. Arıtma tesisinde tamamen oksitlenmeyen demir ve/veya manganez daha sonra su şebekesi içinde oksitlenerek suya kırmızı veya kahverengi-siyah renkler verir, borularda tıkanma vb. problemlere yol açarlar.

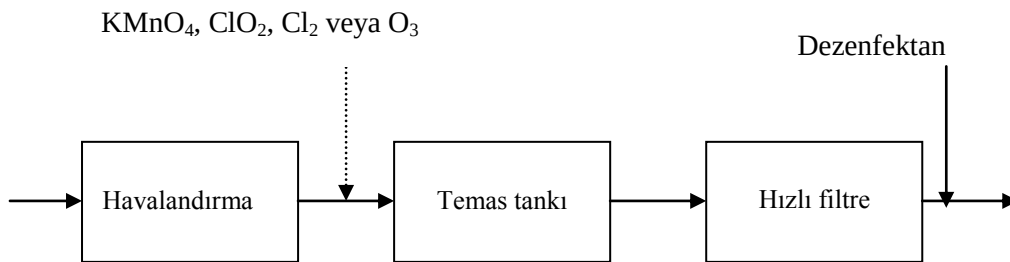
Demir ve manganezin gideriminde en yaygın olarak kullanılan metodlar aşağıda anlatılmıştır.

4.1. İyon değişimi: İyon değiştirici reçineler sudaki bazı iyonları tutup, onların yerine başka iyonları suya geçirirler. Mesela, yumuşatmada kullanılan katyon değiştirici reçineler kalsiyum ve magnezyum iyonlarını tutup onların yerine sodyum iyonunu suya verirler. Bu tür reçineler demir ve manganez giderimi için de kullanılabilir. Suyun iyon değiştiriciye girmesinden önce hava ile (veya başka oksitleyicilerle) teması engellenmelidir. Hava ile temas eden (içinde oksijen bulunan) suda oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2 çökeltileri reçinede tıkanmaya sebep olur.

Reçine “doyduktan” sonra rejenere edilir. Bu tür bir uygulamada çıkış suyunda sertlik yerine demir ve manganez konsantrasyonları takip edilir. Bu iyonların çıkış konsantrasyonları artmağa başladığı zaman reçine doymuş kabul edilir ve sodyum klorür çözeltisi ile rejenere edilir. 1.2 gram/L sodyum bisüfit kullanılarak rejenerasyon çözeltisindeki çözünmüş oksijen giderilir.

4.2. Kireç ile yumuşatma: Kireç (CaO veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$) ile yumuşatma metodunda temel hedef sudaki sertlik iyonlarını gidermektir. Bu işlem sırasında demir ve manganez de giderilirler. Yüksek miktarda demir ve/veya manganez ihtiva eden çok sert bir suyun arıtılmasında bu metod etkili olabilir. Ancak, yumuşatılması gerekmeyen bir sudan demir ve manganezi gidermek için kireç kullanılması ekonomik açıdan cazip değildir.

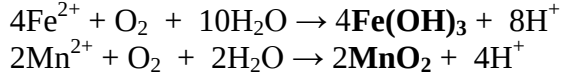
4.3. Oksitleme/filtrasyon: En yaygın olarak kullanılan metod budur. Bu usülle demir ve manganez gideriminin nasıl yapıldığını gösteren bir akım şeması Şekil-1’de verilmiştir.



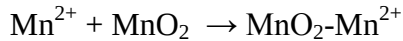
Şekil-1.

Havalandırma işleminin iki maksadı vardır: 1. Demir ve manganezi oksitlemek için suya oksijen eklemek. 2. Karbon dioksit (CO₂), hidrojen sülfür (H₂S) gibi gazları ve uçucu organik maddeleri gidermek. Yüksek pH değerlerinde demir ve manganezin oksidasyonu daha hızlı gerçekleşir. Havalandırmanın bir faydası da karbon dioksit konsantrasyonunu azaltarak suyun pH değerini artırmasıdır.

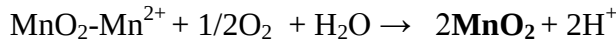
Demir ve manganezi oksitlemek için oksijen (O₂), serbest klor (Cl₂ veya HOCl), klor dioksit (ClO₂), potasyum permanganat (KMnO₄) ve ozon (O₃) yaygın olarak kullanılmaktadır. Suyun pH değeri yüksekse, havalandırma işleminde suya eklenen oksijen demir ve manganezi oksitlemek için yeterli olabilir:



Manganezin oksitlenmesi demire kıyasla daha yavaş gerçekleşir. Arıtma tesisi içinde tamamen oksitlenemeyen manganer daha sonra şebeke içinde oksitlenir ve yukarıda anlatılan problemlere sebep olur. Sadece havalandırma ile manganezin oksitlenebilmesi için pH değerinin 8.5-9.0 veya daha yüksek olması ve filtre malzemesinin MnO₂ ile kaplanmış olması gereklidir. Kum yüzeyinde birikmiş olan manganer dioksit tabakası manganezin oksitlenmesinde kataliz etkisi yapar:



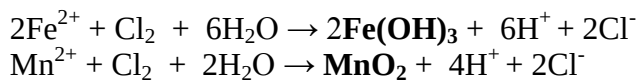
Çözünmüş Mn²⁺ iyonları manganer dioksit tabakasının üzerinde tutulurlar (adsorblanırlar). Filtre malzemesi üzerinde tutulmuş olan Mn²⁺ oksijen tarafından oksitlenebilir:



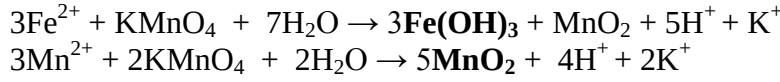
Bazı havalandırma ünitelerinde dolgu maddesi olarak kok kömürü kullanılmaktadır. Bu malzemenin yüzeyinde zamanla biriken MnO₂ tabakası da manganezin oksidasyonunu katalize edebilir. Ancak zamanla hem bu dolgu malzemesinin hem de filtre malzemesinin üzerinde birikmiş olan manganer dioksit tabakalarının Mn²⁺ iyonlarını tutma kapasitesi azalır. Bu durumda permanganat veya serbest klor ile bu tabakaların rejenere edilmesi gerekir.

Sadece oksijen ile oksidasyon daha ziyade demir muhtevası yüksek, manganer konsantrasyonu ise 0.05 mg/L'den az yeraltı sularının tasfiyesinde kullanılmaktadır. Manganer konsantrasyonu da yüksekse, genellikle oksijenden daha güçlü bir oksitleyici kullanılır. Ayrıca, ham suda organik madde miktarı yüksekse, demiri de sadece oksijenle oksitlemek zor olabilir. Yüzey sularında çok miktarda bulunabilen bazı organik maddeler demir iyonları ile kompleksler oluşturur. Bu durumda sadece havalandırma ile oksidasyon yeterince hızlı olmayacaktır. Oksitleyici olarak Avrupa ülkelerinde ClO₂ ve O₃ yaygın olarak kullanılmaktadır. ABD'de ve diğer bazı ülkelerde Cl₂ ve KMnO₄ kullanımı yaygındır.

Serbest klor ile oksidasyon reaksiyonları şu şekilde yazılır:



Potasyum permanganat ile reaksiyonlar ise şunlardır:

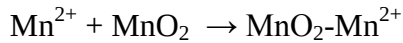


Bu denklemlere göre, 1 mg Fe^{2+} iyonunu oksitlemek için 0.94 mg KMnO_4 veya 0.64 mg Cl_2 gereklidir. Benzer denklemler ozon ile oksidasyon için de yazılabilir (Langlais *et al.*, 1991): 1 mg Fe^{2+} iyonu için 0.43 mg O_3 gerekli olduğu hesaplanmaktadır. Bu rakamlar gerekli olan asgari dozajları temsil eder: Klor, permanganat ve ozon gibi oksitleyiciler suda bulunabilecek bir çok organik ve inorganik madde ile reaksiyona girip bunlar tarafından da tüketilirler.

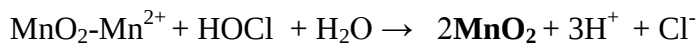
Oksitleyici eklendikten sonra oksidasyon reaksiyonlarının tamamlanması ve filtrasyon ile tutulabilecek yeterince büyük çökelti parçacıklarının teşekkülü için bir temas tankı kullanılır. Suyun temas tankında geçirdiği süreye “temas süresi” denir. Bu süre V/Q formülüyle hesaplanır. Burada V temas tankının hacmini (m^3), Q ise debiyi (m^3/dak) temsil eder. Gerekli olan temas süresi kullanılan oksitleyiciye ve suyun özelliklerine bağlıdır. Oksitleyici olarak serbest klor kullanıldığı zaman gerekli temas süresi 5 dakika ile 30 dakika arasında değişir. Sadece havalandırma ile oksidasyon metodunda ise temas süresi 30 ile 60 dakika arasındadır.

Filtre malzemesi olarak antrasit kömürü kullanılır; bu malzemenin bulunamadığı veya pahalı olduğu durumlarda silika kumu kullanılabilir. Malzemenin efektif çapı tipik olarak 1.5 mm, yeknasaklık katsayısı (“uniformity coefficient”) ise 1.2-1.4 aralığında tutulur. Filtre malzemesinin üzerinde MnO_2 tabakalarının oluşması ve manganez gideriminde kataliz etkisi yapmaya başlaması üç hafta içinde gerçekleşir. Filtrasyon hızları 12.5 ile 25 m/saat arasında değişmektedir (Montgomery, 1985). Bu değerlerin burada verilmesinin maksadı, yaygın olarak kullanılan tasarımlar hakkında genel bir fikir vermektir. Tatbikatta birbirinden çok değişik tasarımlar başarı ile kullanılmaktadır. Mesela, tek malzemeli bir filtre yerine iki tabakalı bir filtre (antrasit ve kum beraber) kullanılabilir. Bazı çok küçük arıtma tesislerinde kartuş (iplik vb.) filtreler kullanılmaktadır.

Yukarıda özetlenen arıtma usulü klasik oksidasyon ve filtrasyon metodudur. Bazı durumlarda manganezi daha iyi giderebilmek için serbest klor (veya permanganat) filtre girişinde enjekte edilir. Bu uygulamada demir havalandırma safhasında ve temas tankında oksijen ile oksitlenir ve oluşan Fe(OH)_3 parçacıkları filtrelerde tutulur. Sadece havalandırma ile oksitlenemediği ve serbest klor ile reaksiyon için vakit olmadığı için manganez çözünür Mn^{2+} iyonları halinde filtre yatağına girer. Bu iyonlar filtre malzemesinin yüzeyinde birikmiş olan MnO_2 tabakası tarafından etkili bir şekilde tutulurlar:



Filtre girişinde enjekte edilen serbest klor filtrede tutulmuş olan manganezi oksitler:



Sudaki serbest klor aynı zamanda filtre malzemesinin yüzeyindeki MnO_2 tabakalarını sürekli olarak rejenere ederek Mn^{2+} iyonlarını tutma kapasitesinin devamını sağlar. Bunun için filtre çıkışında 1.0 mg/L seviyesinde serbest klor bakiyesinin muhafaza edilmesi tavsiye edilir (Carlson *et al.*, 1997). Piyasada mevcut yeşil kum (“greensand” veya “glaucanite”) benzer şekilde kullanılabilir. Bu mineral tabii olarak Mn^{2+} iyonlarını tutma kapasitesine sahiptir.

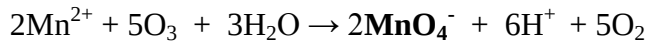
4.4. Oksitleme/yumaklaştırma/filtrasyon: Filtrasyon ile demir ve manganez gideriminde genellikle bir yumaklaştırıcı kullanılmamaktadır (AWWA, 1999, s.8.17). Teşekkül eden

Fe(OH)₃ ve MnO₂ parçacıkları filtre yatağı içinde tutulurlar. Filtreler tıkanırdı zaman (tipik olarak 1-2 günde bir) ters yıkama ile temizlenir ve tekrar hizmete girerler. Bazı durumlarda yumaklaştırıcı kullanılması faydalı ve hatta gerekli olmaktadır. Yazarın müşavirlik hizmeti verdiği bir içme suyu (şişe ve bardak dolum) tesisinde demir problemi bir yumaklaştırıcı (polimer) kullanılarak çözülmüştür: Bahis konusu tetsiste, bir yeraltı kaynağından elde edilen su, dezenfeksiyon maksadı ile ozonlanmakta ve 1 mikronluk kartuş filtrelerden geçirilmektedir. Bazı bardaklarda satışı müteakip birkaç gün içinde kırmızı renkte demir çökeltileri meydana gelmiş ve müşteri şikayetlerine yol açmıştır. Ozon ile oksidasyonu müteakip teşekkül eden demir hidroksit parçacıkları yeterince büyümeden filtrelerden geçmekte ve su bardaklara doldurulduktan uzun süre sonra gözle görünen çökeltiler meydana gelmekte idi. Suyu filtrasyondan önce bir polimer eklenerek ozonun etkiyle oluşmuş olan demir hidroksit parçacıklarının yumaklaşması (birçok parçanın birleşerek büyümesi) ve filtrelerde etkili bir şekilde tutulmaları sağlanarak şikayetler giderilmiştir.

4.5. Oksitleme/yumaklaştırma/çöktürme/filtrasyon: Demir ve/veya manganer konsantrasyonları çok yüksekse çok miktarda Fe(OH)₃ ve MnO₂ çökeltileri meydana gelir ve filtreler çabuk tıkanır. Bunun neticesi olarak filtrelerin çok sık ters yıkamaya alınması gerekir. Bu durumda su ve enerji sarfıyatı artıp, arıtmanın verimi azalır. Bu gibi durumlarda filtrasyondan önce bir çöktürme biriminin yerleştirilmesi gerekli olacaktır. Oluşan çökelti (Fe(OH)₃ ve MnO₂) miktarı 5 mg/L'den fazla olduğu zaman filtrasyondan önce çöktürme işlemi tavsiye edilmektedir (Montgomery, 1985).

4.6. Tatbikattaki bazı zorluklar: Demir ve manganezin oksidasyon ve filtrasyon ile giderimi prensipte basit bir prosestir. Ancak tatbikatta çeşitli zorluklar ortaya çıkabilmektedir. Bunların en önemlileri aşağıda özetlenmiştir.

Ozon ile oksidasyonda ihtiyaçtan fazla ozon kullanılırsa Mn²⁺ iyonu Mn⁴⁺ yerine Mn⁷⁺ haline oksitlenebilir:



Permanganat (MnO₄⁻) suya pembe bir renk verir ve tüketici şikayetlerine yol açar. Oksidasyon için potasyum permanganat kullanıldığında zaman da dozajın doğru ayarlanması çok önemlidir. Gereğinden az permanganat kullanılırsa, demirin ve manganezin tamamı oksitlenmeyecektir. Gereğinden fazla permanganat kullanılırsa şebekeye permanganat girecek ve suya pembe renk verecektir.

Kullanılacak olan oksitleyicinin dozajını doğru olarak tespit edebilmek için ham suda demirin ve manganezin oksitlenmiş ve çözünür hallerinin miktarlarını ayrı ayrı bilmek gerekmektedir. Sudaki toplam demir ve toplam manganer konsantrasyonlarına göre tespit edilen dozajlar ekseriyetle yanlış olacak ve arıtmada başarısızlığa yol açacaktır. Mesela, su kaynağındaki aerobik bakteriler tarafından oksitlenen manganer bu bakterilerin yüzeylerinde MnO₂ tabakaları olarak birikir. Yaklaşık 5-10 µm boyutlarında olan bu bakteriler yumaklaşma-çöktürme-filtrasyon işlemleri ile kolaylıkla tutulabilir. Ham suda toplam manganer miktarı ölçölüp bunun tamamının çözünmüş Mn²⁺ iyonu olduğu farzedilirse, böyle bir suya gereğinden fazla (veya gerekmediği zaman) oksitleyici tatbik edilecektir. Serbest klor ve permanganat gibi oksitleyiciler bakterilerin yüzeylerindeki yapışkan biyo-polimerleri bozarak MnO₂ parçacıklarının sıyrılmasına sebep olabilirler. Bu durumda filtrasyon ile tutulması daha zor olan küçük MnO₂ parçacıkları oluştuğu için manganer giderimi daha zor olacaktır. Oksitleyici olarak permanganat kullanılıyorsa, gereğinden fazla kullanılan permanganat suda

kalacak ve toplam manganez konsantrasyonunun artmasına sebep olacaktır. Bu örnekte, manganez gidermek için kullanılan permanganatın sudaki manganez miktarının artmasına sebep olabileceği görülmektedir.

Organik madde muhtevası yüksek sularda serbest klor kullanımı kansere sebep olduğu kabul edilen THM'lerin (trihalometanların) ve diğer klorlanmış organiklerin teşekkülüne yol açabilir. Bunun için son senelerde oksidasyon maksadlı ön-klorlama yerini ön-ozonlamaya bırakmaktadır. Sudaki organik maddeler büyük oranda giderildikten sonra (çöktürme ve filtrasyonu müteakiben) dezenfeksiyon maksadıyla serbest klor kullanılır. Fazla organik madde ihtiva etmeyen, renksiz yeraltı sularının arıtılmasında oksidasyon için serbest klor (ön-klorlama) kullanılabilir.

4.7. Diğer tedbirler:Yukarıda demir ve manganezin arıtma tesislerinde giderilmesi üzerinde durulmaktadır. Bazı durumlarda demir ve manganez konsantrasyonları tavsiye edilen üst sınırların ($Fe < 0.3$ ve $Mn < 0.05$ mg/L) altında tutuldukları halde şebekede ve son kullanım noktalarında demir ve/veya manganezle ilgili problemler ortaya çıkmaktadır: Korrosif (agresif) sular veya demir bakterileri kırmızı ve kirli su problemlerine yol açabilir. Manganez konsantrasyonu 0.02 mg/L'den yüksekse boruların içinde zamanla MnO_2 birikebilir. Demir konsantrasyonu 0.1 mg/L civarında veya daha yüksekse su şebekesinde demir bakterileri üreyecektir (White, 1992, s.447).

Su eğer korrosif ise, arıtma tesisinde NaOH gibi bir baz eklenerek suyun pH değeri artırılmalıdır. Bu tedbirle problem kısmen çözülebilir ve tüketici şikayetleri azaltılır. Şebekede çok miktarda demir bakterisinin üremesine ve birikmesine mani olmak için alınacak iki ilave tedbir vardır: Birincisi, şebekenin en uzak noktasına kadar en az 0.2 mg/L seviyesinde bir serbest klor bakiyesi temin etmek. İkincisi ise belli aralıklarladeşarj ile şebekeyi temizleyerek bakteri tabakalarını ve birikmiş MnO_2 çökeltilerini şebekenin dışına atmak. Bu temizlik su talebinin az olduğu zamanlarda, mesela gece geç saatlerde gerçekleştirilir. Deşarj sırasında borulardaki hızların 0.75-1.5 m/sn seviyelerinde olması gerekir. Deşarj süresince şebekeye dışarıdan sızıntı olmaması için basıncın hiç bir zaman atmosfer basıncının altına düşmemesine (negatif basınç olmamasına) dikkat edilmelidir. Basıncın 138 kPa (1.38 bar = 20 psi) seviyesinin altına düşürülmemesi tavsiye edilmektedir.

Suda demir miktarı 0.1 mg/L'den az ise, manganez konsantrasyonu ise 0.3 mg/L'ye kadar yükseliyorsa, bir polifosfat kullanarak manganezin şebekede ve suyun kullanımı sırasında çökmesine mani olunabilir. Sodyum metafosfat ($Na_3(PO_3)_6$) bu maksadla yaygın olarak kullanılır. Polifosfatlar manganezin çökmesini bir kaç gün tehir eder. Polifosfat suya klorla beraber veya klor (veya başka oksitleyici) eklenmeden önce eklenmelidir. Aksi takdirde manganez dioksit çökeltisinin meydana gelmesinin önüne geçilemeyebilir.

Demirin ve/veya manganezin problemlere yol açmaması için iki tedbir diğer bütün tedbirlerden önce düşünülmelidir: 1. Alternatif bir su kaynağının bulunması ve kullanılması. Demir ve manganez giderim maliyeti veya bunlar yeterince giderilemediği zaman ortaya çıkan problemlerin maliyeti, alternatif bir su kaynağının tedarik edilmesi maliyetinden fazla olabilir. 2. Yüzey suları (göl ve rezervuarlar) kullanıldığı zaman inşa edilen su alma yapılarının bir çok noktadan su alabilecek şekilde inşa edilmesi. Değişik su seviyelerindeki su kalitesi mevsimlere göre değişken olacaktır. Göldeki su kalitesi (çözünmüş oksijen, yosun/alg konsantrasyonu, demir ve manganez miktarları, pH, sıcaklık, organik madde, renk, bulanıklık vs.) su derinliğine bağlı olarak sene boyunca takip edilir. Herhangi bir zamanda en uygun özelliklere sahip suyun bulunduğu seviyeden su alınarak arıtma işlemleri büyük ölçüde

kolaylaştırılabilir. Çok-kademeli bir su alma yapısının inşası sadece demir ve manganez problemi açısından değil, diğer bir çok su kalitesi parametresi açısından da çok gerekli ve önleyici bir tedbirdir. Bilhassa büyük arıtma tesisleri inşa eden veya işleten belediyelere ve İSKİ, DSİ gibi kuruluşlara bu hususu vurgulayarak hatırlatıyoruz.

KAYNAKLAR

- 1) AWWA (1999). *Water Quality and Treatment, A Handbook of Community Water Supplies*. 5th Ed., American Water Works Association, McGraw-Hill, New York.
- 2) Benefield, L.D. *et al.* (1982). *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- 3) California State University (1988). *Water Treatment Plant Operation: A Field Study Training Program*, Volume 2. Horner Foundation, Inc., Sacramento, USA.
- 4) Carlson, K.H. *et al.* (1997). *Journal AWWA*, Volume 89, pp.162-171.
- 5) Langlais, B. *et al.* (1991). *Ozone in Water Treatment*. Lewis Publishers, Michigan.
- 6) J. M. Montgomery Consulting Engineers (1985). *Water Treatment Principles and Design*. John Wiley & Sons, New York.
- 7) Sawyer, C. N., McCarty, P.L. and Parkin, G.F. (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*, 4th Ed., McGraw-Hill, New York.
- 8) White, G. C. (1992). *The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York.