

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSİ GİRİŞ VE ÇIKIŞ SUYUNDA
BULUNAN ORGANİK MADDE MİKTARININ KLOR DİOKSİT
DEZENFEKSİYON VERİMİNE ETKİSİ

Burcu İLERİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: 06.01.2010

Danışman:

Yrd. Doç. Dr. Önder AYYILDIZ

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Burcu İLERİ tarafından **Yrd. Doç. Dr. Önder AYYILDIZ** yönetiminde hazırlanan “**Evsel Atıksu Arıtma Tesisi Giriş Ve Çıkış Suyunda Bulunan Organik Madde Miktarının Klor Dioksit Dezenfeksiyon Verimine Etkisi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Önder AYYILDIZ

Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr. Akın ALTEN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Emin YILMAZ

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 06/01/2010

Prof. Dr. Ahmet ERDEM

Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezini TÜBİTAK tarafından 105 Y 265 no'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sürecinde en baŐta desteğini ve bilimsel tecrübelerini eksik etmeyen değerli hocam, tez danıŐmanım Yrd. Doç. Dr. Önder AYYILDIZ'a,

Laboratuvar alıŐmaları süresince yardım ve desteğini gördüğüm iğdem ÖZCAN, Sibel TURAN ve Serdar SANIK'a,

Deneyler süresince bilgi ve deneyimlerini bizlerle paylaŐan deęerli hocam Yrd. Doę. Dr. Cafer TÜRKMEN'e,

Eğitim-öğretim hayatım boyunca bana her konuda sonsuz destek veren çok kıymetli aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunuyorum.

Burcu İLERİ

SİMGELER VE KISALTMALAR

Cl₂ : Klorür

ClO₂ : Klor dioksit

ClO₂⁻ : Klorit

ClO₃⁻ : Klorat

NaClO₂ : Sodyum klorit

KOI: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

BOİ₅: 5 günlük Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı

TOK: Toplam Organik Karbon

TOX: Toplam Organik Halojen

E.koli: Escherichia coli

T.koli: Toplam Koliform

UV: Ultraviyole

US: Ultrases

THM: Trihalometan

AKM: Askıda Katı Madde

•OH: Hidroksil Radikali

CFU: Kalan Bakteri Sayısı

CT: Etkili Dezenfektan Dozu

DOM: Doğal Organik Madde

N₀: Başlangıçtaki Bakteri Sayısı

N: Dezenfeksiyon Sonunda Kalan Bakteri Sayısı

T : Dezenfeksiyon Kontakt Süresi

PSB: Tampon Çözelti

TSB: Enzimle Modifiye Edilmiş Soya Protein Özütü

ÖZET

EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSİ GİRİŞ VE ÇIKIŞ SUYUNDA BULUNAN ORGANİK MADDE MİKTARININ KLOR DİOKSİT DEZENFEKSİYON VERİMİNE ETKİSİ

Burcu İLERİ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Önder AYYILDIZ

06.01.2010, 65

Bu çalışma ile sentetik ve evsel atıksu organik madde yükünün klor dioksit dezenfeksiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda farklı klor dioksit ve organik madde konsantrasyonları kullanılarak atıksu örneklerinde *Escherichia coli* (*E.koli*) ve toplam koliform (T.koli) inaktivasyonları incelenmiştir. Bakteri inaktivasyon verileri bazı kinetik modeller kullanılarak açıklanmıştır. Deneysel çalışmaların sonucunda, dezenfeksiyon verimleri karşılaştırıldığında, arıtma tesisi girişi ve sentetik atıksuyunda *E.koli* inaktivasyon verilerinin benzerlik gösterdiği, çıkış suyunda ise klor dioksit'in bakteri giderimindeki etkisinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Atıksu kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) yarıya düşürüldüğünde, ClO₂ dezenfeksiyon etkinliğinin (bakteri log inaktivasyonu) yaklaşık 2–3 kat arttığı saptanmıştır.

Atıksu içerisindeki organik madde miktarının dezenfeksiyon verimine etkisini belirlemek için her bir arıtma işlemi süresince bakiye ClO₂ miktarları uygun zaman aralıklarında ölçülmüştür. Atıksuyun kirlilik derecesinin artmasıyla birlikte bakiye ClO₂ konsantrasyonu önemli miktarda azaldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar CT değerleri ile karşılaştırıldığında, KOİ/ClO₂ oranı ile bakteri log inaktivasyon verimleri arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir. ClO₂ bakteri giderim etkisi sentetik ve giriş atıksuyunda benzer iken, çıkış suyunda azaldığı görülmektedir. Giriş atıksuyu ile karşılaştırıldığında klor dioksit ile koliform bakteri öldürme verimi çıkış suyunda daha düşük çıkmıştır. Çıkış suyunda belirlenen düşük klor dioksit dezenfeksiyon etkinliği

ortamdaki yaşı mikroorganizmaların kimyasal dezenfektana karşı daha dirençli olmasından kaynaklanmaktadır.

Deney sonuçları atıksu dezenfeksiyonu sırasında KOİ değerinin etkili bir parametre olduğunu göstermektedir. Yüksek dozlarda klor dioksit atıksularda bulunan mikroorganizmaların öldürülmesinde başarılı sonuçlar vermiştir. Yüzeysel suların ve atıksuların dezenfeksiyonu sırasında gerekli dezenfektan miktarının belirlenmesinde atıksu organik kirlilik yükünün önemli bir parameter olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Bu araştırma sonuçlarının su ve atıksu dezenfeksiyon sistemlerinde gerekli klor dioksit dozunun tayin edilmesi konusunda bundan sonra yapılacak çalışmalara da bir referans teşkil edeceği düşünülmektedir.

Anahtar sözcükler: Klor dioksit, KOİ, T. koli, *E.koli*, Dezenfeksiyon

ABSTRACT

IMPACTS OF DOMESTIC WASTEWATER TREATMENT PLANT INFLUENT AND EFFLUENT WATER ORGANIC LOAD ON CHLORINE DIOXIDE DISINFECTION EFFICACY

Burcu İLERİ

Canakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Environmental Engineering Thesis of Master of Science

Advisor: Assistant Professor Dr. Önder AYYILDIZ

06.01.2010, 65

This study has investigated the effect of organic load on the disinfection efficiency of chlorine dioxide in untreated synthetic and real municipal wastewater, and biologically treated secondary effluent. In this respect, *Escherichia coli* (*E.coli*) and total coliform (TC) in three different wastewaters were disinfected using various disinfectant dosages and organic matter concentrations. The bacteria inactivation data were correlated using appropriate kinetic models. The experimental results demonstrated that *Escherichia coli* inactivation in real wastewater was similar with that in artificial wastewater. The bactericidal effect of chlorine dioxide was lowest in the secondary effluent. The bacteria log inactivation increased by up to threefold when the COD concentration of raw wastewater was decreased by half.

To explain the COD effect on bacteria inactivation, chlorine dioxide residuals were measured with time through each disinfection process. Residual ClO_2 concentrations decreased with increasing wastewater organic load. Results from statistical analyses have revealed that, in comparison to the correlations using *CT* values, COD/ ClO_2 concentration ratios provided better explanations for the bacteria inactivation data. Results attained from the kinetic models have shown that for a given *CT* value or a COD to ClO_2 ratio the killing effect of chlorine dioxide in artificial and influent domestic wastewater looks comparable, but it decreases in the secondary effluent.

The bactericidal effect of chlorine dioxide was lower in the secondary effluent when compared to that in untreated synthetic and real wastewater. The reduced disinfection

efficiency was attributed to the greater resistance of aged-microorganisms in the effluent water.

Both experimental and model results confirmed that COD concentration is an important parameter for chlorine dioxide disinfection of treated and untreated domestic wastewater. It is thought that the results of this study would be a useful reference for the future studies attempting for the investigation of bacteria inactivation and disinfectant dose relationships.

Key Words: Chlorine dioxide, COD, T.coli, *E.coli*, Disinfection

YÜKSEK LİSANS TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1- GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 - DEZENFEKSİYON PROSESLERİ.....	3
2.1. Klor	4
2.1.1. Klor kimyası.....	5
2.1.1.1. Klor gazı.....	5
2.1.1.2. Sodyum hipoklorit (NaOCl ₂).....	6
2.1.1.3. Kalsiyum hipoklorit (Ca(OCl) ₂).....	6
2.2. Klor Dioksit.....	8
2.3. Ozon.....	8
2.3.1. Ozon kullanımının avantajları ve dezavantajları.....	9
2.4. Ultrases.....	10
2.4.1. Ultrases dezenfeksiyon mekanizmaları.....	11
2.5. Ultraviyole (UV).....	11
2.6. Fenton.....	12
2.7. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	13
2.8. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Kontrolü.....	14
BÖLÜM 3- KLOR DİOKSİT İLE DEZENFEKSİYON.....	16
3.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	16
3.2. Klor Dioksit Üretimi.....	17
3.3. Klor Dioksit Dezenfeksiyonunu Etkileyen Parametreler.....	19
3.3.1. Sıcaklık ve pH parametresinin klor dioksit dezenfeksiyon verimine etkisi.....	19
3.3.2. Dezenfektan dozu ve oksidasyon süresinin ClO ₂ dezenfeksiyon verimine etkisi.....	21
3.3.3. AKM ve organik maddelerin ClO ₂ dezenfeksiyon verimine etkisi.....	22
3.4. Klor Dioksitin Dezenfeksiyon Amaçlı Uygulamaları.....	22
3.4.1. Bakteri inaktivasyonu.....	23
3.4.2. Tat ve koku kontrolü.....	24

3.4.3. Demir ve mangan oksidasyonu.....	24
3.4.4. İçme sularının dezenfeksiyonu.....	25
BÖLÜM 4- MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
4.1. Materyal.....	27
4.1.1. Sentetik atıksuyun hazırlanması.....	27
4.1.2. Atıksu örneklerinin hazırlanması.....	28
4.1.3. Atıksuların fiziksel-kimyasal analizi.....	28
4.1.4. Klor dioksit üretimi.....	29
4.2. Deneysel Çalışmalar.....	30
4.2.1. Klor dioksit ile dezenfeksiyon.....	30
4.2.2. Membran filtre tekniği ile mikrobiyolojik analizler.....	31
4.3. İstatistik Uygulaması.....	32
BÖLÜM 5- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	33
5.1. ClO₂ ile Atıksuda Bakteri İnaktivasyonu.....	33
5.2. Bakiye ClO₂ Analizleri.....	39
5.3. İnaktivasyon Verilerinin Korelasyonu.....	44
BÖLÜM - 6 SONUÇLAR.....	47
KAYNAKLAR.....	I
EKLER.....	IX
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	X
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	XI
ÖZGEÇMİŞ.....	XII

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Atıksu arıtma tesislerinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinden sonra en son olarak alıcı ortam ve kanal deşarj standardını sağlamak için dezenfeksiyon işlemi uygulanmaktadır. Dezenfeksiyon atıksuda bulunan patojenik mikroorganizmaları yok etmek için kullanılan bir işlemdir. Kullanılacak dezenfektan dozunun alıcı ortamdaki canlılara ve akış yönünde suyu kullanan insanlar üzerinde zehirleyici etki oluşturmayacak şekilde seçilmesi gerekmektedir. Atıksuların dezenfeksiyonunda fiziksel ve kimyasal dezenfeksiyon metotları kullanılmaktadır. Klor, klor dioksit, ozon, ultraviyole (UV), ultrases (US) içme suyu ve atıksu dezenfeksiyonunda kullanılan potansiyel dezenfeksiyon metotlarıdır. Ucuzluğu ve kolay temin edilmesi ve bakiye dezenfeksiyon sağlaması bakımından klor ve klorlu bileşikler içme suyu ve atıksu dezenfeksiyonunda yaygın olarak tercih edilmektedir. Klorlama işleminde, klorlu bileşikler suda bulunan bazı organik bileşiklerle reaksiyona girerek insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen zararlı kompleks yapıli halojenli maddelerin oluşmasına neden olmaktadır.

UV ve US ile yapılan arıtma işlemlerinde kimyasal dezenfeksiyon proseslerinde olduğu gibi istenmeyen zararlı yan ürünlerin oluşması söz konusu değildir. Fakat su içerisinde bulunan katı partiküller, UV fotonlarını tutarak dezenfeksiyon veriminin düşmesine neden olmaktadır. Ozon güçlü bir dezenfektan olmasına rağmen, sudaki brom (Br⁻) ile birleşerek ayrışması güç bromlu organik maddelerin oluşmasına neden olmaktadır. Dezenfeksiyon işleminde kullanılan kimyasal dezenfektanlar su içerisinde oluşturdukları toksik yan ürünlerden dolayı içme ve kullanma suyu kalitesini önemli ölçüde düşürmektedir. Suların klorlama ve ozonlamasında karşılaşılan bu sorunlar, son yıllarda içme suyu ve atıksuların dezenfeksiyonuna için alternatif olarak klor dioksit (ClO₂) kullanımını gündeme getirmiştir (Gagnon ve ark., 2005). ClO₂ su içerisinde bulunan organik maddeler ile reaksiyon oluşturmadığı için dezenfeksiyonu sırasında trihalometan (THM) oluşumu görülmemektedir.

Çalışma kapsamında, sentetik ve arıtma tesisi giriş ve çıkış atık suyu organik madde konsantrasyonlarına bağlı olarak ClO₂ ile T.koli ve *E.koli* inaktivasyon verimleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar atıksu organik kirlilik yükünün mikroorganizmaların

ClO_2 ile dezenfeksiyonunda oldukça önemli bir parametre olduğunu ortaya koymuştur. Sentetik atıksuda bulunan *E.koli* ve T.koli bakterilerinin farklı KOİ ve ClO_2 konsantrasyonlarında inaktivasyonları incelendiğinde, sentetik atıksuyun KOİ konsantrasyonu iki katına çıkartıldığında bakteri log inaktivasyon verimi yarıya düşmektedir. 1 mg/L ClO_2 konsantrasyonu için giriş atıksuyunda *E.koli* ve T.koli giderimi ihmal edilecek seviyede çıkmıştır. Organik madde yükü yüksek atıksularda (KOİ=300 mg/L) ClO_2 dozunun 3 mg/L'ye arttırılması bile dezenfeksiyon veriminde önemli bir iyileştirme sağlamamıştır. Ancak düşük organik kirliliğe sahip atıksularda (KOİ=75 mg/L), 2 veya 3 mg/L ClO_2 gerek *E.koli* gerekse T.koli gideriminde oldukça etkili olmuştur. Çalışmanın bu aşamasında elde edilen sonuçlar, atıksu dezenfeksiyonunda KOİ konsantrasyonunun çok önemli bir parametre olduğu gerçeğini açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Arıtma tesisi çıkış suyuna ClO_2 farklı konsantrasyonlarda uygulandığında, organik kirlilik daha düşük olduğundan ClO_2 'in log gideriminde daha etkili olduğu görülmüştür. Ancak sentetik ve giriş atıksularında olduğu gibi KOİ değerinin arttırılması ile ClO_2 dezenfektan etkisinin azaldığı tespit edilmiştir. Arıtılmış atıksuda bulunan *E.koli* bakterisi T.koli'ye göre klor dioksit ile daha çabuk etkisiz hale getirilmiştir.

ClO_2 dezenfektanının bakteri giderimi üzerine etkisi önceki çalışmalarda ele alınmasına rağmen, bu çalışmalar atıksu organik madde yükünün dezenfeksiyon verimine etkisini sayısal değerler ile ortaya koymamaktadır. ClO_2 kullanılarak yapılan bu araştırma ile dezenfeksiyon prosesinde “bakteri-dezenfektan dozu-organik madde yükü” arasındaki ilişki açık bir şekilde ortaya konmuştur.

BÖLÜM 2**DEZENFEKSİYON PROSESLERİ**

İleri dezenfeksiyon proseslerinde, atıksuda bulunan organik ve inorganik maddelerin oksitlenmesi ve mikroorganizmaların etkisiz hale getirilmesi iki temel aşama sonucunda gerçekleşir. İlk önce, klor (Cl_2), klor dioksit (ClO_2), hidrojen peroksit (H_2O_2), ozon (O_3), foto oksidasyon (UV/H_2O_2), fenton (Fe^{+2}/H_2O_2), potasyum permanganat ($KMnO_4$), ve ultrases (US) gibi güçlü oksitleyicilerden herhangi bir tanesi su içerisinde ayrılarak serbest hidroksil radikallerini ($\cdot OH$) oluşturur. İkinci aşamada, hidroksil radikalleri suda bulunan organik maddeler ile reaksiyona girerek ana kirleticiler hızlı bir şekilde yan ürünlere dönüştürülmektedir (Glaze ve Kang, 1988).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği başlangıç oksidant dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve sudaki organizmanın türü, temas süresi, ışınlama dozuna bağlı olarak değişmektedir. Pek çok organik maddeyi kısa sürede parçalayabilme kabiliyetleri ve su kalite değişkenlerine karşı esnek olmaları ileri oksidasyon proseslerinin su arıtımındaki en önemli avantajlarıdır. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , O_3) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır.

İleri dezenfeksiyon prosesleri fiziksel ve kimyasal metotlar olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır. Günümüzde tercih edilen dezenfeksiyon prosesleri arasında Cl_2 , ClO_2 , O_3 gibi kimyasal dezenfektanlar ve US, ultraviyole (UV) gibi fiziksel prosesler ile H_2O_2 ile UV ışığının birlikte kullanıldığı UV/H_2O_2 ve demir tuzları (Fe^{+2} , Fe^{+3}) ile H_2O_2 ' in birlikte kullanıldığı fenton prosesi sayılabilir.

Oksitleyicilerin elektrokimyasal potansiyeli (volt) serbest $\cdot OH$ oluşumunda önemli bir parametre olduğundan, su arıtımında yüksek elektrot potansiyeline sahip oksitleyicilerin kullanılması ileri oksidasyon proseslerinin verimini de artırmaktadır (Pontius, 1990). O_3 ve ClO_2 yüksek elektrokimyasal potansiyellere sahip oldukları için içme suyu ve atıksuların dezenfeksiyonunda tercih edilmektedir. Suların dezenfeksiyonu için ClO_2 kullanılması O_3 'a göre pek çok açıdan daha avantajlıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar suların dezenfeksiyonu için ClO_2 kullanılması durumunda trihalometan (THM) oluşumunun minimize edildiğini göstermektedir (Lettermann, 1999; Anonim, 2005a).

H₂O₂ düşük elektrot potansiyeline sahip olduğu için organik maddelerin veya mikroorganizmaların giderilmesinde tek başına etkili olmamaktadır (Glaze ve Kang, 1989). Fakat H₂O₂, O₃, UV veya Fenton gibi diğer ileri oksidasyon metotları ile birleştirilmesi ile organik maddelerin ayrışma verimlerinde önemli ölçüde artışlar elde edilmiştir (Hung ve Hoffmann, 1999). Özellikle, H₂O₂ ve UV kombinasyonunun ileri atıksu arıtımında başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür (Beltran, 1994; Benitez ve ark., 2001; Espagulas ve ark., 2002). Su içerisinde bulunan partiküller UV fotonlarını absorbe ettiği için, foto oksidasyon metotları ile arıtılacak suların bulanıklıklarının önceden giderilmesi gerekmektedir. Bu durum UV sistemleri için atıksu arıtma maliyetlerini önemli ölçüde artırmaktadır (Trach, 1996; Anonim, 2005b). KMnO₄ ve Fenton güçlü oksitleyiciler olmalarına rağmen; ağır metal kirliliklerine (Fe⁺² ve Mn⁺²) neden oldukları için, su arıtımında ve dezenfeksiyonunda çok fazla tercih edilmemektedir (Lettermann, 1999; Wang ve Lemley, 2004; Anonim, 2005c).

2.1. Klor

Klor ve klor bileşikleri içme suyu ve atıksu dezenfeksiyon işlemlerinde en yaygın kullanılan metotlar olarak bilinmektedir. Cl₂'un ucuz bir dezenfektan olmasının yanı sıra, içme suyu şebekelerinde bakiye dezenfektan olarak kalması da önemli bir etkidir. Cl₂, sıvı, gaz veya toz (sodyum ve kalsiyum hipokloritler) halde kullanılmaktadır. Yeşilimsi sarı renkte olan klor gazı, havadan 2,48 kat, sıvı klor ise sudan 1,44 kat daha ağırdır (Tchobanoglous ve Franklin, 2003).

Yeraltı ve yüzeysel su arıtma sistemlerinde genellikle sıvı klor tercih edilmektedir. Klor'un su ve atıksu arıtımındaki en önemli avantajları dezenfeksiyon etkinliği kolay ölçülüp kontrol edilebilen kalıntı bırakması ve ekonomik olmasıdır. Fakat klor kullanımını kısıtlayan faktörler de mevcut olup aşağıda listelenmiştir (U.S. EPA, 1999):

- Suda doğal olarak bulunan organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyona girerek istenmeyen dezenfeksiyon yan ürünlerini meydana getirmektedir.
- Cl₂ gazına bağlı olarak meydana gelen tehlikeli bileşik özel arıtma işlemlerini gerektirmektedir.
- Cl₂ yüksek dozlarda kullanıldığında tat ve koku problemlerine yol açar. Klorlama içme suyu arıtımında öncelikli olarak dezenfeksiyon amaçlı kullanılmakla birlikte, yüksek oksidasyon kapasitesinden ötürü aşağıda belirtilen farklı işlemler için de kullanılmaktadır.

1. Tat ve koku kontrolü
2. Alg büyümesinin önlenmesi,
3. Temiz filtre ortamının sağlanması,
4. Demir ve mangan giderimi,
5. Hidrojen sülfürün yok edilmesi,
6. Bazı organik kökenli renklerin ağartılması,
7. Sulu çamur artışının kontrolü ve dağıtım sisteminde su kalitesi sürekliliğinin sağlanması,
8. Boruların korunması ve kapasitesinin artırılması,
9. Kuyuların kapasitelerinin artırılması,
10. Aktif silika ile koagülasyonun desteklenmesi,

Çizelge 1. Klor'un fiziksel ve kimyasal özellikleri (U.S. EPA, 1986; White, 1999)

Özellik	Birimi	Klor (Cl ₂)
Moleküler Ağırlık	Gram	70,91
Kaynama Noktası	°C	-33,97
Erime Noktası	°C	-100,98
Potansiyel Buharlaşma Isısı	Kj/kg	253,6
Yoğunluk (15,5 °C)	kg/m ³	1422,4
Buhar Yoğunluğu (0 °C ve 1 atm)	kg/m ³	3,213
1 atm Kuru Havada Buhar Yoğunluğu	-	2,486
Spesifik Buhar Hacmi (0 °C ve 1 atm)	m ³ /kg	0,3112
Kritik Sıcaklık	°C	143,9
Kritik Basınç	kPa	7811,8
Sudaki Çözünürlüğü (15,5 °C)	g/L	7,0

2.1.1. Klor kimyası

Klorlama işlemi klor gazı, sodyum hipoklorit (NaOCl₂) veya kalsiyum hipoklorit (Ca(OCl)₂) ile yapılmaktadır.

2.1.1.1 Klor gazı: Klor gazı suya verildiğinde aşağıda gösterildiği gibi hızlı bir şekilde hipoklorik asidine (HOCl) hidrolize olmaktadır.



Suya klor ilave edildikten sonra denge durumu oluşması ile birlikte suyun pH'ı düşmektedir. HOCl zayıf bir asit olup hidrojen ve hipoklorit (OCl^-) iyonlarına ayrılmaktadır.



6,5–8,5 pH aralığında HOCl'in ayrışması tamamlanmamış olup suda hem HOCl hem de OCl^- bulunabilmektedir. Eğer $\text{pH} < 6,5$ ise ortamda ağırlıklı olarak HOCl bulunmaktadır ancak $\text{pH} > 8,5$ olduğu durumlarda HOCl tamamen OCl^- 'ye ayrışmaktadır. HOCl'e göre çok daha etkin bakteri öldürme kapasitesine sahip olduğu için dezenfeksiyon için düşük pH aralığı tercih edilmektedir.

2.1.1.2. Sodyum hipoklorit (NaOCl_2): Cl_2 , klor gazının yanı sıra sulu veya katı formlarda da bulunabilmektedir. En yaygın kullanılan sulu hipoklorit solüsyonu NaOCl_2 , en yaygın katı form ise kalsiyum hipoklorittir. Klor gazının sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde çözünmesi ile elde edilen NaOCl_2 , sadece sıvı olarak uygulanır ve çoğunlukla % 12,5–17 oranında klor içermektedir. NaOCl_2 , suya ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir:



Bu reaksiyonda görüldüğü gibi suya sodyum hipoklorit uygulanması tıpkı klor gazı gibi suda HOCl oluşumuna neden olmaktadır. Bunun yanı sıra OH^- miktarının artmasıyla suyun pH değerini de arttırmaktadır. Bu çözelti yüksek konsantrasyonlarda daha kolay ayrışır ve ışıktan etkilenmektedir. Diğer bir dezavantajı kullanılan kimyasalın maliyetidir (Gordon ve Kiffeffer, 1972).

2.1.1.3. Kalsiyum hipoklorit ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$): Klor gazının kalsiyum oksit ve NaOH çözeltisinden geçirilip çöktürülmesi ile elde edilen granüler kalsiyum hipoklorit yaklaşık %65 oranında klor içermektedir. $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 'in suya ilavesi ile aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir:



$\text{Ca}(\text{ClO})_2$ suda hızlı bir şekilde hidrolize olmakta ve hidroliz reaksiyonu sonucunda ortama OH^- iyonları verdiği için pH yükselmektedir. $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ oksitlenme özelliğine sahip olduğu diğer kimyasallardan uzak, serin ve kuru bir yerde muhafaza edilmelidir. Hipoklorit kloro göre çok daha pahalıdır. Kristalize olabilme özelliğinden dolayı, pompalarda, borularda tıkanmalara sebep olabilir (Tchobanoglous ve Franklin, 2003). Hem oksidant hem de dezenfektan özelliklerinden dolayı klor gazı yaygın bir şekilde kullanılırken, yüksek maliyetlerinden dolayı aynı işlevi gören kalsiyum hipoklorit ve sodyum hipoklorit kullanımı sınırlıdır. Çizelge 2’de suyun dezenfeksiyonunda kullanılan klor formlarının tipik dozları verilmiştir.

Çizelge 2. Dezenfeksiyon için kullanılan klor bileşikleri ve dozları (U.S. EPA, 1999)

Klor bileşikleri	Dozlama aralıkları
Klor gazı	1 – 16 mg/L
Kalsiyum hipoklorit	0,5 – 5 mg/L
Sodyum hipoklorit	0,2 – 2 mg/L

Klor, toksik özellikli bir bileşiktir. Bu sebeple taşınması, arıtma tesisinde kullanımı ve uygulanması sırasında gerekli önlemlerin alınmasını gerektirmektedir. Cl_2 , suya karıştırıldığı anda suyun içindeki bazı organik maddeler ve ağır metallerle reaksiyona girerek insan sağlığına zararlı kanserojen kimyasal bileşiklerin (trihalometan, kloroform vb.) oluşumuna neden olmaktadır. Klor kullanımı kontrolsüz yapıldığı takdirde zararlı yan ürünlerin oluşumu kuvvetle muhtemeldir.

İçme suyu şebekelerinde yaklaşık 0,5 mg/L bakiye klor bırakılması suyun nihai kullanım noktasına kadar mikroorganizma faaliyetini önleyecektir. Ancak klorlama yapıldıktan sonra herhangi bir noktada, serbest bakiye klorun aktif karbon sistem vasıtası ile sudan alınması, arıtma sistemi sonrasında suyu mikroorganizmal kirlenmeye açık hale getirecektir. Klorlanmış su, aktif karbon sistemden geçirilse bile, 0,1 mg/L bakiye klorun by-pass edilmesi gerekmektedir.

Arıtılmış atıksu çıkışında kalan klor alıcı ortam için toksik özellikte olabilmektedir. Klor’un bu olumsuz etkisini minimize etmek için atıksu sık sık klorsuzlaştırılmalıdır. Klor alma işlemi deşarj öncesi kalan klorun alıcı ortamda olası toksik etkilerini azaltmak için yapılmaktadır. Sülfür dioksit, sodyum bisülfat, sodyum metabisülfat, klorun alınması

işleminde yaygın olarak kullanılan kimyasallardır. Toplam klordan kalanların seviyesi alıcı ortama zarar vermeyecek bir seviyeye azaltılmaktadır (Son ve ark., 2005)

2.2. Klor Dioksit

Klor ile yapılan dezenfeksiyon işlemi sonucunda su içinde oluşan zararlı yan ürünler sebebiyle alternatif olarak farklı dezenfektanlar kullanılmaktadır. Bunlardan biri olan klor dioksit (ClO_2), klora göre oldukça yüksek oksidasyon potansiyeline ve kuvvetli dezenfeksiyon gücüne sahip bir oksidanttır. Çünkü ClO_2 bir protein olan pepton tarafından adsorbe edilmektedir ve virüslerde bir protein kılıfa sahip oldukları için bu kılıf üzerinde ClO_2 adsorpsiyonu ile virüsün inaktivasyonu sağlanmaktadır (Roller ve ark., 1980).

ClO_2 çok kararsız bir gazdır ve genellikle NaClO_2 ile HCl 'in düşük pH değerinde birleşmesi ile elde edilmektedir. ClO_2 ile dezenfekte edilmiş çıkış sularının %10'undan daha azı klorlu organik madde içermektedir. Diğer bir avantajı toksik kloraminlerin oluşumuna neden olan amonyak ile reaksiyona girmemesidir. Ayrıca klorun farklı türleri ile reaksiyona giren fenollü bileşikler bozarak istenmeyen tatlara neden olan klorlu fenollerin oluşumunu engellemektedir (Esplugas ve ark., 2002). Ancak yüksek pH değerlerinde ClO_2 , klorit (ClO_2^-) ve klorat (ClO_3^-) gibi zararlı yan ürünlere dönüşebilmektedir.

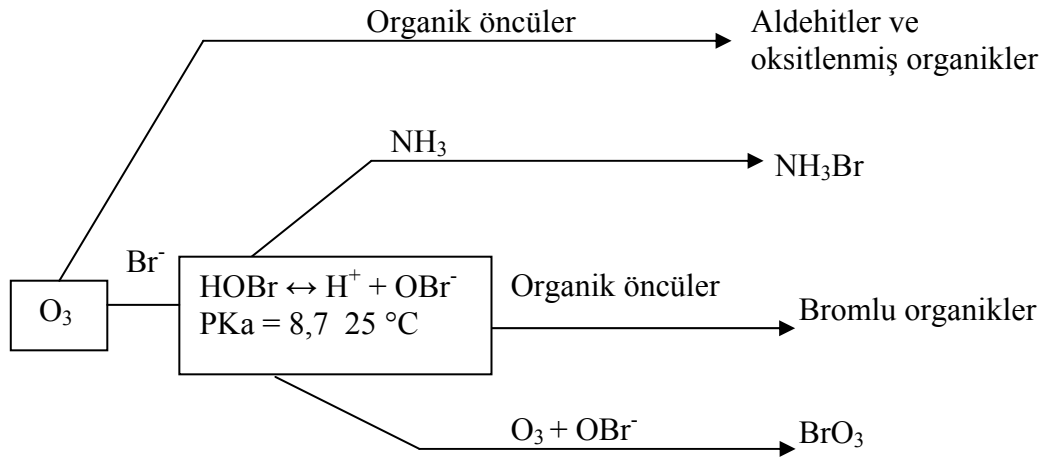
Klor dioksit ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 3' te verilmiştir.

2.3. Ozon

İçme sularının dezenfeksiyonunda yaygın olarak kullanılan ozon (O_3) son yıllarda atıksuların dezenfeksiyonunda da kullanılan alternatif bir dezenfektandır. O_3 stabil bir molekül olmadığı için kullanılacağı sırada üretilmelidir. O_3 yüksek voltajlı elektriksel deşarjla hava veya saf oksijenden üretilmektedir. O_3 kimyasal olarak stabil olmaması sebebiyle elde edildikten hemen sonra oksijene dönüşmektedir. Parçalanma sonucunda oluşan HO_2 ve HO serbest radikaller çok güçlü okside edici özelliğe sahip olup dezenfeksiyon sırasında aktif durumdadırlar.

O_3 oldukça reaktif bir oksidant olup bakteri ve virüslerin gideriminde klora göre daha etkilidir. Ozonlama sırasında çözülmüş katı madde oluşmadığı gibi amonyum iyonları ve pH değişimlerinden etkilenmemektedir. O_3 düşük konsantrasyonlarda bile etkili bir dezenfektandır.

Genellikle içme sularında tat, koku ve renk giderimi sırasında klorofenoller gibi toksik maddeleri oluşturmadığı için organik kirlilik içeren içme sularının dezenfeksiyonunda da etkili olmaktadır. Atıksu arıtımında dezenfeksiyonun dışında, koku kontrolü ve ileri atıksu arıtımında zor parçalanan organik maddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Ancak O_3 doğal hümitik maddelerle reaksiyona girerek, biyolojik parçalanmaya karşı hümitik maddelerden daha hassas organik maddeleri oluşturmaktadır (Şekil 1). Bunun sonucunda borularda bakteri oluşumuna ve dolayısı ile su kalitesinde ve suyun borularda akışında sorunlara neden olabilmektedir.



Şekil 1. Ozonlama sırasında meydana gelen dezenfeksiyon yan ürünleri (Teksoy, 2006).

2.3.1. Ozon kullanımının avantajları ve dezavantajları

Avantajları:

- Virüs, *Giardia* ve *Cryptosporidium* gideriminde klor, kloramin, ve klor dioksitten daha etkilidir.
- Demir, manganez ve sülfütlere okside etmektedir.
- Durultma proseslerinin verimini ve bulanıklık giderimini arttırmaktadır.
- Renk, tat ve koku oluşumunu kontrol etmektedir.
- Diğer kimyasal dezenfektanlara göre daha az temas süresi gerektirmektedir.
- Bromür iyonu bulunmadığı takdirde halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri meydana getirmemektedir.
- Ayrıştığında tek kalıntı çözülmüş oksijendir.
- Biyosidal etkisi pH değişimlerinden etkilenmemektedir.

Dezavantajları:

- Bromür, aldehit ve keton ile birleşerek bromat ve bromlu dezenfeksiyon yan ürünlerini meydana getirmektedir.
- Ozonlama sisteminin başlangıç maliyeti yüksektir.
- Ozon üretimi yüksek enerji gerektirmekte ve uygulama esnasında yerinde üretilmelidir.
- Korozitesi ve toksiditesi yüksektir.
- Ozonlama sonrası oluşan asimile edilebilir organik karbonun ve biyobozunabilir çözülmüş organik karbonun giderilmesi için biyolojik olarak aktive edilmiş filtreler gerekmektedir.
- Yüksek pH ve sıcaklıklarda çabuk bozunmaktadır.
- Su içerisinde çok çabuk bozunduğu için bakiye dezenfeksiyon etkinliği düşüktür.

2.4. Ultrases

Atıksu arıtımı ve dezenfeksiyonu için bir başka potansiyel ileri oksidasyon prosesi ise ultrasesdir. Ultrasonik oksidasyon sistemi su arıtımında “kavitasyon” prensibine dayalı olarak çalışır. Ultrases dalgaları su içerisinde genişleyerek su moleküllerini birbirinden ayırır ve bu ayrışım sırasında yoğun enerji yüklü mikrometre çaplarında kavitasyon kabarcıkları oluşur. Kavitasyon oluşumu sırasında, su içerisinde bulunan uçucu organik maddeler kütle transferi etkisi ile kabarcıklar içerisinde toplanır. Daha sonra, ultrasonik dalgaların sıkışma moduna geçmesi ile kavitasyon kabarcıkları içerisinde şiddetli patlamalar meydana gelir. Patlamalar sonucunda, yüksek enerji açığa çıkar (Mason ve Lorimer, 1988; Suslick, 1990). Kavitasyon kabarcıklarının patlamaları sırasında oluşan sıcaklık 4000–5000 °K ve basınç ise 500–1000 atm. arasında değişmektedir. Ayrıca kabarcıkların etrafına yayılan yüksek ısı enerjisi sadece kabarcıkların civarında bulunan su moleküllerini serbest hidroksit radikallerine ayrıştırır. Diğer ileri oksidasyon metotlarında olduğu gibi, serbest hidroksit radikalleri ($\bullet\text{OH}$) sudaki organik maddelerin yan ürünlere ayrıştırılmasını sağlar. Fakat, kavitasyon sistemi ile az miktarda hidroksit radikali üretildiği için, organik maddelerin su içerisindeki ayrışımını “doğrudan termal etki” kontrol eder. Bu sebepten ötürü, ultrasonik oksidasyon daha çok uçucu organik maddelerin parçalanmasında etkili olur (Hua ve Hoffman, 1996).

2.4.1. Ultrases dezenfeksiyon mekanizmaları

Ultrases atıksu ve içme suyu mikrobiyolojik kirliliklerinin giderilmesinde kullanılan potansiyel fiziksel bir dezenfeksiyon yöntemidir. Ultrases oksidasyon prosesi ile mikroorganizmaların etkisiz hale getirilmesinde üç temel fiziksel ve kimyasal öldürme mekanizmaları etkili olmaktadır (Furuta ve ark., 2004; Antoniadis ve ark., 2007; Phull ve ark., 1997).

1. Yüksek frekanslı ultrases dalgaları bakteri hücre çeperini yıpratarak bakterilerin doğrudan inaktivasyonunu sağlamaktadır.
2. Ultrases oksidasyonu sonucunda oluşan kavitasyon kabarcıklarının patlaması esnasında ortaya çıkan yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle mikroorganizmalar etkisiz hale getirilmektedir.
3. Ultrases kavitasyonu neticesinde oluşan hidroksil radikalleri mikroorganizmaların öldürülmesinde rol oynayan bir başka önemli mekanizmadır.

2.5. Ultraviyole (UV)

Ultraviyole dezenfeksiyonu, suya herhangi bir kimyasal madde katılmaksızın, UV ışınları ile suda bulunması muhtemel bakteri, mantar, virüs vb. mikroorganizmaların etkisiz hale gelmesini sağlar. UV ışını diğer dezenfektanların aksine mikroorganizmaları kimyasal etkileşimlerle inaktive etmeyip fotokimyasal reaksiyonlar ile moleküler yapılarını değiştirmektedir. Mikroorganizmaların hücre duvarlarına dağılan UV ışını nükleik asit ve diğer hayati hücre bileşenleriyle reaksiyona girerek bu hücrelerin ölümüne veya hasarına neden olmaktadır. Dolayısıyla yeterli dozda UV enerjisi mikroorganizmaya ulaştırıldığında istenilen derecede dezenfeksiyon gerçekleştirilebilmektedir. Literatür çalışmaları bakteri ve virüs gibi daha küçük mikroorganizmaların inaktivasyonu için *Cryptosporidium* ve *Giardia* gibi protozoalardan daha az UV dozuna ihtiyaç duyduğunu belirtmektedir (Ryu ve ark., 2007).

Su içerisinde hızlı bir şekilde dağılmakta olan UV ışını, sudaki herhangi bir kimyasalla reaksiyona girmediği için istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olmamaktadır. Bu nedenle UV radyasyonu sonunda herhangi bir zararlı kimyasal kalıntı meydana gelmemektedir. Sonuç olarak THM veya diğer dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu minimum seviyededir. Fakat suların bulanıklık değerinin artmasıyla birlikte UV dezenfeksiyon verimi de azalmaktadır. Su içerisinde bulunan katı partiküllerin UV fotonlarını tutarak dezenfeksiyon verimini düşürmektedir. Dezenfeksiyon yan ürünleri

oluşturmamaları açısından cazip olmakla birlikte suda dezenfeksiyon sürekliliğinin sağlanması için ikinci bir kimyasal dezenfektana ihtiyaç duyulmaktadır (Murphy ve ark., 2008).

UV ışınlarının dalga boyları 100-400 nm arasında olup UV (100-200 nm), UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-A (315-400 nm) olarak dört kısma ayrılmaktadır. Bakteri gideriminde etkisinin verimli olabilmesi için UV ışınının 254 ile 285 nm dalga boyları arasında olması gerekmektedir. 254 nm dalga boyunda olan ultraviyole enerjisi temasta bulunduğu tüm mikroorganizmaları öldürme gibi bir özelliğe sahiptir. UV enerjisi bu dalga boyundaki enerjinin geçişine olanak veren özel sert camdan yapılmış alçak basınçlı civa buharlı lambalar tarafından yayılır. Alçak basınçlı asal gazla dolu lambanın içerisindeki civa elektrik kıvılcımlarının darbeleriyle buharlaşır. Hareketlenen civa atomları tekrar daha alçak enerji düzeyine düşerken 254 nanometre (nm) dalga boyunda UV ışınları yayarlar. Ultraviyole lambanın su ile temasını önlemek için UV ışını en iyi şekilde geçiren kuvars tüp kullanılmaktadır. Bu sistem içerisinden geçirilen su bakterilerinden % 99,99 oranında azalmasını sağlamaktadır. UV ışını kimyasal bir dezenfektan olmadığı için klorlanmış toksik organik maddeler oluşturmamaktadır (Matthew ve ark., 2002).

Atıksu içerisinde yüksek konsantrasyonda askıda ve kolloidal katı maddelerin bulunması UV dezenfeksiyon verimini düşürmektedir. Çünkü suda bulunan büyük partiküller UV lambası etrafında birikerek hem yeterli dezenfeksiyonun sağlanmasını engeller hem de lambanın ömrünün azalmasına neden olmaktadır. Bu sebeple UV dezenfeksiyonundan önce sudaki bulanıklığın, askıda maddelerin giderilmesi gerekmektedir. UV sistemlerin, estetik olarak görünümü bulanık olan sularda kullanılması durumunda, suyun UV ünite öncesinde hassas partikül tutma kabiliyetine sahip tortu filtrelerinden geçirilerek bulanıklılığının giderilmesi şarttır.

2.6. Fenton

Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit (H_2O_2) ile oksidasyonu sonucu hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) oluşturması prensibine dayanmaktadır.



Fenton oksidasyon kapasitesi yüksek bir prostedir. Ancak tek başına etkili olmamasından dolayı Fe^{+2}/H_2O_2 veya Fe^{+2}/UV gibi ikili proses şeklinde kullanılmaktadır (Çokay ve Kargı, 2007). Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Foto-fenton prosesi, fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırmaktadır (Oliveira ve ark., 2007). Bu yöntemde $\bullet OH$ radikali, Fe^{+2} fotolizi ve Fe^{+2} ile H_2O_2 reaksiyonu ile oluşmaktadır.



Fenton prosesi, H_2O_2/Fe^{+2} oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fenton prosesinin temel reaksiyonu, kimyasal oksidasyon ve organik maddelerin kimyasal koagülasyonu içermektedir (Bidga, 1995). Fe^{+2} tuzları ile H_2O_2 birlikte kullanıldığında en önemli parametrelerden biride pH ayarlamasıdır. Fenton prosesle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH= 3 olarak bulunmuştur (Neyens ve Baeyens, 2003). Daha düşük pH aralığında $[Fe^{+2}(H_2O)]^{+2}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az $\bullet OH$ radikali üretilmektedir. pH>4 olması halinde Fe^{+2} komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır.

2.7. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu etkileyen en önemli faktörler pH, sıcaklık, temas süresi, doğal organik maddenin konsantrasyonu ve özellikleri, klor ve kalıntı klor konsantrasyonu, dezenfektan tipi ve dozu ile bromür konsantrasyonudur. pH artışı ile THM oluşumu artmakta trikloroasetik asit, dikloroasetonitril ve trikloropropanon gibi haloasetik asitlerin oluşumu azalmaktadır. Artan pH'larda (pH>8) hemen hemen tümü hidroliz oldukları için TOX (toplam organik halojenür) miktarı azalmaktadır (Nikolaou ve ark., 1999). Klor dioksit ve kloraminler, suda klor benzer şekilde reaksiyon gösterdikleri için yan ürünleri de pH değişimlerinden benzer şekilde etkilenmektedir. Bromür iyonu içeren suların yüksek pH değerlerinde ozonlanması ile bromat iyonu, düşük pH değerlerinde ozonlanması ile bromlu organik yan ürünler oluşmaktadır.

Dezenfektanlar ile doğal organik madde içeren suyun temas süresi arttıkça THM ve haloasetik asit oluşumu artmaktadır (Werdehoff ve Singer, 1987). Diğer yandan

dezenfeksiyon başlangıcında meydana gelen haloasetonitril ve haloetonlar temas süresi arttıkça daha çabuk hidrolize olmakta ve kalıntı klor ile reaksiyon sonucu bozulmaktadırlar. Sıcaklık artışı ile birlikte dezenfeksiyon reaksiyonları hızlanmakta ve daha fazla klor dozuna gereksinim duyulmaktadır. Dolayısıyla dezenfeksiyon yan ürün oluşumu da artmaktadır. Bu nedenle yaz aylarında daha çok dezenfeksiyon yan ürün oluşumu beklenmektedir. İçme suyu kaynağındaki doğal organik madde miktarı arttıkça dezenfeksiyon yan ürün oluşumu da artmaktadır. Doğal organik maddenin yapısı, dağılımı ile hidrofobik ve hidrofilik materyal içermesi bu oluşumu etkileyen önemli faktörlerdir. Dezenfeksiyon sırasında klor dozu ve kalıntısı arttırıldığında haloasetik asitlerin oluşumu trihalometanların oluşumundan daha fazla meydana gelmektedir (Gallard ve Gunten, 2002). Dolayısı ile mono ve dihalojenik formlara göre daha fazla trihalojenik formlar, bromlu formlara göre daha fazla klorlu formlar oluşmaktadır. Suda bromür iyonunun bulunması daha fazla bromlu organiklerin oluşumuna ve daha fazla klor ve bromu içeren organik bileşiklerin meydana gelmesine yol açmaktadır (Singer, 1989; Komulainen, 2004).

2.8. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Kontrolü

Dezenfeksiyon sırasında oluşabilecek yan ürünlerin kontrolünü sağlamak için belirli teknolojiler, arıtım teknikleri ve tesis modifikasyonları kullanılmaktadır. En yaygın modifikasyonlar klorlama noktasının tesis içindeki yerinin değiştirilmesi, dezenfeksiyon yan ürünlerini gidermek için koagülasyon proseslerinin güçlendirilmesi ve kloramin kullanımıdır (Singer, 1989). Arıtım prosesinde ön klorlama yerine alternatif dezenfektanlarla ön oksidasyon yapılması da klorlu yan ürünlerin oluşumunu azaltmada bir başka seçenektir. Bunların dışında su kaynağının kontrolü, dezenfeksiyon yan ürün öncülerinin giderilmesi ve farklı dezenfeksiyon stratejilerinin seçilmesi dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu kontrol etmede etkilidir. Ham suda dezenfeksiyon yan ürünleri hem çözünmüş hem de partiküler halde bulunmaktadır. Klasik arıtma yöntemleriyle çözünmüş olanlar partiküler hale dönüştürülüp, çöktürme ve filtrasyon prosesleri ile giderilmektedir. Koagülasyon ve çöktürme işlemleri ile THM oluşum potansiyeli %50 oranında azalmaktadır (Lu ve ark., 2009). Daha fazla giderim elde etmek için koagülasyon, granül aktif karbon adsorpsiyonu veya dezenfeksiyondan önce membran filtrasyonu gibi prosesler uygulanmalıdır. Dezenfeksiyon yan ürünlerinin kontrolünde (Veschetti ve ark., 2005; Werdehoff ve Singer, 1987):

- Daha az yan ürün oluşturan kloramin veya klor dioksit gibi dezenfektan veya oksidantların kullanılması,
- THM oluşumunu önlemek için klorlama noktasının değiştirilmesi ve gerektiğinde kloramin, klor dioksit veya potasyum permanganatın ön oksidant olarak kullanılması,
- Eğer dezenfeksiyon yan ürün öncüleri hala yüksek miktarda ise dezenfeksiyon yan ürünü oluşumunu engellemek için arıtma tesisinin farklı noktalarında iki dezenfektan veya oksidant kullanılması,
- THM öncülerini veya toplam trihalometanı gidermek için mevsimsel olarak veya belli aralıklarla toz aktif karbon kullanılması,
- Arıtma tesisinin farklı noktalarında ozon gibi güçlü oksidantların kullanılması şeklinde yöntemler uygulanması durumunda zararlı yan ürün oluşumu önemli ölçüde azaltılabilir.

BÖLÜM 3**KLOR DİOKSİT İLE DEZENFEKSİYON**

Su ve atıksuların dezenfeksiyonunda, Cl_2 mikroorganizmaların öldürülmesinde etkili sonuçlar verdiği gibi düşük maliyetli olmasından dolayı da tercih edilmektedir. Ancak klorlu bileşikler suda bulunan bazı organik maddeler ile reaksiyona girerek, insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen zararlı halojenli hidrokarbonların ve doğal organik maddeler (DOM) ile birleşerek Trihalometan (THM) olarak isimlendirilen kanser yapıcı yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır (Nikolaou ve ark., 2001). O_3 ile yapılan dezenfeksiyonda ise, suda brom (Br^-) varsa O_3 ile birleşerek ayrışması zor bromlu organik bileşiklerin oluşumuna neden olmaktadır. UV prosesi ise, su içinde bulunan askıda katı maddelerin UV fotonuna absorblaması ile verimin düşmesine neden olmaktadır. Zararlı yan ürünler oluşturmasından dolayı, son yıllarda klorlamaya alternatif olarak ClO_2 dezenfeksiyon metodu önerilmektedir. ClO_2 , DOM türü maddeler ile reaksiyon oluşturmadığı için dezenfeksiyonu sırasında THM ve klorinatlı amin oluşumu görülmemektedir. *Giardia*, *Cryptosporidium* ve virüslerin gideriminde son derece etkilidir. Tat ve koku sorunlarına neden olan fenoller parçalar. Demir ve manganezi hızla okside ederek ortamdan uzaklaştırılmasını sağlar. Brom ile reaksiyona girmediğinden bromat ve bromatlı yan ürün oluşturmaz (Gordon ve Kiffeffer, 1972). Fakat güneş ışığına maruz bırakıldığında ClO_2 hızlı bir şekilde doğal organik maddelerle etkileşerek klorit (ClO_2^-) ve klorat (ClO_3^-) gibi istenmeyen yan ürünlere ayrışmaktadır (Ellenberger, 1999). Bu iyonlar kanser yapıcı maddeler olarak bilindiği için, Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Çevre Koruma Örgütü (EPA) bu maddelerin su içerisindeki toplam maksimum konsantrasyonunu 1,5 mg/L ile sınırlandırmaktadır (U.S.EPA, 2006).

3.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Normal basınç ve sıcaklık altında, görünüş ve koku olarak Cl_2 'a benzeyen ClO_2 , koyu yeşil-sarı renkte bir gazdır. Oluşan bu gaz suda çözülerek sarı renkte sıvı ClO_2 solüsyonu oluşmaktadır. ClO_2 'in fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3'de sunulmuştur. ClO_2 'in en önemli özelliklerinden bir tanesi su içerisinde yüksek derecede çözünür olmasıdır. Cl_2 'un aksine ClO_2 suda hidrolize olmaz, fakat pH= 2–10 ve T= 11 °C üzerinde su içerisinde çözünmüş gaz olarak kalır (Aieta ve Berg, 1986). ClO_2 'deki Cl_2 'un değerliği

+4 olduğundan bileşiminde %263 Cl_2 içermektedir. Bu yüzden, sıvı Cl_2 'a göre 2,5 kat daha fazla okside edebilme kapasitesi olduğundan güçlü bir oksidanttır.

ClO_2 oldukça uçucu bir madde olup havalandırma işlemi ile kolaylıkla sudan uzaklaştırılabilir (Gates, 1989). ClO_2 gaz halinde sıkıştırılmaz ve depolanamaz, çünkü 40 kPa atmosferik basınç üzerinde patlayıcı özelliğe sahiptir. Sıvı ClO_2 solüsyonları ışık almayan serin ortamlarda belli bir süre için saklanabilir. Aksi halde düşük konsantrasyonlarda ClO_2 kısa sürede klorit (ClO_2^-) ve klorat (ClO_3^-) gibi zararlı yan ürünlere ayrışmaktadır. Işıktaki kolayca ayrışabilen ClO_2 uzun süre karanlıkta bozunmadan kalabilir.

Çizelge 3. Klor dioksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Kaczur ve Cawfield, 1993; O'neil ve ark., 2001)

Parametre	Birim	Açıklama
Moleküler Ağırlık	g/mol	67,452
Renk	-----	Sarı
Erime Noktası	°C	-59
Kaynama Noktası	°C	11
Yoğunluk	g/mL (°C)	1,640
Suda Çözünürlülüğü	g/L	3,01
Buhar Basıncı	Atm	>1

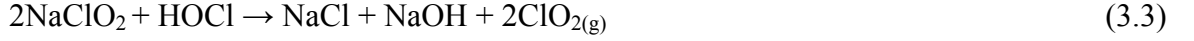
3.2. Klor Dioksit Üretimi

Su ve atıksu dezenfeksiyonu uygulamalarında ClO_2 genellikle sodyum klorit ($NaClO_2$) solüsyonu ve klor gazı ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. ClO_2 üretilmesinde günümüzde farklı jeneratör tipleri kullanılmaktadır. Bunlar asit-klorit, sıvı klor-klorit, gaz klor-klorit, elektrokimyasal, asit-peroksit-klorit jeneratör tipleri şeklinde sınıflandırılabilir. Bunlardan yaygın olarak kullanılanı asit-klorit tipi jeneratörlerdir. Bu tür jeneratörler ile $NaClO_2$ ile asit (Cl_2 , HCl , $HOCl$) karıştırılarak gaz halinde ClO_2 üretilmektedir (Gordon ve Kiffeffer, 1972; Aieta ve Berg, 1986).

ClO_2 çok kararsız bir gaz olduğundan çözelti halinde elde etmek için $NaClO_2$ çözeltisinden aşırı miktarda Cl_2 gazı geçirilmelidir. Böylece $NaClO_2$ 'in tamamı ClO_2 gazı haline dönüştürülür.



Ayrıca ClO_2 , NaClO_2 ile HOCl veya HCl reaksiyonu sonucunda elde edilebilmektedir.



$\text{pH} = 12$ gibi yüksek pH değerlerinde ClO_2 , ClO_2^- ve ClO_3^- dönüşmektedir.



ClO_2 'in yükseltgenme gücü Cl_2 'a göre daha fazladır. Oksitleme reaksiyonu suyun pH değerine göre değişmektedir. Ancak normal pH değerlerinde ClO_2 suyla birleşince bir elektron alarak ClO_2^- iyonu oluşmaktadır.



$\text{pH} = 2$ gibi düşük değerlerde ise, ClO_2^- klorüre indirgenir. Ancak bu reaksiyon demir iyonu, fenol veya hümik maddeler giderilmedikçe gerçekleşmez.



Normal şartlar altında ClO_2 , HOCl ile reaksiyonu sonucunda ClO_3^- formuna ayrışabilmektedir (Aieta ve Berg, 1986).



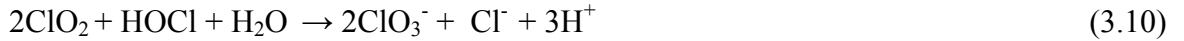
ClO_2^- suda bulunan Cl_2 ile reaksiyonu sonucunda benzer şekilde ClO_2 yeniden üretilebilir. Bu reaksiyon suyun pH aralığına ve reaktifin konsantrasyonuna bağlı olarak değişebilmektedir. Hipokloritin (OCl^-) varlığında aşağıdaki reaksiyon sonucunda büyük bir kısmı ClO_3^- iyonu formuna ayrışmaktadır (Gordon ve ark., 1972; Werdehoff ve Singer, 1987).



Asidik şartlarda, ClO_2^- varlığında, ClO_3^- 'den daha çok ClO_2 oluşumu olmaktadır (Gordon ve ark., 1972; Werdehoff ve Singer, 1987; Gordon ve ark., 1990).



Nötral şartlarda ise ClO_2 ile HOCl reaksiyonu sonucunda ClO_3^- ve Cl^- oluşmaktadır (Gordon ve ark., 1972).

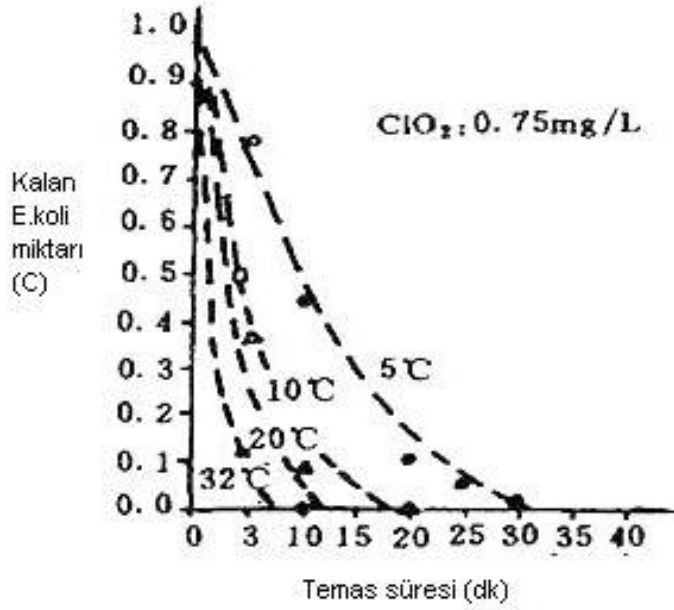


3.3. Klor Dioksit Dezenfeksiyonunu Etkileyen Parametreler

3.3.1. Sıcaklık ve pH parametresinin klor dioksit dezenfeksiyon verimine etkisi

Sularda etkili bir dezenfeksiyon sağlanması için sıcaklık parametresinin kontrol edilmesi gerekmektedir. ClO_2 dezenfektanı, suyun sıcaklık değişimlerinden oldukça etkilenmektedir. Ancak klorda sıcaklık artışı ile birlikte dezenfeksiyon reaksiyonları hızlanmakta ve daha fazla klor dozuna gereksinim duyulmaktadır. Dolayısıyla dezenfeksiyon yan ürün oluşumu da artmaktadır. Bu nedenle yaz aylarında daha çok dezenfeksiyon yan ürün oluşumu meydana gelmektedir. Oysa ClO_2 kullanımında sıcaklık kontrolü yapıldığında yan ürün oluşumu olmamaktadır. Ancak Cl_2 kullanıldığında da olduğu gibi sıcaklık azalınca ClO_2 'in dezenfeksiyon etkinliğinde de azalma görülmektedir (Ridenour ve Ingols, 1947). Sadece ClO_2 solüsyonu güneş ışığına maruz bırakıldığında ClO_2^- ve ClO_3^- gibi yan ürünlerin oluşmasına sebep olmaktadır. LeChevallier ve ark. (1997) yaptıkları çalışmada, sıcaklığı 20°C 'den 10°C 'ye düşürdüklerinde *Cryptosporidium*, *Giardia* ve virüs gideriminde ClO_2 kullanıldığında dezenfeksiyon etkinliğinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, sıcaklık arttıkça bakteri giderme süresinin daha kısa olduğu ve bakteri yok etme etkisi de daha fazla olduğunu ortaya koymuşlardır.

Junli ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışma sonucunda, sıcaklık arttıkça mikroorganizma inaktivasyon veriminin arttığını tespit etmişlerdir. Suyun sıcaklığını 10°C arttırdıklarında, *E.koli* bakterisinin ClO_2 ile inaktivasyonunun yaklaşık 2–3 kat arttığı görülmüştür (Şekil 2).



Şekil 2. Sıcaklığın dezenfeksiyona etkisi (Junli ve ark., 1996).

Dezenfeksiyon verimini etkileyen bir diğer parametrede pH'dır. O₃, ultrases ve UV kullanılarak yapılan dezenfeksiyonda pH'ın bir etkisi bulunmamaktadır. Ancak, Cl₂ ve ClO₂ gibi kimyasal dezenfektan kullanıldığında pH dezenfeksiyon verimini etkilemektedir. Cl₂ dezenfektanı belli pH aralıklarında etkili olduğundan, pH değeri arttıkça Cl₂'un dezenfeksiyon etkinliğinde de azalma olduğu tespit edilmiştir (Chen ve ark., 1985). ClO₂, klorunun aksine geniş pH (4–10) aralıklarında etkili dezenfeksiyon sağlamaktadır. Bu sebeple, pH değişimleri ClO₂ inaktivasyon verimini daha az etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda, bakteri gideriminde ClO₂ dezenfektan etkisinin pH değişimi ile değişmediği, sıvı klorun ise pH değişimine karşı duyarlı olduğu görülmektedir (Chen ve ark., 1985). Sun ve ark. (2007), Cl₂ ve ClO₂ kullanılarak *Chironomid larvae* (*C. Larvae*)'nin inaktivasyonu ve pH, organik madde ve sıcaklığın dezenfeksiyon üzerine etkilerini incelemişlerdir. *C. Larvae* inaktivasyonunun tamamlanması için 1,5 mg/L dezenfektan dozuna ve 25 dk dezenfeksiyon süresine ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. pH=6–8 aralığında ClO₂'in inaktivasyonunu etkilemediğini, ancak pH=10 değerinde inaktivasyon oranında % 10'luk bir azalma olduğu belirlenmiştir. Bernarde ve ark. (1965) tarafından yürütülen çalışmada, ClO₂ kullanılarak yapılan dezenfeksiyonda *E.koli* inaktivasyon etkisinin pH değeri arttıkça arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca ClO₂ dezenfektanı kullanıldığında poliovirus 1 (Scarpino ve ark., 1979) ve *Naegleria gruberi cysts* (Chen ve ark., 1984) gibi patojenlerin inaktivasyonu pH değeri arttıkça arttığı görülmüştür. *Cryptosporidium* ile ilgili yapılan

çalışmada pH=6'ya göre pH=8 değerinde ClO₂ kullanıldığında inaktivasyonun daha hızlı olduğu bulunmuştur. Benzer CT değerlerinde ise inaktivasyon seviyesi pH= 8'de yaklaşık iki kat olduğu ortaya konmuştur. (LeChevallier ve ark., 1997). Diğer bir çalışmada, *Giardia* bakterisi kullanıldığında yüksek pH değerinde ClO₂ ile inaktivasyon veriminin arttığı tespit edilmiştir (Liyanage ve ark., 1997).

3.3.2. Dezenfektan dozu ve oksidasyon süresinin ClO₂ dezenfeksiyon verimine etkisi

ClO₂ dezenfeksiyon uygulamalarında dezenfektan dozunun ve oksidasyon süresinin organik ve mikrobiyolojik kirliliğin giderimindeki etkisi oldukça önemlidir. Lapolli ve ark. (2005) ClO₂'in evsel atıksuda bulunan fekal koliform inaktivasyonunda kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Farklı ClO₂ dozu miktarı ile temas süresi uygulanarak yapılan analiz sonucunda, en uygun ClO₂ dozu miktarının 2 mg/L ve yeterli temas süresinin de 20 dk olduğunu ve bu şartlarda %100 koliform giderimine ulaşıldığını bulmuşlardır. Vaezi ve ark. (2004), arıtma tesisi çıkış suyu için ClO₂ dezenfektanın oksidasyon gücünü incelemişlerdir. ClO₂'in farklı oksidasyon sürelerinde (20, 45 ve 60 dk) ve farklı pH değerlerinde (5, 7,75 ve 9) toplam ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyon giderimindeki etkisini ve atıksu çıkış suyunda bulunan toplam ve fekal koliform giderimindeki verimliliğini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, ClO₂ kullanıldığında, 60 dk süre sonunda %60 KOİ giderimi elde etmişlerdir. 45 dk'dan daha az oksidasyon süresinde KOİ gideriminin düşük olduğunu ve çözünmüş KOİ'de ClO₂'in etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Çıkış suyunda bulunan toplam ve fekal koliform ile organik ve mikrobiyolojik kirliliklerin (TDS) gideriminde etkili olduğunu belirlemişlerdir.

Junli ve ark. (1997) yapmış olduğu çalışmada, Cl₂ ve ClO₂'in atıksu içerisinde bulunan *E.koli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Sarcina* bakterilerinin giderimindeki dezenfeksiyon etkisi, dezenfeksiyon doz miktarı, temas süresi, pH gibi şartlardaki etkinliği araştırılmıştır. ClO₂'in daha az doz miktarı (% 99 bakteri giderimi için, ClO₂'den 1,4 mg/L gerekli iken, sıvı klordan 1,8 mg/L) ile etkili olduğunu tespit etmişlerdir. *Staphylococcus aureus* ve *E.koli* bakterisi kullanılarak, 17 °C'de ClO₂'in zamana bağlı olarak dezenfeksiyon etkisinin 1, 2, 5, 10, 20 dk için değerlendirmişlerdir. *Staphylococcus aureus* ve *E.koli* bakterisinin % 98'i ClO₂ ile 1-2 dk'da giderilirken; sıvı Cl₂ kullanıldığında 2,5-3,5 dk sonra giderimin olduğunu ortaya koymuşlardır.

3.3.3. AKM ve organik maddelerin ClO₂ dezenfeksiyon verimine etkisi

Yüzeysel sularda ve atıksularda bulunan katı ve organik madde miktarı ClO₂ dezenfeksiyon verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Askıda katı maddeler (AKM) mikroorganizmaları absorbe ederek ClO₂ ile temaslarını engeller. Bu şekilde su içerisindeki katı maddeler ClO₂'in inaktivasyon verimini düşürür (Narkis, 1995). Su içerisinde bulunan sülfür, fenol, demir, mangan ve bazı aminler ClO₂ ile reaksiyona girerek dezenfektan konsantrasyonunun azalmasına ve dolayısıyla dezenfeksiyon etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Pek çok bilim adamı yüzeysel veya atıksu organik kirlilik parametreleri (KOİ, TOK, DOM, ÇOM, vb.) ile ClO₂ dezenfeksiyon verimi arasındaki ilişkiyi incelemiş ve elde edilen sonuçlar organik madde miktarının artmasıyla birlikte ClO₂ bakteri inaktivasyon kapasitesinin azaldığını göstermiştir (Chang ve ark., 2000; Stampi ve ark., 2002; Lapolli ve ark., 2005; Kull ve ark., 2006). ClO₂'in organik maddeler tarafından oksitlenmesi ve bunun sonucunda bakiye dezenfektan miktarının azalması bakteri inaktivasyon verimindeki azalmaların sebebi olarak belirtilmiştir.

AKM ve organik kirleticilerin yüzeysel veya atıksulardan uzaklaştırılması, ClO₂'in dezenfeksiyon veriminin artırılması açısından önemlidir. Fakat atıksu kirletici deşarj limitlerinin yüksek olduğu bölgelerde, askıda katı maddelerin ve organik kirleticilerin tamamen elimine edilmesi mümkün olmayabilir. Yüksek miktarda askıda katı ve organik madde içeren atıksuların Cl₂, ClO₂ ve O₃ gibi kimyasal oksidantlar ile dezenfeksiyonunda, bu maddelerin yüksek dozlarda atıksulara uygulanması gerekebilir (Chen, 2006; Rudd, 2007). Bu nedenle bir atıksuyun tamamen dezenfekte edilebilmesi için dezenfektan dozunun organik madde içeriğine göre belirlenmesi gerekmektedir. ClO₂ hümitik maddeler ile reaksiyona girmediği için THM gibi yan ürünler oluşmamaktadır. Organik bileşikler ile reaksiyona girdiğinde ClO₂'in bakteri giderimindeki etkisi yüksek organik karbonlar yüzünden etkilenmiş olacaktır. Yüzeysel ve atıksu organik madde içeriğinin ClO₂ dezenfeksiyon verimine olan negatif etkisi pek çok araştırmacı tarafından vurgulanmış, fakat bu konuda sayısal değerlere bağlı çok fazla detaylı açıklamalar sunulmamıştır.

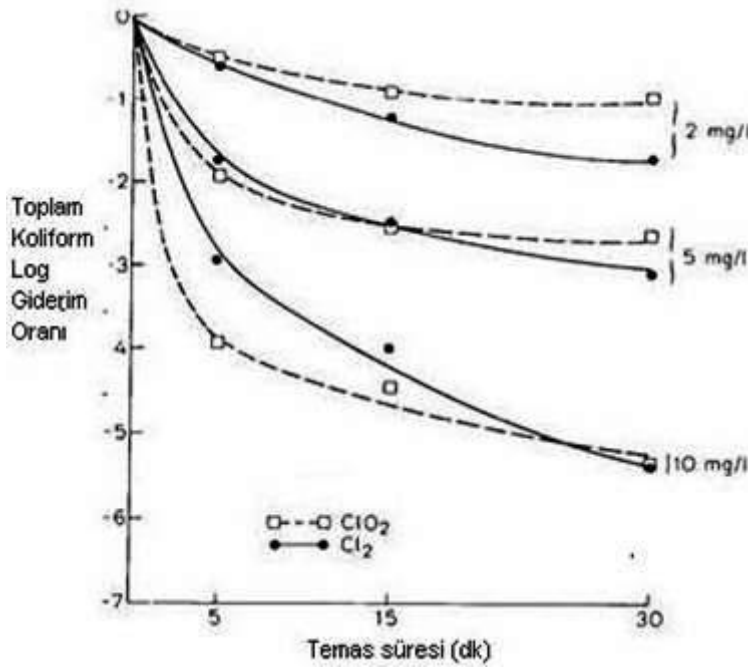
3.4. Klor Dioksitin Dezenfeksiyon Amaçlı Uygulamaları

ClO₂, su ve atıksu dezenfeksiyonunda son yıllarda tercih edilen bir dezenfektandır ve Cl₂'a göre de birçok avantajı bulunmaktadır. Cl₂, hidrolize olduğunda, OCl⁻ ve HOCl dönüşür. HOCl, bakteri gideriminde ve dezenfeksiyonda OCl⁻'e göre 80 kat daha fazla inaktivasyon etkisine sahiptir. Yüksek pH'da HOCl zayıf aktiviteye ve düşük

dezenfeksiyona sahip olur. Bu sebeple dezenfeksiyon için Cl_2 kullanıldığında pH etkili bir faktör olmaktadır. Sıvı Cl_2 , nötr şartlar altında etkili olmasına rağmen, ClO_2 geniş pH aralıklarında bakteri gideriminde daha etkilidir. ClO_2 'in oksidasyon kapasitesi çözeltilinin asitliğine ve bazikliğine bağlıdır. Çözeltinin asitliği ne kadar güçlü ise, ClO_2 'in oksidasyon kapasitesi de o kadar yüksek olmaktadır. ClO_2 'deki Cl_2 'un değeri +4 olduğundan bileşiminde %263 Cl_2 içermektedir. Bu yüzden, sıvı Cl_2 'a göre 2,5 kat daha fazla okside edebilme kapasitesi olduğundan güçlü bir oksidanttır. Ayrıca Cl_2 ile yapılan dezenfeksiyonda kloramin ve zararlı yan ürünler (THM) oluşabilmektedir. ClO_2 ile dezenfeksiyon sonucunda dozun %50-70'i ClO_2^- , ClO_3^- ve Cl^- 'e dönüşür. İçme suyu amaçlı kullanılacak sular için oluşan bu yan ürünlerin sağlık açısından kontrol edilmesi gerekmektedir ve özellikle ClO_2^- için maksimum sınır değeri 1 mg/L'dir (Gagnon ve ark., 2005).

3.4.1. Bakteri inaktivasyonu

ClO_2 pH'dan bağımsız, Cl_2 'a göre daha kısa sürede mikroorganizma gideriminde etkili olmaktadır. 1–5 mg/L ClO_2 *E. coli* ve *Bacillus* inaktivasyonuna karşı etkili olduğu tespit edilmiştir (Bedulivich, 1954). ClO_2 mikroorganizmaların protein sentezini önleyerek aktivasyonlarını engellemektedir (Bernarde ve ark., 1967a). ClO_2 güçlü bir oksidant olmasından dolayı, bakteri hücre çeperini etkileyebilmektedir. Bakterinin membran geçirgenliğini bozduktan sonra, bakteri hücresinin gelişimi engellenir ve bakteri inaktive edilir. Junli ve ark. (1997) yaptıkları bu çalışma ile daha az ClO_2 dozu kullanıldığında ClO_2 'in bakteri yok edici etkisinin Cl_2 'a göre daha fazla olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca ClO_2 dezenfektanı *Legionella*, *Cryptosporidium parvum* oocysts, virüsler ve patojenlerin gideriminde oldukça etkili olmaktadır (Olivieri ve ark., 1985; Ruffell ve ark., 2000). Alvarez ve O'Brien (1982) tarafından yapılan çalışma sonucunda, ClO_2 RNA ile reaksiyona girdiğinde poliovirusu inaktive ederek kimyasal bileşimine zarar vermektedir. Diğer bir çalışmada, ClO_2 amino asitle reaksiyona girerek virüsün protein kılıfını değişime uğratarak inaktive olmasını sağladığını ortaya koymuşlardır (Radziminski ve ark., 2002). Diğer inaktivasyon mekanizması ise, ClO_2 'in dış membran zarı geçirgenliğini değişime uğratarak virüsün giderilmesini sağlamasıdır (Bernarde ve ark., 1967b). Aminoasitle tepkimeye giren özelliği yüzünden *protozoa oocysts* içeren organizmalar ve bakteri inaktivasyonunda etkili olmaktadır. Ayrıca ClO_2 dağıtım borularının yüzeylerinde biyofilm tabakasının oluşumunu önlemektedir (Walker ve Morales, 1997).



Şekil 3. Koliiform giderimi için Cl₂ ve ClO₂ etkinliğinin karşılaştırılması (Roberts ve ark., 1980).

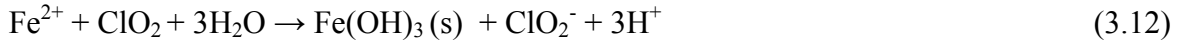
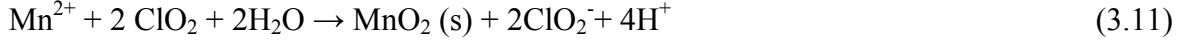
3.4.2. Tat ve koku kontrolü

Su ve atıksuyun niceliği ve niteliği dezenfeksiyon verimini etkileyebilmektedir. Dezenfeksiyon işlemi genellikle son çöktimden sonra uygulanmaktadır. Ancak suyun bulanıklığı düşükse (< 10 NTU) tesis başında dezenfektan ilave edilebilir. Böylece flokülasyon ve çöktürme proseslerinde oluşabilecek alg büyümesi kontrolünde etkili olabilmektedir. Tat ve koku veren bileşiklerin çoğu oksidasyona dayanıklı olduğu için bunların oksidasyonu veya parçalanması zor olan bileşiklerdir. ClO₂, özellikle fenoller, klorafenoller ve alg yan ürünlerinin oluşturduğu tat ve koku kontrolünde etkili bir dezenfektandır. Arıtma tesisi çıkış sularında ClO₂, kloraya göre daha etkili olup inaktivasyon hızı yüksektir. Amonyak ve azot içeren bileşikler ile reaksiyona girmez ve böylece Cl₂'a göre daha düşük dozlarda etkili olmaktadır. Suda bulunan aminoasit ve sülfürlü bileşikler, ClO₂ ile oksidasyona girmektedir. Ayrıca fenol içeren bileşiklerin gideriminde de etkili olmaktadır (Demers ve Renner, 1992).

3.4.3. Demir ve mangan oksidasyonu

ClO₂, Fe ve Mn oksidasyonunda kullanılan bir dezenfektandır. Suda bulunan Fe ve Mn'nın çözülmüş formları ile reaksiyona girer ve oluşan çökebilir maddeler çöktürme havuzu ve filtrasyonla sudan uzaklaştırılır. Bu reaksiyon sonucunda ClO₂⁻ iyonları da

azaltılmış olur. 1,0 mg/L konsantrasyonundaki Fe iyonunu sudan gidermek için 1,2 mg/L ClO₂ etkili olurken; 1,0 mg/L Mn için 2,5 mg/L dozda ClO₂ kullanıldığında bir giderim sağlanmaktadır. Eğer yüksek konsantrasyonda Fe ve Mn varsa ClO₂⁻ ve ClO₃⁻ gibi yan ürünler oluşabileceğinden ClO₂ dozu 1,0 mg/L olarak sınırlandırılmıştır (Knocke ve Iatrou, 1993; Masschelein, 1979).



3.4.4. İçme sularının dezenfeksiyonu

İçme sularının arıtımında mikrobiyal patojenlerin inaktive edilmesi için dezenfeksiyon işlemi yapılmaktadır (Aieta ve Berg, 1986). Koagülasyon, durultma ve filtrasyon prosesleri mikrobiyal patojenlerin sayısını önemli ölçüde azaltmakla beraber suyun tamamen hijyen olması için yeterli olmamaktadır. Bu işlemler sonunda uygulanan dezenfeksiyon ile suyun mikrobiyal kalitesi standartlara uygun hale getirilmekte ve dezenfeksiyon kalıntısı ile dağıtım sisteminde mikroorganizmaların gelişimi engellenebilmektedir. Mikroorganizmaların tutunmasına olanak sağladığı için bulanıklık ve partikül içeriği de dezenfeksiyon verimini etkileyen fiziksel faktörlerdir. Sıcaklık ve pH dezenfeksiyon proseslerinde çok önemli rol oynayan iki fiziksel faktördür (Bernarde ve ark., 1967a).

Patojen inaktivasyonunda dezenfektanlar hücre duvarları ve yarı geçirgen membranlara zarar vermekte, enzim yapılarında girişimlere neden olarak enzimlerin fonksiyonelliğini bozmakta, protein, nükleik asit ve diğer sentez ürünlerinin oluşumunu etkilemektedirler (Bernarde ve ark., 1967b). Patojen gideriminin yanı sıra dezenfektanlar dezenfeksiyon yan ürünlerinin minimizasyonu, Fe ve Mn oksidasyonu, sonradan büyümenin önlenmesi ve biyolojik stabilitenin sağlanması, kimyasal oksidasyon ile koku ve renk giderimi, koagülasyon ve filtrasyon etkinliğinin artırılması, sedimantasyon tanklarında ve filtrelerde alg büyümesinin engellenmesi gibi farklı amaçlar içinde kullanılmaktadır (Barbeau ve ark., 2005). Dağıtım sisteminde biyolojik stabilitenin sağlanması ve sonradan büyümenin önlenmesi halk sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır (Volk ve ark., 2002). Arıtılmış içme suyundaki biyolojik olarak bozunabilir organik bileşikler ve amonyak dağıtım sisteminde sonradan mikrobiyal büyümeye neden olmaktadır. Suda biyolojik büyümeyi destekleyecek herhangi bir koşulun bulunmaması

olarak tanımlanan biyolojik stabilitenin sağlanması için, besinler suyun arıtılması sırasında dezenfeksiyondan önce giderilmeli ve arıtılmış suda dezenfektan kalıntısının sürekliliği sağlanmalıdır (U.S.EPA, 2001).

BÖLÜM 4**MATERYAL VE YÖNTEM****4.1. Materyal****4.1.1. Sentetik atıksuyun hazırlanması**

Sentetik atıksu örneği 1 L saf su içerisinde Çizelge 4’de verilen kimyasal maddelerin uygun miktarlarda çözündürülmesi sonucunda elde edilmiştir. Hazırlanan sentetik atıksuyun Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) teorik olarak 300 mg/L’dir. Standart sentetik atıksu farklı KOİ konsantrasyonlarına (75, 150 ve 300 mg/L) ayarlandıktan sonra ClO₂ deneylerinde kullanılmıştır. Mikrobiyolojik deneyler için 1 L sentetik atıksuya aş (ATCC 8739 tipi) *Escherichia Coli (E.koli)* bakterisi ilave edilerek T.koli ve *E.koli* konsantrasyonları belirlenmiştir.

Çizelge 4. Sentetik atıksuyun bileşimi (DIN-38412-T24, 1981)

Bileşen	Konsantrasyon (mg/L)
Kazein	160
Et ekstraktı	110
Ure	30
K ₂ HPO ₄	28
CaCl ₂ .(2H ₂ O)	4
MgSO ₄ .(7H ₂ O)	2
NaCl	7

Sentetik atıksu ile yapılan dezenfeksiyon deneylerinde, enzimle modifiye edilmiş soya protein özütü (TSB) hazırlanmıştır (Çizelge 5). Saf *E.koli* kültürü (ATCC 8739) bir gün süreyle 37 °C’de TSB içerisinde inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonucunda *E.koli* konsantrasyonu yaklaşık 10⁸ – 10⁹ CFU/ml olarak belirlenmiştir. *E.koli* bakterisinin sıvı besiyerinden ayrılması için 5000 devir/dk’da 15 dk süreyle santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işlemi sonucunda bakteri cam tüpün tabanına çöktürüldükten sonra üst kısımdaki sıvı pipetle alınarak uzaklaştırılmıştır. Bakteri kütlesi 10 mL saf su ile tekrar süspansiyon haline getirilerek aynı şartlarda tekrar santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. İkinci santrifüjlemeden sonra saf su ile yıkanıp tekrar süspansiyon edilen bakteri sıvısı sentetik

atıksu ile gerçekleştirilen deneylerde stok solüsyonu olarak kullanılmıştır. Hazırlanan stok solüsyonundan 0,1 mL reaktöre ilave edilmiş ve sentetik atıksu içerisindeki başlangıç *E.koli* konsantrasyonunun $1 \times 10^4 - 5 \times 10^4$ CFU/ml arasında değiştiği gözlenmiştir.

Çizelge 5. Enzimle modifiye edilmiş soya protein özütü (TSB) içeriği

Bileşen	Konsantrasyon (g/L)
Peptone C	17
Peptone S	3
Dextrose	2,5
K ₂ HPO ₄	2,5
NaCl	5

4.1.2. Atıksu örneklerinin hazırlanması

Atıksu örnekleri Kepez Belediyesi Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi giriş ve çıkış sularından (çöktürme havuzu çıkışı) günlük olarak alınmıştır. Giriş atıksuyu için dezenfeksiyon deneyleri farklı KOİ konsantrasyonlarında (75, 150 ve 300 mg/L) gerçekleştirilmiştir. Son çöktürme havuzu çıkışı suyunun kullanıldığı ClO₂ deneylerinde, KOİ başlangıç konsantrasyonları 12,5, 25 ve 50 mg/L'ye uygun oranlarda seyreltilerek yapılmıştır.

4.1.3. Atıksuların fiziksel-kimyasal analizi

Çalışmada kullanılan evsel atıksu ve sentetik atıksu örneklerine ait fiziksel-kimyasal parametreler laboratuvar ortamında analiz edilerek Çizelge 6'de verilmiştir.

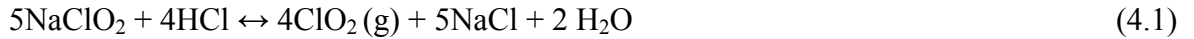
Çizelge 6. Atıksuyun fiziksel-kimyasal özellikleri

Parametre	Birim	Sentetik Atıksu	Giriş atıksu	Çıkış atıksu
pH	----	6,8 ± 0,2	7,5 ± 0,1	7,7 ± 0,1
EC	µS/cm	95,9 ± 39,2	3184 ± 785	3638 ± 1097
Bulanıklık	NTU	5,3 ± 1,1	103 ± 95	14,22 ± 4,0
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	39,8 ± 3,7	1042 ± 180	862 ± 84
AKM	mg/L	<5	155 ± 92	21 ± 12,2
KOİ	mg/L	336,4 ± 18,5	240,8 ± 147,2	39,8 ± 17,4
BOİ ₅	mg/L	147,4 ± 22,6	139,8 ± 64,7	18,9 ± 14,8
NO ₃ ⁻ - N	mg/L	2,84 ± 0,72	2,4 ± 1,7	0,98 ± 0,65
NH ₄ ⁺ - N	mg/L	1,33 ± 0,5	23,7 ± 6,2	2,62 ± 2,1
PO ₄ ⁻³ - P	mg/L	6,9 ± 1,5	5,8 ± 3,8	2 ± 1,3

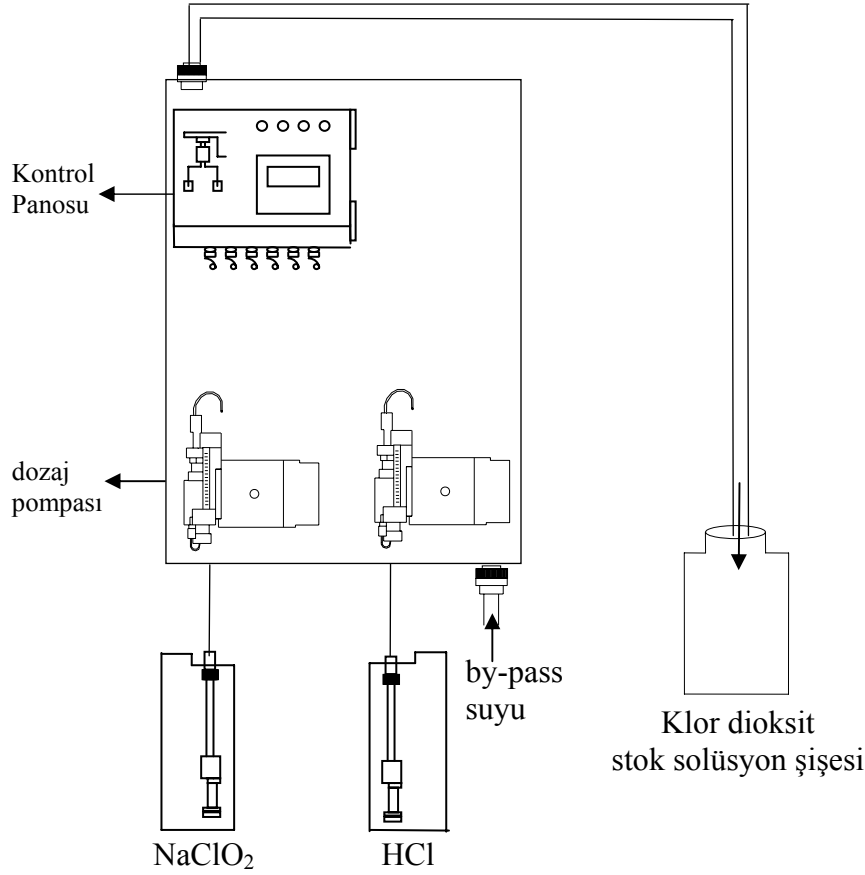
pH, EC ve NH_4^+ - N parametreleri Sartorius marka (Professional meter PP-50) cihaz ile, bulanıklık ölçümü Türbidimeter 2100 AN marka cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Atıksuyun KOİ ölçümü laboratuvar ortamında hazır kitler kullanılarak (Hach-Lange LCK 515) 148 °C'de 2 saat ve fosfat tayininde de hazır kitler kullanılarak (Hach-Lange LCK 348) 100 °C'de 1 saat termoreaktörde yakıldıktan sonra spektrofotometre (DR 5000) cihazı yardımıyla ölçülmüştür. 5 günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅) tayini standart metod (APHA, 1998) ile analiz edilmiştir. Alkalinite analizi, metil oranj indikatörü ile 0,02 N sülfirik asit (H_2SO_4) titrasyon çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. AKM tayininde, membran filtre tekniği kullanılmıştır. 0,45 µm çapında steril filtre kağıdı (Sartorius 13906-50-AJN) 103 °C'de 1 saat etüvde kurutulularak tartım sonucu AKM olarak kaydedilmiştir. Nitrat azotu (NO_3^- - N) analizi spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır. Hazır nitrat reagent tozu 10 mL örneğe ilave edildikten sonra DR 2800 model spektrofotometre ile ölçülmüştür.

4.1.4. Klor dioksit üretimi

ClO_2 stok solüsyonu ALLDOS Oxiperm 164D-5g tipi jeneratör ile elde edilmektedir. Jeneratörün çalışma prensibi, sodyum klorit (NaClO_2) (%7,5) ve hidroklorik asit (HCl) (%9) solüsyonlarının kapalı bir reaktör içerisinde karışması sonucunda ClO_2 gazı üretimi esasına dayanmaktadır (Şekil 4). Jeneratörde üretilen ClO_2 gazı sistemden geçirilen by-pass suyu ile temas ettirilerek sıvı ClO_2 solüsyonu elde edilmektedir. ClO_2 oluşum reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



ClO_2 analizlerinde DPD (the N,N-diethyl-p-phenylenediamine) metodu (LCK 310, Hach-Lange) kullanılmıştır ve ölçümler DR 5000 model spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. ClO_2 oda sıcaklığında güneş ışığı ile temas ettiğinde hızlı bir şekilde ClO_2^- ve ClO_3^- iyonlarına ayrıştığı için hazırlanan ClO_2 stok solüsyonları +4 °C'de ağzı sıkıca kapatılmış koyu renkli şişelerde muhafaza edilmiştir.



Şekil 4. Klor dioksit üretim sistemi.

4.2. Deneysel Çalışmalar

Sentetik ve evsel giriş ve çıkış atıksuyunda bulunan *T.koli* ve *E.koli* bakterilerinin giderilmesine yönelik yapılan deneysel çalışmalar, farklı KOİ konsantrasyonlarında ve ClO₂ dozlarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan atıksu miktarı 200 ml olduğuna göre, KOİ değeri ölçülen atıksu örneği belirlenen farklı KOİ konsantrasyon değerine seyreltilerek deneyler yürütülmüştür. KOİ değerleri giriş ve sentetik atıksu için 75, 150 ve 300 mg/L iken; son çöktürme havuzu çıkışı suyunda 12,5, 25 ve 50 mg/L şeklinde yapılmıştır.

4.2.1. Klor dioksit ile dezenfeksiyon

Dezenfeksiyon deneylerinde, ClO₂ konsantrasyonları (1, 2 ve 3 mg/L) şeklinde hazırlanarak, ClO₂ dozunun etkinliği araştırılmıştır. Sıcaklık değişimi ClO₂ dezenfeksiyon verimini önemli ölçüde etkilediği için deney süresince soğutmalı su banyosu kullanılarak

su sıcaklığının 20 °C’de sabit değerde olması sağlanmıştır. Atıksu örneklerine pH’ı nötr seviyede tutmak için tampon çözelti ilave edilmiştir (Çizelge 7).

Çizelge 7. Tampon çözelti içeriği

Bileşen	Konsantrasyon (g/L)
NaCl	8,5
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	2,5
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	0,58

ClO₂ dozu farklı konsantrasyonlarda numuneye ilave edilerek 10 dk oksidasyon işlemi sonucunda dozun bakteri giderimindeki etkisi belirlenmiştir. Ayrıca, atıksuların KOİ konsantrasyonu sabit değere ayarlanarak, farklı sürelerde atıksu organik yükün bakiye ClO₂ konsantrasyonuna etkisi analiz edilmiştir. Mikrobiyolojik analizleri yapılacak atıksu numunelerinde bakiye klor dioksitin dezenfeksiyon etkisini önlemek için seyreltme solüsyonlarına sodyum tiyosülfat (Na₂SO₄) (0,002 M) önceden ilave edilmiştir.

4.2.2. Membran filtre tekniği ile mikrobiyolojik analizler

T.koli ve *E.koli* analizleri, Membran Filtre Metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). T.koli için Endo test kitleri, *E.koli* için m-FC test kitleri kullanılmıştır. Mikrobiyolojik analizlerden önce kullanılan bütün malzemeler otoklavda 121 °C’de sterilize edilmiştir. ClO₂ dezenfeksiyon verimi, başlangıç ve 10 dk dezenfeksiyon sonrası bakteri konsantrasyonları karşılaştırılarak belirlenmiştir. Seyreltme işlemleri her bir petri üzerinde 20–100 bakteri kolonisi okunacak şekilde yapılmıştır. ClO₂’in numune alındıktan sonraki dezenfeksiyon etkisini önlemek için seyreltme sularına 0,002 M Na₂SO₄ ilave edilmiştir. Seyreltilmiş numuneler vakum filtrasyon düzeneği kullanılarak 0,45 µm gözenekli steril membran filtrelerden (Sartorius 13906-50-AJN) süzümüştür. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra filtreler hazır ENDO (Sartorius, 14068-50-N) besiyerlerine yerleştirilerek 37 °C’de 22±2 saat süreyle inkübasyona bırakılmıştır. Yapılan her bir deney en az 3–4 defa tekrarlanmıştır. İnkübasyon süresi tamamlandıktan sonra filtreler üzerinde gelişen bütün koloniler T.koli için, metalik renkte parlayanlar ise *E.koli* için Gerber marka bir koloni sayıcı yardımıyla sayılmıştır.

4.3. İstatistik Uygulaması

ClO_2 ile bakteri inaktivasyonları arasındaki ilişkinin önemini test etmek için istatistiksel olarak değerlendirme yapılmıştır. Veriler t-testi kullanılarak analiz edilmiştir ($\alpha > 0,05$). Elde edilen verilerin ortalamasının \pm standart sapması dikkate alınarak grafikler üzerinde hata barları gösterilmiştir. *E.koli* ve *T.koli* log inaktivasyonları $\text{KOİ}/\text{ClO}_2$ oranına bağlı olarak arasındaki ilişki regresyon analizi kullanılarak grafiksel olarak değerlendirilmiştir ($R > 0,98$).

İnaktivasyon verileri bazı uygun kinetik modeller kullanılarak test edilmiştir. Bakteri inaktivasyon verilerinin korelasyonunda kullanılan Chick-Watson modeli ile $\text{Log}(N/N_0)$ ve CT değerleri arasında yapılan istatistiksel olarak incelenmiştir (0,9–0,97).

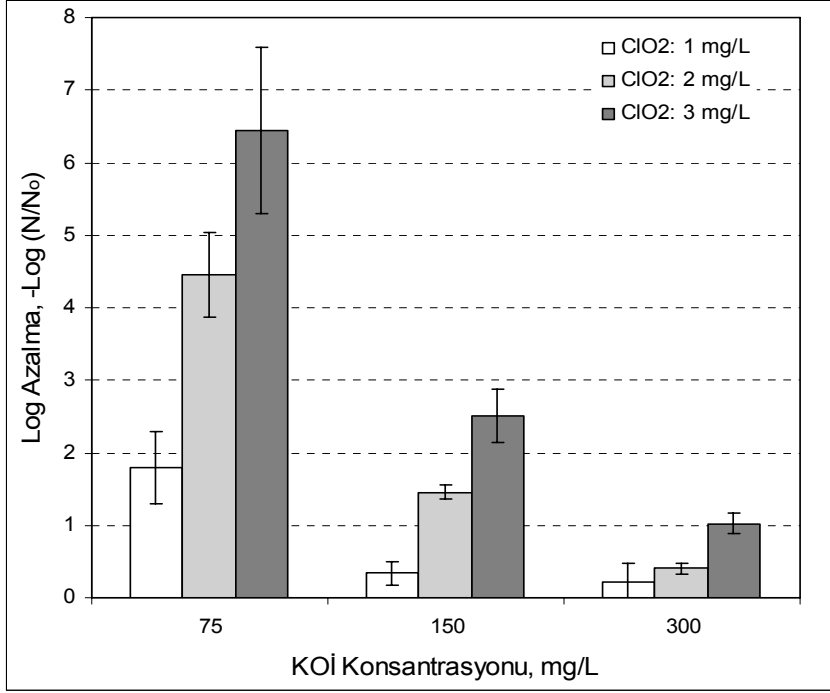
BÖLÜM 5**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**

ClO₂ dezenfeksiyon metodu kullanılarak sentetik ve giriş evsel atıksularda ve arıtma tesisi son çökeltim havuzu çıkış suyunda bulunan toplam koliform (T.koli) ve *Escherichia coli* (*E.koli*) bakterilerinin giderilmesine yönelik deneysel çalışmalar farklı KOİ konsantrasyonlarda ve ClO₂ dozlarında gerçekleştirilmiştir.

5.1. ClO₂ ile Atıksuda Bakteri İnaktivasyonu

Sentetik ve giriş evsel atıksu ile arıtma tesisi çıkış suyunda bulunan *E.koli* ve T.koli bakterilerinin farklı KOİ ve ClO₂ konsantrasyonlarında inaktivasyonları ayrı ayrı hesaplanarak grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafiklerde gösterilen her bir hata barı en az üç farklı deneyden elde edilen bakteri log azalma değerlerinin ortalamasının \pm standart sapmasını ifade etmektedir. Sentetik atıksu ile yapılan dezenfeksiyon işlemlerinde, öncelikli olarak sentetik atıksu örneği (KOİ=300 mg/L) seyreltilerek KOİ konsantrasyonları 75, 150 ve 300 mg/L olacak şekilde atıksu örnekleri hazırlanmıştır. Her bir örneğe ClO₂ farklı dozlarda (1, 2 ve 3 mg/L) ilave edilerek *E.koli* inaktivasyon verimleri hesaplanmıştır (Şekil 5).

ClO₂ 1 mg/L dozda uygulandığında, 75, 150 ve 300 mg/L KOİ içeren atıksu örneklerinde *E.koli* sayısında sırasıyla yaklaşık 1,8, 0,4 ve 0,2 log'luk azalmalar tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre sentetik atıksuyun KOİ konsantrasyonu iki katına çıkartıldığından bakteri log inaktivasyon verimi önemli ölçüde azalmaktadır. ClO₂ dozu 2 mg/L'ye çıkartıldığında *E.koli* log inaktivasyon verimleri sırasıyla 4,4, 1,45 ve 0,4 olarak belirlenmiştir.

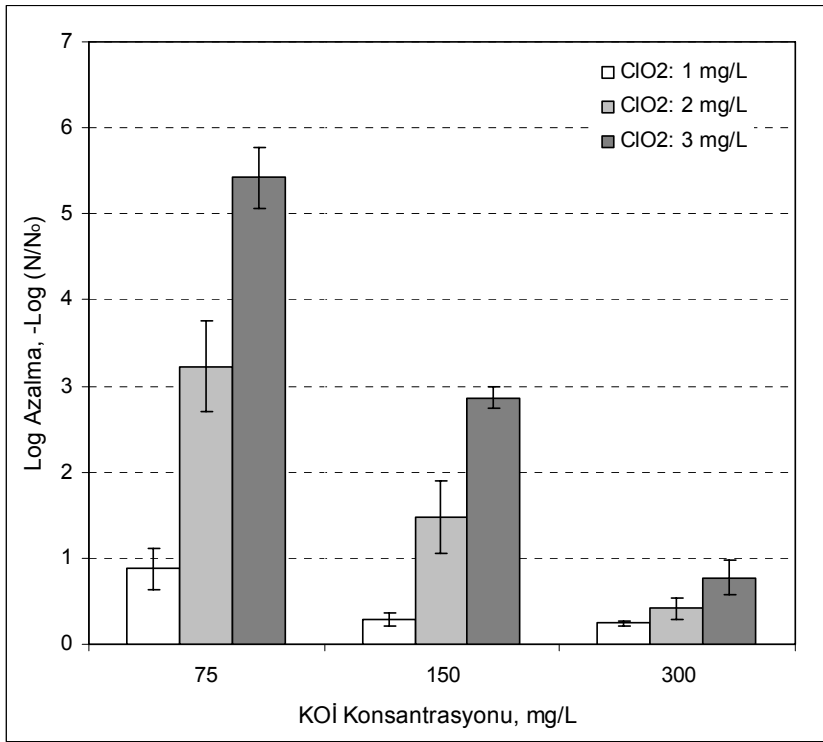


Şekil 5. Sentetik atıksuda ClO₂ dezenfeksiyon etkisi: *Escherichia coli* (*E.koli*) inaktivasyonu.

Buna göre, düşük KOİ içeren atıksu için, ClO₂ konsantrasyonu iki katına çıkartıldığında dezenfeksiyon veriminde 2–3 kat kadar artmıştır. Ancak yüksek KOİ konsantrasyonu içeren atıksu örneklerinde ClO₂ dozunun artırılması dezenfeksiyon veriminde önemli bir değişiklik meydana getirmediği görülmüştür. ClO₂ 3 mg/L dozda uygulandığında, düşük KOİ içerikli (75 mg/L) sentetik atıksu örneklerinde *E.koli* sayısında yaklaşık 7 log civarında bir azalma saptanmıştır. Fakat aynı doz yüksek KOİ içerikli (300 mg/L) atıksu örneklerine uygulandığında, bakteri sayısında gözlenen azalma yaklaşık 1 log olarak tespit edilmiştir. Buna göre, yüksek KOİ içerikli atıksu örneklerinde 3 mg/L ClO₂ bile etkin *E.koli* giderimi sağlayamamaktadır. Bu sonuçlar atıksu organik kirlilik yükünün ClO₂ dezenfeksiyon verimine olumsuz yönde etki ettiğini göstermektedir.

Atıksu arıtma tesisi girişinden alınan evsel atıksu örnekleri için yapılan deneylerde, farklı KOİ ve ClO₂ konsantrasyonları için dezenfeksiyon verimleri hem *E.koli* hem de *T.koli* inaktivasyonlarına göre belirlenmiştir. Farklı KOİ konsantrasyonları (75, 150 ve 300 mg/L) içeren atıksu örneklerine karışma sonrası başlangıç konsantrasyonları 1, 2 ve 3 mg/L olacak şekilde ClO₂ dezenfektan solüsyonu ilave edilmiştir. *E.koli* bakterisi için yapılan deneylerden elde edilen log azalma sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. ClO₂ 1 mg/L

dozda uygulandığında, 75, 150 ve 300 mg/L KOİ içeren atıksu örneklerinde ortalama *E.koli* log azalma değerleri sırasıyla 0,9, 0,28 ve 0,24 olarak belirlenmiştir. ClO₂ dozu 2 mg/L'ye çıkarıldığında *E.koli* sayılarında gözlenen log azalma değerleri sırasıyla 3,2, 1,2 ve 0,4 olarak bulunmuştur. ClO₂ 3 mg/L dozda gerçek evsel atıksuya uygulandığında, sırasıyla 5,4, 3,0 ve 0,7 log'luk *E.koli* inaktivasyon değerleri elde edilmiştir. Sentetik atıksuda olduğu gibi yüksek organik madde içerikli gerçek atıksu örneklerinde de ClO₂ dozunun artırılması ile bakteri inaktivasyon verimlerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Ayrıca 1 mg/L ClO₂ ile *E.koli* gideriminde kayda değer bir etki sağlanamamıştır.

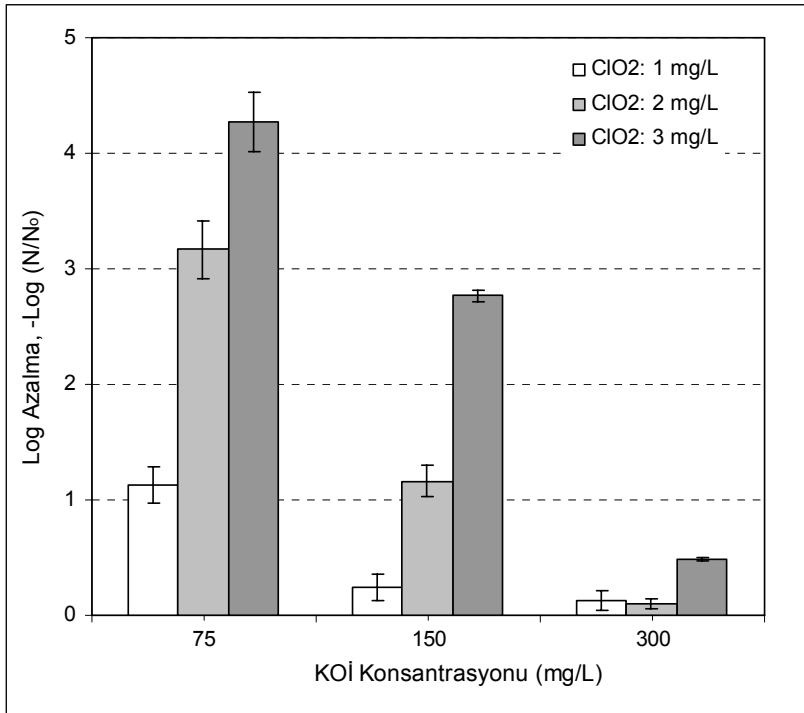


Şekil 6. Arıtılmamış gerçek evsel atıksu örneklerinde ClO₂'in dezenfeksiyon etkisi: *Escherichia coli* (*E.koli*) inaktivasyonu.

Giriş atıksuyunda bulunan *T.koli* bakterisi giderimi için yapılan dezenfeksiyon deneyi sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. ClO₂ 1 mg/L dozda uygulandığında, *T.koli* inaktivasyon verimleri sırasıyla 1,13, 0,24 ve 0,13 log olarak tespit edilmiştir. ClO₂ 2 mg/L dozda ilave edildiğinde, *T.koli* sayılarında gözlenen log azalma değerleri sırasıyla 3,2, 1,16 ve 0,1 olarak bulunmuştur. ClO₂ 3 mg/L dozda uygulandığında ortalama *T.koli* log inaktivasyon değerleri ise sırasıyla 4,2, 2,8 ve 0,5 olarak belirlenmiştir.

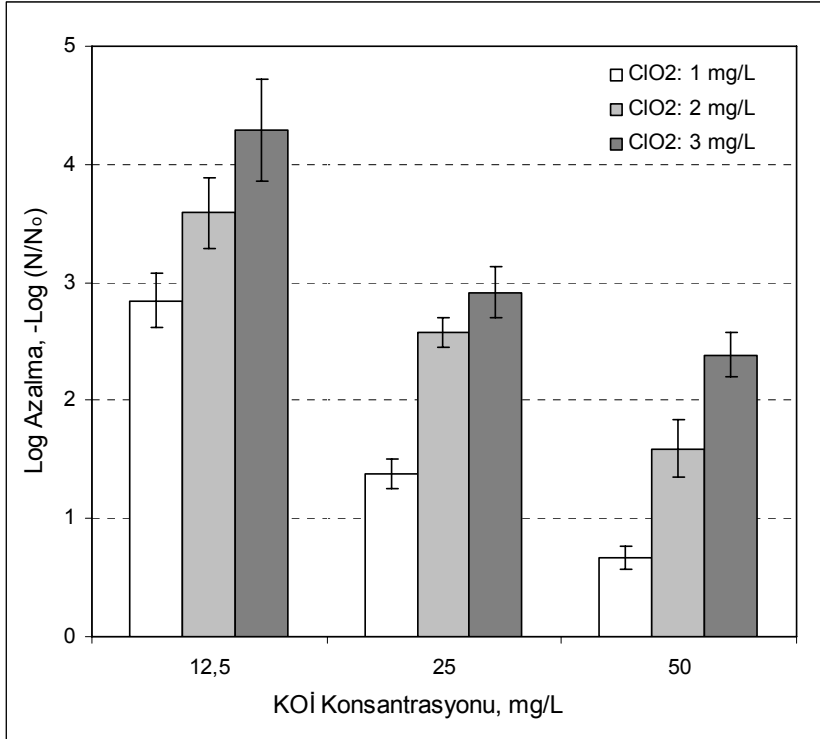
Bu sonuçlara göre, düşük dozlarda (1 mg/L) ClO₂'in giriş atıksu dezenfeksiyonunda etkili olmadığı görülmektedir. Ayrıca organik kirliliği (300 mg/L) yüksek atıksuların dezenfeksiyonunda, ClO₂ konsantrasyonunun 3 mg/L'ye çıkartılması dezenfeksiyon veriminde önemli bir iyileştirme sağlamamaktadır. Ancak düşük organik kirliliğe sahip giriş atıksularda (75 mg/L), 2 veya 3 mg/L ClO₂ gerek *E.koli* gerekse T.koli gideriminde oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. Yapılan deneyler sonucunda, atıksu dezenfeksiyonu veriminde KOİ konsantrasyonunun çok önemli bir parametre olduğu ortaya konmuştur. Şekil 7 ve 8'den görüldüğü gibi giriş atıksuyu dezenfeksiyonunda, *E.koli* giderimi 4 log'un üzerine çıkartılabilmektedir. *E.koli* ve T.koli bakterileri ClO₂ oksidasyonuna karşı hemen hemen aynı direnci göstermektedir.

Ayrıca *E.koli*'nin sentetik ve giriş atıksuyu içerisindeki ClO₂ ile inaktivasyonları t-testi kullanılarak istatistiksel açıdan incelendiğinde, bakteri giderme veriminin her iki örnek için de benzer nitelikte olduğu görülmektedir ($\alpha>0,05$). Sentetik atıksuların hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler ve birim hacimdeki miktarları evsel atıksuların içerdikleri maddelere göre belirlendiğinden, bu atıksu örnekleri içerisinde gerçekleştirilen ClO₂ deney sonuçları benzer özellikler göstermiştir.



Şekil 7. Arıtılmamış gerçek evsel atıksu örneklerinde ClO₂'in dezenfeksiyon etkisi: Toplam Koliform (T.koli inaktivasyonu).

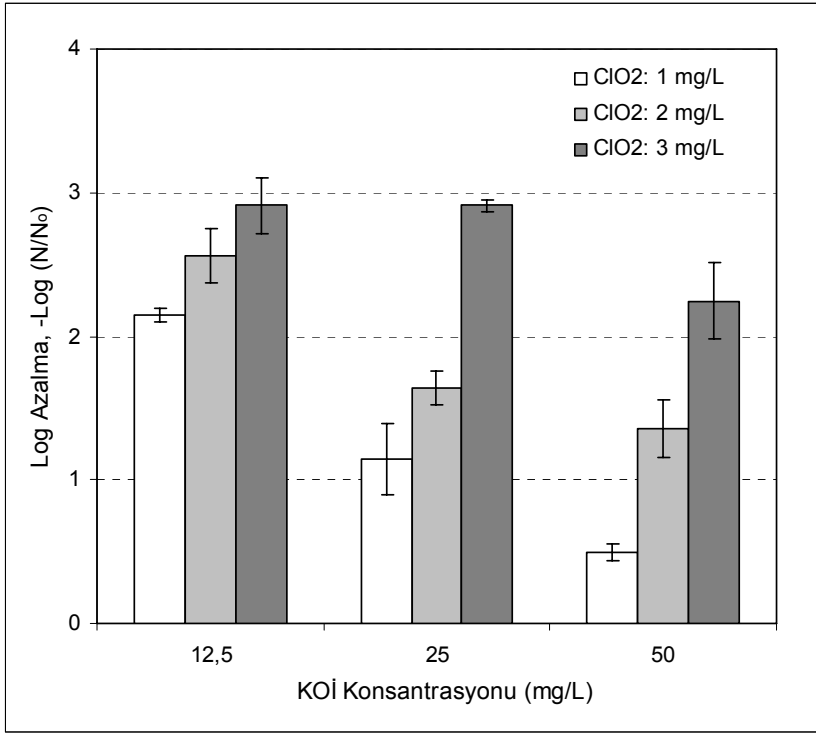
Son olarak ClO₂ farklı konsantrasyonlarda arıtma tesisi çıkış suyuna uygulanarak, *E.koli* ve T.koli inaktivasyonları çeşitli kirlilik derecelerine göre incelenmiştir (Şekil 8 ve 9). 12,5, 25 ve 50 mg/L KOİ konsantrasyonu içeren arıtma tesisi çıkış suyu örneklerine ClO₂ 1 mg/L dozda uygulandığında, atıksuyun kirlilik derecesine göre *E.koli* inaktivasyonunda ortalama 2,84, 1,37 ve 0,7 log azalmalar tespit edilmiştir. ClO₂ konsantrasyonu 2 mg/L'ye çıkartıldığında, üç farklı KOİ konsantrasyonuna sahip çıkış atıksu örnekleri için, *E.koli* inaktivasyon verimleri sırasıyla 3,6, 2,6 ve 1,6 log bulunmuştur. ClO₂ konsantrasyonu 3 mg/L uygulandığında, farklı KOİ konsantrasyonlara sahip çıkış atıksu içerisinde ortalama *E.koli* log inaktivasyon değerleri sırasıyla 4,3, 3 ve 2,4 olarak belirlenmiştir.



Şekil 8. Çıkış atıksuyunda ClO₂'in dezenfeksiyon etkisi: *Escherichia coli* (*E.koli*) inaktivasyonu.

Aynı deney koşulları için, 12,5, 25 ve 50 mg/L KOİ konsantrasyonunda ClO₂ konsantrasyonu 1 mg/L dozda uygulandığında, T.koli log inaktivasyon değerleri ortalama olarak 2,14, 1,15 ve 0,5 olarak belirlenmiştir. ClO₂ konsantrasyonu 2 mg/L'ye arttırıldığında, T.koli inaktivasyon değerleri ise sırasıyla 2,6, 1,7 ve 1,4 log olarak bulunmuştur. 3 mg/L doz için ise, T.koli inaktivasyon değerleri 2,8, 3 ve 2,24 log şeklinde tespit edilmiştir. Örneğin klor dioksit 2 mg/L dozda, 75 mg/L KOİ içeren bir giriş

atıksuyuna uygulandığında, yaklaşık 4,5 log civarında bir bakteri inaktivasyonu elde edilebilirken, benzer şartlarda klor dioksit artırılmış atıksuya (KOİ=50 mg/L) uygulandığında sadece 1 log civarında bakteri giderim verimi elde edilebilmektedir. 12,5 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip çıkış suyu örneklerinde T.koli log azalma değeri 2,8 iken, bu değer 50 mg/L çıkış suyu örnekleri için 2,24 log olarak belirlenmiştir. *E.koli* inaktivasyon verimleri ise, 12,5 mg/L KOİ konsantrasyonunda 1 mg/L dozda 2,84 log iken 3 mg/L için 4,3 log bulunmuştur.



Şekil 9. Çıkış atıksuyunda ClO₂ dezenfeksiyon etkisi: Toplam Koliform (T.koli inaktivasyonu).

Bu sonuçlar çıkış suyunda bulunan *E.koli*'nin T.koli'ye göre ClO₂ ile daha hızlı etkisiz hale getirildiğini göstermektedir. Organik kirlilik yükünün artması ile birlikte ClO₂'in bakteri inaktivasyonuna olan etkisi de azalmaktadır. Giriş ve çıkış atıksuları için ayarlanan KOİ konsantrasyonları dikkate alındığında, bakteri giderme veriminin çıkış suyunda daha yüksek olması beklenirdi. Ancak arıtma tesisi çıkış suyunda bakteri öldürme kapasitesinin daha düşük olduğu görülmektedir. Arıtma işleminden geçen mikroorganizmalar, polisakarit çeper ile hücre duvarları güçlenerek zamanla kimyasal maddelere karşı daha dirençli hale gelmektedirler (Sutherland, 2001). Bakteri inaktivasyon

veriminin arıtma tesisi çıkış suyunda düşük çıkmasının nedenlerini araştırmak için her bir dezenfeksiyon sırasında bakiye klor dioksit konsantrasyonları uygun zaman aralıklarında deney süresi boyunca ölçülmüştür.

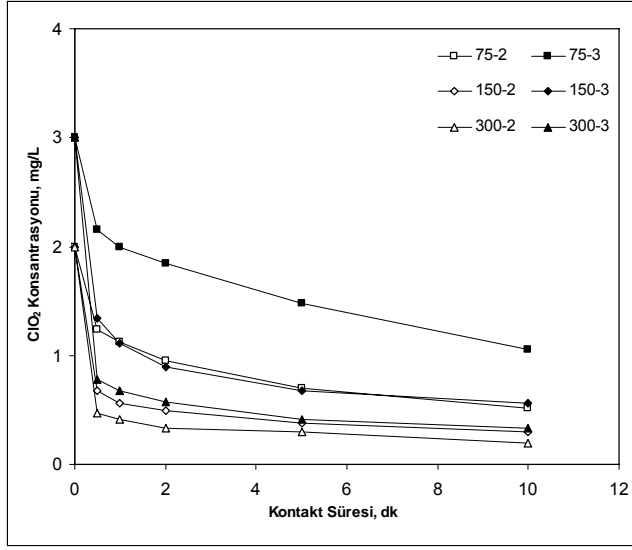
Düşük KOİ içerikli çıkış suyu örnekleri için elde edilen bakteri inaktivasyon sonuçları Chang ve ark. (2007) tarafından rapor edilen sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Yapmış oldukları bir çalışmada çözünmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonu ile ClO₂ dezenfeksiyon verimi arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Çalışmada indikatör mikroorganizma olarak *E.koli* kullanılmıştır. Elde etmiş oldukları sonuçlar ÇOK miktarının iki katına çıkarılması ile birlikte *E.koli* log inaktivasyonunun yarıya indiğini göstermiştir. Organik madde konsantrasyonunun ClO₂ dezenfeksiyon verimine etkisi diğer başka araştırmacılar tarafından da incelenmiştir. Örneğin, Kull ve ark. (2006) bir yüzeysel kaynağından alınan örneklerde doğal organik madde (DOM) konsantrasyonu ile klor dioksit dezenfeksiyon verimi arasındaki ilişkiyi incelemiş ve bulunan sonuçlar DOM konsantrasyonunun artması ile birlikte dezenfeksiyon veriminin azaldığını göstermiştir. Bir başka çalışmada Sun ve ark. (2007) toplam organik karbon konsantrasyonunun (TOK) klor dioksit dezenfeksiyon verimine etkisini araştırmışlardır ve bulgular dezenfeksiyon veriminin TOK konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını göstermiştir. Yüzeysel su ve atıksu örnekleri ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda organik madde konsantrasyonunun dezenfeksiyon verimine etkisi yukarıda belirtilen araştırmacılar tarafından açık bir şekilde ifade edilmiş olmasına rağmen kirlilik derecesi ile klor dioksit verimi arasındaki ilişkiler sayısal değerlere bağlı olarak detaylı olarak rapor edilmemiştir. Bu çalışmada atıksu kirlilik miktarına bağlı olarak klor dioksit bakteri inaktivasyon verimi sayısal değerlerle ortaya konulmaktadır. Bu bakımdan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar yüzeysel suların ve atıksuların dezenfeksiyonunda kirlilik derecesine bağlı olarak klor dioksit dezenfektan dozunun belirlenmesi için bir rehber niteliğindedir.

5.2. Bakiye ClO₂ Analizleri

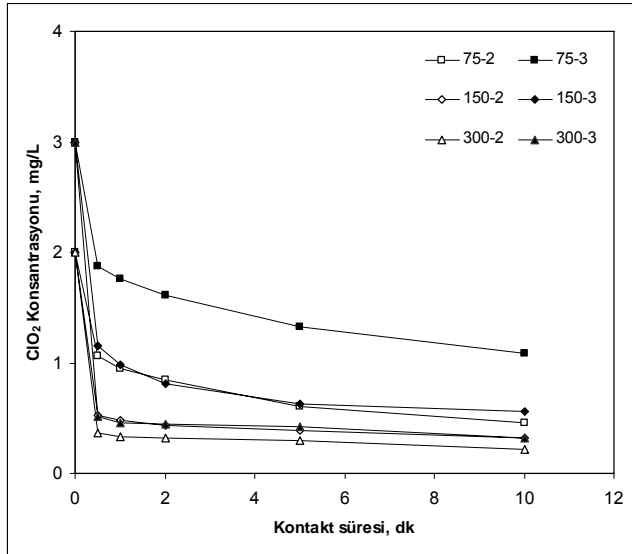
Atıksu organik yükünün bakteri inaktivasyonuna etkisini açıklayabilmek için bakiye klor dioksit konsantrasyonları farklı deney süresi boyunca uygun zaman aralıklarında ölçülmüştür (Şekil 10). ClO₂ başlangıç dozu 1 mg/L uygulandığında bakiye değerler çok küçük olduğundan grafik üzerinde gösterilmemiştir. Bakiye dezenfektan konsantrasyonları beklenildiği gibi düşük organik madde ihtiva eden atıksularda yüksek değerlerde çıkmıştır.

ClO₂ hızlı bir şekilde organik maddeler ile reaksiyona girdiği için, bakiye konsantrasyonu çok hızlı bir şekilde (< 1-2 dk) azalmış ve dezenfeksiyon süresi sonuna kadar sabit kaldığı görülmüştür.

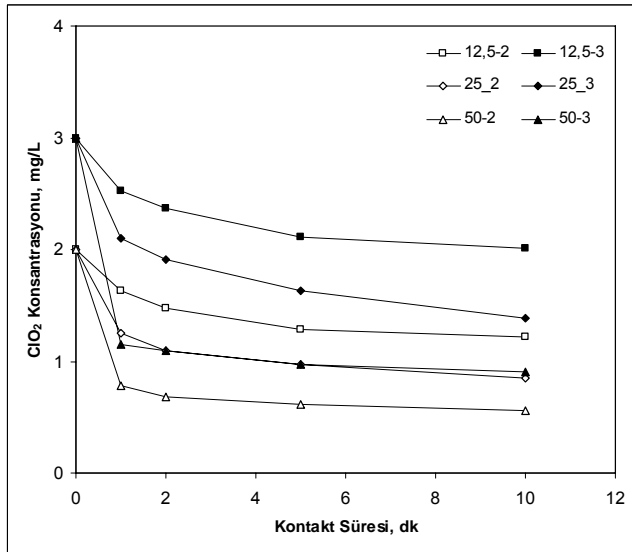
75, 150 ve 300 mg/L KOİ içeren sentetik ve giriş atıksu örneklerine 2 ve 3 mg/L klor dioksit ilave edildiğinde, ilk 1–2 dk içerisinde ClO₂ bakiye konsantrasyonu önemli miktarda azalmıştır (Şekil 10a ve b). Özellikle yüksek organik madde içeren atıksu örneklerinde bakiye ClO₂ miktarı 0,4 mg/L'ye kadar düştüğü görülmüştür. Bu sonuç yüksek KOİ içeren atıksu örneklerinde klor dioksit *E.koli* inaktivasyon verimlerinin düşük çıkmasının nedeni olarak açıklanabilir.



a) Sentetik atıksuyu



b) Giriş atıksuyu



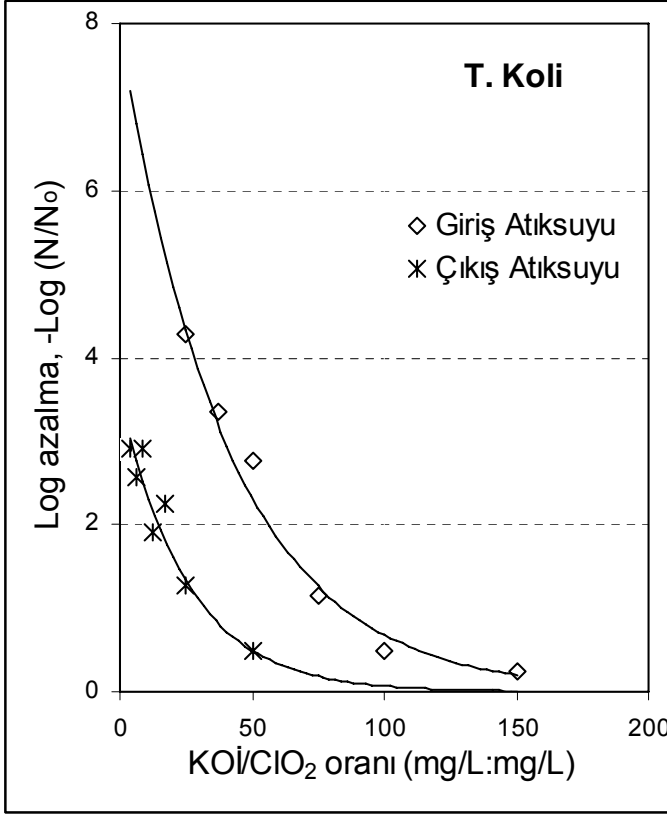
c) Çıkış atıksuyu

Şekil 10. ClO₂ bakiye konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.

Arıtma tesisi çıkış suyunda görülen bakiye dezenfektan miktarları giriş atıksuyunda ölçülen bakiye değerlerden daha yüksek bulunmuştur (Şekil 10c). Bu sonuçlar çıkış atıksuyu örneklerinde görülen düşük bakteri giderme veriminin sudaki indirgenmiş organik ve inorganik maddelerden kaynaklanmadığını göstermektedir. Arıtma tesisi çıkış suyunda *E.koli* ve *T.koli* bakterilerinin inaktivasyon oranının düşük çıkmasının nedeni bu su örnekleri içerisinde bulunan mikroorganizmaların yaşı ile ilgilidir.

Çıkış suyu örnekleri biyolojik arıtmayı takiben çöktürme havuzu çıkışından alınmıştır. Örneklerin alındığı biyolojik arıtma tesisi aktif çamur dönüşüm sistemini içerdiği için, tesis girişindeki atıksuda bulunan bakteriler ile karşılaştırıldığında çıkış suyundaki mikroorganizmaların daha yaşlı olması beklenir. Yaşlı mikroorganizmaların genç mikroorganizmalara göre kimyasal dezenfeksiyon ile öldürülmeleri çok daha zordur, çünkü yaşlı mikroorganizmalar, polisakkarit çeper ile hücre duvarlarını güçlendirirler ve zamanla kimyasal maddelere karşı daha dirençli hale gelirler (Sutherland, 2001). Bu nedenle dezenfeksiyon verimi arıtma tesisi çıkış suyu için daha düşük bulunmuştur.

ClO_2 dezenfeksiyonu sonucunda, *E.koli* ve *T.koli* başlangıç sayılarında gözlenen log inaktivasyon değerleri ile $\text{KOİ}/\text{ClO}_2$ oranı arasındaki ilişki grafiksel olarak gösterilmiştir (Şekil 11 ve 12). *E.koli* ve *T.koli* log inaktivasyonları $\text{KOİ}/\text{ClO}_2$ oranına bağlı olarak birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre azalmaktadır. Grafiklerde gösterilen eğrilerin korelasyon (R) katsayıları 0,98'in üzerindedir. Bu sonuçlar bakteri inaktivasyonu ile $\text{KOİ}/\text{ClO}_2$ oranı arasında güçlü bir bağlantı olduğunu göstermektedir. Şekil 12'de giriş ve çıkış atıksuları için $\text{KOİ}/\text{ClO}_2$ oranı ile *T.koli* giderim verimi değişimi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi organik kirlilik-dezenfektan oranının artmasıyla birlikte her bir atıksu için bakteri inaktivasyon verimi azalmaktadır. Şekle göre, *T.koli* log gideriminin atıksudaki $\text{KOİ}/\text{ClO}_2$ oranı ile azaldığı; $\text{KOİ}/\text{ClO}_2$ oranı arttıkça arıtma tesisi çıkış suyunda bakteri inaktivasyon veriminin daha düşük olduğu görülmektedir.

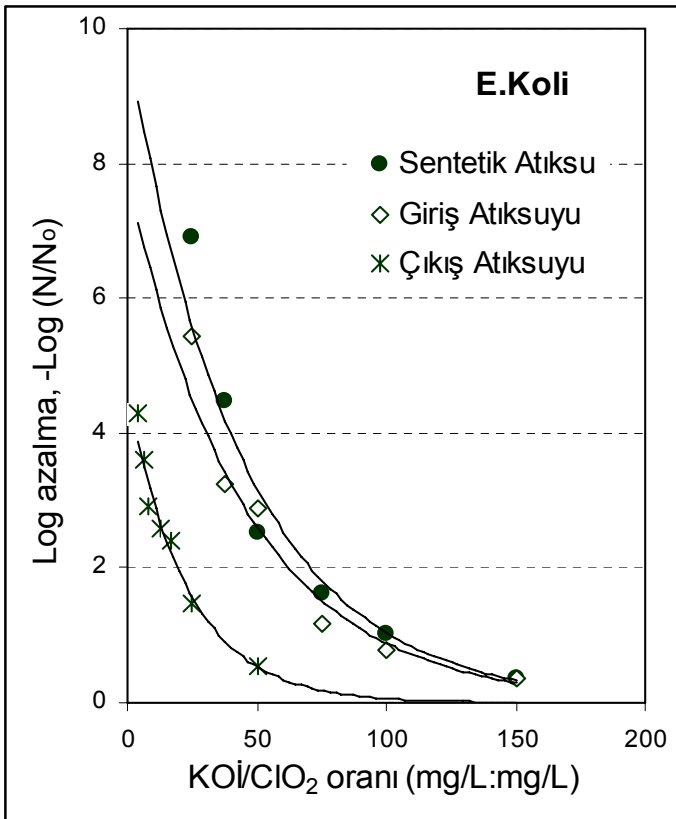


Şekil 11. T.koli inaktivasyonlarının KOİ/ClO₂ oranı ile analizi.

E.koli inaktivasyonunun KOİ/ClO₂ oranı ile değişimi incelendiğinde (Şekil 12), T.koli'de olduğu gibi *E.koli* gideriminde de azalma görülmektedir. Özellikle çıkış atıksuyunda giderim veriminin oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Örneğin, KOİ/ClO₂ oranı 50 seçildiğinde, giriş atıksuda klor dioksit ile *E.koli* giderimi 3 log iken, bu değer arıtma tesisi çıkış suyu için yaklaşık 0,5 log'dur. Bu sonuçlara göre arıtma tesisi çıkış suyunda bulunan *E.koli* ve T.koli mikroorganizmalarının klor dioksite karşı giriş suyunda bulunan mikroorganizmalara göre çok daha dirençli olduklarını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Dezenfektan dozu ve kontak süresi bakteri inaktivasyonu için önemli parametrelerdir. Dezenfektan dozu ve kontak süresi ne kadar yüksek tutulursa, dezenfeksiyon verimi de o kadar yüksek olur (Gagnon ve ark., 2005). Atıksu dezenfeksiyonu ile karşılaştırıldığında, bir kimyasal dezenfektan madde içme suyu içerisinde daha uzun süre kalır, çünkü içme suyunda dezenfektan maddeyi oksitleyebilecek fazla miktarda organik madde bulunmamaktadır. Bu nedenle CT değerleri ile içme ve yüzeysel sularda bulunan mikroorganizmaların kimyasal inaktivasyonları

arasında genellikle düzgün korelasyonlar elde edilmektedir (Gagnon ve ark., 2005; Murphy ve ark., 2008). Fakat atıksuların organik madde içeriği çok yüksek olduğu için, dezenfektan madde kısa sürede organik maddeler ile reaksiyona girerek dezenfeksiyon etkinliğini azaltmaktadır. Atıksu dezenfeksiyonunda, etkili bakteri inaktivasyonu, dezenfeksiyon işleminin başlangıcında gerçekleşmektedir. Bu nedenle kimyasal maddenin veya dezenfektanın atıksu ile başlangıç kontağı dezenfeksiyon verimini kontrol ettiği düşünülmektedir. Giriş ya da çıkış atıksuyun kirlilik derecesine göre etkili bir dezenfeksiyon sağlanması için ne kadar ClO_2 kullanılması gerektiği konusunda bu sonuçlar doğrudan bir fikir vermektedir.



Şekil 12. *E.koli* inaktivasyonlarının KOİ/ClO₂ oranı ile analizi.

5.3. İnaktivasyon Verilerinin Korelasyonu

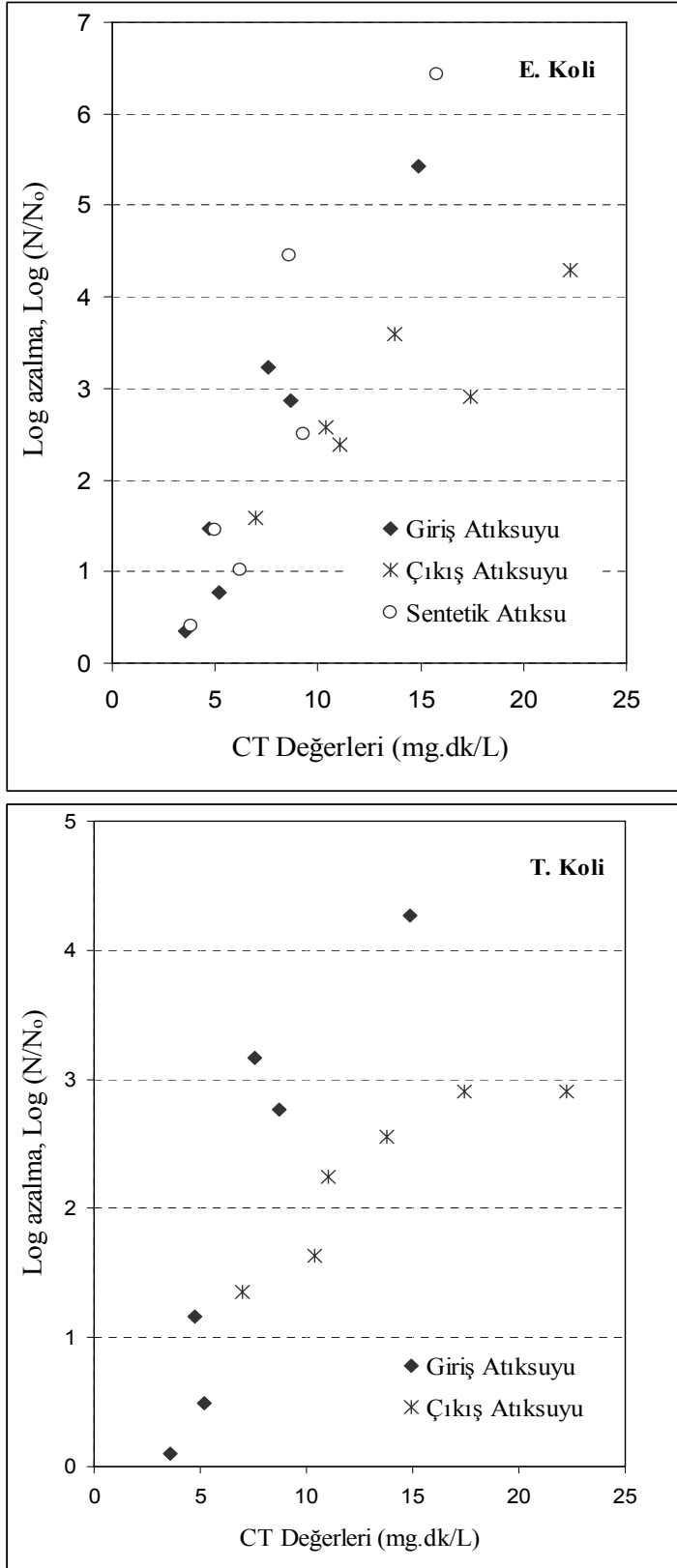
DeneySEL olarak elde edilen inaktivasyon verileri bazı uygun kinetik modeller kullanılarak test edilmiştir. Chick-Watson modeli genellikle bakteri inaktivasyon verilerinin korelasyonunda kullanılmaktadır ve bu çalışmada elde edilen deneysel verilerin

test edilmesi için kullanılmıştır. Chick-Watson modeli aşağıda gösterilen denklem ile ifade edilmektedir:

$$\text{Log } (N/N_o) = - k CT \quad (5.1)$$

Yukarıda verilen denklemde N_o ve N sırasıyla başlangıç ve dezenfeksiyon sonunda kalan bakteri sayılarını (CFU/mL), k birinci dereceden bakteri inaktivasyon katsayısını (zaman^{-1}), C etkili dezenfektan konsantrasyonunu (mg/L), ve T ise dezenfeksiyon kontak süresini (dk) göstermektedir. Şekil 10'da verilen eğrilerin altında kalan alan hesaplanarak CT değerleri mg.dk/L birimi cinsinden hesaplanmıştır. Hesaplanan CT değerleri ile her bir atıksu çeşidi için elde edilen bakteri log inaktivasyon değerleri arasında grafikler oluşturulmuştur (Şekil 13).

Log (N/N_o) ve CT değerleri arasında yapılan istatistiksel analizler sonucunda elde edilen veriler için lineer korelasyon sabitleri (R) 0,9–0,97 arasında bulunmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi CT değerinin artmasıyla birlikte *E.koli* ve *T.koli* inaktivasyon verimleri da artmaktadır. Deneysel çalışmalarda kontak süresi (T) sabit (10 dk) tutulduğu için CT değerlerindeki artış bakiye ClO_2 konsantrasyonlarındaki artışlardan kaynaklanmaktadır. Buna göre, CT 10 mg.dk/L değeri için sentetik ve giriş atıksularda bakteri inaktivasyon verimleri (2,8 log) benzer, fakat arıtma tesisi çıkış suyu örnekleri ile yapılan deneylerde mikroorganizma inaktivasyon değerleri (2,2 log) daha düşük bulunmuştur. Arıtma tesisi çıkış suyunda düşük *E.koli* ve *T.koli* inaktivasyon verimleri CT analizleri ile desteklenmektedir.

Şekil 13. T.koli ve *E.koli* inaktivasyonlarının CT değerleri ile analizi.

BÖLÜM 6**SONUÇLAR**

Bu çalışma ile 3 farklı atıksuyun içerdiği organik kirliliğinin klor dioksit dezenfeksiyonu ile ilişkisini deneysel çalışmalar ve bakteri inaktivasyon verilerinin korelasyonunda kullanılan Chick ve Watson kinetik model ile açıklanmaya çalışılmıştır. Mikrobiyolojik analizler ile konsantrasyon ve klor dioksit dozunun T.koli ve *E.koli* inaktivasyon verimlerine etkisi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar atıksu organik kirlilik yükünün mikroorganizmaların ClO₂ ile dezenfeksiyonunda oldukça önemli bir parametre olduğunu ortaya koymuştur.

Organik kirlilik yükünün giriş atıksuyunda fazla olması, klor dioksit dezenfeksiyon verimini olumsuz yönde etkilediği ve klor dioksit konsantrasyonunun artırılmasıyla bakteri inaktivasyonunun azaldığı görülmüştür. Çıkış atıksuyunda organik yük (KOİ) değeri düşük olmasına rağmen, 3 mg/L klor dioksit dozunda bile yeterli T.koli ve *E.koli* bakteri giderimi sağlanamamıştır. Bakiye klor dioksit sonuçları düşük organik madde ihtiva eden atıksularda yüksek değerlerde çıkmıştır. Bu sonuç çıkış atıksuyunda bulunan bakterilerin giriş suyunda bulunan mikroorganizmalara göre klor dioksit dezenfektanına karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir.

CT değerleri kullanılarak elde edilen korelasyonlar ile karşılaştırıldığında, giriş ve çıkış atıksuları için bakteri inaktivasyon verimleri KOİ/ClO₂ oranları ile daha iyi açıklanmıştır. Giriş atıksuyu ile karşılaştırıldığında, koliform bakteri giderim veriminin çıkış suyunda daha düşük olduğu, sentetik atıksu ile paralellik gösterdiği görülmektedir. Bunun da çıkış atıksuyun da bulunan yaşlı mikroorganizmaların dezenfektana karşı daha dirençli olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Atıksuyun KOİ/ClO₂ oranları ile bakteri inaktivasyon verimleri arasında güçlü bir ilişki olduğu görülmektedir. KOİ/ClO₂ oranının artmasıyla birlikte her bir atıksu için bakteri inaktivasyon verimi azalmaktadır. T.koli log gideriminin atıksudaki KOİ/ClO₂ oranı ile azaldığı; KOİ/ClO₂ oranı arttıkça arıtma tesisi çıkış suyunda bakteri inaktivasyon veriminin daha düşük olduğu görülmektedir.

Dezenfektan dozu ve kontak süresinin, organik madde giderimini ve bakteri inaktivasyonunu etkileyen önemli parametreler olduğu görülmektedir. Sentetik, arıtma tesisi giriş ve çıkış atıksuyunda, etkili organik madde giderimi dezenfektan ilavesinin

başlangıcında gerçekleşmektedir. Ancak atıksuların organik madde içeriği çok yüksek olduğu için dezenfektan madde kısa sürede organik maddeler ile reaksiyona girerek dezenfeksiyon etkinliğini azaltmaktadır. Sentetik ve giriş atıksuyunda bakiye klor dioksit değişimlerinin benzer olduğu, çıkış atıksuda ise bakiye dezenfektan miktarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Atıksu KOİ konsantrasyonunun artmasıyla birlikte bakiye klor dioksit değerlerinde önemli miktarda azalma meydana gelmiştir. Bu sebeple, başlangıç süresinin dezenfeksiyon verimini etkilediği düşünülmektedir.

Araştırma sonuçları atıksu dezenfeksiyonunda KOİ konsantrasyonunun çok önemli bir parametre olduğunu açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Su ve atıksuda etkili bakteri inaktivasyonu sağlanması için dezenfektan dozu ve organik madde konsantrasyonunun dikkate alınması gerektiği bu araştırma sonuçları ile desteklenmektedir. Bu sebeple atıksuların dezenfeksiyonu sırasında organik kirliliğin kontrol edilmesi gerektiğini, deşarj standartlarının sağlanması ve etkili bir dezenfeksiyon için gerekli olan dezenfektan dozunun belirlenmesi açısından yapılan çalışmanın önemli olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Aieta E. ve Berg J.D., 1986. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. *Journal of American Water Works Association*, 78 (6): 62-72.
- Alvarez M. ve O'Brien M., 1982. Mechanisms of Inactivation of Poliovirus by Chlorine Dioxide and Iodine. *Applied and Environmental Microbiology*, 50 (11): 1064-1071.
- Anonim 2005a. <http://www.clo2.net/en/thesis/control.html>.
- Anonim 2005b. <http://www.cyber-nook.com/water/Solutions.html>.
- Anonim 2005c. <http://www.cranfield.ac.uk/sims/water/aop/background.html>.
- Antoniadis A., Poulios I., Nikolakaki E. ve Mantzavinos D., 2007. Sonochemical Disinfection of Municipal Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (3): 492-495.
- APHA (American Public Health Association), 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., AWWA-WPCF, Washington, DC.
- Barbeau B., Desjardins R., Mysore C. ve Prevost M., 2005. Impacts of Water Quality on Chlorine and Chlorine Dioxide Efficacy in Natural Waters. *Water Research*, 39 (10): 2024-2033.
- Bedulivich T., Svetlakova M.N. ve Trakhtman N., 1954. Use of Chlorine Dioxide in Purification of Water. *Chemistry Abstracts*, 48: 2953.
- Beltran F.J., Gonzalez M., Rivas J.F. ve Alvarez P., 1998. Fenton Reagent Advanced Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. *Water, Air and Soil Pollution*, 105 (3-4): 685–700.
- Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Acero J.L. ve Rubio F.J., 2001. Oxidation of Several Chlorophenolic Derivates by UV Irradiation and Hydroxyl Radicals. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76 (9): 312-320.

- Bernarde M.A., Snow W.B., Olivieri V.P. ve Davidson B., 1967a. Kinetics and Mechanism of Bacterial Disinfection by Chlorine Dioxide. *Applied Microbiology*, 15 (2): 257-265.
- Bernarde M.A., Snow W.B. ve Olivieri V.P., 1967b. Chlorine Dioxide Disinfection: Temperature Effects. *Journal of Applied Bacteriology*, 30 (1): 159–167.
- Bidga R.J., 1995. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91 (12): 62-66.
- Chang C., Hsieh Y., Hsu S., Hu P. Ve Wang H., 2000. The Formation of Disinfection by-products in Water Treated with Chlorine Dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 79 (1-2): 89-102.
- Collivignarelli C., Bertanza G. ve Pedrazzani R., 2000. A Comparison Among Different Wastewater Disinfection Systems: Experimental Results. *Environmental Technology*, 21(1): 1-16.
- Çokay Ç. E. ve Kargı F., 2007. Kağıt Endüstrisi Atıksuyundan İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Renk, TOK ve AOX Giderimi. 7. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İzmir*. 159-167.
- Demers L.D., ve Renner R., 1992. Alternative Disinfectant Technologies for Small Drinking Water Systems. AWWARF, Denver, CO.
- Ellenberger C. S., 1999. Water Quality Impacts of Pure Chlorine Dioxide Pretreatment at The Roanoke County (Virginia) Water Treatment Plant. Master of Science (Yüksek Lisans Tezi). The Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- Esplugas S., Gimenez J., Contreras E., Pascual E. ve Rodrigez M., 2002. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. *Water Research*, 36 (4): 1034-1042.

- Furuta M., Yamaguchi M., Tsukamoto T., Yim B., Stavarache C. E., Hasiba K. ve Maeda Y., 2004. Inactivation of *Escherichia coli* by Ultrasonic Irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11 (2): 57-60.
- Gagnon G.A., Rand J.L., O'leary K.C., Rygel A.C., Chauret C. ve Andrews R.C., 2005. Disinfectant Efficacy of Chlorite and Chlorine Dioxide in Drinking Water Biofilms. *Water Research*, 39 (9): 1809-1817.
- Gallard H. ve Gunten U.V., 2002. Chlorination of Natural Organic Matter: Kinetics of Chlorination and THM Formation. *Water Research*, 36 (1): 65-74.
- Gates D.J., 1989. Chlorine Dioxide Generation Technology and Mythology. Conference Proceedings. Advances in Water Analysis and Treatment. AWWA, Philadelphia, PA.
- Glaze W.H. ve Kang J.W., 1988. Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated with TCE and PCE; Laboratory Studies. *Journal of American Water Works Association*, 80 (5): 57-63.
- Glaze W.H. ve Kang J.W., 1989. Advanced Oxidation Processes Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semi Batch Reactor. *Journal of American Water Works Association*, 28 (15): 1573-1579.
- Gordon G. ve Kiffeffer G., 1972. The Chemistry of Chlorine Dioxide. *Progress in Organic Chemistry*, 15: 201-286.
- Hua I. ve Hoffmann M.R., 1996. Kinetics and Mechanisms of the Sonolytic Degradation of CCl_4 : Intermediates and byproducts. *Environmental Science and Technology*, 30 (3): 864-871.
- Hung H.M. ve Hoffmann M.R., 1999. Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Degradation of Chlorinated Hydrocarbons. *Journal of Physical Chemical Abstracts*, 103 (15): 2734-2739.

- Junli H., Li W., Nanqi R. ve Fang M., 1996. Disinfection Effect of Chlorine Dioxide on Bacteria in Water. *Water Resource*, 31 (3): 607-613.
- Kaczur J.J. ve Cawlfild DW., 1993. Chlorine Oxygen Acids and Salts (ClO₂, HClO₂). In: Kroschwitz JI, ed. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 5, New York, NY: John Wiley & Sons, Inc, 969-991.
- Knocke W.R. ve Iatrou A., 1993. Chlorite Ion Reduction by Ferrous Ion Addition. AWWARF, Denver, CO.
- Komulainen H., 2004. Experimental Cancer Studies of Chlorinated By-Products. *Toxicology*, 198 (1-3): 239-248.
- Kull T.P.J., Sjoval O.T., Tammenkoski M.K., Backlund P.H. ve Meriluoto J.A.O., 2006. Oxidation of the Cyanobacterial Hepatotoxin Microcystin—LR by Chlorine Dioxide: Influence of Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology*, 40 (5): 1504-1510.
- Lapolli F.R., Hassemer M.E.N., Camargo J.G., Damasio D.L. ve Lobo-Recio M.A., 2005. Disinfection of Domestic Wastewater Using Chlorine Dioxide. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 10 (3): 200-208.
- LeChevallier M.W., Arora H., Battigelli D. ve Abbaszadegan M., 1997. Chlorine Dioxide for Control of *Cryptosporidium* and Disinfection Byproducts. In Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference, Boston. 17-21.
- Leung W. S., Watts R. J. ve Miller G. C., 1992. Degradation of Perchloroethylene by Fenton's Reagent: Speciation on Pathway. *Journal Environmental Quality*, 21: 377-381.
- Lu J., Zhang T., Ma J. ve Chen Z., 2009. Evaluation of Disinfection by-products Formation during Chlorination and Chloramination of Dissolved Natural Organic Matter Fractions Isolated from a Filtered River Water. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 140–145.

- Mason T.J. ve Lorimer J.P., 1988. Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry, *Ellis Horwood Limited Publishers, Inc.*, West Sussex, England.
- Masschelein W.J., 1979. Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds. *Ann Arbor Science Publishers*, Ann Arbor, MI.
- Matthew L. M., Catherine A. K., Charles M. S., Karl G. L., William F., Deborah H. M. ve Ramesh K., 2002. Effect of UV Irradiation on Organic Matter Extracted from Treated Ohio River Water Studied through the Use of Electrospray Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 36 (23), 5252–5260.
- Murphy H.M., Payne S.J. ve Gagnon G.A., 2008. Sequential UV- and Chlorine-based Disinfection to Mitigate *Escherichia coli* in Drinking Water Biofilms. *Water Research*, 42 (8-9): 2083-2092.
- Narkis N., 1995. Disinfection of Effluent by Combinations of Chlorine Dioxide and Chlorine. *Water Science and Technology*, 31 (5): 105-114.
- Neyens E. ve Baeyens J., 2003. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3): 33-50.
- Oliveira I. S., Viana L., Verona C., Fallavena V. L. V., Azevedo C. M. N. ve Pires M., 2007. Alkydic Resin Wastewaters Treatment by Fenton and Photo-fenton Processes. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (3): 564-568.
- Olivieri V.P., Hauchman F., Hauchman F.S., Noss C.I. and Vasl R., 1984. Mode of Action of Chlorine Dioxide on Selected Viruses. *Water Chlorination Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, 5: 619-633.
- O'neil M.J., Smith A. Ve Heckelman P.E., 2001. The Merck Index. 13th ed., Whitehouse Station, Merck and Co., Inc., NJ, 2213.
- Phull S.S., Newman A.P., Lorimer J.P., Pollet B. ve Mason T.J., 1997. The Development and Evaluation of Ultrasound in the Biocidal Treatment of Water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4 (2): 157-164.

- Pontius F.W., 1990. *Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Supplies* (4th ed.). McGraw-Hill, Inc. Publishing Company, New York, NY.
- Radziminski C., Ballantyne L., Hodson J., Creason, R., Andrews, R.C., ve Chauret, C., 2002. Disinfection of *Bacillus Subtilis* Spores with Chlorine Dioxide: A bench-scale and pilot-scale study. *Water Research*, 36(6): 1629-1639.
- Roberts P.V., Aieta E.M., Berg J.D. ve Chow B.M., 1980. Chlorine Dioxide for Wastewater Disinfection: A Feasibility Evaluation. Stanford University Technical Report, 251.
- Roller S.D., Olivieri V.P. ve Kawata K., 1980. Mode of Bacterial Inactivation by Chlorine Dioxide. *Water Research*, 14: 635-641.
- Ruffell K.M., Rennecker J.L. ve Marinas B.J., 2000. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with Chlorine Dioxide. *Water Research*, 34 (3): 868-876.
- Ryu H., Alum A., Mena K. D. ve Abbaszadegan M., 2007. Assessment of the Risk of Infection by *Cryptosporidium* and *Giardia* in Non-potable Reclaimed Water. *Water Science and Technology*, 55 (1-2): 283-290.
- Singer P.C., 1989. Complying with Trihalomethane Reduction Requirements in Water Treatment Facilities. *Pollution Technology Review*, 167: 285.
- Son H., Cho M., Kima J., Oha B., Chungb H. ve Yoon J., 2005. Enhanced Disinfection Efficiency of Mechanically Mixed Oxidants with Free Chlorine. *Water Research*, 39: 721-727.
- Stampi S., De Luca G., Onorato M., Ambrogiani E. ve Zanetti F., 2002. Peracetic Acid as an Alternative Wastewater Disinfectant to Chlorine Dioxide. *Journal of Applied Microbiology*, 93 (5): 725-731.
- Sun X., Cui F., Zhang J., Xi F. ve Liu L., 2007. Inactivation of Chironomid larvae with Chlorine Dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2): 348-353.

- Teksoy A., 2006. İçme Sularından Organik Madde Giderimi ve Trihalometan Oluşumunun Önlenmesi İçin Arıtma Proseslerinin Optimizasyonu. Doktora Tezi. Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- Tchobanoglous G. ve Franklin B., 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse (4th ed.). McGrawHill, Inc.
- U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), 1999. Guidance Manual for Alternative Disinfectants and Oxidants. Office Groundwater and Drinking Water. Washington. DC.
- U.S. EPA, Environmental Protection Agency of The Drinking Water Standards and Health Advisories, 2006. U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) Method 1603: Escherichia Coli (E. coli) in Water by Membrane Filtration Using Modifiedmembrane Thermotolerant Escherichia Coli Agar. Office of Water. Washington. DC.
- Vaezi F., Naddafi K., Karimi F. ve Alimohammadi M., 2004. Application of Chlorine Dioxide for Secondary Effluent Polishing. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1 (2): 97-101.
- Veschetti E., Cittadini B., Maresca D., Citti G. ve Ottaviani M., 2005. Inorganic by-products in Waters Disinfected with Chlorine Dioxide. *Microchemical Journal*, 79 (1-2): 165–170.
- Volk C.J., Hofmann R., Chauret C., Gagnon G.A., Rangers G. ve Andrews R.C., 2002. Implementation of Chlorine Dioxide Disinfection: Effects of the Treatment Change on Drinking Water Quality in a Full-scale Distribution System. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1 (5): 323–330.
- Walker J.T. ve Morales M., 1997. Evaluation of Chlorine Dioxide (ClO₂) for the Control of Biofilms. *Water Science and Technology*, 35 (11-12): 319-323.
- Wang Q. ve Lemley A.T., 2004. Kinetic Effect of Humic Acid on Alachor Degradation by Anodic Fenton Treatment. *Journal of Environmental Quality*, 33 (6): 2343-2352.

Werdehoff K.S. ve Singer P.C., 1987. Chlorine Dioxide Effects on THMFP, TOXFP and the Formation of Inorganic by-products. *Journal of American Water Works Association*, 79 (9): 107-113.

White G.W., 1999. *The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants* (4th ed.). New York: John Wiley.

EKLER:

IMPACTS OF WATER ORGANIC LOAD ON CHLORINE DIOXIDE DISINFECTION EFFICACY

Önder Ayyıldız, Burcu Ileri, Serdar Sanık

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, ÇANAKKALE

This study has examined the bactericidal effect of chlorine dioxide in untreated artificial and domestic wastewaters and secondary effluent of various organic loads. Results indicated that the inactivation of *Escherichia coli* in artificial wastewater was similar with that in real municipal wastewater. Among three waters, the bactericidal effect of chlorine dioxide was lowest in secondary effluent. The bacteria log inactivation increased by up to threefold when the COD concentration of raw wastewater was decreased by half. An unfavorable COD effect was also observed for the disinfection of secondary effluent. To explain the COD effect on bacteria inactivation, chlorine dioxide residuals were measured with time through each disinfection process. Results from statistical analyses have revealed that, in comparison to the correlations using CT values, the inactivation data can be better correlated with the ratio of COD to ClO₂ concentrations. The results of this study would be a useful guide for many municipalities and communities in determining chlorine dioxide dosages for water and wastewater disinfection systems.

Keywords: *Disinfection; Chlorine dioxide; COD; E. coli; TC*

Kaynaklar: Onder Ayyildiz, Burcu Ileri, and Serdar Sanik, Journal of Hazardous Materials, 168 (2-3), 1092-1097, 2009.

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1. Klor'un fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 2. Dezenfeksiyon için kullanılan klor bileşikleri ve dozları.....	7
Çizelge 3. Klor dioksit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	17
Çizelge 4. Sentetik atıksuyun bileşimi.....	27
Çizelge 5. Enzimle modifiye edilmiş soya protein özütü (TSB) içeriği.....	28
Çizelge 6. Atıksuyun fiziksel-kimyasal özellikleri.....	28
Çizelge 7. Tampon çözelti içeriği.....	31

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. Ozonlama sırasında meydana gelen dezenfeksiyon yan ürünleri.....	9
Şekil 2. Sıcaklığın dezenfeksiyona etkisi.....	20
Şekil 3. Koliform giderimi için Cl ₂ ve ClO ₂ etkinliğinin karşılaştırılması.....	24
Şekil 4. Klordioksit üretim sistemi.....	30
Şekil 5. Sentetik atıksuda ClO ₂ dezenfeksiyon etkisi: <i>Escherichia coli</i> (<i>E.koli</i>) inaktivasyonu.....	34
Şekil 6. Arıtılmamış gerçek evsel atıksu örneklerinde ClO ₂ 'in dezenfeksiyon etkisi: <i>Escherichia coli</i> (<i>E.koli</i>) inaktivasyonu.....	35
Şekil 7. Arıtılmamış gerçek evsel atıksu örneklerinde ClO ₂ 'in dezenfeksiyon etkisi: Toplam Koliform (T.koli inaktivasyonu).....	36
Şekil 8. Çıkış atıksuyunda ClO ₂ 'in dezenfeksiyon etkisi: <i>Escherichia coli</i> (<i>E.koli</i>) inaktivasyonu.....	37
Şekil 9. Çıkış atıksuyunda ClO ₂ dezenfeksiyon etkisi: Toplam Koliform (T.koli inaktivasyonu).....	38
Şekil 10. ClO ₂ bakiye konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.....	41
Şekil 11. T.koli inaktivasyonlarının KOİ/ClO ₂ oranı ile analizi.....	43
Şekil 12. <i>E.koli</i> inaktivasyonlarının KOİ/ClO ₂ oranı ile analizi.....	44
Şekil 13. T.koli ve <i>E.koli</i> inaktivasyonlarının CT değerleri ile analizi.....	46

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : BURCU İLERİ
Doğum Yeri : MANYAS
Doğum Tarihi : 22.04.1981

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik-
Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
Bildiği Yabancı Diller: İNGİLİZCE

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Yayınlar -SCI -Diğer Önder Ayyıldız, **Burcu İleri**, Serdar Sanık
Impacts of water organic load on chlorine dioxide
disinfection efficacy. Journal of Hazardous
Materials, 168 (2-3): 1092–1097, 2009.
- b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal Sanık, S., **İleri, B.**, Ayyıldız, Ö., (2008). “Ultrases
Oksidasyonu ile Atıksularda Koliform ve Enterekok
Kirliliklerinin Giderilmesi”. Çevre Sorunları
Sempozyumu, Kocaeli, 2008 (Sözlü sunum).
- Özgür, S., **İleri, B.**, (2008), “Çanakkale Hava
Kalitesinin SO₂ ve PM₁₀ Açısından
Değerlendirilmesi”. Çanakkale Kenti Çevre
Sorunları Sempozyumu, Çanakkale (Poster bildiri).
- İleri B.**, Gündüz O., Elçi A., Şimşek C., Alpaslan
M.N., (2007). “Tahtalı Havzası Yeraltı suyu
Kalitesinin Coğrafi Bilgi Sistemi Destekli
Değerlendirilmesi”. 7.Ulusal Çevre Mühendisleri
Kongresi, İzmir (Poster bildiri).

c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çevre
Mühendisliği Bölümü, Arş.Gör. 2007-devam

İLETİŞİM

Bilim Çevre Mühendislik (Proje Mühendisi) / 2007
burcuileri@comu.edu.tr