SU VE ATIKSULARININ ARITILMASINDA KLOR KULLANIMI

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

TESİSAT DERGİSİ

Eylül 2003

SU VE ATIKSULARININ ARITILMASINDA KLOR KULLANIMI

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

ÖZET

Klorlama işlemi içme sularının, endüstriyel su kaynaklarının, havuz sularının ve atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yazıda klorlama işleminin anlaşılması ve etkili bir şekilde kullanılabilmesi için gerekli proses kimyası özetlenmiştir.

ABSTRACT

Chlorination is practiced very widely in the treatment of drinking waters, industrial water supplies, swimming pool waters and wastewaters. This article summarizes the chemistry of chlorination that needs to be known for an effective application of this treatment method.

1. GİRİŞ

İçme sularının dezenfeksiyonu için Türkiye'de ve bütün dünyada en yaygın olarak tatbik edilen metod klor ile dezenfeksiyondur. İçme sularının arıtılmasında klorlamanın diğer yaygın uygulamaları arasında oksidasyon, renk giderimi, tad ve koku giderimi ve amonyak giderimi sayılabilir. Oksidasyon ile demir ve manganez giderimi geçen sayıdaki yazımızda anlatılmıştı. Klor, içme suyu tasfiyesindeki uygulamalarının yanı sıra, endüstriyel su kaynaklarının ve atıksuların tasfiyesinde de kullanılmaktadır. Son senelerde Türkiye'de de yaygınlaşan bir uygulaması yüzme havuzu sularının dezenfeksiyonudur.

Su ve atıksu mühendisliği için gerekli 'su kimyası' üniversitelerimizin çevre mühendisliği bölümlerinde 'çevre mühendisliği kimyası' başlığı altında okutulmaktadır. Bu konular normal olarak temel bilimler kimya, kimya mühendisliği veya makine mühendisliği eğitim programlarının içinde yoktur. Öte yandan kimyagerler, kimya ve makine mühendisleri su veya atıksu arıtma sahalarında faaliyet gösteren şirket ve kuruluşlarda istihdam edilebilmektedir. Bu yazıda klorlama işleminin anlaşılması ve başarılı bir şekilde tatbik edilmesi için bilinmesi gereken temel bilgiler özetlenmiştir. Klorlama temas tanklarının tasarımını ve boyutlandırılmasını ve mühendislik açısından önemli diğer bazı hususları başka bir yazıda anlatmayı ümit ediyoruz.

2. KLORLAMA KİMYASI

Klor gazı ($Cl_2(g)$) suya eklendiği zaman suda çözünmüş klor molekülleri meydana gelir:

$$Cl_2(g) \leftrightarrow Cl_2(aq)$$

Suda çözünmüş olan klor gazı ($Cl_2(aq)$) hidroliz reaksiyonu neticesinde hipoklorik asite dönüşür:

$$\mathbf{Cl_2}(aq) + H_2O \leftrightarrow \mathbf{HOCl} + H^+ + Cl^-$$

Zayıf bir asit olan hipoklorik asit (HOCl) kısmen iyonize olur ve iyonlaşma reaksiyonunda hipoklorit iyonu (OCl^-) ortaya çıkar:

$$\mathbf{HOCl} \leftrightarrow H^+ + \mathbf{OCl^-}$$

Bu iki reaksiyon çift yönlüdür ve çok hızlıdır: Suya klor gazı ilave edildiği zaman, çözünmüş klor ($Cl_2(aq)$), hipoklorik asit (HOCl) ve hipoklorit iyonu (OCl^-) birbirleriyle denge halinde mevcut bulunurlar. Bu üç maddenin konsantrasyonlarının toplamına serbest klor denir:

Serbest klor (mg/L Cl_2 olarak) = 70906 ([$Cl_2(aq)$]+[HOCl]+[OCl-])

Köşeli parantez mol/L cinsinden konsantrasyonu ifade eder. Bu denklemdeki 70906 sayısı Cl_2 molekülünün (mg/mol olarak) ağırlığıdır. Serbest kloru teşkil eden her üç maddenin de dezenfektan etkisi vardır; klorür (Cl^-) iyonu ise oksitleyici veya dezenfektan değildir.

Su ve atıksuların tasfiyesinde klor üç değişik şekilde tatbik edilebilir: Klor gazı (Cl_2), sıvı sodyum hipoklorit ("çamaşır suyu", NaOCl) veya katı kalsiyum hipoklorit ($Ca(OCl)_2$). NaOCl ve $Ca(OCl)_2$ su ile karıştıkları zaman OCl^- iyonu serbest kalır:

$$NaOCl \rightarrow Na^+ + \mathbf{OCl^-}$$
$$Ca(OCl)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\mathbf{OCl^-}$$

Hipoklorit yukarıda yazılmış olan denge reaksiyonlarını (ters yönde) meydana getirir:

$$H^+ + \mathbf{OCl^-} \leftrightarrow \mathbf{HOCl}$$
$$\mathbf{HOCl} + H^+ + Cl^- \leftrightarrow \mathbf{Cl_2}(aq) + H_2O$$

Netice olarak, ister klor gazı kullanılsın, isterse hipokloritler kullanılsın, suda aynı maddeler (çözünmüş Cl_2, çözünmüş HOCl ve OCl^- iyonu) teşekkül eder. Klor gazı ve hipokloritlerden birinin eklenmeleri arasındaki tek fark pH'ın artması veya azalması ile ilgilidir. Klor gazı eklenirse suda H^+ iyonu oluşur ve suyun pH değeri azalır. Hipokloritler eklendiği zaman ise H^+ iyonu tüketilir ve pH artar. Suda tampon etkisi yapan bikarbonat (HCO_3^-) gibi maddelerin konsantrasyonlarına bağlı olarak pH değişimleri küçük veya büyük olabilir.

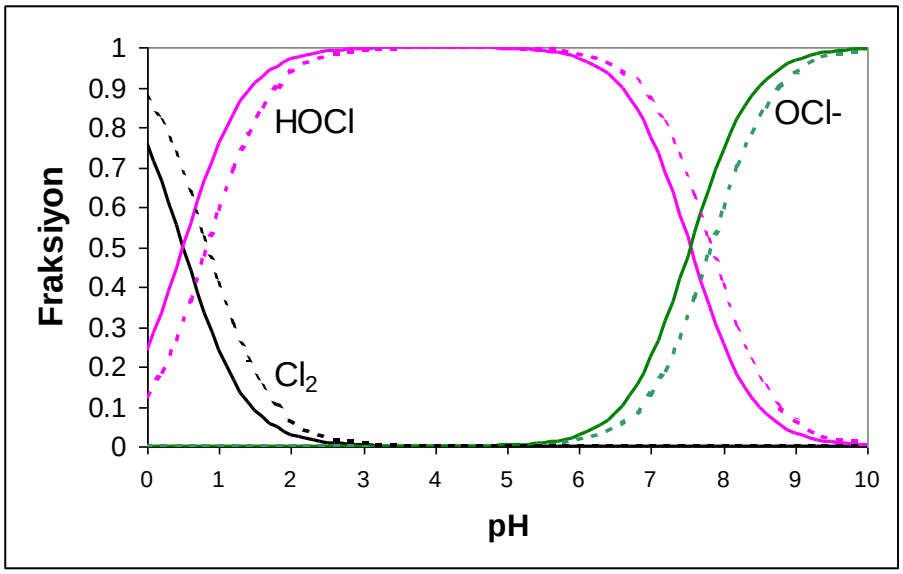
Arıtma tesislerinde klor gazı normal olarak suya doğrudan tatbik edilmez. Klor önce "besleme suyu" tabir edilen temiz (arıtılmış) bir suda çözünür. Daha sonra besleme suyu klorlanacak olan suya enjekte edilir. Besleme suyunun debisi klorlanacak suyun debisine göre çok az olduğu için, besleme suyu içinde klor konsantrasyonu çok yüksek (3500 mg/L'ye kadar) ve pH çok düşük (pH < 3) olacaktır.

Yukarıda yazılı olan reaksiyonların denge sabitleri Tablo-1'de verilmiştir. Bu tabloda verilmiş olan denklemlerin pratikte nasıl kullanıldıkları aşağıda izah edilmiştir.

Reaksiyon	Denge denklemi ve sabiti	Açıklama
$Cl_2(g) \leftrightarrow Cl_2(aq)$	$H = [Cl_2(aq)]/P_{Cl2}$ $H = 4.805x10^{-6}exp(2818.48/T)$	H = Henry sabiti (mol/L-atm) $P_{Cl2} = Cl_2$ kısmi basıncı (atm) T = sıcaklık (Kelvin)
$Cl_2(aq) + H_2O \leftrightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$	$K_H = [H^+][HOCl][Cl^-]/[Cl_2(aq)]$ $K_H = 2.581 \exp(-2581.93/T)$	K_H = denge sabiti (mol^2/L^2) T = sıcaklık (Kelvin)
$HOCl \leftrightarrow H^+ + OCl^-$	$K_a = [H^+][OCl^-]/[HOCl]$ $\ln(K_a) = 23.184–0.0583T– 6908/T$	K_a = denge sabiti (mol/L) T = sıcaklık (Kelvin)

Tablo-1: Klorlama kimyasında önemli reaksiyonlar ve denge sabitleri.

Tablo-1'deki denklemler birleştirilerek Cl_2, HOCl ve OCl^- bileşiklerinin her birinin toplam serbest klora oranını ifade eden denklemler çıkarılabilir (bunları burada göstermiyoruz). Bu denklemleri Microsoft Excel programına birer formül olarak girerek (ve klorür (Cl^-) konsantrasyonunu 50 mg/L kabul ederek) Şekil-1'deki eğrileri elde ettik. Düz (sürekli) çizgilerle çizilmiş olan eğriler 25 ^oC sıcaklık ile, kesikli çizgilerle gösterilmiş olanlar ise 0 ^oC su sıcaklığı farz edilerek elde edildi. Klorür (Cl^-) konsantrasyonu HOCl ve OCl^- arasındaki dağılıma fazla etki etmemektedir; yani, pH çok düşük değilse (pH > 4 ise), Cl^- konsantrasyonunun Şekil-1'deki eğrilere etkisi ihmal edilebilir. (Bu şekil "ideal çözelti" kabulüyle, yani aktivite katsayılarının 1.0 olduğu kabul edilerek hazırlanmıştır. Aşırı tuzlu sular için aktivite katsayıları da hesaba katılmalıdır. Bkz. White (1992), s.1271-1272. Ayrıca bu şekilin hazırlanmasında triklorür (Cl_3^-) oluşumu ihmal edilmiştir.)



Şekil-1: Serbest kloru teşkil eden maddelerin pH'a bağlı dağılımı.

Şekil-1'de dikey eksen her üç maddenin toplam serbest klora oranını göstermektedir. Bu şekil incelendiği zaman şu hususlar görülmektedir:

1. pH > 3 ise, $Cl_2(aq)$ konsantrasyonu eser miktardadır. Suya eklenmiş olan klorun hemen tamamı HOCl veya OCl^- hallerinde bulunur.
2. pH < 6 ise OCl^- konsantrasyonu, pH > 9 ise de HOCl konsantrasyonu çok düşüktür.
3. İçme suları için tipik olan pH değerlerinde (6 ile 9 arası) hem HOCl hem de OCl^- mevcuttur; $Cl_2(aq)$ ise ihmal edilebilir.

4. Klor gazının tatbikinde kullanılan besleme suyunda pH çok düşük olduğu için hem HOCl hem de $Cl_2(aq)$ mevcuttur; OCl^- eser miktardadır.
5. Sıcaklık ve klorür ($[Cl^-]$) konsantrasyonu da serbest kloru teşkil eden üç maddenin dağılımına tesir etmekle beraber, pH en önemli değişkendir.

Hipoklorik asit (HOCl) hipoklorit iyonuna (OCl^-) göre daha kuvvetli bir dezenfektandır. Bundan dolayı, bir suya tatbik edilen belli bir miktar serbest klorun dezenfektan etkisi pH'a göre değişir. Belli bir miktardaki serbest klor düşük pH değerlerinde (pH < 7) yüksek pH değerlerine (pH > 8) göre çok daha etkili olacaktır.

Örnek: Bir arıtma tesisindeki gaz ile klorlama teçhizatının ürettiği çözeltide (besleme suyunda) 3500 mg/L toplam serbest klor varsa ve çözeltinin pH'ı 3 ve sıcaklığı 20 ^oC ise, bu çözelti ile temas halindeki bir atmosferdeki klor gazı konsantrasyonu (denge hali erişilirse) ne olur?

pH = 3 olduğuna göre $[H^+]$ = 0.001 mol/L hesaplanır. 20 ^oC sıcaklıktaki denge sabitleri Tablo-1'deki ifadelere göre hesaplanınca şu değerler bulunur:

K_H = 0.00038612, $K_a = 2.58x10^{-8}$, H (Henry sabiti) = 0.072.

Bu problemde dört bilinmeyen vardır: $[Cl_2(aq)]$, [HOCl], $[OCl^-]$, $[Cl^-]$. Bu bilinmeyenleri bulmak için dört bağımsız denkleme ihtiyaç vardır. Birinci denklem basit bir kütle balansıdır:

$[Cl_2(aq)]+[HOCl]+[OCl^-]$ = (3500/70906) mol/L

İkinci ve üçüncü denklemler denge denklemleridir (Tablo-1):

$K_H = [H^+][HOCl][Cl^-]/[Cl_2(aq)]$
$K_a = [H^+][OCl^-]/[HOCl]$

Dördüncü denklem ise besleme suyundaki klorür miktarının klor eklenmeden evvel zaten var olan klorür ($[Cl^-]_0$) ile klorun hidrolizi neticesi oluşan klorürün toplamına eşit olduğunu ifade etmektedir:

$[Cl^-] = [Cl^-]_0 + [HOCl] + [OCl^-]$

$[Cl^-]_0$ değeri küçük ise ve pH=3 olduğu için $[OCl^-] \approx 0$ alınırsa bu denklem $[Cl^-] \approx [HOCl]$ takribi eşitliğini verir ki, problemin çözümü kolaylaşır. Bilgisayar ile hesap yaptığımız için bu basitleştirmeyi kullanmadık. Yukarıdaki dört bilinmeyenli dört denklem sistemini çözmek için Microsoft Excel'de mevcut Solver isimli programı kullanarak şu neticeleri elde ettik:

$[Cl^-]_0$ = 0 ise:
$[Cl_2(aq)]$ = 0.00508 M, [HOCl] = 0.04428 M, $[OCl^-]$ = 0.00000114 M, $[Cl^-]$ = 0.04428 M
Bu durumda P_{Cl2} = 0.00508/0.072 = 0.0705 atm bulunur.

$[Cl^-]_0$ = 250 mg/L = 0.00705 M (mol/L) ise:
$[Cl_2(aq)]$ = 0.00573 M, [HOCl] = 0.04363 M, $[OCl^-]$ = 0.00000113 M, $[Cl^-]$ = 0.05069 M
Bu durumda P_{Cl2} = 0.00573/0.072 = 0.0796 atm bulunur.

Havada 1 ppm (0.000001 atm) üzerinde klor gazı olması sağlık için mahzurlu kabul edilmektedir. Bu örnekdeki değerler besleme suyu hatlarında kaçak olduğu takdirde küçük ve havalandırılmayan bir binada tehlikeli miktarlarda klor gazı birikebileceğini göstermektedir.

3. KLOR-AMONYAK REAKSİYONLARI

Klor endüstriyel atıksuların, evsel atıksuların, yüzme havuzu sularının, kirletilmiş su kaynaklarının vs. arıtılmasında kullanıldığı zaman yukarıda bahsedilen iki reaksiyon (hidroliz ve iyonlaşma) dışında çeşitli reaksiyonlar meydana gelir. Bu reaksiyonlar suya eklenen serbest kloru kısmen veya tamamen tüketirler. Su ve atıksuların tasfiyesinde şu kirleticilerin klor ile reaksiyonları önemlidir:

1. Amonyak
2. Nitrit (NO_2^-)
3. Demir ve manganez (Fe^{2+} ve Mn^{2+})
4. Hidrojen sülfür (H_2S)
5. Siyanür (CN^-)
6. Organik maddeler (TOK = toplam organik karbon)

Amino asitler, proteinler vb. azot ihtiva eden organik bileşikler (organik azot) klor ile reaksiyona giren organik maddeler arasındadır. İdrarda mevcut olan üre maddesi ve insan ve hayvan dışkılarında mevcut olan proteinler ve diğer organik azot bileşikleri tabii sularda mevcut bakteriler tarafından amonyak ve amonyuma çevrilir:

$C(NH_2)_2O$ (üre) + $2H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$

(organik azot) $\rightarrow NH_3$ + (diğer ürünler)

Amonyak ve amonyum denge halinde bulunurlar ve biri varsa diğeri de mevcuttur:

$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$

Su tahlillerinde rapor edilen amonyak konsantrasyonu (mg/L NH_3-N) aslında bu ikisinde bulunan azotun toplamıdır:

Amonyak (mg/L azot olarak) = 14000 ($[NH_3]+[NH_4^+]$)

Evsel atıksuların karıştığı bir su kaynağında genellikle yüksek miktarda organik azot ve amonyak bulunur. Böyle bir su klorlandığı zaman organik ve inorganik kloraminler meydana gelir. İnorganik kloraminlerin meydana gelişi şu reaksiyonlarla izah edilmektedir:

$NH_3 + HOCl \rightarrow H_2O + \mathbf{NH_2Cl}$ (monokloramin)

$NH_2Cl + HOCl \rightarrow H_2O + \mathbf{NHCl_2}$ (dikloramin)

$NHCl_2 + HOCl \rightarrow H_2O + \mathbf{NCl_3}$ (trikloramin)

Suya eklenen klor miktarı (1 mol Cl_2)/(1 mol NH_3) oranı civarında veya daha az ise bu reaksiyonlar ile kloraminler meydana gelir. Klor dozajı (1.5 mol Cl_2)/(1 mol NH_3) oranında veya daha fazla ise mühim miktarda kloramin oluşmaz; bu durumda amonyak azota dönüşür:

$$2\mathbf{NH_3} + 3Cl_2 \rightarrow \mathbf{N_2}(g) + 6HCl$$

Bu reaksiyonla meydana gelen azot gazı sudan ayrılır ve havaya geçer. Bu reaksiyon amonyak giderimi için kullanılabilir. Bu prosese 'kırılma noktası klorlaması' denmektedir.

İnorganik kloraminlerin toplamına bağlı klor denir:

Bağlı klor (mg/L Cl_2 olarak) = 70906 ([NH_2Cl]+[$NHCl_2$]+[NCl_3])

Trikloramin çok az miktarda meydana gelir, bağlı klorun büyük kısmı monokloramin ve dikloramin bileşikleri olarak mevcut bulunur. Bağlı klor da oksitleyici ve dezenfektan olarak etki eder. Dezenfektan gücü açısından klor bileşikleri şu şekilde sıralanır:

HOCl > OCl^- > Bağlı klor

Dezenfeksiyon açısından serbest klorun bağlı klordan daha etkili olduğu genel olarak kabul edilmektedir. Kloramin bileşiklerinin hangisinin en kuvvetli dezenfektan olduğu konusunda literatürde çelişkili bilgiler mevcuttur. Ancak dikloramin suya arzu edilmeyen bir tad ve koku verdiği için, dezenfeksiyon için monokloramin tercih edilir. Serbest klor konsantrasyonu ile bağlı klor konsantrasyonunun toplamına toplam klor denir.

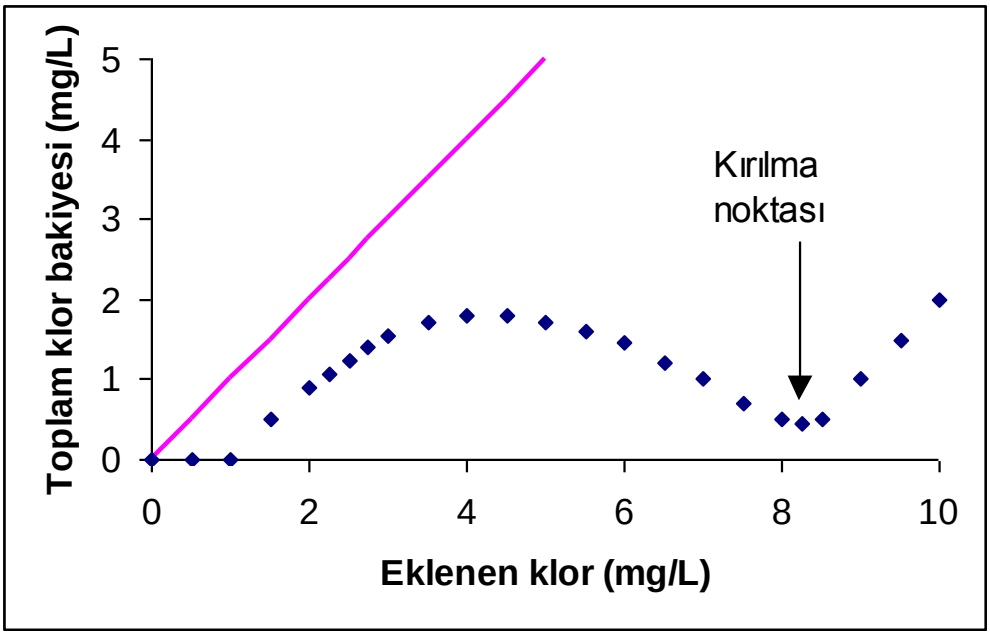
Saf suya klor eklendiği zaman, eklenen klor miktarı ile suda kalan (ölçülebilen) klor miktarı aynı olacaktır. Bu birebir ilişki Şekil-2'deki düz çizgi tarafından temsil edilmektedir. Temiz bile olsa tabii bir su kaynağında klor ile reaksiyona girip kloru tüketecek çeşitli maddeler normal olarak mevcuttur. İndirgenmiş demir (Fe^{2+}), manganez (Mn^{2+}), tabii organik bileşikler böyledir. Böyle bir su klorlandıktan bir süre sonra suda kalan klor miktarına klor bakiyesi denir. Toplam klor bakiyesi, suya eklenen serbest klor miktarından azdır. Şekil-2'deki noktalar deneysel olarak ölçülen toplam klor bakiyesini temsil etmektedir. (Bu şekil sadece bir örnektir; klor bakiyesi eğrisi her su için değişiktir.) Bu şekilin hazırlanmasında suda amonyak ve başka kirleticiler olduğu farzedilmiştir.

Klor bakiyesi eğrisi şu şekilde elde edilir: Bahis konusu sudan çok sayıda numune alınır. Her numuneye değişik miktarda serbest klor eklenir. Bir süre sonra (mesela, 30 dakika sonra) her numunede mevcut toplam klor bakiyesi ölçülür. Her ölçüm bir nokta olarak (şekildeki gibi) gösterilir. Şekil-2'deki örnek kullanılarak klor bakiyesi eğrisi şöyle açıklanabilir.

1. Düşük klor dozajlarında, toplam klor bakiyesi sıfırdır. Sudaki çeşitli maddeler klorla reaksiyona girip kloru süratle tüketirler.
2. Belli bir dozajdan sonra suda bağlı klor ölçülmeye başlanır. Serbest klor amonyak ile reaksiyona girerek inorganik kloraminleri meydana getirir. Bu safhada suda serbest klor bakiyesi eser miktardadır.
3. Eğrinin maksimum noktası ("tepe noktası") yaklaşık (1 mol Cl_2)/(1 mol NH_3) oranında görülür. Tepe noktasının solunda daha ziyade monokloramin oluşur; daha yüksek dozajlarda mühim miktarda dikloramin meydana gelmeye başlar.
4. Klor dozajı yaklaşık (1 mol Cl_2)/(1 mol NH_3) oranından fazla ise, amonyağın bir kısmı azot gazına oksitlenmeye başlar. Eklenen klor miktarı artırıldığı halde, oluşan bağlı

klor (dolayısıyla toplam klor) bakiyesi daha az olacaktır. Bu safhada da suda mühim miktarda serbest klor bulunmaz.

5. Klor dozajı (1.5 mol Cl_2)/(1 mol NH_3) civarında ise çok az kloramin oluşur; amonyak hemen tamamen azota dönüşür. Oluşan az miktarda bağlı klor toplam klor bakiyesi olarak ölçülür. Bu noktaya kırılma noktası denir. Bu dozajdan daha fazla serbest klor eklenirse, amonyağın ve diğer kirleticilerin giderilmesinden sonra artan klor toplam klor bakiyesi olarak ölçülür.
6. Kırılma noktasına kadar tükenen klordan fazla olarak eklenen klor, serbest klor bakiyesi olarak suda kalır. Bu noktadan sonra klor bakiyesi eğrisi düz olarak (45 derece açı ile) yükselir.



Şekil-2: Toplam klor bakiyesinin eklenen serbest klor miktarı ile değişimi.

Örnek: Atıksu deşarjları sebebiyle amonyak konsantrasyonu yüksek olan bir yüzey suyunun arıtılmasını ele alalım. Ham suda amonyak konsantrasyonunun (azot olarak) 4 mg/L olduğunu, amonyak giderdikten sonra etkili bir dezenfeksiyon için 2 mg/L serbest klor bakiyesi temin etmek gerektiğini farzederek, gerekli klor dozajını hesaplayalım.

Teorik olarak,

$$2NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2(g) + 6HCl$$

reaksiyonuna göre, 1 mol amonyak 1.5 mol klor tüketecektir. 1 mol amonyaktaki azot miktarı 14 gram, 1.5 mol klorun ağırlığı ise 70.9x1.5 gramdır. Buna göre, kırılma noktasına erişmek için en az (1.5)(70.9)/(14) = (7.6 gr Cl_2)/(1 gr NH_3-N) kullanmak gerekir. Bu örnekteki 4 mg/L amonyak azotunu gidermek için (4)(7.6) = 30.4 mg/L klor gereklidir. Ayrıca 2 mg/L serbest klor bakiyesini temin etmek için toplam 30.4+2 = 32.4 mg/L klor gazı tüketilecektir. Yani, arıtılan her litre su için 32.4 mg klor gazı kullanmak gerekecektir.

Geçtiğimiz (1990'lı) senelerde İstanbul Elmalı rezervuarına çok miktarda evsel atıksu karışıyordu. Kirlilik yükünün büyük oranda Budakdere'den geldiği tespit edilmişti. Amonyak

konsantrasyonunun bazen 8-10 mg/L'ye kadar çıktığı olmuştur. İSKİ Elmalı arıtma tesisinde kırılma noktası klorlaması ile amonyak giderimi uzun süre tatbik edildi. Prof.Dr. Ahmet Mete Saatçı'nın da tavsiyesi ile Budakdere'den gelen kirli su bir tünel ile Küçüksu'ya yönlendirilmiş bulunmaktadır, yani artık Elmalı barajına karışmamaktadır.

Yukarıdaki örnekte serbest kloru tüketen tek maddenin amonyak olduğu farzedilmişti. Gerçekte suda başka kirleticiler de mevcut olacağı için, (7.6 gr Cl_2)/(1 gr NH_3-N) oranından daha fazla klor tatbik etmek gerekir. Tipik olarak bu oran 8 ile 10 arasındadır. (Atıksuların klorlanmasında 25/1 oranına kadar yüksek değerlerin kullanıldığı görülmektedir.) Klorlama ünitesinin doğru olarak boyutlandırılması için, ham su numuneleri ile deneyler yaparak klor bakiyesi eğrisinin elde edilmesi en doğru metoddur. Deney verileri yoksa, temkinli bir değer olarak (10 gr Cl_2)/(1 gr NH_3-N) oranı kullanılabilir. Ayrıca bu örnekte kullanılan 2 mg/L serbest klor bakiyesi kısmen rastgele seçtiğimiz bir rakamdır. Temin edilmesi gereken serbest klor bakiyesi klor temas tankının boyutlarına ve tasarımına ve arıtma tesisinde başka ne gibi işlemler olduğuna bağlıdır. Bu konuyu başka bir yazıda teferruatlı olarak ele alacağız.

4. KLORUN DİĞER MADDELERLE REAKSİYONLARI

Suda çözünmüş demir ve manganez klor ile oksitlenerek $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 çökeltileri meydana getirilebilir.

$$2\mathbf{Fe^{2+}} + Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2\mathbf{Fe(OH)_3} + 6H^+ + 2Cl^-$$
$$\mathbf{Mn^{2+}} + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow \mathbf{MnO_2} + 4H^+ + 2Cl^-$$

Bu çökeltiler daha sonra çöktürme ve hızlı filtrasyon işlemleriyle sudan ayrılırlar. Bazı yeraltı sularında ve bütün evsel atıksularda bulunan hidrojen sülfür klor ile oksitlenerek beyaz kükürt parçacıkları oluşturur:

$$\mathbf{H_2S} + Cl_2 \rightarrow \mathbf{S} + 2H^+ + 2Cl^-$$

İçme sularında görülen tipik pH değerlerinde oksidasyon bu noktada durmaz ve (yeterince klor eklenirse) hidrojen sülfür kısmen sülfürik asite çevrilir:

$$\mathbf{H_2S} + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow \mathbf{H_2SO_4} + 8HCl$$

Hidrojen sülfür suda "çürük yumurta" benzeri bir kokuya sebep olduğu için suda bulunması arzu edilmez. Siyanür şu reaksiyonla azot gazına çevrilerek giderilir:

$$2\mathbf{CN^-} + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow \mathbf{N_2} + 10HCl + 2HCO_3^-$$

Suda nitrit varsa klor tarafından nitrata (NO_3^-) oksitlenir:

$$\mathbf{NO_2^-} + HOCl \rightarrow \mathbf{NO_3^-} + HCl$$

İçme suyunda aynı zamanda hem yüksek miktarda nitrit hem de yüksek serbest klor rapor eden bir tahlil şüpheyle karşılanmalıdır. Bağlı klor ise nitriti oksitleyemez. İçme suyu kaynaklarında mevcut olan tabii organik maddeler klorlama işlemi sırasında serbest klor ile reaksiyona girerek sağlığa zararlı olabilecek klorlanmış organik bileşiklerin meydana gelmesine yol açarlar:

(Tabii organik bileşikler) + (Serbest Klor) → (Dezenfeksiyon Yan Ürünleri)

Meydana gelen dezenfeksiyon yan ürünleri arasında THM'ler (trihalometanlar) en iyi bilinenleridir:

Kloroform ($CHCl_3$)
Bromodiklorometan ($CHBrCl_2$)
Dibromoklorometan ($CHBr_2Cl$)
Bromoform ($CHBr_3$)

Bu maddelerin kansere sebep olabileceği kabul edilmektedir. Arıtılmış içme suyunda THM'lerin toplam miktarı 100 µg/L'yi (0.1 mg/L) aşmamalıdır. Bazı ülkelerde bu üst sınır 80 µg/L'ye indirilmiş olup, 60'a indirilmesi ise planlanmaktadır. Bundan dolayı, bulanıklık ve renk parametrelerin klorlama işleminden önce mümkün olduğu kadar düşük bir seviyeye getirilmesi gerekmektedir. Renk ve bulanıklık giderildiği zaman suyun organik madde muhtevası da azalır ve klorlama neticesi daha az miktarda yan ürün meydana gelir.

Dezenfeksiyon için suya amonyakla beraber klor eklenerek bağlı klor oluşturulmasına 'kloraminleme' denmektedir. Bu uygulamada suya amonyak arıtma sırasında eklenir, yani atıksuların karışmasından kaynaklanmaz. Amonyağın kaynağı ne olursa olsun, klor ile amonyağın reaksiyonları temel olarak yukarıda anlatıldığı gibi gerçekleşir.

Organik madde muhtevası yüksek bir suya oksitleme veya ön-dezenfeksiyon maksadıyla klor yerine ozon tatbik edilmelidir. (Arıtma tesisi girişinde tatbik edilen dezenfeksiyon işlemine ön-dezenfeksiyon denir. Tesisdeki çeşitli ünitelerde yosun ve bakteri üremesine mani olmak için uygulanır. Tüketici sağlığını korumak için tatbik edilen "esas" dezenfeksiyon normal olarak tesisteki en son işlemdir.) Ozon THM'lerin ve diğer klorlanmış organiklerin teşekkülüne yol açmamaktadır. Bu işleme ön-ozonlama diyoruz. Arıtma tesisi çıkışında (organik maddeler büyük oranda giderildikten sonra) serbest klor tatbik edilebilir. Şebekede bir dezenfektan bakiyesi tutulması uzmanların çoğu tarafından tavsiye edilmektedir. Bu maksadla bağlı klor da kullanılabilir. Bağlı klor (kloraminler) THM'lerin ve diğer bazı klorlanmış organiklerin meydana gelmesine sebep olmaz. Bağlı klor serbest klordan daha zayıf bir dezenfektan olmakla beraber, su dağıtım şebekesinde daha uzun süre kalır, yani bağlı klor bakiyesi daha dayanıklıdır. Bağlı klor ile dezenfeksiyon (kloraminleme işlemi) ABD'de ve Avustralya'da yaygın olarak tatbik edilmektedir (Bkz. Kaynaklar).

5. SONUÇ

Su ve atıksuların tasfiyesinde klor pek çok maksadla kullanılmaktadır. Dünyada hala en yaygın olarak kullanılan dezenfektan serbest klordur. Serbest klor gibi bağlı klor da (özellikle monokloramin) dezenfektan olarak kullanılabilir. Bunun için suya amonyakla beraber klor eklenir. Bağlı klor su şebekesinde mikroorganizmalara karşı koruyucu bir bakiye temin etmekle beraber THM'ler gibi kanser yapıcı maddelerin oluşumuna yol açmaz. Son senelerde ön-dezenfeksiyon veya oksitleme maksadlı ön-klorlama yerini ön-ozonlamaya bırakmaktadır. Ozon çok kuvvetli bir dezenfektan ve oksitleyici olmakla beraber suda koruyucu bir bakiye bırakmaz. Ayrıca ozon da sağlığa zararlı bazı yan ürünlerin (bromat, BrO_3^- gibi) meydana gelmesine yol açmaktadır. Bütün dezenfektanların/oksitleyicilerin bazı dezavantajları mevcuttur ve "her bakımdan kusursuz" sayılabilecek bir dezenfeksiyon metodu yoktur. İçme sularının ve atıksuların tasfiyesinde klor kullanımı uzun seneler devam edecektir. Bu yazıda

klorlama işleminin anlaşılması için gerekli kimya bilgilerini yanıltıcı olmayacak kadar basitleştirerek özetlemeye çalıştık.

KAYNAKLAR

1) AWWA (1999). *Water Quality and Treatment, A Handbook of Community Water Supplies*. 5th Ed., American Water Works Association, McGraw-Hill, New York.
2) Benefield, L.D. *et al*. (1982). *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
3) Sawyer, C. N., McCarty, P.L. and Parkin, G.F. (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*, 4th Ed., McGraw-Hill, New York.
4) Walker, I. (2003). "Chloramination-future best practice for the water industry?" *Water21, Magazine of the International Water Association*. February 2003.
5) White, G. C. (1992). *The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York.