

ÇEVRE MÜHENDİSLERİ İÇİN

# SU KİMYASI

VE

KİMYASAL TEMEL İŞLEMLER

**Prof. Dr. Ahmet GÜNAY**

Kasım 2018-Balıkesir

# İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ .....	v
TABLO LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1 ATIKSULARIN KARAKTERİZASYONU, NUMUNE ALMA, KORUMA .....	1
1.1 Atıksuların Karakterizasyonu .....	1
1.1.1 Atıksuların fiziksel parametreleri .....	1
1.1.2 Atıksuların kimyasal parametreleri.....	3
1.1.3 Atıksuların biyolojik parametreleri.....	4
1.2 Numune Alma ve Koruma Esasları .....	4
1.2.1 Temsil edici numune alma.....	4
1.2.2 Numune alma zamanı .....	7
1.2.3 Numune türleri.....	7
1.2.3.1 Numune alma yerleri .....	8
1.2.3.2 Tekil numuneler.....	8
1.2.3.3 Kompozit numuneler .....	9
1.2.4 Atıksu numunelerinin korunması .....	9
1.3 Evsel Atıksuların Karakterizasyonu .....	11
2 SU VE ATIKSU ANALİZLERİ.....	13
2.1 Titrimetrik Analiz .....	13
2.2 Gravimetrik Analiz .....	13
2.3 Kolorimetrik Analiz.....	14
3 SULARIN İYONİK BİLEŞENLERİ VE ÇÖZELTİ HAZIRLAMA.....	18
3.1 İyonik Türler.....	18
3.2 Çözelti Hazırlama .....	19
3.3 Aktivite ve Konsantrasyon İlişkisi.....	19
3.4 Çözülmüş Problemler .....	21
4 pH.....	27
4.1 Çözülmüş Problemler .....	32
5 ALKALİNİTE, ASİDİTE .....	39
5.1 Çözülmüş Problemler .....	43
6 BULANIKLIK.....	45
6.1 Formazin Yöntemi ile Bulanıklık Ölçümü .....	46
7 RENK.....	49
7.1 Renk Tayininden Önce Bulanıklığın Giderilmesi İçin Ön Muamele .....	49
7.2 Metod Seçimi.....	50
7.3 Renk Tayini .....	50
8 KATI MADDELER.....	52
8.1 İletkenlik .....	55
8.2 Çökebilir Katı Maddeler .....	56
8.3 Askıdaki Katı Maddeler.....	59
8.4 Toplam Çözünmüş Katı Madde Deneyi .....	62
8.5 Sabit ve Uçucu Katı Madde .....	63
8.6 Çözülmüş Problemler .....	65

9	KLORÜR.....	67
9.1	Arjantometrik Yöntem İle Klorür Tayini .....	68
10	SÜLFAT .....	70
10.1	H <sub>2</sub> S Oksidasyonu ve Sülfatın İndirgenmesi .....	70
10.2	Doğal Sulardaki Sülfür Bilşenleri.....	72
10.3	Sülfat Deneyi .....	74
10.3.1	Gravimetrik yöntem.....	74
10.3.2	Türbidimetrik yöntem.....	75
11	SERTLİK.....	77
11.1	Hesap Metodu.....	79
11.2	Sabun Metodu.....	80
11.3	Sertlik Giderme.....	81
11.3.1	İyon değıştirme metodu .....	81
11.3.2	Kireç-soda metodu.....	82
11.3.2.1	Kireç-soda metodunun çökeltme reaksiyonları: .....	83
11.4	Sertlik Deneyi .....	86
11.5	Çözölmüş Problemler .....	90
11.6	Çözölecek Problemler.....	120
12	ÇÖZÖNMÜŞ OKSİJEN ve HAVALANDIRMA.....	121
12.1	Havalandırma Testleri .....	126
12.2	Akarsularda Çözönmüş Oksijen Profili .....	130
12.3	Çözönmüş Oksijen Deneyi .....	133
12.4	Çözölmüş Problemler .....	139
12.5	Çözölecek Problemler.....	157
13	BİYOKİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI.....	158
13.1	Sıcaklığın Biyokimyasal Ayrışma Hızına Etkisi .....	163
13.2	Biyolojik Proseslerde Çözönmüş Mikrobiyal Ürünler (ÇMÜ) - Biyo-ayrışamayan Organik Maddeler.....	164
13.3	Azotlu Organik Maddelerin Ayrışması .....	166
13.4	BOİ Deneyi.....	170
13.5	Çözölmüş Problemler .....	179
13.6	Çözölecek Problemler.....	211
14	KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI .....	213
14.1	KOİ Deneyi.....	215
14.2	Çözölmüş Problemler .....	221
14.3	Çözölecek Problemler.....	229
15	TOPLAM ORGANİK KARBON.....	230
15.1	Islak Yöntemle TOK Tayini .....	230
15.1.1	Reaktifler .....	232
15.1.2	Prosedür .....	233
15.2	Çözölmüş Problemler .....	235
16	ORGANİK MADELERİ KARAKTERİZE EDEN PARAMETRELERİN KARŞILAŞTIRMASI .....	236
16.1	KOİ ve BOİ parametrelerinin karşılaştırılması.....	236
16.2	Çözölmüş Problemler .....	238
17	AZOT.....	243
17.1	Amonyak Azotunun pH'a ve Sıcaklığa Bağlı Olarak İyonlaşma Yüzdesi.....	246
17.2	Amonyak Giderme Prosesleri.....	248
17.3	Kjeldahl Azotu Tayini .....	250

17.4 Amonyak Azotu.....	251
17.5 Çözülmüş Problemler .....	254
18 FOSFOR .....	256
18.1 Fosforun Biyolojik Arıtma Proseslerindeki Önemi.....	257
18.2 Fosfat Deneyi.....	260
18.3 Çözülmüş Problemler .....	263
19 OKSİDASYON-REDÜKSİYON .....	266
19.1 Kuvvetli Oksitleyiciler ve Uygulamaları.....	267
19.1.1 Oksijen.....	267
19.1.1.1 Demir ( $Fe^{2+}$ ) ve mangan ( $Mn^{2+}$ ) oksidasyonu .....	267
19.1.2 Ozon.....	270
19.1.3 Klor.....	270
19.1.3.1 Dezenfeksiyon .....	271
19.1.3.2 Siyanür giderme.....	274
19.1.4 Hidrojen peroksit .....	275
19.1.5 Potasyum permanganat.....	275
19.2 Krom ( $Cr^{6+}$ ) İndirgeme.....	276
19.3 Çözülmüş Problemler .....	277
20 AKTİF ÇAMUR BERTARAFI.....	284
20.1 Aktif Çamur İçerisindeki Su Dağılımları .....	284
20.2 Çamur Yoğunlaştırma.....	286
20.3 Çamur Stabilizasyonu.....	289
20.3.1 Anaerobik çürütme .....	290
20.3.2 Aerobik çamur çürütme .....	290
20.3.3 Kireç stabilizasyonu.....	292
20.4 Çamur Şartlandırma.....	295
20.4.1 Çamur şartlandırmayı etkileyen faktörler.....	295
20.5 Çamur Susuzlaştırma .....	297
20.5.1 Çamur kurutma yatakları .....	298
20.5.2 Mekanik kurutma metodları .....	299
20.5.3 Belt filtre.....	300
20.6 Çamur Susuzlaştırma Testleri.....	301
20.6.1 Çamur hacim indeksi .....	301
20.6.2 Kapiler emme süresi-capillary suction time .....	301
20.6.3 Filtre süresi .....	303
KAYNAKLAR.....	305
EK A-Elementler .....	310
EK B-Fiziksel ve Kimyasal Sabitler.....	311
ÖZGEÇMİŞ.....	312

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1 Sıcaklık birimlerinin karşılaştırılması .....	2
Şekil 2 Filtre fotometere elemanları .....	14
Şekil 3 Aktivite katsayılarının hesabı .....	20
Şekil 4 pH'ın logaritmik yapısı ve bazı sıvıların pH'ı .....	29
Şekil 5 Farklı pH değerleri için hidrojen iyonlarının yüzdesi .....	29
Şekil 6 Kuvvetli asit ve bazların titrasyon eğrisi (pH 4-10 arasında renk değişimi veren bir indikatör kullanılabilir, kesikli çizgiler tamponlama etkisi) .....	31
Şekil 7 Sularda bulunan $\text{CO}_2$ , $\text{HCO}_3^-$ ve $\text{CO}_3^{2-}$ türlerinin pH'a bağlı olarak dağılımı.....	41
Şekil 8 Sularda bulunan alkalinite türleri .....	42
Şekil 9 Katı madde türleri.....	52
Şekil 10 Suda bulunan katı madde türleri ve aralarındaki ilişki.....	52
Şekil 11 Orta kuvvetlilikteki evsel atıksularda bulunan katı maddelerin sınıflandırılması (Metcalf&Eddy, 1991).....	53
Şekil 12 Su ve atıksu ortamlarında bulunabilen kirleticiler ve boyutları .....	54
Şekil 13 Oksijenli ve oksijensiz ortamda biyolojik sülfür çevrimi .....	71
Şekil 15 Sertlik çeşitleri ve oluşumu .....	79
Şekil 16 Sertlik giderme prosesi.....	81
Şekil 17 pH'ın ve sıcaklığın magnezyumun çözünürlüğüne etkisi .....	84
Şekil 18 Sulardaki çözünmüş oksijeni etkileyen faktörler .....	121
Şekil 19 Tam karışımli bir havalandırma havuzunda kütle dengesi.....	122
Şekil 20 Havalandırma deneyi şematik gösterimi .....	128
Şekil 21 Saf ve atmosferik oksijenin suya difüzyonu.....	129
Şekil 22 Bir nehre atıksu deşarjından sonra çözünmüş oksijen profili .....	130
Şekil 23 20 °C'de ( $C_s=9.08$ ) 0.5 m derinlikteki oksijen transfer hızı .....	131
Şekil 24 BOİ deneyinde tipik oksijen tüketim eğrisi, a: seyrelme suyu ve numunenin oksijen tüketim eğrisi, b: farklı numunelerin oksijen tüketimi.....	159
Şekil 25 Biyolojik oksidasyon esnasında organik madde miktarındaki değişim .....	161
Şekil 26 Farklı ayrışma hızlarında BOİ'nin zamanla değişimi; <b>a</b> : Aynı BOİ <sub>u</sub> (500 mg/l) için ayrışma hızının BOİ <sub>5</sub> 'e etkisi; <b>b</b> : Aynı BOİ <sub>5</sub> için (220 mg/l) ayrışma hızının BOİ <sub>u</sub> 'ye etkisi, .....	162
Şekil 27 Biyokimyasal reaksiyon hızına bağlı olarak BOİ <sub>t</sub> /BOİ <sub>u</sub> oranı .....	163
Şekil 28 Sıcaklığın biyokimyasal reaksiyon hızına etkisi (20 °C'de $k=0.23 \text{ gün}^{-1}$ , taban $e$ ) .	164
Şekil 29 Azotlu ve karbonlu maddelerin ayrışma süreci .....	167
Şekil 30 Islak yakma yöntemine göre TOK tayini için deney düzeneği .....	233
Şekil 31. Organik maddelerin farklı fraksiyonlarının belirlenmesinde tatbik edilen farklı analitik prosedürler. AKM: askıda katı madde, UKM: uçucu katı madde (yanabilen katılar), UAKM: uçucu askıda katı madde, BOİ <sub>5</sub> ve BOİ <sub>30</sub> : sırasıyla 5 ve 30 günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı, KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı, TOK: toplam organik karbon.....	237
Şekil 32 Su ortamlarındaki azot türleri.....	243
Şekil 33 Azot döngüsü.....	244
Şekil 34 Bir nehre yapılan organik kirlilik deşarjından sonra azot bileşenlerinin değişimi..	245
Şekil 35 pH'ın $\text{NH}_3 - \text{N}$ 'unun iyonlaşmasına etkisi .....	248
Şekil 36 Jenway 6105 UV/VİS spektrofotometrede 2 cm ışık yollu kuvvetle $\text{PO}_4\text{-P}$ 'ın kalay klorür yöntemine göre konsantrasyon-absorbans grafiği.....	262
Şekil 37 $\text{Fe}^{2+}$ oksidasyonunun pH ile değişimi .....	269
Şekil 38 Hipokloröz asit ve hipoklorür iyonunun pH'a göre değişimi .....	272
Şekil 39 Çamur bertarafında tatbik edilen proses alternatifleri.....	284
Şekil 40 Çamur susuzlaştırma işlemleri ile hacim azalması, <b>a</b> : lineer $\chi$ eksen, <b>b</b> : logaritmik $\chi$	

ekseni .....	285
Şekil 41 Çamurların yoğunlaştırılmasıyla ortaya çıkan hacim azalması ve graviteli çamur yoğunlaştırıcıların çalışama aralığı .....	286
Şekil 42 Çamurun yoğunlaştırılmasıyla hacim azalması.....	287
Şekil 43 Graviteli çamur yoğunlaştırıcı.....	287
Şekil 44 Aktif çamurların aerobik çürütülmesinde bekletme süresinin uçucu katı madde giderme verimine etkisi.....	291
Şekil 45 %18-24 KM içeren çamurlara ağırlıkça CaO uygulamasının pH değişimine etkisi.....	294
Şekil 46 Kapiler emme süresi deney aygıtı .....	302
Şekil 47 Filtre süresi deney ekipmanı .....	303

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## TABLO LİSTESİ

Tablo 1 Atıksuyun önemli fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenleri .....	1
Tablo 2 Atıksularda kokuya sebep olan bileşenler .....	2
Tablo 3 Ham evsel atıksuların karakterizasyonu .....	11
Tablo 4 Elektromagnetik spektrum .....	15
Tablo 5 Bazı parametrelerin analiz yöntemi ve analiz hassasiyetleri .....	17
Tablo 6 Tatlı sularda bulunan başlıca iyonlar. ....	18
Tablo 7 Sularda az bulunan başlıca bileşenler .....	18
Tablo 8 Bazı asit-baz titrasyonu indikatörleri .....	30
Tablo 9 Karbonat türlerinin pH'a göre dağılımı .....	41
Tablo 10 Bulanıklık okumalarındaki hata payları (hassasiyet) .....	48
Tablo 11 Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılması .....	79
Tablo 12 Sularda sertliğe sebep olan katyonları CaCO <sub>3</sub> 'e dönüştürme faktörü .....	80
Tablo 13 Tablo numunede olması muhtemel reaksiyonu engelleyici iyonların maksimum konsantrasyonları * .....	86
Tablo 14 Çözünmüş oksijen doygunluk konsantrasyonunun sıcaklık ve tuzluluk ile değişimi (1 atm basınçta) .....	124
Tablo 15 Bazı gazların suda 25 °C'deki Henry sabitleri .....	125
Tablo 16 Havalandırma ekipmanının performansının belirlenmesinde standart şartlar .....	126
Tablo 17 Değişik su yatakları için havalanma hızı katsayısı .....	132
Tablo 18 Karbonlu organik maddelerin ayrışma hızı .....	162
Tablo 19 KOİ ve BOİ deneyinin karşılaştırılması .....	236
Tablo 20 Azotun oksidasyon basamakları .....	243
Tablo 21 Atıksulardan amonyak gideriminde yaygın olarak uygulanan prosesler .....	248
Tablo 22 Çeşitli fosfat bileşikleri .....	256
Tablo 23 Bazı redoks reaksiyonları .....	266
Tablo 24 Bazı oksitleyicilerin klora göre oksitleme potansiyelleri .....	267
Tablo 25 Demirin ve manganın pH'ya bağlı olarak kimyasal çökeltilmesi .....	269
Tablo 26 Bakteriyolojik dezenfeksiyon için tavsiye edilen minimum bakiye klor konsantrasyonları .....	272
Tablo 27 Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)'na göre dezenfeksiyon yan ürünleri için sınırlamalar .....	273
Tablo 28 Çamurun yoğunlaştırılmasıyla yoğunlaştırma sonrası KM muhtevasına bağlı olarak hacim azalması .....	288
Tablo 29 Yoğunlaştırılmış ve yoğunlaştırılmamış çamurların tipik konsantrasyonları ve graviteli yoğunlaştırıcı yükleri .....	289
Tablo 30 Sıvı çamur stabilizasyonu için uygulanan kireç dozları .....	294
Tablo 31 Çamurun kurutulmasıyla buharlaşan su miktarı ve hacim azalması .....	298

## ÖNSÖZ

Bu eser, üniversitelerin Çevre Mühendisliği Bölümlerinde okutulan Çevre Kimyası ve Kimyasal Temel İşlemler ders kitabı olarak hazırlanmıştır. Eser, temel su ve atıksu kalite parametrelerinin açıklamaları, analiz yöntemleri ve örnek problemlerle lisans öğrencileri için ders kitabı seviyesindedir.

Kitabın içeriğinde sulara bulunan başlıca kimyasal bileşenlerin çevresel etkileri, giderimi ve analiz yöntemi gibi konular anlatılmıştır. Konular bir bütünlük içerisinde anlatıldıktan sonra her konunun sonuna konu ile ilgili bir kısmı çözülmüş ve bir kısmı da çözülecek problemler ilave edilerek konunun daha iyi anlaşılması hedeflenmiştir. Analiz yöntemleri su ve atıksu analizlerinde yaygın olarak tatbik edilen metod olan “Standart Methods”daki yöntemlerin tercümesidir. Çözülmüş problemlerin önemli bir kısmı değişik ders notu ve kitaplardan derlenmiş, bir kısmı da orijinal olarak hazırlanmıştır.

Kitabın bundan sonra çıkacak baskılarında, dezenfeksiyon ve iyon değiştirme gibi konuların daha ayrıntılı yer alması hedeflenmekte; ayrıca, adsorpsiyon, kimyasal denge ve jar test konularının da ilave edilmesi düşünülmektedir.

Kitabın Çevre Mühendisliği eğitimi alan öğrencilere ve Çevre Mühendisliği alanında çalışan meslekdaşlarıma faydalı olmasını temenni ederim.

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY

Kasım 2018

Balıkesir Üniv. Çevre Müh. Böl.

5055294317

[agunay@balikesir.edu.tr](mailto:agunay@balikesir.edu.tr)



# 1 ATIKSULARIN KARAKTERİZASYONU, NUMUNE ALMA, KORUMA

## 1.1 Atıksuların Karakterizasyonu

Atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak birçok bileşen içerir. Atıksuların bu özellikleri ve ana bileşenler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1 Atıksuyun önemli fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenleri

Fiziksel özellikler	Kimyasal bileşenler			Biyolojik bileşenler
	Organikler	İnorganikler	Gazlar	
Renk	Karbonhidratlar	Alkalinite	Metan	Canlı hücreler
Koku	Yağ ve gres	Klorür	Oksijen	Bitkiler
Katı maddeler	Pestisidler	Ağır metaller	Hidrojen	Tek hücreliler
Sıcaklık	Fenoller	Azot	sülfür	Virüsler
	Proteinler	pH		
	Yüzey akt. mad.	Fosforlar		
		Sülfür		
		Toksik bileşenler		

### 1.1.1 Atıksuların fiziksel parametreleri

Suların kalitesini belirtmede kullanılan fiziksel parametreler sıcaklık, koku, renk ve katı maddelerdir.

#### Sıcaklık

Sıcaklık, biyolojik ve fiziko-kimyasal arıtma performansına etki eden önemli bir parametredir. Endüstrilerde çeşitli proseslerden gelen sıcak sular atıksuların sıcaklığını artırır.

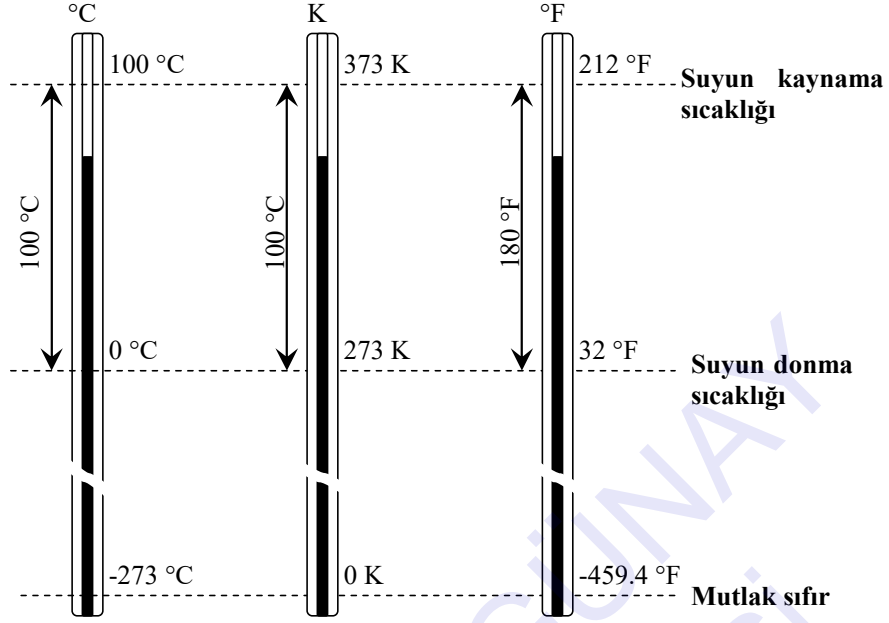
Alıcı ortamlara deşarj edilecek yüksek sıcaklıklı sular ise önemli ekolojik etkiler oluşturur.

Sıcaklık 3 farklı birimde, °C, K ve °F cinsinden ölçülebilir (Şekil 1). Farklı birimler birbirlerine şu şekilde dönüştürülebilir.

$$^{\circ}\text{F} = 1.8 \times ^{\circ}\text{C} + 32$$

$$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F} - 32}{1.8}$$

$$\text{K (Kelvin)} = ^{\circ}\text{C} + 273$$



Şekil 1 Sıcaklık birimlerinin karşılaştırılması (Stanley, 2000)

### Koku

Bir çok organik ve bazı inorganik kimyasallar sularda kendine has koku ve tat oluşturur. Bazı koku maddeleri, birkaç nanogram seviyelerinde dahi hissedilebilirse de, koku üreten bu kimyasalların tecridi ve belirlenmesi pratik değildir ve hatta çoğu durumda da mümkün değildir (Demir vd, 2003).

Taze atıksular hoş olmayan küf kokuludur. Çürük yumurta kokusu ise, anaerobik şartlarda organik maddelerin parçalanması sonucu oluşan hidrojen sülfür gazının karakteristik göstergesidir. Aerobik tesislerde bu kokunun hissedilmesi tesisin iyi çalıştırılmadığını gösterir. Arıtılmamış atıksularda kötü kokuya sebep olan bileşenler Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2 Atıksularda kokuya sebep olan bileşenler (Metcalf&Eddy, 1991)

Kokulu bileşen	Kimyasal formülü	Kokusu
Aminler	$\text{CH}_3\text{NH}_2$ , $(\text{CH}_3)_3\text{H}$	Balık kokusu
Amonyak	$\text{NH}_3$	Amonyak
Diaminler	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ , $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	Amonyak
Hidrojen sülfür	$\text{H}_2\text{S}$	Çürük yumurta
Merkaptanlar	$\text{CH}_3\text{SH}$ , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{SH}$	Bozunmuş yaprak
Organik sülfürler	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	Çürümüş yaprak

## **Katı Maddeler**

Kullanılmış sulardaki katı maddeler yüzücü, çökebilen, askıda veya çözülmüş madde olarak sınıflandırılır. Yüzücü maddeler kaba kirleticilerin göstergesi olup basit tasfiye metodları ile giderilebilir. Çökebilen maddeler yerçekimi tesiri ile çökelebilen maddelerdir. Askıda maddeler, atık suların membran filtrelerden filtrasyonu sırasında filtre üzerinde tutulan kısımdır. Çözülmüş maddeler, atık suların membran filtrelerden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir.

Su ve kullanılmış sularda çözülmüş, askıda ve süspansiyon olmak üzere üç grup danecik bulunur. Bunların çapları  $10^{-7}$  mm ile 0.1 mm arasındadır. Çözülmüş maddelerin çapları  $0.001 \mu\text{m}$  ( $1 \text{ nm}$ ) ( $1 \mu\text{m}=10^{-3} \text{ mm}$ ) den küçüktür. Kolloidlerin çapları  $0.001 \mu\text{m}$  ile  $1 \mu\text{m}$  arasındadır. Süspansiyon maddelerin çapları ise  $1 \mu\text{m}$ 'den büyüktür. Kolloidlere, kil,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ve virüsler, süspansiyon maddelere (askıdaki) bakteriler ( $1-10 \mu\text{m}$ ) kil, kum, bitki ve hayvan artıkları örnek olarak verilebilir.

### **1.1.2 Atıksuların kimyasal parametreleri**

Bunlar, sulardaki süspansiyon, kolloidal veya çözülmüş inorganik maddelerin kimyasal özelliklerini tarif eder. Esas itibariyle organik ve inorganik olarak iki gruba ayrılır.

#### **Organik bileşikler**

Bu bileşikler karbon ile beraber bir veya daha fazla elementi bünyelerinde bulundururlar. Evsel atıksuların asılı katı maddelerin %75'i, filtre edilebilen maddelerin %40'ı organikdir. Organik maddeler karbon, hidrojen ve oksijenden müteşekkildir, ayrıca bazı organik maddeler azot da içerir. Organik maddelerin diğer önemli bileşenleri, kükürt, fosfor ve demirdir.

Kullanılmış sularda 2 milyondan fazla organik bileşik belirlenmiştir. Esas organik maddeleri proteinler, yağlar ve karbon hidratlar teşkil eder. Proteinler karbon, hidrojen, azot ve oksijen ile beraber birazda fosfor ve sülfür ihtiva ederler. Proteinlerin parçalanması ile hidrojen sülfür gazı açığa çıkar.

#### **İnorganik bileşikler**

#### **pH**

Kullanılmış sularda  $\text{H}^+$  iyonu konsantrasyonunu ifade eden bir parametredir. pH değeri 1-14 arasındadır. Tabii suların pH'ı genellikle 4 ila 9 arasındadır. Fakat, çoğunlukla suda tabii

olarak bulunan alkali ve toprak alkali metallerin mevcudiyeti nedeniyle hafifçe baziktirler. pH ölçümü, su kimyasında en sık kullanılan deneylerden ve en önemlilerinden biridir. Asit-baz nötralizasyonu, su yumuşatma, çöktürme, koagülasyon, dezenfeksiyon ve korozyon kontrolü vs. gibi, su temini ve atıksu arıtılmasının her aşamasında tatbik edilen prosesler pratik olarak pH'ya bağımlıdır.

### 1.1.3 Atıksuların biyolojik parametreleri

Kullanılmış sularda çok sayıda mikroorganizma bulunur. Kullanılmış su tasfiye tesislerinde bulunan bakteriler biyolojik tasfiyede anahtar rolü oynarlar. Aerobik bakteriler çözünmüş organik maddeleri yeni hücrelere ve inorganik maddelere dönüştürürler. Bunlar çıplak gözle görülemezler, fakat suların tasfiyesinde önemli rol oynarlar.

## 1.2 Numune Alma ve Koruma Esasları

Numune almanın maksadı, numunesi alınan maddeyi (su, atıksu, vs.) en uygun şekilde temsil edebilecek küçük hacimli bir miktarı almak ve bunu uygun şartlarda muhafaza edip laboratuara ulaştırmaktır. Yani alınan numune istenilen bütün parametrelerde temsil edici olabilmeli ve laboratuarda yapılacak analize kadar bu evsafını korumalıdır.

### 1.2.1 Temsil edici numune alma

Standartların ve cezaların daha geniş aralıkta uygulanması ile gittikçe daha fazla önem kazanan numunenin temsil ediciliği ve doğruluğu öncelikle numunenin doğru alınması ve iyi muhafaza edilmesine bağlıdır.

**Numune alımında dikkat edilecek genel hususlar:** Mevcut koşullarda alınan numuneyi gerçekçi bir şekilde temsil eden numunelerin, laboratuara ulaşmadan önce taşıdığı özellikleri kaybetmemesine ve alınıp taşınması esnasında kirletilmemesine özen gösterilmelidir.

Numunelerin alındığı ve saklandığı kapların seçimi önemli bir husustur. Ölçümü yapılacak numune bileşeninin, numune kabı ile reaksiyon vermesi istenmediğinden, numuneyi cam veya plastik kaplarda taşıyıp saklamak gereklidir. Mikrobiyolojik analizlerde numune alma kapları, ısı ile steril hale getirilmeli ve koyu renkli cam şişe kullanılmalıdır. Su numunesi alımında, numune şişesinin (şişeye herhangi bir koruyucu madde konulmamışsa) doldurulmadan önce bu su ile 2-3 defa çalkalanıp dökülmesi gerekir. İçlerinde birikimlerin ve biyolojik büyümelerin oluşmasını önlemek için numune alma araç gereçleri ve şişeleri her gün temizlenmelidir.

İstenen analizin türüne göre her bir numune ayrı saklama ve koruma işlemlerine tabi tutulmalıdır. Çoğunlukla, volumetrik veya gravimetrik testlerde girişim yapmayan, az miktardaki bulanıklılığın suda bulunmasına müsaade edilir. Numune şişesi (organik maddelerin analizi gibi durumlarda) ağzına kadar, mikrobiyolojik analizler için ise havalandırma ve karışma sağlayacak bir boşluk kalana kadar numune ile doldurulur. Sıcak havalarda ve uzun süreli yolculuklarda genleşme dikkate alınarak %1'lik bir hacim boş bırakılır.

Bazı durumlarda temsil edici numune elde edilebilmesi sadece kompozit (karışık) numune alınması ile mümkün olabilir. Bazı durumlarda ise parametrelerdeki değişimi veya minimum ve maksimum değerlerin tespiti için kompozit numune yerine tekil numunelerin alınması gereklidir.

Asidite, alkalinite, BOİ, çözülmüş oksijen, serbest klor, iyot,  $Cr^{6+}$ , nitrat, nitrit, uçucu organik bileşikler, ozon ve pH gibi stabil olmayan ve miktarının tam olarak belirlenmesi istenilen parametrelerin ölçümünde kompozit numune alımı önerilmemektedir.

Numune bileşimini ve dolayısıyla analiz sonucunu etkileyen önemli faktörler; bulanıklık veya askıda maddelerin mevcudiyeti ve onların gideriliş yöntemleri ile numunenin saklanması veya havalandırılması ile meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerdir. Aksi gerekmediği sürece numune, kaba maddelerden, çöktürme, santrifüj veya uygun bir filtrasyon yöntemi ile arındırılmalıdır. Eğer analiz yöntemi az miktarda bulanıklıktan etkilenmiyorsa numune bu haliyle şişelenebilir. Filtreleme yapılması durumunda ise bu hususun belirtilmesi gerekmektedir. Bir bileşiğin toplam miktarı belirlenmek isteniyorsa askıda maddeler uzaklaştırılmaz ve uygun bir yöntem ile işleme tabi tutulup analize sokulur. Metal analizleri için filtre edilmemiş ve filtre edilmiş numuneler ile çalışılıp çözülmüş ve toplam metal tayinleri yapılması daha uygundur.

Numunelerin asitlendirilmesi gerektiğinde ( $pH < 2$ ) önce ayrı bir kapta uygun asit miktarının tayin edilmesi isabetli olur. Asit ilavesinde seyrelmenin ihmal edilebilecek seviyede olmasına veya seyrelme faktörünün bilenebilecek bir oranda yapılmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca, filtreleme işleminin asitlendirmeden önce yapılması gerekmektedir.

Numune almaya başlamadan önce kontrole esas oluşturacak parametreler için gerekli olan çözeltiler öncelikle hazırlanmış olmalıdır. Numune şişeleri mümkün mertebe temiz olmalıdır. Kullanılacak malzemelerin temizliği analizler açısından büyük önem taşır. Deterjanlar pek çok maksat için uygun temizleyicilerdir. Plastik malzemenin temizlenmesinde de deterjanlar

veya derişik HCl kullanılabilir.

Toplanan her bir numune için, numune şişesi veya kabı üzerinde gerekli açıklamaların yazılacağı bir etiket olmalıdır. Her bir numune kabının üzerinde daha sonraki bir tarihte numuneyi tanıyabilecek bilgiler yer almalıdır. Bu maksatla etiketin üzerinde mümkünse;

- Numuneyi alan kişinin adı-soyadı,
- Alındığı tarih ve saat,
- Numunenin alındığı yer,
- Hava koşulları,
- Alındığı andaki suyun sıcaklığı,
- Debi,
- pH

vb. gibi gerekli hususlar belirtilmelidir. Ayrıca, numunelerin alındığı noktalar belirlenmeli ve bir plan veya harita üzerine işaretlenerek daha sonraki ölçüm ve kontrollerde aynı veya farklı kişilerin kullanabileceği şekilde muhafaza edilmelidir.

Bazı bileşenler için numune alma noktası çok önem taşıyabilir. Mesela, aşırı türbülanslı bölgeler, uçucu maddelerde kayba veya zehirli bileşiklerin buharlaşmasına neden olabileceği için tercih edilmez. Savaklara yakın noktalar da askıda maddeler birikebileceğinden tercih edilmemelidir. Numuneler genellikle sakin bölgelerden ve yüzeyde biriken maddelerin kaçışını önlemek için yüzeyin biraz aşağısından alınmalıdır.

İstenilen analizin türüne göre saklama ve koruma işlemleri her bir numune için ayrı ayrı uygulanmalıdır. Çoğunlukla, volumetrik veya gravimetrik testlerde girişim yapmayan, az miktardaki bulanıklığın suda bulunmasına müsaade edilir. Bu nedenle suda az miktarda bulanıklık ve askıda katı madde mevcut olduğunda numune filtre edilmemelidir.

### **Emniyet Tedbirleri**

Numune alınacak ortamda zehirli bileşikler olabileceği düşünülürse, gerek numune alınmasında gerekse taşınmasında bu husus göz önünde tutulmalıdır. Zehirli bileşenler deri yoluyla etki edebildiği gibi buhar yoluyla ciğerlere de girebilir. Sindirim organlarına girmesi ise yiyecekler ve el vasıtasıyla meydana gelebilir. Bu nedenle numune alırken eldiven giyme, özel alet kullanma, vs. gibi tedbirler düşünülmelidir. Eğer zehirli bileşiklerin buhar halinde mevcut olduğu tahmin ediliyorsa numune alırken ortamın bir teçhizatla havalandırılması veya maske benzeri bir aletin kullanılması gerekir. Numune alma işlemi esnasında herhangi bir şey yenilmemeli ve eller sürekli yıkanmalıdır. Yanıcı maddeler mevcutsa sigara veya benzeri yanıcı maddeler kullanılmamalıdır. Radyoaktif atıkların olma ihtimali varsa bu konuda uzman kişilere başvurulmalıdır. Yanabilir, korozif veya zehirli olabileceğinden şüphe edilen

numunelerin üzerine etiketle bu durum belirtilmeli ve gerekli ikazlar yapılmalıdır.

### 1.2.2 Numune alma zamanı

Bir analiz programında numune alma zamanı ve sıklığının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Tesis işletmeciliği esnasında gerek personel, gerekse süre kısıtlılığı nedeni ile analiz çalışmaları sadece haftada bir gün ile sınırlandırılmaktadır. Bir haftanın başında pazartesi sabahı erkenden alınacak numune, sistemi temsil bakımından yanıltıcı sonuçlara yol açabilir. Örnek olarak pazartesi sabahı alınacak numune üzerinde deterjan analizi yapılacak olsa, kanal uzunluğuna bağlı olarak akış süreleri dolayısı ile muhtemelen pazar gününe ait akımı karakterize edecektir. Daha zayıf bir atıksu ile karşılaşılacaktır. Dolayısı ile numune alma günü ve zamanı önem taşımaktadır.

### 1.2.3 Numune türleri

İki çeşit numune alma metodu vardır:

- Tekil numune alma,
- Kompozit numune alma,

Numune alımı için numune alınacak ortam ve numune alma maksadına bağlı olarak çok sayıda teknik ve yöntem kullanılmaktadır. Bunların bazıları önemli ölçüde enstrümantasyona dayanmaktadır. Burada numune alma yöntemlerinden sadece kanal sistemlerinden numune alma ile ilgili yöntemler kısaca tanıtılacaktır.

Grab veya tekil numune bir kaynaktan herhangi bir anda alınan ve kaynağın alındığı andaki kalitesini temsil eden numunedir. Kompozit numune bir kaynağın çeşitli zamanlardaki kalitesini alınma şekline göre ortalama bir değer cinsinden ifade eden numunedir.

Zaman aralıklı kompozit numune, belli zaman aralıklarıyla eşit hacimlerin karıştırılması ile elde edilir. Eğer akım zamana bağlı olarak değişmiyorsa belirli duyarlıkta bir ortalama değer elde edilir. Değişime bağlı olarak aralıklar azaltılıp arttırılarak duyarlık arttırılabilir. Eğer debi de değişiyor ise “akımla orantılı kompozit” numune alınır. Bu amaçla otomatik olarak sürekli veya belli aralıklarla akım ölçümü yapılır ve akımla ters orantılı numune hacimleri alınarak kompozit numune elde edilir.

Sürekli kompozit numune, bir akımdan pompa vasıtasıyla sürekli numune çekilmesi ile elde edilir. Eğer akımda %20’den fazla değişim varsa bu numunenin de akım ağırlıklı alınması gerekir.

Diğer bir numune şekli “ardışık kompozit” olup kısa zaman aralıklarıyla alınan numuneler ile elde edilir. Ardışık kompozit numuneler sadece belirli aralıklar için birleştirilip, aralık bazında değişimin incelenmesi mümkündür. Eğer değişimin daha duyarlı belirlenmesi gerekiyorsa kısa aralıklar ile tekil numuneler alınarak ayrı ayrı analiz edilir (Demir vd, 2003).

### 1.2.3.1 Numune alma yerleri

Açık kanaldan numune alınması kanal çok derin ve geniş değil ise ve su akımı yavaş olup kanal dibinde çökelti bulunmuyorsa kolayca, yüzeyin hemen altından ve kanal ortasından numune alınarak gerçekleştirilir. Geniş kanal halinde su hızı fazla ise yine orta kısımdan numune alınır. Yavaş hızlarda kesitte birkaç noktadan numune alınarak birleştirilir.

Kanalizasyon kanallarında ve deşarj borularında numune alımı numune alma bacalarından yapılır. Numune bacasının düşümü fazla ve bekletme süresi fazla olmamalıdır. Baca çıkış kotu dipten fazla yüksekse dipte çamur birikimi olur ve numuneye karışarak hatalı sonuç alınmasına sebep olabilir.

Numunenin bir dengeleme tankından alınmasında çoğu zaman yarar görülür. Ancak dengeleme tankı karıştırılmıyorsa askıda madde, yağ gibi sudan ayrılan maddelerin ölçümü ve buna bağlı olarak diğer parametrelerin de belirlenmesinde hata yapılır. Ayrıca karışımın yetersiz olduğu zamanlarda dipte biriken çamur yine numune alma sırasında karakter değişimine neden olur.

Numune alınan yerin, yerinde ölçümler ve diğer belirlemeler için de uygun olması arzu edilir.

### 1.2.3.2 Tekil numuneler

Tekil numune, belli bir zamanda alınan ve ayrı ayrı olarak saklanan numunelerdir. Bu tip numune, sadece numunenin alındığı zaman ve yerdeki kaynağın bileşimini temsil eder. Şayet bir kaynağın bileşimi uzun bir süre zarfında ve her doğrultuda nispeten sabit özellikler gösteriyorsa sadece bu durumda alınan numune kaynağın büyük bir hacmini uzun bir zaman periyodu için temsil edici özelliğe sahip olur. Su kaynakları ve bazı yüzey suları için bu durum geçerlidir, ancak atıksularda bu özellikle çok nadir karşılaşılır.

Kaynağın bileşiminin zamana göre değiştiği biliniyorsa, belirli aralıklarla alınan ve ayrı ayrı analiz edilen tekil numuneler değişimin derecesi, frekansı ve süresi gibi özelliklerin ortaya çıkarılmasını temin eder. Sudaki değişikliklerin olabileceği sıklık temel alınır ve numune alma aralığı ona göre seçilir. Diğer taraftan kaynağın bileşimi zamandan ziyade yüzey



farkından dolayı değişiyorsa uygun bir derinlikten numune alımı yapılır. Derin kuyular ile büyük nehirlerdeki su kalitesindeki değişimler oldukça yavaş olduğundan tekil numune almak uygundur. Numune alma aralığı, tahmin edilen değişim frekansına bağlı olarak 5 dakikadan 1 saate değişen zaman aralıkları veya gerekiyorsa daha uzun süre aralıkları ile olabilir.

Mevsimsel veya dönem değişiklikleri ayrıca planlanan süre aralıklarıyla belirlenmelidir. Numune alma sıklığı, genişliği ve diğer özellikler numune üzerine not edilmelidir.

Atıksu çamurlarından, dip çamurlarından, sedimentlerden numune alırken büyük bir özen göstermek gerekir. Bunun için belirli bir işlem yoktur, fakat temsili bir numune elde etmek için mümkün olan her türlü önlemi almak gerekir.

### **1.2.3.3 Kompozit numuneler**

Kompozit numuneler, farklı zaman aralıklarında toplanmış tekil numunelerin birleştirilmesi suretiyle elde edilmiş numunelerdir. Kompozit numune değerleri atıksulara ait ortalama konsantrasyonları verir. Kompozit numune çalışması ile çok miktarda analiz yapma önlenmiş olur. Suyun debisi ile orantılı olarak 15 dakika ile 1 saat arasında değişen aralıklarla numune alınır. Alınan bu numuneler 24 saatlik bir devrede birleştirilir. 24 saatlik devrelerde toplanmış kompozit numuneler çoğu tesbitler için standart kabul edilir. Bir işletmenin atıksuyundaki düzensiz değişimler ile bu atıksuyun gerçeği temsil ettiği devrelerdeki değişimleri yakalamak için kompozit numune alımı yapılır. Özellikle bakteriyolojik analizler için kompozit numune alımı pek tavsiye edilmez. Depolama neticesinde değişikliğe uğrama ihtimali yüksek olan bileşenler ve özellikler için kompozit numune almak iyi değildir. Çünkü tüm çözülmüş gazlar, artık klor, çözülebilir sülfid, sıcaklık ve pH'nın analizleri ya numunenin alındığı noktada veya kısa sürede laboratuara getirilerek tesbit edilmelidir. Çözülmüş oksijen veya karbondioksit, pH veya sıcaklık gibi bileşenlerdeki değişiklikler, demir, magnezyum, alkalinite veya sertlik gibi belli inorganik bileşenlerdeki sekonder değişimleri meydana getirebilirler. Ağız çapı en az 35 mm, hacim minimum 120 ml olan şişelere tek tek her saat (bazı durumlarda yarım saatte bir) numune alınır. Ayır ayrı toplanmış numuneler neticede tek bir büyük şişede birleştirilir.

### **1.2.4 Atıksu numunelerinin korunması**

Numune alımında önem taşıyan aşamalar:

- Numune şişesinin doldurulması

- Numune şişesinin cinsi
- Numune şişesinin etiketlenmesi
- Numunenin hacmi
- Numunenin korunması

şeklinde belirlenebilir.

Su numunesi ile alakalı olarak tüm analizleri aynı anda hemen yapmak güç olduğundan önleyici tedbirler uygulanır. Önleyici madde ilavesinin maksadı, numuneler kaynaktan uzaklaştırıldıktan sonra numunede tabii olarak devam etmesi muhtemel kimyasal ve biyolojik değişimleri geciktirmektir.

Numunenin korunması, numunede ölçülecek parametrenin numunenin alınmasından ölçümüne kadar geçecek sürede değişimini minimize etmeyi amaçlar. Koruma yöntemleri başlıca;

- Uçuculuğu azaltma,
- Biyolojik faaliyeti durdurma,
- Çözünürlüğü ve hidrolizi azaltma,
- Işık ile bozunmayı önleme

mekanizmalarına dayanır. Bu mekanizmalar pH değişimi, soğutma, dondurma, kimyasal madde ilavesi ve koyu renk numune kabı kullanımı gibi yöntemlerle her parametre için en etkin olacak şekilde uygulanır. Bazı parametreler için birkaç yöntem birlikte uygulanır. Çözünmüş bileşenlerin korunması için süzme gibi ön işlemler uygulanabilir. Bazı parametreler örneğin bazı ağır metaller için ortak koruma yöntemleri olabildiği gibi, çoğu zaman parametrelerin koruma yöntemleri çelişir. Bu durumda her parametre veya parametre grubu için ayrı bir kaptaki koruma uygulanır. Bazı parametreler örneğin askıda madde tayini için uygun koruma yöntemi yoktur. Bu halde analiz hemen gerçekleştirilmelidir. Prensip olarak koruma, değişimi ortadan kaldırmaz en aza indirir. Bu nedenle numunelerin korunsa dahi koruma yöntemi ile belirtilen maksimum süreleri geçmeden ve tercihen en kısa sürede analize alınmaları esastır.

Biyolojik analizler için toplanmış numuneler toplandıktan hemen sonra buzdolabına konmalıdır. Analiz yapılacağı yere getirilinceye kadar +4 °C'nin altında tutulmalı veya taşınmalıdır.

Mikrobiyolojik analizler için su numunesi 6 saatten fazla bekletilemez. Bu süre içerisinde numune toplama işi yapılamıyorsa, yerinde inceleme düşünülmelidir.

Özellikle sıcaklık, pH, çözülmüş gazlar (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) gibi çabuk değişmeye uğraması muhtemel maddeler muhakkak numunenin alındığı yerde tayin edilmelidir.

Su numunesi ne kadar kısa sürede analiz edilirse o nisbette doğru sonuçlar alınabilir. Şayet numune ertesi gün analiz edilecekse en fazla +4 °C’de ve karanlıkta bekletilmelidir.

### 1.3 Evsel Atıksuların Karakterizasyonu

Atıksu arıtma tesislerinin performanslarının takip edilmesinde, her tesisin arıtmada öncelikli olan temel parametreleri analiz edilir. Mesela klasik aktif çamur proseslerinde en yaygın olarak KOİ, BOİ, AKM ve pH kontrol edilmektedir. Eğer proses azot ve fosfor girimini de içeren klasik aktif çamur sistemlerinin modifikasyonlarından müteşekkil ise azot ve fosfor giderme performansının da takip edilmesi gerekir. Evsel atıksularda yaygın şekilde yapılan atıksu analizleri ve karakterizasyonu Tablo 3’te verilmiştir.

Tablo 3 Ham evsel atıksuların karakterizasyonu (Metcalf&Eddy, 1991)

Kirletici parametreler	Birimi	Zayıf	Orta	Kuvvetli
<b>Toplam katılar</b>	<b>mg/l</b>	<b>350</b>	<b>720</b>	<b>1200</b>
Toplam çözülmüş katılar	mg/l	250	500	850
• Sabit	mg/l	145	300	525
• Uçucu	mg/l	105	200	325
<b>Askıda katı maddeler</b>	<b>mg/l</b>	<b>100</b>	<b>220</b>	<b>350</b>
• Sabit	mg/l	20	55	75
• Uçucu	mg/l	80	165	275
Çökebilen katılar	mg/l	5	10	20
Toplam organik karbon, TOC	mg/l	80	160	290
<b>Kimyasal oksijen ihtiyacı, KOİ</b>	<b>mg/l</b>	<b>250</b>	<b>500</b>	<b>1000</b>
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı, BOİ <sub>5</sub>	mg/l	110	220	400
<b>Toplam azot, N (TKN)</b>	<b>mg/l</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>85</b>
Organik N	mg/l	8	15	35
NH <sub>3</sub> -N	mg/l	12	25	50
Nitrit	mg/l	0	0	0
Nitrat	mg/l	0	0	0
<b>Fosfor (toplam fosfor)</b>	<b>mg/l</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>15</b>
Organik fosfor	mg/l	1	3	5
İnorganik fosfor	mg/l	3	5	10
Klorür*	mg/l	30	50	100
Sülfat	mg/l	2	30	50
Alkalinite, CaCO <sub>3</sub>	mg/l	50	100	200
Gres	mg/l	50	100	150
Toplam koliform	Adet/100 ml	10 <sup>6</sup> –10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup> –10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> –10 <sup>9</sup>
Uçucu organikler	µg/l	<100	100–400	>400

\*Bu değerler şebekede su kullanıldıktan sonraki artışı ifade etmektedir. Gerçek klorür konsantrasyonu için şebekeye beslenen sudaki klorür konsantrasyonu ile kullanıldıktan sonraki artışı temsil eden bu değerler toplanmalıdır.

Karakterizasyon, atıksudaki kimyasal, fiziksel ve biyolojik bileşenlerin gerçek miktarını kapsayan bir terimdir. Arıtılmamış evsel atıksuların karakterizasyonu Tablo 3'de gösterilmiştir. Buna göre, çevresel etkileri itibariyle evsel atıksulardaki en temel kirletici parametreler organik maddeler, azot, fosfor ve katı maddelerdir.

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## 2 SU VE ATIKSU ANALİZLERİ

Sularda ve atıksularda yaygın olarak yapılan analizler, hassasiyetleri ve analiz metodları Tablo 5’te verilmiştir. Su ve atıksu analizlerinde uygulanan yöntemler (1) titrimetrik, (2) gravimetrik ve (3) kolorimetrik olmak üzere üç grupta değerlendirilebilir.

### 2.1 Titrimetrik Analiz

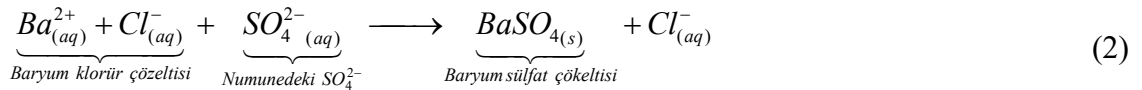
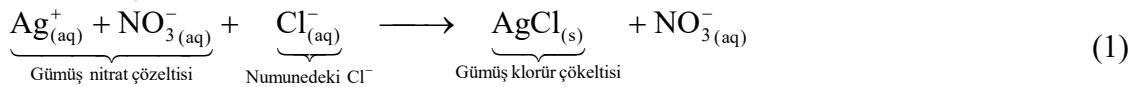
Titrasyon, ıslak analizde en yaygın uygulanan yöntemdir. Atıksuların, yüzeysel suların, içme sularının, çamur ekstratlarının ve toprağın rutin analizinde değişik titrasyon teknikleri kullanılır. Titrasyon prosedürü, konsantrasyonu tam olarak bilinen çözeltinin, analizi yapılacak olan numuneye, iki çözelti arasında reaksiyon tamamlanıncaya kadar yavaşça ilave edilmesi şeklindedir. Reaksiyonun tamamlanması genellikle, reaksiyon tamamlandığında renk değişikliğine sebep olan bir indikatör kullanılarak belirlenir.

Titrimetrik analizler başlıca 5 grupta sınıflandırılabilir.

- Asit-baz titrasyonları Asidite, alkalinite,  $\text{NH}_3 - \text{N}$
- Genel redoks reaksiyonları  $\text{KOİ}$ ,  $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2^{6+} + \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+}$
- İyodometrik titrasyonlar Çözünmüş oksijen, klor, sülfür, sülfid
- Arjentometrik titrasyon Klorür, siyanür, tiyosiyanat
- Kompleks reaksiyonları Sertlik, metaller

### 2.2 Gravimetrik Analiz

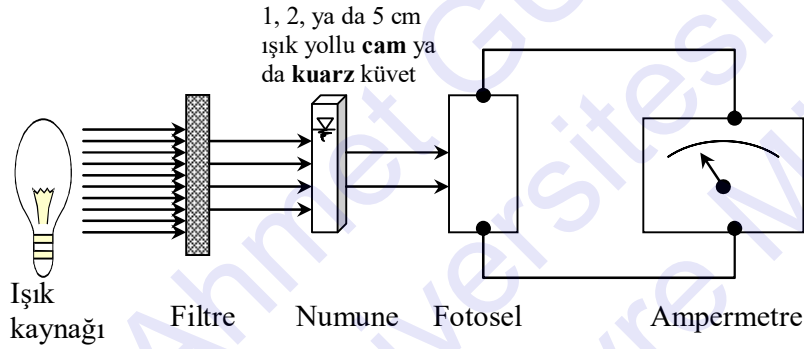
Gravimetrik analiz, analizi yapılacak bileşenin numune içerisinde izole edilip stokiometrik olarak üretilen kimyasaldan tartım esasına göre hesaplanarak belirleme işlemidir. Saf bir kimyasal üretmek bazen komplike işlemler gerektirebilir. En yaygın yöntem numunenin içerisinde analizi yapılacak bileşeni kimyasal olarak çökeltmektir. Sudaki çözünürlüğü fazla olan klorür ve sülfat gibi bileşenler kimyasal olarak çökeltilip belirlenebilir:



Saf olarak elde edilen  $BaSO_4$  ya da  $AgCl$  önceden tartımı alınmış bir filtreden süzülerek kurutulup stokiometrik orana göre hesaplanır.

### 2.3 Kolorimetrik Analiz

Fotometreler Şekil 2’de de görüldüğü gibi bir ışık kaynağı, filtre, numune için küvet ve fotoselden müteşekkildir. Filtre, her analizde gerekli reaktifleri ilave ettikten sonra açığa çıkan renge göre spesifik dalga boyunda bir ışık üretmeye yarar. Işık fotoselden geçerek numuneye gider ve numuneden geçen ışığın şiddeti analizi yapılacak olan bileşenin konsantrasyonuna bağlı olarak azalır. Fotosel gelen ışığın enerjisini elektrik akımına dönüştürür. Rengi çok fazla olan numune daha fazla ışık absorblar.



Şekil 2 Filtre fotometere elemanları

Fotometrelerde UV ışık kaynağı bulunmaz. UV ışık kaynağı bazı spektrofotometrelerde bulunabilir. Kuarz küvet sadece UV bandda çalışılacaksa gereklidir. Kuarz küvetler cam küvetlere göre daha pahalıdır. Spektrofotometrelerde UV bandda en fazla organik maddeler (254 nm) ve nitrat (220–275 nm) analiz edilir. Nitrat için önce 220 nm’de standartların absorbansı tesbit edilir ve 275 nm’de organik maddelerin absorbans değeri numuneninkinden çıkartılır. 275 nm’de nitrat iyonları ışığı absorblamaz, ancak, 220 nm’de hem nitrat hem de organik maddeler ışığı absorblar. Absorbans düzeltmesinin %10’u geçmemesi tavsiye edilir.

275-280 nm’de sularda bulunan ve doğal organik maddeler olarak isimlendirilen fülvik ve hümik asitler tesbit edilir.

Renkli numuneden geçen ışığın şiddeti Beer-Lambert kanununa uyar.

$$\log \frac{P_0}{P} = e \times b \times c = A \quad (3)$$

Burada;

$P_0$ =şahit için dedektöre gelen ışığın şiddeti

$P$ =Numune için dedektöre gelen ışığın şiddeti

$e$ =absorbtivite (l/mol-cm ya da l/mg-cm)

$b$ =küvetin ışık yolu uzunluğu (cm)

$c$ =absoblanan bileşenin konsantrasyonu (mol/l ya da mg/l)

$A$ =absorbans (birimsiz)

Kolorimetrik tayinde konsantrasyonları kesin olarak bilinen bir dizi standart çözelti hazırlanır ve analizi yapılacak numunenin konsantrasyonu standartlarla karşılaştırılarak tesbit edilir.

Bütün atomların ve moleküllerin ışığı maksimum derecede absorbladığı spesifik bir dalga boyu vardır. Sera gazları olarak bilinen su buharı,  $CO_2$ ,  $N_2O$  ve  $CH_4$  dalga boyu infrared (kızılötesi) bandda olan ışığı absorblarken, atmosferin önemli bileşenleri olan  $N_2$ ,  $O_2$  ve Ar gibi gazlar infrared ışığı absorblamaz.

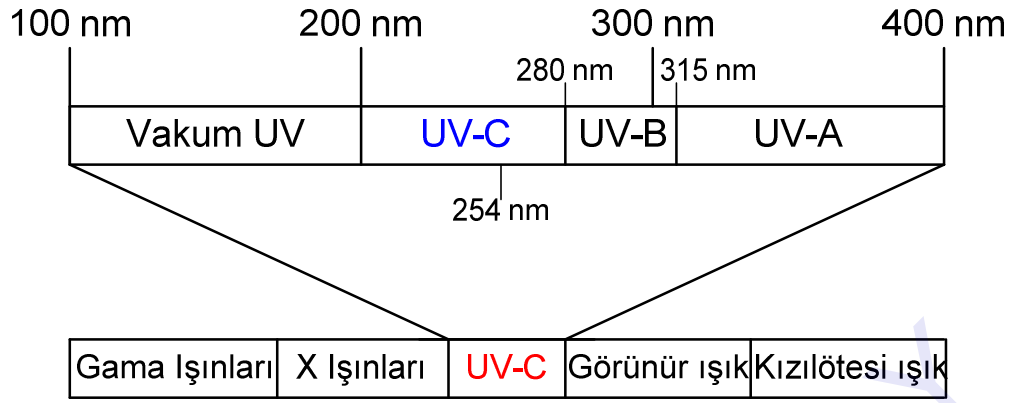
Stratosfer<sup>1</sup> tabakasının üzerindeki oksijen molekülleri ( $O_2$ ) 120–220 nm dalga boyundaki UV ışığı filtreler. 120 nm'den küçük dalga boyundaki UV ışık azot gazı ( $N_2$ ) tarafından absorblanır. Bunun anlamı, 220 nm'nin altında dalga boyuna sahip olan UV ışık yeryüzüne ulaşmaz. 220–290 nm boyundaki UV ışık stratosfer tabakasında ozon ( $O_3$ ) tarafından filtrelenir. 290–320 nm arasındaki ve geriye kalan UV ışık yeryüzüne ulaşır. UV bandda en az zararlı ışık olan 320–400 nm arasındaki dalga boylu ışığın çoğu yeryüzüne ulaşır (Mihelcic, 1999).

Işık tiplerinin dalga boyuna göre sınıflandırılması Tablo 4'te ve Şekil 3'te gösterilmiştir.

Tablo 4 Elektromagnetik spektrum

Dalga boyu, nm	Işık tipi
<50	X ışınları
40-400	Ultraviyole (UV)
400-750	Görünür (mor:400-450; kırmızı: 620-750)
>750	İnfrared (kızılötesi)

<sup>1</sup> Koruyucu ozon tabakasının oluştuğu yeryüzünün 15-35 km üzeri



Şekil 3 Elektromanyetik spektrum

Prof. Dr. Ahmet GÜNA  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



Tablo 5 Bazı parametrelerin analiz yöntemi ve analiz hassasiyetleri

Analiz	Metod	Ölçüm aralığı, mg/l*	Referans
KOİ	Açık reflux, dikromat oksitleme, titrimetrik	50–900 mg/l	APHA (1995)-5220 B
KOİ	Kapalı reflux, dikromat oksitleme, spektrofotometrik 600 nm (en az 2 cm ışık yollu küvet tavsiye edilir).	50–900 mg/l <sup>‡</sup>	APHA (1995)-5220 D
BOİ	Seyreltme metodu	∞	APHA (1995)-5210 B
AKM	Gravimetrik metod	0.1 mg <sup>§</sup>	APHA (1995)
UKM	Gravimetrik metod	0.1 mg <sup>§</sup>	APHA (1995)-209-E
TKM	Gravimetrik metod	0.1 mg <sup>§</sup>	APHA (1995)-
TKN	Kjeldahl metodu, titrimetrik	4–40 mg/l <sup>**</sup>	APHA (1995) 4500 B
NH <sub>3</sub> – N	Direct nesslerization, 410–420 nm (Hg <sub>2</sub> OINH <sub>2</sub> ) sarı	0.5–10 mg/l <sup>†</sup> 0.5–6 mg/l <sup>‡</sup>	APHA (1989)-4500 C
NH <sub>3</sub> – N	Fenat metodu	0.1–3 mg/l <sup>†</sup> 0.1–3 mg/l <sup>‡</sup>	APHA (1995) 4500 NH <sub>3</sub> F.
PO <sub>4</sub> -P	Spektrofotometrik, SnCl <sub>4</sub> metodu, 690 nm	0.1–2 mg/l <sup>†</sup> 0.1–1 mg/l <sup>‡</sup>	APHA (1995)
Klorür, Cl <sup>-</sup>	Arjentometrik yöntem, titrimetrik	40–400 mg/l <sup>**</sup>	APHA (1995)-4500 Cl <sup>-</sup> B
Klor, Cl <sub>2</sub>	İyodometrik yöntem		APHA (1995)-4500 Cl <sub>2</sub> C.
Klor, Cl <sub>2</sub>	DPD titrimetrik yöntem		APHA (1995)-4500 Cl <sub>2</sub> F.
Klor, Cl <sub>2</sub>	DPD kolorimetrik yöntem 515 nm		APHA (1995)-4500 Cl <sub>2</sub> G.
NO <sub>3</sub>	Spektrofotometrik, UV 220 nm (275 <sup>††</sup> )	0.5–10 mg/l	APHA (1995)-4500 NO <sub>3</sub> B
T. Sertlik	EDTA, titrimetrik	25–350 mg/l	APHA (1995)-2340 C.
Sülfat	Gravimetrik metod, BaSO <sub>4</sub>	0.1 mg <sup>§</sup>	APHA (1995)-4500 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> D.
Sülfat	Turbidimetrik yöntem, 420 nm	5–50 mg/l	APHA (1995)-4500 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> E.
Yağ Gres		0.1 mg <sup>§</sup>	
Deterjan	Alkilbenzen sülfanatların ve sülfat esterlerinin metilen mavisi türevi, 652 nm	0.1–2 mg/l <sup>†</sup> 0.1–1.5 mg/l <sup>‡</sup>	
SiO <sub>2</sub>	Molibdasilik asit 410 nm	1–50 mg/l <sup>†</sup> 1–25 mg/l <sup>‡</sup>	

\*Bu aralıkların dışındaki konsantrasyon numuneleri seyreltilmelidir.

<sup>†</sup> 1 cm ışık yollu küvet

<sup>‡</sup> 2 cm ışık yollu küvet

<sup>§</sup> terazilerin hassasiyeti 0.1 mg'dır.

\*\*Titrimetrik yöntemlerde titrasyon çözeltisinin sarfiyatı 4–40 ml'ye göre belirlenmiştir.

<sup>††</sup>275 nm'de doğal organik maddelerin sebep olduğu girişimi önlemek için absorbans düzeltmesi yapılır.

### 3 SULARIN İYONİK BİLEŞENLERİ VE ÇÖZELTİ HAZIRLAMA

#### 3.1 İyonik Türler

Çevreye deşarj edilen birçok kirleticinin çevresel etkisini değerlendirirken, kirleticilerin kimyasal spesifikasyonları ve çevre ile etkileşimleri esas alınır. Sularda çözünmüş ya da partiküler formda birçok kirletici ya da doğal bileşen bulunabilir. Bütün doğal sularda çözünmüş iyonik bileşenler mevcuttur. Yüzey suları ve yeraltı suları başlıca Tablo 6'daki iyonları içerir.

Tablo 6 Tatlı sularda bulunan başlıca iyonlar (Stumm & Morgan, 1970).

Katyonlar			Anyonlar		
İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı
Ca <sup>2+</sup>	40.08	20.0	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61.0	61.0
Mg <sup>2+</sup>	24.305	12.0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96.1	48.0
Na <sup>+</sup>	23.	23.0	Cl <sup>-</sup>	35.5	35.5
K <sup>+</sup>	39.0	39.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	60.0	30.0

Su temini çalışmalarında suyun karakterini ortaya koymak için öncelikle bu bileşenlerin analizi yapılır. Analizin doğruluğunu kontrol etmek için anyon katyon dengesi kontrol edilir. Anyon-katyon dengesinde önemli farklılık varsa analizde bir hata vardır. Analizlerin kontrolünde hassasiyet aşağıdaki denklemle kontrol edilir (Stumm & Morgan, 1970).

$$\left| \sum \text{anyonlar} - \sum \text{katyonlar} \right| \leq (0.1065 + 0.0155 \times \sum \text{anyonlar}) \quad (4)$$

Sularda az miktarda bulunan bazı anyonlar ve katyonlar şunlardır (Tablo 7).

Tablo 7 Sularda az bulunan başlıca bileşenler

KATYONLAR	ANYONLAR
Alüminyum (Al <sup>3+</sup> )	Bisülfat (HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
Amonyum (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Bisülfid (HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Arsenik (As <sup>+</sup> )	Karbonat (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
Baryum (Ba <sup>2+</sup> )	Florür (F <sup>-</sup> )
Borat (BO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	Hidroksit (OH <sup>-</sup> )
Bakır (Cu <sup>2+</sup> )	Fosfat (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
Demir (Fe <sup>2+</sup> )	Sülfür (S <sup>2-</sup> )
Demir (Fe <sup>3+</sup> )	Sülfid (SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
Mangan (Mn <sup>2+</sup> )	

### 3.2 Çözelti Hazırlama

Analizi yapılacak herhangi bir bileşen için hazırlanacak standart çözeltilerin ve reaktiflerin 20–25 °C sıcaklıkta hazırlanmaları gerekir. Çözeltiler balonjojelerde hazırlanmalı, mümkünse aynı marka cam malzemeler tercih edilmelidir. Reaktifler ve çözeltiler ne kadar hassas hazırlanırsa, deney sonuçları o kadar tekrarlanabilir ve karşılaştırılabilir olacaktır.

**Normalite:** Çözeltinin 1 litresinde çözülmüş olarak bulunan eşdeğer gram sayısına o çözeltinin normalitesi denir. N harfi ile gösterilir.

$$\text{Molarite} = \frac{\text{Mol miktar madde}}{\text{litre çözelti}}$$

$$\text{Normalite} = \frac{\text{Eşdeğer miktar madde}}{\text{litre çözelti}}$$

**Normalite=Molarite × Etki değeri**

### 3.3 Aktivite ve Konsantrasyon İlişkisi

Aktivite, sudaki bileşenlerin mol bazında zahiri ya da etkili konsantrasyonları olarak ifade edilebilir. Aktivite ve konsantrasyon çoğu zaman mübadeleli olarak kullanılır. Deniz suyu, tuzlu yer altı suları ve çözülmüş madde konsantrasyonu yüksek olan atıksularda aktivite ile konsantrasyon arasındaki fark fazladır. Aktivite { } ile, konsantrasyon ise [ ] notasyonları ile ifade edilir.

Kimyasal bileşenler arasında, kovalent bağlar, van der Waals etkileşimleri, elektrostatik yükler (iyonlar arasında itme ve çekme kuvvetleri) sebebiyle etkileşim vardır. Seyreltik çözeltilerdeki etkileşimler elektrostatik yüklerden kaynaklanır.

Aktivite, aktivite katsayısı kullanılarak konsantrasyon ile ilişkilendirilir. Aktivite katsayısı çözeltinin iyonik gücü hesaplanarak belirlenir. Her bileşenin aktivite katsayıları iyonik güce bağlı olarak Şekil 4'deki gibi hesaplanır.

Çözeltilerin iletkenlik değerleri kullanılarak (6) ya da (7) formülüne göre iyonik güç ( $\mu$ ) hesaplanabilir (Stumm & Morgan, 1970). İyonik gücün yüksek ( $\mu=0.5$  M) olması halinde Davies tarafından geliştirilen Debye-Hückel eşitliğinin geliştirilmiş hali olan (7) denklemi kullanılarak her bir çözülmüş bileşenin aktivite katsayıları hesaplanır. Elektrolit olmayan O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, benzen gibi bileşenler için aktivite katsayısı daima 1 ya da 1'den büyüktür.

$$\text{İyonik güç } (\mu) = \text{Toplam çözülmüş madde (TÇM, mg/l)} \times 2.5 \times 10^{-5}$$

ya da

$$\text{İyonik güç } (\mu) = \text{İletkenlik } (\mu\text{S/cm}) \times 1.6 \times 10^{-5} \quad (5)$$

$$\log \gamma_i = \frac{-A \times z_i^2 \times \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} \quad \mu < 0.1 \text{ M} \quad (6)$$

$$\log \gamma_i = \frac{-A \times z_i^2 \times \mu^{1/2}}{[1 + \mu^{1/2}] - 0.3 \times \mu} \quad \mu < 0.5$$

$$A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \quad (7)$$

$\epsilon$  : Dielektrik sabiti (su için 78.5); ve T: sıcaklık, °K (kelvin)

25 °C'de su için  $A \cong 0.509$

Elektrolitler için aktivite katsayısı hesaplandıktan sonra aktivite ile konsantrasyon arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$\{C_i\} = \gamma_i \times [C_i] \quad (8)$$

### 1. ADIM

İyonik güç etkisinin fazla olduğuna karar verdikten sonra iyonik güç hesaplanır.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i \times z_i^2$$

ya da

çözeltinin toplam çözülmüş madde konsantrasyonu veya iletkenliği ölçülür.

$$\mu = (\text{TÇM, mg/l}) \times 2.5 \times 10^{-5}$$

veya

$$\mu = \text{İletkenlik } (\mu\text{S/cm}) \times 1.6 \times 10^{-5}$$

### 2. ADIM

**Bileşenler elektrolit ise;**  
daima  $\gamma < 1$  olacaktır

• Düşük iyonik güç için  
 $\mu < 0.1 \text{ M}$   
Güntelberg eşitliği kullanılır.

$$\log \gamma_i = \frac{-A \times z_i^2 \times \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}}$$

• Yüksek iyonik güç için  
 $\mu < 0.5 \text{ M}$   
Davies eşitliği kullanılır.

$$\log \gamma_i = \frac{-A \times z_i^2 \times \mu^{1/2}}{[1 + \mu^{1/2}] - 0.3 \times \mu}$$

**Bileşenler elektrolit değil ise;**  
daima  $\gamma > 1$  olacaktır

$$\log \gamma_i = k_s \times \mu$$

$k_s$  : bileşen türüne bağlı olarak  
0.1-0.2 arasında değişir.

Şekil 4 Aktivite katsayılarının hesabı (Mihelcic, 1999)

### 3.4 Çözülmüş Problemler

**Örnek 1:** 2 N  $K_2SO_4$  çözeltisinden 50 ml alınıp saf su ile 500 ml'ye seyreltilirse yeni çözeltinin normalitesi ne olur?

**Çözüm:**  $N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 \Rightarrow 2 \times 50 = N_2 \times 500 \rightarrow N_2 = 0.2 \text{ N}$

**Örnek 2:** 10 g NaCl'ün, 490 g saf suda çözülmesiyle oluşan çözeltinin kütlece yüzde konsantrasyonu ne olur?

**Çözüm:**

Çözünen maddenin kütlesi :10 g

Çözeltinin kütlesi :10+490=500 g

500 g çözeltide 10 g NaCl varsa;

100 g çözeltide 2 g NaCl vardır. O halde çözelti ağırlıkça %2'lidir.

**Örnek 3:** Kütlece %98'lik ve öz kütlesi  $1.84 \text{ g/cm}^3$  olan  $H_2SO_4$ 'in kaç ml'sinde 18.032 g %98'lik  $H_2SO_4$  vardır?

**Çözüm:**

$98 \times 1.84 = 180.32 \text{ g } H_2SO_4 / 100 \text{ ml}$

100 ml'sinde 180.32 g  $H_2SO_4$

$\chi$  18,032 g  $H_2SO_4$  vardır.

$$\chi = \frac{100 \times 18.032}{180.32} = 10 \text{ ml}$$

**Örnek 4:** Kütlece %98'lik ve öz kütlesi  $1.84 \text{ g/cm}^3$  olan derişik  $H_2SO_4$ 'in normalitesini ve molaritesini hesaplayınız. ( $H_2SO_4$ : 98 g/mol)

**Çözüm:**  $98 \times 1.84 = 180.32 \text{ g } H_2SO_4 / 100 \text{ ml}$

$$M = \frac{180.32/98}{0.11} = 18.4 \text{ M}$$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in eşdeğer ağırlığı 49 olduğundan;

$$N = \frac{180.32/49}{0.11} = 36.8 \text{ N}$$

**Örnek 5:** Asidik ortamda yükseltgen olarak kullanılmak üzere 1 litre 0.1 N KMnO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlamak için kaç g KMnO<sub>4</sub> tartılmalıdır. (**KMnO<sub>4</sub>: 158 g/mol**).

**Çözüm:** KMnO<sub>4</sub>'ın eşdeğer kütlesi 158/5=31.6 g'dır (KMnO<sub>4</sub>'taki Mn +7 değerlidir ve indirgenğinde değeri +2 olur, dolayısıyla etki değeri 5'tir).

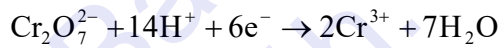
1 l, 1 N KMnO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlamak için 1 eşdeğer gram KMnO<sub>4</sub> gerekir. 1 litre 0.1 N KMnO<sub>4</sub> çözeltisi için **3.16 g KMnO<sub>4</sub>** gerekir.

**Formül ile;**

$$\text{Normalite (N)} = \frac{\text{Çözünen maddenin eşdeğer kütlesi}}{\text{Çözelti hacmi, l}}$$

$$0.1 = \frac{\chi/31.6}{1} \rightarrow \chi = 3.16 \text{ g}$$

**Örnek 6:** Dikromat anyonu (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) aşağıdaki yarı tepkime reaksiyonuna göre yükseltgen olarak kullanılacaktır.



500 ml hacminde 0.1 N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi hazırlamak için ne kadar K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tartılmalıdır?

Hazırlanan çözeltinin molaritesi ne olur? (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : 294.19 g/mol)

**Çözüm:** Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 14H<sup>+</sup> + 6e<sup>-</sup> ⇒ 2Cr<sup>3+</sup> + 7H<sub>2</sub>O reaksiyonuna göre K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'ın etki değeri 6'dır. Buna göre eşdeğer kütlesi=;

$$\text{Eşdeğer ağırlığı} = \frac{\text{mol kütlesi}}{\text{etki değeri}} = \frac{294.19}{6} = 49.03 \text{ eşdeğer g}$$

$$\text{Normalite (N)} = \frac{\text{Çözünen maddenin eşdeğer kütlesi}}{\text{Çözelti hacmi, l}}$$

$$0.1 = \frac{m / 49.03}{0.5 \text{ l}} \Rightarrow m = 2.4520 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$\text{Çözeltinin molaritesi; M} = \frac{0.1}{6} = 0.01667 \text{ M}$$

**Örnek 7:** 0.005 M KNO<sub>3</sub> çözeltisindeki azot (N) konsantrasyonunu ppm (mg/l) olarak hesaplayınız. (KNO<sub>3</sub>: 101 g/mol)

**Çözüm:**

1 M KNO<sub>3</sub> çözeltisinin 1 litresinde 101 g KNO<sub>3</sub> vardır.

0.005 M KNO<sub>3</sub> çözeltisinin 1 litresinde 0.005×101 = **0.505 g KNO<sub>3</sub>** vardır.

101 g KNO<sub>3</sub> içerisinde 14 g N varsa;

**0.505 g KNO<sub>3</sub>** içerisinde 0.070 g N vardır. 0.070 g N ≡ 70 mg N ≡ 70 ppm N ≡ 70 mg/l N

Bu konsantrasyon en yaygın biçimde 70 mg/l NO<sub>3</sub> – N şeklinde ifade edilir. Bu ifade tarzındaki NO<sub>3</sub> azotun formunu ifade etmektedir. – N ise miktarın azot cinsinden olduğunu göstermektedir. Sonuç mg/l NO<sub>3</sub> azot cinsinden de ifade edilebilir. Ancak, bu raporlama tekniği açısından pek yaygın değildir.

**Örnek 8:** 2 litre 0.3 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlamak için %85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ten kaç g ve kaç ml almak gerekir? (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: 98 g/mol, yoğunluğu; 1.71 kg/l)

**Çözüm:** 2 litre 0.3 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi için gerekli H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 2×0.3=0.6 mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

0.6 mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ≡ 0.6×98 g/mol ≡ 58.8 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> %85'lik olduğuna göre 58.8/0.85= **69.18 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** g ≡ 69.18/1.71=**40.45 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

**Örnek 9:** 112.2 g KOH ile kaç ml 0.555 M çözelti hazırlanabilir? (KOH:56.1 g/mol)

**Çözüm:** 3600 ml (2 mol/0.555M = 3600ml)

**Örnek 10:** 0.01 N 250 ml Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisinde kaç g Ca(OH)<sub>2</sub> vardır? (Ca(OH)<sub>2</sub>: 74 g/mol)

**Çözüm:**  $0.01 \text{ N} \times (74 \text{ mol/g} / 2_{(\text{tesir değerliği})}) \times 0.25 \text{ l} = 0.0925 \text{ g Ca(OH)}_2$  bulunur.

**Örnek 11:** 250 ml'sinde 4.0 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ihtiva eden bir çözeltinin normalitesini ve molaritesini bulunuz. (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: 400 g/mol)

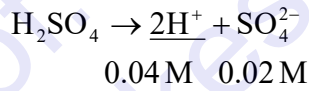
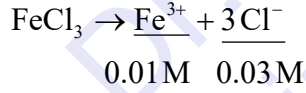
**Çözüm:** Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>'ün etki değerliği 6 olduğundan eşdeğer ağırlığı;  $400/6=66.67 \text{ eq-g}$ 'dır.

$$\text{Normalite} = \frac{4}{(400/6) \times 0.25 \text{ l}} = 0.24 \text{ N}$$

$$\text{Molarite} = \frac{4}{400 \times 0.25 \text{ l}} = 0.04 \text{ M}$$

**Örnek 12:** 0.01 mol FeCl<sub>3</sub> ve 0.02 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren 1 l çözeltideki her bileşenin aktivite katsayılarını ve aktivitelerini hesaplayınız (Mihelcic, 1999).

**Çözüm:**



$$\text{İyonik güç, } \mu = \frac{1}{2} \{ 0.01 \times (+3)^2 + 0.03 \times (-1)^2 + 0.04 \times (+1)^2 + 0.02 \times (-2)^2 \} = 0.12 \text{ M}$$

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \mu^{1/2}}{[1 + \mu^{1/2}] - 0.3\mu}$$

$$\log \gamma_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{-0.509 \times (+3)^2 \times \sqrt{0.12}}{1 + \sqrt{0.12} - 0.3 \times 0.12} = -1.21$$

$$\gamma_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-1.21} = 0.062$$



$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{-0.509 \times (-1)^2 \times \sqrt{0.12}}{1 + \sqrt{0.12} - 0.3 \times 0.12} = -0.135$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0.135} = 0.734$$

$$\log \gamma_{\text{H}^+} = \frac{-0.509 \times (+1)^2 \times \sqrt{0.12}}{1 + \sqrt{0.12} - 0.3 \times 0.12} = -0.135$$

$$\gamma_{\text{H}^+} = 10^{-0.135} = 0.734$$

$$\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-0.509 \times (-2)^2 \times \sqrt{0.12}}{1 + \sqrt{0.12} - 0.3 \times 0.12} = -0.538$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0.538} = 0.290$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{H}^+} = 0.734; \quad \{H^+\} &= 0.734 \times 0.04 \text{ M} = 0.03 \text{ M} \\ \gamma_{\text{Cl}^-} = 0.734; \quad \{Cl^-\} &= 0.734 \times 0.03 \text{ M} = 0.022 \text{ M} \\ \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.290; \quad \{SO_4^{2-}\} &= 0.290 \times 0.02 \text{ M} = 0.0058 \text{ M} \\ \gamma_{\text{Fe}^{3+}} = 0.062; \quad \{Fe^{3+}\} &= 0.062 \times 0.01 \text{ M} = 0.00062 \text{ M} \end{aligned}$$

**Örnek 13:** İyonik gücün  $\mu = 0.7 \text{ M}$  olması halinde oksijen gazının sudaki aktivitesini ve konsantrasyonunu hesaplayınız.  $K_{\text{H}} = 1.29 \times 10^{-3} \text{ mol/l-atm}$ , (25 °C) (Ertürk, 1999)

$$\log \gamma = k_s \times \mu; \quad k_s = 0.14$$

**Çözüm:**

$$\mu = 0.7 \text{ M}$$

$$\log \gamma_{\text{O}_2} = k_s \times \mu = 0.14 \times 0.7 = 0.098$$

$$\gamma = 10^{0.098} = 1.253$$

$$\{\text{O}_{2(\text{g})}\} = \gamma_{\text{O}_2} \times [\text{O}_{2(\text{g})}]$$

$$\frac{\{\text{O}_{2(\text{aq})}\}}{\{\text{O}_{2(\text{g})}\}} = 1.29 \times 10^{-3} \text{ mol/l-atm}; \quad \{\text{O}_{2(\text{g})}\} = 0.21 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} \{\text{O}_{2(\text{aq})}\} &= 0.21 \times 1.29 \times 10^{-3} = 0.271 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \\ &= 0.271 \times 10^{-3} \times 32000 = 8.67 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

$$[\text{O}_{2(\text{aq})}] = \frac{8.67}{1.253} = 6.92 \text{ mg/l}$$

**Örnek 14:** Aşağıda kimyasal analizi verilen su için analizin doğru olup olmadığını kontrol ediniz (Stumm & Morgan, 1970).

KATYONLAR					ANYONLAR				
İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Konsantrasyon		İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Konsantrasyon	
			mg/l	meq/l				mg/l	meq/l
Ca <sup>2+</sup>	40,08	20,0	93,8	4,690	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61	61,0	167,4	2,744
Mg <sup>2+</sup>	24,305	12,0	28,0	2,333	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96	48,0	134,0	2,792
Na <sup>+</sup>	23	23,0	13,7	0,596	Cl <sup>-</sup>	35,5	35,5	92,5	2,606
K <sup>+</sup>	39	39,0	30,2	0,774					
			<b>TOPLAM</b>	<b>8,393</b>				<b>TOPLA</b>	<b>8,142</b>

**Çözüm:**

$$\begin{aligned}
 \left| \sum \text{anyonlar} - \sum \text{kasyonlar} \right| &\leq (0.1065 + 0.0155 \times \sum \text{anyonlar}) \\
 |8.142 - 8.393| &\leq (0.1065 + 0.0155 \times 8.142) \\
 0.251 &\leq 0.2327
 \end{aligned}$$

Hassasiyet kabul edilebilir limitlerde olmadığından, analizlerin doğruluğu ya kontrol edilmeli, ya da olası analizi yapılmayan başka anyonların veya katyonların varlığı kontrol edilmelidir.

## 4 pH

pH, çözeltilerdeki hidrojen iyonları konsantrasyonunun ifadesidir. pH problemleri ile hidrojen iyonlarının aktiviteleri ölçüldüğü için, ölçüm sonucu hidrojen iyonlarının aktivitesini ifade eder. Su kalitesi parametresi olarak pH, su ve atıksu arıtma, kimyasal koagülasyon, dezenfeksiyon, su yumuşatma, asit-baz nötralizasyonu ve korozyon kontrol proseslerinde önemli bir parametredir. Herhangi bir sıcaklıkta çözeltinin asidik ya da bazik karakterinin şiddeti pH ya da hidrojen iyonu aktivitesi ile ifade edilir. Elektrometrik pH ölçümü, standart hidrojen ve referans elektrod kullanarak hidrojen iyonları aktivitesinin potansiyometrik olarak belirlenmesidir.

Temiz sularda yaşayan organizmalar pH 5.0 - pH 9.0 aralığındaki değişimlerden etkilenmezler. Ancak, çoğu kirleticinin toksik etkileri pH'a bağlıdır, mesela, nikel siyanürün balıklara olan toksik etkisi pH 7'de pH 8'dekine göre 500 kat daha fazladır. Yine farklı bir örnek olarak; pH 8'de amonyumun toksik etkisi pH 7'dekine göre on kat daha fazladır (Wright, 2005).

Bazı su ya da atıksu arıtma sistemlerinde nötralizasyon ya da pH ayarlaması gerekli olabilir. Nötralizasyon prosesi, asit ya da baz dağıtma sistemi, karıştırma ekipmanı, reaksiyon ve dengeleme tankı gibi unsurlardan ibarettir. pH 4-10 arasında olduğu zaman tek tank nötralizasyon için yeterlidir.

Nötr bir suda hidrojen iyonu konsantrasyonu  $[H^+] = 10^{-7}$  M, ve pH'sı ise 7'dir. Saf suda  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının konsantrasyonu eşittir. Hidrojen iyonu konsantrasyonu artarsa, başka bir ifadeyle ortamın asitliği arttıkça pH düşer. Mesela,  $H^+$  konsantrasyonu  $10^{-4}$  M ise pH 4'tür ve solüsyon asidiktir. Bu çözeltinin  $OH^-$  iyonu konsantrasyonu  $10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10}$  M'dir. Çözeltinin hidrojen iyonu konsantrasyonu hidroksil iyonlarından çok fazla olduğu için çözelti asidiktir. Doğal suların pH'sı nadiren 4'ün altında ya da 10'un üzerindedir.

Suyun iyonizasyonu şu şekildedir:



Hidrojen iyonları fazla olduğu zaman asidik,  $OH^-$  iyonları fazla olduğu zaman bazik ortam olur. Su için denge sabiti  $K_w$ ,  $10^{-14}$ 'tür. Bu şu şekilde ifade edilir:

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w = 1.01 \times 10^{-14} \quad (25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (10)$$

Saf suda  $[H^+] = [OH^-] = 1.005 \times 10^{-7}$  mol/l

Sulardaki hidrojen iyonlarının konsantrasyonu mol/l yerine, pH olarak, hidrojen iyonlarının negatif logaritması cinsinden ifade edilir:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \log_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]} \text{ ya da} \quad (11)$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (12)$$

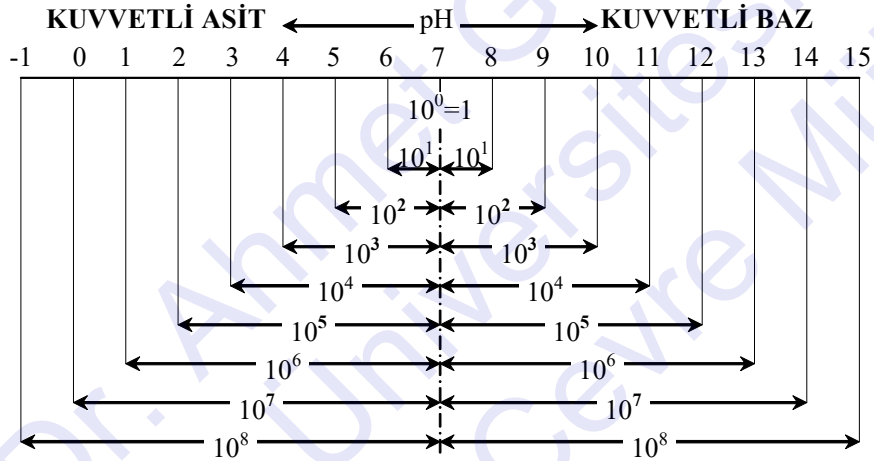
Aktivite ile konsantrasyon sadece seyreltik çözeltilerde (iyonik güç<0.1) birbirine eşit alınabilir. pH 7’de hidrojen iyonlarının aktivitesi ile hidroksil iyonlarının aktiviteleri birbirine eşittir (Şekil 6).

Suların asidik ya da bazik özelliği yaygın olarak pH ölçen cihazlarla belirlenir. pH ölçümünde kullanılan pH elektrotlarının analizden önce mutlaka kalibre edilmeleri gerekir. İndikatörlerle de suların asitlik dereceleri belirlenebilir. En yaygın kullanılan bazı asit-baz indikatörleri Tablo 8’de verilmiştir. Bu listedeki indikatörlerden en yaygın olanları metil oranj ve fenolftalein indikatörleridir.

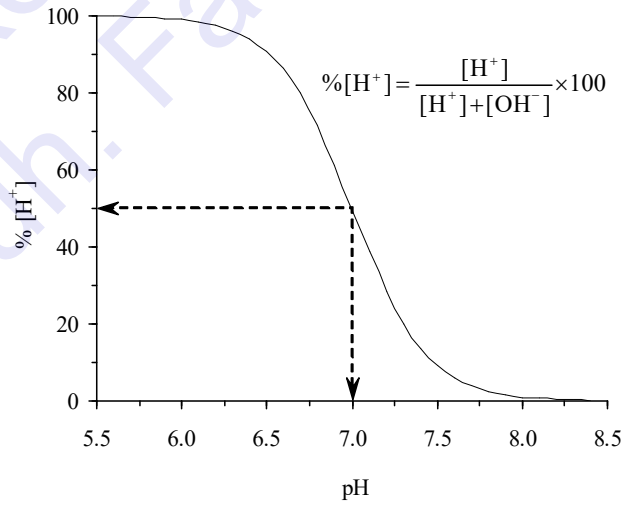
pH değeri hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak 1-14 arasında değişir (Şekil 5 ve Şekil 6). Nötr noktada hidrojen iyonları konsantrasyonu ile hidoksit iyonları konsantrasyonu birbirine eşittir ve bu noktada pH 7’dir. Kuvvetli asit ve bazlar için ölçümler %1’den 10 milyon katına kadar geniş bir aralıkta değişir.

Prof. Dr. Ahmet GÜMAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

pH	Hidrojen iyonlarının aktivitesi, {H <sup>+</sup> }, M	Hidroksit iyonlarının aktivitesi, {OH <sup>-</sup> }, M
0	1 (%4'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.000000000000001
1	0.1	0.000000000000001
2	0.01 (Limon suyu)	0.000000000000001
3	0.001	0.000000000000001
4	0.0001 (Portakal suyu)	0.000000000000001
5	0.00001	0.000000000000001
6	0.000001 (Süt)	0.000000000000001
<b>Nötr</b> 7	<b>0.0000001 (Saf su)</b>	<b>0.0000001</b>
8	0.00000001 (Yumurta akı)	0.0000001
9	0.000000001 (Boraks)	0.000001
10	0.0000000001 (Magnezyum sütü)	0.0001
11	0.00000000001	0.001
12	0.000000000001	0.01
13	0.0000000000001 (Kireç)	0.1
14	0.00000000000001 (%4 NaOH)	1



Şekil 5 pH'nin logaritmik yapısı ve bazı sıvıların pH'ı (Liu, 1999)



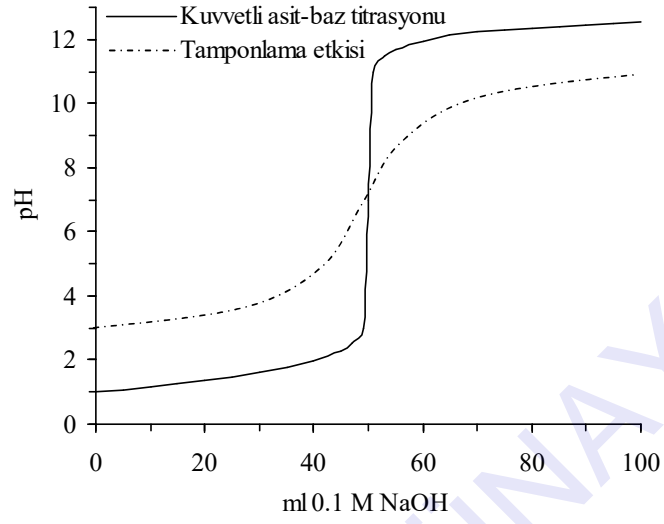
Şekil 6 Farklı pH değerleri için hidrojen iyonlarının yüzdesi

Tablo 8 Bazı asit-baz titrasyonu indikatörleri (Patnaik, 1997; Şengül ve Müezzinoğlu, 2001)

İndikatör	Rengin değiştiği pH sınırı	Asit rengi	Baz rengi
Kristal mavisi (menekşe)	0.0-1.8	Sarı	Mavi
Metil yeşili	0.2-1.8	Sarı	Mavi
Quinaldine kırmızısı	1.0-2.2	Renksiz	Kırmızı
Timol mavisi (asidik)	1.2-2.8	Kırmızı	Sarı
Timol mavisi (bazik)	8.9-9.6	Sarı	Mavi
Metil sarısı	2.9-4.0	Kırmızı	Turuncu
Kongo kırmızısı	3.0-5.0	Mavi	Kırmızı
<b>Metil oranj</b>	<b>3.2-4.4</b>	<b>Kırmızı</b>	<b>Turuncu</b>
Resazurin	3.8-6.4	Turuncu	Mor
Brom krezol yeşili	5.2-6.8	Sarı	Koyu mavi
Fenol kırmızısı	6.6-8.6	Sarı	Kırmızı
Krezol mavisi	7.6-9.2	Sarı	Koyu mavi
<i>m</i> -Nitrofenol	6.8-8.6	Renksiz	Sarı
<b>Fenolftalein</b>	<b>8.3-10</b>	<b>Renksiz</b>	<b>Pembe</b>
Timolftalein	9.4-10.6	Renksiz	Mavi
Alizarin sarısı	10.1-12.0	Sarı	Kırmızı
2,4-6-Trinitrotoluen	11.5-13.0	Renksiz	Turuncu

Şekil 5'ten de görülebileceği üzere, mesela pH 5'teki hidrojen iyonlarının konsantrasyonu pH 7'dekinin  $10^2=100$  katıdır.

Kuvvetli asit baz titrasyonlarında pH değişimi Şekil 7'da verilmiştir. Çözeltide tamponlama etkisi mevcut ise titrasyon eğrisi kesikli çizgilerle gösterildiği gibi gerçekleşecektir.



Şekil 7 Kuvvetli asit ve bazların titrasyon eğrisi (pH 4-10 arasında renk değişimi veren bir indikatör kullanılabilir, kesikli çizgiler tamponlama etkisi).

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

#### 4.1 Çözülmüş Problemler

**Örnek 1:** pH'sı 5.5 olan bir çözeltideki  $H^+$  iyonu konsantrasyonu nedir?

**Çözüm:**  $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-5.5} = 3.16 \times 10^{-6} M$

**Örnek 2a:** pH'ı 6.5 olan bir safsu ile pH değeri 8.3 olan başka safsu eşit oranda karıştırıldıklarında pH değeri ne olur? (Yücel ve Aksoğan, 1987)

**Çözüm**

	Hacim, L	pH	$[H^+]$	$[OH^-]$	Karışımın ağırlıklı ortalaması
1. çözelti	1,00	6,50	3,162E-07	3,162E-08	$[H^+] = 1,606E-07$
2. çözelti	1,00	8,30	5,012E-09	1,995E-06	$[OH^-] = 1,013E-06$
<b>Toplam, L</b>	<b>2,00</b>				

REAKSİYON	$H_2O$	$\leftrightarrow$	$H^+$	+	$OH^-$
<b>Başlangıç (r×n öncesi) []</b>			$1,606 \times 10^{-7}$		$1,013 \times 10^{-6}$
			<small><math>(1,606 \times 10^{-6} \times 1,013 \times 10^{-6} = 1,63 \times 10^{-13} \neq 10^{-14})</math></small>		
<b>Değişim, []</b>	$+\chi$		$-\chi$		$-\chi$
<b>Denge []</b>	-		$1,606 \times 10^{-7} - \chi$		$1,013 \times 10^{-6} - \chi$

$$(1,606 \times 10^{-7} - \chi) \times (1,013 \times 10^{-6} - \chi) = 10^{-14}$$

$$1,606 \times 10^{-7} \times 1,013 \times 10^{-6} - 1,606 \times 10^{-7} \times \chi - 1,013 \times 10^{-6} \times \chi + \chi^2 = 10^{-14}$$

$$\chi^2 - 1,174 \times 10^{-7} \times \chi + 1,627 \times 10^{-13} - 10^{-14} = 0$$

$$\chi^2 - 1,174 \times 10^{-7} \times \chi + 1,527 \times 10^{-13} = 0$$

$$a\chi^2 + b\chi + c = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4 \cdot a \cdot c$$



$$\Delta = (-1,174 \times 10^{-7})^2 - 4 \times 1 \times 1,528 \times 10^{-13}$$

$$= 7,673 \times 10^{-13}$$

$$\sqrt{\Delta} = 8,67 \times 10^{-7}$$

$$\chi = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2 \times a}$$

$$\chi_1 = \frac{-1,174 + 8,67 \times 10^{-7}}{2 \times 1} = 1,025 \times 10^{-6}$$

$$\chi_2 = \frac{-1,174 - 8,67 \times 10^{-7}}{2 \times 1} = 1,491 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = 1,606 \times 10^{-7} - 1,491 \times 10^{-7}$$

$$= 1,15 \times 10^{-8} \Rightarrow pH = 7,939$$

$$[OH^-] = 1,013 \times 10^{-6} - 1,491 \times 10^{-7}$$

$$= 8,639 \times 10^{-7} \Rightarrow pOH = 6,036$$

Kontrol;

1.  $1,15 \times 10^{-8} \times 8,639 \times 10^{-7} = 10^{-14}$
2.  $pH + pOH = 7,939 + 6,036 = 14$

**Örnek 2b:** pH'ı 6,54 olan 4,0 litre safsu ile pH değeri 8,24 olan 1,0 litre safsu karıştırıldıklarında pH değeri ne olur?

	Hacim, L	pH	$[H^+]$	$[OH^-]$	Karışımın ağırlıklı ortalaması
1. çözelti	4,00	6,54	2,884E-07	3,467E-08	$[H^+] = 2,319E-07$
2. çözelti	1,00	8,24	5,754E-09	1,738E-06	$[OH^-] = 3,753E-07$
<b>Toplam, L</b>	<b>5,00</b>				

Cevap: pH=7,29

**Örnek 2c:** pH'ı 5,85 olan 3,0 litre safsu ile pH değeri 8,56 olan 1,25 litre safsu karıştırıldıklarında pH değeri ne olur?

	Hacim, L	pH	$[H^+]$	$[OH^-]$	Karışımın ağırlıklı ortalaması
1. çözelti	3,00	5,85	1,413E-06	7,079E-09	$[H^+] = 9,979E-07$
2. çözelti	1,25	8,56	2,754E-09	3,631E-06	$[OH^-] = 1,073E-06$
<b>Toplam, L</b>	<b>4,25</b>				

Cevap: pH=7,159

**Örnek 3:** Yoğunluğu  $1.10 \text{ g/cm}^3$  olan %35'lik HCl çözeltisinden 10 ml alınıp saf su ile 2 l'ye seyreltilirse bu çözeltinin pH'sı kaç olur? (HCl: 36.5 g/mol)

**Çözüm:**  $35 \times 1.10 = 38.5 \text{ g HCl/100 ml}$

100 ml'de 38.5 g HCl mevcutsa

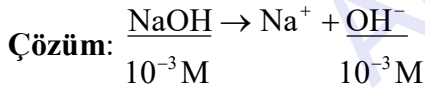
10 ml'de 3.85 g HCl olur.

10 ml %35'lik HCl çözeltisi 2 litreye tamamlandığına göre 2 litrede 3.85 g HCl vardır. Bu çözeltinin molaritesi;

$$M = \frac{\frac{3.85 \text{ g}}{36.5 \text{ mol}}}{2 \text{ l}} = 0.053 \text{ M' dir}$$

O halde  $\text{pH} = -\log 0.053 = 1.28$ 'dir.

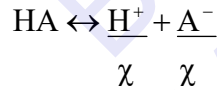
**Örnek 4:** 0.001 M NaOH çözeltisinin pH'ını hesaplayınız.



$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0.001 = 3 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11 \text{ 'dir.}$$

**Örnek 5:** 0.1 M HA zayıf asit çözeltisinin pH'sı 3.30 olduğuna göre HA zayıf asitinin iyonizasyon sabitini hesaplayınız.

**Çözüm**

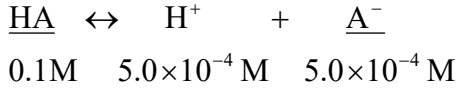


$$\text{pH} = 3.30$$

$$\log[\text{H}^+] = -3.30$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3.30} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

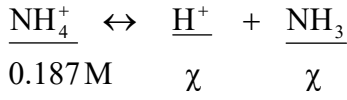
$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 10^{-3.30} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$



İyonizasyon sabiti değeri;  $K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(5.0 \times 10^{-4})^2}{0.1} = 2.5 \times 10^{-6}$  ve  $\text{pKa}=5.6$

**Örnek 6:** 10 g/l'lik  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız ( $K_b=5.6 \times 10^{-10} \equiv \text{pKb}=9.3$ )

**Çözüm:**  $\frac{10\text{g/l}}{53.5\text{g/mol}} = 0.187 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0.187\text{M}$



$$K_b = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{\chi^2}{0.187} = 5.6 \times 10^{-10} \Rightarrow \chi = 1.024 \times 10^{-5}\text{M} \quad \text{pH} = -\log [1.024 \times 10^{-5}] = 5.00$$

$$\text{pH} = -\log \sqrt{\frac{10}{53.45} \times 10^{-9.3}} = 5.01$$

**Örnek 7:** 10 ml/l'lik asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) çözeltisinin pH'sını hesaplayınız (60.05 g/mol; 1.05 kg/l; %99.5,  $\text{pKa}=4.7$ )

**Çözüm:**

1000 ml'si 1050 g ise

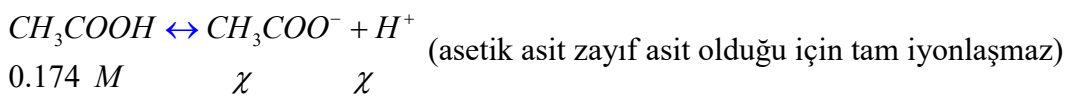
10 ml'si 10.5 g'dır.

100 g'da 99.5 g saf asetik asit varsa

10.5 g'da 10.45 g saf asetik asit vardır.

60.05 g 1 mol ise

10.45 g 0.174 moldür ( $\equiv 0.174\text{ mol/l}$ ).



0,174 M asetik asitin ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) hidrojen iyonu konsantrasyonuna göre iyonlaşacak miktarın düşük (ihmal edilebilecek seviyede) olacağını varsayalım.

$$K_a = \frac{[H^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{\chi^2}{0.174} = 10^{-4.7}$$

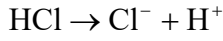
$$\chi = [H^+] = 1.86 \times 10^{-3}$$

$$-\log[H^+] = pH = 2.73$$

Kontrol :  $0,174 \text{ M} \gg 1.86 \times 10^{-3}$  olduğundan, basitleştirme amacı ile yapılan kabul doğrudur.

**Örnek 8:** 0.05 M HCl çözeltisinin pH'sı kaçtır.

**Çözüm:** HCl kuvvetli asit olduğundan tamamı  $H^+$  ve  $Cl^-$  iyonlarına iyonlaşır. Dolayısıyla, çözeltideki  $H^+$  iyonları konsantrasyonu 0.05 M'dir.



$$pH = -\log[0.05] = 1.3$$

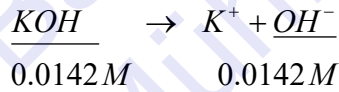
**Örnek 9:** 0.1985 g KOH'in saf suda çözülerek 250 ml'ye tamamlanmaktadır. Bu çözeltinin normalitesini ve pH'sını hesaplayınız (KOH %100 saflıkta katı pelet, mercimek büyüklüğündedir).

**Çözüm:**

Çözeltinin molaritesi;

$$\frac{0.1985 \text{ g KOH}}{250 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ mol KOH}}{56 \text{ g KOH}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l çözelti}} = 0.0142 \text{ M KOH}$$

KOH kuvvetli baz olduğu için tümü  $K^+$  ve  $OH^-$  olarak iyonlaşır.



$$\begin{aligned} pOH &= -\log[OH] \\ &= -\log 0.0142 \\ &= 1.848 \end{aligned}$$

$$pH = 14 - 1.848 = 12.152$$

Başka bir çözüm yöntemi;

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}, [OH^-] = 0.0142 M$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{0.0142} = 7,053 \times 10^{-13}$$

$$pH = -\log(7,053 \times 10^{-13}) = 12.152$$

Pelet haldeki NaOH ya da KOH'in tanesi 0.2 g civarındadır. Bu problemdeki yöntemle hazırlanan çözelti asidite, alkalinite ve titrimetrik  $NH_3 - N$  tayini gibi deneylerde kullanılan 0.01 ya da 0.02 N HCl veya  $H_2SO_4$  çözeltilerinin kesin normalitelerini hesaplamada kullanılır.

**Örnek 10:** 0,1 M asetik asit ( $CH_3COOH$ ) çözeltisinin pH'sını hesaplayınız ( $K_a=1,85 \times 10^{-5}$ ) (Atkins, P. Chemical Principles, ch10, p446)

**Çözüm:**



0,1 M asetik asitin ( $CH_3COOH$ ) tamamı iyonlaşsaydı hidrojen iyonu konsantrasyonu  $[H^+]$  0,1 M olurdu ve bu değere tekabül eden pH değeri 1 olurdu. Ancak, asetik asitin tamamı iyonlaşmadığı için pH değeri 1'in üzerinde olacaktır.

REAKSİYON	$CH_3COOH$	$\leftrightarrow$	$CH_3COO^-$	+	$H^+$
<b>Başlangıç (r×n öncesi) []</b>	0,1 M		0		0
<b>Değişim, []</b>	- $\chi$		+ $\chi$		+ $\chi$
<b>Denge []</b>	0,1- $\chi$		$\chi$		$\chi$

$$K_a = \frac{[H^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{\chi^2}{0.1 - \chi} = 1,85 \times 10^{-5}$$

$\chi \ll 0,1 M$  olduğundan  $0.1 - \chi \cong 0,1$

$$\chi^2 = 1,85 \times 10^{-5} \times 0,1$$

$$\chi = \sqrt{1,85 \times 10^{-5} \times 0,1} = 1,36 \times 10^{-3}$$

$$-\log[H^+] = -\log(1,36 \times 10^{-3})$$

$$pH = 2.866$$

**Kontrol:**  $0,1 \text{ M} \gg 1,36 \times 10^{-3}$  olduğundan, basitleştirme amacı ile yapılan kabul doğrudur.

Asetik asitin iyonlaşma yüzdesi;

$$K_a = \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]_{başlangıç}} = \frac{1,36 \times 10^{-3}}{0,1} \times 100 = \%1,36$$

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## 5 ALKALİNİTE, ASİDİTE

Asidite ve alkalinite, sırasıyla suyun bazları ve asitleri nötralize etme kapasitesi olarak tanımlanır. Tasfiye tesislerinde çeşitli noktalardaki asidite ve alkalinite seviyeleri tesbit edilerek tasfiye prosesinin daha iyi anlaşılması sağlanır.

Doğal sular büyük ölçüde zayıf asitler içerirler. Zayıf asitlerin en önemlisi karbonik asittir pH'sı 4.5–8.3 arasında olan suların asiditesine **Fenol ftalein asiditesi**, pH'sı 4.5'dan küçük olan suların asiditesine ise **metil oranj asiditesi** denir. Metil oranj asiditesi mineral asitlerden ileri gelir. Asidite parametresi en çok doğal sularla atıksuların korozif özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır.

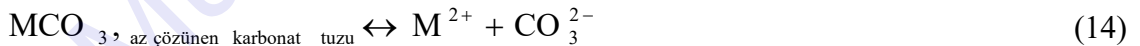
Alkalinite, suyun asitleri nötralize etme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Alkalinite, tabii sular ve atıksuların arıtılmasında ve su kullanımında önemli bir parametredir. Alkalinite, öncelikle sudaki karbonat, bikarbonat ve hidroksil muhtevasının bir fonksiyonudur. Ayrıca; borat, fosfat, silikat ve diğer bazlar eğer suda mevcut ise alkaliniteye katkıda bulunurlar. Alkalinite, toprak alkali metallerinin mevcudiyetinde sulama sularının uygunluğunu tesbitte önemlidir.

Sularda bulunan en önemli zayıf asit karbondioksittir. Organik maddelerin su ortamında ayrışarak karbondioksit üretmesi ve havadaki karbondioksit sebebiyle bütün doğal sularda ve atıksularda karbondioksit mevcuttur. Kirlenmemiş yağmur suları bile atmosferdeki karbondioksit sebebiyle hafif asidiktir. Karbondioksit ve karbondioksitin iyonlaşmış ürünleri olan bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) ve karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) iyonlarının su kimyası üzerinde çok önemli etkileri vardır. Doğada çoğu mineral karbonat iyonunun tuzları şeklinde bulunur ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ).

Sulardaki çözülmüş karbondioksit atmosferik karbondioksit ile denge halindedir.



Katı karbonat mineralleri ile su ortamındaki karbonat iyonu da denge halindedir.



Karbonat tuzlarının suların pH'sını tamponlama gücü fazladır.

Kuru havadaki karbondioksit oranı hacimce %0.37'dir. Atmosferik karbondioksitin bu kadar düşük olması sebebiyle atmosferik karbondioksit ile dengede olan düşük alkaliniteli sularda karbondioksit oldukça düşüktür. Ancak, bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) ve karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) iyonlarının oluşması karbondioksitin çözünürlüğünü önemli ölçüde artırır. 25 mg/l'den daha yüksek

karbondioksit konsantrasyonu sulara yaşayan canlıların solunum sistemi üzerinde olumsuz etki yapar (Manahan, 2000).

Kirlilik açısından en fazla asiditeye sebep olan bileşenler mineral asitlerdir. Sulara mineral asiditenin kaynağı  $H_2SO_4$  ve  $HCl$  gibi kuvvetli asitlerdir.

Toplam asidite, normalitesi belirli olan bir baz ile fenolftalein indikatörü kullanarak (pH dönüm noktası 8.2–8.3) belirlenirken, mineral asidite metil oranj indikatörü (pH dönüm noktası 4.3) ile belirlenir.

Atmosferik karbondioksit ile denge halinde olan sulara karbondioksit konsantrasyonu  $1.146 \times 10^{-5}$  M'dır.  $[HCO_3^-]$  ve  $[CO_3^{2-}]$  konsantrasyonları aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanabilir.

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \times [HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \text{ (p}K_{a1}=6.35) \quad (15)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+] \times [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \text{ (p}K_{a2}=10.33) \quad (16)$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = 4.47 \times 10^{-9} \quad (17)$$

Karbonat türlerinin dağılımı pH'a bağlı olarak aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanarak Şekil 8'de gösterilmiştir.

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} \times [H^+] + K_{a1} \times K_{a2}} \quad (18)$$

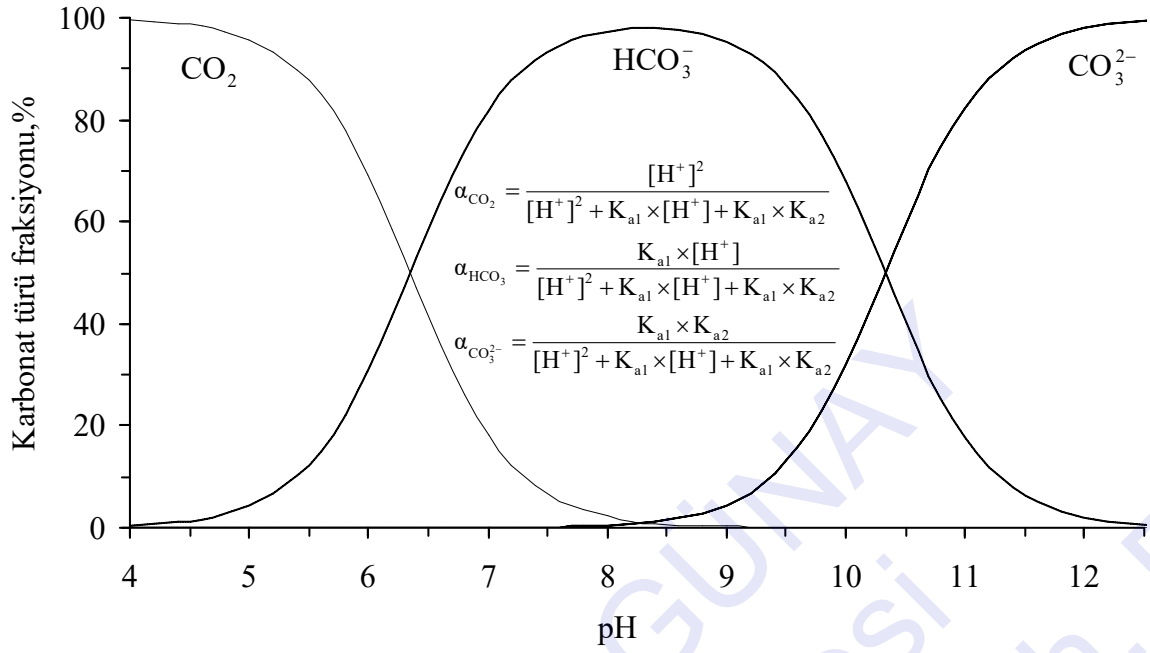
$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1} \times [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} \times [H^+] + K_{a1} \times K_{a2}} \quad (19)$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} \times [H^+] + K_{a1} \times K_{a2}} \quad (20)$$

Nötr pH menziline sulara karbonat hemen hiç bulunmazken, pH 8.5'e kadar alkalinitenin tamamı bikarbonat iyonlarından kaynaklanır. Çeşitli alkalinite türlerinin dağılımı Şekil 9'de gösterilmiştir.

Alkalinite genellikle anaerobik arıtmada proses kontrolü maksadıyla yaygın olarak kullanılır. Anaerobik arıtma sistemlerinde ortamın yeterli düzeyde tamponlama kapasitesine sahip olması gerekir.





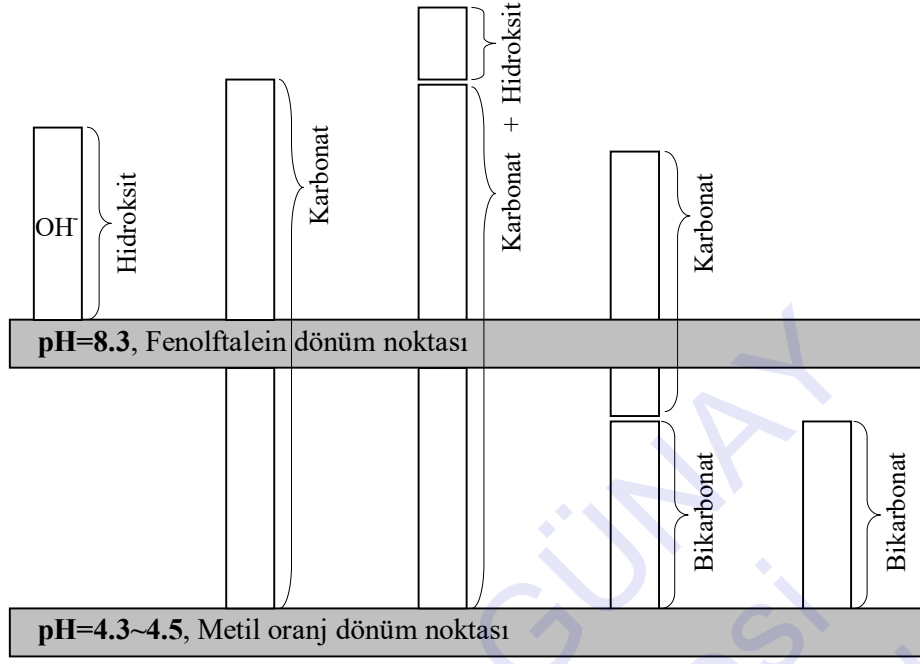
Şekil 8 Sularda bulunan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$  türlerinin pH'a bağlı olarak dağılımı.

Tablo 9 Karbonat türlerinin pH'a göre dağılımı

pH	$\text{CO}_2$ fraksiyonu	$\text{HCO}_3^-$ fraksiyonu	$\text{CO}_3^{2-}$ fraksiyonu
$\ll 6,35$	1,00	0,00	0,00
$=6,35$	0,50	0,50	0,00
$\frac{1}{2}(6,35+10,33)$	0,01	0,98	0,01
$=10,33$	0,00	0,50	0,50
$\gg 10,33$	0,00	0,00	1,00

Doğal suların pH'ı şu şekildedir:

1. Kirlenmemiş nehir sularının pH'ı genellikle 6,50-8,50 aralığındadır.
2. Kirlenmemiş doğal yeraltı sularının pH'ı 6,00-8,50 aralığındadır.
3. Temiz yağmur suyunun pH'ı,  $\text{CO}_2$ 'nin suda çözünmesi sebebiyle 5,70 civarındadır.
4. Asit yağmurlarının pH'ı, endüstriyel hava emisyonlarından kaynaklanan sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit sebebiyle 2,00'nin altına kadar düşebilir.
5. İçme suyu kaynaklarının pH'ı 5,0-9,0 aralığında olmalıdır.



Şekil 9 Sularda bulunan alkalinite türleri (Samsunlu, 1999)

Prof. Dr. Ahmet GÜMAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## 5.1 Çözülmüş Problemler

### Örnek 1: Asidite Deneyi

Asidik özellikteki bir atıksu numunesinin 50 ml'si 0.02 N NaOH çözeltisi ile yapılan titrasyonunda metil oranj dönüm noktasına kadar 4 ml; fenol ftalein dönüm noktasına kadar toplam 10 ml sarf etmektedir. Metil oranj ve fenol ftalein asiditesini mg CaCO<sub>3</sub>/l olarak hesaplayınız.

$$\text{MO Asiditesi} = \frac{0.02 \times 4 \times 50000}{50} = 80 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{FF Asiditesi} = \frac{0.02 \times (10 - 4) \times 50000}{50} = 120 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{Toplam asidite} = 80 + 120 = 200 \text{ mg/l CaCO}_3$$

### Örnek 2: Asidite Formülü

V ml numunenin N normal NaOH çözeltisi ile titrasyonunda A ml sarfiyat tesbit edilmiştir. mg CaCO<sub>3</sub>/l olarak asiditeyi veren formülü çıkartınız. (CaCO<sub>3</sub>: 100 gr/mol)

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$N_{\text{num}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V \text{ ml numune}} \text{ N CaCO}_3$$

$$M_{\text{num}} = \frac{\left( \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V \text{ ml numune}} \right)}{2} \text{ M CaCO}_3 \text{ (molarite cinsinden ifade)}$$

$$M_{\text{num}} = \frac{\left( \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V \text{ ml numune}} \right)}{2} \text{ mol/l CaCO}_3 \quad \left( \text{Molarite} = \frac{\text{mol}}{\text{litre}} \right)$$

$$\text{Asidite} = \frac{\left( \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V \text{ ml numune}} \right)}{2} \times 100 \text{ g/l CaCO}_3$$

$$\text{Asidite} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V \text{ ml numune}} \times 50 \text{ g/l CaCO}_3$$

$$\text{Asidite} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V \text{ ml numune}} \times 50000 \text{ mg/l CaCO}_3$$

**Örnek 3:** *Alkalinite hesabı*

pH'ı 9.4 olan bir su numunesi ile yapılan alkalinite deneyinde 50 ml numune alınmış ve 0.02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden pH 8.3'e kadar 3.4 ml, pH 4.3'e kadar toplam 15.6 ml sarfetmiştir. Fenol ftalein alkalinitesini, metil oranj alkalinitesini ve toplam alkaliniteyi mg CaCO<sub>3</sub>/l olarak hesaplayınız.

$$\text{FF Alkalinitesi} = \frac{0.02 \times 3.4 \times 50000}{50} = 68 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{MO Alkalinitesi} = \frac{0.02 \times (15.6 - 3.4) \times 50000}{50} = 244 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{Toplam alkalinite} = 68 + 244 \approx 310 \text{ mg/l CaCO}_3$$

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## 6 BULANIKLIK

Sularda bulanıklık, kolloidal ve askıda maddelerin sebep olduğu kirliliğin ışığı geçirme özelliğinin ölçümüne dayanan en temel su kalite parametresidir. Bulanıklık, aynı ışık şiddetinde ve aynı şartlarda referans süspansiyon ile numunenin karşılaştırılarak su veya atıksu numunesinin ışığı geçirme özelliğinin karşılaştırılması esasına dayanır. Bulanıklığın kaynağı, kil, silt, organik ve inorganik maddeler, plankton ve diğer mikroskobik organizmalar gibi kolloidal ve süspanse maddelerdir. Süspanse maddelerin şekilleri, büyüklükleri ve ışığı yansıtma özellikleri farklı olduğundan bu maddelerin konsantrasyonları ile bulanıklık arasında bir kolerasyon kurmak zor olmakla birlikte, aktif çamur sistemlerinin son çökeltme havuzu çıkışı ile bulanıklık arasında makul bir ilişki kurulabilir. Aktif karbon gibi ışığı absorplama özelliği olan partiküller ve renge sebep olan çözünmüş maddeleri içeren sularda, söz konusu kirleticilerin ışığı absorplaması sebebiyle negatif girişim olur.

Bulanıklığın su kaynaklarında özel bir önemi vardır:

- a. **Estetik bakımdan:** Suyun berrak görünüşlü olması istenmektedir. Zira bulanıklığı meydana getiren askı halindeki maddeler üzerinde, sağlığa zarar veren mikroplar bulunabilir.
- b. **Filtre edilme bakımından:** Suyun bulanıklığı ne kadar fazla olursa filtre edilmesi o kadar güç olur. Bulanıklığı fazla olan sularda çökeltme işi daha pahalıya mal olmaktadır.
- c. **Dezenfeksiyon:** Bulanıklığı fazla olan sulardaki canlı organizmalar, askı halindeki bulanıklık maddeleri üzerinde bulduklarından klorun bunlara tesiri daha zordur ve daha fazla klor kullanılmasına sebep olur.

Bulanıklık birimleri;

- Jackson turbidity units (JTU), ve
- Nephelometric turbidity units (NTU)

olmak üzere iki çeşittir.

## 6.1 Formazin Yöntemi ile Bulanıklık Ölçümü

Bu yöntemde formazin polimeri standart bulanıklık süspansiyonu olarak kullanılır. Deney için hazırlanan Formazin süspansiyonunun verdiği bulanıklık 400 NTU ile ifade edilir.

### Girişim

Bulanıklılığı tayin edilecek su ve atıksu numunelerinde hızla çökelen kaba ve serbest partiküllerin bulunmaması istenir. Kullanılacak numune kabı içinde hava kabarcığının ve cam yüzeyinde lekelerin olması hatalı okumalara neden olur.

Suda "gerçek rengin" bulunması da bulanıklık ölçümünün düşük değer vermesine sebep olur. Suyun renkli olmasına neden olan çözünmüş maddeler ışığı bir miktar absorblar ve sonuçta ölçülen bulanıklık değerleri gerçek değerden daha düşük olur.

Ayrıca deneyde kullanılan numune tüplerinin içi ve dışı çok temiz olmalıdır. Üzerinde leke ve tuz varsa yumuşak kâğıt ile temizlenmelidir. Aletle okuma sırasında numune tüpleri içinde hava kabarcıkları olmamalıdır.

### Çözeltiler

- Bulanıklık içermeyen saf su veya demineralize su.
- Stok bulanıklık çözeltisi:

**Çözelti I:** 1 gr hidrazin sülfat  $(\text{NH}_2)_2.\text{H}_2\text{SO}_4$  saf suda çözülür ve 100 ml'ye tamamlanır.

**Çözelti II:** 10 gr hegzametilentetramin  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  bir miktar saf suda çözülür ve 100 ml'ye tamamlanır.

100 ml'lik ölçülü kaptaki bu iki çözeltiden 5'er ml alınıp karıştırılır.  $25\pm 3^\circ\text{C}$ 'de 24 saat bekletilir ve daha sonra 100 ml'ye tamamlanır, karıştırılır. Bu çözeltinin bulanıklığı 400 NTU (Nefelometric Turbidity Unit: Nefelometrik Bulanıklık Birimi)'dir. Bu çözeltiler bozulmadan bir ay kullanılabilir.

### Deneyin Yapılışı:

- Türbidimetre Kalibrasyonu:** 0–1000 NTU bulanıklık farkını ölçebilecek hassasiyette olan türbidimetre, numunenin bulanıklık durumuna göre 0-9.99 veya 0 - 99.9 veya 0 - 999 aralığı için sıfırlanır ve kalibrasyon çözeltisi yardımıyla kalibre edilir. Kalibrasyon çözeltisi için standart yukarıda anlatılan şekliyle Formazin çözeltisi

veya benzeri (kil gibi) bulanıklık verici maddeler kullanılır.

**b. Bulanıklık Ölçümü**

- I. **Numune iyice karıştırılır:** Hava kabarcıkları gidinceye kadar bekletilir.
- II. Türbidimetre tüpüne (25±1 ml) numune konur. Tüp iyice kurulanır ve türbidimetre cihazındaki yerine yerleştirilip üstü ışık almaması için kapatılır.
- III. Bulanıklık değeri doğrudan cihazın dijital ekranından veya kalibrasyon eğrisinden okunur.

**c. 1000 NTU Bulanıklık Biriminden Yüksek Numunelerde**

- I. Numune iyice karıştırılır.
- II. Belirli bir hacim alınır ve bulanıklık içermeyen su ile seyreltilir (böylece bulanıklık 1000 NTU'den daha düşük değere düşürülür).
- III. Seyreltme faktörünü göz önüne alarak numunenin bulanıklığını hesaplanır.

**Hesaplama:**

- a. 1000 NTU'dan düşük değerlerde aletten direkt okuma yapılır.
- b. 1000 NTU'dan büyük değerlerde:

$$\text{Bulanıklık (NTU)} = \frac{A \times (B + C)}{C} \quad (21)$$

**A:** Seyreltik numunede okunan bulanıklık, NTU.

**B:** Seyreltme suyu hacmi, ml.

**C:** Numune hacmi, ml.

Numunenin bulanıklık değerine bağlı olarak analizde ortaya çıkabilecek hatalar Tablo 10'te gösterilmiştir.

Tablo 10 Bulanıklık okumalarındaki hata payları (hassasiyet)

Bulanıklık Aralığı (NTU)	Hata Payı (Hassasiyet) (NTU)
0 – 1	0.05
1 – 10	0.1
10 – 40	1
40 – 100	5
100 – 400	10
400 – 1000	50
> 1000	100

Prof. Dr. Ahmet GÜNEY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



## 7 RENK

Sularda renk, demir ve mangan gibi doğal metalik iyonlardan, humus ve su içerisindeki organik maddelerin bozunmasından (humik asit ve fülvik asit gibi), planktondan (suda yaşayan ve su canlıları için temel besin kaynağı olan mikroskobik organizma), değişik otlardan, su içerisinde çözünen bitki bileşenlerinden, demir ve kükürt indirgeyen bakterilerden ve endüstrilerden kaynaklanabilir. Su içinde yaşayan plankton ve yosunların ayrışması sonucu sular renkli hale gelebilir. Sularda bulunan rengin, suların genel ve endüstriyel kullanımı için giderilmesi gerekir. Meşrubat ve gıda sanayinde kullanılan suların ve diğer kullanma sularının berrak olması gerekir. Bunun dışında renkli endüstriyel atıksuların deşarjından önce rengin giderilmesi gerekebilir.

Sulardaki doğal renk çoğunlukla negatif yüklü kollidal partiküllerden ileri gelmektedir. Hümik ve fülvik asit gibi biyolojik ayrışmaya karşı dirençli (refractory) doğal organik maddelerin sebep olduğu renk suya zararlı ya da toksik etki vermez (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001). Ancak, klorlama, suyla yayılan hastalıkların önlenmesinde oldukça etkili olmasına rağmen, sudaki doğal organik bileşiklerle reaksiyona girerek insan sağlığına zararlı başka kimyasal bileşiklerin oluşmasına yol açabilmektedir. Sulardaki rengin halk sağlığı açısından en önemli mahzuru estetik açıdan tercih edilmemesidir.

Suların renk değeri pH'ya aşırı bağımlıdır ve pH yükseldikçe renk artar. Renk değeri rapor edilirken rengin hangi pH'da tayin edildiğinin belirtilmesi gerekir.

Sularda renk tayini yapmadan önce bulanıklığa sebep olan maddelerin giderilmesi gerekir. Bulanıklığa sebep olan maddeler giderildikten sonra yapılan renk tayini doğru ya da gerçek rengi verir. Görünen (zahiri) renk, sularda sadece çözünmüş bileşenlerden değil, aynı zamanda askıda katı halde bulunan maddelerden de ileri gelir. Gerçek renk koloidal maddelerden ileri gelen renktir. Az miktardaki bulanıklık bile görünen rengin gerçek renkten çok fazla okunmasına sebep olabilir. Görünen renk, numuneyi filtreden süzmeden ya da santrifüjlemeden doğrudan orijinal numunede yapılır. Rengi çok fazla olan bazı endüstriyel atıksularda koloidal ve askıda katı maddeler renge katkıda bulunabilir. Bu gibi durumlarda hem doğru (gerçek) rengi hem de görünen rengi tayin etmek gerekir.

### 7.1 Renk Tayininden Önce Bulanıklığın Giderilmesi İçin Ön Muamele

Renk tayininden önce bulanıklığın giderilmesi gerekir. Rengi gidermeden bulanıklığın giderilmesi ile ilgili değişik metodlar vardır. Filtrasyonla rengin giderilmesi farklı

laboratuarlarda ya da farklı zamanlarda tekrarlanabilir sonuçlar ortaya koymasına rağmen, bir miktar gerçek rengi de giderir. Numunenin santrifüjlenmesinde, filtrasyon işleminde olduğu gibi, filtre materyali ile etkileşim olmaz. Ancak, sonuçlar numunenin yapısı, santrifüj hızı ve büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Bulanıklık gideriminden önce ya da sonra numunenin seyreltilmesi ölçülen rengi değiştirebilir. Renk ölçümünden önce yapılan ön muamele her iki yöntem olan santrifüj ya da filtrasyon ile de yapılabilir. Sonuçların raporlanmasında ön muamele prosedürünün belirtilmesi gerekir.

Renk pH ile değiştiği için ölçümün standart pH'da yapılması gerekir. 50 ml numunenin pH'ı oda sıcaklığına getirildikten sonra NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH 7.6 değerine ayarlanır. pH'ı ayarlamak için ilave edilen asit ya da baz numune hacmini %3'ten fazla değiştirmemelidir.

## 7.2 Metod Seçimi

Gözle karşılaştırma metodu çoğu kullanma suyu için uygulanabilir. Endüstriyel atıklarla kirlenmiş sularda olağandışı renk açığa çıkabileceğinden gözle karşılaştırma metodunda eşleştirme mümkün olmayabilir. Bu gibi durumlarda enstrümantal metod kullanmak gerekir. Numunenin rengi platin-kobalt standartlarının renginden farklı olsa bile, spektrofotometrik yöntemle üniform bir renk farklılığını temsil eden tek renk değeri ölçülebilir.

## 7.3 Renk Tayini

Renk değeri bilinen standart çözeltiler numune ile karşılaştırılarak numunenin rengi tesbit edilebilir. Karşılaştırma, doğru kalibre edilmiş özel renkli cam disklerle de yapılabilir. Renkli disklerin ya su haricindeki özel renkli sıvıların laboratuvar çalışmaları için standart olarak kullanılabilmesi için kobalt-platin standartlarına karşı kalibre edilmesi gerekir. Rengin ölçümünde **platin-kobalt** yöntemine göre standart birim olarak, kloroplatinat iyonu formunda olan 1 mg/l platinin ürettiği renk kullanılır. Özel durumlarda renk tonlarını eşleştirmek için kobalt/platin oranı değiştirilebilir. Sularda bulunan doğal rengin ölçümünde platin-kobalt yöntemi kullanışlıdır. Platin-kobalt yöntemi rengi çok fazla olan endüstriyel atıksular için elverişli değildir. Farklı renklerdeki endüstriyel atıksular için renk karakterizasyonu ya da renk giderme çalışmalarının performansını değerlendirirken, her renk için spesifik olan diğer bir ifade ile ışığın maksimum düzeyde absorblandığı dalga boyunda çalışılmalıdır. Ancak, bu şekilde elde edilen sonuçlar platin-kobalt standartları ile direk olarak karşılaştırılmaz.

### Standartların hazırlanması

- a) Potasyum kloroplatinat çok pahalı bir kimyasal madde olduğu için yeterli miktarda temin edilemezse metalik platinden kloroplatinik asit hazırlanabilir. Kloroplatinik asitin havanın nemine karşı ilgisi (havanın nemini absorblaması) fazla olduğu için ticari kloroplatinik asit kullanılamaz. Potasyum kloroplatinat nem tutmaz.
- b) 1.246 g potasyum kloroplatinat,  $K_2PtCl_6$ , (500 mg metalik platine eşdeğer) ve 1.00 g kristal kobalt klorür,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , (250 mg metalik kobalta eşdeğer) saf su ve 100 ml konsantre HCl içerisinde çözülür ve saf su ile 1000 ml'ye tamamlanır. Bu stok çözeltinin rengi 500 birimdir.
- c) Stok çözeltiden 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0 ve 7.0 ml alınarak 50 ml'lik nessler tüplerine, sırası ile, rengi 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 ve 70 birim olan standartlar hazırlanır. Bu çözeltiler kullanılmadıkları zamanlarda buharlaşmaya ve kirlenmeye karşı korunmalıdır.

#### **Araç ve gereç**

**Spektrofotometre:** 10 mm ışık yollu absorpsiyon küveti yatağı olmalı ve 10 nm ya da düşük dalga boylu spektral banda sahip olmalıdır. Işık kaynağında üretilen ışığın dalga boyu 400 nm'den 700 nm'ye kadar ayarlanabilmelidir.

Renk tayini için genellikle bulanıklık ve rengi birlikte ya da bu iki parametrenin dışında hazır kitlerle başka bileşenleri de analiz edebilen fotometreler kullanılır.

**Filtrasyon sistemi:** Nuçe erleni, vakum pompası, filtre kağıdı, ve diğer süzme aparatı. Süzme işleminde 0.45 µm gözenek çaplı filtre kağıdı kullanılmalıdır.

**pH metre:** Probun kalibrasyonu yapılmış olmalıdır.

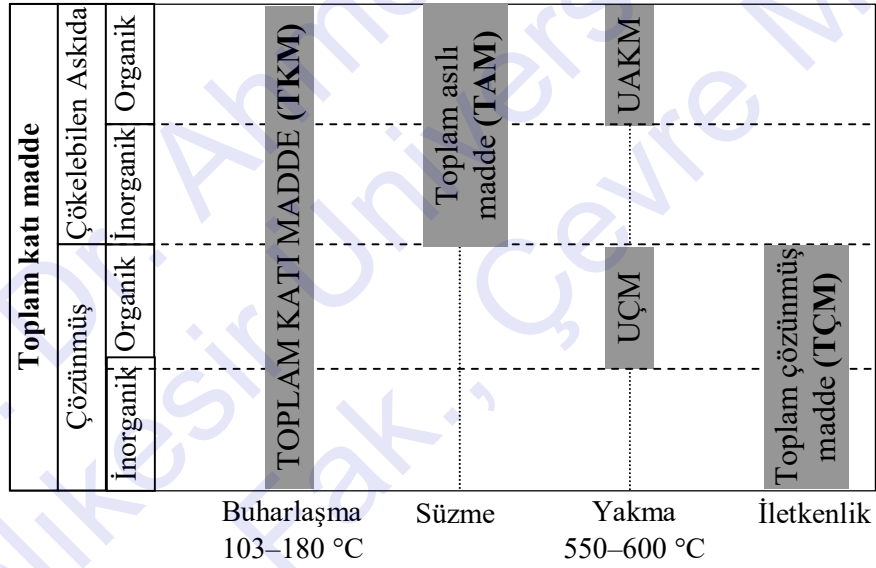
**Nessler tüpleri:** Renk karşılaştırması standart Nessler tüpleri ile yapılabilir (20 cm uzunluğunda, 50 ml hacminde, 25 ve 50 ml hacim çizgileri işaretlenmiş ve şilifli kapaklı renksiz cam şişe).

#### **Hesaplama**

Numunenin rengi 70 mg/l Pt'den fazla ise seyreltme ile renk okunabilir aralığa getirilir. Numunenin rengi ile standartların rengi tam olarak eşleşmiyorsa, uygun bir açıklama ile bir değer belirtilebilir.

## 8 KATI MADDELER

Katı maddeler evsel ve hemen her tür endüstriyel atıksuların temel kirletici parametrelerinden biridir. Drenaj suları önemli oranda çözünmüş ve askıda katı madde içerir. Suda bulunabilen çok sayıda organik ve inorganik maddenin ayrı ayrı tayini mümkün olmadığından katı maddeler kollektif parametre olarak değerlendirilir. Birim hacimdeki su numunesinin 103–105°C da buharlaştırılması sonucu elde edilen madde ağırlığına toplam katı madde denir. Bu maddelerin bir kısmı filtrasyon ile tutulabilir (askıdaki madde), bir kısmı ise filtrasyon ile tutulamaz (çözünmüş madde). Deney yöntemleri ise toplam katı maddeleri ve diğer katı madde türlerini tür ayırımı yapmadan ölçen ve hiç bir zaman mutlak değerleri ifade etmeyen ampirik karakterde yöntemlerdir. Toplam katı madde, çözünmüş ve askı maddesi olarak iki gruba ayrılabilir. Her grup içinde de sabit ve uçucu katı maddelerin ayırımı yapılabilir. Ayrıca, çökelebilen ve yüzücü madde tanımı da yapılır. Tanımlar, tayinde kullanılan yöntem baz alınarak yapılmaktadır. Katı madde türleri Şekil 10 ve Şekil 11’de gösterilmiştir.



Şekil 10 Katı madde türleri

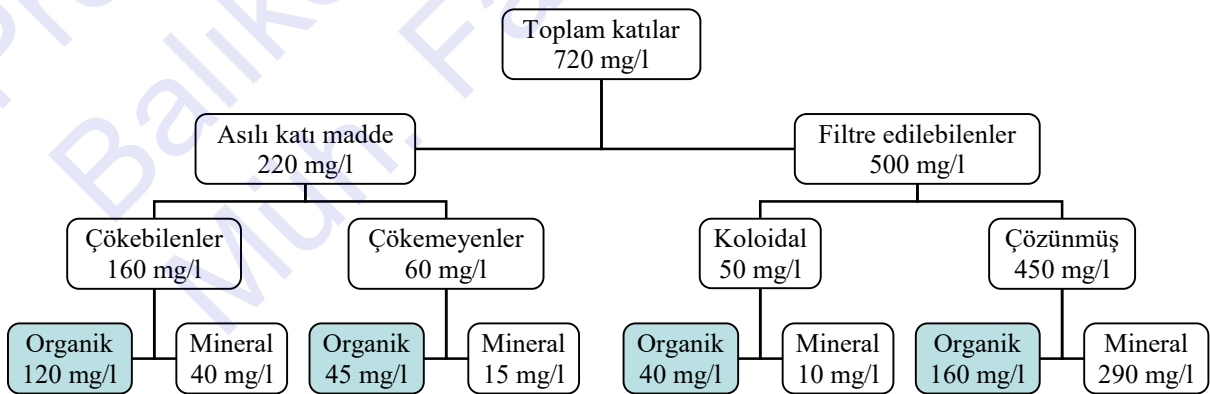
TKM	=	TÇM	+	AKM
		=		=
UKM	=	UÇM	+	UAKM
		+		+
TSM	=	SÇM	+	SAKM

Şekil 11 Suda bulunan katı madde türleri ve aralarındaki ilişki (Mihelcic, 1999)

Şekilde belirtilen yöntemlerin uygulama şekilleri, ölçülen büyüklükleri etkiler. Mesela, askıda katı madde ile çözünmüş katı madde arasındaki ayırım, kullanılan filtrenin desteğine, türüne, gözenek (por) genişliğine, alanına, kalınlığına ve filtrede kalan malzeme miktarına bağlıdır.

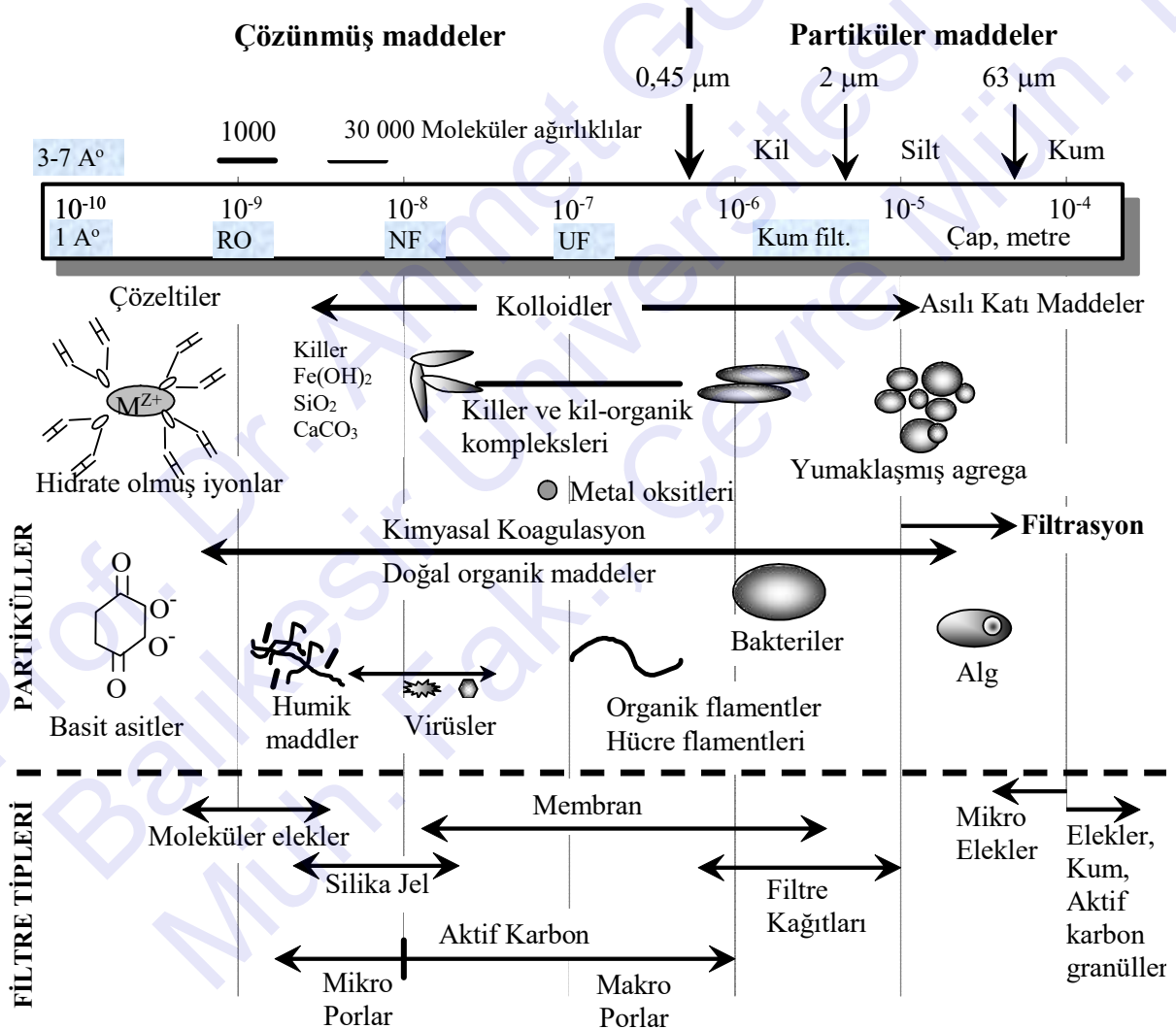
Kurutma için genelde standart olarak 103–105°C veya 180±2 °C kullanılmaktadır. 103–105 °C’de kristal su hemen tamamen kalırken mekanik bağlı su da yapıya bağlı olarak kısmen kalabilir. Bikarbonatlar bu sıcaklıkta CO<sub>2</sub> kaybı ile karbonatlara dönüşür. Organik maddelerin uçuculuk veya parçalanması ile kaybı çok azdır. Mekanik suyun yavaş ayrılması sebebiyle bu sıcaklıkta sabit tartıma gelmesi madde yapısına bağlı olarak genellikle uzun zaman alır. 180 ± 2 °C’de mekanik su tamamen uzaklaştırılır. Kristal suyu da büyük ölçüde uzaklaştırılır. Ancak, özellikle sülfat tuzlarının bulunması halinde bir kısım kristal suyu kalabilir. Organik maddeler kısmen parçalanır. Bikarbonatlar tamamen karbonata dönüşür, oluşan karbonatlar kısmen oksit veya bazik tuzlara dönüşebilir. Klorür veya nitrat tuzlarından bir kısmı uçuculuk sebebiyle kaybedilebilir. Bu değişimler dikkate alınarak standart olarak toplam katı madde ölçümleri 103–105 °C’de, mineral içeriğin yüksek olduğu toplam çözünmüş madde ölçümleri 180 °C’de yürütülmektedir.

Katı maddeler sulara askıda veya çözünmüş halde bulunan bütün maddeleri içerir. Katı maddeler su kalitesini olumsuz yönde etkilerler ve içme sularında istenmeyen tad veya koku meydana getirebilirler. Bu sebeplerden dolayı, TKM tayini su kalitesini belirleyen önemli parametrelerden biridir. Aynı zamanda pisu tasfiyesinde biyolojik ve fiziksel tasfiye proseslerinin verimliliğini ve atıksu çıkış değerlerinin standartlara uygunluğunu belirlemek açısından da önemlidir. Katı maddeler ağırlık olarak kullanılmış suyun bir miktarını teşkil etse dahi suların tasfiyesinde en önemli kirletici parametrelerdendir.



Şekil 12 Orta kuvvetlilikteki evsel atıksularda bulunan katı maddelerin sınıflandırılması (Metcalf&Eddy, 1991).

Katı maddelerin bir kısmı organik, bir kısmı ise inorganiktir. Orta kuvvetlilikteki evsel atıksularda bulunan katı maddelerin sınıflandırılması Şekil 12’de gösterilmiştir. Atıksulardaki kirletici partiküllerin boyutları, Şekil 13’de görüldüğü gibi 0.001–100  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Su ortamlarındaki kirleticilerin çözünmüş ve partiküler kısımlarının ayrılmasında yaygın olarak 0.45  $\mu\text{m}$  gözenek çaplı filtre kâğıtları kullanılır ve filtreden geçebilenler çözünmüş olarak kabul edilir. 10  $\mu\text{m}$ 'den küçük partiküller genellikle kolloid olarak adlandırılır. Debye Hückel eşitliğinde çözünmüş bileşenlerin en büyük çapı 11 Å olarak kabul edilmektedir. Buradan, en düşük kolloid çapı 0.001  $\mu\text{m}$  olarak kabul edilebilir. 1  $\mu\text{m}$ 'den küçük çaplı partiküllerin birim ağırlığı başına yüzey alanı fazladır ve bu yüzden uzun bekleme sürelerinde bile çökmezler.



Şekil 13 Su ve atıksu ortamlarında bulunabilen kirleticiler ve boyutları (Ranville ve Schmiermund 1998, Metcalf & Eddy 1991).

## 8.1 İletkenlik

İletkenlik bir çözeltilinin elektriği iletme kabiliyetidir. Bu kabiliyet çözeltideki iyonların cinsine, mobilitesine, değerliğine, toplam ve izafi konsantrasyonlarına bağlıdır. İnorganik asit, baz ve tuzlar genelde iyi iletkenlerdir. Buna karşılık iyonlaşmamış organik bileşikler elektriği hiç iletmez veya çok az iletirler. İletkenlik laboratuarda direnç ölçümüyle gerçekleştirilir. Direnç, iletkenin alanı ile ters, uzunluğu ile doğru orantılıdır. Bu sebepten direnç ölçümünde kullanılan ölçüm hücresinin karakteri büyük önem taşır. Ölçümlerde elektrodlar özgül direncin belli bir kesrini verir, bu kesir;

$$C = \frac{\text{Ölçülen direnç, } R_m}{\text{Özgül direnç, } R_s} \quad (22)$$

olarak C, hücre sabiti ile tanımlanır. C bilindiğinde özgül iletkenlik;

$$K_s = \frac{C}{R_m} \quad (23)$$

Formülü ile hesaplanır. Özgül direnç sıcaklığa bağlı olduğundan ölçümlerde sıcaklığın mutlaka dikkate alınması gerekir. İletkenliğin birimi, birim uzunluk için direncin tersi (mho) birimi kullanılarak mho/cm veya daha çok kullanılan  $\mu\text{mho/cm}$ 'dir. SI birimleriyle mho siemens olarak gösterildiğinden, uzunluk ölçüsü olarak m alınarak S/m, mS (mili-siemens)/m ya da  $\mu\text{S/cm}$  (mikro-siemens)/cm olarak gösterilir.  $\text{mS/m} = \mu\text{mho/cm}$ 'dir. İçme sularının iletkenliği 50–1500  $\mu\text{mho/cm}$  arasındadır. Toplam çözünmüş madde içeriği ile iletkenlik değişir. İki büyüklük arasında doğrudan ilişki yoktur. Kalitesi zamanla değişmeyen bir su için bu ilişki kurulabilir. Genelde iletkenlikten, 0,55–0,90 arasında bir faktör kullanılarak toplam çözünmüş maddeye geçilebilir. İletkenlik, suda bulunan bileşenlerin iyonik güçlerinin hesabında aşağıdaki denkleme göre büyük kolaylık sağlamaktadır.

$$\begin{aligned} \text{İyonik güç } (\mu) &= \text{Toplam çözünmüş madde (TÇM, mg/l)} \times 2.5 \times 10^{-5} \\ &\text{ya da} \\ \text{İyonik güç } (\mu) &= \text{İletkenlik } (\mu\text{S/cm}) \times 1.6 \times 10^{-5} \end{aligned} \quad (24)$$

**Organik Katılar:** Bunlar mikroorganizmalar, bitkiler ve sentetik organik bileşiklerden oluşur. Esas itibariyle C, H ve O ihtiva eden bu maddelerin bir kısmı N, S veya P ile bileşik halindedir. Aynı zamanda bu maddeler bakteri ve diğer canlı mikroorganizmalar ile parçalanabilirler.

**İnorganik Katılar:** Bunlar inert maddelerdir. Sülfatlar gibi bazı inorganikler daha basit



bileşiklerine ayrılır. Kum, çakıl, silt ve mineral tuzlar inorganik katılar arasında sayılırlar. Bunlar yanıcı özellikte değildir.

## 8.2 Çökebilin Katı Maddeler

Çökebilin Katı Madde (ÇKM), belirtilmiş bir sürede askıdaki katı maddelerden ayrılarak çöken maddelerdir. Raporlarda, hacim cinsinden (ml/l) veya ağırlık cinsinden (mg/l) olarak verilir.

- a. **Hacimce:** Imhoff<sup>2</sup> konisinin 1 litre işaretine kadar atıksu doldurulur. 45 dakika çökme için bırakılır ve sonra bir cam çubukla çok hafifçe kenarlardan karıştırılıp 15 dakika daha çökmeye bırakılır. Çökebilin kısmın miktarı Imhoff konisinin dibinden okunarak ml/l olarak kaydedilir.
- b. **Ağırlıkça:** İyice karıştırılmış numunede AKM tayini yapılır. Imhoff konisine 1 litre su numunesi doldurulup (tercihen bu kısım 9 cm'den büyük çapta ve en az 20 cm derinlikte bir cam kaptay yapılmalıdır) 1 saat dinlendirilir. Bu sürenin sonunda su yüksekliğinin tam ortasından sifon ile numune olarak AKM (askıda katı madde) analizi yapılır. Analiz sonucu Çökemeyen Katı Madde Miktarı olarak kaydedilir.

Çökebilin katı madde, belirli koşullar altında ve sürede, bulunduğu kabın dibine çökerek birikebilin ve genellikle sediment maddeleri, kum tanecikleri, çok ince kil, silt, çamur ve organik maddeleri ihtiva eden bir karışımdır. Çökebilin katı maddeler, Imhoff konisi ile 45 dakika içinde koni dibinde toplanan madde hacmi belirlenerek ml/l olarak toplam askıdaki katı maddeleri ihtiva eder.

### Deneyin Yapılışı

Çökebilin katı madde tayini yapılacak su numunesi iyice karıştırılır ve Imhoff konisinin bir litre çizgisine kadar doldurulur. Koni 45 dakika süre ile kendi haline bırakılarak numune içerisinde bulunan maddelerin çökmesi sağlanır. Bu çökme işleminden sonra uzun bir cam çubuk ile koninin kenarları hafifçe karıştırılarak veya cam çubuk koni içerisinde dairesel olarak hafifçe hareket ettirilerek kenarlara yapışan maddelerin koninin dibine doğru hareketi sağlanır. Bu işlemin bitiminden itibaren 15 dakika müddetle bu katı maddelerin de koninin dip kısmında çökmesi için beklenir. Bu bekleme süresinin sonunda Imhoff konisi içerisindeki

---

<sup>2</sup>Borosilikat cam veya çok berrak bir plastikten yapılmış, kademeli olarak ve detaylı bir şekilde derecelendirilmiş 1 litre hacminde koni.



ökelmif katı maddenin hacmi, koninin kenarında bulunan ölçü yardımı ile ml/l olarak okunur ve doğrudan sonuç olarak kaydedilir.

### **Gravimetrik metot ile çökebilendir katı madde tayini**

Çökebilendir katı madde tayini yapılacak olan su numunesinin toplam askıdaki katı madde tayini yapıldıktan sonra belirli bir hacminin uygun bir kaptadır, belirli bir zaman süresince bekletilerek dipte çökebilendir ve üstte yüzen maddeler dışında kalan kısmından tekrar numune alınarak askıdaki katı madde tayini yapılır. Tayin edilen iki askıdaki katı madde arasındaki fark mg/l olarak çökebilendir katı maddeleri ifade etmektedir.

### **Deneyin yapılışı**

Bu deney yöntemi, özellikle evsel atık sular olmak üzere bütün suların çökebilendir katı maddelerinin tayini için en iyi methoddur. Bu işlemdede çökeltme süresi sonunda numunede bulunan çökebilendir katı maddeler süspansiyon içerisinde askıda kalmamalıdır. Dolayısıyla ya dibe çökmeli veya üstte yüzer durumda bulunmalıdır.

Bu metodun uygulanmasından önce, sonuçların hesaplanmasında kullanılmak üzere analize tabi tutulan su numunesinin ihtiva ettiği toplam askıdaki katı madde miktarı mg/l olarak tayin edilmelidir.

İyice karıştırılmış bir litre su numunesi yüksekliği 20 cm'den çapı ise 9 cm' den daha küçük olmayan, taksimatlı ve silindir şeklinde olan bir cam kap içerisine konur. Bir saat süre ile bekletilir ve içerisindeki maddeler çöktürülür. Bu süre zarfında numune kabı herhangi bir şekilde hareket ettirilmemelidir.

Çöktürme işleminin sonunda, çökelmif olan maddeler yerinden hareket ettirilip numune bulandırılmadan ve üstte yüzer durumda bulunan materyal hareket ettirilmeden çökmüş materyal (çamur) yüzeyi ile üst yüzey arasındaki orta noktadan ve kabın merkezinden 250 ml numune sifonla alınır. Alınan bu 250 ml'lik numune içerisinde bulunan askıdaki katı madde miktarı, ya numunenin tamamında veya alınacak belli bir kısmında yapılacak deney ile mg/l olarak tayin edilir. Bu işlem ile elde edilen sonuç mg/l olarak çökelmeyen madde miktarını verir.

Bu metodun uygulanmasında kullanılan numune bir litreden daha az olmamalıdır. Ayrıca gerektiğinde yüksekliği yine 20 cm fakat daha büyük çaplı, taksimatlı bir cam kap ile, dolayısıyla daha büyük hacimli bir su numunesi de kullanılabilir.

**Hesaplama**

Çökebilir katı madde aşağıdaki formülle hesaplanır.

Çökebilir katı madde (mg/l) = Toplam askıdaki katı madde (mg/l) - Çökemeyen katı madde (mg/l)

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

### 8.3 Askıdaki Katı Maddeler

Su içinde askıda kalan ve uzun süre içinde çökelebilen çok küçük çaplı organik ve inorganik katı maddelere askıdaki katı maddeler (AKM) denir. Askıda maddeler özellikle sularda bulanıklık, ışık geçirgenliğini azaltıcı etki ve alıcı ortamda dip birikintilerine yol açarak su canlılarını etkilerler. Askıda Katı Maddeler, suda partikül halde bulunurlar. Bu çözünür halde olmayan maddeler ya çökebilen nitelikte, ya da çok ufak boyutlarda ve elektrik yükü sahip olmaları sebebi ile askıda kalırlar.

Askıda Katı Maddelerin tayinleri, gravimetrik yöntem esasına dayanmaktadır. Bunlar gözenek boyutu 1–2 (1.2)  $\mu\text{m}$  olan filtrelerden süzülerek ayrılabilir (Whatman GF/C, S&S GF53 ya da muadili filtre kağıtları).

Askıdaki katı madde tayini için su ya santrifüj edilerek veya süzülerek toplam katı madde miktarı belirlenebilir. Toplam askıdaki katı maddeler içinde bulunan organik madde miktarını belirlemek için süzölmüş ve 105 °C deki etüvde kurutulmuş olan maddeler 600°C deki fırında yakılır. Kalıntı inorganik maddeleri ifade eder.

Askıdaki katı madde tayini mümkün olduğunca çabuk yapılmalıdır. Su numunelerinin çoğu kararlı halde değildir. Su numunelerinin bileşimi; muhafaza süresine, taşıma koşullarına, pH değerine ve suyun kimyasal bileşimine bağlı olarak zamanla değişebilir.

#### Cihazlar

- Vakum veya basınçla süzme cihazı
- Borosilikat cam yünü süzgeçler

Süzgeçler, yuvarlak ve süzme cihazına uygun çapta olmalıdır. Tanık deneyde kütle kaybı, her bir süzgeç için 0.3 mg'dan az olmalıdır. Birim alan başına kütle miktarı, tercihen 50–100 g/m<sup>2</sup> arasında olmalıdır.

Süzme sırasındaki kütle kaybı, numune yerine 150 ml damıtık su kullanılarak belirlenir. Süzgeçler, suda çözünen bileşenlerinin uzaklaştırılması için önceden yıkanır. Süzgeçler, ayrı ayrı veya 10'dan az sayıda olmak şartıyla, 150 ml damıtık suyu süzerek ön yıkamaya tabi tutulur ve 105 °C'de en az 1 saat kurutulur. Yığın halindeki süzgeçlerin, damıtık suda birkaç saat bekletilerek yıkanmaları önerilir. Yıkama suyu uzaklaştırılır ve süzgeç kullanılmadan önce 105 °C'de en az 1 saat veya tercihen bir gece kurutulur.

## Reaktifler

1. Referans süspansiyon, mikrokristalin selüloz, 500 mg/l'lik

İnce tabaka kromatografisi için uygun veya eşdeğer nitelikteki kuru mikrokristalin selülozdan 0,500 g tartılır, saf su ile 1000 ml'ye tamamlanır. Süspansiyon, kullanılmadan önce iyice çalkalanır. Süspansiyon 3 ay muhafaza edilebilir.

2. Referans çalışma süspansiyonu, 50 mg/l'lik

Referans süspansiyon, tamamen homojen hale gelinceye kadar çalkalanır. Bu süspansiyondan 100 ml'si 1000 ml'ye seyreltilir. Süspansiyon, kullanılmadan önce iyice çalkalanır. Bu reaktif, günlük hazırlanır.

## Deneyin yapılışı

Numuneler, tercihen saydam maddeden yapılmış şişelere alınır. Yeterli karışımın sağlanabilmesi için şişeler tam olarak doldurulmamalıdır.

Numuneler, askıda katı maddeleri tayin etmek için alındıktan hemen sonra, tercihen 4 saat içerisinde analiz edilmelidir, 4 saat içerisinde analiz edilemeyecekse, karanlıkta ve 8°C'nin altında, ancak, donmayacak sıcaklıkta muhafaza edilmelidir. Askıdaki katı madde tayini için kullanılacak numunelere hiçbir koruyucu madde ilave edilmemelidir.

Filtre, düzgün yüzeyi aşağı gelecek şekilde süzme cihazının huni kısmına yerleştirilir ve cihaz bir vakum veya basınç hattı ile irtibatlandırılır. Numune şişesi kuvvetlice çalkalanır ve gerekli hacimde numune, bir defada ölçülü silindire aktarılır.

Numunenin hacmi, filtre üzerinde kalan kuru artık miktarı 5–50 mg arasındaki optimum tayin aralığı içinde olacak miktarda belirlenir. Ancak numunenin hacmi bir litreyi geçmemelidir. Sonucun geçerli sayılması için en az 2 mg kuru artık madde elde edilmiş olmalıdır. Numunenin hacmi 25 ml'den az ise, tartılarak belirlenir.

Numune süzülür, mezür yaklaşık 20 ml saf su ile yıkanır ve aynı su, filtreyi yıkamak için de kullanılır. Huninin iç yüzeyleri de 20 ml saf su ile yıkanır. Numunedeki çözülmüş katı madde muhtevası 1000 mg/l'den fazla ise, filtre saf su ile her seferinde 50 ml kullanılarak 3 kere yıkanır. filtrenin kenarlarının da yıkanmasına özen gösterilir.

Süzme, genellikle 1 dakikadan daha az bir sürede tamamlanır. Ancak bazı sular filtre kağıdının gözeneklerini tıkayan veya genişliklerini azaltan maddeler ihtiva edebilir. Bu

durum, numune hacmine bağlı olarak süzme süresini artırır. Filtre kâğıdında bu tür bir tıkanıklık tespit edilirse, tayin daha küçük hacimler kullanılarak tekrarlanmalıdır.

Filtre kâğıdı yeterince kurduğunda vakum (veya basınç) uygulamasına son verilir. Filtre kâğıdı, uçları düz olan bir pensle dikkatlice huniden alınır. İstenirse, süzgeç katlanabilir. Filtre kâğıdı, kurutma sehpası üzerine yerleştirilir ve etüvde  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 1-2 saat kurutulur. Filtre kâğıdı etüvden çıkarılır, teraziyi çevreleyen hava ile dengeye gelmesi için bekletilir ve daha önceki gibi tartılır.

### **Kontrol Deneyi**

Deney, su numunesi yerine 200 ml referans çalışma süspansiyonu kullanılarak tekrar edilir. Geri kazanma % 90 ila % 110 arasında olmalıdır.

### **Hesaplama**

Askıda katı madde konsantrasyonu, AKM mg/l olarak aşağıdaki bağıntı yardımı ile hesaplanır.

$$AKM = \frac{1000 \times (A - B)}{\text{Numune Hacmi, ml}} \quad (25)$$

Burada;

A: Süzme sonrası filtre kâğıdı ve kalıntının kütlesi, mg

B: Süzme öncesi filtre kâğıdının kütlesi, mg

#### 8.4 Toplam Çözünmüş Katı Madde Deneyi

Filtreleme işlemi sonucu filtreden geçebilen maddeleri ifade eder. İyice karıştırılmış numune, filtre kâğıdından süzülür, süzüntü (filtrat) darası alınmış bir kapsülde kuruyuncaya kadar buharlaştırılır ve sabit tartıma kadar kurutulur. Kapsüldeki ağırlık artışı çözünmüş madde miktarını verir.

##### Anlam ve önemi

Yüksek çözünmüş madde konsantrasyonundaki içme suları tat ve lezzet bakımından daha az revaçta olurlar. Ayrıca, bu tür suların bulunduğu yörelerden geçen insanlar üzerinde istenmeyen ters fizyolojik reaksiyonlara neden olabilirler. Bu sebeplerden dolayı içme suyunda en fazla 500 mg/l çözünmüş madde olması arzu edilir. Yüksek konsantrasyonda çözünmüş maddeli sular birçok endüstri kolu için de kullanışsızdır. Hatta ısı değiştiricilerde kullanılacak suların çok az çözünmüş madde ihtiva etmesi mecburiyeti olduğundan, kullanılacak suların iyon değiştiricilerden geçirildiği de unutulmamalıdır.

##### Ölçüm prensibi

İyice karıştırılmış numune, filtre kâğıdından süzülür, filtrat darası alınmış bir kapsülde kuruyuncaya kadar buharlaştırılır ve 180°C’de sabit tartıma kadar kurutulur. Kapsüldeki ağırlık artışı çözünmüş madde miktarını verir.

##### Hata ve girişimler

Önemli ölçülerde kalsiyum, magnezyum, klorür ve sülfat ihtiva eden sular higroskopik (rutubet çekici) olabilir ve uzun bir kurutma, hatta itinalı desikatörde bekletme ve hızlı tartım gerektirirler. Bikarbonatça zengin numuneler bikarbonatın karbonata dönüşmesini sağlamak için, daha fazla dikkat ve muhtemelen 180°C’de daha fazla süre kurutma gerektirecektir. 180°C’de yapılan çalışmalar sonucunda, bulunan tartım değeri sudaki her maddenin tek tek analizinden bulunacak toplam değere yaklaşmaktadır. Bu yaklaşıklığı daha düşük sıcaklıklarda başarmak mümkün olmamaktadır. Kapsülde 200 mg’dan fazla bakiye oluşturacak kadar numune alınması da çözünmüş maddelerin kullanılan malzemelerde sıvaşarak kabuk bağlama ihtimali sebebiyle istenmemektedir.

##### Araç ve gereçler

- Porselen kroze: 100 ml hacimli
- Buhar banyosu: 100°C’ye ayarlı

- c. Desikatör
- d. Etüv: 180°C'ye ayarlı
- e. Analitik terazi: 0.1 mg hassasiyette
- f. Filtre kâğıtları: 0.45 µm gözenek çaplı, 4.5 cm çapında dairesel.

### Deneyin yapılışı

- a. **Filtre kâğıdının hazırlanması:** Filtre kâğıtları filtrasyon tertibatına yerleştirilir. Bunlardan üç kez 20 ml distile su filtre edilir. Suların tamamen akması beklenir ve alttaki süzüntüler lavaboya dökülür.
- b. **Porselen krozelerin hazırlanması:** Temiz kapsül 1 saat 180°C'de ısıtılır. En az yarım saat desikatörde bekletilir. Kullanmadan hemen önce tartarak darası alınır.
- c. **Numune hacmi ve filtre kâğıdı seçimi:** Numune hacmini 2,5 ve 200 mg kurutulmuş bakiye elde edecek şekilde seçilir. Eğer numunenin süzülmesi 10 dakikadan fazla zaman alıyorsa, daha büyük gözenek çaplı filtre kâğıdı kullanılır veya kurutma bakiyesi en az 2.5 mg olacak şekilde daha az numune süzülür.
- d. **Numunenin Analizi:** Hacmi ölçülerek alınmış iyice karıştırılmış numune filtre kâğıdından süzülür. Filtre kâğıdı 3 kez 10 ml saf su ile yıkanır. Suların tamamen akması beklenir. Filtrenin altına geçen su porselen krozeye doldurulur ve su banyosu üzerinde buharlaşmaya bırakılır. Buharlaştırmadan sonra kapsül etüvde 180°C'de en az 1 saat süreyle bekletilir. Ortam sıcaklığına gelinceye kadar desikatörde soğutulur. Soğumuş porselen kroze terazide tartılır.

### Hesaplama

$$TÇM = \frac{1000 \times (A - B)}{\text{Numune Hacmi}} \quad (26)$$

Burada;

A: Kurutulmuş bakiyenin ağırlığı + Kroze darası

B: Kroze darası (mg)

### 8.5 Sabit ve Uçucu Katı Madde

TKM, AKM, ÇKM'den elde edilen bakiyeler 550 °C'de yakılır. Uçucu maddelerin kaybı sonucu geriye kalan katılar, sabit toplam, çözünmüş ve askıda katı maddeleri temsil eder.

Sabit ve uçucu katı madde tayini, atıksu arıtma tesislerinin kontrolünde önemlidir. Çünkü aktif çamur ve endüstriyel atıksuların katı kısımlarında mevcut olan organik maddelerin miktarları hakkında kabaca bilgi verir.

Kurutma esnasında uçucu maddeler kaybolarak uçucu maddelerin tayininde negatif hatalar oluşabilir. Sabit (yanıcı olmayan) katı madde konsantrasyonu uçucu katı madde konsantrasyonundan düşük ise bu, önemli hatalara sebep olabilir. Böyle durumlarda uçucu katı maddeler başka metotlarla (Toplam Organik Karbon, TOK) ölçülür.

Prof. Dr. Ahmet GÜNEY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



## 8.6 Çözülmüş Problemler

**Örnek 1:** *Analiz sonuçlarının hesaplanması (Metcalf&Eddy, 1991)*

Bir atıksu numunesinin 50 ml'si ile yapılan katı madde tayini deneyine ait daralar aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.

- Buharlaştırma krozesinin darası :53.5433 g
- 105 °C'de kurutulduktan sonra kalıntı + kroze :53.5793 g
- 550 °C'de yaktıktan sonraki kalıntı + kroze :53. 5751 g
- Whatman GF/C filtre kağıdı (Gözenek çapı 1.2 µm) darası : 1.5433 g
- Whatman GF/C filtre kağıdı + 105 °C'de kurutulduktan sonra üzerindeki kalıntı: 1.5553 g
- Whatman GF/C filtre kağıdı + 550 °C'de yaktıktan sonra üzerindeki kalıntı : 1.5531 g

Toplam katı madde konsantrasyonunu (TKM), toplam uçucu katı konsantrasyonunu (UKM), asılı katı madde konsantrasyonunu (AKM) ve uçucu asılı katı madde konsantrasyonunu (UAKM) hesaplayınız.

**Çözüm:**

$$TKM = \frac{(53.5793 \text{ g} - 53.5433 \text{ g})}{50 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 720 \text{ mg/l}$$

$$UKM = \frac{(53.5793 \text{ g} - 53.5751 \text{ g})}{50 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 84 \text{ mg/l}$$

$$AKM = \frac{(1.5553 \text{ g} - 1.5433 \text{ g})}{50 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 240 \text{ mg/l}$$

$$UAKM = \frac{(1.5553 \text{ g} - 1.5531 \text{ g})}{50 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 44 \text{ mg/l}$$

**Örnek 2:** *TKM, UKM ve SKM hesabı*

Bir evsel atıksu numunesinin 100 ml'sinde TKM, UKM ve SKM parametrelerini belirlemek üzere aşağıdaki laboratuvar çalışması gerçekleştirilmiştir.

- Buharlaştırma krozesinin darası :48,6212 g
- 105 °C'de kurutulduktan sonra kalıntı + kroze :48,6432 g
- 550 °C'de yaktıktan sonraki kalıntı + kroze :48,6300 g

Atıksu numunesinin TKM, UKM ve SKM konsantrasyonlarını hesaplayınız.

**Çözüm:**

$$TKM = \frac{(48.6432 \text{ g} - 48,6212 \text{ g})}{100 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 220 \text{ mg / l}$$

$$SKM = \frac{(48,6300 \text{ g} - 48,6212 \text{ g})}{100 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 88 \text{ mg / l}$$

$$UKM = 220 - 88 = 132 \text{ mg / l}$$

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## 9 KLORÜR

Klorür ( $\text{Cl}^-$ ), tüm tabii ve kullanılmış sulara bulunan başlıca anyondur. Doğada en fazla bulunan halojen olarak bilinir. Yeraltı sularına çözünme yolu ile ya da tuzlu su-tatlı su girişimleri sonucu katılabilir. Sulara  $\text{NaCl}$  şeklinde, ayrıca  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{MgCl}_2$  olarak bileşikler halinde bulunur. Eğer sudaki klorür içeriği  $\text{NaCl}$  tuzundan ileri geliyorsa, 250 mg/l klorür konsantrasyonu suda belirgin bir tuzluluk tadı oluşturur. Eğer klorür konsantrasyonu  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  kanyonları ile bulunuyorsa 1000 mg/l gibi daha yüksek konsantrasyonda bile suda tuzlu bir tad oluşturmaz. Kullanılmış sulardaki klorür içeriği, içme sularına nazaran çok daha fazladır. Çünkü insan diyetinin temel maddelerinden olan tuz ( $\text{NaCl}$ ) dışkı ve idrar vasıtasıyla atılır. İnsan ürininde günde kişi başına 6 gr kadar klorür atılmaktadır. Deniz sahillerindeki kullanılmış suların klorür içeriği tuzlu suyun kanalizasyon sistemlerine sızması sebebiyle daha yüksek olabilir.

Yüksek oranda klorür içeren sular metalik borulara ve yapılara zararlıdır. Klorür birçok çevre mühendisliği araştırmalarında iz element olarak kullanılır.

Klorürün tayini için 5 yöntem geliştirilmiştir:

- I. **Arjantometrik yöntem:** Nispeten temiz ve titrasyon için alınan numunede 0.15 ila 10 mg  $\text{Cl}^-$  olması halinde uygundur.
- II. **Civa nitrat yöntemi:** Titrasyon dönüm noktası kolayca gözlenen basit bir yöntemdir.
- III. **Potansiyometrik yöntem:** Renkli ve bulanık atıksu numunelerindeki klorür tayini için kullanılır. Numuneye ön işlem yapmak gerekmez.
- IV. **Ferrisiyanid yöntemi:** Otomatize edilmiş bir klorür tayin yöntemidir ve birçok laboratuarda rutin analiz yöntemi olarak kullanılmaktadır.
- V. **İyon kromatografisi yöntemi:**

## 9.1 Arjantometrik Yöntem İle Klorür Tayini

Nötral ya da çok alkali bir çözeltide, potasyum kromat ( $K_2CrO_4$ ), klorürün gümüş nitratla titrasyonunun dönüm noktasını belirtmek üzere indikatör olarak kullanılır. Kantitatif olarak açık kırmızı renkli **gümüş kromat** oluşmadan önce gümüş klorür çökeler. Gümüş kromat indikatörü kimyasal çökeltme indikatörü olarak da isimlendirilir.

### Hata kaynakları

İçilebilir sularda bulunan kimyasal bileşenler normalde girişim yapmazlar. Bromür, iyodür ve siyanür gibi anyonlar pozitif girişime sebep olurlar. Sülfür, tiyosülfat ve sülfid iyonları da girişim yaparlar, fakat numune hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ile muamele edilerek bu girişim giderilebilir. Ortofosfat 25 mg/l'den fazla ise gümüş fosfat çökmesi sebebiyle girişim yapar. Ayrıca demir 10 mg/l'den fazla ise titrasyonda dönüm noktasını belirlemeyi zorlaştırır.

Numunenin kimyasal olarak dirençli cam ya da plastik numune şişelerinde muhafaza edilmesi gerekir. Numune çok uzun süre bekletilmeyecekse özel bir koruma gerekmez.

### Çözeltiler

- a. **Klorür içermeyen su:** Sudaki klorürü uzaklaştırmak için tamamen camdan veya pyrex aparatlardan saf su elde edilmelidir. Ayrıca deiyonize edilmiş saf su kullanılabilir.
- b. **Potasyum kromat indikatör çözeltisi ( $K_2CrO_4$ ):** 12.5 g potasyum kromat bir miktar saf suda çözülür. Belirli bir kırmızı çökelek oluşuncaya kadar gümüş nitrat çözeltisi ilave edilir. 12 saat bekletilir. Çözelti daha sonra filtrelendir ve saf su ile 250 ml'ye tamamlanır.
- c. **Standart gümüş nitrat ( $AgNO_3$ ) titrasyon çözeltisi, 0.0141 N:** 2.395 gr gümüş nitrat distile suda çözülür ve 1 litreye seyreltilir. 0.0141 N (0.0141 M) NaCl çözeltisi ile standardize edilir ve kahverengi şişede saklanır (1.0 ml=500 µg Cl<sup>-</sup>).
- d. **Standart sodyum klorür çözeltisi, 0.0141 N:** 824.0 mg NaCl (140°C de kurutulmuş) distile suda çözülür ve 1 l'ye tamamlanır (1.0 ml=500 µg Cl<sup>-</sup>).
- e. **Girişimlerin giderilmesi için özel reaktifler**
  - I. Alüminyum hidroksit süspansiyonu: 125 gr alüminyum potasyum sülfat ( $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) veya alüminyum amonyum sülfat ( $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ )

1 l distile suda çözülür. 60°C sıcaklığa kadar ısıtılıp yavaş yavaş 55 ml derişik amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) ilave edilir. 1 saat bekletilir. Daha sonra karışım büyük bir şişeye aktarılır ve çökelek klorür içermeyen distile su ile yıkanır. Taze olarak hazırlandığında süspansiyon yaklaşık 1 l hacim kapsar.

II. Fenolftalein indikatör çözeltisi

III. Sodyum hidroksit (NaOH), 1 N

IV. Sülfürik Asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 1 N

V. Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), % 30'luk

### Deneyin Yapılışı

- 100 ml numune veya 100 ml'ye seyreltilmiş numune alınır. Eğer numune renkli ise, 3 ml Al(OH)<sub>3</sub> süspansiyonu ilave edilir, karıştırılır, dinlendirilir, filtrenir ve yıkanır. Filtrat ve yıkama suları birleştirilir. Eğer numunede sülfür, sülfid veya tiyosülfat mevcut ise, 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilir ve 1 dakika karıştırılır.
- Titrasyon: pH'sı 7–10 civarında olan numuneler doğrudan titre edilir. pH değeri bu aralıkta olmayan numunelerin pH'sı NaOH veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ayarlanır. Numuneye 1 ml K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> indikatör çözeltisi ilave edilir. Standart AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile pembemsi-sarı renkli dönüm noktasına kadar titre edilir. Şahit numune ile aynı titrasyon işlemi tekrarlanır. Şahit için olan AgNO<sub>3</sub> sarfiyatı 0.2–0.3 ml kadardır.

### Hesaplama

$$\text{mg/l Cl}^- = \frac{(A - B) \times N \times 35450}{\text{ml numune}} \quad (27)$$

Burada;

A = Numune için sarfiyat, ml.

B = Şahit için sarfiyat, ml.

N = AgNO<sub>3</sub>'in normalitesi (AgNO<sub>3</sub> stabil bir çözelti olmadığı için standart, 0.0141 N NaCl çözeltisi ile normalitesi her analizde hesaplanmalıdır).

$$\text{NaCl (mg/l)} = \text{Cl (mg/l)} \times 1.65 \quad (28)$$

## 10 SÜLFAT

Sülfat, kimyasal formülü  $SO_4^{2-}$  şeklinde olan -2 değerlikli bir anyondur. Sülfat, doğal sularda birkaç mg/l'ten bir kaç yüz mg/l'te kadar değişen konsantrasyonlarda bulunabilir. İçme sularında sülfat standardı 250 mg/l'dir. Sodyum ve magnezyum sülfat katartik etkiye sahip olduğundan içme sularında bu bileşiklerin aşırısının bulunması istenmez.

Maden drenaj atıkları pirit (demir piriti;  $FeS_2$ ) oksidasyonu ile çevreye büyük miktarlarda sülfat verebilmektedir. Demir piriti atmosferik oksijen ile temas etmediği sürece çözünmemiş formdadır. Ancak kömür ya da başka madenlerin çıkarılması sonucu bir kısmı oksijene maruz kalır ve oksitlenerek çözülmüş forma geçer. Disülfür iyonundaki,  $S_2^{2-}$ , sülfürün oksidasyon basamağı -1'dir ve oksijen mevcut olması halinde oksitlenerek +6 oksidasyon basamaklı sülfat,  $SO_4^{2-}$ , iyonuna oksitlenir.

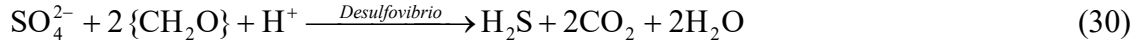


Özellikle metal işleme sanayi atıksularında yüksek konsantrasyonlarda sülfat bulunur. Sülfat kimyasal çöktürme ile metal sülfat olarak çökeltiler. Az çözünen metal sülfat tuzları azalan çözünürlük sırasına göre kalsiyum, stronsiyum, kurşun ve baryum sülfattır. Sülfat arıtımında storonsiyum ve kurşun, kendileri de kirletici olduğundan kullanımı uygun değildir. Baryum da zehirli olmasına rağmen çöktürme sonrası oluşan  $BaSO_4$ 'ün çözünürlüğü çok düşük olduğundan kullanılabilir. Ancak,  $BaCO_3$  ya da  $BaCl_2$ 'ün uygulama maliyeti yüksektir. 1000 mg/l civarında sülfat içeren tekstil, şeker, kağıt, fermantasyon ve gübre gibi endüstriyel atıksularda çözünürlüğün yüksek olması sebebiyle kalsiyum sülfat çöktürmesi uygulanamaz. Ancak, sülfatın tekstil boya banyolarında 20–60 g/l mertebesinde çok yüksek konsantrasyonlarda bulunması sebebiyle kalsiyum sülfat şeklinde çökeltilerek, kalan sülfat konsantrasyonunu 20 ve 30 °C su sıcaklığında, sırasıyla, 5000 ve 3500 mg/l'ye kadar düşürmek mümkündür (Kabdaşlı ve Tünay, 1998).

### 10.1 $H_2S$ Oksidasyonu ve Sülfatın İndirgenmesi

Organik kükürt bileşikler bakteriler tarafından bozduğunda genellikle indirgenmiş formu olan  $H_2S$  şeklindedir. Ortamda oksijenin mevcut olması halinde bazı bakteriler indirgenmiş kükürdü ( $H_2S$ ) kükürdün oksitlenmiş hali olan sülfata dönüştürebilirler. Sülfat çevrimi Şekil 14'de gösterilmiştir.

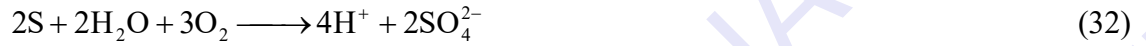
Sulardaki  $H_2S$ 'ün kaynağı genellikle organik kükürt bileşikleridir. *Desulfovibrio* bakterisi sülfatı organik maddelerin oksidasyonunda elektron alıcısı olarak kullanarak aşağıdaki reaksiyona göre  $H_2S$ 'e indirgeyebilir.



Aerobik sülfür bakterileri moleküler oksijeni kullanarak  $H_2S$ 'ü oksitleyebilirler.



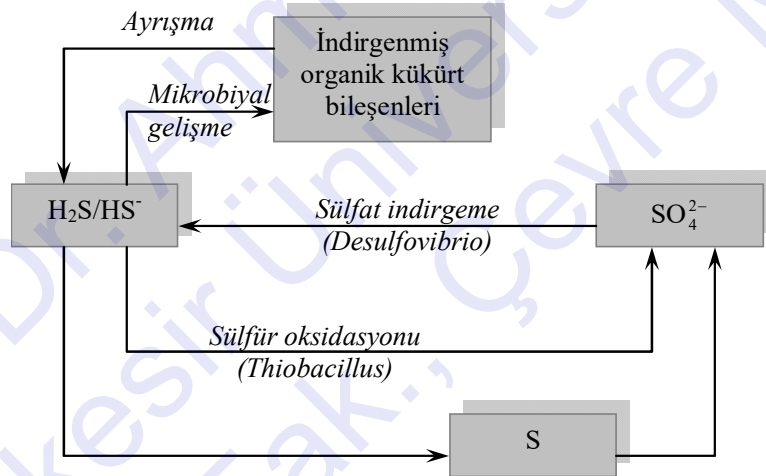
elementel kükürt ile;



ya da tiyosülfat ile;



Sülfürün sülfata oksidasyonu kuvvetli asit olan sülfürik asit oluşumuna sebep olur. Bu yüzden, sülfat kanalizasyon sistemlerine korozif etki yapar. İSKİ kanalizasyona deşarj standartlarına göre sülfatın 800 mg/l'yi aşmaması gerekir.

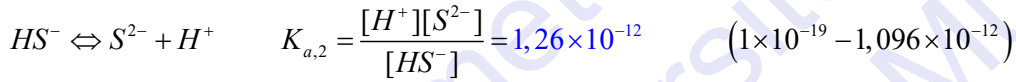
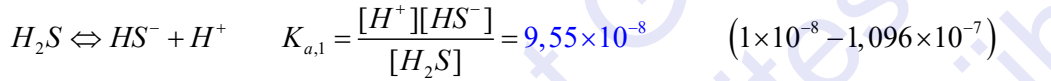


Şekil 14 Oksijenli ve oksijensiz ortamda biyolojik sülfür çevrimi

## 10.2 Doğada Bulunan Kükürt Bileşenlerinin Değerlikleri

Tablo Kükürdün oksidasyon basamakları (Baird Colin, shf 435)

Kükürdün oksidasyon seviyesi	-2	-1	0	+4	+6
Tuzlarda ve çözeltilerde	H <sub>2</sub> S			H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	HS <sup>-</sup>			HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	S <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>		SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Gaz Fazında	H <sub>2</sub> S			SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Moleküler Katı Formda			S <sub>8</sub>		



$$[S^{2-}]' = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad \{ [H_2S] = [H^+][HS^-] / K_{a,1} \}$$

$$[S^{2-}]' = [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+][HS^-]}{K_{a,1}} \quad \{ [HS^-] = [H^+][S^{2-}] / K_{a,2} \}$$

$$[S^{2-}]' = [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+][H^+][S^{2-}]}{K_{a,1}}$$

$$= [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+][H^+][S^{2-}]}{K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$= [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$= [S^{2-}] \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}} \right\}$$

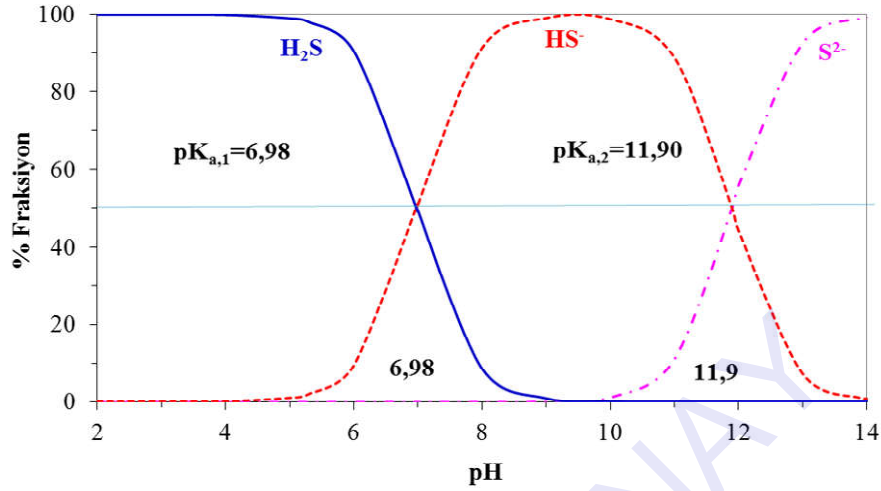
$$= [S^{2-}] \alpha \quad \text{ve}$$

$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$[S^{2-}] = \frac{\sum [S^{2-}]'}{\alpha}$$

$$\sum [S^{2-}]' = 100 \text{ olsun. } [S^{2-}] = \frac{100}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}}}$$





Şekil 15 Sülfür (-2 değerlikli kükürt) bileşenlerinin pH ile değişimi

Su ortamındaki -2 değerlikli sülfür bileşenlerinin dağılımı pH'a bağlı olarak aşağıdaki reaksiyona göredir.



pH'ın düşmesi reaksiyonun sola doğru gerçekleşmesine sebep olur ve H<sub>2</sub>S gazı kokar.

pH'ın yükselmesiyle reaksiyon sağa doğru gerçekleşir ve -2 değerlikli sülfür bileşikleri iyonik bileşenlere dönüşür (HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>).

Sıcaklığın düşmesi halinde denge H<sub>2</sub>S gazı oluşumu yönündedir ve tüm pH değerlerinde H<sub>2</sub>S gazı artma eğilimi gösterir.

Su kütlelerinde H<sub>2</sub>S gazı kokusu sülfat indirgeyen bakterilerin mevcut olduğunu gösterir.

H<sub>2</sub>S gazı oluşumunu tetikleyen faktörler;

- Sülfat > 60 mg/l
- ORP < 200 mV
- pH < 6

Koku kontrolü için klor dozu 10-50 mg/l mertebesindedir. 1 mg H<sub>2</sub>S oksitlemek için 2,89 mg klor gerekir.

### 10.3 Sülfat Deneyi

Sülfat şu yöntemlerle analiz edilebilir:

- Gravimetrik metod
- Türbidimetrik yöntem
- İyon kromatografisi yöntemi

İyon kromatografisi yöntemi 1 mg/l'den daha düşük konsantrasyonlar için uygundur ve minimum ölçülebilen limit 0.1 mg/l'dir. Gravimetrik yöntem 10 mg/l'den daha yüksek konsantrasyonlar için güvenilirdir. Türbidimetrik yöntem 1-40 mg/l aralığında uygundur. Her metoda göre ölçülebilen aralığın dışında sülfat içeren numunelerin seyreltilmeleri gerekir.

#### Numunelerin korunması:

Su numunesinde organik madde mevcut olduğunda bazı bakteriler sülfatı sülfüre indirgeyebilir. Bunu engellemek için çok kirli numunelerin düşük sıcaklıklarda (-4 °C) saklanması gerekir.

#### 10.3.1 Gravimetrik yöntem

Sülfat, baryum klorür çözeltisine ilave edildiğinde baryum sülfat olarak çöker.



Reaksiyon kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta (70-80 °C) HCl ile asitlendirilmiş ortamda gerçekleşir. BaCO<sub>3</sub> ve Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> çökmesini engellemek için ortamın asidik (pH 4.5-5) olması gerekir. Silika ve asılı katı maddeler girişim yapabilir. Numunede asılı katı madde varsa numune önce filtreden süzülür ve süzüntüde çalışılır.

Numunedeki sülfat BaSO<sub>4</sub> olarak çökeltildikten sonra filtreden süzülür ve kurutulduktan sonra tartılır. Süzme işleminde kullanılan filtrenin gözenek boyutu 5 µm'den düşük ya da 0.45 µm gözenekli membran filtre olmalıdır. Süzme işlemi bittikten sonra filtre sıcak saf su ile yıkanmalıdır.

$$\text{mg/l SO}_4^{2-} = \frac{\text{mg BaSO}_4 \times 0.4115}{\text{ml numune}} \quad (35)$$

0.4115 faktörü, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>'in molekül ağırlığının BaSO<sub>4</sub>'inkine oranından gelir (96.04/233.4).

### 10.3.2 Türbidimetrik yöntem

Sülfat iyonu asetik asitli ortamda Baryum ile çöktürülür. Numune içinde üniform baryumsülfat kristalleri oluşur. Baryum sülfat süspansiyonunun ışık absorpsiyonu fotometre ya da spektrofotometre ile 420 nm’de ölçülür.

#### Girişimler:

Fazla miktardaki renk veya askıdaki katı maddeler girişim yapar. Bazı süspense maddeler ise filtrasyonla giderilebilir. 25 mg/lit’nin üstündeki silikatlar engelleyici rol oynar.

- Numunede fazla miktarda organik madde bulunuyorsa sülfatı  $BaSO_4$  şeklinde tam olarak çöktürmek mümkün değildir.
- Tabii sularda, kuvvetli asidik ortamda  $BaSO_4$  iyonundan başka bir iyon çözünmeyen bileşik vermez.
- Analizler oda sıcaklığında yapılır, 10 °C’lik bir sıcaklık değişimi önemli bir hataya sebep olmaz.
- Minimum tespit edilebilen konsantrasyon 1 mg/lit’dir.

#### Çözeltiler:

1. **Tampon Çözelti:** 30 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 5 g  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ , 1 g  $KNO_3$  ve 20 ml  $CH_3COOH$  (%99’luk) 500 ml distile suda çözülür litreye tamamlanır.
2. **Baryum Klorür:** 20–30 mesh’lik (0.6-1.4 mm) Baryum Klorür
3. **Standart Sülfat Çözeltisi:** 0.02 N.  $H_2SO_4$  çözeltisinden 10.41 ml alınarak 100 ml’ye distile su ile tamamlanır. Bu çözeltinin 1 ml’si 0.1 mg  $SO_4^{2-}$  ihtiva eder.

#### Deneyin Yapılışı:

$BaSO_4$  Bulanıklığının Oluşturulması: 100 ml ya da 100 ml’ye tamamlanmış olan numune 250 ml’lik erlene alınır. 20 ml tampon çözeltisi ilave edilir. Karıştırma cihazında karıştırılır. Bu esnada bir spatül  $BaCl_2$  ilave edilir. İşlem 60 saniye sabit hızla devam ettirilir.

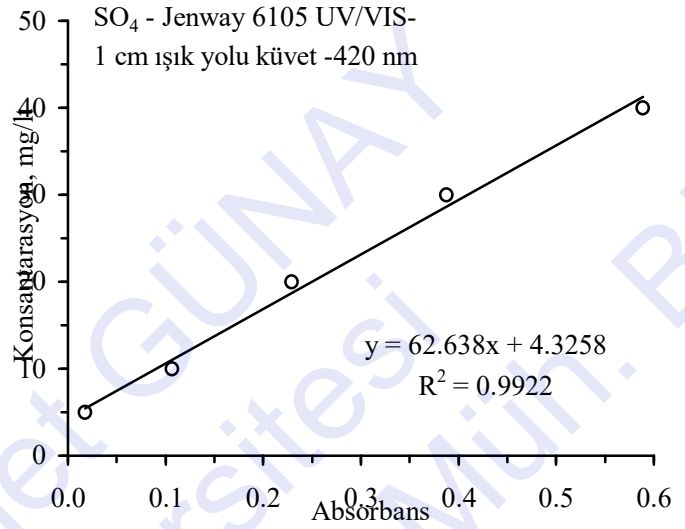
**$BaSO_4$  Bulanıklığının Ölçümü:** Karıştırma işlemi bitince çözeltiden belli bir miktar alınarak absorpsiyon hücresine konur ve fotometre ya da spektrofotometrede  $5 \pm 0,5$  dakika okuması yapılır.

**Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması:** 0, 5, 10, 20, 30, 40 mg sülfat içerecek şekilde seri

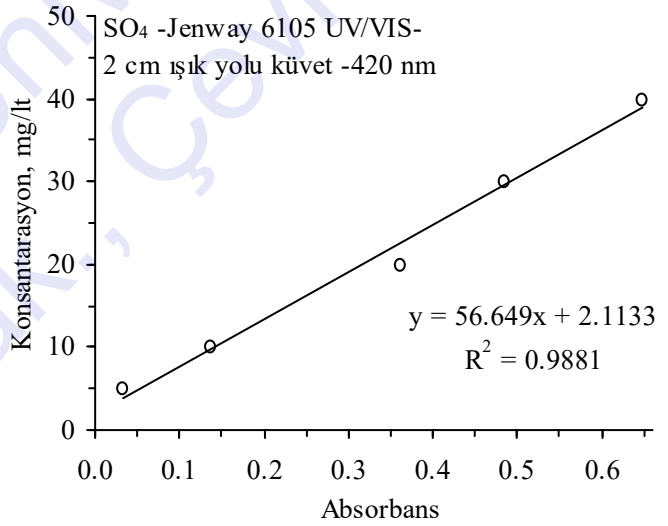
standart hazırlanır. Yukarıdaki işlemler uygulanarak şahide karşı absorbanları okunur. 40 mg/l'tin üstünde BaSO<sub>4</sub> süspansiyonu içeren çözeltilerde BaSO<sub>4</sub> kararlılığını kaybeder.

Kalibrasyon eğrilerine örnek aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir (Şekil 16).

Konsantrasyon, mg/l SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Absobans
0	0
5	0.018
10	0.107
20	0.229
30	0.338
40	0.589



Konsantrasyon, mg/l SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Absobans
0	0
5	0.032
10	0.138
20	0.363
30	0.485
40	0.649



Şekil 16 Sülfatın 1 cm ve 2 cm ışık yolu küvetle Jenway 6105 UV/VIS spektrofotometrede kalibrasyonu

## 11 SERTLİK

Suyun sertliği, suyun sabunu çökeltme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Sabun, suda mevcut kalsiyum ve magnezyum iyonları tarafından çökeltilir. Diğer çok değerlikli katyonlar da sabunu çökeltir. Fakat bunlar genellikle başka bileşenlerle kompleks haldedirler. Çok değerlikli katyonların su sertliğine katkıları azdır. Pratikte toplam sertlik, kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonlarının toplamı olarak tarif edilir. Sertlik, mg/l CaCO<sub>3</sub> olarak ifade edilir.

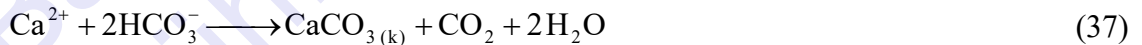
Sularda genellikle bikarbonat ya da sülfat tuzları şeklinde bulunan kalsiyum ve magnezyum tuzlarının sebep olduğu sertliğin en belirgin özelliği kalsiyum ve magnezyum iyonlarının sabunla reaksiyonu sonucu köpüğün kesilerek katılaşmasıdır. Bu çözünmeyen sabun tuzları temizleme reaktifi olmadıkları gibi kıyafetlerde ya da seramik yüzeylerde çirkin bir görüntü de oluştururlar. Yeterli sabun kullanılırsa tüm iki değerlikli katyonlar sabunla reaksiyonları sonucu giderilir ve sabunun aşırısını içeren suyun temizleme özelliği iyileşir (Stanley, 2000).

Sabunlar, yüksek moleküler ağırlıklı yağ asiti tuzlarıdır (sodyum streat: C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO<sup>-</sup> Na<sup>+</sup>). Sabunların temizleme gücü, emülsiyeye (bağlama) gücünden ve suyun yüzey gerilimini düşürebilmelerinden kaynaklanır. Temizlemede sabun kullanımının en önemli mahzuru iki değerlikli katyonlarla çözünmeyen yağ asiti tuzları oluşmasıdır.



Su sertliğine sebep olan iyonlar deterjanlarla çözünmeyen tuzlar oluşturmasına rağmen, deterjanın performansını olumsuz etkilerler. Bu yüzden, deterjanın fonksiyonel kullanımı için kalsiyum ve magnezyum iyonlarının kompleksleştirilmesi ya da giderilmesi gerekir.

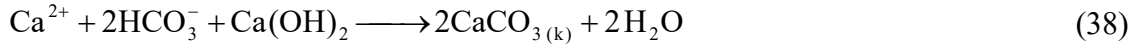
Su sertliğinin sebep olduğu bir diğer problem mineralleşmedir. Kalsiyum ve bikarbonat içeren su ısıtıldığında çözünmeyen kalsiyum karbonat oluşur:



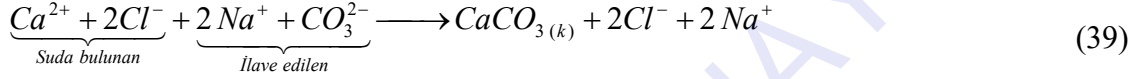
CaCO<sub>3</sub>, sıcak su sistemlerinin yüzeylerini kaplar, sıcak su hatlarında tıkanmaya sebep olur, ısı transfer verimini düşürür.

Suyu yumuşatmak için değişik prosesler mevcuttur. Yumuşatılacak su hacmi çok fazla ise, mesela bir yerleşim yerinin içme-kullanma suyu gibi, kireç-soda metodu tercih edilir. Bu proseste, su Ca(OH)<sub>2</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile muamele edilir. Muamele sonucu kalsiyum CaCO<sub>3</sub> olarak, magnezyum ise Mg(OH)<sub>2</sub> olarak çökeltir (precipitation: kimyasal çökeltme). Sadece

kalsiyum bikarbonat sertliği varsa, tek başına  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile sertlik giderilebilir:



Ortamda yeterli miktarda bikarbonat yoksa karbonatın ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) bikarbonata ( $\text{HCO}_3^-$ ) dönüşümünü engellemek için pH yeterince yüksek olmalıdır. Bu şartlar ortama  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ilave ederek sağlanabilir. Mesela su ortamındaki kalsiyum  $\text{CaCl}$  olarak bulunuyorsa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ilavesi ile aşağıdaki reaksiyona göre giderilebilir:



Bikarbonat sertliğinin giderilmesi ile su ortamındaki çözülmüş tuzlarda net azalma olurken, karbonat olmayan sertliğin giderilmesi ile toplam tuz miktarında azalma olmaz.

Magnezyum hidroksit kalsiyum karbonata göre daha yüksek pH'da çökeler:



Sertlik, karbonat ve bikarbonat alkalinitesi toplamından büyük olduğunda; sertliğin toplam alkaliniteye eşdeğer olan kısmı “Karbonat sertliği”, geri kalan kısma ise “Karbonat olmayan sertlik” denir. Sertlik, bikarbonat ve karbonat alkalinitesi toplamına eşit veya küçükse, tüm sertlik karbonat sertliği olup karbonat olmayan sertlik yoktur.

Sularda sertliğin sebep olduğu problemler de şu şekildedir:

- Suyun sertliği arttıkça sabun tüketimi artar,
- Deride tahrişe sebep olur,
- Sıcak su borularında, ısıtıcılarda, kazanlarda kireç birikimine ve taşlaşmaya sebep olur,
- Porselenlerde renk matlaşmasına sebep olur, lavabo ve küvetlerin beyaz rengini bozar,
- Sebzelelerin katılaşmasına ve renksizleşmesine sebep olur,
- Kumaşların ömrünü azaltır, yıpranmalarına sebep olur,
- Konserve endüstrisinde problemlere sebep olur,
- Sertlik giderme işlemleri pahalıdır.

Sularda temel olarak kalsiyum ve magnezyum iyonları sertliğe sebep olur. Alüminyum gibi başka çok değerli iyonlar da sertliğe sebep olur (Şekil 17). Ancak, çok değerlikli iyonlar sularda serbest halde bulunmazlar, kompleks formundadırlar. Kompleks formundaki katyonlar sabunu çökeltmezler. Kalsiyum, sertliği tek başına oluşturmamasına rağmen, sertlik  $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$  cinsinden ifade edilir. 1 birim Fransız sertlik derecesi 10  $\text{mg CaCO}_3$  eşittir.

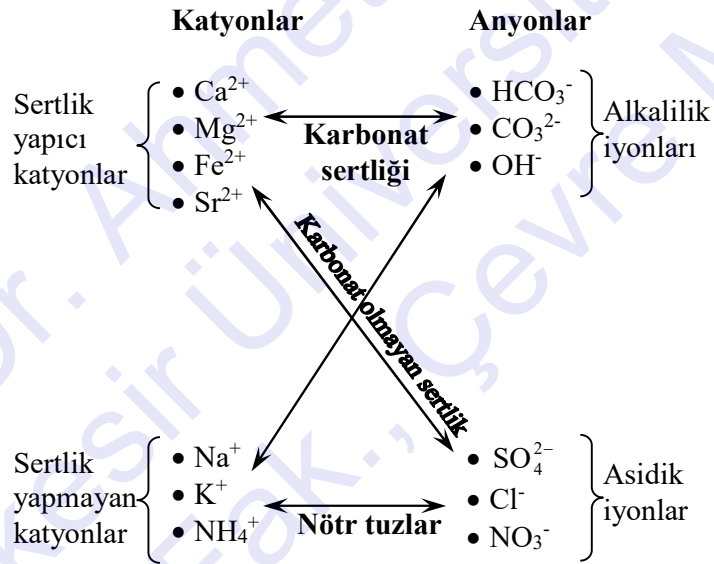
Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılması Tablo 11’da gösterilmiştir.

Tablo 11 Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılması

Sertlik derecesi	meq/l	mg/l CaCO <sub>3</sub>
Yumuşak	<1 (1.5)	<50 (75)
Orta sert	1–3	50–150
Sert	3–6	150–300
Çok sert	>6	>300

Toplam sertlik karbonat ve bikarbonat alkalinitesinden büyük olduğu zaman;

- Karbonat sertliği=karbonat alkalinitesi+ bikarbonat alkalinitesi
- Karbonat olmayan sertlik=toplam sertlik—karbonat sertliği



Şekil 17 Sertlik çeşitleri ve oluşumu (Yücel ve Aksoğan, 1987)

Sudaki sertlik tayini için çeşitli yöntemler vardır (Hesap metodu, EDTA titrasyon metodu, sabun metodu gibi). Bu yöntemler aşağıda kısaca izah edilmiştir.

### 11.1 Hesap Metodu

Bu metod bütün sulara tatbik edilebilir ve en kesin neticeyi verir. Ancak masraflı ve uzun zaman ihtiyaç gerektirdiğinden bütün işlerde kullanılmaz. Burada esas, su içindeki sertliğe sebep olan metal iyonlarının ayrı ayrı bulunmasıdır. Sertliğe sebep olan tüm iyonların

konsantrasyonu ölçülür ve CaCO<sub>3</sub> eşdeğeri olarak ifade edebilmek için uygun faktörlerle çarpılarak hepsi toplanır. Neticede sertlik mg/l CaCO<sub>3</sub> cinsinden ifade edilir.

$$\text{Sertlik, mg CaCO}_3/\text{l} = 2.497 \times \text{Ca}^{2+} (\text{mg/l}) + 4.118 \times \text{Mg}^{2+} (\text{mg/l}) \quad (41)$$

2.497 ve 4.118 faktörü CaCO<sub>3</sub>'ün atom ağırlığı olan 100'ün kalsiyumun ve magnezyumun eşdeğer ağırlıklarına bölünerek hesaplanır (Tablo 12). Eşdeğer ağırlık atom numarasının değerliğe bölünmesiyle bulunur.

Tablo 12 Sularda sertliğe sebep olan katyonları CaCO<sub>3</sub>'e dönüştürme faktörü

Bileşen	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Faktör
Ca <sup>2+</sup>	40.080	20.02	$\frac{50}{40.080/2} = 2.495$
Fe <sup>2+</sup>	55.847	27.92	$\frac{50}{55.847/2} = 1.791$
Mg <sup>2+</sup>	24.305	12.15	$\frac{50}{24,305/2} = 4,114$
Mn <sup>2+</sup>	54.938	27.47	∴ =1.820
Slikon (Si <sup>2+</sup> )	28.086	14.04	∴ =3.561
Stronsiyum (Sr <sup>2+</sup> )	87.620	43.81	∴ =1.141
Zn <sup>2+</sup>	65.380	32.69	∴ =1.530

Mesela, 80 mg/l Ca<sup>2+</sup> içeren bir suyun CaCO<sub>3</sub> cinsinden eşdeğeri;

$$\frac{80 \text{ mg/l}}{40 \text{ g/mol}/2 (\text{e.d.})} = 4 \text{ meq/l' dir. CaCO}_3 \text{ 100 g/mol'dür ve etki değerliğı de 2'dir. Eşdeğer}$$

ağırlığı ise 50'dir. Dolayısıyla,

$$80 \text{ mg/l Ca}^{2+} \equiv 4 \text{ meq/l Ca}^{2+} \equiv 200 \text{ mg/l CaCO}_3 \text{ olur.}$$

## 11.2 Sabun Metodu

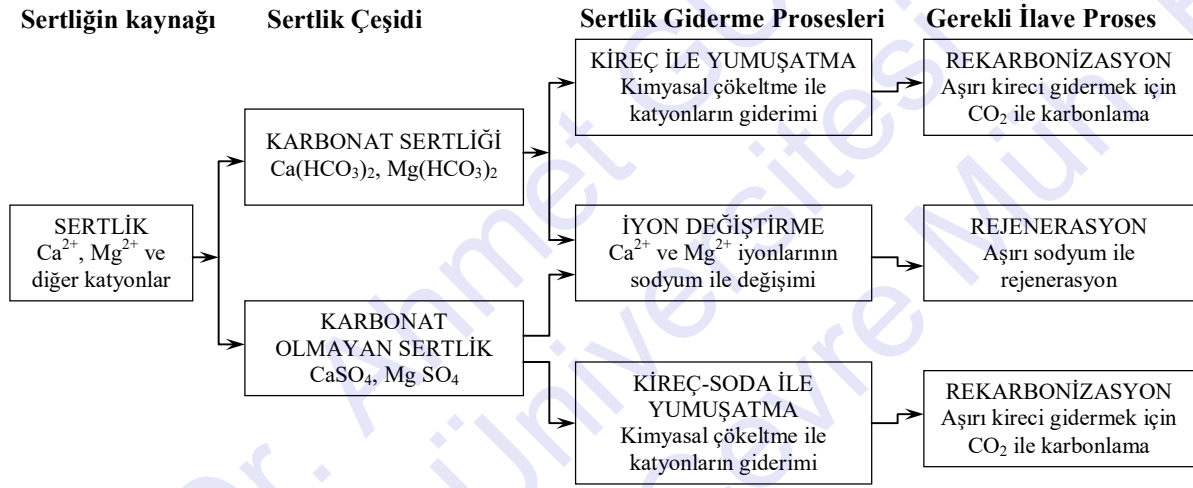
Rutin işlerde sertliğin tayini sabun eriyiğıyle yapılır. Çok eski bir yöntem olan bu metotta prensip, kuvvetle çalkalanan su numunesi içine, devamlı sabun köpüğü teşekkül edinceye kadar sabun eriyiğini damlatmaktan ibarettir.

Denemeye tabi tutulan su numunesinin hacmi ve damlatılan standart sabun eriyiğı miktarına göre sertlik hesaplanır. Sabun metodu günümüzde artık kullanılmamaktadır.



### 11.3 Sertlik Giderme

Sulardaki sertlik esas olarak kalsiyum ve magnezyum iyonlarından ileri gelir. Demir, mangan ve stronsiyum gibi başka metaller de sertliğe sebep olabilir. Bu katyonlar,  $\text{HCO}_3^-$  (bikarbonat),  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SiO}_4^{2-}$  gibi anyonlarla birlikte bulunur. Karbonat ve bikarbonatın, kalsiyum, magnezyum ve sodyum bileşenleri karbonat sertliği ya da geçici sertlik olarak adlandırılır. Geçici sertlik (karbonat sertliği) su kaynatılarak giderilebilir. Klorürün ve sülfatın ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sertlik yapan iyonlara tekabül eden kısmı karbonat olmayan sertlik olarak adlandırılır. Sertlik, iyon değiştirme ya da kireç-soda metodları ile giderilebilir (Şekil 18).



Şekil 18 Sertlik giderme prosesi (Abrams vd, 1999).

#### 11.3.1 İyon değiştirme metodu

İyon değiştirme, suda bulunan bir iyonun, sabit katı yüzeylere (reçine) tutunmuş aynı yüklü başka iyonlarla yer değiştirmesidir. İyon değiştirme tersinir bir reaksiyondur. İyon değiştirme prosesleri reçinelerle gerçekleştirilir. Reçineler doğal olarak oluşan zeolitler ya da sentetik olarak üretilen organik orijinli katılardır. Sentetik organik reçinelerin karakteristikleri spesifik uygulamalara adapte edilebildiğinden kullanımları daha yaygındır. Bir organik reçine, üzerindeki hareketli iyonlar ile kendini çevreleyen benzer yüklü iyonları değiştirme kabiliyetine sahip yüksek moleküler ağırlıklı polielektrolitlerden oluşur.

Bir deiyonizasyon prosesinde reçine, pozitif yüklü iyonları (katyonlar) hidrojen iyonu ( $\text{H}^+$ ) ile, negatif yüklü iyonları (anyonlar) hidroksil iyonu ( $\text{OH}^-$ ) ile değiştirir. Hidrojen ve hidroksil iyonları dengede olduğu için arıtma sonucunda doğal saf su elde edilir.

Sularda bulunan pozitif yüklü katyonlar ve negatif yüklü anyonlar suyun ya da çözeltinin elektrik akımını iletmesini sağlar ve bu yüzden iletkenliğe sebep olan iyonlar elektrolit olarak adlandırılırlar. Elektriksel iletkenlik suyun saflığının bir göstergesidir. Düşük elektriksel iletkenlik suyun saflığını gösterir. İyon değiştirme prosesleri; (1) iyonik safsızlığın düşük konsantrasyonlarda olduğu durumlarda, (2) son zamanlarda yüksek iyon değiştirme kapasiteli reçinelerin üretilmesi ve istenmeyen iyonlara karşı seçici olmaları ve (3) reçinelerin stabil olmaları ve kolayca rejenere edilebilmeleri gibi gerekçelerle tercih edilmektedir. İyon değiştirme proseslerinin diğer avantajları (Cheremisinoff, 2002);

- Proses ve ekipmanının performansı denenmiş ve doğrulanmıştır, tasarımı güvenilir ve pürüzsüz şekilde uygulanabilir,
- Tam manüelden (el ile kumanda edilen) tümüyle otomatik sistemlere kadar farklı tasarımları mevcuttur,
- Ticari olarak birçok iyon değiştirme sistemi modeli mevcuttur,
- Geniş bir aralıkta (0–35 °C) sıcaklık etkisi ihmal edilebilir,
- İyon değiştirme teknolojisi evlerde su yumuşatma maksadıyla olduğu gibi çok küçük ya da büyük endüstrilerin su ihtiyacını karşılamak üzere tesis edilebilir.

Reçinelerin kapasiteleri sınırlı olduğu için, sonunda reçine doyar ve rejenere edilmesi gerekir. Katyonik formdaki reçineler asitlerle; anyonik formdakiler ise bazlarla rejenere edilir. İyon değiştirme sistemlerinin ekonomisinde önemli bir husus rejenerasyon için gerekli kimyasalın tipi ve miktarıdır. Rejenerasyonda kullanılan rejenerantın miktarı genellikle stokimetric olarak gerekli miktardan %100 mertebesinde daha fazladır.

### 11.3.2 Kireç-soda metodu

Sertlik, kireç ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ve soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) kullanarak 80–100 mg/l  $\text{CaCO}_3$  mertebesine düşürülebilir. Kireç-soda metodunun avantajı, iyon değiştirme metoduna göre işletme maliyetinin düşük olmasıdır.

Su yumuşatmada kullanılan kimyasal maddeler ile ilgili olarak kireç ve soda hakkında kısaca aşağıdaki hususların bilinmesi faydalıdır.

**Kireç:** kirecin en yaygın kullanılan formları sönmemiş kireç ( $\text{CaO}$ ) ve sönmüş kireç ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) şeklindedir. **Sönmemiş** kirecin molekül ağırlığı 56 g/mol'dür ve yoğunluğu 880–1200 kg/m<sup>3</sup> arasında değişir. Kireç sütü olarak adlandırılan çamur şeklindeki besleme çözeltisi % 45 katı madde konsantrasyonuna kadar hazırlanabilir. Kireç çamuru ve tozu bazik özelliktedir. Kirece doymuş çözeltinin pH'ı 12.4'tür. Ticari CaO'in kireç muhtevası %70–90

arasında değişir. CaO %88'den daha düşük ise günlük kullanımda standardın altında kabul edilir. CaO muhtevası %75'in altında ise iri taneli kum sebebiyle kullanımı tercih edilmez (Cheremisinoff, 2002).

**Sönmüş kireç:** sönmüş kireç,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , genellikle boyutu 200–400 mesh, yoğunluğu 320–800  $\text{kg}/\text{m}^3$  arasında olan beyaz toz şeklindedir. Ticari sönmüş kirecin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  muhtevası %82–88 arasındadır. Nem tutmaya karşı ilgisi azdır. Molekül ağırlığı 74  $\text{g}/\text{mol}$ 'dür. Toz ya da sulandırılmış çamuru alkali özelliktedir. Sürekli çalışan besleme sistemlerinde  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltisi hazırlama kapları 5 dakikalık bekletme süresine göre projelendirilir.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltisi %6'lıktır. Sönmüş kireç, uygulama dozu 500  $\text{kg}/\text{m}^3$ 'ten daha düşük olan tesislerde tercih edilir. Sönmüş kireç, gözleri, burnu, solunum sistemini ve deriyi kurutarak rahatsız eder. Kireçten etkilenen bölgenin su ile yıkanması gerekir (Cheremisinoff, 2002).

**Soda:** soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , iki formda bulunur; (1) yoğunluğu az olan hafif soda 560–800 (657)  $\text{kg}/\text{m}^3$  ve (2) daha yoğun 960–1200 (1000)  $\text{kg}/\text{m}^3$  olan yoğun soda şeklindedir. Soda pH kontrolünde ve soda-kireç metoduyla sertlik gidermede kullanılır. Sodanın %1'lik çözeltisinin pH'sı 11.2'dir. Molekül ağırlığı 106  $\text{g}/\text{mol}$ 'dür. Ticari soda %98-99 mertebesinde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  içerir. Soda tek başına korozif olmamasına rağmen kireç ve kostik ile birlikte oldukça korozif etki gösterir.

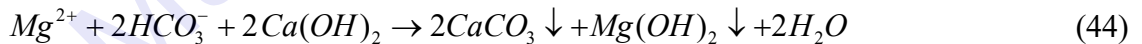
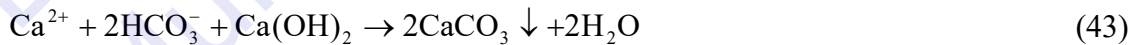
### 11.3.2.1 Kireç-soda metodunun çökeltme reaksiyonları:

Kireç soda yönteminin çökeltme reaksiyonları şu şekildedir:

- Serbest karbondioksitin giderilmesi

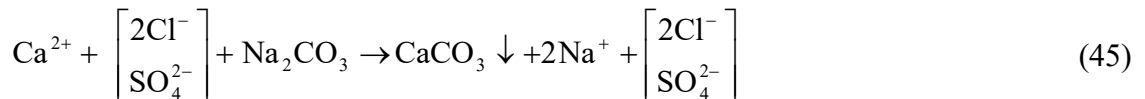


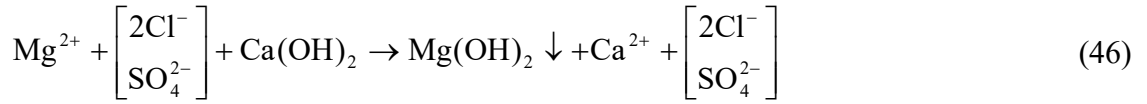
- Karbonat sertliğinin giderilmesi



Yukarıdaki reaksiyona göre magnezyumun karbonat sertliği için 2 kat kireç tatbik edilir.

- Karbonat olmayan sertliğinin giderilmesi

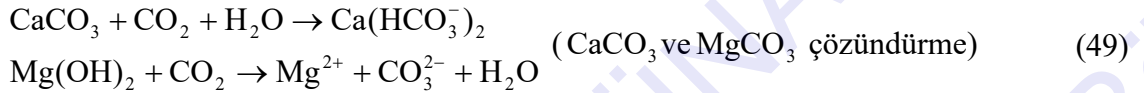
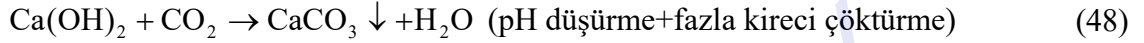




- pH kontrolü için karbonizasyon



- Aşırı kirecin giderilmesi ve pH kontrolü için rekarbonasyon



Yukarıdaki eşitliklere göre stokiometrik kireç ve soda ihtiyacı aşağıdaki gibi formüle edilebilir.

- Kireç ihtiyacı (meq/l)= $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+}$  + aşırı kireç
- Soda ihtiyacı (meq/l)= $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  + aşırı kireç-alkalinite

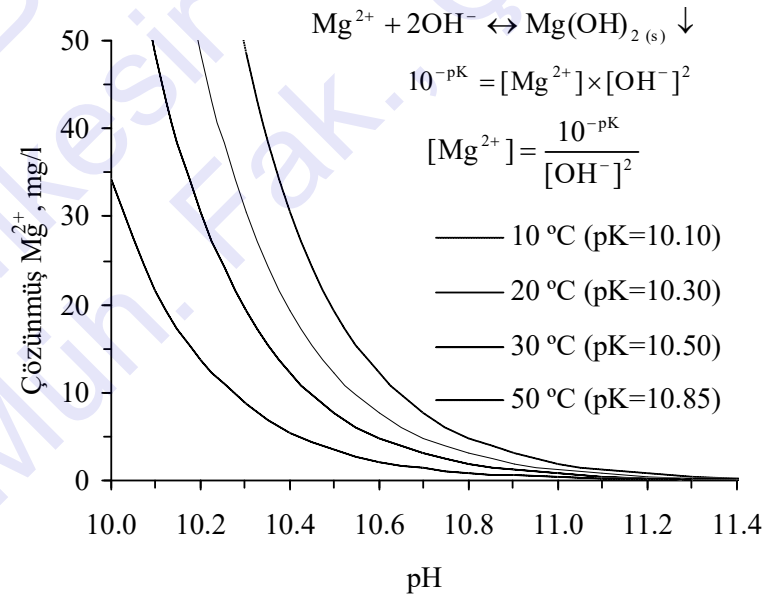
Magnezyumun çökeltilmesi için pH'ın 11 olması gerekir (Şekil 19). Yaklaşık olarak 1 meq/l aşırı kireç stokiometrik olarak pH'ı 11'e getirip magnezyumun tamamını  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  olarak çöktürmek için yeterlidir.

## 2. Magnesium



$$K_7 = [\text{MgOH}^+]/[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_7 = -0.684 - 0.0051T$$



Şekil 19 pH'ın ve sıcaklığın magnezyumun çözünürlüğüne etkisi

$$\text{pH} = 11 = -\log[\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3} = 1.0 \text{ meq/l} \equiv 37 \text{ mg/l Ca(OH)}_2$$

Kirecin aşırısı pratikte 50 mg/l CaO olarak uygulanır (Yalçın ve Gürü, 2002). Aşırı kireç daima 1 meq/l olarak ilave edilir.

Magnezyum 40 mg/l CaCO<sub>3</sub> konsantrasyonunu aşmadıkça genellikle gidermeye gerek olmaz.

Kimyasal çökeltme işleminden sonra pH'ı 9.2-9.7 mertebesine düşürmek için rekarbonasyon yapmak gerekir. Rekarbonasyon suya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir.

Kireçle yapılan yumuşatma işleminde yumuşatılmış su hâlâ Ca<sup>2+</sup> ve OH<sup>-</sup> içerdiği için, bu iyonların stabil hale getirilmesi gerekir. Stabilizasyon sudan karbondioksit geçirilerek yapılır. Kireçle yapılan yumuşatma işlemlerinde sular CaCO<sub>3</sub>'a aşırı doymuş halde olduğundan CaCO<sub>3</sub> yönünden dengede değildir. Arıtma sistemlerinin müteakip birimlerinde ve şebekede olası CaCO<sub>3</sub> tıkanıklıklarının önlenmesi için suya karbondioksit vermek icap eder. Su yumuşatma proseslerini genellikle flokülasyon, çökeltme ve filtrasyon prosesleri takip eder.

## 11.4 Sertlik Deneyi

### EDTA Titrasyon Metodu

Etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) ve bunun sodyum tuzları metal katyonlarının bulunduğu çözeltiliye ilave edildiği zaman, çözünebilir halka kompleksi meydana getirir. pH'ı  $10.0 \pm 0.1$  ve içerisinde kalsiyum ve magnezyum bulunan çözeltiliye Eriochrome Black T ilave edilirse çözelti kırmızısı renk alır. Bu çözelti EDTA ile titre edilirse,  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonları EDTA ile kompleks meydana getirir. Reaksiyonun tamamlandığı son titrasyon noktasında renk, kırmızı renkten maviye döner. Emniyetli son nokta için, ortamda magnezyum iyonları bulunmalıdır. pH değerinin artması ile dönüm noktasının kesinliği de artar. Ancak yüksek pH değerlerinde indikatörün rengi değişir ve magnezyum hidroksit  $Mg(OH)_2$  veya  $CaCO_3$  çökeltileri meydana gelebilir. Bu metot için emniyetli pH değeri  $10 \pm 0.1$  olarak kabul edilir. Bu pH aralığında suda  $CaCO_3$  çökebileceği için titrasyon 5 dakika içinde yapılmalıdır.

### Girişim

Bazı metal iyonları, son dönüm noktasının belirsiz olmasına neden olurlar. Titrasyona başlamadan önce, çözeltiliye bu engelleyici iyonların etkisini giderici reaktifler ilave ederek engelleme azaltılabilir. Tablo 13'da numunede olması muhtemel reaksiyonu engelleyici iyonların maksimum konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 13 Tablo numunede olması muhtemel reaksiyonu engelleyici iyonların maksimum konsantrasyonları \*

Engelleyiciler	Maksimum konsantrasyon (mg/l)		
	Önleyici reaktifler		
	I	II	III
Al	20	20	20
Ba	*	*	*
Cd	*	20	*
Co	> 20	0.3	0 <sup>++</sup>
Cu	> 30	20	0.3
Fe	> 30	5	20
Mn <sup>+2</sup>	> 20	0.3	0 <sup>++</sup>
Ni	*	1	1
Pb	*	20	*
Sr	*	*	*
Zn	*	200	*

x: Sertlik olarak titre edilir. \*:50 m'ye seyreltilmiş 25 ml numune esas alınmıştır.

++: Ortamda bulunması halinde önleyici reaktif etki etmez.

Numunede askıda veya kolloid halde organik maddeler varsa, bunlar son dönüm noktasının belirsizliğine sebep olurlar. Bu durumda, numune önce su banyosunda buharlaştırılır. Daha sonra fırında 550°C'ye kadar ısıtılarak organik maddeler tamamen oksitlenir ve bozucu etkileri önlenir. Kuru kalıntıya 20 ml 1 N HCl ilave edilir. Sonra 1 N NaOH ile pH=7 oluncaya kadar nötralize edilir. Damıtık su ile 50 ml'ye tamamlanır. Oda sıcaklığına getirilerek deney işlemlerine devam edilir.

Titration için en uygun sıcaklık, oda sıcaklığıdır (20°C). Numunenin sıcaklığı donma sıcaklığına yakın olduğunda renk değişimi çok yavaş bir şekilde gelişir. Sıcak suda ise indikatör ayrışması problemi ortaya çıkar. 15 ml'den daha az EDTA sarf edilecek şekilde numune alınır.

Deneyin yapıldığı ortam pH'ında CaCO<sub>3</sub> çökmesi meydana gelebilir. Titration maddesi, bu tür çökelekleri yavaşça çözebilmesine rağmen, dönüm noktasını öteleyerek çoğunlukla düşük sonuçlar elde edilmesine sebep olur. Tampon çözeltisi ilavesinden sonraki beş dakika içinde deney yapılması CaCO<sub>3</sub> çökmesi eğilimini minimuma indirir. Bunun için girişim önleyici reaktiflerden biri kullanılabilir.

### **Girişim önleyici reaktifler (İnhibitörler)**

**1. Girişim Önleyici Reaktifler:** Numunede engelleyici iyonlar varsa, son dönüm noktası renginin kesin ve berrak olması için numuneye önleyici reaktifler ilave edilir.

a. Numuneye 250 mg toz NaCN ilave edilerek keskin bir renk dönüşümü elde edilir. Bu engelleyici kullanıldığında pH'ı, 10 ± 0.1'de tutmak için yeterli tampon çözeltisi ilave edilmelidir.

b. 5.0 gr Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O veya 3.7 gr Na<sub>2</sub>S.5H<sub>2</sub>O 100 ml destile suda çözülür. Bu çözelti havada bozulduğundan havayla temasa getirilmesinden sakınılmalıdır. Bu reaktif ağır metallerde, suda çözünür olmayan çözeltiler oluştururlar. Analizde 1 ml reaktif ilavesi yeterlidir.

c. 4.5 gr hidroksilamin hidroklorür, 100 ml % 95'lik etil veya izopropil alkolde çözülür.

**2. Tampon Çözeltisi:** 1.179 gr EDTA disodyum tuzu ve 780 mg magnezyum sülfat (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) [veya 644 mg magnezyum klorür (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)], 50 ml distile suda çözülür. Karıştırılarak üzerine 16.9 gr NH<sub>4</sub>Cl ve 143 ml konsantre NH<sub>4</sub>OH ilave edilir. Distile su ile 250 ml'ye seyreltilir.

- 3. Standart EDTA Çözeltisi (0.01 M):** 3.723 gr EDTA disodyum tuzu (etilendinitrilo) [diğer adıyla: disodyum etilendiamintetraasetat di hidrat] damıtık suda çözülerek 1000 ml'ye seyreltilir. Polietilen veya borosilikat cam şişelerde saklanır.
- 4. Standart Kalsiyum Çözeltisi:** 1 gr anhidro CaCO<sub>3</sub> tozu 500 ml'lik erlene konur. Bir huni yardımıyla tüm CaCO<sub>3</sub> çözünene kadar 1+1'lik HCl ilave edilir. 200 ml destile su eklenir. CO<sub>2</sub>'in uçması için birkaç dakika kaynatılır. Soğutulur ve birkaç damla metil kırmızısı indikatörü ilave edilir. 3N NH<sub>4</sub>OH veya 1+1 HCl ilavesiyle rengi portakal rengine ayarlanır ve 1 litreye tamamlanır. Bu standart çözeltinin 1 ml'si 1.00 mg CaCO<sub>3</sub>'a eşdeğerdir.
- 5. Erichrome Black T:** Erichrome Black T boyası, 1-(1-hidroksi-2-naftilazo)-5-nitro-2-naftol-4-sülfonik asidin sodyum tuzudur. Renk indisinde No.203 ile ifade edilir. İndikatör çözeltisinin hazırlanmasında aşağıdaki formüllerden herhangi biri kullanılır:
- 0.5 gr Enriochrome Black T ile 100 gr NaCl karıştırılarak toz karışım hazırlanır.
  - 4.5 gr hidroksilamin hidroklorür, 0.5 gr. Eriochrome Black T ile karıştırılarak 100 ml, % 95'lik etil veya izopropil alkolde çözülür.
  - 0.5 gr Enriochrome Black T, 100 gr trietanolamin (2,2',2"-nitriлотrietanol) veya 2-metoksimetanol (etilen glükol monometil eter) içinde çözülür.

### Deneyin Yapılışı

- 15 ml'den daha az EDTA çözeltisi harcayacak şekilde porselen kapsüle veya diğer uygun bir kaba 25 ml numune alınır. Damıtık su ile 50 ml'ye tamamlanır.
- 1 ml tampon çözeltisi ilave edilir (pH'ın 10 ±0.1'e gelmesi için).

### Tampon ilavesinden sonra 5 dk. içinde titrasyon tamamlanmalıdır.

Bir spatül ucu kadar toz veya 1-2 damla sıvı indikatör numuneye ilave edilir (kesin bir renk değişiminin olmaması, deneyin bu kademesinde engelleyici ilavesinin gerekli olduğunu veya indikatörün bozulduğunu gösterir).

Sonra sarı-kırmızımtrak renk mavi renge dönüşünceye kadar EDTA çözeltisiyle karıştırılarak titre edilir.

Eğer yeterli miktarda numune mevcutsa ve girişim yoksa, numune hacmi büyütülerek hassasiyet arttırılabilir.



**Hesaplama**

$$\text{Sertlik, CaCO}_3 = \frac{A \times B \times 1000}{\text{ml numune}} \quad (50)$$

A: EDTA sarfiyatı, ml

B: 1 ml EDTA çözeltisinin mg CaCO<sub>3</sub> eşdeğeridir.

$$B = \frac{A \times (10 \sim 20 \text{ ml CaCO}_3)}{\text{ml CaCO}_3} \quad (51)$$

EDTA çok uzun süre beklediği zaman bozulabilen bir kimyasaldır. O yüzden standart CaCO<sub>3</sub> çözeltisi ile mutlaka faktörünün belirlenmesi gerekir.

Ca atomik absorpsiyon ya da flame fotometre ve Mg atomik absorpsiyon cihazı ile münferit olarak ölçülebilir. Bu durumda sertlik aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\text{Sertlik, mg CaCO}_3/\text{l} = 2.497 \times \text{Ca}^{2+} (\text{mg/l}) + 4.118 \times \text{Mg}^{2+} (\text{mg/l}) \quad (52)$$

Prof. Dr. Ahmet GÜLAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

### 11.5 Çözülmüş Problemler

**Örnek 1:** *Sertlik analizi* (Lin ve Lee, 2000)

Bir su numunesinin analizi;  $\text{Ca}^{2+} = 82 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Mg}^{2+} = 33 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Na}^+ = 14 \text{ mg/l}$ ,  $\text{HCO}_3^- = 280 \text{ mg/l}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} = 82 \text{ mg/l}$  ve  $\text{Cl}^- = 36 \text{ mg/l}$ 'dir. Karbonat sertliğini, karbonat olmayan sertliği ve toplam sertliği  $\text{mg/l CaCO}_3$  olarak hesaplayınız.

**Çözüm:**

“**mg/l**” biriminin **meq/l** ve **mg/l  $\text{CaCO}_3$**  cinsinden ifadesi sırasıyla;

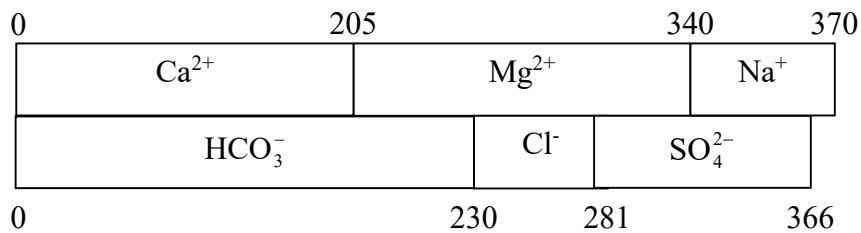
$$\text{meq/l} = \frac{\text{mg/l}}{\text{eşdeğer ağırlık}}$$

$$\begin{aligned} \text{mg/l CaCO}_3 &= \frac{(\text{mg/l}) \times 50}{\text{eşdeğer ağırlık}} \\ &= \text{meq/l} \times 50 \end{aligned}$$

şeklindedir.

İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Konsantrasyon		
			mg/l	meq/l	mg/l $\text{CaCO}_3$
$\text{Ca}^{2+}$	40.08	20.0	82	4.100	205
$\text{Mg}^{2+}$	24.305	12.2	33	2.705	135
$\text{Na}^+$	23	23.0	14	0.609	30
			<b>TOPLAM</b>	<b>7.414</b>	<b>371</b>
$\text{HCO}_3^-$	61	61.0	280	4.590	230
$\text{Cl}^-$	35.5	35.5	36	1.014	51
$\text{SO}_4^{2-}$	96.1	48.0	82	1.708	85
			<b>TOPLAM</b>	<b>7.313</b>	<b>366</b>

Katyonik ve anyonik türlerin bar diyagramı;



Sertlik türlerinin dağılımı;

$$\begin{aligned} \text{Toplam sertlik} &= 205+135=340 \text{ mg/l CaCO}_3 \\ \text{Magnezyum sertliği} &= 135 \text{ mg/l CaCO}_3 \\ \text{Alkalinite (bikarbonat)} &= 230 \text{ mg/l CaCO}_3 \\ \text{Karbonat sertliği} &= 230 \text{ mg/l CaCO}_3 \\ \text{Karbonat olmayan sertlik} &= 340-230=110 \text{ mg/l CaCO}_3 \end{aligned}$$

**Analizin doğrulanması;**

Elektronötrallite prensibine göre;

$$\Sigma \text{ katyonlar} = \Sigma \text{ anyonlar} \text{ olmalıdır.}$$

Analizin doğruluğu Şu Şekilde kontrol edilebilir (Crittenden ve diğ, 2005):

$$\% \text{ fark} = \frac{\Sigma \text{ katyonlar} - \Sigma \text{ anyonlar}}{\Sigma \text{ katyonlar} + \Sigma \text{ anyonlar}} \times 100$$

Doğruluk kriteri;

$\Sigma$ anyonlar, meq/L	Kabul edilebilir fark
0-3.0	$\pm 0.2$ meq/L
3.0-10.0	$\pm 2$ %
10-800	$\pm 5$ %

**Örnek 2:** *Analiz sonuçlarının yorumlanması*

Bir ham suyun analiz sonuçları aşağıdaki gibidir. Buna göre;

Parametre	Katyonlar				Anyonlar		
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Kons., mg/l	76	14	11	6	135	85	60
H:1 C:12	Ca:40	Mg:24.3	Na:23	K:39	S:32	O:16	Cl:35.5

a) Toplam sertliği mg/l CaCO<sub>3</sub> cinsinden hesaplayınız.

b) Analiz sonuçlarının doğruluğunu test ediniz.

**Çözüm:**

## KATYONLAR

İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Konsantrasyon		
			mg/l	meq/l	mg/l CaCO <sub>3</sub>
Ca <sup>2+</sup>	40.08	20.0	76.0	3.800	190
Mg <sup>2+</sup>	24.305	12.0	14.0	1.167	58
Na <sup>+</sup>	23	23.0	11.0	0.478	24
K <sup>+</sup>	39	39.0	6.0	0.154	8
<b>TOPLAM</b>			<b>5.599</b>	<b>280</b>	

## ANYONLAR

İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Konsantrasyon		
			mg/l	meq/l	mg/l CaCO <sub>3</sub>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61	61.0	135.0	2.213	111
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96	48.0	85.0	1.771	89
Cl <sup>-</sup>	35.5	35.5	60.0	1.690	85
<b>TOPLAM</b>			<b>5.674</b>	<b>284</b>	

a) Toplam sertlik=Ca+Mg= 4.97 meq/l,

Toplam sertlik= 4.97×50=248≈250 mg/l CaCO<sub>3</sub>

b) Katyonların toplamı: 5.60 meq/l

Anyonların toplamı: 5.67 meq/l

$$|\sum \text{anyonlar} - \sum \text{kasyonlar}| \leq (0.1065 + 0.0155 \times \sum \text{anyonlar})$$

$$|5.67 - 5.59| \leq (0.1065 + 0.0155 \times 5.67)$$

$$0.075 \leq 0.194 \text{ (Analiz doğrudur).}$$

**Örnek 3: Sertlik hesabı ve analiz kontrolü**

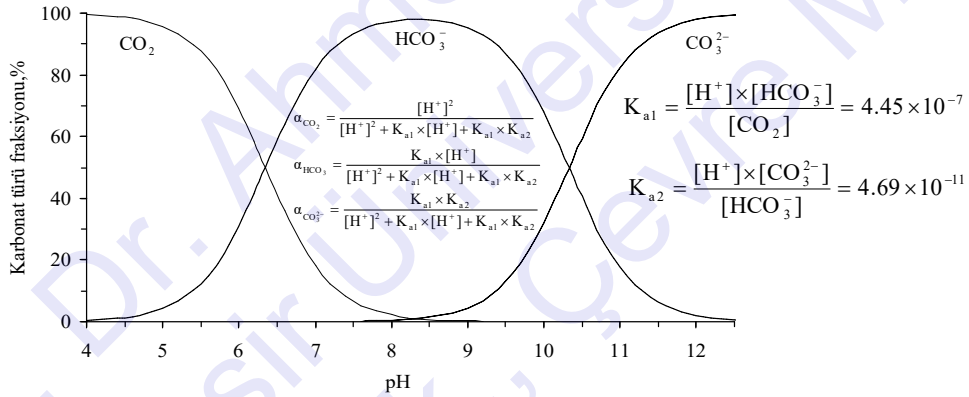
Bir içme suyunun analizi aşağıdaki gibidir:

Katyonlar	Anyonlar
Na <sup>+</sup> = 0.65 mg/l	Cl <sup>-</sup> = 30 mg/l
K <sup>+</sup> = 0.40 mg/l	Alkalinite (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) = 230 mg/l
Mg <sup>2+</sup> = 19 mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 56 mg/l
Ca <sup>2+</sup> = 88 mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 3.8 mg/l
pH = 7.3	

Bu suyun sertliğini mg/l CaCO<sub>3</sub> olarak hesaplayınız. Kimyasal analizin doğru olup olmadığını kontrol ediniz.

**Çözüm:**

pH 7.3'te alkalinitenin tamamı bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) formundadır.



İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Konsantrasyon		
			mg/l	meq/l	mg/l CaCO <sub>3</sub>
Ca <sup>2+</sup>	40.08	20.0	88	4.400	220.0
Mg <sup>2+</sup>	24.305	12.2	19	1.557	77.9
K <sup>+</sup>	39	39.0	0.4	0.010	0.5
Na <sup>+</sup>	23	23.0	0.65	0.028	1.4
			<b>TOPLAM</b>	<b>5.996</b>	<b>299.8</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61	61.0	230	3.770	188.5
Cl <sup>-</sup>	35.5	35.5	30	0.845	42.3
NO <sub>3</sub>	62	62	3.8	0.061	3.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96.1	48.0	56	1.167	58.3
			<b>TOPLAM</b>	<b>5.844</b>	<b>292</b>

Toplam katyonlar 5.996 meq/l ve toplam anyonlar 5.844 meq/l, analiz doğrudur.

Toplam sertlik=220+78=298 mg/l CaCO<sub>3</sub>

**Örnek 4:** *Magnezyumun kimyasal çökeltilmesi* (Jeff, 1999)

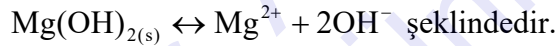
Günlük debisi 150 m<sup>3</sup>/gün olan yeraltı suyundaki magnezyum, sodyum hidroksit (NaOH) ilave edilerek çökeltilecektir. Su sıcaklığı 25 °C ve pH 11'dir. Giriş magnezyum konsantrasyonu 100 mg/l'dir. Mg(OH)<sub>2</sub> çamurunun KM muhtevasını ağırlıkça %1 kabul ederek;

- Arıtılmış suyun magnezyum (Mg<sup>2+</sup>) konsantrasyonunu,
  - Günlük Mg(OH)<sub>2</sub> çamuru miktarını,
- hesaplayınız. (K<sub>sp</sub> = 9×10<sup>-11</sup> M<sup>3</sup> ve Mg: 24.3 g/mol)

**Çözüm:**

- Arıtılmış suyun magnezyum (Mg<sup>2+</sup>) konsantrasyonunu,

Magnezyumun kimyasal çökeltme reaksiyonu;



pH 11'de hidroksit konsantrasyonu [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-3</sup> M'dir. Magnezyum konsantrasyonu;

K<sub>sp</sub> = 9×10<sup>-11</sup> = [Mg<sup>2+</sup>]×[OH<sup>-</sup>]<sup>2</sup> eşitliği ile hesaplanabilir.

$$[\text{Mg}^{2+}] = 9 \times 10^{-11} / (10^{-3})^2 = 9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 9 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{1} \times \frac{24.3 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 2.19 \text{ mg/l}$$

- Mg(OH)<sub>2</sub> oluşumu;

Giderilen 1 mol magnezyum başına 1 mol Mg(OH)<sub>2</sub> oluşmaktadır. Mg(OH)<sub>2</sub>'in molekül ağırlığı 58.3 g/mol'dür.

$$\begin{aligned}
\text{Mg(OH)}_2 \text{ oluşumu} &= (\text{Giderilen } [\text{Mg}^{2+}]) \times \frac{58.3}{24.3} \\
&= Q(\text{m}^3 / \text{gün}) \times \{ [\text{Mg}^{2+}]_{\text{giren}} - [\text{Mg}^{2+}]_{\text{çıkan}} \} \times \frac{58.3}{24.3} \\
&= 150 \text{ m}^3 / \text{gün} \times \left\{ (100 - 2.19) \text{ g} / \text{m}^3 \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right\} \times \frac{58.3}{24.3} \\
&= 35.2 \text{ kg} / \text{gün} \text{ (kuru katı madde cinsinden)}
\end{aligned}$$

Çökeltilen  $\text{Mg(OH)}_2$  çamurlarının KM muhtevası ağırlıkça %1 olduğu için,

$$\frac{35.2 \text{ kg} / \text{gün}}{0.01} = 3520 \text{ kg} / \text{gün}$$

Çamurun yoğunluğunu 1.02 kg/l kabul ederek;

Günlük çamur hacmi  $3450 \text{ l/gün} \approx 3.5 \text{ m}^3/\text{gün}$  çamur.

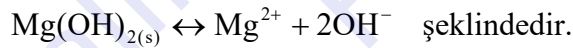
**Örnek 5:** *Magnezyumun kimyasal çökeltilmesi* (Mihelcic, 1999)

Çözünmüş magnezyum ( $\text{Mg}^{2+}$ ) konsantrasyonunu 20 mg/l'ye düşürmek için pH kaç olmalıdır? ( $K_{\text{sp}} = 10^{-11.16} \text{ M}^3$  ve Mg: 24.3 g/mol)

**Çözüm:**

$$\text{Magnezyum konsantrasyonu; } [\text{Mg}^{2+}] = \frac{20 \text{ mg}}{1} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{24.3 \text{ g}} = 8.23 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Denge reaksiyonu;



$$\text{Denge denklemi; } 10^{-11.16} = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2}{[\text{Mg(OH)}_{2(s)}]}$$

$$10^{-11.16} = \frac{8.23 \times 10^{-4} \text{ M} \times [\text{OH}^-]^2}{1}$$

$$[\text{OH}^-] = 9.17 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(9.17 \times 10^{-5}) = 4.04$$

$$\text{pH} = 9.96$$

**Örnek 6:** Kireç-soda metoduyla sertlik giderme (Tünay, 1992)

Bir su numunesinin analiz sonuçları şu şekildedir.

Toplam sertlik=200 mg/l  $\text{CaCO}_3$

Magnezyum =12 mg/l Mg

$\text{CO}_2 = 17,6 \text{ mg / l}$

Alkalinite,  $\text{HCO}_3^- = 100 \text{ mg/l CaCO}_3$

Bu suyun sertliğini tamamen gidermek için gerekli kireç soda dozlarını hesaplayınız.

**Çözüm:**

Birimlerin meq/l ya da mg/l  $\text{CaCO}_3$  cinsinden ifade edilmesi gerekir.

Toplam sertlik	$\frac{200}{50} = 4 \text{ meq/l}$
Magnezyum sertliği	$\frac{12}{24/2} = 1 \text{ meq/l}$
$\text{CO}_2 = 17,6 \text{ mg / l}$	$\frac{17,6}{44} = 0,4 \text{ meq / l}$
Alkalinite, $\text{HCO}_3^- = 100 \text{ mg/l CaCO}_3$	$\frac{100}{50} = 2 \text{ meq/l}$

0.4 meq/l	0	3 meq/l	4 meq/l
CO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> vd.
	2 meq/l		4 meq/l

pH'yi yükseltip, yüksek pH'da magnezyumu çöktürmek için yaklaşık olarak 50 mg/l  $\text{CaCO}_3 \equiv 1 \text{ meq/l}$  kirece ihtiyaç vardır.



Reaksiyonlar	Mevcut Ca	İlave edilen Ca	Mevcut CO <sub>3</sub>	İlave edilen CO <sub>3</sub>	Oluşan CaCO <sub>3</sub>
$\left[ \begin{array}{c} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{CO}_3 \end{array} \right] + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-	0.4	0.4	-	0.4
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	3.0	2.0	4.0	-	4.0
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-
Aşırı kireç, Ca(OH) <sub>2</sub>	-	1.0	-	-	-
$\text{Mg}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	-	1.0	-	-	-
$\text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+ + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	-	-	-	2.0	2.0
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$	-	-	-	1.0	1.0
TOPLAM	3.0	4.4	4.4	3.0	7.4
	3.0+4.4=7.4		4.4+3.0=7.4		

#### ▪ Kireç ihtiyacı;

1. CO <sub>2</sub> 'in giderilmesi için	0.44 meq/l
2. Karbonat sertliği için	2.00 meq/l
3. Karbonat olmayan magnezyum için	1.00 meq/l
4. pH'yı yükseltmek için fazla kireç	1.00 meq/l
<b>Toplam</b>	<b>4.44 meq/l</b>

$$4.44 \times \frac{74}{2} = 164 \text{ mg/l } \%100 \text{ Ca}(\text{OH})_2$$

$$4.44 \times \frac{56}{2} = 124 \text{ mg/l } \%100 \text{ CaO}$$

#### ▪ Soda ihtiyacı;

1. Karbonat olmayan Ca sertliği için	1.00 meq/l
2. Karbonat olmayan Mg sertliği için	1.00 meq/l
3. Fazla kireç için	1.00 meq/l
<b>Toplam</b>	<b>3.00 meq/l</b>

$$3 \times \frac{106}{2} = 159 \text{ mg/l } \%100 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

**Örnek 7:** Kireç-soda metoduyla sertlik giderme (Tünay, 1992)

Aşağıda bileşimi verilen suyun sertliğini tamamen gidermek için gerekli kireç ve soda dozlarını hesaplayınız.

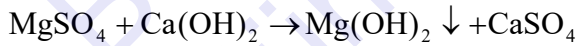
CO <sub>2</sub>	0.2 meq/l
Toplam alkalinite	2.0 meq/l
Toplam sertlik	5.0 meq/l
Magnezyum sertliği	3.5 meq/l

**Çözüm:**

0.2 meq/l	0	1.5 meq/l	5 meq/l
CO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> vd.	
		2 meq/l	5 meq/l

- Toplam sertlik > alkalinite
- Karbonat olmayan sertlik = 5 - 2 = 3 meq/l
- Karbonat sertliği = 2 meq/l
- Kalsiyum sertliği = 1.5 meq/l
- Kalsiyum karbonat sertliği = 1.5 meq/l
- Magnezyum karbonat sertliği = 0.5 meq/l

Karbonat olmayan sertliğin tamamı magnezyum sertliği halindedir. Karbonatın çöktürülmesi için karbonat olmayan magnezyum sertliğinin karbonat olmayan kalsiyuma dönüştürülmesi gerekir. Bu şu denklem ile ifade edilir:



Karbonat olmayan magnezyum sertliği = 3 meq/l

▪ **Kireç ihtiyacı;**

1. CO <sub>2</sub> 'in giderilmesi için	0.20 meq/l
2. Kalsiyum karbonat sertliği için	1.50 meq/l
3. Magnezyum karbonat sertliği için	0.50 meq/l
4. pH'yı yükseltmek için fazla kireç	1.00 meq/l
5. Karbonata dönüştürülen magnezyum	0.50 meq/l

6. Karbonat olmayan magnezyum sertliği	3.00 meq/l
<b>Toplam</b>	<b>6.70 meq/l</b>

$$6.7 \times \frac{74}{2} = 248 \text{ mg/l } \%100 \text{ Ca(OH)}_2$$

▪ **Soda ihtiyacı;**

1. Karbonat olmayan sertlik	3.00 meq/l
2. Fazla kireç için	1.00 meq/l
<b>Toplam</b>	<b>4.00 meq/l</b>

$$4 \times \frac{106}{2} = 212 \text{ mg/l } \%100 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Reaksiyonlar	Mevcut Ca	İlave edilen Ca	Mevcut CO <sub>3</sub>	İlave edilen CO <sub>3</sub>	Oluşan CaCO <sub>3</sub>
▪ <b>Kireç ihtiyacı</b>					
$\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	–	0.2	0.2	–	0.2
$\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	1.5	1.5	3.0	–	3.0
$\text{Mg(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	–	0.5	1.0	–	0.5
Aşırı kireç	–	1.0	–	–	–
$\text{MgCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \downarrow + \text{CaCO}_3 \downarrow$	–	0.5	–	–	0.5
$\text{Mg}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \downarrow + \text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	–	3.0	–	–	–
▪ <b>Soda ihtiyacı</b>					
$\text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+ + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	–	–	–	3.0	3.0
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$	–	–	–	1.0	1.0
<b>TOPLAM</b>	<b>1.5</b>	<b>6.7</b>	<b>4.2</b>	<b>4.0</b>	<b>8.2</b>
Kontrol	1.5+6.7=8.2	4.2+4.0=8.2			

CaCO<sub>3</sub>'ün çözünürlüğü normal sıcaklıkta 20 mg/l mertebesindedir. Bu değer pratikte çökeltme için uzun bekletme süresi gerektirir. Çökeltme tankında hidrolik bekletme süresi çok uzun tutulamayacağından CaCO<sub>3</sub>'ün 40 mg/l'si CaCO<sub>3</sub> cinsinden ve Mg(OH)<sub>2</sub>'in 10 mg/l'si

(0.2 meq/l) su içinde çözünür.  $40/50=0.8$  meq/l  $\text{CaCO}_3$  çözelti içinde kalır (Yalçın ve Gürü, 2002).

Kireç soda ile muameleden sonra sudaki anyon-kasyon dengesi şu şekilde olacaktır.

	0.8 meq/l	1.0 meq/l	5.0 meq/l
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	Soda ile giren $\text{Na}^+$	
$\text{HCO}_3^-$	$\text{OH}^-$	$\text{OH}^-$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$ vd.
	0.8 meq/l	1.0 meq/l	2 meq/l
			5.0 meq/l

### Örnek 8: Kireç ile sertlik giderme (Lin ve Lee, 2000)

Bir ham suyun analizi şu şekildedir:

$$\text{Alkalinite (bikarbonat)} = 248 \text{ mg/l } \text{CaCO}_3$$

$$\text{pH} = 7.0, \alpha_1 = 0.77, (T=10^\circ \text{C})$$

$$\text{Kalsiyum} = 88 \text{ mg/l}$$

$$\text{Magnezyum} = 4 \text{ mg/l}$$

Bu suyun sertliğini 40 mg/l  $\text{CaCO}_3$ 'a düşürmek için gerekli kireç miktarını hesaplayınız.

### Çözüm:

#### 1. Bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) konsantrasyonu;

$$\text{Alkalinite} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]$$

pH=7.0'de tüm alkalitenin bikarbonat formunda olduğunu kabul ederek,

$$\text{HCO}_3^- = 248 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{61 \text{ g}} \times \frac{61 \text{ eq g } \text{HCO}_3^-}{50 \text{ eq g alkalinite}} = 4.96 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

#### 2. Toplam karbonat türlerinin konsantrasyonu;

$$\begin{aligned} C_T &= \frac{[\text{HCO}_3^-]}{\alpha_1} \times \\ &= \frac{4.96 \times 10^{-3}}{0.77} = 6.44 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

3. Karbonik asit konsantrasyonu;

$$C_T = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}], \quad [CO_3^{2-}] = 0$$

$$\begin{aligned} [H_2CO_3] &= (6.44 - 4.96) \times 10^{-3} \text{ mol/l} \\ &= 1.48 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \\ &= 1.48 \times 10^{-3} \times 1000 \times 62 \\ &= 92 \text{ mg/l } H_2CO_3 \\ &= \frac{92 \text{ mg/l}}{(62 \text{ g/mol})/2} \times 50 \\ &= 148 \text{ mg/l } CaCO_3 \end{aligned}$$

4. Bar diyagramı;

$$Ca^{2+} = 88 \times \frac{100}{40} = 220 \text{ mg/l } CaCO_3$$

$$Mg^{2+} = 4 \times \frac{100}{24.3} = 16 \text{ mg/l } CaCO_3$$

148	0	220	236
CO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Diğer katyonlar
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		Diğer anyonlar
148	0		248

5. Sertlik dağılımı;

$$\text{Kalsiyum karbonat sertliği} = 220 \text{ mg/l } CaCO_3$$

$$\text{Magnezyum karbonat sertliği} = 16 \text{ mg/l } CaCO_3$$

$$\text{Toplam sertlik} = 220 + 16 = 236 \text{ mg/l } CaCO_3$$

6. Kireç dozu;

40 mg/l CaCO<sub>3</sub> toplam sertlik istendiği için magnezyum sertliğini gidermeye gerek yoktur.

Kireç ihtiyacı karbonik asite ve kalsiyum karbonat sertliğine eşdeğer miktar kadar olacaktır.

$$\begin{aligned}
\text{Kireç} &= 148 + 220 \\
&= 368 \text{ mg/l CaCO}_3 \\
&= 368 \text{ mg/l CaCO}_3 \times \frac{74 \text{ g Ca(OH)}_2}{100 \text{ g CaCO}_3} \\
&= 272 \text{ mg/l \%100 Ca(OH)}_2 \\
\text{ya da} &= 368 \text{ mg/l CaCO}_3 \times \frac{56 \text{ g CaO}}{100 \text{ g CaCO}_3} \\
&= 206 \text{ \%100 mg/l CaO}
\end{aligned}$$

Yumuşatmada kullanılacak kirecin saflığı %70 ise;

$$206 / 0.70 = 294 \text{ mg/l CaO} \cong 300 \text{ mg/l \%70 CaO}$$

7. Arıtılmış suyun sertliği;

Magnezyum sertliği 16 mg/l CaCO<sub>3</sub> olarak kalacaktır. Kirecin %5–10 fazlası kullanılmadıkça 30-50 mg/l CaCO<sub>3</sub> kalsiyum sertliği kalır. 50 mg/l CaCO<sub>3</sub>'ın altında sertlik nadiren elde edilebilir.

**Örnek 9:** Kireç-soda yöntemi ile sertlik giderme (Ertürk, 1999)

Aşağıda analizi verilen suyun sertliğini gidermek için ne kada kireç ve soda dozu gerekir?

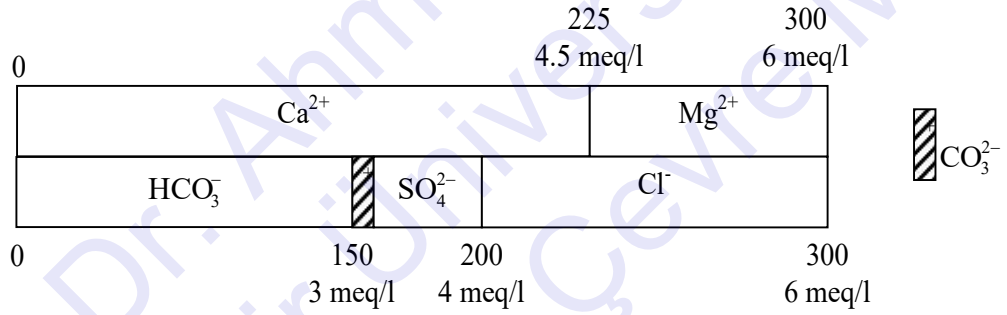
<b>Katyonlar</b>		<b>Anyonlar</b>	
Kalsiyum=	90 mg/l	Alkalinite (bikarbonat) =	183 mg/l
Magnezyum=	18 mg/l	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.60 mg/l
		Cl <sup>-</sup> =	71 mg/l
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> =	48 mg/l

**Çözüm:**

1. Bileşenlerin eşdeğer konsantrasyonları;

İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Konsantrasyon		
			mg/l	meq/l	CaCO <sub>3</sub>
Ca <sup>2+</sup>	40.08	20.0	90	4.500	225.0
Mg <sup>2+</sup>	24.305	12.0	18	1.500	75.0
K <sup>+</sup>	39	39.0	0	0.000	0.0
Na <sup>+</sup>	23	23.0	0	0.000	0.0
<b>TOPLAM</b>			<b>6.000</b>	<b>6.000</b>	<b>300.0</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61	61.0	183	3.000	150.0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	60	30.0	0.6	0.020	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96.1	48.0	48	1.000	50.0
Cl <sup>-</sup>	35.5	35.5	71	2.000	100.0
<b>TOPLAM</b>			<b>6.020</b>	<b>6.020</b>	<b>301</b>

## 2. Bar diyagramı;



## 3. Sertlik dağılımı;

$$\text{Kalsiyum karbonat sertliği} = 150 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{Magnezyum karbonat sertliği} = 0 \text{ mg/l CaCO}_3$$

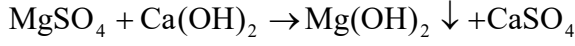
$$\text{Toplam sertlik} = 225 + 75 = 300 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{Karbonat olmayan kalsiyum sertliği} = 225 - 150 = 75 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{Karbonat olmayan magnezyum sertliği} = 300 - 225 = 75 \text{ mg/l CaCO}_3$$

## 4. Kireç ve soda dozu;

Karbonatın çöktürülmesi için karbonat olmayan magnezyum sertliğinin karbonat olmayan kalsiyuma dönüştürülmesi gerekir. Bu şu denklem ile ifade edilir:



Reaksiyon sonucu açığa çıkan  $\text{CaSO}_4$  da ayrıca  $\text{CaCO}_3$  'e dönüştürülmesi gerekir.

**a. Kireç ihtiyacı;**

1. Kalsiyum karbonat sertliği için	3 meq/l	150 mg/l $\text{CaCO}_3$
2. Magnezyum karbonat sertliği için	0 meq/l	$2 \times 0 = 0$ mg/l $\text{CaCO}_3$
3. pH'yı yükseltmek için fazla kireç	1 meq/l	50 $\text{CaCO}_3$
4. Karbonat olmayan magnezyum sertliği için	1.5 meq/l	75 mg/l $\text{CaCO}_3$
<b>Toplam</b>	<b>5.5 meq/l</b>	<b>275 mg/l <math>\text{CaCO}_3</math></b>

$$275 \times \frac{74}{100} = 204 \text{ mg/l } \%100 \text{ Ca(OH)}_2$$

**b. Soda ihtiyacı;**

1. Karbonat olmayan sertlik	3 meq/l	150 mg/l $\text{CaCO}_3$
2. Fazla kireç için	1 meq/l	50 mg/l $\text{CaCO}_3$
<b>Toplam</b>	<b>4.0 meq/l</b>	<b>200 mg/l <math>\text{CaCO}_3</math></b>

$$200 \times \frac{53}{50} = 212 \text{ mg/l } \%100 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Reaksiyonlar	Mevcut Ca	İlave edilen Ca	Mevcut $\text{CO}_3$	İlave edilen $\text{CO}_3$	Oluşan $\text{CaCO}_3$
<b>a. Kireç ihtiyacı</b>					
$\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	–	–	–	–	–
$\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	4.5	3.0	6.0	–	6.0
$\text{Mg(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	–	–
Aşırı kireç	–	1.0	–	–	–
$\text{Mg}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \downarrow + \text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	–	1.5	–	–	–

**b. Soda ihtiyacı**



$\text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+ + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	-	-	-	3.0	3.0
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$	-	-	-	1.0	1.0
<b>TOPLAM</b>	<b>4.5</b>	<b>5.5</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>10.0</b>
Kontrol	4.5+5.5=10	6.0+4.0=10			

### Örnek 10: Kireç-soda yöntemi ile sertlik giderme

Aşağıda analizi verilen suyun sertliğini gidermek için ne kadar kireç ve soda dozu gerekir?

<b>Katyonlar</b>		<b>Anyonlar</b>	
Kalsiyum=	74 mg/l	Alkalinite (bikarbonat) =	260 mg/l $\text{HCO}_3^-$
Magnezyum=	28 mg/l	$\text{SO}_4^{2-}$ =	62 mg/l
Sodyum=	16 mg/l	$\text{Cl}^-$ =	46 mg/l
Potasyum=	5 mg/l	$\text{CO}_2$ =	15 mg/l

### Çözüm:

1. Bileşenlerin eşdeğer konsantrasyonları;

15 mg/l  $\text{CO}_2 \equiv 0.68$  meq/l

İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Konsantrasyon		
			mg/l	meq/l	$\text{CaCO}_3$
$\text{Ca}^{2+}$	40.08	20.0	74	3.700	185.0
$\text{Mg}^{2+}$	24.305	12.0	28	2.333	116.7
$\text{Na}^+$	23	23.0	16	0.696	34.8
$\text{K}^+$	39	39.0	5	0.128	6.4
<b>TOPLAM</b>			<b>6.857</b>	<b>342.9</b>	
$\text{HCO}_3^-$	61	61.0	260	4.262	213.1
$\text{SO}_4^{2-}$	96.1	48.0	62	1.292	64.6
$\text{Cl}^-$	35.5	35.5	46	1.296	64.8
<b>TOPLAM</b>			<b>6.850</b>	<b>342.5</b>	

2. Bar diyagramı;

34 0.682	0	185 3.7 meq/l	302 6.03 meq/l	336 6.73 meq/l	343 6.86 meq/l
CO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> (2.33 meq/l; 117)	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
34 0.682	0	213 4.26 meq/l	278 5.55 meq/l	343 6.85 meq/l	

### 3. Sertlik dağılımı;

$$\begin{aligned} \text{Kalsiyum karbonat sertliği} &= 3.70 \text{ meq/l} = 185 \text{ mg/l CaCO}_3 \\ \text{Magnezyum karbonat sertliği} &= 0.56 \text{ meq/l} = 28 \text{ mg/l CaCO}_3 \\ \text{Toplam sertlik} &= 6.03 \text{ meq/l} = 185+117=302 \text{ mg/l CaCO}_3 \\ \text{Karbonat olmayan kalsiyum sertliği} &= 0.00 \text{ meq/l} = 0 \text{ mg/l CaCO}_3 \\ \text{Karbonat olmayan magnezyum sertliği} &= 1.77 \text{ meq/l} = 302-213=85 \text{ mg/l CaCO}_3 \end{aligned}$$

### 4. Kireç ve soda dozu;

#### a. Kireç ihtiyacı;

3. Karbondioksitin giderilmesi için	0.68 meq/l	34 mg/l CaCO <sub>3</sub>
4. Kalsiyum karbonat sertliği için	3.7 meq/l	185 mg/l CaCO <sub>3</sub>
5. Magnezyum karbonat sertliği için	2×0.56=1.12 meq/l	56 mg/l CaCO <sub>3</sub>
6. pH'yı yükseltmek için fazla kireç	1 meq/l	50 CaCO <sub>3</sub>
7. Karbonat olmayan magnezyum sertliği	1.77 meq/l	89 mg/l CaCO <sub>3</sub>
<b>Toplam</b>	<b>8.28 meq/l</b>	<b>414 mg/l CaCO<sub>3</sub></b>

$$414 \times \frac{74}{100} = 306 \text{ mg/l Ca(OH)}_2$$

$$414 \times \frac{56}{100} = 232 \text{ mg/l CaO}$$

#### b. Soda ihtiyacı;

8. Karbonat olmayan sertlik	1.77 meq/l	85 mg/l CaCO <sub>3</sub>
9. Fazla kireç için	1 meq/l	50 mg/l CaCO <sub>3</sub>
<b>Toplam</b>	<b>2.77 meq/l</b>	<b>135 mg/l CaCO<sub>3</sub></b>

$$135 \times \frac{53}{50} = 147 \text{ mg/l } \%100 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$2.77 \times 53 = 147 \text{ mg/l } \%100 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Reaksiyonlar	Mevcut Ca	İlave edilen Ca	Mevcut CO <sub>3</sub>	İlave edilen CO <sub>3</sub>	Oluşan CaCO <sub>3</sub>
<b>a. Kireç ihtiyacı</b>					
$\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	–	0.68	0.68	–	0.68
$\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	3.70	3.70	7.40	–	7.40
$\text{Mg(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	–	0.56	1.12	–	0.56
Aşırı kireç	–	1.00	–	–	–
$\text{MgCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \downarrow + \text{CaCO}_3 \downarrow$	–	0.56	–	–	0.56
$\text{Mg}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \downarrow + \text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	–	1.77	–	–	–
<b>b. Soda ihtiyacı</b>					
$\text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+ + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	–	–	–	1.77	1.77
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$	–	–	–	1.00	1.00
<b>TOPLAM</b>	<b>3.7</b>	<b>8.28</b>	<b>9.21</b>	<b>2.77</b>	<b>11.98</b>
Kontrol		3.70+8.28 =11.98	9.21+2.77 =11.98		

### Örnek 11: Kireç-soda yöntemi ile sertlik giderme

Aşağıda analizi verilen suyun sertliğini gidermek için ne kadar kireç ve soda dozu gerekir?

Katyonlar	Anyonlar
Kalsiyum= 108 mg/l	Alkalinite (bikarbonat) = 260 mg/l HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Magnezyum= 34 mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 130 mg/l
Sodyum= 17 mg/l	Cl <sup>-</sup> = 76 mg/l
Potasyum= 6 mg/l	CO <sub>2</sub> = 8 mg/l

**Çözüm:****1. Bileşenlerin eşdeğer konsantrasyonları;**

$$8 \text{ mg/l CO}_2 \equiv 0.36 \text{ meq/l} \equiv 18 \text{ mg/l CaCO}_3$$

İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Konsantrasyon		
			mg/l	meq/l	CaCO <sub>3</sub>
Ca <sup>2+</sup>	40.08	20.0	108	5.400	270.0
Mg <sup>2+</sup>	24.305	12.0	34	2.833	141.7
Na <sup>+</sup>	23	23.0	17	0.739	37.0
K <sup>+</sup>	39	39.0	6	0.154	7.7
<b>TOPLAM</b>			<b>9.126</b>	<b>456.3</b>	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61	61.0	260	4.262	213.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96.1	48.0	130	2.708	135.4
Cl <sup>-</sup>	35.5	35.5	76	2.141	107.0
<b>TOPLAM</b>			<b>9.111</b>	<b>455.6</b>	

**2. Bar diyagramı;**

18 0.36	0	270 5.40 meq/l	412 8.23 meq/l	449 8.97 meq/l	456 9.13 meq/l
CO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>		
18 0.36	0	213 4.26 meq/l	349 6.97 meq/l	456 9.11 meq/l	

**3. Sertlik dağılımı;**

Kalsiyum karbonat sertliği=	4.26 meq/l	=213 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Magnezyum karbonat sertliği =	0.00 meq/l	=000 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Toplam sertlik =	8.23 meq/l	=412 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Karbonat olmayan kalsiyum sertliği =	1.14 meq/l	=57 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Karbonat olmayan magnezyum sertliği =	2.83 meq/l	=142 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Karbonat olmayan sertlik =	3.97 meq/l	=199 mg/l CaCO <sub>3</sub>

## 5. Kireç ve soda dozu;

## a. Kireç ihtiyacı;

1. Karbondioksitin giderilmesi için	0.36 meq/l	18 mg/l CaCO <sub>3</sub>
2. Kalsiyum karbonat sertliği için	4.26 meq/l	270 mg/l CaCO <sub>3</sub>
3. pH'yı yükseltmek için fazla kireç	1 meq/l	50 mg/l CaCO <sub>3</sub>
4. Magnezyum sertliği için	2.83 meq/l	142 mg/l CaCO <sub>3</sub>
<b>Toplam</b>	<b>8.45 meq/l</b>	<b>480 mg/l CaCO<sub>3</sub></b>

$$480 \times \frac{74}{100} = 355 \text{ mg/l } \%100 \text{ Ca(OH)}_2$$

$$480 \times \frac{56}{100} = 269 \text{ mg/l } \%100 \text{ CaO}$$

## b. Soda ihtiyacı;

5. Karbonat olmayan sertlik	3.97 meq/l	≅199 mg/l CaCO <sub>3</sub>
6. Fazla kireç için	1 meq/l	≅50 mg/l CaCO <sub>3</sub>
<b>Toplam</b>	<b>4.97 meq/l</b>	<b>≅249 mg/l CaCO<sub>3</sub></b>

$$249 \times \frac{53}{50} = 264 \text{ mg/l } \%100 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$4.97 \times 53 = 263 \text{ mg/l } \%100 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Reaksiyonlar	Mevcut Ca	İlave edilen Ca	Mevcut CO <sub>3</sub>	İlave edilen CO <sub>3</sub>	Oluşan CaCO <sub>3</sub>
<b>a. Kireç ihtiyacı</b>					
$\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	–	0.36	0.36	–	0.36
$\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	5.40	4.26	8.52	–	8.52
$\text{Mg(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	–	–
Aşırı kireç	–	1.00	–	–	–
$\text{MgCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \downarrow + \text{CaCO}_3 \downarrow$	–	–	–	–	–
$\text{Mg}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \downarrow + \text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	–	2.83	–	–	–

## b. Soda ihtiyacı

$\text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+ + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	-	-	-	3.97	3.97
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$				1.00	1.00
<b>TOPLAM</b>	<b>5.40</b>	<b>8.46</b>	<b>8.89</b>	<b>4.97</b>	<b>13.86</b>
Kontrol	5.40+8.46 =13.86		8.89+4.97 =13.86		

### Örnek 12 Kireç-soda yöntemi ile sertlik giderme

Aşağıda analizi verilen suyun sertliğini gidermek için ne kadar kireç ve soda dozu gerekir?

#### Katyonlar

Kalsiyum=	85 mg/l
Magnezyum=	37 mg/l
Sodyum=	12 mg/l
Potasyum=	6 mg/l

#### Anyonlar

Alkalinite (bikarbonat) =	300 mg/l $\text{HCO}_3^-$
$\text{SO}_4^{2-}$ =	74 mg/l
$\text{Cl}^-$ =	55 mg/l
$\text{CO}_2$ =	8 mg/l

#### Çözüm:

1. Bileşenlerin eşdeğer konsantrasyonları;

$$8 \text{ mg/l } \text{CO}_2 \equiv 0.36 \text{ meq/l} \equiv 18 \text{ mg/l } \text{CaCO}_3$$

İyonik tür	Molekül ağırlığı	Eşdeğer ağırlığı	Konsantrasyon		
			mg/l	meq/l	$\text{CaCO}_3$
$\text{Ca}^{2+}$	40.08	20.0	85	4.250	212.5
$\text{Mg}^{2+}$	24.305	12.0	37	3.083	154.2
$\text{Na}^+$	23	23.0	12	0.522	26.1
$\text{K}^+$	39	39.0	6	0.154	7.7
<b>TOPLAM</b>			<b>8.009</b>	<b>8.009</b>	<b>400.4</b>
$\text{HCO}_3^-$	61	61.0	300	4.918	245.9
$\text{SO}_4^{2-}$	96.1	48.0	74	1.542	77.1
$\text{Cl}^-$	35.5	35.5	55	1.549	77.5
<b>TOPLAM</b>			<b>8.009</b>	<b>8.009</b>	<b>400.4</b>

2. Bar diyagramı;

18 0.36	0	213 4.25 meq/l	367 7.33 meq/l	393 7.86 meq/l	400 8.00 meq/l
CO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
18 0.36	0	246 4.92 meq/l	323 6.46 meq/l	400 8.00 meq/l	

### 3. Sertlik dağılımı;

Kalsiyum karbonat sertliği=	4.25 meq/l	213 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Magnezyum karbonat sertliği =	0.67 meq/l	33 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Toplam sertlik =	7.33 meq/l	367 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Karbonat olmayan kalsiyum sertliği =	0.00 meq/l	000 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Karbonat olmayan magnezyum sertliği =	2.42 meq/l	121 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Karbonat olmayan sertlik =	2.42 meq/l	121 mg/l CaCO <sub>3</sub>

### 4. Kireç ve soda dozu;

#### a. Kireç ihtiyacı;

1. Karbondioksitin giderilmesi için	0.36 meq/l	18 mg/l CaCO <sub>3</sub>
2. Kalsiyum karbonat sertliği için	4.25 meq/l	213 mg/l CaCO <sub>3</sub>
3. pH'yı yükseltmek için fazla kireç	1 meq/l	50 mg/l CaCO <sub>3</sub>
4. Magnezyum karbonat sertliği için	0.67×2=1.34 meq/l	66 mg/l CaCO <sub>3</sub>
5. Karbonat olmayan magnezyum için	2.42 meq/l	121 mg/l CaCO <sub>3</sub>
<b>Toplam</b>	<b>9.37 meq/l</b>	<b>468 mg/l CaCO<sub>3</sub></b>

$$468 \times \frac{74}{100} = 346 \text{ mg/l } \%100 \text{ Ca(OH)}_2 \equiv 468 \times \frac{56}{100} = 262 \text{ mg/l } \%100 \text{ CaO}$$

#### b. Soda ihtiyacı;

1. Karbonat olmayan sertlik	2.42 meq/l	121 mg/l CaCO <sub>3</sub>
2. Fazla kireç için	1 meq/l	50 mg/l CaCO <sub>3</sub>
<b>Toplam</b>	<b>3.42 meq/l</b>	<b>171 mg/l CaCO<sub>3</sub></b>
$3.42 \times 53 = 181 \text{ mg/l } \%100 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \equiv 249 \times \frac{53}{50} = 181 \text{ mg/l } \%100 \text{ Na}_2\text{CO}_3$		

Reaksiyonlar	Mevcut Ca	İlave edilen Ca	Mevcut CO <sub>3</sub>	İlave edilen CO <sub>3</sub>	Oluşan CaCO <sub>3</sub>
<b>a. Kireç ihtiyacı</b>					
$\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	–	0.36	0.36	–	0.36
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	4.25	4.25	8.50	–	8.50
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	–	0.67	0.67	–	0.67
Aşırı kireç	–	1.00	–	–	–
$\text{MgCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{CaCO}_3 \downarrow$	–	0.67	0.67	–	0.67
$\text{Mg}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	–	2.42	–	–	–
<b>b. Soda ihtiyacı</b>					
$\text{Ca}^{2+} + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right] + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+ + \left[ \begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right]$	–	–	–	2.42	2.42
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$	–	–	–	1.00	1.00
<b>TOPLAM</b>	<b>4.25</b>	<b>9.37</b>	<b>10.20</b>	<b>3.42</b>	<b>13.62</b>
Kontrol	4.25+9.37 =13.62		10.20+3.42 =13.62		

**Örnek 13:** İyon değiştirme reçineleriyle suyun yumuşatılması (Wachinski ve James 1997)

Bir ham suyun analizi aşağıdaki gibidir.

pH=7.4

Ca<sup>2+</sup>=80 mg/l Ca

Mg<sup>2+</sup>=36 mg/l Mg

Na<sup>+</sup>=46 mg/l Na

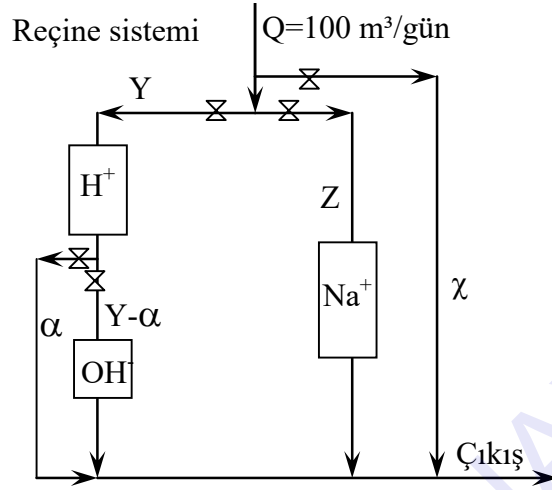
K<sup>+</sup>=39 mg/l K

Alkalinite=270 mg/l CaCO<sub>3</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> =106 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Cl<sup>-</sup>=85 mg/l Cl<sup>-</sup>





Yukarıdaki reçine sistemi ile ham sudan iki farklı kalitede (aynı zamanda değil) su elde etmek için her hattan geçecek debiyi hesaplayınız. Ham ve arıtılmış suyun anyon katyon dengesini gösteren bar diyagramını çiziniz.

#### #1. kalite su

- 35 mg/l CaCO<sub>3</sub> toplam sertlik,
- 40 mg/l CaCO<sub>3</sub> alkalinite ve
- Diğer anyon ve katyonlarla ilgili sınırlama yok

#### #2. kalite su

- 0 mg/l CaCO<sub>3</sub> toplam sertlik ve
- 70 mg/l CaCO<sub>3</sub> alkalinite
- 60 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> CaCO<sub>3</sub>

#### Çözüm:

##### 1. Ham su analiz sonuçlarının CaCO<sub>3</sub> cinsinden ifade edilmesi

###### Katyonlar;

$$\text{Ca} = 80 \times \frac{50}{20} = 200 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{Mg} = 36 \times \frac{50}{12} = 150 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{Na} = 46 \times \frac{50}{23} = 100 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{K} = 39 \times \frac{50}{39} = 50 \text{ mg/l CaCO}_3$$

###### Anyonlar;

$$\text{HCO}_3^- = 270 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{SO}_4^{2-} = 106 \times \frac{50}{48} = 110 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{Cl}^- = 85 \times \frac{50}{35.5} = 120 \text{ mg/l CaCO}_3$$

##### 2. Ham suyun bar diyagramı

	200	350	450	500
Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
	270	380	500	

I. #1. kalite su için, 35 mg/l CaCO<sub>3</sub> toplam sertlik ve 40 mg/l CaCO<sub>3</sub> alkalinite

1. İstenen su kalite parametreleri için denge denklemlerinin oluşturulması

- **Toplam sertlik için;**

Na formundaki reçinede sadece sertliğe sebep olan katyonlar (Ca<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup>) giderilir. Dolayısıyla çıkışta sertlik olması için bir miktar suyun  $\chi$  hattından bypass edilmesi gerekir. Artırılmış suda sertlik sadece  $\chi$  hattından gelecektir. Buna göre toplam sertlik için denge ifadesi;

$$350 \text{ mg/l CaCO}_3 \times \chi = 35 \text{ mg/l} \times 100 \text{ m}^3 / \text{gün} \downarrow$$

$$\chi = 10 \text{ m}^3 / \text{gün}$$

- **Alkalinite için;**

Y hattından geçen debide H<sup>+</sup> formundaki reçine tüm katyonları tutacak, katyonların yerine asidite gelecektir. Y hattından geçen debide alkalinite=270-500= -230 mg/l CaCO<sub>3</sub>

Hem hidrojen formundaki hem de hidroksil formundaki reçine çıkışında tüm bileşenler sıfır olacaktır.

$$-230 \text{ mg/l CaCO}_3 \times \alpha + 0 \times (Y - \alpha) + 270 \text{ mg/l} \times z + 270 \text{ mg/l} \times 10 = 100 \times 40$$

$$\blacksquare -230 \times \alpha + 270z = 1300$$

- **Sülfat için kütle dengesi denklemleri;**

$$110 \text{ mg/l} \times \alpha + 0 \times (Y - \alpha) + 110 \text{ mg/l} \times z + 110 \text{ mg/l} \times 10 = 100 \times 110$$

$$110 \times \alpha + 110 \times z = 9900$$

$$\blacksquare \alpha + z = 90 \rightarrow 230 \times \alpha + 230 \times z = 20700$$

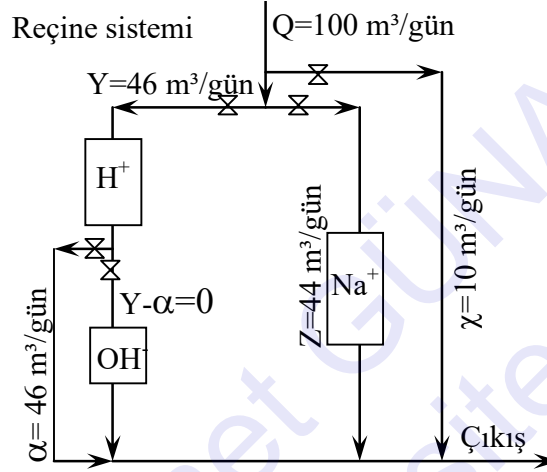
$$230 \times \alpha + 230 \times z = 20700$$

$$-230 \times \alpha + 270z = 1300$$

$$500 \times z = 22000 \rightarrow z = 44 \text{ m}^3/\text{gün}$$

$$\alpha = 46 \text{ m}^3/\text{gün}$$

**Y- $\alpha=0$  m<sup>3</sup>/gün** (Çünkü anyon giderimi istenmemiştir)



2. Her bir reçine çıkışında bileşenler, (birimler mg/l CaCO<sub>3</sub>)

- **χ Hattı, arıtılmayan debide, (Q<sub>χ</sub>=10 m<sup>3</sup>/gün)**

$$\text{Ca}^{2+}=200, \text{Mg}^{2+}=150, \text{Na}^+=100, \text{K}^+=50$$

$$\text{HCO}_3^-=270, \text{SO}_4^{2-}=110, \text{Cl}^-=120$$

- **Z Hattından (Na formundaki reçineden) geçen debide, (Q<sub>Z</sub>=44 m<sup>3</sup>/gün)**

$$\text{Ca}^{2+}=0, \text{Mg}^{2+}=0, \text{Na}^+=450, \text{K}^+=50$$

$$\text{HCO}_3^-=270, \text{SO}_4^{2-}=110, \text{Cl}^-=120$$

- **Y Hattından (Hidrojen formundaki reçineden) geçen debide, (Q<sub>Y</sub>=46 m<sup>3</sup>/gün)**

$$\text{H}^+=500, \text{Ca}^{2+}=0, \text{Mg}^{2+}=0, \text{Na}^+=0, \text{K}^+=0$$

$$\text{HCO}_3^-=270, \text{SO}_4^{2-}=110, \text{Cl}^-=120$$

3. Arıtılmış suda her bileşenin miktarı, (birimler CaCO<sub>3</sub>)

**Katyonlar;**

$$\text{Ca}^{2+} \text{ için } \rightarrow 10 \times 200 + 0 \times Z + 0 \times Y = 100 \times \text{Ca}^{2+}$$

$$\text{Ca}^{2+} = 20 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ için } \rightarrow 10 \times 150 + 0 \times Z + 0 \times Y = 100 \times \text{Mg}^{2+}$$

$$Mg^{2+} = 15 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$\text{Toplam sertlik} = 20 + 15 = 35 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$Na^+ \text{ için } \rightarrow 10 \times 100 + 44 \times 450 + 0 \times Y = 100 \times Na^+$$

$$Na^+ = 208 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$K^+ \text{ için } \rightarrow 10 \times 50 + 44 \times 50 + 0 \times Y = 100 \times K^+$$

$$K^+ = 27 \text{ mg/l CaCO}_3$$

$$H^+ \text{ için } \rightarrow 10 \times 0 + 0 \times 44 + 500 \times 46 = 100 \times H^+$$

$$H^+ = 230 \text{ mg/l CaCO}_3 \text{ (Asidite)}$$

#### Anyonlar;

$$HCO_3^- \text{ için } \rightarrow 10 \times 270 + 44 \times 270 + 46 \times (270 - 500) = 100 \times HCO_3^-$$

$$HCO_3^- = 40 \text{ mg/l (net alkalinite)}$$

$$HCO_3^- \text{ için } \rightarrow 10 \times 270 + 44 \times 270 + 46 \times 270 = 100 \times HCO_3^-$$

$$HCO_3^- = 270 \text{ mg/l (asiditenin etkisi hesaba dâhil değil)}$$

$$\text{Alkalinite} = 270 - 230 = 40 \text{ mg/l}$$

$$SO_4^{2-} \text{ için } \rightarrow 10 \times 110 + 46 \times 110 + 44 \times 110 = 100 \times SO_4^{2-}$$

$$SO_4^{2-} = 110 \text{ mg/l}$$

$$Cl^- \text{ için } \rightarrow 10 \times 120 + 46 \times 120 + 44 \times 120 = 100 \times Cl^-$$

$$Cl^- = 120 \text{ mg/l}$$

#### 4. Arıtılmış suyun bar diyagramı

20	35	243	270
$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$
$HCO_3^-$		$SO_4^{2-}$	$Cl^-$
40		150	270

II. #2. kalite su için hedef su kalitesi, 0 mg/l CaCO<sub>3</sub> toplam sertlik ve 70 mg/l CaCO<sub>3</sub> alkalinite ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için 60 mg/l CaCO<sub>3</sub>

1. İstenen su kalite parametreleri için denge denklemlerinin oluşturulması

**- Toplam sertlik için;**

Sertlik sadece bypass hattından gelecektir.

$$350 \text{ mg/l CaCO}_3 \times \chi = 0 \text{ mg/l} \times 100 \text{ m}^3 / \text{gün} \downarrow$$

$$\chi = 0 \text{ m}^3 / \text{gün}$$

**- Alkalinite için;**

$$(270 - 500) \text{ mg/l CaCO}_3 \times \alpha + 0 \times (Y - \alpha) + 270 \text{ mg/l} \times z + 270 \text{ mg/l} \times 0 (\chi) = 100 \times 70$$

$$\blacksquare -230 \times \alpha + 270 z = 7000$$

**- Sülfat için;**

$$110 \text{ mg/l} \times \alpha + 0 \times (Y - \alpha) + 110 \text{ mg/l} \times z + 110 \text{ mg/l} \times 0 (\chi) = 100 \times 60$$

$$\blacksquare 110 \times \alpha + 110 \times z = 6000$$

$$-230 \times \alpha + 270 Z = 7000$$

$$110 \times \alpha + 110 \times Z = 6000$$

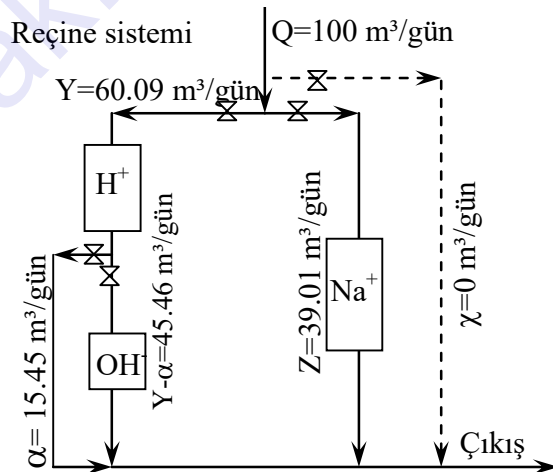
Bu iki denklemin çözümünden;

$$\alpha = 15.45 \text{ m}^3 / \text{gün}$$

$$Z = 39.09 \text{ m}^3 / \text{gün}$$

Her hattın debisi;

- $Z = 39.09 \text{ m}^3 / \text{gün}$
- $\alpha = 15.45 \text{ m}^3 / \text{gün}$
- $Y - \alpha = 45.46 \text{ m}^3 / \text{gün}$
- $Y = 60.90 \text{ m}^3 / \text{gün}$



2. Her bir reçine çıkışında bileşenler, (birimler CaCO<sub>3</sub>)

-  $\chi$  Hattı, artırılmayan debide, ( $Q_\chi=0$  m<sup>3</sup>/gün)

- Z Hattından (Na formundaki reçineden) geçen debide, ( $Q_Z=39.09$  m<sup>3</sup>/gün)

$$\text{Ca}^{2+}=0, \text{Mg}^{2+}=0, \text{Na}^+=450, \text{K}^+=50$$

$$\text{HCO}_3^-=270, \text{SO}_4^{2-}=110, \text{Cl}^-=120$$

-  $\alpha$  Hattından (Hidrojen formundaki reçineden) geçen debide, ( $Q_Y=60.90$  m<sup>3</sup>/gün)

$$\text{H}^+=500, \text{Ca}^{2+}=0, \text{Mg}^{2+}=0, \text{Na}^+=0, \text{K}^+=0$$

$$\text{HCO}_3^-=270, \text{SO}_4^{2-}=110, \text{Cl}^-=120$$

- Y- $\alpha$  Hattından ( $\text{OH}^-+\text{H}^+$ ) geçen debide, ( $Q_Y=60.90$  m<sup>3</sup>/gün)

$$\text{H}^+=0, \text{Ca}^{2+}=0, \text{Mg}^{2+}=0, \text{Na}^+=0, \text{K}^+=0$$

$$\text{HCO}_3^-=0, \text{SO}_4^{2-}=0, \text{Cl}^-=0$$

3. Arıtılmış suda her bileşenin miktarı, (birimler mg/l CaCO<sub>3</sub>)

**Katyonlar;**

$$\text{Ca}^{2+} \text{ için } \rightarrow 0 \times 200 + 0 \times Z + 0 \times Y = 100 \times \text{Ca}^{2+}$$

$$\text{Ca}^{2+} = 0 \text{ mg/l}$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ için } \rightarrow 0 \times 150 + 0 \times Z + 0 \times Y = 100 \times \text{Mg}^{2+}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 0 \text{ mg/l}$$

Toplam sertlik=0+0=0 mg/l CaCO<sub>3</sub>

$$\text{Na}^+ \text{ için } \rightarrow 39.10 \times 450 + 0 \times Y + 350 \times 0(\chi) = 100 \times \text{Na}^+$$

$$\text{Na}^+ = 176 \text{ mg/l}$$

$$\text{K}^+ \text{ için } \rightarrow 39.10 \times 50 + 0 \times Y + 0(\chi) \times 50 = 100 \times \text{K}^+$$

$$\text{K}^+ = 20 \text{ mg/l}$$

$$\text{H}^+ \text{ için } \rightarrow 15.45 \times 500 = 100 \times \text{H}^+$$

$$\text{H}^+ = 77 \text{ mg/l (Asidite)}$$

**Anyonlar;**

$$\text{HCO}_3^- \text{ için } \rightarrow 39.10 \times 270 + 15.45 \times 270 = 100 \times \text{HCO}_3^-$$

$$\text{HCO}_3^- = 147 \text{ mg/l (asiditenin etkisi hesaba dâhil değil)}$$

$$\text{HCO}_3^- \text{ için } \rightarrow 39.10 \times 270 + 15.45 \times (270 - 500) + 45.46 \times 0 = 100 \times \text{HCO}_3^-$$

$$\text{HCO}_3^- = 70 \text{ mg/l (net alkalinite)}$$

$$\text{Alkalinite} = 270 - 230 = 40 \text{ mg/l}$$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ için } \rightarrow 39.10 \times 110 + 15.45 \times 110 + 45.46 \times 0 = 100 \times \text{SO}_4^{2-}$$

$$\text{SO}_4^{2-} = 60 \text{ mg/l}$$

$$\text{Cl}^- \text{ için } \rightarrow 39.10 \times 120 + 15.45 \times 120 + 45.46 \times 0 = 100 \times \text{Cl}^-$$

$$\text{Cl}^- = 65.50 \text{ mg/l}$$

5. Artırılmış suyun bar diyagramı;

Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
70	130	196

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

### 11.6 Çözülecek Problemler

- Örnek 13'te verilen problemi artırılmış suda toplam sertlik 70 mg/l  $\text{CaCO}_3$  ve 50 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{CaCO}_3$  için çözünüz (Her hattın debisini hesaplayınız). Artırılmış suda her bir bileşenin konsantrasyonunu hesaplayıp anyon-katyon dengesini gösteren bar diyagramını çiziniz.
- Bir su numunesinin analiz sonuçları aşağıdaki şekilde bulunmuştur. Buna göre bu suyun karbonat ve karbonat olmayan sertliğini mg  $\text{CaCO}_3$ /l cinsinden hesaplayınız.

$$\begin{array}{lll} \text{Ca}^{+2}=150 \text{ mg/l} & \text{Mg}^{+2}= 40 \text{ mg /l} & \text{Na}^{+}=10 \text{ mg/l} \\ \text{HCO}_3^{-}=400 \text{ mg/l} & \text{Cl}^{-}=80 \text{ mg /l} & \text{SO}_4^{2-}=112 \text{ mg /l} \end{array}$$

- Toplam sertlik 280 mg/l  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  21 mg/l, Alkalinite 170 mg/l  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  6 mg/l olan suyun sertliğini kireç-soda metodu ile gideriniz. Kullanılacak kimyasallar %90 saflıkta  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve %98 saflıkta  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  şeklindedir. Bu suyun sertliğini gidermek için gerekli  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarını bulunuz.
- Bir su numunesinin analiz sonuçları aşağıdaki şekilde bulunmuştur. Buna göre bu suyun karbonat ve karbonat olmayan sertliğini mg  $\text{CaCO}_3$ /l cinsinden hesaplayınız.

<b>Katyonlar</b>	$\text{Ca}^{2+}=150 \text{ mg/l}$	$\text{Mg}^{2+}= 40 \text{ mg /l}$	$\text{Na}^{+}=10 \text{ mg/l}$			
<b>Anyonlar</b>	$\text{HCO}_3^{-}=400 \text{ mg/}$	$\text{Cl}^{-}=80 \text{ mg/l}$	$\text{SO}_4^{2-}=112 \text{ mg/l}$			
Ca:40	Mg:24	Na:23	C:12	O:16	Cl:35,5	S:32

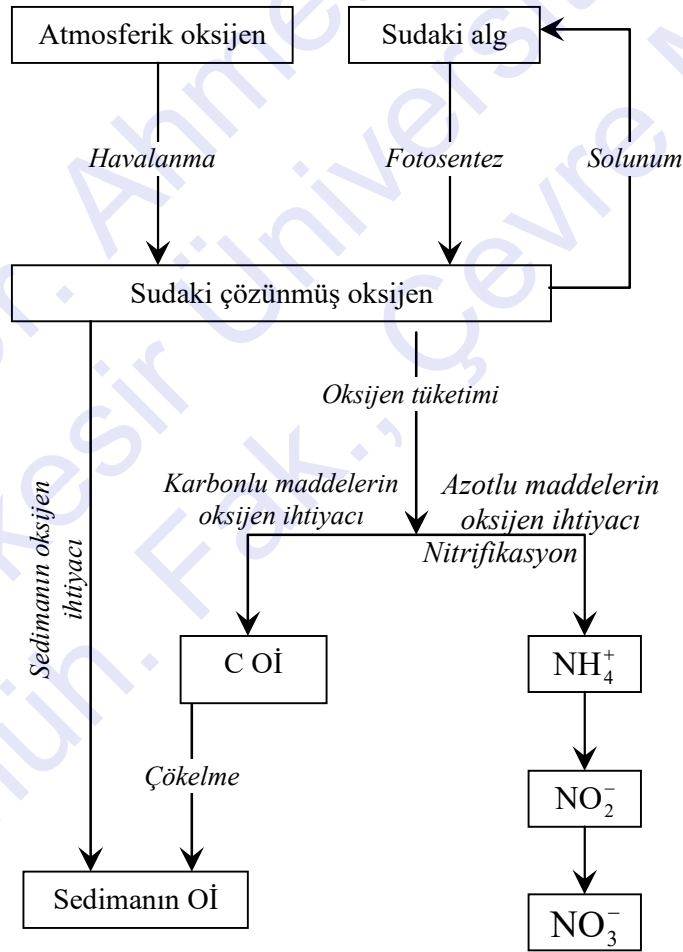
- Toplam sertlik 280 mg/l,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  21 mg/l, Alkalinite 170 mg/l  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  6 mg/l olan suyun sertliğini kireç-soda metodu ile gideriniz. Kimyasalların saflığı,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  için %90 ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  için %98'dir. Bu suyun sertliğini gidermek için gerekli  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarını bulunuz.



## 12 ÇÖZÜNMÜŞ OKSİJEN ve HAVALANDIRMA

Doğal sular ve atıksulardaki çözülmüş oksijen (ÇO) seviyeleri su ortamındaki fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal aktivitelere bağlıdır. Çözülmüş oksijen analizi, su kirlenmesi kontrol faaliyetlerinde ve atıksu arıtma tesislerinin kontrolünde tatbik edilmektedir. Bunların dışında su ortamlarında bulunan  $Fe^{2+} - Mn^{2+}$  ve  $NH_4^+$  oksidasyonu için suya oksijen verilmesi gerekebilir.

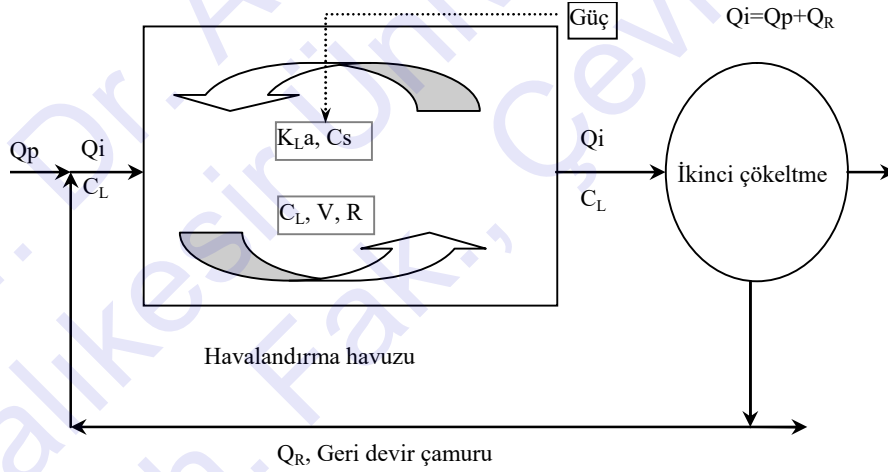
Çözülmüş oksijenin su bitkileri ve su canlıları üzerine önemli etkileri vardır. Sulardaki çözülmüş oksijenin en önemli iki kaynağı atmosferden su yüzeyine oksijen difüzyonu ve su bitkilerinin fotosentetik oksijen üretimidir. Sularda çözülmüş oksijen konsantrasyonunu etkileyen hususlar; su sıcaklığı, su bitkilerinin fotosentetik aktivitesi, dalga ve rüzgarın sebep olduğu karışımlar, sudaki organik madde konsantrasyonu ve tabandaki sedimanın oksijen ihtiyacıdır (Şekil 20).



Şekil 20 Sulardaki çözülmüş oksijeni etkileyen faktörler (Lin ve Lee, 2000).

Alglerin aşırı gelişmesi ya da diğer su bitkileri fotosentez yoluyla oksijen üreterek çözünmüş oksijenin doygunluk konsantrasyonunun üzerine çıkması sonucu su ortamının aşırı doygun hale gelmesine sebep olabilir. Diğer taraftan, bitkiler solunum yoluyla oksijen harcadıklarında atmosferden kazanılan oksijenden daha fazlası tüketilir ve çözünmüş oksijen eksikliği ortaya çıkar. Bu oksijen eksikliği balık ölümlerine sebep olabilecek düzeye ulaşabilir.

Biyolojik arıtma sistemleri içerisinde aktif çamur, uzun havalandırmalı aktif çamur ve havalandırmalı havuzlar gibi aerobik sistemler yaygındır. Bu yüzden aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde prosesin en önemli arıtma kademelerinin başında havalandırma havuzları gelmektedir. Aerobik proseslerde oksijenin serbest halde bulunması gerekir. Aerobik arıtmanın proses bazında birçok uygulaması mevcuttur. Özellikle evsel atıksuların arıtımında yaygın olarak tatbik edilen klasik aktif çamur sistemi Şekil 21’de gösterilmiştir. Havalandırma ile, atıksuya oksijen kazandırmanın yanında biyolojik yumak ve diğer asılı katıların çökmesini önleyerek havuz muhtevastaki organik maddeler ile mikroorganizmaların homojen karışımı da sağlanmış olur. Havalandırma saf oksijen, basınçlı hava ya da mekanik havalandırmalı sistemler ile gerçekleştirilebilir.



Şekil 21 Tam karışımli bir havalandırma havuzunda kütle dengesi

Atıksu arıtımında havalandırmanın gayesi organik maddelerin oksidasyonu, mikroorganizmaların solunumu ve uygun şartlarda nitrifikasyon için lüzumlu oksijenin atıksuya kazandırılmasıdır. 20–115  $\mu\text{m}$  boyutlu tipik aktif çamur flokları için 0.2–1.5 (0.5–0.7) mg/l çözünmüş oksijen yeterlidir. Bu seviyedeki çözünmüş oksijen, karbonlu organik maddeleri oksitleyen bakteriler için hız kısıtlayıcı olmaz. Organik yükteki salınımları

da dikkate alarak ortalama organik yüke göre çözünmüş oksijen tasarım değeri 2.0 mg/l alınır. Maksimum organik yükte septik şartların oluşmaması için  $C_L$  değeri 0.5 mg/l'nin üzerinde olmalıdır.

Havalandırmada oksijenin transfer mekanizması, havadaki oksijenin kısmi basıncı ile sıvı fazdaki doygunluğa göre çözünmüş oksijen noksanlığından kaynaklanan konsantrasyon gradyanıdır. Atmosferde bulunan tüm gazlar suda bir miktar çözünür. Oksijenin ve azotun su içerisindeki çözünürlüğü, su ile kimyasal bir bağ oluşturmadıkları için düşüktür ve su içerisindeki çözünürlükleri kısmi basınçları ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla, bu gazların herhangi bir sıcaklıkta su içindeki çözünürlükleri Henry kanununa göre hesaplanabilir (Sawyer ve McCarty, 1978). Çözünürlük sıcaklık ile önemli ölçüde değişir. Tatlı sularda çözünmüş oksijenin doygunluk değeri 1 atm hava basıncında ve 0 °C'de 14.6 mg/l'den 35 °C'de 7 mg/l'ye kadar düşer. Doymuluk konsantrasyonu atmosferik oksijen ile su ortamındaki çözünmüş oksijenin dengede olduğu konsantrasyondur, başka bir ifade ile su ortamında bulunabilecek maksimum çözünmüş oksijen konsantrasyonudur. Doğal su ortamlarında çözünmüş oksijen doygunluk konsantrasyonunu etkileyen parametreler; **(1)** suyun saflığı, **(2)** suyun sıcaklığı ve **(3)** açık hava basıncıdır (su ortamının rakımı).

Çözünmüş oksijenin doygunluk konsantrasyonunu hesaplamak için değişik ampirik (deneye dayalı) formüller de geliştirilmiştir. 4–30 °C arasındaki su sıcaklıkları için,

$$C_s = \frac{468}{31.6 + T} \quad (53)$$

burada  $C_s$  çözünmüş oksijen doygunluk konsantrasyonu ve T, °C olarak su sıcaklığıdır.

Bundan başka,

$$C_s = 14.652 - 4.1022 \times 10^{-1} \times T + 7.9910 \times 10^{-3} \times T^2 - 7.7774 \times 10^{-5} \times T^3 \quad (54)$$

formülü de kullanılabilir (Eroğlu, 1995).

Çözünürlük tuzluluğa da bağlı olup tuzluluk arttıkça çözünürlük azalır. Çözünmüş oksijenin sudaki doygunluk konsantrasyonu, sıcaklığa ve klorür konsantrasyonuna bağlı olarak Tablo 14'de verilmiştir.

Tablo 14 Çözünmüş oksijen doygunluk konsantrasyonunun sıcaklık ve tuzluluk ile değişimi  
(1 atm basınçta) (Metcalf&Eddy, 1991)

Sıcaklık °C	Çözünmüş oksijen konsantrasyonu, mg/l									
	Tuzluluk, ‰									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
0	14.60	14.11	13.64	13.18	12.74	12.31	11.90	11.50	11.11	10.74
1	14.20	13.73	13.27	12.83	12.40	11.98	11.58	11.20	10.83	10.46
2	13.81	13.36	12.91	12.49	12.07	11.67	11.29	10.91	10.55	10.20
3	13.45	13.00	12.58	12.16	11.76	11.38	11.00	10.64	10.29	9.95
4	13.09	12.67	12.25	11.85	11.47	11.09	10.73	10.38	10.04	9.71
5	12.76	12.34	11.94	11.56	11.18	10.82	10.47	10.13	9.80	9.48
6	12.44	12.04	11.65	11.27	10.91	10.56	10.22	9.89	9.57	9.27
7	12.13	11.74	11.37	11.00	10.65	10.31	9.98	9.66	9.35	9.06
8	11.83	11.46	11.09	10.74	10.40	10.07	9.75	9.44	9.14	8.85
9	11.55	11.19	10.83	10.49	10.16	9.84	9.53	9.23	8.94	8.66
<b>10</b>	<b>11.28</b>	<b>10.92</b>	<b>10.58</b>	<b>10.25</b>	<b>9.93</b>	<b>9.62</b>	<b>9.32</b>	<b>9.03</b>	<b>8.75</b>	<b>8.47</b>
11	11.02	10.67	10.34	10.02	9.71	9.41	9.12	8.83	8.56	8.30
12	10.77	10.43	10.11	9.80	9.50	9.21	8.92	8.65	8.38	8.12
13	10.53	10.20	9.89	9.59	9.30	9.01	8.74	8.47	8.21	7.96
14	10.29	9.98	9.68	9.38	9.10	8.82	8.55	8.30	8.04	7.80
<b>15</b>	<b>10.07</b>	<b>9.77</b>	<b>9.47</b>	<b>9.19</b>	<b>8.91</b>	<b>8.64</b>	<b>8.38</b>	<b>8.13</b>	<b>7.88</b>	<b>7.65</b>
16	9.86	9.56	9.28	9.00	8.73	8.47	8.21	7.97	7.73	7.50
17	9.65	9.36	9.09	8.82	8.55	8.30	8.05	7.81	7.58	7.36
18	9.45	9.17	8.90	8.64	8.39	8.14	7.90	7.66	7.44	7.22
19	9.26	8.99	8.73	8.47	8.22	7.98	7.75	7.52	7.30	7.09
<b>20</b>	<b>9.08</b>	<b>8.81</b>	<b>8.56</b>	<b>8.31</b>	<b>8.07</b>	<b>7.83</b>	<b>7.60</b>	<b>7.38</b>	<b>7.17</b>	<b>6.96</b>
21	8.90	8.64	8.39	8.15	7.91	7.69	7.46	7.25	7.04	6.84
22	8.73	8.48	8.23	8.00	7.77	7.54	7.33	7.12	6.91	6.72
23	8.56	8.32	8.08	7.85	7.63	7.41	7.20	6.99	6.79	6.60
24	8.40	8.16	7.93	7.71	7.49	7.28	7.07	6.87	6.68	6.49
<b>25</b>	<b>8.24</b>	<b>8.01</b>	<b>7.79</b>	<b>7.57</b>	<b>7.36</b>	<b>7.15</b>	<b>6.95</b>	<b>6.75</b>	<b>6.56</b>	<b>6.38</b>
26	8.09	7.87	7.65	7.44	7.23	7.03	6.83	6.64	6.46	6.28
27	7.95	7.73	7.51	7.31	7.10	6.91	6.72	6.53	6.35	6.17
28	7.81	7.59	7.38	7.18	6.98	6.79	6.61	6.42	6.25	6.08
29	7.67	7.46	7.26	7.06	6.87	6.68	6.50	6.32	6.15	5.98
<b>30</b>	<b>7.54</b>	<b>7.33</b>	<b>7.14</b>	<b>6.94</b>	<b>6.75</b>	<b>6.57</b>	<b>6.39</b>	<b>6.22</b>	<b>6.05</b>	<b>5.89</b>
31	7.41	7.21	7.02	6.83	6.65	6.47	6.29	6.12	5.96	5.80
32	7.29	7.09	6.90	6.72	6.54	6.36	6.19	6.03	5.87	5.71
33	7.17	6.98	6.79	6.61	6.44	6.26	6.10	5.94	5.78	5.63
34	7.05	6.86	6.68	6.51	6.33	6.17	6.01	5.85	5.69	5.54
35	6.93	6.75	6.58	6.40	6.24	6.07	5.92	5.76	5.61	5.46
36	6.82	6.65	6.47	6.31	6.14	5.98	5.83	5.68	5.53	5.39
37	6.72	6.54	6.37	6.21	6.05	5.89	5.74	5.59	5.45	5.31
38	6.61	6.44	6.28	6.12	5.96	5.81	5.66	5.51	5.37	5.24
39	6.51	6.34	6.18	6.03	5.87	5.72	5.58	5.44	5.30	5.16
40	6.41	6.25	6.09	5.94	5.79	5.64	5.50	5.36	5.22	5.09

Gazların su içerisindeki çözünürlüğü Henry Kanununa göre belirlenebilir. Henry Kanununa göre, sabit sıcaklıkta gazların su içerisindeki çözünürlüğü, sıvı ile temas halinde olan gazın gaz fazındaki kısmi basıncı ile doğru orantılıdır.  $\chi$  gazı için aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\chi_g \leftrightarrow \chi_{aq} \quad (55)$$

Ancak,  $\text{NH}_3$  gibi su içerisinde aşağıdaki reaksiyona göre ilave reaksiyon veren bileşenler için Henry kanunu uygulanamaz.



Henry Kanunu matematik olarak şu şekilde ifade edilebilir.

$$[\chi_{aq}] \leftrightarrow K P_\chi \quad (57)$$

Burada,  $[\chi_{aq}]$  gazın sıvı fazdaki molar konsantrasyonu,  $P_\chi$  gazın kısmi basıncı, K spesifik bir sıcaklıkta gazın Henry sabitidir. Bazı gazlar için Henry sabiti Tablo 15'te verilmiştir.

Tablo 15 Bazı gazların suda 25 °C'deki Henry sabitleri

Gaz	K, mol $\times$ l $^{-1}$ $\times$ atm $^{-1}$
O <sub>2</sub>	1.28 $\times$ 10 $^{-3}$
CO <sub>2</sub>	3.38 $\times$ 10 $^{-2}$
H <sub>2</sub>	7.90 $\times$ 10 $^{-4}$
CH <sub>4</sub>	1.34 $\times$ 10 $^{-3}$
N <sub>2</sub>	6.48 $\times$ 10 $^{-4}$
NO	2.00 $\times$ 10 $^{-4}$

Bir gazın su içerisindeki çözünürlüğünü hesaplarırken basınç düzeltmesi yapmak gerekir. 25 °C'de sudaki çözülmüş oksijenin kısmi basıncı 0.0313 atm'dir. Buna göre, oksijenin 1 atm basınç ve 25 °C için sudaki doygunluk konsantrasyonu hesaplanabilir. Havadaki oksijen hacimce %20.95'dir. Oksijenin kısmi basıncı;

$$P_{\text{O}_2} = (1.0000 \text{ atm} - 0.0313 \text{ atm}) \times 0.2095 = 0.2029 \text{ atm} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} [\text{O}_{2(aq)}] &= K \times P_{\text{O}_2} = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{l}^{-1} \times \text{atm}^{-1} \times 0.2029 = 2.60 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \\ &= 2.60 \times 10^{-4} \text{ mol/l} = 2.60 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \times 32000 \text{ mg/mol} = 8.3 \text{ mg/l} \end{aligned} \quad (59)$$

Diğer taraftan, çözülmüş oksijenin doygunluk konsantrasyonu değerinin hazır tablolardan alınması daha uygundur. Çünkü yukarıdaki denklemlerde suyun tuzluluğu ile ilgili parametreler yoktur.

Kirli sularda çözülmüş oksijen doygunluk konsantrasyonu temiz sulardakine göre daha

düşüktür. Kirli sulardaki çözülmüş oksijen doygunluk konsantrasyonunun temiz sulardakine oranı  $\beta$  ile ifade edilir.  $\beta$  değeri 0.8–0.95 civarında olabilir.

### 12.1 Havalandırma Testleri

Havalandırıcıların verimleri, imalatçı firmalar tarafından standart şartlarda belirlenir. Standart şartlar 20 °C, temiz çeşme suyu ve havalandırma havuzunda çözülmüş oksijenin sıfır olmasıdır (Tablo 16). Standart şartlardaki verimi bilinen bir havalandırıcının normal işletme şartlarındaki performansı hesaplanabilir.

Tablo 16 Havalandırma ekipmanın performansının belirlenmesinde standart şartlar

Parametre	Avrupa standardı
Su tipi	Musluk suyu
Suyun sıcaklığı	20 °C
Başlangıç ÇO kons.	0 mg/l
Açık hava basıncı	1 atm
Hava akımı	%0 Nem, $\rho=1.293 \text{ kg hava/m}^3=300 \text{ g O}_2/\text{m}^3$

Çözülmüş oksijence doygun olmayan sularda, havalanma hızı çözülmüş oksijen noksanlığı ile doğru orantılıdır. Bu şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a \times (C_S - C_L) \quad (60)$$

$C_S - C_L = D$  ile ifade edilir ve  $D$ , çözülmüş oksijen noksanlığını ifade eder.  $K_L a$  havalanma hızı katsayısıdır.

(60) denklemi  $t=0$  anında  $C_L=C_0$  sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_S - C_L} = K_L a \times \int_0^t dt \quad (61)$$

$$-\ln(C_S - C_L) \Big|_{C_0}^{C_L} = K_L a \times t \Big|_0^t \quad (62)$$

$$-\left[ \ln(C_S - C_L) - \ln(C_S - C_0) \right] = K_L a \times t \quad (63)$$

$$-\ln \frac{C_S - C_L}{C_S - C_0} = K_L a \times t \quad (64)$$

$$\ln \frac{C_S - C_L}{C_S - C_0} = -K_L a \times t \quad (65)$$

$$C_L = C_S - (C_S - C_0) \times e^{-K_L a \times t} \quad (66)$$

Havalandırmada çözülmüş oksijen doygunluk konsantrasyonu kavramı yanında, çözülmüş oksijen konsantrasyonu ve çözülmüş oksijen noksanlığı kavramları sık kullanılır. Çözülmüş oksijen konsantrasyonu herhangi bir anda su ortamındaki mevcut oksijen konsantrasyonunu ve çözülmüş oksijen noksanlığı ise çözülmüş oksijen doygunluk değerinden mevcut çözülmüş oksijen konsantrasyonunun çıkarılmasıyla hesaplanır.

$D = C_s - C_L$  ve  $D_0 = C_s - C_0$  ile ifade edilir ve  $D_0$  ve  $D$ , sırasıyla, başlangıçtaki ve  $t$  süre sonraki çözülmüş oksijen noksanlığını ifade eder.

$$D = D_0 \times e^{-K_L a \times t} \quad (67)$$

Bir havalandırma sisteminin oksijen kapasitesi, birim zamanda ve birim hacimdeki suya iletilen oksijen miktarı olarak tarif edilmektedir. Oksijen kapasitesi standart şartlarda ölçülür. Standart şartlar olarak; sıcaklık 20 °C, basınç 101.3 kPa (deniz seviyesi), başlangıçtaki çözülmüş oksijen konsantrasyonu sıfırlanması ve temiz sudur (Eroğlu, 1991).

Standart şartlar altında oksijen alma kapasitesi,

$$O_a = K_L a \times C_s \quad (68)$$

olarak ifade edilmektedir.

$O_a$ : oksijen alma kapasitesi, g  $O_2/m^3$ -sn

Oksijen alma kapasitesini g  $O_2/sn$  cinsinden ifade etmek için oksijen alma kapasitesi havuz hacmi ile çarpılır. Böylece oksijen kapasitesi;

$$O_c = K_L a \times C_s \times V \quad (69)$$

olarak ifade edilir. Burada  $O_c$  oksijen kapasitesi, g  $O_2/sn$ 'dir.

Havalandırma verimliliği birim enerji sarfiyatına karşılık suya verilen oksijen miktarı ile ifade edilir. Oksijen verimliliği,

$$O_e = \frac{O_c}{N_g} \quad (70)$$

eşitliği ile hesaplanabilir.

$O_e$ : havalandırma verimliliği kg  $O_2/kW$ -saat veya g  $O_2/J$

$N_g$ : güç, kW veya J/sn veya Watt

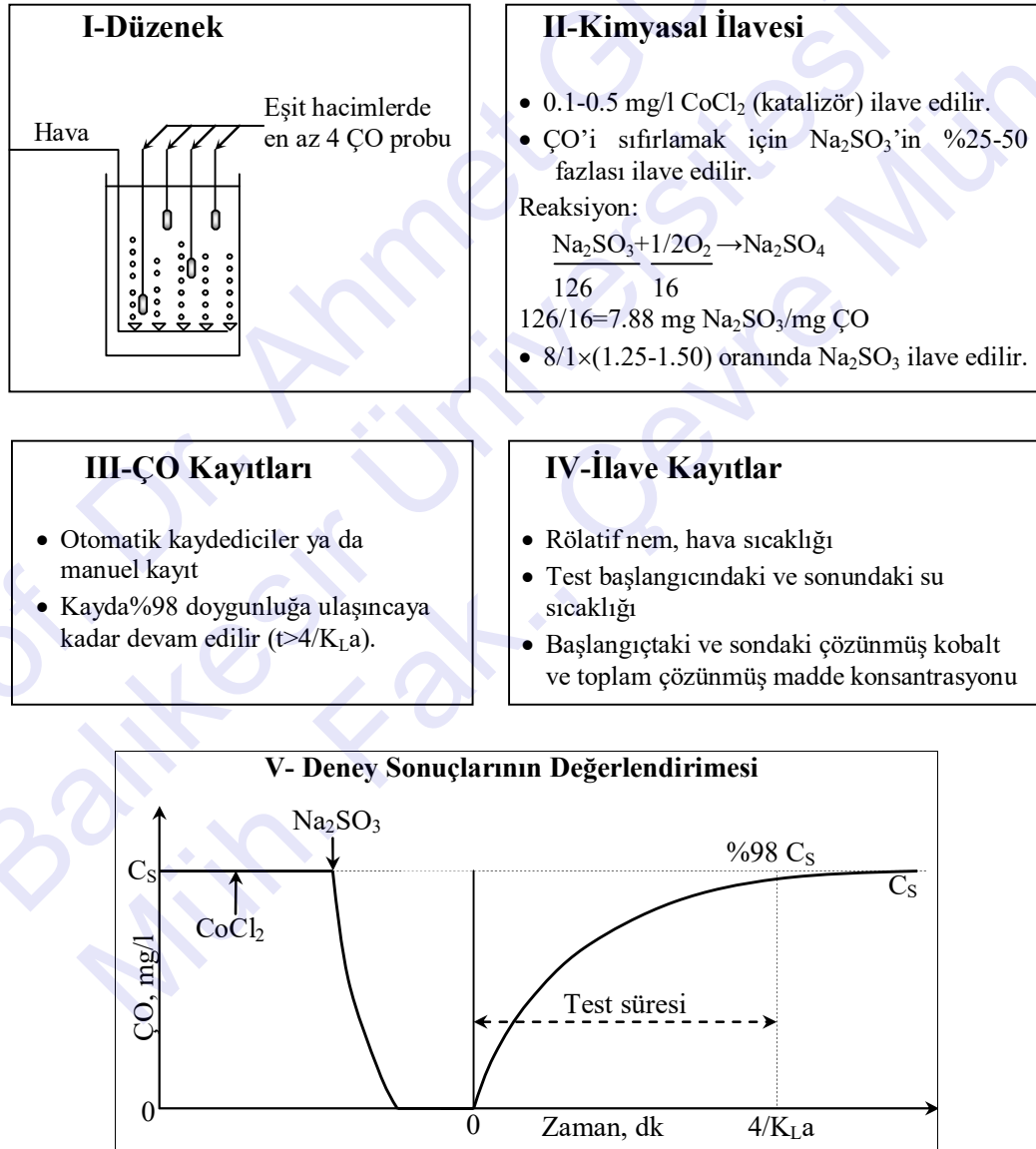
**Kullanılmış su hidrofobik maddeler ve yüzey aktivitesine sahip olan maddeler ihtiva ettiğinden havalanma verimi çeşme suyundan farklıdır (Muslu, 1985).**

Havalandırma hızı türbülans ve sıcaklıktan etkilenir. Farklı sıcaklıklardaki havalandırma hızı katsayısını bulmak için aşağıdaki denklem kullanılır.

$$K_L a_{T^{\circ}C} = K_L a_{20^{\circ}C} \times \theta^{T-20} \quad (71)$$

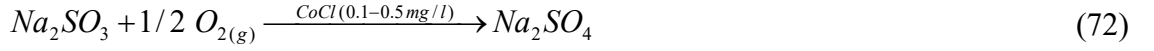
Burada,  $\theta=1.006\sim 1.047$  arasında değişen bir katsayıdır. Havalandırma ortamında türbülans çok fazla ise  $\theta=1.006$  ve türbülansın az olması durumunda  $\theta=1.047$  alınabilir. Ortalama değer olarak  $\theta=1.024$  uygundur (ASCE, 1993; Jensen, 1991).

Havalandırma testleri Şekil 22’de gösterilen şemadaki gibi bir düzenek ve veri toplama sistemi ile gerçekleştirilebilir. Bu testler havalandırıcıların performanslarını belirlemek için yapılır. Su içerisindeki  $\text{CO}$  sodyum sülfite göre sıfırlanır.



Şekil 22 Havalandırma deneyi şematik gösterimi (James, 2002)





Havalandırıcı çalıştırılarak doyumluk konsantrasyonuna ulaşıncaya kadar çözülmüş oksijen ölçülür ve havalanma hızı katsayısı belirlenir.

Hava yerine saf oksijenin kullanılması oksijen transferi artırır. Şekil 23'de 20 °C'de saf oksijenin itici kuvvet etkisiyle su fazına difüze olarak çözülmüş oksijen konsantrasyonunu artırdığı görülmektedir.

Su ortamlarındaki oksijen mg/l birimiyle ifade edildiğinden, karşılaştırma için 25 °C'de havadaki oksijen mg/l olarak şu şekilde hesaplanabilir:

$$P \times V = n \times R \times T \quad \left\{ P = 1 \text{ atm}, V = 1 \text{ l}, R = 0.08205 \text{ l-atm/mol-K}, T = 273.15 + 25 \text{ °C} = 298.15 \text{ K} \right\}$$

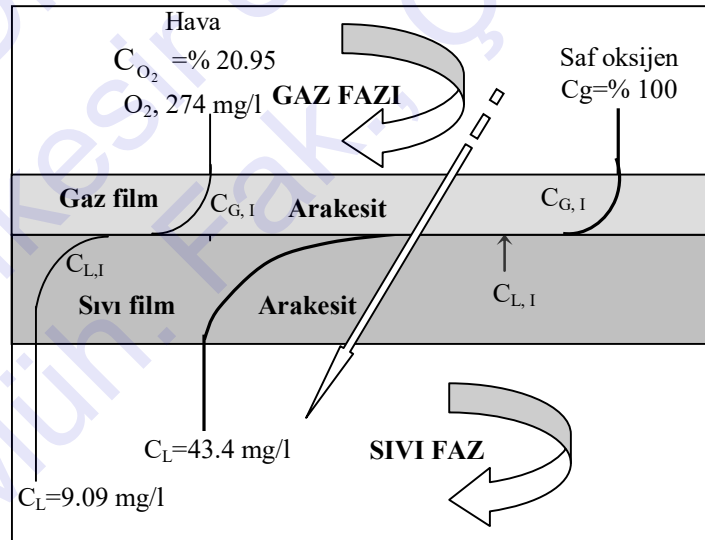
$$n = \frac{1 \text{ l} \times 0.2095 \text{ atm (Havadaki } O_2 \text{'nin kısmi basıncı)}}{0.08205 \times 298.15}$$

$$= 8.56 \text{ mmol } O_2$$

$$= 8.56 \text{ mmol} \times 32000 \text{ mg/mol}$$

$$= 274 \text{ mg/l}$$

Bir litre havada 274 mg  $O_2$  olduğu göz önüne alınırsa su ortamında çözülmüş halde bulunan oksijen suyun sıcaklığına, tuzluluğuna ve atmosferik basınca bağlı olarak 7-9 mg/l mertebesindedir.

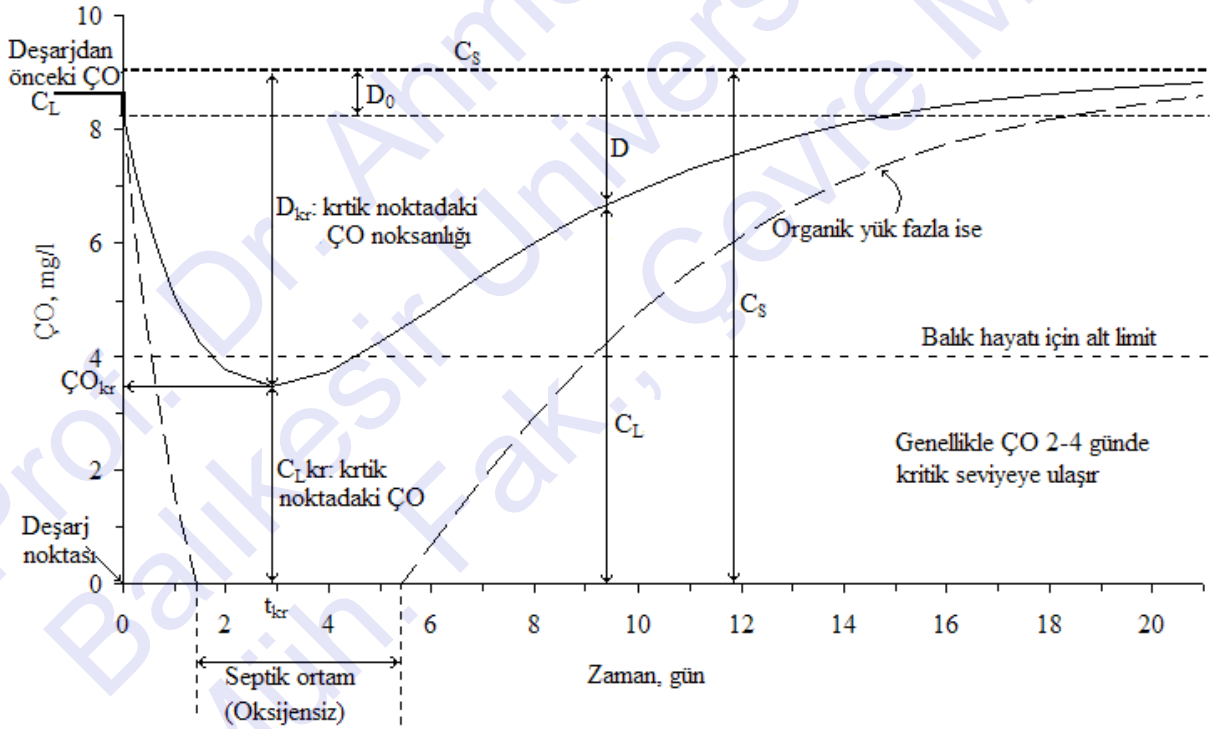


Şekil 23 Saf ve atmosferik oksijenin suya difüzyonu (James, 2002)

## 12.2 Akarsularda Çözünmüş Oksijen Profili

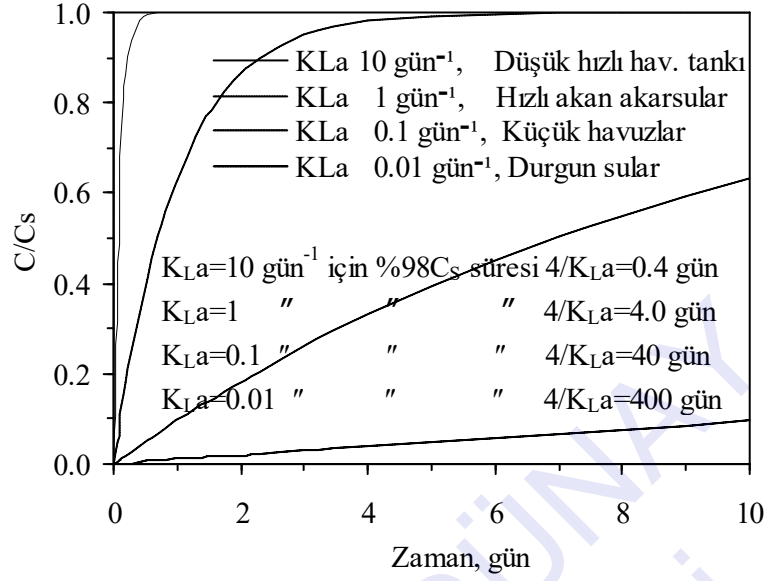
Akarsularda çözünmüş oksijen profili hesaplarında, nehir, piston akımlı bir reaktör olarak kabul edilir. Deşarjın yapıldığı noktada, (mansap) atıksu ile nehir karıştıktan sonra, çözünmüş oksijen ve organik madde konsantrasyonu iki akımın ağırlıklı ortalaması kadar olacaktır. Deşarj noktasından itibaren nehrin çözünmüş oksijen profili Streeter-Fhelps denklemine göre belirlenir. Atıksu deşarjının yapıldığı bir nehirde, deşarj noktasından itibaren nehir boyunca çözünmüş oksijen profili Şekil 24'de gösterilmiştir.

Akarsular kritik ÇO konsantrasyonu açısından değerlendirildiğinde, havalanma hızı katsayısı  $1 \text{ gün}^{-1}$ 'in altında, başka bir ifade ile ÇO sıfırlandıktan sonra doygunluğa ulaşma süresi birkaç hafta mertebesinde olan akarsularda ÇO profili Streeter-Fhelps denklemine göre belirlenebilir. Streeter-Fhelps denklemini düşük ya da normal hızda akan büyük akarsularda ÇO modellenmesinde kullanılır. Akarsularda havalanma hızı katsayısı sıcaklık ve türbülansa (nehirin akış hızına ve derinliğine) bağlı olarak  $0.1-1.2 \text{ gün}^{-1}$  mertebesinde dir



Şekil 24 Bir nehre atıksu deşarjından sonra çözünmüş oksijen profili

Yukarıdaki şekilde de görüldüğü gibi, organik madde deşarjı yapıldıktan birkaç gün (2-5) sonra nehrin oksijeni tükenerek kritik seviyeye düşecektir (Şekil 25).



Şekil 25 20 °C’de ( $C_s=9.08$ ) 0.5 m derinlikteki oksijen transfer hızı (James, 2002)

Deşarjdan sonra çözülmüş oksijenin minimum olduğu kritik bir nokta vardır. Bu noktaya kritik mesafe ya da nehrin akış hızı biliniirse kritik zaman cinsinden belirlenebilir. Kritik mesafeden sonra havadan kazanılan çözülmüş oksijen tüketilenden daha fazla olmaya başlar ve nehirdeki çözülmüş oksijen artış trendine geçer. Kritik noktada (minimum) çözülmüş oksijen konsantrasyonunun 4 mg/l’nin altına düşmesi istenmez.

Kritik süre,

$$t_{kr} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left\{ \frac{k_2}{k_1} \left( 1 - D_0 \frac{k_2 - k_1}{k_1 \times L_0} \right) \right\} \quad (73)$$

şeklindedir. Burada;

$t_{kr}$ : çözülmüş oksijen konsantrasyonunun minimum olduğu kritik süre

$k_1$ : Organik maddelerin 1. mertebe ayrışma hızı sabiti,  $\text{gün}^{-1}$

$k_2$ : havalanma hızı katsayısı, havadan oksijen kazanma hızı sabiti,  $\text{gün}^{-1}$  ( $K_{La}$ )

$D_0$ : başlangıçtaki çözülmüş oksijen noksanlığı, mg/l

$L_0$ : deşarj noktasındaki nihai BOİ

Herhangi bir noktadaki çözülmüş oksijen noksanlığı ise,

$$D = \frac{k_1 \times L_0}{k_2 - k_1} \left\{ e^{-k_1 \times t} - e^{-k_2 \times t} \right\} + D_0 e^{-k_2 \times t} \quad (74)$$

şeklinde olup, burada,

D: herhangi noktadaki çözünmüş oksijen noksanlığıdır.

Kritik noktadaki çözünmüş oksijen noksanlığı,

$$D_{kr} = \frac{k_1}{k_2} \times L_0 \times e^{(k_1 \times t_{kr})} \quad (75)$$

Formülü ile hesaplanabilir.

$D_{kr}$ : kritik çözünmüş oksijen noksanlığı.

Tablo 17’de durgun sular ve çeşitli akarsular için 20 °C’deki ortalama havalanma hızı katsayıları verilmiştir. Nehir sularında havalanma hızı katsayısı 0.20–0.70 gün<sup>-1</sup> arasında değişir. 0.20 ve 0.70 gün<sup>-1</sup> havalanma hızlarına tekabül eden %98’lik doygunluğa ulaşma süresi, sırasıyla, 4/0.20=20 ve 4/0.70≈5 gün’dür. Buna göre nehirlerin herhangi bir noktasında çözünmüş oksijen sıfırlandığında doygunluk konsantrasyonuna ulaşma süresi 1–3 hafta mertebesindedir.

Tablo 17 Değişik su yatakları için havalanma hızı katsayısı (Weiner ve Matthews, 2003)

Su yatağı	$k_2$ , gün <sup>-1</sup> (20 °C)* (taban e)
Küçük havuzlar ya da durgun sular (seddeler arkasında kabaran sular)	0.10–0.23
Durgun akarsular ve büyük göller	0.23–0.35
Düşük hızlı büyük akarsular	0.35–0.46
Normal hızlı büyük akarsular	0.46–0.69
Hızlı akarsular	0.69–1.15
Vahşi dereler ve çağlayanlar	>1.15

\*20 °C’den başka sıcaklıklar için  $k_{2,(T,°C)} = k_{2,20°C} \times (1.024)^{T-20}$

Havalanma hızı katsayısı şu denklem ile de tahmin edilebilir (O’Connor, 1958).

$$k_2 = \frac{3.9 \times v^{1/2} \sqrt{(1.037)^{(T-20)}}}{H^{3/2}} \quad (76)$$

Burada,

T: sıcaklık, °C

H: ortalama derinlik, m

v: Ortalama akım hızı, m/sn

### 12.3 Çözünmüş Oksijen Deneyi

Dissolved Oxygen (D.O.) concentration is usually determined by either a wet chemistry method known as "the azide modification of the Winkler method," or by use of a probe and meter. The wet chemistry method is considered to be the standard for comparison, when the color and other properties of the aqueous solution (industrial waste and so on) do not preclude its use. However, the probe and meter method is the most commonly used. The standard D.O. probe consists of two solid electrodes emersed in an electrolyte and separated from the solution being tested by a plastic membrane that is permeable to oxygen. The oxygen can be in the dissolved state or the gaseous state. When the probe is emersed in the test solution, oxygen passes from the solution through the membrane and into the electrolyte in direct proportion to its concentration in the solution. As the oxygen enters the electrolyte, it changes the conductivity. This change is detected by the two electrodes and is registered on the meter.

Biyolojik aktivite sebebiyle numunelerdeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu çok hızlı değişebileceğinden, numuneler alındıktan sonra çözünmüş oksijenin sabitlenmesi çok önemlidir. Numunelerdeki çözünmüş oksijenin sabitlenmesinde tatbik edilen en yaygın yöntem, numuneyi çözünmüş oksijen analizinde kullanılan reaktiflerle muamele edip titrasyona hazır hale getirmektir.

Çözünmüş oksijen tayininde genelde iki metot yaygın olarak kullanılır:

- a) Winkler veya iyodometrik metot ve onun modifikasyonları,
- b) Membran elektrotları kullanan elektrometrik metot

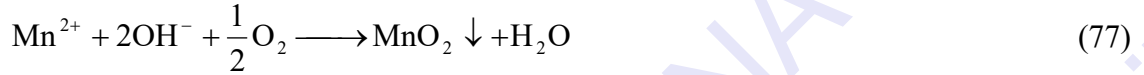
İyodometrik metot Mn(II)'nin alkali ortamda çözünmüş oksijen ile oksitlenerek hidroksit olarak çözünmüş oksijenin oksitleme özelliğine dayanan titrimetrik bir işlemdir. Buna karşılık membran elektrot metodu moleküler oksijenin membrana karşı difüzyon hızına dayanan bir yöntemdir. Metot seçimi istenen hassasiyet derecesine, mevcut girişimlere ve laboratuvar imkânlarına göre yapılır.

#### İyodometrik Metot (Winkler Metodu)

Metot iki değerlikli mangan ve kuvvetli alkali ilavesi esasına dayanır. Bunun için ortama

MnSO<sub>4</sub>, NaOH ve KI ilave edilir. Çözünmüş oksijen Mangan hidroksit (Mn(OH)<sub>2</sub>) çökeltisini daha büyük bir yükseltgenme basamağına (+4 değerli hale) okside eder. İyodür iyonları varlığında asitlendirme ile yükseltgenmiş Mn tekrar iki değerlikli hale döner ve çözeltinin çözünmüş oksijenine eşdeğer miktarda iyot açığa çıkar. Açığa çıkan iyot, nişasta indikatörlüğünde standart tiosülfat ile titre edilerek su numunesinin çözünmüş oksijen konsantrasyonu belirlenir. Kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

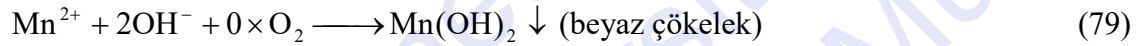
**I. Çözünmüş oksijen ile manganın oksidasyonu;**



veya;

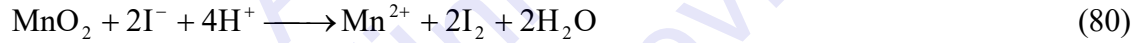


MnO<sub>2</sub> taze çökeltide kahverengi hidrat halindedir, ortamda çözünmüş oksijen yoksa;

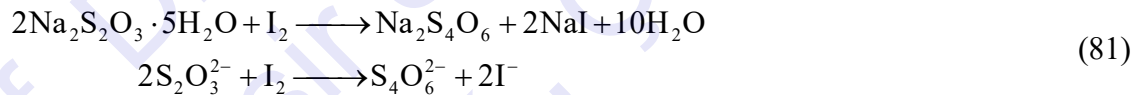


reaksiyonuna göre beyaz çökelek oluşur.

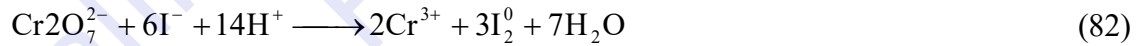
**II. Asit ortamda iyodür oksidasyonu;**



**III. İyodun tiosülfat ile reaksiyonu;**



Tiosülfat çözeltisinin ayarı potasyum bi-iyodat (0.0021 M: 812.4 mg KH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/l) veya potasyum bikromatla (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) yapılabilir.



**Girişim**

Bazı oksitleyicilerin mevcudiyetinde iyodürden iyot açığa çıkar ve pozitif girişim olur. Bazı indirgeyicilerin mevcudiyetinde de iyot iyodüre indirgenir ve negatif girişim olur. Bazı organik maddeler okside olmuş Mn çökeltisinin çökmesine mani olup nişasta indikatörü ile iyodometrik titrasyonda son noktayı donuklaştırarak deneye zarar verirler.

Doğal sular ve atıksulardaki çözünmüş oksijen (ÇO) seviyeleri su ortamındaki fiziksel,

kimyasal ve biyokimyasal aktivitelere bağımlıdır. Çözünmüş oksijen analizi, su kirlenmesi kontrol faaliyetlerinde ve atıksu arıtma tesislerinin kontrolünde uygulanmaktadır. Çözünmüş oksijen tayininde genelde iki metot yaygın olarak kullanılır:

Girişim yapıcı maddelerin etkisini minimuma indirmek için iyodometrik metodun çeşitli modifikasyonları geliştirilmiştir:

- a) Winkler Azid modifikasyonu,
- b) Permanganat modifikasyonu,
- c) Alüm Flokulasyon modifikasyonu,
- d) Bakır sülfat-sülfamik asit flokulasyon modifikasyonu

Winkler azid modifikasyonu, biyolojik olarak muamele görmüş akan sularda ve inkübe edilmiş BOİ numunelerinde çok yaygın bir girişim yapıcı madde olan  $\text{NO}_2$ 'in sebep olduğu zararları etkili bir şekilde yok eder.

Permanganat modifikasyonu, +2 değerli Fe mevcudiyetinde kullanılır. Numune 5 mg/l veya daha fazla  $\text{Fe}^{+3}$  iyonu ihtiva ediyorsa, Winkler azit modifikasyonunda ilk önce veya  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları için Permanganat muamelesinden sonra KF ilave edilir. Diğer bir alternatif olarak asitleştirme işlemi için  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yerine % 85-87'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılarak da  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları uzaklaştırılabilir. Bu uygulama 20 mg/l'nin üstündeki  $\text{Fe}^{+3}$  konsantrasyonları için uygulanamaz.

Alüm flokulasyon modifikasyonu, girişime sebep olan askıda katıların mevcudiyetinde kullanılır.

Bakır sülfat-sülfamik asit modifikasyonu aktif çamur karışımları gibi biyolojik floklar için kullanılır.

### **Numune Alma**

Numune alınmasında en çok dikkat edilecek husus havanın çıkışı ile çözünmüş oksijen seviyesinin doygunluk değeri altına düşmesidir. Bu olay yanlış sonuçlara sebep olur.

Özel numune şişeleri kullanılır. Bu şişeler ve numune alma yöntemi standartlaştırılmıştır. Numune, şişelere doldurulurken hava ile temasına izin verilmemelidir. Numuneler araziden alınıyorsa, hemen analiz edilmeli; aksi takdirde oksijen sabitleştirilmelidir. Bunun için BOİ şişesi içine 0.7 ml konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 1 ml  $\text{NaN}_3$ -sodyum azid- çözeltisi (2 gr  $\text{NaN}_3$ /100 ml

distile su) ilavesi yapılarak 4–8 saatlik bir ön koruma yapılır.

### DeneySEL MetOD

Araç ve gereçler;

- Büret (tercihen otomatik ve ince ayarlı, 10 ml'lik)
- BOİ şişeleri (250 veya 300 ml'lik, şilifli, numaralı) veya cam kapaklı erlenler
- 250 ml'lik erlenler
- Mezürler (100–500 ml'lik)

### Reaktifler

- Mangan Sülfat Çözeltisi:** 480 gr  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  veya 400 gr  $MnSO_4 \cdot 2H_2O$  veya 364 gr  $MnSO_4 \cdot H_2O$  distile suda çözülür, süzülür ve litreye tamamlanır. Bu çözelti asitlendirilmiş KI ile karıştırıldığında nişasta ile renk vermemelidir.
- Alkali-iyodür-azid Reaktifi:** 500 gr NaOH (veya 700 gr KOH) ve 135 gr NaI (veya 150 gr KI) damıtık suda çözülerek litreye tamamlanır. Bu çözeltiye 10 gr  $NaN_3$ 'ün 40 ml distile suda çözünmüş çözeltisi ilave edilir. Bu reaktif seyreltildiği ve asitlendirildiği zaman nişasta ile renk vermemelidir.
- Sülfürik Asit Çözeltisi:** Derişik, yaklaşık 36N, 1ml'si 3ml alkali-iyodür reaktifine eşdeğerdir.
- Nişasta Çözeltisi:** 5gr çözünebilen nişasta, kaynamakta olan 800 ml suda karıştırılarak çözülür ve litreye tamamlanır. Bir kaç dakika daha kaynatılır. 1 gece bekletilerek üstteki berrak kısım alınır. Bu çözelti litresine 1.25gr salisilik asit veya bir iki damla tolüen ilavesiyle korunur.
- Standart Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi, 0.025 N:** 6.205 gr sodyum tiyosülfat ( $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ ) distile suda çözülür. 1.5 ml 6 N NaOH veya 0.4 gr katı NaOH ilave edilir ve litreye tamamlanır.
- Standart Potasyum Bi-iyodat Çözeltisi, 0.025N:** 812.4 mg potasyum biiyodat -  $KH(IO_3)_2$ - distile suda çözülerek litreye tamamlanır.

### Standardizasyon

Yaklaşık olarak 2 g KI, 100-150ml distile su içeren erlenmayerde çözülür. 1ml 6N  $H_2SO_4$



veya birkaç damla derişik  $H_2SO_4$  ve 20ml standart bi-iyodat çözeltilisi ilave edilir. 200ml'ye seyreltilir ve açığa çıkan iyot, tiyosülfat reaktifi ile titre edilir. Titrasyondan önce çözeltiliye nişasta katılır. Çözeltinin rengi hafif sarımsak rengine dönünceye kadar titrasyona devam edilir. Çözeltiler, eşdeğer şiddette olduklarında 20ml 0.025N  $Na_2S_2O_3$  gereklidir. Eğer değilse  $Na_2S_2O_3$  çözeltisi 0.025N'e ayarlanmalıdır.

### Deneyin Yapılışı

- Hava almayacak şekilde kapatılmış olan 250–300 ml'lik BOİ şişesi açılarak önce 1 ml  $MnSO_4$  çözeltisi ve bunu takiben 1 ml alkali-iyodür-azid reaktifi pipet şişeye daldırılmadan ilave edilir.
- Şişe kapatılarak en az 15 defa ters yüz edilerek karıştırılır ve yeterli miktarda (en az 100 ml) çökelek oluşup üstte berrak bir çözelti meydana gelinceye kadar bekletilir (deniz suyu ile çalışırken en az 2 dakika ters yüz edilerek temas sağlanmalıdır).
- Çökelek oluştuğunda şişenin kapağı açılarak 1 ml  $H_2SO_4$  ilave edilir ve şişenin ağzı kapatılarak oluşan çökelek tamamen çözünene kadar ters yüz edilerek karıştırılır.
- Çökelek tamamen çözüldükten sonra şişeden 200 ml ölçülerek bir erlene alınır. 200 ml orjinal numune hacmine karşılık gelecek şekilde reaktifler için düzeltme yapılarak titrasyon için 201 ml numune hacmi alınır (1 ml  $MnSO_4$ , 1ml alkali-iyodür- azid reaktifi olmak üzere toplam 2 ml reaktif konur). Böylece alınacak numune hacmi  $(200 \times 300) / (300 - 2) = 201$  ml olarak bulunur.

**NOT:** 200 ml numune alıp bir değer elde etmek yerine 100 ml'lik üç adet numune alınarak bunlar için harcanan titrantın ortalaması alınarak deney daha doğru ve hassas şekilde yapılabilir.

Erlene alınan çözelti 0.025 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile açık sarı rengine kadar titre edilir.

Daha sonra iki damla (1–2 ml) taze hazırlanmış nişasta çözeltisi ilave edilir ve oluşan mavi renk kayboluncaya (renksiz hal alıncaya) kadar titrasyona devam edilir.

200ml numune için harcanan sodyum tiyosülfat miktarı, mg/l cinsinden çözülmüş oksijen değerine eşittir. (1 ml 0.025 N  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O = 1$  mg/l çözülmüş oksijen)

### Hesaplama

Kullanılan numune miktarı 200ml'ye eşit olduğunda 0.025 N sodyum tiyosülfatın ml'si

0.2 mg çözünmüş oksijene eşdeğer olduğundan kullanılan her 1 ml sodyum tiyosülfat, 1 mg/l çözünmüş oksijene eşdeğer olur. Eğer 100ml'lik numunede çalışılırsa harcanan tiyosülfatın iki katı, mg/l olarak çözünmüş oksijene eşdeğerdir.

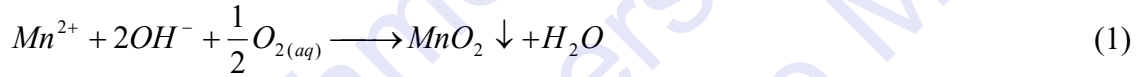
Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## 12.4 Çözülmüş Problemler

### Örnek 1: Mangal sülfat çözeltisinin hazırlanışı

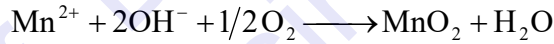
BOİ deneyi standart olarak 300 ml'lik şişelerde yapılır ve numune şişesi içerisindeki çözülmüş oksijenin tamamının  $Mn^{2+}$  ile aşağıdaki reaksiyona göre  $MnO_2$  olarak çökeltilmesi için  $MnSO_4$  çözeltisinden 1 ml ilave edilir. 300 ml'lik BOİ şişesindeki çözülmüş oksijenin tamamının reaksiyona girdiğinden emin olmak için  $MnSO_4$  çözeltisindeki  $Mn^{2+}$  konsantrasyonu en az ne kadar olmalıdır?

$MnSO_4$ 'ın kimyasal formülü  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  ve  $MnSO_4 \cdot 2H_2O$  şeklinde olduğuna göre 300 ml'lik BOİ şişesindeki çözülmüş oksijenin tamamıyla reaksiyon verecek şekilde 500 ml hacminde çözelti hazırlamak için gerekli  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  ve  $MnSO_4 \cdot 2H_2O$  miktarlarını ayrı ayrı hesaplayınız (Mn:55; S:32). (Sularda bulunabilecek maksimum çözülmüş oksijen 0 °C'de 14.6 mg/l'dir)



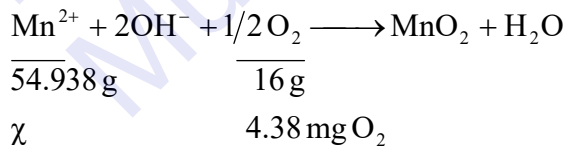
### Çözüm:

Çözülmüş oksijenin  $MnSO_4$  çözeltisi ile verdiği reaksiyon,

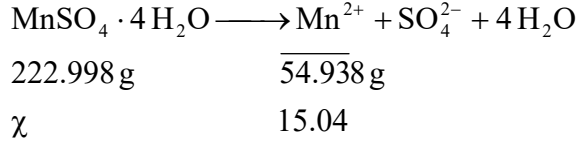


şeklindedir. Sularda bulunabilecek maksimum çözülmüş oksijen 0 °C'de 14.6 mg/l'dir. BOİ şişesinin hacmi 300 ml olduğundan, 300 ml su içerisindeki maksimum çözülmüş oksijen miktarı;

$14.6 \text{ mg } O_2 / l \equiv 14.6 \text{ mg } O_2 / 1000 \text{ ml} \equiv 4.38 \text{ mg } O_2 / 300 \text{ ml}$  'dir.



$$\chi = \frac{4.38 \text{ mg} \times 54.938 \text{ g/mol}}{16 \text{ g/mol}} = 15.04 \text{ mg } Mn^{2+} \equiv 15.04 \text{ mg } Mn^{2+} / \text{ml} \equiv 15.04 \text{ g/l}$$



$$\chi = \frac{222.998 \times 15.04}{54.938} = 61.05 \text{ g/l MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \approx 30.5 \text{ g/500 ml}$$

**Örnek 2:** *Oksijen kapasitesinin ve havalanma hızı katsayısının tayini* (Eroğlu, 1991)

Bir havalandırıcının verimliliğini test edebilmek için 220 m<sup>3</sup> hacimli su ile dolu bir havuzdaki çözülmüş oksijen sodyum sülfid ile sıfırlanacaktır. Suyun sıcaklığı 10 °C'dir (C<sub>s</sub>=11,14 mg/l). Katalizör olarak 750 g CoCl<sub>2</sub> kullanılmıştır. Elektrik tüketimi 2.4 kw-saattir.

Deney süresince ölçülen çözülmüş oksijen konsantrasyonları

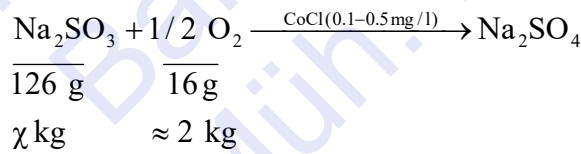
Zaman, dk	0	1	2	3	4	5	6	7	8
ÇO, mg/l	0.0	2.0	2.7	5.2	6.5	7.5	8.6	9	9.6

Çözülmüş oksijeni sıfırlamak için gerekli sodyum sülfid miktarını, havalanma hızı katsayısını oksijen kapasitesini ve oksijen verimliliğini hesaplayınız.

**Çözüm:**

- Çözülmüş oksijeni sıfırlamak için gerekli sodyum sülfid miktarı;

Havuzdaki çözülmüş oksijen miktarı; 9.08 g/m<sup>3</sup> × 220 m<sup>3</sup> = 1997.6 g O<sub>2</sub>



χ=15.7 kg. Bu değer stokiometrik olarak hesaplanan değerdir. Stokiometrik olarak hesaplanan miktarın %25–50 fazlası alınır. 20–24 kg sodyum sülfid gerekir.

- Havalanma hızı katsayısı,

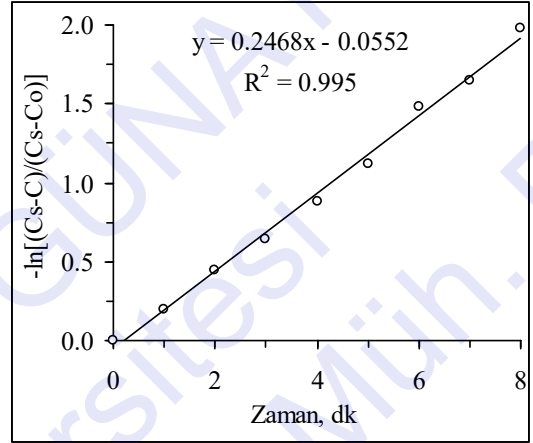
$$\ln \frac{C_s - C_L}{C_s - C_0} = -K_L a \times t$$

$$-\ln \frac{C_s - C_L}{C_s - C_0} = K_L a \times t$$

$$Y = a + b \times \chi \quad (\chi=t \text{ ve } b=K_L a)$$

$$K_L a = 0.25 \text{ dk}^{-1} = 4.16 \times 10^{-3} \text{ sn}^{-1}$$

Zaman, dk	ÇO, mg/l	$\frac{C_s - C}{C_s - C_0}$	$-\ln \frac{C_s - C}{C_s - C_0}$	$\left(-\ln \frac{C_s - C}{C_s - C_0}\right)/t$
0	0.00	1.000	0.000	-
1	2.70	0.820	<b>0.198</b>	0.198
2	4.00	0.641	<b>0.445</b>	0.222
3	5.20	0.524	<b>0.646</b>	0.215
4	6.50	0.417	<b>0.876</b>	0.219
5	7.50	0.327	<b>1.119</b>	0.224
6	8.60	0.228	<b>1.478</b>	0.246
7	9.00	0.192	<b>1.650</b>	0.236
8	9.60	0.138	<b>1.979</b>	0.247
$\infty$	11.14	-	-	-



- Oksijen kapasitesi ve oksijen verimliliği,

Oksijen kapasitesi,

$$O_c = K_L a \times C_s \times V$$

$$O_a = 4.16 \times 10^{-3} \text{ sn}^{-1} \times 9.08 \text{ g/m}^3 \times 220 \text{ m}^3 = 8.32 \text{ gO}_2 / \text{sn} \equiv 30 \text{ kgO}_2 / \text{saat}$$

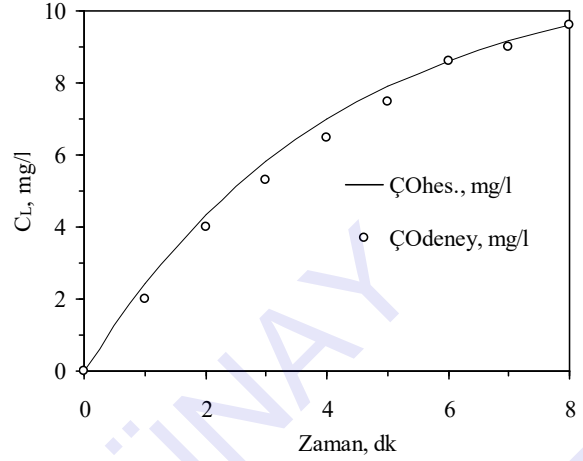
Oksijen verimliliği,  $O_e = \frac{O_c}{N_g}$  özel

Sarf edilen elektrik 2.4 kW-saat'tir. Deney süresi 8 dk olduğu için, 8 dakikada 18 kW güç

$$\text{tüketilmiştir.} \left( 2.4 \text{ kW} - \text{saat} \times \frac{60 \text{ dk}}{8 \text{ dk}} = 18 \text{ kW} \right)$$

$$O_e = \frac{30 \text{ kgO}_2 / \text{kW} - \text{saat}}{18} = 1.67 \text{ kgO}_2 / \text{kW} - \text{saat}$$

Zaman, dk	ÇO <sub>model</sub> , mg/l	ÇO <sub>deney</sub> , mg/l
0	0.00	0.00
1	2.44	2.00
2	4.34	4.00
3	5.83	5.30
4	6.99	6.50
5	7.90	7.50
6	8.61	8.60
7	9.16	9.00
8	9.59	9.60



**Örnek 3:** Nehirlere yapılan atıksu deşarjından sonra nehrin çözünmüş oksijen profili

Bir nehre ait aşağıdaki verileri kullanarak, nehre atıksu deşarjının yapıldığı noktada karışımın nihai BOİ'sinin 25 ve 50 mg/l olması durumunda çözünmüş oksijen profilini çiziniz. Kritik çözünmüş oksijen noksanlığını ve kritik süreyi bulunuz.

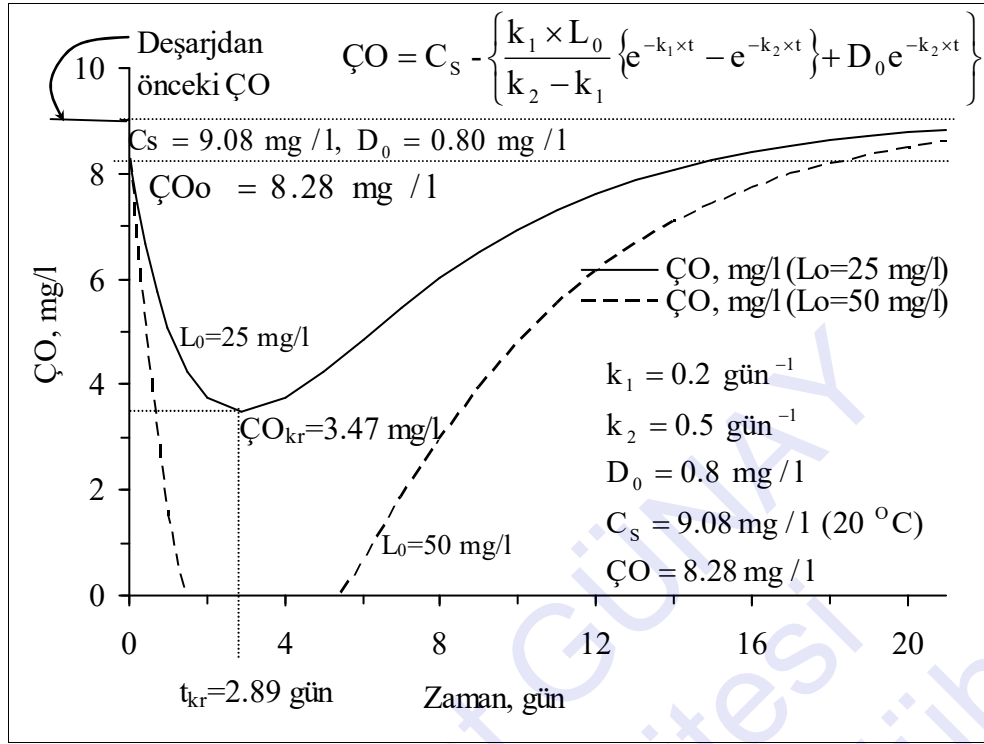
Parametre	Değer
Organik maddelerin ayrıştırırken oksijen tüketme hızı katsayısı, $k_1$ , gün <sup>-1</sup>	0.20
Havalanma hızı katsayısı, $k_2$ , gün <sup>-1</sup>	0.50
Deşarjdan sonra karışımın çözünmüş oksijen noksanlığı, $D_0$ , mg/l	0.80
Nehrin çözünmüş oksijen doygunluk konsantrasyonu, $C_s$ , mg/l, 20 °C	9.08
Deşarj noktasında nehrin çözünmüş oksijen konsantrasyonu, $\text{ÇO}$ , mg/l	8.28

**Çözüm:**

Çözünmüş oksijen noksanlığının zamanla değişimi;

$$D = \frac{k_1 * L_0}{k_2 - k_1} \{ e^{-k_1 * t} - e^{-k_2 * t} \} + D_0 e^{-k_2 * t} \text{ eşitliği ile hesaplanabilir.}$$

Do: Başlangıçtaki çözünmüş oksijen noksanlığı, 0.8 mg/l,  $\text{ÇO} = C_s - D$



Farklı zamanlar (t değerleri) için hesaplanan çözülmüş oksijen noksanlıkları hesaplanarak doygunluk konsantrasyonundan çıkartılıp bir grafik üzerinde şekildeki gibi gösterilebilir.

Deşarjdan sonra karışımın nihai BOİ'si 25 mg/l olması halinde nehirde çözülmüş oksijen konsantrasyonunun minimum olduğu kritik süre;

$$\begin{aligned} t_{kr} &= \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left\{ \frac{k_2}{k_1} \left( 1 - D_0 \frac{k_2 - k_1}{k_1 \times L_0} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{0.5 - 0.2} \ln \left\{ \frac{0.5}{0.2} \left( 1 - 0.8 \frac{0.5 - 0.2}{0.2 \times 25} \right) \right\} \\ &= 2.89 \text{ gün} \end{aligned}$$

Kritik çözülmüş oksijen noksanlığı;

$$\begin{aligned} D_{kr} &= \frac{k_1}{k_2} \times L_0 \times e^{-k_1 \times t_{kr}} \\ &= \frac{0.2}{0.5} \times 25 \times \text{üs}(-0.2 \times 2.89) \\ &= 5.61 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

Kritik noktada çözülmüş oksijen konsantrasyonu;

$$\text{ÇO}_{kr} = C_s - D = 9.08 - 5.61 = 3.47 \text{ mg/l.}$$

Nehre deşarj yapılan noktada karışımın nihai BOİ<sub>u</sub>'si 50 mg/l olması durumunda, nehrin

belirli bir bölümünde anaerobik şartlar oluşacaktır. Nehrin özümleme kapasitesinin üzerinde organik yükleme yapıldığından 2 günden daha kısa bir sürede nehrin belirli bir bölümünde anaerobik şartlar oluşacak, mutlak aerobik şartlarda yaşayan canlılar ölecektir. Balıklar için minimum çözülmüş oksijen konsantrasyonu 4 mg/l'dir.

**Örnek 4:** Nehirlere yapılan atıksu deşarjdan sonra nehrin ÇO profili (Muslu, 1985).

Debisi 7500 m<sup>3</sup>/gün olan kullanılmış sular bir ön tasfiyeden sonra 150 mg/l BOİ<sub>5</sub> konsantrasyonu ile bir nehre verilmektedir. Nehrin minimum debisi 1.25 m<sup>3</sup>/sn ve BOİ<sub>5</sub> konsantrasyonu 2 mg/l'dir. Atıksu nehir suyu ile karıştıktan sonra sıcaklığı 18 °C'dir.

- Nehirde çözülmüş oksijen konsantrasyonunun minimum olduğu süreye ne kadar zaman sonra ulaşılır.
- Kritik çözülmüş oksijen konsantrasyonunu hesaplayınız.
- Nehir boyunca çözülmüş oksijen profilini çiziniz.

Parametre	Değer
• Organik maddelerin ayrışırken oksijen tüketme hızı katsayısı, k <sub>1</sub> , gün <sup>-1</sup>	0.23
• Havalanma hızı katsayısı, k <sub>2</sub> , gün <sup>-1</sup> (20 °C)	0.40
• Nehrin çözülmüş oksijen doygunluk konsantrasyonu (18 °C) C <sub>S</sub> , mg/l	9.50
• Deşarjdan önce akarsu ÇO'e % 90 doygun, C <sub>L</sub> , mg/l (9.50×0.90)	8.55
• Atıksuyun çözülmüş oksijen konsantrasyonu, ÇO, mg/l	1.00
• Nehrin debisi, m <sup>3</sup> /sn	1.25
• Nehrin BOİ <sub>5</sub> konsantrasyonu, mg/l	2.00
• Atıksuyun BOİ <sub>5</sub> konsantrasyonu, mg/l	150
• Atıksu debisi, m <sup>3</sup> /gün	7500

## Çözüm

1. Deşarjdan sonra nehrin BOİ<sub>5</sub> konsantrasyonu,

$$BOİ_5 = \frac{Q_{nehir} \times BOİ_{5nehir} + Q_{evsel} \times BOİ_{5evsel}}{Q_{nehir} + Q_{evsel}} = \frac{1.25 \times 86400 \times 2.0 + 7500 \times 150}{1.25 \times 86400 + 7500} = 11.61 \text{ mg/l}$$



2. Deşarjdan sonra nehrin nihai BOİ'si,

$$BOI_t = L_U(1 - e^{-k_1 t}) \quad L_U = \frac{11.61}{1 - e^{-0.23 \times 5}} = 17 \text{ mg/l}$$

3. Deşarjdan önce nehrin ÇO konsantrasyonu,

Deşarjdan önce nehrin ÇO konsantrasyonu,  $9.50 \times 0.90 = 8.55 \text{ mg/l}$

Deşarjdan sonra ÇO konsantrasyonu,

$$\text{ÇO} = \frac{Q_{\text{nehir}} \times \text{ÇO}_{\text{nehir}} + Q_{\text{evsel}} \times \text{ÇO}_{\text{evsel}}}{Q_{\text{nehir}} + Q_{\text{evsel}}} = \frac{1.25 \times 86400 \times 8.55 + 7500 \times 1.00}{1.25 \times 86400 + 7500} = 8.06 \text{ mg/l}$$

4. Deşarjdan sonra ÇO noksanlığı,  $D_0 = 9.50 - 8.06 = 1.44 \text{ mg/l}$

5. 18 °C için havalanma hızı katsayısı,

$$k_2, K_L a_{T^\circ\text{C}} = K_L a_{20^\circ\text{C}} \times \theta^{T-20} \quad (\theta = 1.024), \quad k_2 = 0.34 \times 1.024^{(18-20)} = 0.32 \text{ gün}^{-1}$$

6. 18 °C için organik maddelerin ayrışma (degradasyon) hızı katsayısı,

$$k_{1,T^\circ\text{C}} = k_{20^\circ\text{C}} \times \theta^{T-20} \quad (\theta = 1.135), \quad k_1 = 0.23 \times 1.135^{(18-20)} = 0.18 \text{ gün}^{-1}$$

7. ÇO'in minimum olduğu kritik süre,

$$t_{\text{kr}} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left\{ \frac{k_2}{k_1} \left( 1 - D_0 \frac{k_2 - k_1}{k_1 \times L_u} \right) \right\}$$

$$t_{\text{kr}} = \frac{1}{0.32 - 0.18} \ln \left\{ \frac{0.32}{0.18} \left( 1 - 1.44 \times \frac{0.32 - 0.18}{0.18 \times 17} \right) \right\} = 3.60 \text{ gün}$$

8. Kritik ÇO noksanlığı,

$$D_{\text{kr}} = \frac{k_1}{k_2} \times L_U \times e^{-k_1 \times t_{\text{kr}}} \quad D_{\text{kr}} = \frac{0.18}{0.32} \times 17 \times e^{-0.18 \times 3.60} = 4.92 \text{ mg/l}$$

Kritik süreyi belirledikten sonra,  $D = \frac{k_1 \times L_0}{k_2 - k_1} \{ e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \} + D_0 e^{-k_2 t}$  formülü ile de kritik

ÇO noksanlığı hesaplanabilir.

$$D = \frac{0.18 \times 17}{0.32 - 0.18} \{ e^{-0.18 \times 3.60} - e^{-0.32 \times 3.60} \} + 1.44 \times e^{-0.32 \times 3.60} = 4.92 \text{ mg/l}$$

9. Kritik ÇO konsantrasyonu,

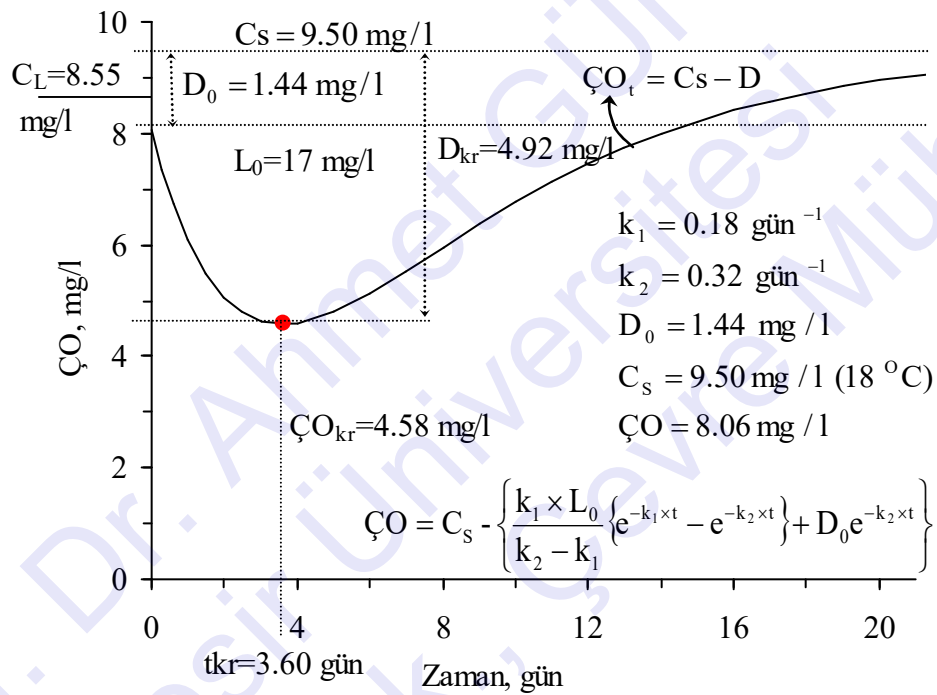
$$\text{ÇO}_{kr} = 9.50 - 4.92 = 4.58 \text{ mg/l}$$

10. Deşarjdan 2 gün sonra nehirde BOİ<sub>5</sub> konsantrasyonu,

$$\text{BOİ}_{u,2} = L_U \times e^{-k_1 \times t} = 17 \times e^{-0.18 \times 2} = 11.89 \text{ mg/l}$$

$$\text{BOİ}_t = L_u (1 - e^{-t^*k}) \rightarrow \text{BOİ}_5 = 11.89 \times (1 - e^{-5 \times 0.23}) = 8.12 \text{ mg/l}$$

11. Aşağıda nehir boyunca ÇO profili gösterilmiştir.



**Örnek 5:** Nehirlere yapılan atıksu deşarjından sonra nehrin ÇO profili (Lin ve Lee, 2000).

Bir yerleşim yerinin artırılmış atıksuları başka önemli atıksu almayan bir nehre deşarj edilmektedir. Nehrin 10 yıllık 7 gün süren en düşük debisi  $2.1 \text{ m}^3/\text{sn}$ , akımın kritik olduğu sürede nehrin maksimum sıcaklığı  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Deşarjdan sonra nehrin BOİ<sub>5</sub>'i  $10 \text{ mg/l}$  ve  $\text{NH}_3 - \text{N}$  konsantrasyonu  $1.0 \text{ mg/l}$ 'dir. Nehrin çözünmüş oksijen konsantrasyonu  $7.2 \text{ mg/l}$ 'dir. Karışımdan hemen sonra  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de organik maddelerin ayrışma hızı katsayısı  $0.15 \text{ gün}^{-1}$  (taban  $e$ ) ve azotlu maddelerin oksijen tüketme hızı katsayısı  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $0.46 \text{ gün}^{-1}$ 'dir (taban  $e$ ). Deşarjdan sonra azotlu maddelerin ayrışmasında 4 günlük gecikme olmaktadır. Nehrin havalanma hızı katsayısı  $0.56 \text{ gün}^{-1}$ 'dir.

Parametre	Değer
-----------	-------

• Organik maddelerin ayrışma hızı katsayısı (taban $e$ ) (20 °C), $K_C$ , gün <sup>-1</sup>	0.15
• Azotlu maddelerin ayrışma hızı katsayısı (taban $e$ ) (20 °C), $K_N$ , gün <sup>-1</sup>	0.46
• Havalanma hızı katsayısı, $k_2$ , gün <sup>-1</sup> (20 °C)	0.56
• Nehirin çözünmüş oksijen doygunluk konsantrasyonu (26 °C) $C_S$ , mg/lt	8.02
• Deşarjdan sonra nehrin ÇO konsantrasyonu, mg/lt	7.20
• Deşarjdan sonra nehrin BOİ <sub>5</sub> konsantrasyonu, mg/lt	10
• Deşarjdan sonra nehrin NH <sub>3</sub> – N konsantrasyonu, mg/lt	1.0
• Azotlu maddelerin ayrışmasında gecikme süresi, gün	4

- Nehirde çözünmüş oksijen konsantrasyonunun minimum olduğu süreye ne kadar zaman sonra ulaşılır.
- Kritik çözünmüş oksijen konsantrasyonunu hesaplayınız.
- Nehir boyunca çözünmüş oksijen profilini çiziniz.

### Çözüm:

- 26 °C için havalanma hızı katsayısı,

$$k_2, K_L a_{T^{\circ}C} = K_L a_{20^{\circ}C} \times \theta^{T-20} \quad (\theta = 1.024)$$

$$k_2, K_L a_{26^{\circ}C} = 0.56 \times 1.024^{26-20} = 0.646 \text{ gün}^{-1}$$

- 26 °C için org maddelerin ayrışma hızı katsayısı,  $K_C$  26 °C,

$$K_{C,T^{\circ}C} = K_{C,20^{\circ}C} \times \theta^{T-20} \quad (\theta = 1.047)$$

$$K_{C,26^{\circ}C} = 0.15 \times 1.047^{26-20} = 0.198 \text{ gün}^{-1}$$

- 26 °C için Azotlu maddelerin ayrışma hızı katsayısı,  $K_N$  26 °C,

$$K_N, K_{N,T^{\circ}C} = K_{N(20^{\circ}C)} \times \theta^{T-20}$$

$$T = 10 - 22 \text{ °C için } (\theta = 1.097)$$

$$T = 22 - 30 \text{ °C için } (\theta = 0.877)$$

$$K_{N,26^{\circ}C} = 0.46 \times 0.877^{26-20} = 0.209 \text{ gün}^{-1}$$

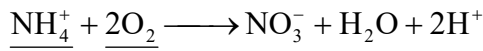
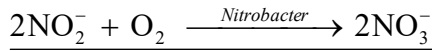
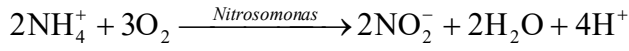
4. Organik maddelerin nihai oksijen ihtiyacı, 20 °C'de

$$BOI_t = L_{U,C} \times (1 - e^{-t \cdot k})$$

$$L_{U,C} = \frac{BOI_t}{1 - e^{-t \cdot k}}$$

$$L_{U,C} = \frac{10}{1 - e^{-5 \cdot 0.15}} = 19.0 \text{ mg/l}$$

5. Azotlu maddelerin nihai oksijen ihtiyacı, 20 °C'de, [NH<sub>3</sub> - N=1 mg/l]



$$\left. \begin{array}{l} 14 \quad 64 \\ 1 \text{ mg/l} \quad \chi \end{array} \right\} \chi = 4.57 \text{ mg/l}$$

$$L_{u,N}=4.57 \text{ mg/l}$$

6. Deşarjdan sonra çözülmüş oksijen noksanlığı, mg/l,

- Çözülmüş oksijen doygunluk konsantrasyonu, 26 °C=8.02 mg/l
- Nehrin çözülmüş oksijen konsantrasyonu, 26 °C=7.20 mg/l
- Deşarj noktasındaki çözülmüş oksijen noksanlığı=0.82 mg/l

7. Kritik çözülmüş oksijen konsantrasyonu ve nehrin çözülmüş oksijen profili,

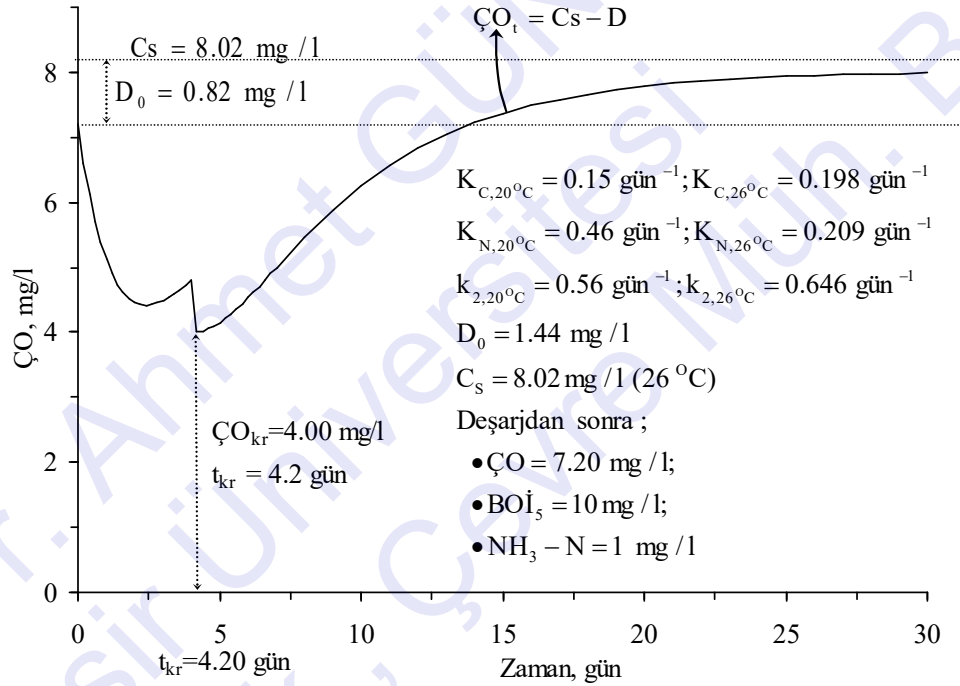
Nitrifikasyon atıksu deşarjından 4 gün sonra başladığı için, nehrin çözülmüş oksijen profilini ifade eden denklem  $t < 4$  gün ve  $t > 4$  gün için sırasıyla, aşağıdaki gibi olacaktır. Organik maddelerin oksitlenme kinetiği ile azotlu bileşenlerin oksitlenme kinetiği birbirinden farklı olduğu gibi, azotlu ve karbonlu maddelerin mikrobiyal oksidasyonunda mikroorganizmaların biyokimyasal oksitlenmeyi başlatabilmeleri için adaptasyon süreleri de farklıdır. Bu yüzden, ÇO eşitliği azotlu maddelerin oksitlenmesi için gerekli adaptasyon süresine göre şartlı fonksiyon şeklinde ifade edilebilir. Yukarıdaki parametrelere göre farklı zamanlar (t) için yapılan hesaplamalar ve çözülmüş oksijen profili aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.

$$t < 4 \text{ gün için } \quad \text{ÇO} = C_s - \left\{ \frac{K_c \times L_{U,C}}{k_2 - K_c} \times \{e^{-K_c \times t} - e^{-k_2 \times t}\} + D_0 e^{-k_2 \times t} \right\}$$

$$t > 4 \text{ gün için } \text{ÇO} = C_s - \left\{ \frac{K_C \times L_{U,C}}{k_2 - K_C} \times \left\{ e^{-K_C \times t} - e^{-k_2 \times t} \right\} + D_0 e^{-k_2 \times t} + \frac{K_N \times L_{U,N}}{k_2 - K_N} \times \left\{ e^{-K_N \times (t-t_0)} - e^{-k_2 \times (t-t_0)} \right\} \right\}$$

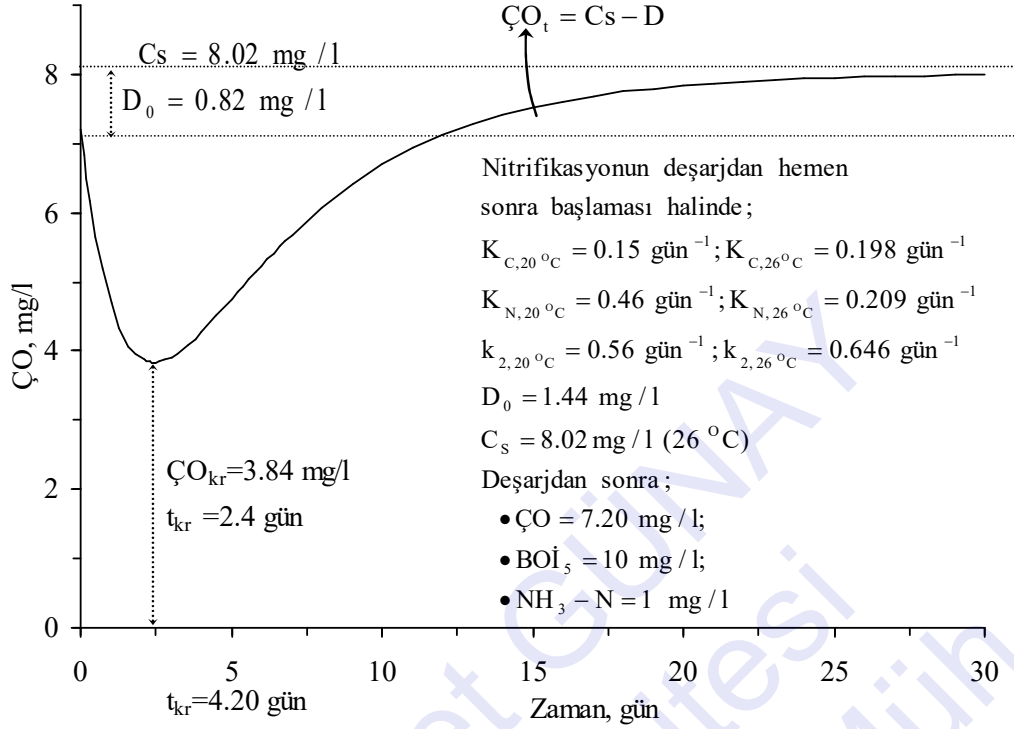
$\text{NH}_3 - \text{N}$  'unun oksitlenmesi geç başladığı için nehirde kritik çözülmüş oksijen konsantrasyonu ile iki kere karşılaşılabilir. Gerçekte kritik çözülmüş oksijen konsantrasyonu en düşük konsantrasyondur.

Zaman, gün	ÇO, mg/l
0.0	7.20
0.4	6.12
1.0	5.11
2.0	4.46
<b>2.4</b>	<b>4.42</b>
2.6	4.43
2.8	4.45
3.2	4.53
4.0	4.80
<b>4.1</b>	<b>4.00</b>
4.4	4.02
6.6	4.80
7.0	4.99
9.0	5.89
11.0	6.57
15.0	7.37
20.0	7.78
30.0	7.99

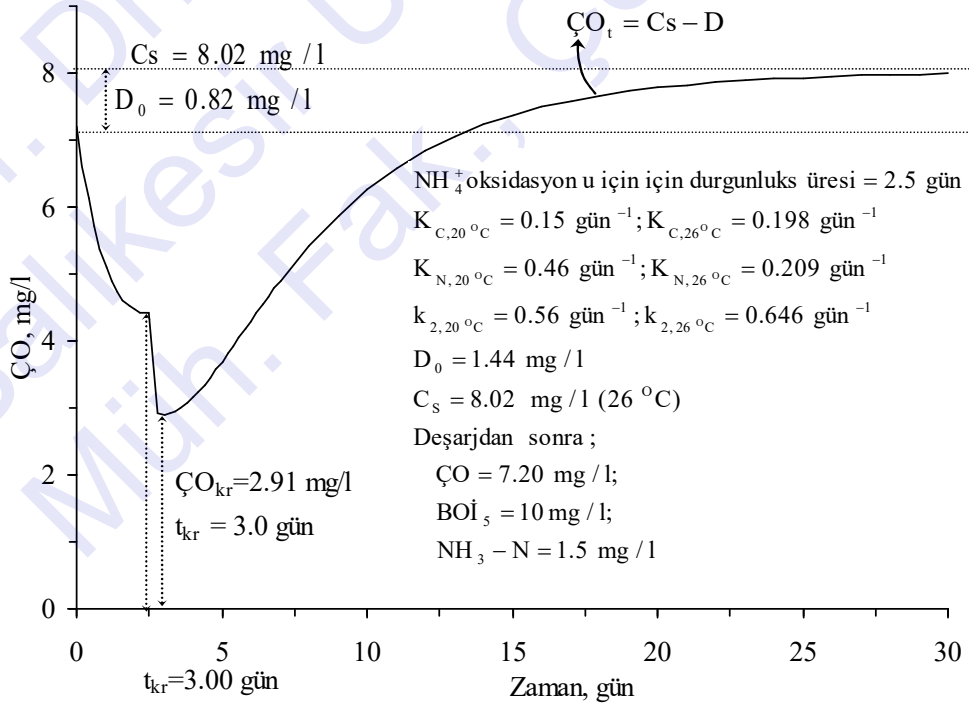


**Senaryo 1:** Nitrifikasyonun deşarjdan hemen sonra başlaması halinde çözülmüş oksijen profili aşağıdaki gibi olacaktır. ( $t_0=0$ )

$$\text{ÇO} = C_s - \left\{ \frac{K_C \times L_{U,C}}{k_2 - K_C} \times \left\{ e^{-K_C \times t} - e^{-k_2 \times t} \right\} + D_0 e^{-k_2 \times t} + \frac{K_N \times L_{U,N}}{k_2 - K_N} \times \left\{ e^{-K_N \times (t-t_0)} - e^{-k_2 \times (t-t_0)} \right\} \right\}$$

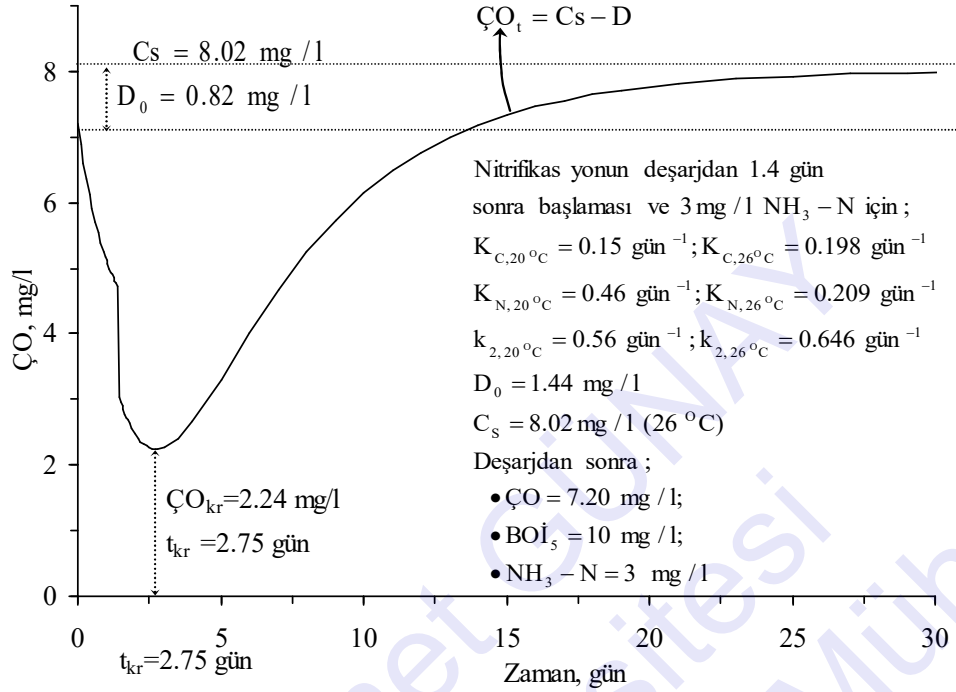


**Senaryo 2:** Aynı şartlarda  $\text{NH}_3 - \text{N}$ 'nin oksitlenmesinde durgunluk safhasının 2.5 gün olması ve  $\text{NH}_3 - \text{N}$  konsantrasyonunun 1.5 mg/l olması halinde nehirdeki çözülmüş oksijen profili aşağıdaki grafikteki gibi olacaktır.



**Senaryo 3:** Nitrifikasyon için durgunluk süresi 1.4 gün ve 3 mg/l  $\text{NH}_3 - \text{N}$  için çözülmüş

oksijen profili;



**Örnek 6:** Nehirlere yapılan atıksu deşarjından sonra nehrin ÇO profili.

Bir yerleşim yerinin atıksuları debisi  $1.32 \text{ m}^3/\text{sn}$  olan bir nehre deşarj edilmektedir. Nehirde su sıcaklığı  $18^\circ\text{C}$ 'dir. Nehir çözünmüş oksijene %90 doymun olup, havalanma hızı katsayısı  $20^\circ\text{C}$ 'de  $0.58 \text{ gün}^{-1}$ 'dir. Nehrin  $\text{BOI}_5$ 'i  $3 \text{ mg/l}$ 'dir. Nehirde çözünmüş oksijen konsantrasyonunun  $4 \text{ mg/l}$ 'nin altına düşmemesi için atıksuyun  $\text{BOI}_5$ 'i azami ne kadar olmalıdır. Deşarj noktasından itibaren nehrin çözünmüş oksijen profilini çıkarınız.

Parametre	Değer
<b>NEHİR PARAMETRELERİ</b>	
• Nehrin debisi, $\text{m}^3/\text{sn}$	1.32
• Nehrin havalanma hızı katsayısı, $k_2$ , $\text{gün}^{-1}$ ( $20^\circ\text{C}$ )	0.58
• Nehir suyunun sıcaklığı, $^\circ\text{C}$	18
• Nehrin çözünmüş oksijen doymunluk konsantrasyonu, ( $18^\circ\text{C}$ için $C_s$ )	9.20
• Nehrin çözünmüş oksijen konsantrasyonu, (%90 doymun)	8.28
• Nehrin $\text{BOI}_5$ konsantrasyonu, $\text{mg/l}$	4.0
• Nehir suyndaki organik maddelerin ayrışma hızı katsayısı (taban $e$ ) ( $20^\circ\text{C}$ ), $k_1$ , $\text{gün}^{-1}$	0.10

**ATIKSU PARAMETRELERİ**

• Deşarj edilen atıksu debisi, m <sup>3</sup> /gün	6 500
• Organik maddelerin ayrışma hızı katsayısı (taban <i>e</i> ) (20 °C), k <sub>1</sub> , gün <sup>-1</sup>	0.20
• Atıksuyun ÇO konsantrasyonu, mg/lt	2.20
• Minimum 4 mg/l ÇO için atıksuyun BOİ <sub>5</sub> 'i ne olmalıdır.	

### Çözüm:

#### 1. Problemin çözümünde yapılan kabuller;

- Nehre atıksu deşarjından sonra nehir suyunun sıcaklığı değişmez.
- Nehirdeki organik maddeler ile atıksu karışıktan sonra tüm organik maddelerin ayrışma hızı katsayısı atıksuyunki ile aynıdır.

#### 2. Çözüm için gerekli parametreler;

- Başlangıçtaki çözünmüş oksijen noksanlığı
- Nehir suyu sıcaklığı için organik maddelerin ayrışma hızı katsayısı ve havalanma hızı katsayısı,
- Deşarjdan sonra nehrin çözünmüş oksijen konsantrasyonu ve çözünmüş oksijen noksanlığı,

### İstenen:

- Nehirde çözünmüş oksijen konsantrasyonunu 4 mg/l'nin altına düşürmeyecek azami BOİ<sub>5</sub> miktarı, ve nehirde çözünmüş oksijen profili.

#### 3. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu;

- Deşarjdan önce nehrin ÇO noksanlığı;

$$9.2 - 0.90 \times 9.2 = 0.92 \text{ mg/l}$$

- Deşarjdan sonra ÇO konsantrasyonu;

$$\text{ÇO} = \frac{1.32 \text{ m}^3 / \text{sn} \times 8.28 \text{ mg/l} + (6500 / 86400) \text{ m}^3 / \text{sn} \times 2.20 \text{ mg/l}}{1.32 \text{ m}^3 / \text{sn} + (6500 / 86400) \text{ m}^3 / \text{sn}} = 7.95 \text{ mg/l}$$

- **Deşarjdan sonra ÇO noksanlığı;**

$$D_0 = 9.20 - 7.95 = 1.25 \text{ mg/l}$$

- Kritik noktadaki çözünmüş oksijen noksanlığı; ( $\text{ÇO}_{\text{kr}} = 4 \text{ mg/l}$ )

$$D_{\text{kr}} = 9.20 - 4.00 = 5.20 \text{ mg/l}$$

#### 4. 18 °C için havalanma ve ayrışma hızı katsayıları;



- Organik maddelerin ayrışma hızı katsayısı;

$$k_{1,T^{\circ}\text{C}} = k_{20^{\circ}\text{C}} \times \theta^{T-20} \quad (\theta = 1.135)$$

$$k_{1,18^{\circ}\text{C}} = 0.20 \times 1.035^{18-20} = 0.155 \text{ gün}^{-1}$$

- Havalanma hızı katsayısı;

$$k_2, K_L a_{T^{\circ}\text{C}} = K_L a_{20^{\circ}\text{C}} \times \theta^{T-20} \quad (\theta = 1.024)$$

$$k_2, = 0.58 \times 1.024^{18-20} = 0.553 \text{ gün}^{-1}$$

##### 5. Kritik süre ve kritik çözünmüş oksijen noksanlığı;

- Deşarjin yapıldığı noktada karışımın nihai BOİ'sini yaklaşık olarak tahmin ederek farklı  $L_0$  değerleri için farklı  $t_{kr}$  değerleri elde edilir. Hesaplanan her  $t_{kr}$  değeri için  $D_{kr}$  hesaplanır ve  $D_{kr} = 9.20 - 4.00 = 5.20 \text{ mg/l}$  değerini sağlayan  $L_0$  değeri çözümdür.
- Kritik süre;

$$t_{kr} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left\{ \frac{k_2}{k_1} \left( 1 - D_0 \frac{k_2 - k_1}{k_1 \times L_0} \right) \right\}$$

$$t_{kr} = \frac{1}{0.553 - 0.155} \ln \left\{ \frac{0.553}{0.155} \left( 1 - 1.25 \frac{0.553 - 0.155}{0.155 \times L_0} \right) \right\}$$

$$= 2.513 \times \ln \left\{ 3.568 \times \left( 1 - \frac{3.210}{L_0} \right) \right\}$$

**1.deneme:**  $L_0 = 20 \text{ mg/l}$  için;

$$t_{kr} = 2.513 \times \ln \left\{ 3.568 \times \left( 1 - \frac{3.749}{20} \right) \right\} = 2.757 \text{ gün}$$

$t_{kr} = 2.757 \text{ gün}$  için;

$$D_{kr} = \frac{k_1}{k_2} \times L_0 \times e^{(-k_1 \times t_{kr})}$$

$$= \frac{0.155}{0.553} \times 20 \times e^{(-0.155 \times 2.675)}$$

$$= 3.656 \text{ mg/l}$$

$$\text{ÇO} = 9.2 - 3.656 = 5.544 \text{ mg/l}$$

Kritik noktadaki çözünmüş oksijen noksanlığı  $D_{kr} = \frac{k_1}{k_2} \times L_0 \times e^{(-k_1 \times t_{kr})}$  formülü ile

hesaplanabileceği gibi  $D = \frac{k_1 \times L_0}{k_2 - k_1} \{e^{-k_1 \times t} - e^{-k_2 \times t}\} + D_0 e^{-k_2 \times t}$  formülü ile de

hesaplanabilir. Çünkü ikinci formül genel çözülmüş oksijen noksanlığı formülüdür ve kritik nokta için de geçerlidir. Ancak, iki formülün de geçerli olduğu nokta sadece kritik sürededir.

$$\begin{aligned} D &= \frac{k_1 \times L_0}{k_2 - k_1} \{e^{-k_1 \times t} - e^{-k_2 \times t}\} + D_0 e^{-k_2 \times t} \\ &= \frac{0.155 \times 20}{0.553 - 0.155} \times \{e^{-0.155 \times 2.757} - e^{-0.553 \times 2.757}\} + 1.25 \times e^{(-0.553 \times 2.757)} \\ &= 3.657 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

$$\text{ÇO} = 9.2 - 3.657 = 5.543 \text{ mg/l}$$

20 mg/l'lik organik madde deşarjı için çözülmüş oksijen 5.50 mg/l olduğu için, çözülmüş oksijeni 4 mg/l'ye düşürecek organik madde konsantrasyonunu tesbit etmek gerekir.

**2.deneme:**  $L_0 = 25 \text{ mg/l}$  için;

$$t_{kr} = 2.513 \times \ln \left\{ 3.568 \times \left( 1 - \frac{3.210}{L_0} \right) \right\} = 2.851 \text{ gün}$$

$t_{kr} = 2.851$  gün için;

$$\begin{aligned} D_{kr} &= \frac{k_1}{k_2} \times L_0 \times e^{(-k_1 \times t_{kr})} \\ &= \frac{0.155}{0.553} \times 25 \times e^{(-0.155 \times 2.851)} \\ &= 4.504 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

$$\text{ÇO} = 9.2 - 4.504 = 4.696 \text{ mg/l}$$

25 mg/l organik madde deşarjı için hesaplanan kritik ÇO konsantrasyonu 4 mg/l'den fazla olduğu için organik yükü artırarak çözüm aramaya devam etmek gerekir. Bu hesap, farklı  $L_0$  değerleri için aşağıdaki gibi bir tablo yaparak sonuçlandırılabilir.

$L_0$ , mg/l	$t_{kr}$ , gün	$D_{kr}$ , mg/l	ÇO, mg/l*	ÇO, mg/l**
20.0	2.755	3.660	5.540	5.543
25.0	2.849	4.509	4.691	4.692
28.0	2.888	5.019	4.181	4.181
28.4	2.893	5.087	4.113	4.113
28.6	2.895	5.121	4.079	4.079
28.8	2.897	5.155	4.045	4.045
28.9	2.899	5.172	4.028	4.028
29.0	2.900	5.189	4.011	4.011

<b>29.063</b>	<b>2.9003</b>	<b>5.200</b>	<b>4.000079</b>	<b>4.000079</b>
29.5	2.905	5.274	3.926	3.926

$$^* \text{CO}_{\text{kr}} = C_s - D_{\text{kr}} = C_s - \frac{k_1}{k_2} \times L_0 \times e^{(-k_1 \times t_{\text{kr}})}$$

$$^{**} \text{CO}_{\text{kr}} = C_s - D_{\text{kr}} = C_s - \left\{ \frac{k_1 \times L_0}{k_2 - k_1} \left\{ e^{-k_1 \times t} - e^{-k_2 \times t} \right\} + D_0 e^{-k_2 \times t} \right\}$$

En pratik çözüm yöntemi, MS-EXCEL programında formülleri yazıp, farklı  $L_0$  değerleri için çözülmüş oksijeni 4 mg/l'ye düşürecek organik madde konsantrasyonunu deneme usulüyle bulmaktır. Bu hesaplamalarda ondalık basamağından sonraki 2-3 rakamın uyuşmamasının sebebi excel programında yapılan hesaplamaların yuvarlatılmamasıdır.

$$t_{\text{kr}} = \frac{1}{0.553 - 0.155} \ln \left\{ \frac{0.553 \left( 1 - 1.25 \frac{0.553 - 0.155}{0.155 \times 29.06} \right)}{0.155 \left( 1 - 1.25 \frac{0.553 - 0.155}{0.155 \times 29.06} \right)} \right\}$$

$$= 2.513 \times \ln \left\{ 3.568 \times \left( 1 - \frac{0.498}{29.06} \right) \right\}$$

$$= 2.902 \text{ gün}$$

$$D_{\text{kr}} = \frac{0.155}{0.553} \times 29.06 \times e^{(-0.155 \times 2.90)}$$

$$= 5.20 \text{ mg/l} \quad \text{ya da}$$

$$\text{CO} = 9.2 - 5.20 = 4.00 \text{ mg/l}$$

$$D = \frac{0.155 \times 29.06}{0.553 - 0.155} \times \left\{ e^{-0.155 \times 2.9} - e^{-0.553 \times 2.9} \right\} \times 1.25 \times e^{(-0.553 \times 2.9)}$$

$$= 5.20 \text{ mg/l}$$

$$\text{CO} = 9.2 - 5.20 = 4.00 \text{ mg/l}$$

6. Atıksu deşarjından sonra nehrin  $\text{BOI}_u$ 'si 29.06 mg/l olması için deşarj edilen atıksuyun  $\text{BOI}_u$ 'si;

- Nehrin nihai  $\text{BOI}'_s$ i,  $\text{BOI}_u$ ; nehrin  $\text{BOI}'_5$ 'i 4 mg/l olduğuna göre

$$L_U = \frac{\text{BOI}_t}{1 - e^{-t^*k}}; \quad L_U = \frac{4}{1 - e^{-0.10 \times 5}}$$

$$= 10.17 \text{ mg/l}$$

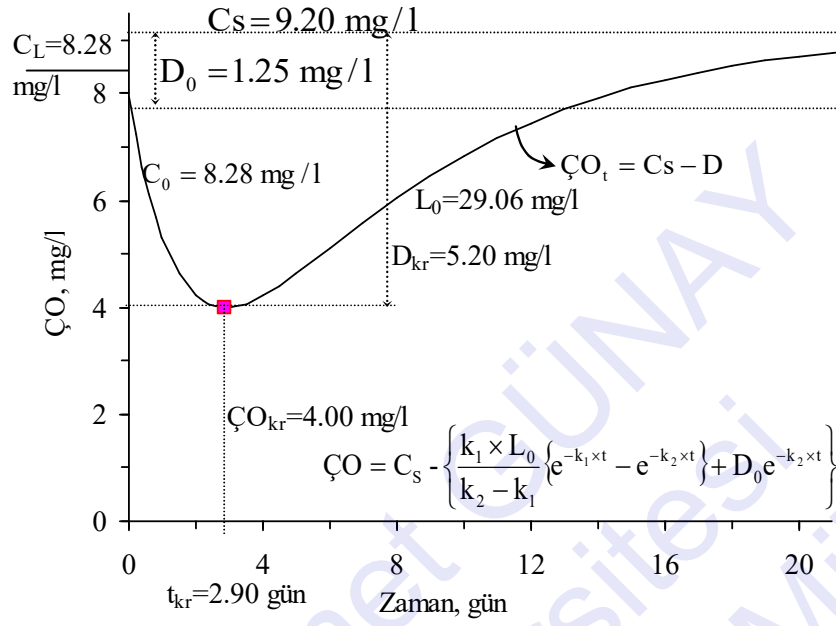
$$29.06 = \frac{1.32 \text{ m}^3 / \text{sn} \times 10.17 \text{ mg/l} + 0.0752 \text{ m}^3 / \text{sn} \times \chi \text{ mg/l}}{1.32 \text{ m}^3 / \text{sn} + 0.0752 \text{ m}^3 / \text{sn}}$$

$$\chi = 360.63 \text{ mg/l}$$

$$\text{BOI}'_5 = 360.63 \times (1 - e^{-0.20 \times 5}) = 228 \text{ mg/l}$$

Buna göre deşarj edilecek atıksuyun azami BOİ<sub>u</sub>'si 360 mg/l (BOİ<sub>5</sub>'i 228 mg/l) olabilir.

7. Nehirde çözünmüş oksijen profili;



Prof. Dr. Ahmet CÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## 12.5 Çözülecek Problemler

1. Debisi  $0.394 \text{ m}^3/\text{sn}$  ve organik maddelerin oksijen sarf hızı  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $0,35 \text{ gün}^{-1}$  olan evsel atıksular, minimum debisi  $9.91 \text{ m}^3/\text{sn}$ , sıcaklığı  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  ve havalanma hızı katsayısı  $0.58 \text{ gün}^{-1}$  olan bir nehre deşarj edilmektedir. Deşarjdan önce nehrin çözünmüş oksijene doygunluğu % 95'dir. (Nehrin  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki havalandırma hızı katsayısı,  $k_2=0.58 \text{ gün}^{-1}$ ,  $T=15 \text{ }^\circ\text{C}$  için  $C_s=10.07 \text{ mg/l}$  ).

- Atıksuyun çözünmüş oksijen konsantrasyonu =0 mg/l
- Deşarjdan önce nehrin  $\text{BOI}_5$  konsantrasyonu =0 mg/l
- Deşarjdan sonra nehir suyu sıcaklığı= $15 \text{ }^\circ\text{C}$

Akarsuyun çözünmüş oksijen konsantrasyonunun  $4 \text{ mg/l}$ 'nin altına düşmemesi için atıksuyun  $\text{BOI}_5$  değeri maksimum ne kadar olabilir. Nehirde çözünmüş oksijen konsantrasyonunun minimum olduğu süreye ne kadar zaman sonra ulaşılır.

2. Debisi  $96 \text{ 000 m}^3/\text{gün}$  olan ön tasfiye tesisinden geçirilmiş atıksuların  $\text{BOI}_5$  konsantrasyonu  $140 \text{ mg/l}$ 'dir. Bu atıksular, debisi  $7 \text{ m}^3/\text{sn}$ ,  $\text{BOI}_5$  konsantrasyonu  $12 \text{ mg/l}$  ve hızı  $1,8 \text{ km/saat}$  olan bir nehre deşarj edilmektedir. Atıksu ile nehir suyu karıştıktan sonra sıcaklığı  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu doygunluk değerinin %70'i olmaktadır. Buna göre kritik noktadaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu ne olur? Bu noktanın başlangıca mesafesi  $\chi_{kr}$  olduğuna göre  $\chi = \chi_{kr}/2$  'deki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu hesaplayınız. Çözünmüş oksijen profilini çiziniz. ( $k_1=0.3 \text{ gün}^{-1}$  ve  $k_2=0.50 \text{ gün}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$  için  $C_s=9.2 \text{ mg/l}$ )

3. Bir evsel atıksuda  $8 \text{ mg/l}$   $\text{NH}_3\text{-N}$  tayin edilmiştir.  $\text{NH}_3\text{-N}$ 'nin nitrat azotuna dönüştürülmesi için gerekli oksijen miktarını  $\text{mg/l}$  olarak hesaplayınız.

4. Bir havalandırıcının performansını tayin etmek üzere bir havuzdaki çözünmüş oksijen sıfırlandıktan sonra yapılan havalandırma deneyinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Havalanma hızı katsayısını hesaplayınız.  $\text{ÇO}$  doygunluk konsantrasyonu= $8.3 \text{ mg/l}$  (Cevap:  $0.222 \text{ dk}^{-1}$ )

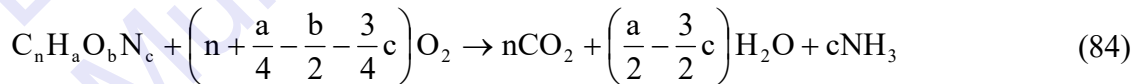
Zaman, dk	0	1	2	3	5	7	10
$\text{ÇO}$ , mg/l	0.00	1.50	3.00	4.00	5.50	6.50	7.40

### 13 BİYOKİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI

BOİ ilk olarak 1800'lü yıllarda İngiltere'deki nehirlerin organik kirliliğini ölçmek için kullanılmıştır. O dönemde BOİ 18.3 °C ve 5 gün ile standartlaştırılmıştır. Bu rakamların seçilmesinin sebebi, İngiltere'de akım süresi 5 günden fazla olan nehir olmaması ve yaz aylarında ortalama sıcaklığın 18.3 °C olmasıdır. Dolayısıyla standartların belirlenmesinde oksijen ihtiyacı açısından en kötü şartlar dikkate alınmıştır. Sonraları standart olarak 20 °C ve 5 günlük inkübasyon periyodu benimsenmiştir (Weiner ve Matthews, 2003).

BOİ<sub>5</sub>, sulardaki organik maddelerin, 20 °C'de ve karanlık ortamda 5 günlük sürede, optimum çevresel şartlarda (pH, toksik bileşenler, sıcaklık, makro ve mikro nütrientlerin mevcut olması) mikroorganizmalar tarafından oksitlenebilen kısmının oksijen eşdeğeri olarak tarif edilebilir. Organik maddelerin miktarı, oksitlenmeleri için gereken oksijen cinsinden ifade edilir. Atıksularda mevcut ölçüm teknikleri ile saptanamayacak miktarda ve değişik konsantrasyonlarda organik maddeler bulunur. Bunları teker teker ölçmek yerine, BOİ deneyi ile, aerobik ortamda biyokimyasal yollarla ayrışabilmeleri için ihtiyaç duydukları oksijen miktarı saptanır ve bu miktar kolektif bir parametre olarak kullanılır. BOİ spesifik bir parametre değildir. Yani burada, organik maddeyi ölçmek yerine bakteriler ve diğer mikroorganizmalar tarafından, belli bir sürede tüketilen oksijen miktarını belirlemek yoluna gidilmektedir. Bu sebeple Çevre Mühendisliğinde BOİ kavramı en yaygın olarak su kaynaklarının kirlenme derecelerinin belirlenmesi, atıkların kirlenme potansiyelinin saptanması ile arıtma sistemlerinin tasarımı, işletilmesi ve verimliliğinin belirlenmesinde kullanılır.

BOİ ıslak yakma prosedürü olarak düşünülebilir. Mikroorganizmalar organik maddeleri oksitleyerek karbondioksit, su ve amonyağa dönüştürürler. Organik maddelerin oksidasyonu için gerekli oksijen miktarı ile organik madde miktarı arasında kantitatif (nicel) bir ilişki vardır ve bu ilişki şu şekilde ifade edilir:



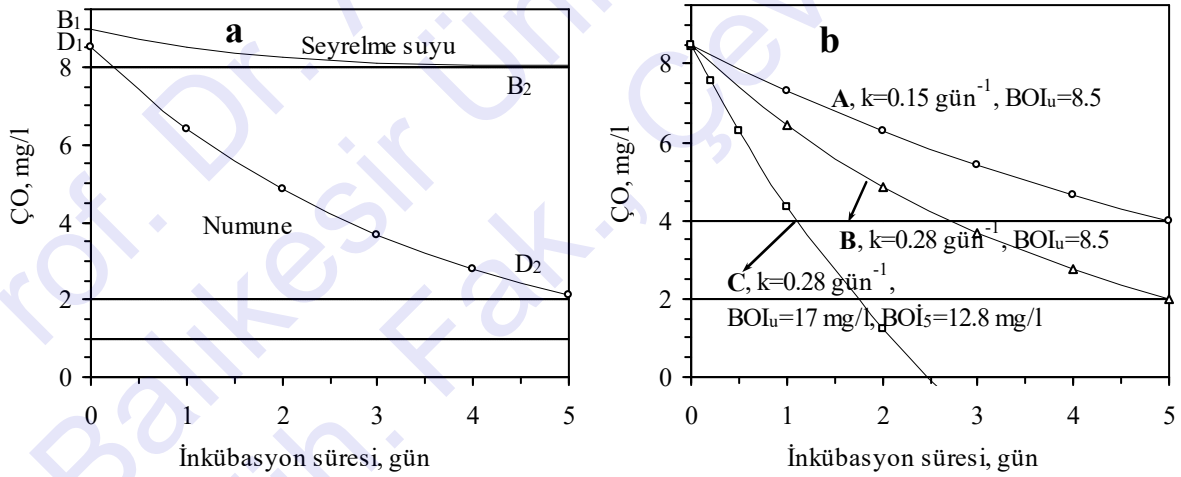
Yukarıdaki oksidasyon denklemine göre organik maddeleri, oksidasyon süresince kullanılan oksijen miktarı cinsinden ifade etmek mümkündür.

Organik maddelerin tamamının biyolojik olarak oksitlenmesi için teorik olarak sonsuz zaman gerekir. Pratikte evesel atıksulardaki organik maddelerin oksidasyonunun 20 günde tamamlandığı kabul edilir. Ancak, deneyi sonuçlandırmak için 20 gün çok uzun bir süre

olduğundan deney 5 günlük inkübasyon süresine göre standartlaştırılmıştır.

Karbonlu maddelerin parçalanması 10 gün sürer ve birinci kademe BOİ olarak isimlendirilir. 10 günden sonraki biyokimyasal oksijen ihtiyacının içinde azotlu maddelerin oksitlenmesi için gerekli oksijen de mevcut olabilir. Birinci kademe BOİ, genel olarak birinci mertebe reaksiyon kinetiğine uymaktadır. Organik maddelerin oksidasyonu Şekil 26’te gösterildiği gibi üssel fonksiyona uyar. Şekil 26–b’ye göre A ve B numunelerinin BOİ<sub>5</sub> değerleri sırasıyla 4.5 ve 6.5 mg/l’dir. C numunesi yeterli düzeyde seyreltilmediği için 2. günde çözünmüş oksijen konsantrasyonu sıfıra düşmüştür. Analiz 5. günde yapılacağı için çözünmüş oksijenin ne zaman sıfıra düştüğü anlaşılamayacaktır. Dolayısıyla mikroorganizmaların ne kadar daha oksijen kullanabileceği belirsizdir.

BOİ deneyi 5 gün sürdüğünden gereksiz vakit kaybetmemek için seyrelme oranlarının doğru tahmin edilmesi gerekir. Seyreltilmiş numunelerde 5. gün sonunda BOİ şişesinde en az tesbit edilebilecek kadar çözünmüş oksijen olması istenir. Diğer taraftan aşırı seyreltip oksijen tüketiminin 1–2 mg/l mertebesinde olması tercih edilmez. Tüketimin maksimum olması arzu edilir. 5. gün sonunda şişede 1–2 mg/l çözünmüş oksijen olması, ya da oksijen tüketiminin 4–7 mg/l mertebesinde olması doğru sonuç verir.



Şekil 26 BOİ deneyinde tipik oksijen tüketim eğrisi, a: seyrelme suyu ve numunenin oksijen tüketim eğrisi, b: farklı numunelerin oksijen tüketimi

BOİ reaksiyonunun hızı ile ilgili yapılan çalışmalar, pratik maksatlar için reaksiyonun birinci mertebe kinetiğe göre formüle edilebileceğini göstermektedir. Herhangi bir zamanda reaksiyonun hızı ortamda kalan organik madde konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Organik maddelerin oksitlenerek CO<sub>2</sub>’de dönüşmesi teorik olarak sonsuz zaman ister. Ortamdaki

mikroorganizmalar sabit bir konsantrasyona ulaştığında reaksiyonun hızı organik madde konsantrasyonuna bağlıdır ve organik madde konsantrasyonu azaldıkça reaksiyon hızı tedrici olarak azalır (Sawyer ve McCarty, 1978).

$$-\frac{dC}{dt} \propto C \text{ ya da } -\frac{dC}{dt} = k \times C \quad (85)$$

Burada,

C: oksitlenebilen organik madde konsantrasyonu, mg/l

k: reaksiyon hızı, gün<sup>-1</sup>

t: süre, gün

Organik maddelerin stabilizasyonunda oksijen kullanıldığından, organik kirleticilerin miktarı kullanılan oksijen cinsinden ifade edilebilir. Reaksiyon esnasında sarf edilen oksijen, organik madde miktarının bir ölçüsü olarak BOI<sub>t</sub> ile ifade edilir. Tüm organik maddelerin oksitlenmesi için gereken oksijen miktarı ise L<sub>U</sub> ile gösterilir ve nihai BOİ kavramı ile izah edilir.

$$-\frac{dL_t}{dt} = k \times L \quad (86)$$

$$-\int_0^t \frac{dL_t}{L} = k \times \int_0^t dt \quad (87)$$

$$\ln L|_0^t = -k \times t \quad (88)$$

t=0 anındaki organik madde konsantrasyonu L<sub>U</sub> kadar olduğundan,

$$\ln L_t - \ln L_U = -k \times t \quad (89)$$

$$\ln \frac{L_t}{L_U} = -k \times t \quad (90)$$

$$e^{-k \times t} = \frac{L_t}{L_U} \quad (91)$$

$$L_t = L_U \times e^{-k \times t} \text{ (t anında kalan organik madde konsantrasyonu)} \quad (92)$$

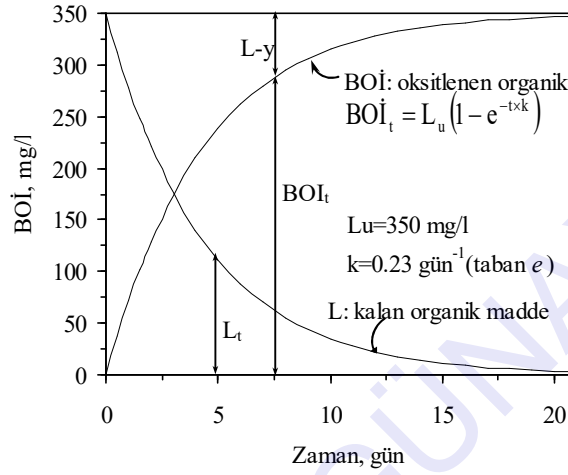
Burada L<sub>t</sub> herhangi bir zamanda kalan organik madde miktarını göstermektedir. Eğer tüm organik maddelerin oksitlenmesi için sonsuz bir zaman geçmez de bir t zamanı geçerse, organik maddenin bir kısmı oksitlenir. Bunun için harcanan oksijen y ile gösterilirse geriye kalan organik maddeyi temsil eden BOİ;

$$BOI_t = L_U - y \quad (93)$$

olur (Şekil 27). Dolayısıyla herhangi bir zamandaki BOİ aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



$$BOI_t = L_U(1 - e^{-k \times t}) \quad (94)$$



Şekil 27 Biyolojik oksidasyon esnasında organik madde miktarındaki değişim

BOI sabitlerini tayin etmek için kullanılan diğer metod Thomas metodudur. Bu metod, BOI eğrisinin aşağıdaki denklemle ifade edilebileceği esasına dayanır.

$$\left(\frac{t}{BOI_t}\right)^{1/3} = (k \times L_U)^{-1/3} + \frac{0.1672 \times k^{2/3}}{L_U^{1/3}} \times t \quad (k \text{ için taban } e) \quad (95)$$

$$\left(\frac{t}{BOI_t}\right)^{1/3} = (2.303 k \times L_U)^{-1/3} + \frac{k^{2/3}}{3.43 L_U^{1/3}} \times t \quad (k \text{ için taban } 10)$$

Bu denklem  $Y=a+b\chi$  şeklinde bir doğru denklemidir. Doğrunun eğimi b ve bu doğrunun düşey eksenini kestiği noktanın ordinatı a'yı verir.

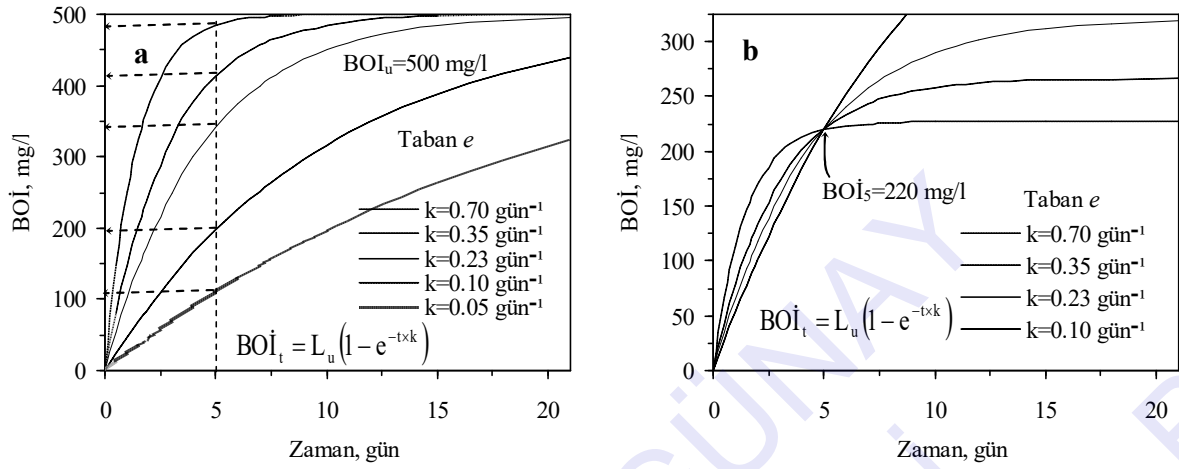
$$k = 6.01 \times \frac{b}{a} \quad (k \text{ için taban } e) \quad \left\{ k = 2.61 \times \frac{b}{a} \quad (k \text{ için taban } 10) \right\} \quad (96)$$

$$L = \frac{1}{k \times a^3} \quad (k \text{ için taban } e) \quad \left\{ L = \frac{1}{2.303 \times k \times a^3} \quad (k \text{ için taban } 10) \right\} \quad (97)$$

Biyolojik arıtma tesisi çıkış atıksuları için ayrışma sabiti ham atıksuya göre düşüktür. Aynı nihai BOI'ye sahip olan atıksu numuneleri için, ayrışma hızı düşük olan numuneler inkübe edildiklerinde tüm organik maddelerin okside olması için gereken süre daha fazladır (Şekil 28). Reaksiyon hızı sabiti atıksu türüne göre önemli ölçüde değişir. Atıksular için ayrışma hızı sabiti 0.05–0.30 gün<sup>-1</sup> (taban e) mertebesinde (Tablo 18).

Reaksiyon hızının evsel atıksuları karakterize eden 0.23 gün<sup>-1</sup> (taban e) olması halinde 5 günde nihai BOI'nin %68'ine ve 0.70 gün<sup>-1</sup> (taban e) olması halinde ise %97'sine

ulaşmaktadır (Şekil 29). Pratik çalışmalarda evsel atıksular için  $BOI_5$  değeri  $KOI$  olarak da ifade edilen nihai  $BOI$ 'nin  $2/3$ 'ü kadar alınmaktadır.



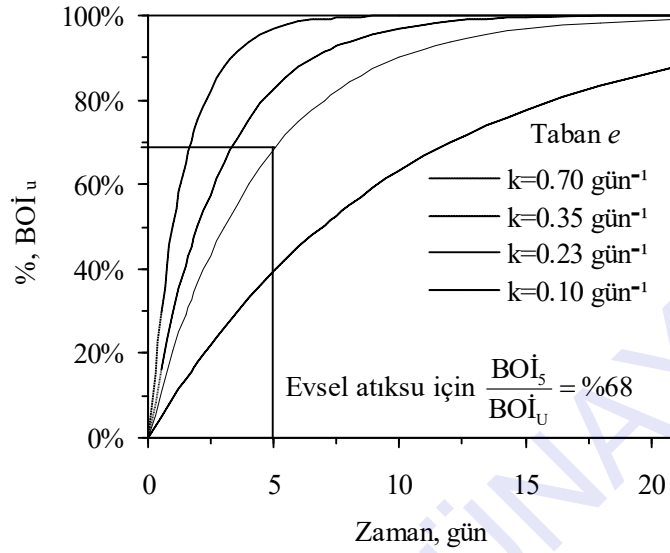
Şekil 28 Farklı ayrışma hızlarında  $BOI$ 'nin zamanla değişimi;

**a:** Aynı  $BOI_u$  (500 mg/l) için ayrışma hızının  $BOI_5$ 'e etkisi;

**b:** Aynı  $BOI_5$  için (220 mg/l) ayrışma hızının  $BOI_u$ 'ye etkisi,

Tablo 18 Karbonlu organik maddelerin ayrışma hızı  
(Mihelcic, 1999; Rittmann ve McCarty, 2001)

Atıksu türü	$k$ , gün <sup>-1</sup> (taban $l_0$ )	$k$ , gün <sup>-1</sup> (taban $e$ )	$BOI_5/BOI_u$
Ham evsel atıksu	0.35–0.70	0.15–0.30 <b>(0,23)</b>	0.68
Arıtılmış atıksu	0.10–0.35	0.05–0.15 <b>(0,10)</b>	
Kirlenmemiş akarsular	<0.05	<0.02	
Aktif biyokütle (aktif çamur)		0.1	0.40
Çözülmüş mikrobiyal ürün (soluble microbial product)		0.03	0.14



Şekil 29 Biyokimyasal reaksiyon hızına bağlı olarak  $BOİ_t/BOİ_u$  oranı

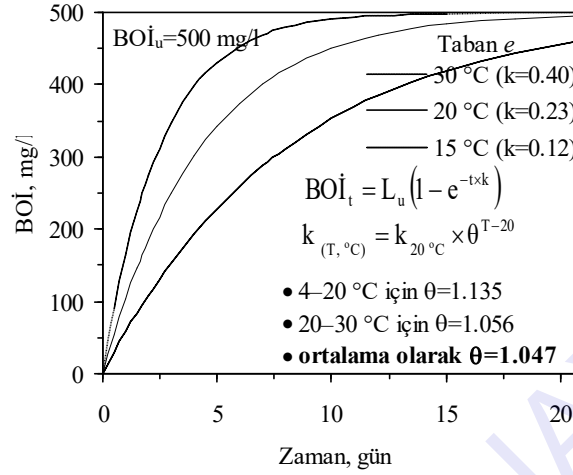
### 13.1 Sıcaklığın Biyokimyasal Ayrışma Hızına Etkisi

Ayrışma hızını etkileyen diğer önemli parametre ise sıcaklıktır. Hemen bütün biyokimyasal reaksiyonlar sıcaklıktan etkilenir.  $BOİ$  standart olarak  $20 \pm 1$  °C’de tayin edilir. Farklı atıksularda ve farklı laboratuarlarda yapılan deney sonuçlarının birbirleri ile mukayese edilebilmesi için standartlaştırılmış parametrelerin sabitlenmesi gerekir. Mesela,  $BOİ$  deneyini  $+4$  °C’de gerçekleştirip,  $20$  °C’deki alıcı su ortamına simüle etmek doğru değildir (Mihelcic, 1999).

Farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hızı aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$k_{(T, ^\circ C)} = k_{20^\circ C} \times \theta^{T-20} \quad (98)$$

$\theta$ : sıcaklık katsayısı, ( $4-20$  °C için  $\theta=1.135$ ;  $20-30$  °C için  $\theta=1.056$ , ortalama olarak  $1.047$  alınabilir. Ancak  $\theta$  için alınan ortalama  $1.047$  değeri  $20$  °C’den düşük sıcaklıklar için uygun olmayabilir. Sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi Şekil 30’de gösterilmiştir.



Şekil 30 Sıcaklığın biyokimyasal reaksiyon hızına etkisi (20 °C’de k=0.23 gün<sup>-1</sup>, taban e)

### 13.2 Biyolojik Proseslerde Çözünmüş Mikrobiyal Ürünler (ÇMÜ) - Biyo-ayrışamayan Organik Maddeler

Biyolojik arıtmaya karşı dirençli olan organik maddeler refrakter organik madde olarak da adlandırılmaktadır. Bu refrakter organik maddelerin toksik maddelerden farkı, biyolojik prosesi etkilememesidir. Mikroorganizmalar bu tür organik maddeleri ayrıştıramazlar. Biyo-ayrışamayan organik maddelerin bir kısmı biyolojik prosesin son ürünleri olabilir ve ÇMÜ adını alır (Harmsen, 1983). Benzer türdeki biyolojik ayrışmaya dirençli (refrakter) organik maddeler, genellikle hem aerobik hem de anaerobik arıtmaya karşı aynı direnci gösterir (Gourdon vd., 1989b). Bu organik maddeleri, karakterize etmek oldukça zor olmakla birlikte, fonksiyonel grup analizleri ve elementel analizlerle yapıları tanımlanabilmektedir. ÇMÜ’ler; boyutları 0.45 µm’den küçük olan ve molekül ağırlıkları 1000-10<sup>8</sup> arasında değişen yüksek moleküler ağırlıklı humik ve fulvik asitlerden, organik asitlerden, aminoasitlerden, antibiyotiklerden, polisakaritlerden, proteinlerden, nükleik asitlerden, hücre dışı enzimlerden ve bazı hücre fragmentlerinden oluşur (Rittmann vd., 1987). Biyolojik proseslerde ÇMÜ oluşumunu etkileyen parametreler; atıksu içerisindeki organik bileşenlerin türü, konsantrasyonu, işletme koşulları, karbon/nütriye oranıdır. (Schiener vd., 1998),

Huang vd. (2000), protein, glikoz ve endüstriyel glikoz ile hazırlanan sentetik evsel atıksuda 132 ve 245 günlük çamur yaşları için ÇMÜ oluşumunu ve oluşan ürünlerin molekül boyutu dağılımını incelemişler; molekül ağırlığı 100 000’den büyük olan organik maddeler 132 günlük çamur yaşında %34’ten 245 günlük çamur yaşında %16’ya düştüğünü belirtmişlerdir. Molekül ağırlığı 3000-30 000 arasında olan organikler ise sırasıyla %33’ten

%23'e düşmüştür. Aynı çalışmada molekül ağırlığı 3000'den düşük organik maddelerin %33'ten %52'ye çıktığı tesbit edilmiştir. Kuo vd., (1996), ise çamur yaşının uzun tutulması ile ÇMÜ konsantrasyonunun arttığını tesbit etmişlerdir. Kuo ve Parkin (1996), anaerobik ortama 0.25-0.50 kg KOİ/m<sup>3</sup>-gün aralığında değişen organik yükleme hızı ile glikoz besleyerek, 15, 25 ve 40 gün çamur yaşı için çıkış KOİ değerlerinin sırasıyla, 54, 126 ve 291 mg/l olduğunu ve çamur yaşının artmasıyla mikrobiyal ürünlerin molekül ağırlığının arttığını tesbit etmişlerdir. Noguera vd. (1994) 40 günlük çamur yaşı için proses çıkışındaki organik maddelerin hemen tamamının ÇMÜ'den kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Daha kısa bekletme süreleri için de ÇMÜ konsantrasyonu hemen hemen aynıdır, fakat uçucu yağ asiti birikmesi sebebiyle ÇMÜ'lerin önemi azalır.

Grady vd., (1984), %65'i yüksek moleküler ağırlıklı organik asitlerden müteşekkil ve KOİ'si 1090 mg/l olan bir sentetik atıksuyun aktif çamur ile arıtımında, arıtma çıkışındaki organik maddelerin molekül boyutu dağılımını inceleyerek, %55'den fazlasının molekül boyutunun 1000 daltondan düşük olduğunu vurgulamışlardır.

Sonuç olarak, biyolojik arıtma çıkışı atıksularında çözülmüş organik maddeler; ham atıksudaki substratın biyo-ayrışabilir kısmından, çözülmüş mikrobiyal ürünlerden (ÇMÜ) ve ayrışmanın ara ürünlerinden müteşekkildir. Biyolojik proseslerin çıkışındaki organik maddelerin az bir kısmı orijinal substrattan kaynaklanır. Arıtılmış atıksudaki çözülmüş organik maddelerin önemli bir kısmını mikrobiyal ürünler teşkil etmektedir (Namkung ve Rittmann, 1986; Rittmann vd., 1987; Noguera vd., 1994; Kuo, vd., 1996; Berker vd., (1999). Birçok araştırmacı ÇMÜ seviyesinin ham KOİ'nin %0.2-1.3'ü kadar olduğunu vurgulamıştır (Grady ve Williams, 1975; Daigger ve Grady, 1977). Tüylüoğlu (2001), seyrelterek KOİ'si 2008 mg/l'ye indirilmiş genç depo sahası sızıntı sularının inert KOİ'sinin 85 mg/l olduğunu tesbit etmiştir.

Chian ve DeWalle, (1977b), membran ve jel ayırma teknikleri ile molekül ağırlığı 500-1000 arasında olanları başlıca karboksil ve aromatik hidroksil grupları içeren fülvik asitler, molekül ağırlığı 10 000'in üzerinde olanları ise karbonhidratlı humik maddeler olarak tanımlamışlardır.

ÇMÜ'ler biyo-ayrışabilir olmadığından biyokimyasal oksijen tüketimi temeline dayanan yöntemlerle tesbit edilemezler (Hao ve Lau, 1988). Ancak, Gaudy ve Blachly, (1985) aerobik arıtma sonrası kalan organik maddelerin %90'ının anaerobik olarak arıtılabileceğini belirtmişlerdir. Berker vd. (1999) yüksek moleküler ağırlıklı ÇMÜ'in küçük moleküler

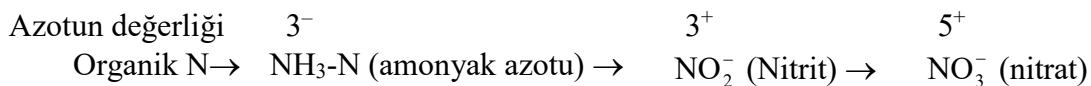
ağırlıklı ÇMÜ'e göre biyolojik olarak daha kolay ayrışabildiğini ve özellikle 1 kDa'dan küçük olan ÇMÜ'in zor ayrıştığını belirtmişlerdir. Diğer taraftan Bae vd., (1999) ise molekül ağırlığı 30 000'in üzerinde olan organik maddelerin biyolojik arıtmaya karşı dirençli olduğunu, molekül ağırlığı 1000'in altında olan organik maddelerin aktif çamur prosesi ile kolayca asimile edilebildiğini vurgulamışlardır. Rittmann vd. (1987), ÇMÜ'in biyolojik olarak ayrışabilir olduğunu, ancak biyo-ayırma hızının düşük olduğunu belirtmişlerdir.

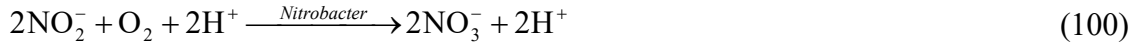
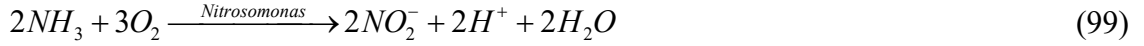
ÇMÜ oluşumu, mikrobiyal gelişmeyle birlikte ve mikrobiyal gelişmeden bağımsız olarak, oluşum mekanizmasına göre ikiye ayrılır. Mikrobiyal gelişmeden kaynaklanan ÇMÜ oluşumu, birim hücre başına tüketilen substrat miktarına ya da hücre gelişme hızına bağlı iken mikrobiyal gelişmeden bağımsız olan ÇMÜ oluşumu reaktör içerisindeki mikroorganizma konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Noguera vd., (1994) ÇMÜ'lerin önemli bir bölümünün mikrobiyal gelişmeden kaynaklandığını ortaya koymuşlardır.

Namkung ve Rittmann (1986), substrat olarak fenol kullanarak lâboratuar ölçekli aerobik bir biyofilm reaktörde ÇMÜ oluşumunu incelemişler ve reaktör çıkışındaki çözünmüş organik karbonunun %85'lik kısmının ÇMÜ'den oluştuğunu, az bir kısmının artılamayan orijinal substrattan kaynaklandığını tesbit etmişlerdir. Ayrıca çalışmada substrat kullanımından kaynaklanan ÇMÜ oluşumunun biyokitle miktarına bağlı ÇMÜ oluşumundan daha önemli olduğunu, reaktör çıkışındaki çözünmüş organik karbonun %70'den fazla kısmının molekül ağırlığının 1000 dalton'dan fazla olduğunu ve reaktör çıkışındaki çözünmüş organik karbon ve ÇMÜ konsantrasyonunun giriş substrat konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu belirtmişlerdir. Noguera vd. (1994), glikoz ve asetatı işaretleyerek anaerobik ortamda asit ve metan üretimi safhalarındaki ÇMÜ oluşumunu incelemişler; ÇMÜ'in asit üretimi safhasında biriktiğini, metan fazında ÇMÜ birikmesi olmadığını bulmuşlardır.

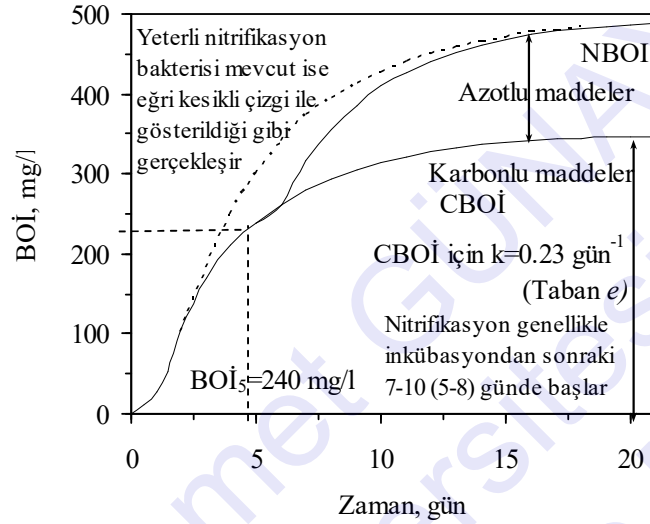
### 13.3 Azotlu Organik Maddelerin Ayrışması

Arıtılmamış atıksu içerisinde az sayıda da olsa nitrifikasyon bakterileri mevcuttur. Ancak nitrifikasyon bakterileri BOİ deneyinde 8–10 günlük sürede önemli miktarda oksijen tüketecek seviyeye ulaşamaz. 8–10 günden sonra amonyak azotu oksitlenmeye başlar ve BOİ deneyinde hatalara sebep olur. BOİ deneyinde inkübasyon süresi olarak 5 gün seçilmesinin en önemli sebebi nitrifikasyon bakterilerinin sebep olabileceği girişimi önlemektir. Azotlu organik maddelerin ayrışması şu şekilde gerçekleşir;





Damlatmalı filtre ya da klasik aktif çamur sistemi gibi biyolojik arıtma çıkışı atıksularında önemli miktarda oksijen kullanabilecek kadar nitrifikasyon bakterisi bulunabilir. Bu gibi durumlarda değişik kimyasallarla nitrifikasyon bakterilerinin aktiviteleri engellenebilir.



Şekil 31 Azotlu ve karbonlu maddelerin ayrışma süreci

BOİ deneyinin doğru şekilde sonuçlandırılabilmesi için Standart Metotlara göre aşağıdaki hususların optimize edilmesi gerekir (Mihelcic, 1999);

1. **Uygun mikroorganizmanın mevcut olması:** BOİ deneyinde biyo-ayrışabilir organik maddeleri oksitleyebilen mikroorganizmaların (birçok bakteri türü ve protozoa vb.) mevcut olması gerekir. Bu tür mikroorganizmalar çoğu ham ve arıtılmış atıksularda ve çoğu yüzeysel sularda bulunabilir. Dezenfekte edilmiş atıksularda, yüksek sıcaklığa ya da ekstrem pH değerlerine maruz kalmış atıksularda ve bazı yüzeysel sularda yeterli mikroorganizma bulunmayabilir. Bu gibi durumlarda organik maddelerin oksitlendiğinden emin olmak için numuneye aşı olarak mikroorganizma ilave edilir.
2. **Sabit ve uygun sıcaklık:** Hemen bütün biyokimyasal reaksiyonların hızı sıcaklıktan etkilenir. BOİ deneyinde, farklı laboratuvarlarda yapılan ya da farklı numunelerin BOİ'lerinin karşılaştırılabilmesi için numuneler  $20 \pm 1$  °C'de inkübe edilir. Mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen reaksiyonların hızı 0-30 °C aralığında sıcaklık arttıkça artar. Bir atıksuyun BOİ'sini 4 °C'de tesbit edip +20 °C'deki alıcı



ortam etkilerini ortaya koymak doğru olmaz.

3. **Süre:** İnkübe edilmiş BOİ numunesinin ÇO konsantrasyonu zamanla azalır. ÇO konsantrasyonundaki azalma birinci merteye reaksiyon (üssel fonksiyon) kinetiğine uymakla birlikte tam oksitlenme birkaç hafta alır. Standart inkübasyon süresi 5 gün olarak alınır. Bu süre mikroorganizmaların fiziksel ve kimyasal çevresel koşullara aklimasyonu (durgunluk safhası) için yeterlidir. 5 günlük sürede üssel çoğalma fazına ulaşılır ve önemli derecede oksidasyon gerçekleşir, ancak, organik maddelerin tümüyle oksidasyonu gerçekleşmez. Bu süre inkübasyon için kritik değildir ancak deney sonuçları rapor edilirken inkübasyon süresi belirtilmelidir. BOİ için standart prosedür 5 gündür, ancak, ayrışma kinetiği ile ilgili veri elde etmek için daha uzun inkübasyon süreleri de uygulanabilir.
4. **Karbonlu ve azotlu maddelerin BOİ'lerinin ayırt edilmesi:** Nitrifikasyon bakterileri tarafından amonyak azotunun oksidasyonunu inhibe etmek için 2-kloro-6-trikloro metil ya da pridin gibi bir kimyasal madde ilave etmek gerekir. Azotlu maddelerin BOİ'si inhibe edilmiş ve inhibe edilmemiş numuneler arasındaki farktan hesaplanır. Eğer inhibitör ilave edilmişse sonuç CBOİ olarak ifade edilir; inhibitör ilave edilmeyen numunelerin sonuçları BOİ olarak rapor edilir.
5. **Yeterli ÇO:** Test süresi sonunda numunenin ÇO'ü tamamen tükenmemelidir. Oksijenin tamamen tükenmesi BOİ'nin düşük tesbit edilmesine yol açar. Çünkü, organik maddelerin potansiyel oksijen ihtiyacı tümüyle karşılanmamış olur. Bu problem numunenin seyreltilmesiyle aşılanır.
6. **Yeterli nütrient:** Bazı su ya da atıksu numuneleri sınırsız mikrobiyal gelişmeyi destekleyebilecek yeterli inorganik nütrientleri içermeyebilir. Bu durumda numuneye ya da seyrelme suyuna P, Mg, Fe, Ca, ve S gibi inorganik nütrientler ilave edilir.
7. **İnkübasyon süresince ÇO kazanımının engellenmesi:** Fotosentetik oksijen üretimini engellemek için numuneler karanlıkta inkübe edilir. BOİ şişelerinin doldurulması esnasında içerisinde hava kabarcıklarının kalması engellenmelidir.
8. **Uygun pH:** Standart BOİ tayininde mikrobiyal aktivite için fosfat tampon çözeltisi ilave edilerek pH 6.5-7.5 arasına ayarlanır.
9. **Toksik etki:** Endüstriyel atıksularda toksik organik maddeleri ya da ağır metalleri içeren atıksu numuneleri seyreltilir. Bu gibi durumlara genellikle toksisitenin yapısına



bağlı olarak ayrı ilave çalışmalar yapmak gerekir.

BOİ deneyinde aşağıdaki hususları içeren sınırlamalar söz konusudur (Muslu, 1985).

- BOİ'si tayin edilecek atıksuya alışmış, yüksek konsantrasyonda aktif mikroorganizma içeren aşıya ihtiyaç vardır.
- Atıksu toksik maddeler içeriyorsa n tasfiye yapmak gerekir.
- Sadece biyolojik olarak ayrışabilen organik maddeler ölçülebilir.
- Çözünmüş formdaki organik maddeler tketicildikten sonra deney anlamlı sonuçlar vermeyebilir.
- Günümüzde çoğu parametre için ölçüm sonuçlarının anlık olarak alınabildiği göz önüne alınırsa, deneyin sonuçlanması için 5 gün gibi uzun zamana ihtiyaç vardır.

### 13.4 BOİ Deneyi

BOİ'nin tayini için, organik maddelerin biyokimyasal oksitlenmesi sırasında kullanılan çözünmüş oksijenin ölçülmesi gerekir. Anlamlı sonuçların elde edilmesi için organik madde ihtiva eden su numunesinin özel olarak hazırlanmış bir seyreltme suyu ile karıştırılması gerekir. Su numunesinin kâfi miktarda saprofitik bakteri ihtiva etmemesi halinde seyreltme suyuna bakteri aşılmalıdır. Böylece su numunesinin sabit bir sıcaklıkta (20°C), belirli bir süre (5 gün) muhafazası -yani inkubasyonu- sırasında yeterli oksijen ile besi maddeleri ve bakterilerin bir arada bulunması sağlanmış olur. Eğer bir kullanılmış su numunesi söz konusu ise, bunun içinde zaten bol miktarda mikroorganizma mevcut olduğundan, seyreltme suyunun mikroorganizma ile aşılmasına gerek yoktur.

Sonuç olarak bir su numunesinin biyokimyasal oksijen ihtiyacı, sadece organik maddenin kısıtlı olduğu ve atmosferden oksijen alamayacağı koşullarda, karanlıkta ve 20 °C sabit sıcaklıkta, 5 gün süre ile bekletilen bir miktar numunenin, karbonlu organik maddelerin yükseltgenmesinden dolayı başlangıçta bilinen çözünmüş oksijen konsantrasyonu değerinde meydana gelen azalma miktarına eşittir.

Standart BOİ deneyinde aşağıdaki koşullar sağlanmalıdır:

- a. **Zehirli maddeler olmamalı.**
- b. **Uygun pH ve ozmotik koşullar:** Bunun için ortama K, Na, Ca, Mg tuzları eklenir. Gerektiğinde nötralizasyon yapılır.
- c. **Besleyici elementlerin mevcudiyeti:** Ortama ayrıca N, P, Fe, S bileşikleri eklenir. Böylece deney sırasında mikroorganizmaların gelişmesinde tek kısıtlayıcı faktörün organik karbon olması sağlanır.
- d. **Karanlık ortam ve sabit sıcaklık** ( $20 \pm 2$  °C)
- e. **Aşılama:** Numunede yeterli miktar ve türde mikroorganizma olmaması durumunda, ortama bir miktar taze lağım suyu konur.
- f. **Seyrelme:** Numunedeki oksijen miktarı, organik maddelerin parçalanması için yeterli olmalı ve deney sonunda, organik maddeler oksijenin tamamını tüketmemeli ve 5 gün sonundaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu 1 mg/l'nin altına düşmemelidir.
- g. **Deney neticelerinin nitrifikasyondan etkilenmemesi:** Uygun şartlarda, karbonlu

organik maddelerden başka, deney şişesindeki azotlu maddeler ve bu arada besleyici olarak eklenen amonyak azotu biyolojik süreçlerle yükseltgenerek çözülmüş oksijeni tüketir. Bunu önlemek için inhibitör kullanılır.

## Girişim

Ölçüm esaslarında belirtilen koşulların herhangi birinin yerine gelmemesi girişime yol açar. Önemli miktarda nitrit içeren numunelerde, nitritin yükseltgenmesi girişim yapabilir. Ayrıca, deneyde kullanılan bütün kapların (seyreltme suyu kabı, BOİ şişeleri, mezürler, pipetler v.b.) temizliğine son derece dikkat edilmelidir. Temizleme çözeltisi, deterjan veya daha önceki deneylerden kalan organik madde kalıntıları, girişim kaynaklarıdır.

## Numune Alma ve Koruma

Numuneler +4 °C'ye soğutularak en fazla 48 saat korunabilir. Bu sebeple BOİ deneyi, numune alınır alınmaz hemen yapılmalıdır.

## Deneysel Yöntem:

### Araç ve Gereçler

1. **İnkübasyon veya BOİ şişeleri:** BOİ şişeleri 250–300 ml kapasitede cam kapaklı, numaralı özel şişelerdir.
2. **İnkibatör:** Termostatik kontrollü  $20 \pm 2$  °C'de çalışan ve numunedeki bulunabilecek alglerin oksijen üretimine engel olmak için tamamen karanlık tutulabilen cihazlardır.

### Reaktifler

1. **Seyreltme suyu:** Distile su ya da deiyonize su kullanılmalıdır. Ayrıca, su 0.01 mg/l'den az bakır içermeli, klor, kloraminler, organik madde, asit ve hidroksit alkalitesi içermemelidir.

### Besleyici çözeltiler:

- a. **Fosfat tampon çözeltisi:** 8,5 gr potasyum dihidrojen fosfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), 21.75 gr dipotasyum hidrojen fosfat ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), 33,4 gr disodyum hidrojen fosfat heptahidrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ve 1,7 gr amonyum klorür ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), yaklaşık 500 ml distile suda çözülür ve litreye tamamlanır. Bu tampon çözeltinin pH'sı 7,2 olmalıdır. Bu ya da bundan sonraki çözeltilerden herhangi birinde biyolojik gelişme belirtileri görülürse, çözelti atılarak yenisi hazırlanır.

- b. **Magnezyum sülfat çözeltisi:** 22.5 gr ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) distile suda çözülür ve litreye tamamlanır.
- c. **Kalsiyum klorür çözeltisi:** 27.5 gr susuz  $CaCl_2$  distile suda çözülür ve litreye tamamlanır.
- d. **Demir (III) klorür çözeltisi:** 0.25 gr  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  distile suda çözülür ve litreye tamamlanır.
- e. **Asit ve alkali çözeltiler,** 1 N: Asidik veya bazik olan kullanılmış su numunelerinin nötralizasyonunun sağlanması gerekir. Bunun için 1 N NaOH veya 1 N  $H_2SO_4$  kullanılır.
- f. **Sodyum sülfid çözeltisi:** 1.575 gr susuz  $Na_2SO_3$ , 1 lt distile suda çözülür. Bu çözelti dayanıklı olmadığından günlük olarak hazırlanmalıdır.

### Aşılama

Aşılama işleminin amacı atıksuya organik maddeyi oksitleme özelliğine sahip mikroorganizmaların verilmesidir. Bu tip mikroorganizmalar evsel atıksularda yüzeysel sulara ve klorlanmamış çıkış sularında mevcut olduklarından aşılama işlemi bu tip suların BOİ analizlerinde gereksizdir ve kullanılmaz. Eğer numune klorlama, yüksek sıcaklık, ekstrem pH değerleri sonucu çok az miktarda mikroorganizma içeriyor yada hiç içermiyorsa, bu numunelerin aşılması gerekir. Standart aşılama maddesi, çöktürülmüş ve 20°C'de 24–36 saat saklanmış evsel atıksudur. Bazı numuneler, örneğin bazı endüstriyel atıksular çok az mikroorganizma içerdiklerinden aşılama işlemi gerektirirler. Evsel atıksu ile aşılandıklarında bile içerdikleri bir kısım organik maddenin indirgenmesi mümkün olmaz. Bu tip atıkların BOİ analizinde, bu atıklara adapte olmuş özel aşılama kullanımı uygundur. Bu aşılama ya biyolojik arıtma üniteleri çıkış sularından alınır veya atığın deşarj edildiği yüzeysel sudan ve tercihen deşarj noktasından 3–8 km aşağısından alınır. Genellikle kullanılan aşı miktarı 1–2 ml/l'dir. Bazı atıklara adapte olmuş özel aşılama kullanımında, bu miktar arttırılabilir.

### Deneyin yapılışı

#### Seyreltme suyunun hazırlanması

Seyreltme suyu mikroorganizmaların yaşaması ve gelişmesini kolaylaştıracak inorganik tuzlar ihtiva etmeli, toksik elementleri içermemeli, doyunluğa yakın çözünmüş oksijeni

bulunmalıdır. Bu amaçla 20°C'deki distile su veya deiyonize su kullanılır. Distile suyun havalandırılması, bir hava pompasına bağlı difüzör kullanılarak ya da seyreltme suyunu kısmen dolu bir kaptaki şiddetle çalkalayarak sağlanabilir. Havalandırılmış distile su ağzı pamuk tıkaçla kapatılarak korunur. İstenen hacimde distile su, uygun bir kaba alınır ve 1 lt su başına 1 ml fosfat tamponu, 1 ml MgSO<sub>4</sub> çözeltisi, 1 ml CaCl<sub>2</sub> çözeltisi ve 1 ml FeCl<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilir. Bu karışım karıştırılarak veya bir hava pompası ile havalandırılır.

### **Aşılama**

Aşılama sırasında kullanılacak lağım, ana kollektörlerden alınmalı ve zehirli olmamasına dikkat edilmelidir. Lağım alındıktan sonra 24 saat içinde kullanılmalı ve kullanılıncaya kadar sürekli havalandırılmalıdır. Aşılama az önce havalandırma durdurulup lağım çökeltilir. Aşılama için üstteki çözünmüş ve kolloidal kısım-üst su-kullanılır. Akarsulara boşaltılan endüstriyel atıkların BOİ'sinin tayininde, aşı olarak lağım yerine deşarj noktasının mansabında akarsulardan alınmış numunelerin şartlandırılarak kullanılması daha iyi sonuç verebilir. Şartlandırma için, numune sürekli havalandırılır ve düzenli olarak günde bir kaç kez atıkla beslenir.

### **Ön işlemler**

Kostik alkalinite veya asidite içeren numuneler pH 7'ye kadar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya NaOH ilavesi ile nötralize edilir.

- Artık klor içeren numuneler ya 1–2 saat bekletilir ya da klor kalıntıları Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ilavesi ile giderilir.
- Zehirli maddeler içeren sular bu zehirli maddelerin giderimi için özel işlemlere tabi tutulur.
- 9 mg/l'den fazla çözünmüş oksijen içeren numuneler veya alglerin aktif olarak geliştiği bölgelerden alınan numunelerin havalandırma veya şiddetli karıştırma ile çözünmüş oksijen konsantrasyonu doygunluğa kadar azaltılır. Bunun için numunenin sıcaklığı 20 °C'ye getirilerek ve kısmen doldurulmuş ağzı açık şişede hızla karıştırılarak çözünmüş oksijen konsantrasyonu doygunluğa getirilir.

### **Seyreltme tekniği**

Numunenin harcayabileceği çözünmüş oksijen miktarı göz önüne alınarak çeşitli seyreltme oranları kullanılır:

1. İçme suları için seyreltme yüzdesi yarı yarıya olabilir.
2. Çöktürülmüş evsel atıksularda BOİ aralığı genellikle 50–200 mg/l'dir ve seyreltme yüzdesi % 2–3 ve % 3–4 olabilir.
3. Arıtma işleminden geçirilmemiş atıksularda BOİ aralığı 100–300 mg/l'dir ve bunlarda seyreltme yüzdesi % 1–2 olabilir.
4. Kirlenmiş nehir sularında seyreltme yüzdesi % 25–100 olabilir.
5. Göl suyu, nehir suyu, çay suyu için durumuna göre seyreltme yüzdesi % 10–20 veya % 50 olabilir.
6. Çok kirlenmiş atıksular veya endüstriyel atıksular için % 1-2'lik seyreltme yapmadan önce bir kısım atıksu 10 kısım seyreltme suyu ile seyreltilir. Genellikle 1/500, 1/1000, 1/2000 seyreltme oranları bu tip atıksuların BOİ'sinin ölçümünde iyi sonuçlar vermektedir. Diğer bir yöntem ise, atıksuyun tahmini BOİ<sub>5</sub>'ine göre seyreltme oranı seçimidir. Tahmini BOİ<sub>5</sub>'e karşılık, seçilecek % karışım seyreltme oranları aşağıdadır.

Tahmini BOİ (mg/l)	Seyreltme %
0 – 7	100
4 – 14	50
10 – 35	20
20 – 70	10
40 – 140	5
100 – 350	2
200 – 700	1
400 – 1 400	0.5
1 000 – 3 500	0.2
2 000 – 7 000	0.1
4 000 – 14 000	0.05
10 000 – 35 000	0.02
20 000 – 70 000	0.01

1. Gün ÇO Tayini:10.07.2017			5. Gün ÇO Tayini:15.07.2017			
	Şişe No	Seyrelme	Aşı, ml/l	1. Gün ÇO	5. Gün ÇO	BOİ, mg/l
1. Num. adı Gıda San atıksuyu 400 mg/l BOİ5	5	10/1000	2	8,3		420
	12				4,1	
	17	15/1000		8,3		406
	56				2,2	
2. Num. adı						
AŞI						
Seyrelme Suyu						

Bunun için, bir mezürde toplam hacim 1 litre olacak şekilde seyreltmeler hazırlanır. Her örnek için beklenen BOİ değerinin karşısındaki seyreltmeden başka, tabloda onun üstünde ve altında yer alan seyreltmeler de yapılır. Böylece her örnek için üç seyreltme yapılmış olur.

**Örnek:** Numunenin BOİ'sinin 500 mg/l civarında olması bekleniyorsa, en uygun seyreltme oranı (tablodan) % 1 olarak bulunur. 1 litrelik hacim için numune kabı iyice çalkalanarak pipetle;

$$\frac{1}{100} \times 1000 = 10 \text{ ml numune alınır.}$$

Tabloda %1'in bir altında ve bir üstündeki seyreltme oranları %2 ve %0.5'tir ve bunlar için de sırayla 20 ml ve 5 ml numune alınır.

Her bir seyreltme için alınan numune mezüre konur. Üzerine 0.6 mg/l'den çok aşı düzeltilmesine neden olacak miktarda, yani 1-2 ml aşı konur. Daha sonra seyreltme suyu ile litreye tamamlanır.

Bir cam bagetle mezür iyice karıştırılır.

pH'sı 6.5–8.5 sınırları dışında kalan seyreltmeler, 1 N NaOH veya 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile nötralize edilerek pH'sı 7'ye getirilir.

Numune ile karışık seyreltme suyu, mezürden bir lastik boru yardımıyla sifonlanarak (hava almadan) üç BOİ şişesine doldurulur. Şişelerde hava kabarcığı kalmamalıdır. Bunun için BOİ şişesi kapağı ile şişeye vurularak olabilecek hava kabarcıkları bertaraf edilir.

Şişelerin ağzı kapatılarak ikisi beş gün sonra çözünmüş oksijen tayini yapılmak üzere inkibatöre konur. Diğerinde ise hemen çözünmüş oksijen tayini yapılır. İnkibatördeki şişelerin kapak kısmı dışarıdan hava almaması için distile su ile doldurulur ve beş günlük inkibasyon süresince kontrol edilerek eksildikçe ilave edilir.

### **İnkübasyon**

Şahit seyreltme suyu ve seyreltilmiş numuneler 20 °C'de 5 gün süre ile karanlıkta inkübe edilir. 5 gün sonunda inkübatörden alınan numunelerde ve şahitte çözünmüş oksijen tayini yapılır. İnkübatörden çıkarılan numunelerin çözünmüş oksijen konsantrasyonunun en az 1 mg/l, ve birinci gün tayin edilen çözünmüş oksijen ile beşinci gün sonunda tayin edilen çözünmüş oksijen konsantrasyonları farkının en az 2 mg/l olması istenir. Bunu sağlayan seyreltme oranları güvenilirdir.

### **Aşı Düzeltmesi**

Eğer numune aşılammışsa, aşılama suyunun harcadığı çözünmüş oksijen, aşılama suyu çeşitli seyreltilerde 5 gün inkübe edilerek ve bunlar arasında % 40–70 çözünmüş oksijen harcayan seyreltiler esas alınarak yapılan hesap uyarınca göz önüne alınır ve BOİ'de gerekli düzeltme yapılır. Aşı düzeltmesi için, aşı olarak kullanılan havalandırılmış lağımdan seyreltme suyu ile %2 ve %5'lik iki seri seyreltme hazırlanır. Bu seyreltmeler de inhibitöre konur. Yapılan seyreltmelerden 5 günde %40–70 çözünmüş oksijen tüketimi yapan bir tanesi aşı düzeltme hesabında kullanılır.

### **Seyreltme suyu kontrolü**

Üç BOİ şişesi, aşılammamış seyreltme suyu ile doldurulur. Ağzı kapatılır ve ikisi inkübatörde 20 °C'de tutulur ve birinde hemen çözünmüş oksijen tayini yapılır. İlk gün ve beşinci gün oksijen tüketimleri farkı 0.2 mg/l'yi geçmemelidir. Gözlenen tüketim, aşı kullanılmayan seyreltmelerde, seyreltme suyu düzeltmesi hesabında kullanılır.



### Glikoz-glutamik asit kontrolü

BOİ deneyi bir biyo-sınama işlemidir. Bu nedenle elde edilen sonuçlar kullanılan uygun olmayan aşılardan ve toksik maddelerden büyük ölçüde etkilenir. Aktif olmayan aşılardan ve toksik bileşikler içeren seyreltme suları ile elde edilen BOİ değerleri genellikle düşüktür.

Seyreltme suyunun kalitesi, aşının etkinliği ve analizcinin tekniği, periyodik olarak belli BOİ'ye sahip saf organik bileşiklerin kullanılması ile kontrol edilebilir. Genellikle BOİ tayininde glikoz + glutamik asit karışımı (her birinden 150 mg/l olmak üzere) bu amaç için uygun bulunmuştur. Bunun için: 103 °C'de 1 saat kurutulmuş glikozdan ve glutamik asitten ayrı ayrı 150 mg tartılır ve pipetle 5 ml alınarak ölçülür. BOİ şişesine konur. Aşılı seyreltme suyu ile şişe doldurulur ve 20 °C'de 5 gün inkübe edilir. Glutamik asit karışımının BOİ<sub>5</sub> değerleri farklıdır. Örneğin çökeltmiş taze evsel atıksu aşısı ile BOİ<sub>5</sub> 218 mg/l, nehir suyu aşısı ile BOİ<sub>5</sub> değeri 224–242 mg/l, aktif çamur çıkış suyu aşısı kullanıldığında ise BOİ<sub>5</sub> değeri 221 mg/l bulunmuştur.

### Ani çözülmüş oksijen ihtiyacı

Demir (II) iyonu, sülfid, sülfat ve aldehit gibi moleküler oksijen ile yükseltgenebilen maddeler, alıcı suda bir yük oluşturduğundan dikkate alınması gerekir. Böyle bir substratın toplam oksijen ihtiyacı hesaplanan ilk çözülmüş oksijen değeri ya da ani oksijen ihtiyacı (AOİ) ile 5 günlük BOİ'nin toplamı kullanılarak bulunabilir. Ani oksijen ihtiyacının bulunması için, numunenin çözülmüş oksijen değeri ile seyreltme suyunun çözülmüş oksijen değerleri ölçülür. Numune uygun bir şekilde seyreltilir ve 15 dakika sonra çözülmüş oksijen değeri ölçülür. Hesaplanan ve 15 dakika sonra ölçülen çözülmüş oksijen değerleri arasındaki fark, ani oksijen ihtiyacı değerini verir.

### Hesaplama

Aşılama Yapıldığında;

$$BOİ_5 = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) \cdot f}{p} \quad (101)$$

Aşılama Yapılmadığında;

$$BOİ_5 = \frac{(D_1 - D_2)}{p} \quad (102)$$

Burada;

D<sub>1</sub>: Numunenin hazırlandıktan 15 dakika sonraki çözülmüş oksijen değeri, mg/l

D<sub>2</sub>:Seyreltik numunenin 5. gün sonundaki çözünmüş oksijen değeri, mg/l.

B<sub>1</sub>:Aşının birinci gün çözünmüş oksijen değeri, mg/l.

B<sub>2</sub>:Aşının beşinci gün çözünmüş oksijen değeri, mg/l.

p:Numunenin seyreltme oranı (ondalık kesir olarak).

f: Numunedeki aşının kontroldeki aşıya oranı (seyrelti faktörü).

$$f = \frac{\text{Aşının seyrelmedeki oranı}}{\text{Aşı seyreltme oranı}} \quad (103)$$

Ani Oksijen İhtiyacı (AOİ):

$$\text{AOİ} = \frac{(D_c - D_1)}{p} \quad (104)$$

Burada,

D<sub>c</sub>: Seyreltme sonucu başlangıçtaki çözünmüş oksijen değeri, mg/l.

### 13.5 Çözülmüş Problemler

#### Örnek 1: BOİ deney sonuçlarının hesaplanması

Bir endüstriyel atıksu numunesinin BOİ<sub>5</sub>'ini tesbit etmek üzere farklı seyreltme oranları için ölçülen çözünmüş oksijen konsantrasyonları aşağıdaki gibidir. Numunenin ve aşının BOİ<sub>5</sub>'ini hesaplayınız.

#### Çözüm

1. Gün ÇO Tayini: 22.03.2005			5. Gün ÇO Tayini: 27.03.2005			
	Şişe No	Seyrelme	Aşı, ml/l	1. Gün ÇO	5. Gün ÇO	BOİ, mg/l
1. Num. Adı <b>Endüstriyel atıksu</b> BOİ <sub>u</sub> ≡KOİ 8000 mg/l	5	$\frac{10}{100} \times \frac{6}{1000}$	$\frac{5 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}}$	8.25	–	(2.70 mg O <sub>2</sub> ) 4500
	23			–	4.50	
	45	$\frac{10}{100} \times \frac{10}{1000}$		8.25	–	(4.85 mg O <sub>2</sub> ) 4850
	56			–	2.35	
AŞI <b>Ham evsel atıksu</b> BOİ <sub>u</sub> ≡KOİ 350 mg/l	78	$\frac{20 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}}$	–	8.25	–	(4.70 mg O <sub>2</sub> ) 235
	82			–	3.55	
	86	$\frac{30 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}}$		8.25	–	(6.25 mg O <sub>2</sub> ) 208
	92			–	2.00	
Seyrelme Suyu	96	–	–	8.25	–	0.30
	98			–	7.95	

Aşının BOİ'si;

$$\text{Aşının } \%20\text{'lik seyrelmesi için, } \frac{8.25 - 3.55}{20/1000} = \frac{4.7}{0.002} = 235 \text{ mg/l}$$

$$\text{Aşının } \%30\text{'lik seyrelmesi için, } \frac{8.25 - 2.00}{30/1000} = \frac{6.25}{0.003} = 208 \text{ mg/l}$$

Numunenin BOİ<sub>5</sub>'i

$$\text{Aşının BOİ}_5\text{'i } 210 \text{ mg/l olarak kabul edilirse, } \frac{210 \text{ mg}}{1} \equiv \frac{210 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \equiv \frac{0.21 \text{ mg}}{1 \text{ ml}} \rightarrow 1 \text{ ml aşı } 0.21 \text{ mg}$$

oksijen tüketecektir. Numune 5 ml aşı/1000 ml oranında aşılandığına göre, 5 ml aşı  $5 \times 0.21 = 1.05 \text{ mg O}_2$  tüketecektir.

Numunenin net oksijen tüketimi,

$$\frac{8.25 - 4.50 - 1.05}{(10/100) \times (6/1000)} = \frac{2.7}{0.10 \times 0.006} = 4500 \text{ mg/l}$$

$$\frac{8.25 - 2.35 - 1.05}{(10/100) \times (10/1000)} = \frac{4.85}{0.10 \times 0.010} = 4850 \text{ mg/l}$$

Numunenin BOİ<sub>5</sub>'i 4800 mg/l olarak kabul edilebilir. BOİ deneyinin sonucu, oksijen tüketiminin fazla olduğu deney setindeki sonucuna göre verilebilir. Farklı seyrelme oranlarının ortalamasını almak gerekmez. BOİ ve KOİ deneyinin sonucu verilirken mutlaka yuvarlatılmalıdır.

BOİ deneyinde kullanılan titrasyon büreti 10 ml'lik olmalıdır. 1 damla çözeltinin miktarı 0.05 ml'dir. Dolayısıyla, ÇO deneyinde hassasiyet sınırı ondalık basamak işaretinden sonra en fazla iki hanedir. BOİ deneyinde ise seyrelmeye bağlı olarak farklı seyrelme oranlarına göre hesaplanan sonuçlar arasında önemli farklılıklar olabilir. Bu yüzden, oksijen tüketiminin fazla olduğu şişeye göre makul bir yuvarlatmadan sonra sonuç verilmelidir.

### Örnek 2: BOİ<sub>5</sub> hesabı

Çalışma sıcaklığı: 20 °C

Seyreltmeler 1000 ml'ye tamamlama tekniği ile yapılmıştır. Seyrelme=20:1000

- Başlangıçtaki (1. gün) numune ve aşılı seyrelme suyu ÇO: 7.8 mg/l
- Deney sonunda (5. gün) numune ve aşılı seyrelme suyu ÇO: 3.5 mg/l
- Başlangıçtaki (1. gün) aşılı seyrelme suyu ÇO: 7.8 mg/l
- Deney sonunda (5. gün) aşılı seyrelme suyu ÇO: 7.0 mg/l

### Çözüm:

$$\text{BOİ}_5 = \frac{(7.8 - 3.5) - (7.8 - 7.0)}{20/1000} = \frac{3.5}{0.02} = 175 \text{ mg/l}$$

Seyrelme suyu aşılmasaydı;

$$\text{BOİ}_5 = \frac{(7.8 - 3.5)}{20/1000} = 215 \text{ mg/l}$$

$k=0.23 \text{ gün}^{-1}$  (taban  $e$ ) ve  $\text{BOI}_5 = 215 \text{ mg/l}$  için nihai  $\text{BOI}$ 'nin hesabı

$$\text{BOI}_5 = L_u(1 - e^{-kt})$$

$$L_u = \frac{215}{(1 - e^{-0.23 \times 5})} = 315 \text{ mg/l}$$

**Örnek 3:** *BOI deney sonucunun hesaplanması*

%1 seyreltilmiş aşılı bir numunenin 1. gün ÇO (çözünmüş oksijen) konsantrasyonu 8.30 mg/l ve 5. günde ölçülen ÇO konsantrasyonu 2.15 mg/l'dir. %2'lik seyreltmesi 5 günde 6 mg oksijen tüketimi yapan bir aşidan, numune seyreltmesine 1.5 ml/l oranında aşı yapılmıştır. Numunenin  $\text{BOI}_5$  konsantrasyonunu hesaplayınız.

**Çözüm**

1 ml aşı 0.3 mg/l  $\text{O}_2$  tüketir, dolayısıyla, 1.5 ml aşı  $0.3 \times 1.5 = 0.45 \text{ mg O}_2$  tüketir (Aşının  $\text{BOI}_5$ 'i 300 mg/l). Numunenin net oksijen tüketimi  $6.15 - 0.45 = 5.70 \text{ mg O}_2$ .

$$\text{BOI}_5 = \frac{5.70}{\frac{1}{100}} = 570 \text{ mg O}_2 / \text{l}$$

(101) eşitliğine göre aşağıdaki çözüm de tatbik edilebilir.

$$\text{BOI}_5 = \frac{(8.30 - 2.15) - 6 \times \frac{1.5 \text{ ml/l}}{20 \text{ ml/l}}}{\frac{1}{100}} = 570 \text{ mg O}_2 / \text{l}$$

**Örnek 4:** *BOİ parametresi ile biyolojik arıtma sisteminin performansının değerlendirilmesi*

BOİ<sub>5</sub>'i 1000 mg/l olan bir endüstriyel atıksuyun aktif çamur prosesi ile arıtımında BOİ<sub>5</sub> cinsinden %90 arıtma verimi elde edilmektedir. Ham ve arıtılmış atıksuyun ayrışma sabitleri sırasıyla 0.24 ve 0.05 gün<sup>-1</sup> (taban *e*) olarak elde edilmiştir. Tesisin gerçek organik madde giderme performansını bulunuz.

**Çözüm**

$$BOİ_5 = L(1 - e^{-5 \times k}) \Rightarrow L_U = \frac{(BOİ_5)}{1 - e^{-5 \times k}}$$

1.  $k=0.24$  gün<sup>-1</sup> için ham atıksuyun nihai organik madde (KOİ) konsantrasyonu;

$$L_{U,ham} = \frac{(BOİ_5)}{1 - e^{-5 \times k}} = \frac{1000}{1 - e^{-5 \times 0.24}} = 1430 \text{ mg/l}$$

2.  $k=0.05$  gün<sup>-1</sup> için arıtılmış atıksuyun nihai organik madde (KOİ) konsantrasyonu;

$$(BOİ_5)_{çıkış} = (1 - 0.9) \times (BOİ_5)_{Ham}$$

$$(BOİ_5)_{çıkış} = 0.1 \times 1000 = 100 \text{ mg/l}$$

$$L_{i_{çıkış}} = \frac{(BOİ_5)_{çıkış}}{1 - e^{-5 \times k_{çıkış}}} = \frac{100}{1 - e^{-5 \times 0.05}} = 455 \text{ mg/l}$$

$$\%Giderim = \frac{L_{Ham} - L_{çıkış}}{L_{Ham}} \times 100 = \frac{1430 - 455}{1430} \times 100 = \%68$$

Parametre	Ham atıksu	Arıtılmış atıksu	Verim
BOİ <sub>5</sub>	1000	100	%90
BOİ Ayrışma hızı sabiti (taban <i>e</i> )	0.24 gün <sup>-1</sup>	0.05 gün <sup>-1</sup>	-
KOİ	1430	455	%68

KOİ cinsinden ifade edilen organik madde giderme performansı BOİ<sub>5</sub> parametresi cinsinden ifade edilenden daha düşük olmaktadır.

**Örnek 4:** *Evsel atıksu arıtma tesislerinin performansı*

Bir evsel atıksu arıtma tesisinin çıkışından alınan numunelerde günlük BOİ<sub>5</sub> deneyi yapılmaktadır. Atıksu arıtma tesisine gelen atıksu debisindeki salınımlar ve arıtma dinamikleri sebebiyle arıtma tesisi çıkış suyu kalitesinin değişebileceği beklenmektedir. Bu çıkış suyu kalitesindeki değişim normal dağılıma uyar mı? Eğer uyarsa ortalama ve standart dağılım hesaplanabilir mi? Ayda bir sefer analizi yapılabilecek en kötü su kalitesi için BOİ<sub>5</sub>

kaçtır?

Gün	Çıkış BOİs, mg/l
1	56
2	63
3	57
4	33
5	21
6	17
7	25
8	49
9	21
10	35
11	65
12	35
13	31
14	21
15	21
16	28
17	41
18	36

**Çözüm**

- Önce veriler küçükten büyüğe doğru sıralanır;

Sıra No	Çıkış BOİs, mg/l
1	17
2	21
3	21
4	21
5	21
6	25
7	28
8	31
9	33
10	35
11	35
12	36
13	41
14	49
15	56
16	57
17	63
18	65

2. Sıra numaraları toplam veri sayısına bölünür; (**m**: küçükten büyüğe sıra numarası, rank ve **n**:data sayısı)

Sıra No	Çıkış BOİs, mg/l	m/n
1	17	0,056
2	21	0,111
3	21	0,167
4	21	0,222
5	21	0,278
6	25	0,333
7	28	0,389
8	31	0,444
9	33	0,500
10	35	0,556
11	35	0,611
12	36	0,667
13	41	0,722
14	49	0,778
15	56	0,833
16	57	0,889
17	63	0,944
18	65	1,000

m/n kolonu beklenen BOİ<sub>5</sub> yüzdelerini ifade eder. Mesela birinci satır için, BOİ<sub>5</sub> zamanın %5,6'sında 17 mg/l'nin altında kalacaktır.

Ortalama: m/n=0,50'ye tekabül eden 35 mg/l BOİ<sub>5</sub> ortalama değerdir ve

#### Örnek 5: BOİ sabitlerinin belirlenmesi

Aşağıdaki verilere göre BOİ sabitlerini (nihai BOİ ve ayrışma hızı katsayısı) birinci mertebe hız reaksiyonuna göre bulunuz.  $\{BOİ_t = L_u(1 - e^{-tk})\}$   $L_u$ : Nihai BOİ, t: zaman (gün), k: ayrışma hızı, gün<sup>-1</sup> (taban e)

t (gün)	2	8
BOİ (mg/l)	11	24

#### Çözüm:

$$\frac{11}{24} = \frac{L_u(1 - e^{-2k})}{L_u(1 - e^{-8k})} \quad 11 \times e^{-8k} - 24 \times e^{-2k} + 13 = 0 \quad \text{ise} \quad e^{-2k} = 0.601$$

$$\boxed{e^{-2k} = a} \quad \frac{11}{24} = \frac{1 - a}{1 - a^4} \quad \frac{11}{24} = \frac{1 - a}{(1 - a^2) \times (1 + a^2)} \quad \frac{11}{24} = \frac{(1 - a)}{(1 + a) \times (1 - a) \times (1 + a^2)}$$



$$\frac{11}{24} = \frac{1}{(1-a) \times (1+a^2)} \quad a^3 + a^2 + a + 1 = 2.18 \quad \text{ise } a=0.6$$

$$k=0.254 \text{ gün}^{-1}$$

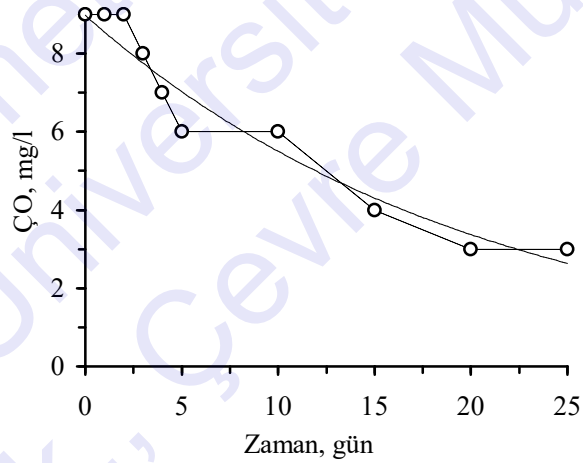
$$Lu=27.6 \text{ mg/l}$$

### Örnek 6: BOİ

Aşağıdaki tablodaki verilere göre;

- BOİ<sub>5</sub> ne olabilir.
- Başlangıçtaki durgunluğun sebebi ne olabilir?
- Reaksiyon sabiti nedir?
- Nihai BOİ nedir?
- Numune aşlanmış olsaydı nihai BOİ daha düşük mü, yoksa büyük mü olurdu?

Zaman , gün	ÇO, (mg/l)
0	9
1	9
2	9
3	8
4	7
5	6
10	6
15	4
20	3
25	3



### Örnek 7: 1. mertebe kinetiğe ve Thomas metoduna göre BOİ sabitlerinin hesabı

Bir atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkışında yapılan BOİ analizleri aşağıdaki gibi tesbit edilmiştir. Ham ve arıtılmış atıksuyun nihai BOİ'si sırasıyla 320 ve 100 mg/l'dir. Ayrıştırma hızı katsayısını hesaplayınız.

Zaman, gün	0	1	2	3	4	5	7
BOİ <sub>t</sub> (mg/l), ham atıksu	0	65	120	160	200	220	260
BOİ <sub>t</sub> (mg/l), arıtılmış atıksu	0	10	18	26	33	40	50

### Çözüm:

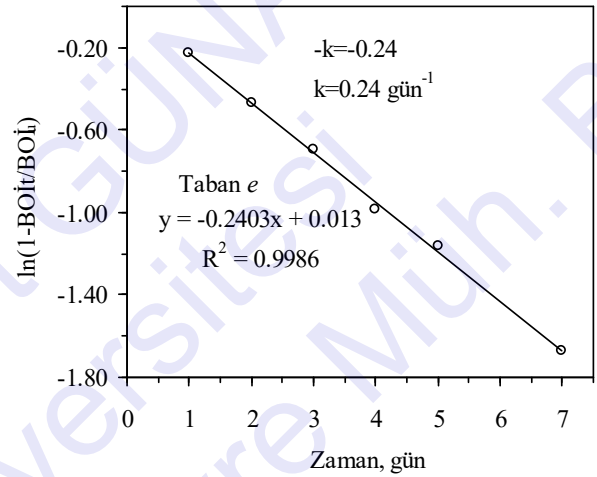
$BOİ_t = L_u(1 - e^{-tk})$  denklemini lineerleştirmek için;

$$\frac{BOİ_t}{L_u} = (1 - e^{-tk}) \rightarrow \frac{BOİ_t}{L_u} - 1 = -e^{-tk} \rightarrow \ln(1 - \frac{BOİ_t}{L_u}) = -k \times t$$

$\ln(1 - \frac{BOİ_t}{L_u}) = -k \times t$  eşitliği  $y=a+b \times \chi$  şeklinde lineerleştirilir.

**Ham Atıksu için,  $L_u=320$  mg/l**

Zaman, gün	$BOİ_t$	$\ln(1 - \frac{BOİ_t}{L_u})$
0	0	0.000
1	65	-0.227
2	120	-0.470
3	160	-0.693
4	200	-0.981
5	220	-1.163
7	260	-1.674

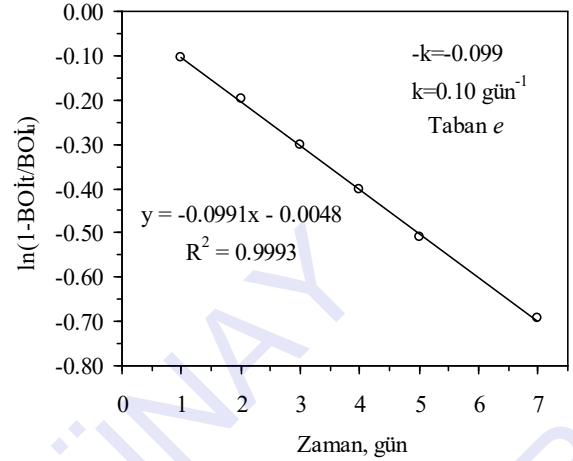


Deney çalışmalarının sonuçlarına farklı modellerin uygulanabilmesi için en az 5 datanın mevcut olması tercih edilir. Deneysel verileri toplarken, verilerin tüm süreci kapsamına özen gösterilmelidir. Aşağıdaki grafiğin verileri 7 günlük sonuçlardan ibaret olduğu için tüm süreci kapsamamaktadır. Ancak, 7 günlük deney sonuçlarını göz önüne alarak, kalan organik maddelerin ayrışmaları için gerekli oksijen ihtiyacını belli doğrulukta tahmin etmek mümkündür. Dolayısıyla, bazı hallerde verilerin tüm süreci kapsamaması mümkün olmayabilir. Matematiksel modellerin özü, bilinenler yardımıyla bilinmeyenlerle ilgili tahminler yapmaktır.

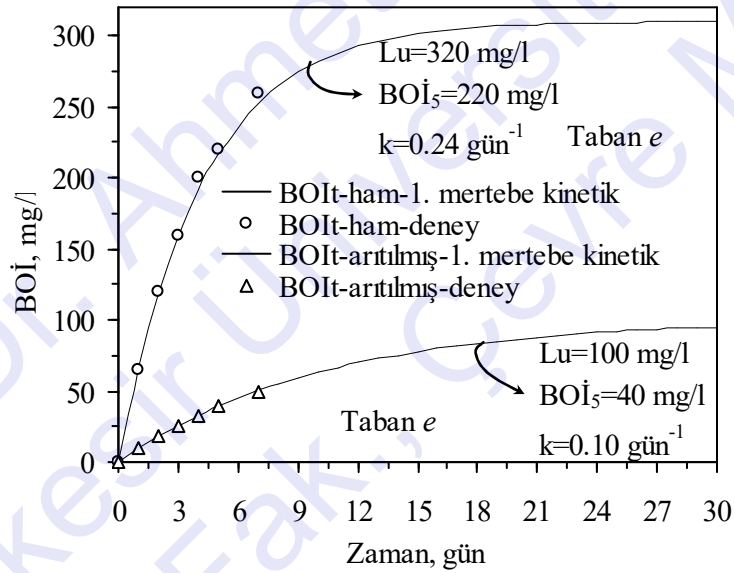
Deneysel çalışmalar planlanırken veri toplama sıklığı ve verilerin tüm süreci kapsayacak şekilde alınması model çalışmalarının hem güvenilirliğini artırır hem de değerlendirmeyi kolaylaştırır. Verilerin içerisinde genel trenden fazla sapan deney sonuçları modele dahil edilmemelidir.

Arıtılmış atıksu için,  $L_u=100$  mg/l

Zaman, gün	$BOI_t$	$\ln(1 - \frac{BOI_t}{L_U})$
0	0	0.000
1	10	-0.105
2	18	-0.198
3	26	-0.301
4	33	-0.400
5	40	-0.511
7	50	-0.693



Aşağıdaki grafikte, deney sonuçları 7 günlük olmasına rağmen, tatbik edilen model sayesinde deney yapılmayan günler için  $BOI_t$ 'nin hesaplanabileceği görülmektedir.

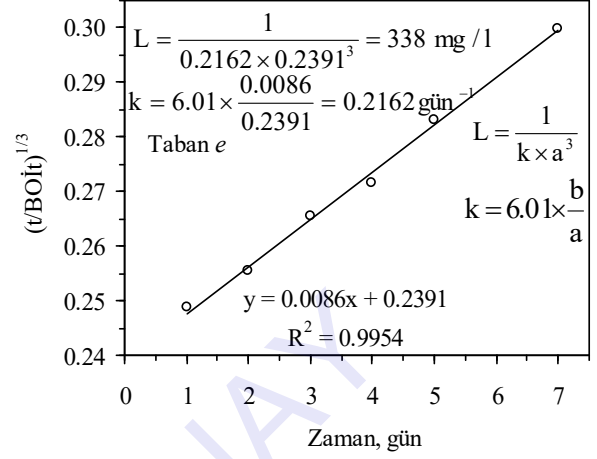


## Ham atıksu için Thomas metoduna göre çözüm;

$$\left(\frac{t}{BOI_t}\right)^{1/3} = (k \times L_U)^{-1/3} + \frac{0.1672 \times k^{2/3}}{L_U^{1/3}} \times t$$

Thomas metoduna göre çözümde  $L_u$  değerinin bilinmesine gerek yoktur.

Zaman, gün	BOİ <sub>t</sub>	(t/BOİ <sub>t</sub> ) <sup>1/3</sup>
0	0	-
1	65	0.249
2	120	0.255
3	160	0.266
4	200	0.271
5	220	0.283
7	260	0.300



İntercept, a= 0.2391

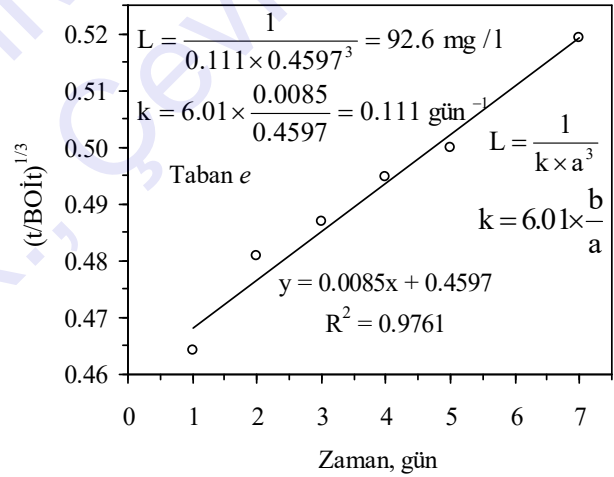
Eğim, b= 0.0086

$k=6.01 \times b/a$  **0.2162 gün<sup>-1</sup>**

$L=1/(k \times a^3)$  **338.43 mg/l**

**Arıtılmış atıksu için Thomas metoduna göre çözüm;**

Zaman, gün	BOİ <sub>t</sub>	(t/BOİ <sub>t</sub> ) <sup>1/3</sup>
0	0	-
1	10	0.464
2	18	0.481
3	26	0.487
4	33	0.495
5	40	0.500
7	50	0.519

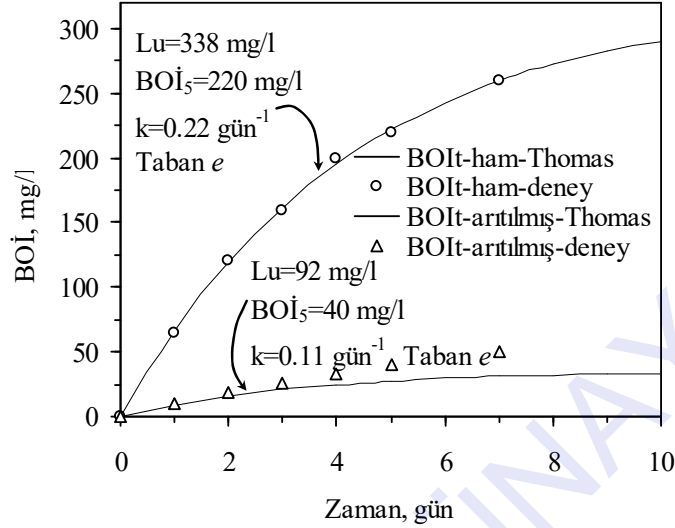


İntercept, a= 0.4597

Eğim, b= 0.0085

$k=6.01 \times b/a$  **0.111 gün<sup>-1</sup>**

$L=1/(k \times a^3)$  **92.63 mg/l**



	k, gün <sup>-1</sup> (taban e)		L <sub>u</sub> (mg/l)	
	Ham atıksu	Arıtılmış atıksu	Ham atıksu	Arıtılmış atıksu
1. mertebe kinetik model	0.24	0.10	320	100
Thomas metodu	0.22	0.11	338	93

### Örnek 8: 1. mertebe kinetik ile Thomas metodunun karşılaştırılması

Bir evsel atıksu numunesi ile yapılan BOİ deneyinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Atıksuyun nihai BOİ değeri 350 mg/l'dir. Ayrışma hızı katsayısını ve Thomas metoduna göre nihai BOİ'yi hesaplayınız. İki modeli istatistiksel olarak karşılaştırmamız.

Zaman, gün	0	1	2	3	4	5	7	10
BOİ-Deney	0	70	130	175	210	240	275	310

### Çözüm

1. mertebe kinetik model;

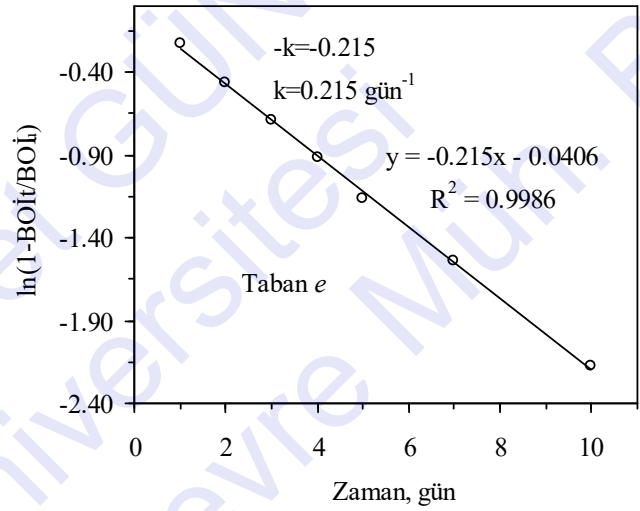
$$BOI_t = L_u (1 - e^{-tk}) \text{ denklemini lineerleştirmek için;}$$

$$\frac{BOİ_t}{L_U} = (1 - e^{-t \times k}) \rightarrow \frac{BOİ_t}{L_U} - 1 = -e^{-t \times k}$$

$$\ln\left(1 - \frac{BOİ_t}{L_U}\right) = -k \times t$$

$\ln\left(1 - \frac{BOİ_t}{L_U}\right) = -k \times t$  eşitliği  $y=a+b \times \chi$  şeklinde lineerleştirilir.

Zaman, gün	BOİ	$\ln(1-BOİ_t/BOİ_u)$
0	0	-
1	70	-0.223
2	130	-0.464
3	175	-0.693
4	210	-0.916
5	240	-1.157
7	275	-1.540
10	310	-2.169



Thomas metodu;

$$\left(\frac{t}{BOİ_t}\right)^{1/3} = (k \times L_U)^{-1/3} + \frac{0.1672 \times k^{2/3}}{L_U^{1/3}} \times t \quad (k \text{ için taban } e)$$

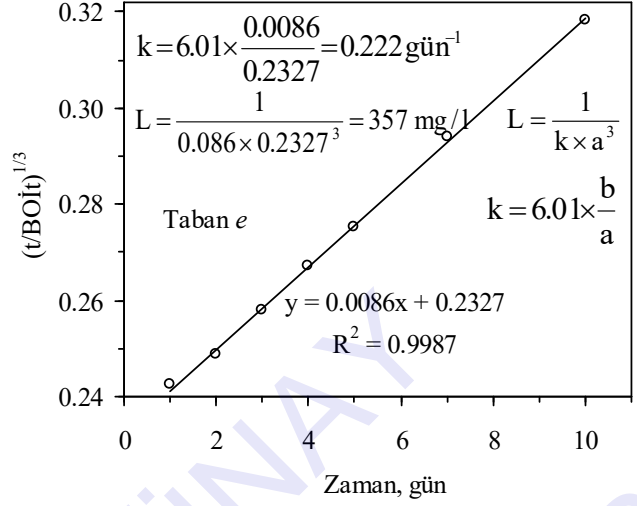
$$k = 6.01 \times \frac{b}{a} \quad (k \text{ için taban } e)$$

$$L = \frac{1}{k \times a^3} \quad (k \text{ için taban } e)$$

$$\left(\frac{t}{BOİ_t}\right)^{1/3} = (k \times L_U)^{-1/3} + \frac{0.1672 \times k^{2/3}}{L_U^{1/3}} \times t \quad \text{eşitliği } y=a+b \times \chi \text{ şeklinde lineer bir eşitliklerdir.}$$

Düşey ekseninde  $(t/BOİ_t)^{1/3}$  ve yatay ekseninde  $t$  olacak şekilde çizilen doğrunun eğimi ve intersepti yardımıyla  $BOİ$  sabitleri hesaplanabilir.

Zaman, gün	BOİ	$(t/BOİ_t)^{1/3}$
0	0	-
1	70	0.243
2	130	0.249
3	175	0.258
4	210	0.267
5	240	0.275
7	275	0.294
10	310	0.318



Yukarıdaki grafikten,

İntercept,  $a = 0.2327$

Eğim,  $b = 0.0086$

$k = 6.01 \times b/a = 0.222 \text{ gün}^{-1}$

$L = 1/(k \times a^3) = 357 \text{ mg/l}$

### İki modelin karşılaştırılması

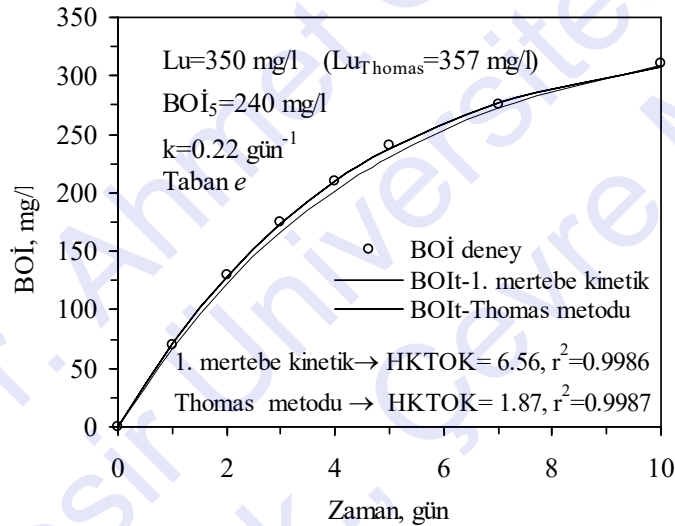
Aynı deney sonuçları birden fazla modele tatbik edilebilir. Deney sonuçlarının hangi modele daha iyi uyduğunu istatistiksel olarak değerlendirmek gerekir. Bu değerlendirme ile ilgili olarak 8'den fazla yöntem vardır. En yaygın değerlendirme tekniği, ölçüm sonuçları ile modelin önerdiği değerlerin farklarının kareleri toplamının ortalamasının karekökü şeklindedir ve aşağıdaki formülle ifade edilebilir. Hataların kareleri toplamının ortalamasının karekökü (HK TOK);

$$HK TOK = \sqrt{\frac{\sum (BOİ_{deneyel} - BOİ_{hesaplanan})^2}{N}}$$
 şeklindedir. Modellerin karşılaştırılmasında, bazı

hallerde kolerasyon katsayısı tek başına yeterli olmayabilir. Nitekim bu örnekteki kolerasyon katsayıları birbirine çok yakındır. 1. mertebe kinetik ve Thomas metodu için yukarıdaki formüle göre hesaplanan hata değerleri, sırasıyla, 17.4 ve 4.95'tir. Dolayısıyla, bu deney için Thomas metodu, verilerin modellenmesinde daha iyi sonuç vermektedir.

Zaman, gün A	BOİ deney B	BOİ <sub>t</sub> 1. mertebe kinetik C	BOİ <sub>t</sub> -Thomas metodu D	1. mertebe kinetik Hataların karesi E	Thomas metodu Hataların karesi F
-	-	-	-	(B-C) <sup>2</sup>	(B-D) <sup>2</sup>
0	0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	70	67.7	71.1	5.2	1.3
2	130	122.3	128.0	59.0	3.9
3	175	166.4	173.4	74.5	2.5
4	210	201.9	209.5	65.7	0.2
5	240	230.6	238.1	89.4	3.8
7	275	272.3	277.7	7.3	7.5
10	310	309.2	307.7	0.6	5.2
$\sqrt{\text{Ortalama}}$				<b>6.6</b>	<b>1.9</b>

Deneylerden elde edilen veriler ile iki modelin karşılaştırılması aşağıdaki grafikte görülmektedir.



1. mertebe kinetik model daha yaygındır. Thomas metodunun en önemli avantajı model tatbikatının nihai BOİ'ye bağımlı olmaması, yani, nihai BOİ değerinden bağımsız olarak ayrışma hızı katsayısının hesaplanabilmesidir. 1. mertebe kinetik modele göre ayrışma hızını tesbit edebilmek için nihai BOİ değerinin bilinmesi gerekir. Gerçekte KOİ kolay bir analizdir ve dolayısıyla atıksuların nihai BOİ'lerini tesbit etmek kolaydır. Nihai BOİ bilinmiyorsa, Thomas metodu ile zamana karşı ölçülen BOİ değerlerine göre hem nihai BOİ hem de ayrışma hızı katsayısı tesbit edilebilir. Diğer taraftan, bu örnek için Thomas metoduna göre 14. günden sonraki BOİt değerleri azalma trendine girmektedir. Dolayısıyla Thomas metodu özellikle 10–20 güne kadar olan BOİ deneyi sonuçlarının modellenmesinde kullanılabilir.

Daha az veri ile daha doğru sonuç tahmin etmek bir modelin en önemli üstünlüğüdür. Bu örnekte, Thomas metoduna göre zamana karşı ölçülen BOİt değerleri ile nihai BOİ ve ayrışma



hızı katsayısının belirlenebilmesi Thomas metodunun üstünlüğü olarak değerlendirilebilir.

**Örnek 9:** *En küçük kareler metoduna göre BOİ sabitlerinin belirlenmesi, BOİ deney verilerinin eşit zaman aralıklarıyla artmaması hali*

Biyolojik arıtmaya tabi tutulmuş bir atıksu numunesi ile yapılan BOİ deneyinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Ayrışma hızı katsayısını ve nihai BOİ'yi hesaplayınız.

Zaman, gün	0	1	2	3	4	6	10	15	20	30
BOİ	0	5	11	16	20	29	42	54	62	72

### Çözüm

En küçük kareler metoduyla, k ve L değer çifti için bütün deney noktalarına en iyi uyan eğrinin eğimi  $dy/dt$  ( $dBOİ/dt$ ) olarak ifade edilir.

$$\left[ \frac{dy}{dt} \right]_{t=n} = k \times (L - y_n)$$

Ölçme hataları sebebiyle aşağıdaki eşitliğin sağ ve sol tarafı birbirine eşit olmayacak, arada R kadar bir fark bulunacaktır (Muslu, 1985).

$$R = k(L - y) - dy/dt \quad dy/dt = y'$$

$$R = kL - ky - y'$$

$$k \times L = a \quad \text{ve} \quad k = -b$$

$$R = a + by - y'$$

Hata değerlerinin karelerinin toplamının minimum olması istenir.

$$\frac{\partial}{\partial a} \sum R' = \sum 2R \frac{\partial R}{\partial a} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial b} \sum R^2 = \sum 2R \frac{\partial R}{\partial b} = 0$$

No	Zaman, gün	$\Delta t$	$y=BOİ,$ mg/l	$\Delta y$	$y'$	$y \times y'$	$y^2$
#1	0		0		-	-	-
		1		5-0=5			
#2	1		5		$y' = \frac{5 \times 1/1 + 6 \times 1/1}{1+1} = 5.50$	27.50	25
		1		11-5=6			
#3	2		11		$y' = \frac{6 \times 1/1 + 5 \times 1/1}{1+1} = 5.50$	45.00	121
		1		16-11=5			
#4	3		16		$y' = \frac{5 \times 1/1 + 4 \times 1/1}{1+1} = 4.50$	75.00	256
		1		∴ =4			
#5	4		20		$y' = \frac{4 \times 2/1 + 9 \times 1/2}{1+2} = 4.17$	93.75	400
		2		∴ =9			
#6	6		29		$y' = \frac{9 \times 4/2 + 13 \times 2/4}{2+4} = 4.08$	85.00	841
		4		∴ =13			
#7	10		42		$y' = \frac{13 \times 5/4 + 12 \times 4/5}{4+5} = 2.87$	113.33	1764
		5		∴ =12			
#8	15		54		$y' = \frac{12 \times 5/5 + 8 \times 5/5}{5+5} = 2.00$	100.00	2916
		5		∴ =8			
#9	20		62		$y' = \frac{8 \times 10/5 + 10 \times 5/10}{5+10} = 1.40$	100.00	3844
		10		∴ =10			
#10	30		72*				
<b>Toplam</b>			<b>239</b>		<b>30.02</b>	<b>677.18</b>	<b>10167</b>

\*Toplama dahil değildir

- $na + b \sum y - \sum y' = 0$
- $a \sum y + b \sum y^2 - \sum (y \times y') = 0$

n deney sayısı

$$k = -b \text{ ve } L = \frac{-a}{b}$$

$$y' = \frac{(\Delta y_{n-1}) \times \left( \frac{\Delta t_{n+1}}{\Delta t_{n-1}} \right) + (\Delta y_{n+1}) \times \left( \frac{\Delta t_{n-1}}{\Delta t_{n+1}} \right)}{(\Delta t_{n-1}) + (\Delta t_{n+1})}$$

- $na + b \sum y - \sum y' = 0$
- $a \sum y + b \sum y^2 - \sum (y \times y') = 0$ 
  - $8a + 239b - 30.02 = 0$
  - $239a + 10167b - 677.18 = 0$

Bu iki bilinmeyenli iki denklemin çözümünden;

$$a = 5.92$$

$$b = -0.073$$

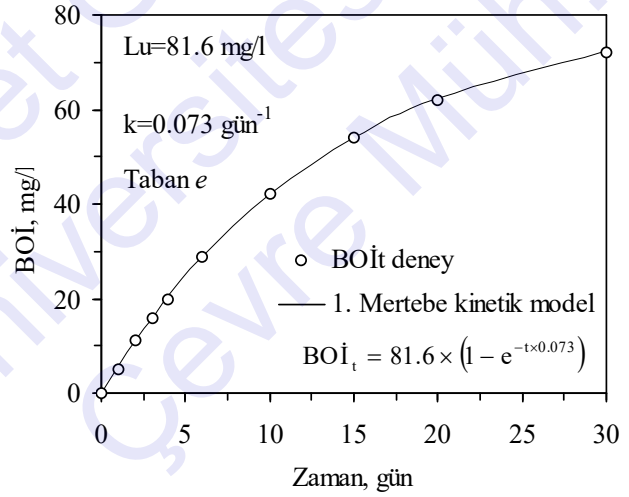
$$k = -b \text{ ve } L = -\frac{a}{b}$$

$$L = 81.6 \text{ mg/l}$$

$$k = 0.073 \text{ gün}^{-1}$$

Zaman, gün	y=BOİ <sub>t</sub> , deney sonucu	BOİ <sub>t</sub> , model
0	0	0.0
1	5	5.7
2	11	11.0
3	16	16.0
4	20	20.6
6	29	28.8*
10	42	42.1
15	54	54.1
20	62	62.5
30	72	72.3

$$* \text{BOİ}_6 = 81.6 \times (1 - e^{-6 \times 0.073}) = 28.8 \text{ mg/l}$$



Gerçekte BOİ deneyinin ölçüm sonuçlarını yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi herhangi bir modele bu kadar yakın tesbit etmek zordur. Bazı deney sonuçlarının modele daha uzak noktalarda elde edilmesi muhtemeldir.

**Örnek 10:** *En küçük kareler ve Thomas metoduna göre BOİ sabitlerinin hesabı-iki modelin karşılaştırılması*

Bir ham atıksu numunesi ile yapılan BOİ deneyinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Ayrışma hızı katsayısını ve nihai BOİ'yi en küçük kareler metoduna ve Thomas metoduna göre hesaplayınız. İki modeli karşılaştırınız.

Zaman, gün	1	2	3	4	5	7	10	15	21
BOİ	100	180	240	290	330	400	450	480	500

**Çözüm:****En küçük kareler yöntemine göre çözüm;**

No	Zaman, gün	$y=BOİ_t,$ mg/l	$\Delta y$	$y'$	$y \times y'$	$y^2$
#1	0	0				
	1	100				
#2	1	100		$y' = \frac{100 \times 1/1 + 80 \times 1/1}{1+1} = 90.00$	9000.00	10000
	1	80				
#3	2	180		∴ 70.00	12600.00	32400
	1	60				
#4	3	240		∴ 55.00	13200.00	57600
	1	50				
#5	4	290		$y' = \frac{50 \times 1/1 + 40 \times 1/1}{1+1} = 45.00$	13050.00	84100
	1	40				
#6	5	330		$y' = \frac{40 \times 2/1 + 70 \times 1/2}{1+2} = 38.33$	12650.00	108900
	2	70				
#7	7	400		$y' = \frac{70 \times 3/2 + 50 \times 2/3}{2+3} = 27.67$	11066.67	160000
	3	50				
#8	10	450		$y' = \frac{50 \times 5/3 + 30 \times 3/5}{3+5} = 12.67$	5700.00	202500
	5	30				
#9	15	480		$y' = \frac{30 \times 6/5 + 20 \times 5/6}{5+6} = 4.79$	2298.18	230400
	6	20				
#10	21	500*				
	$\Sigma$	<b>2 470</b>		$\Sigma$ <b>343.45</b>	<b>79564.85</b>	<b>885900</b>
	$\Delta t$	$\Sigma y$	$\Delta y$	$y'$	$y \times y'$	$y^2$

\*Toplama dahil değildir.

$$y' = \frac{(\Delta y_{n-1}) \times \left( \frac{\Delta t_{n+1}}{\Delta t_{n-1}} \right) + (\Delta y_{n+1}) \times \left( \frac{\Delta t_{n-1}}{\Delta t_{n+1}} \right)}{(\Delta t_{n-1}) + (\Delta t_{n+1})}$$

- $na + b \Sigma y - \Sigma y' = 0$
- $a \Sigma y + b \Sigma y^2 - \Sigma (y \times y') = 0$

Bu iki bilinmeyenli iki denklemin  
çözümünden;

$$a = 109.23$$

- $8a + 2470b - 343.45 = 0$
- $2470a + 885900 \times k - 79564.85 = 0$

$$b = -0.21474$$

$$k = -b \text{ ve } L = -\frac{a}{b}$$

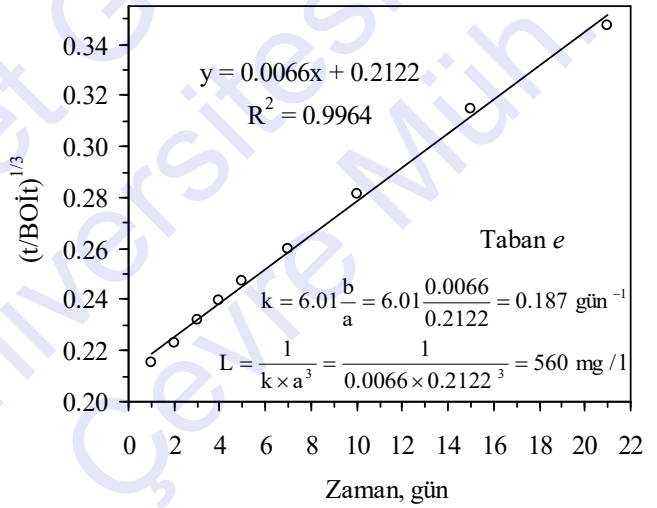
$$k = 0.215 \text{ gün}^{-1}$$

$$L = 508.6 \text{ mg/l}$$

### Thomas metodu

$$\left(\frac{t}{\text{BOI}_t}\right)^{1/3} = (k \times L_U)^{-1/3} + \frac{0.1672 \times k^{2/3}}{L_U^{1/3}} \times t$$

Zaman, gün	BOI <sub>t</sub> deney	$\left(\frac{t}{\text{BOI}_t}\right)^{1/3}$
0	0	-
1	100	0.215
2	180	0.223
3	240	0.232
4	290	0.240
5	330	0.247
7	400	0.260
10	450	0.281
15	480	0.315
21	500	0.348



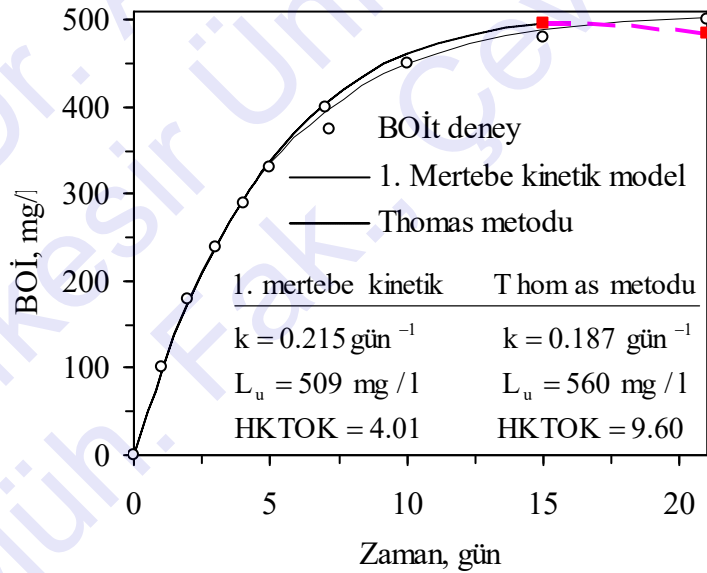
$$L = \frac{1}{k \times a^3} = \frac{1}{0.0066 \times 0.2122^3} = 560 \text{ mg/l}$$

$$k = 6.01 \times \frac{b}{a} = 6.01 \times \frac{0.0066}{0.2122} = 0.187 \text{ gün}^{-1}$$

## İstatistiksel karşılaştırma;

Zaman, gün A	BOİ deney B	BOİ <sub>t</sub> 1. mertebe kinetik C	BOİ <sub>t</sub> -Thomas metodu D	1. mertebe kinetik Hataların karesi E	Thomas metodu Hataların karesi F
-	-	-	-	(B-C) <sup>2</sup>	(B-E) <sup>2</sup>
0	0	0.0	0.0	0.000	0.000
1	100	98.3	95.4	2.897	20.922
2	180	177.6	174.5	5.761	30.245
3	240	241.6	239.9	2.485	0.003
4	290	293.2	294.0	10.172	15.996
5	330	334.8	338.5	23.309	72.196
7	400	395.5	404.7	20.070	21.679
10	450	449.3	462.8	0.562	164.666
15	480	488.4	495.4	69.764	237.115
21	500	503.1	483.7	9.337	267.183
HK TOK $\sqrt{\text{Ortalama}^*}$				<b>12.02</b>	<b>28.81</b>

$$* \text{HK TOK} = \sqrt{\frac{\sum (\text{BOİ}_{\text{deneysel}} - \text{BOİ}_{\text{hesaplanan}})^2}{N}}$$



## Sonuç,

1. mertebe kinetik	Thomas metodu
$k = 0.215 \text{ gün}^{-1}$	$k = 0.187 \text{ gün}^{-1}$
$L_u = 509 \text{ mg/l}$	$L_u = 560 \text{ mg/l}$
HK TOK = 4.01	HK TOK = 9.60

**BOİ sabitlerini belirlemeye yarayan modellerin karşılaştırılması;**

Model	Çözüm Yöntemi	Avantajı	Dezavantajı
• 1. mertebe kinetik	- Lineer regresyon	- Model kompleks değildir. En yaygın uygulanan modeldir.	- 1. mertebe kinetik modelde nihai BOİ'nin bilinmesi gerekir. Nihai BOİ olarak KOİ alınabilir.
• En küçük kareler metodu	-	- BOİ sabitlerinin belirlenmesi için nihai BOİ değerinin bilinmesi gerekmez.	- İlk ve son deney sonuçları kullanılamayacağından en az 7 adet veri gerekir.
• Thomas metodu	- Lineer regresyon	- BOİ sabitlerinin belirlenmesi için nihai BOİ değerinin bilinmesi gerekmez. Sadece 5 adet deney sonucundan oluşan veri ile BOİ sabitleri hesaplanabilir.	- Model BOİ değerinin küpü cinsinden bir parametre içerdiğinden deney hatalarına karşı hassastır. Bazı durumlarda, zamanla nihai BOİ değerine yaklaşılması gerekirken modelden elde edilen BOİ değerleri azalma trendine girebilmektedir.
•	- Non-linear regresyon	-	-

**Örnek 11: Azotlu ve karbonlu maddeler için BOİ sabitlerinin hesabı**

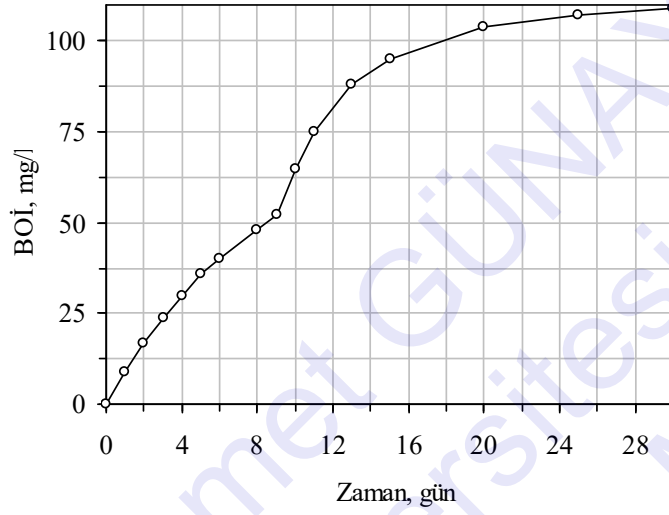
Bir atıksu numunesi ile yapılan BOİ deneyi sonuçları aşağıdaki gibidir. Karbonlu ve azotlu maddelerin ayrışma hızı katsayısını ve nihai BOİ'yi en küçük kareler metoduna ve Thomas metoduna göre hesaplayınız.

Zaman, Gün	0	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	13	15	20	25	30
BOİ, mg/l	0	9	17	24	30	36	40	48	52	65	75	88	95	104	107	109

**Çözüm:**

Deney sonuçları yatay ekseninde zaman ve düşey ekseninde ham BOİ deney sonuçları olacak şekilde aşağıdaki grafikteki gibi işaretlendiğinde 10. günde nitrifikasyonun başladığı

görülecektir. O halde ilk 9 adet deney sonucuna göre karbonlu organik maddelerin ayrışma hızı katsayısı ve karbonlu maddeler için nihai oksijen ihtiyacı tesbit edilebilir. Hem karbonlu hem de azotlu bileşenlerin nihai biyokimyasal oksijen ihtiyacı bilinmediğinden, nihai BOİ en küçük kareler metodu ya da Thomas metoduna göre belirlenebilir.



### Karbonlu maddeler için BOİ sabitleri

$$1. \text{ En küçük kareler yöntemi } y' = \frac{(\Delta y_{n-1}) \times \left( \frac{\Delta t_{n+1}}{\Delta t_{n-1}} \right) + (\Delta y_{n+1}) \times \left( \frac{\Delta t_{n-1}}{\Delta t_{n+1}} \right)}{(\Delta t_{n-1}) + (\Delta t_{n+1})}$$



No	Zaman, gün	$\Delta t$	$y=BOI_t$ , mg/l	$\Delta y$	$y'$	$y \times y'$	$y^2$
#1	0		0				
		1		9			
#2	1		9		$y' = \frac{9 \times 1/1 + 8 \times 1/1}{1+1} = 8.50$	76.50	81
		1		8			
#3	2		17		$y' = \frac{8 \times 1/1 + 7 \times 1/1}{1+1} = 7.50$	127.50	289
		1		7			
#4	3		24		∴ 6.50	156.00	576
		1		6			
#5	4		30		∴ 6.00	180.00	900
		1		6			
#6	5		36		∴ 5.00	180.00	1296
		1		4			
#7	6		40		$y' = \frac{4 \times 2/1 + 8 \times 1/2}{1+2} = 4.00$	160.00	1600
		2		8			
#8	8		48		$y' = \frac{8 \times 1/2 + 4 \times 2/1}{2+1} = 4.00$	192.00	2304
		1		4			
#9	9		52				
	$\Sigma$		204		41.50	1072.00	7046
		$\Delta t$	$\Sigma y$	$\Delta y$	$y'$	$y \times y'$	$y^2$

- $na + b \Sigma y - \Sigma y' = 0$
- $a \Sigma y + b \Sigma y^2 - \Sigma (y \times y') = 0$ 
  - $7a + 204b - 41.5 = 0$
  - $204a + 7046b - 1072 = 0$

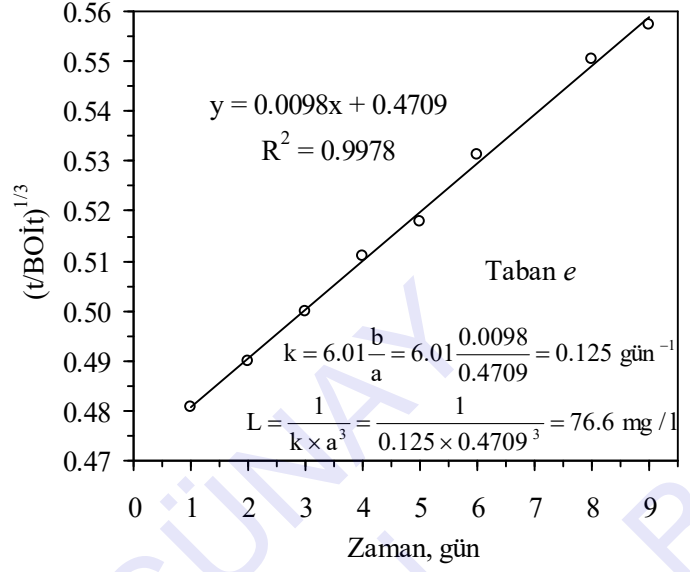
Bu iki bilinmeyenli iki denklemin çözümünden;

$$\begin{aligned}
 a &= 9.567 \\
 b &= -0.1248 \\
 k &= -b \text{ ve } L = -\frac{a}{b} \\
 k_C &= \mathbf{0.125 \text{ gün}^{-1}} \\
 L_{u,C} &= \mathbf{76.7 \text{ mg/l}}
 \end{aligned}$$

## 2. Thomas metoduna

$$\left( \frac{t}{BOI_t} \right)^{1/3} = (k \times L_U)^{-1/3} + \frac{0.1672 \times k^{2/3}}{L_U^{1/3}} \times t$$

Zaman, gün	BOİ <sub>t</sub> deney	$\left(\frac{t}{\text{BOİ}_t}\right)^{1/3}$
0	0	0.000
1	9	0.481
2	17	0.490
3	24	0.500
4	30	0.511
5	36	0.518
6	40	0.531
8	48	0.550
9	52	0.557



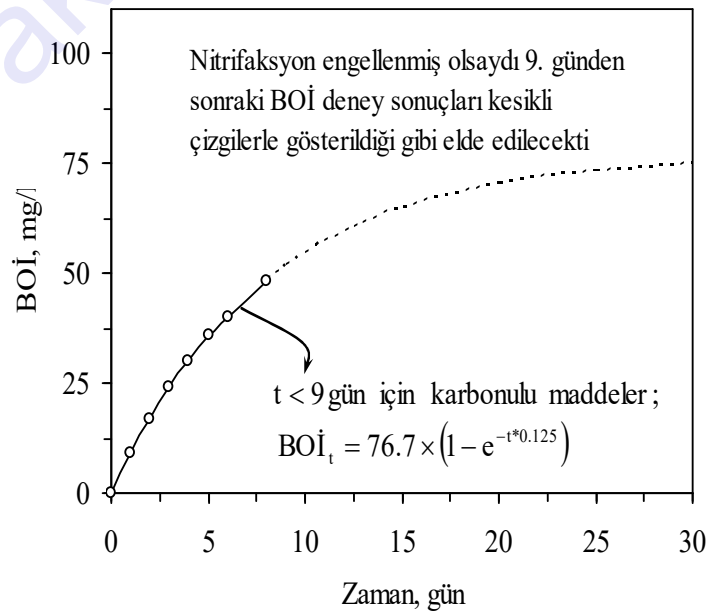
$$k = 6.01 \frac{b}{a} = 6.01 \frac{0.0098}{0.4709} = 0.125 \text{ gün}^{-1}$$

$$L = \frac{1}{k \times a^3} = \frac{1}{0.125 \times 0.4709^3} = 76.6 \text{ mg/l}$$

Karbonlu organik maddelerin ayrışma hızı katsayısı ve karbonlu maddeler için nihai oksijen ihtiyacı en küçük kareler ve Thomas metoduna göre yapılan hesaplama sonucu şu şekildedir:

	$k, \text{gün}^{-1}$	$L, \text{mg/l}$
<b>1° mertebe kinetik</b>	0.125	76.7
<b>Thomas metodu</b>	0.125	76.6

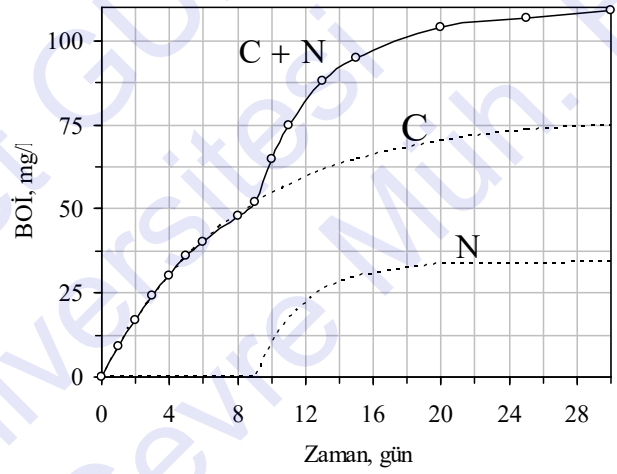
No	Zaman, gün	BOİ <sub>deney</sub> , mg/l	BOİ <sub>c</sub> , model
#1	0	0	0.0
#2	1	9	9.0
#3	2	17	16.9
#4	3	24	23.9
#5	4	30	30.1
#6	5	36	35.6
#7	6	40	40.4
#8	8	48	48.4
#9	9	52	51.7
#10	10	65	54.7
#11	11	75	57.2
#12	13	88	61.5
#13	15	95	64.9
#14	20	104	70.3
#15	25	107	73.3
#16	30	109	74.8



### Azotlu maddeler için BOİ sabitleri

Azotlu maddelerin oksitlenme parametrelerini hesaplamak için önce 9. günden sonraki karbonlu maddelerin oksijen ihtiyacını hesaplamak gerekir. Bu maksatla  $BOİ_t = 76.7 \times (1 - e^{-t*0.125})$  eşitliği kullanılarak ya da Thomas metoduna göre 9. günden sonraki karbonlu maddelerin oksijen ihtiyacı hesaplanabilir.

Zaman, Gün	BOİ <sub>deney</sub> , mg/l	CBOİ <sub>model</sub> , mg/l	NBOİ mg/l
t	C+N	C	N
0	0	0.00	0.00
1	9	8.99	0.00
2	17	16.93	0.00
3	24	23.94	0.00
4	30	30.13	0.00
5	36	35.59	0.00
6	40	40.40	0.00
8	48	48.41	0.00
9	52	51.73	0.00
10	65	54.65	10.35
11	75	57.23	17.77
13	88	61.52	26.48
15	95	64.87	30.13
20	104	70.34	33.66
25	107	73.27	33.73
30	109	74.84	34.16



Azotlu maddelerin oksidasyon sabitleri (ayırışma hızı katsayısı ve nihai oksijen ihtiyacı) en küçük kareler metoduna göre aşağıdaki tabloda hesaplanmıştır.

No	Zaman, gün	$\Delta t$	$y=NBO\dot{I}_t$ , mg/l	$\Delta y$	$y'$	$y \times y'$	$y^2$	
#9	9		0					
		1		10				
#10	10		65-55 =10.00		$y' = \frac{10.00 \times 1/1 + 7.77 \times 1/1}{1+1} = 8.88$	88.83	100	
		1	17.8-10=	7.77				
#11	11		75-57.2 =17.77		$y' = \frac{7.77 \times 2/1 + 8.71 \times 1/2}{1+1} = 6.63$	117.78	315.64	
		2	26.5-17.8=	8.71				
#12	13		88-61.5 =26.48		$y' = \frac{8.71 \times 2/2 + 3.66 \times 2/2}{2+2} = 3.09$	81.85	700.96	
		2		3.66				
#13	15		30.13		$y' = \frac{3.66 \times 5/2 + 3.53 \times 2/5}{2+5} = 1.51$	45.43	907.98	
		5		3.53				
#14	20		33.66		$y' = \frac{3.53 \times 5/5 + 0.07 \times 5/5}{5+5} = 0.36$	12.10	1132.93	
		5		0.07				
#15	25		33.73		:	0.05	1.67	
		5		0.43				
#16	30		34.16					
<b>Toplam</b>		$\sum \Delta t$	<b>151.7601</b>	$\sum \Delta y$		<b>20.52</b>	<b>347.66</b>	<b>4294.98</b>
			$\sum y$	$\sum \Delta y$	$y'$	$y \times y'$	$y^2$	

- $na + b \sum y - \sum y' = 0$
- $a \sum y + b \sum y^2 - \sum (y \times y') = 0$ 
  - $6a + 151.76b - 20.52 = 0$
  - $151.76a + 4294.98b - 347.66 = 0$

Bu iki bilinmeyenli iki denklemin çözümünden;

$$a = 12.9153$$

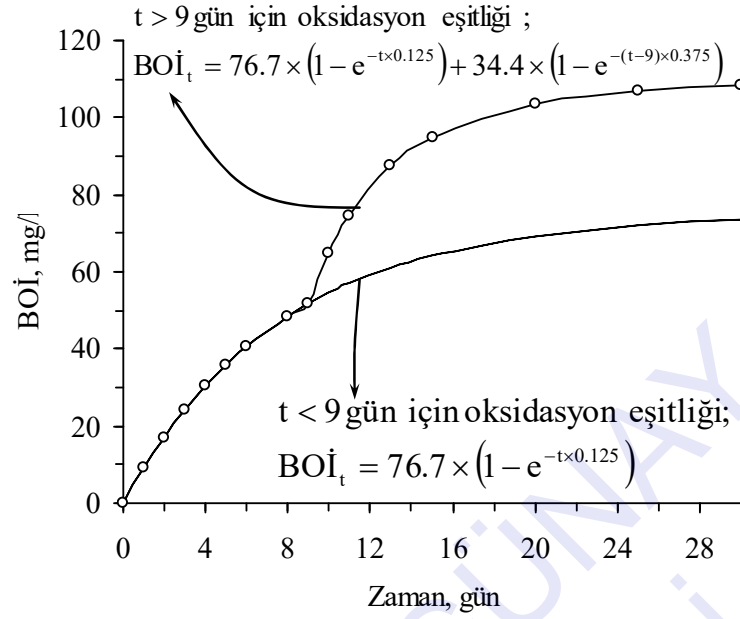
$$b = -0.375$$

$$k = -b \text{ ve } L = -\frac{a}{b}$$

$$k_N = 0.375 \text{ gün}^{-1}$$

$$L_{u,N} = 34.4 \text{ mg/l}$$

Azotlu bileşenlerin oksidasyonu 10. günde başlamaktadır. İlk 9 adet deney sonucuna göre hesaplanan karbonlu maddelerin BOİ sabitleri nitrifikasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği süreye simule edildiğinde sadece azotlu maddelerin BOİ'si hesaplanabilir.



BOİ fonksiyonu  $t < 9$  gün ve  $t > 9$  olması durumunda şartlı fonksiyon;

$t < 9$  gün için oksidasyon eşitliği;

$$BOI_t = 76.7 \times (1 - e^{-t \times 0.125})$$

$t > 9$  gün için oksidasyon eşitliği;

$$BOI_t = 76.7 \times (1 - e^{-t \times 0.125}) + 34.4 \times (1 - e^{-(t-9) \times 0.375})$$

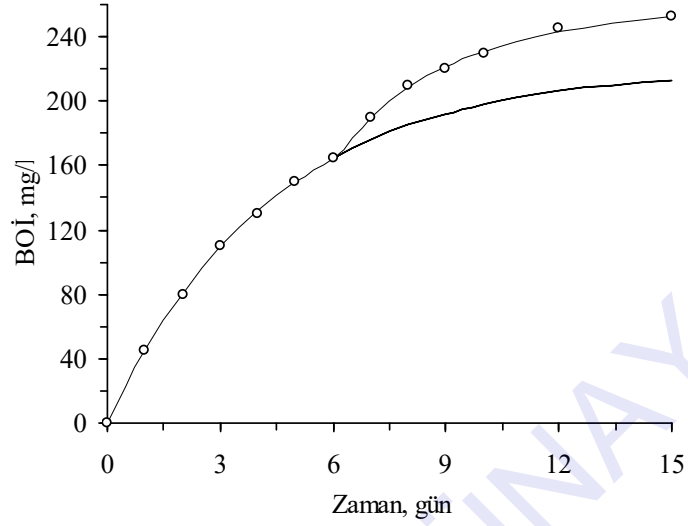
### Örnek 12: Azotlu ve karbonlu maddeler için BOİ sabitlerinin hesabı

Bir ham atıksu numunesi ile yapılan BOİ deneyi sonuçları aşağıdaki gibidir. Karbonlu ve azotlu maddelerin ayrışma hızı katsayısını ve nihai BOİ'yi en küçük kareler metoduna göre hesaplayınız.

Zaman, Gün	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15
BOİ <sub>deney</sub> , mg/l	0	45	80	110	130	150	165	190	210	220	230	245	253

### Çözüm:

Azotlu maddelerin ayrışmaya başladığı zamanı bulmak için deney sonuçları aşağıdaki gibi bir grafik üzerinde gösterilerek önce sadece karbonlu maddelerin ayrışması modellenir.



En küçük kareler metoduna göre aşağıdaki tablo oluşturularak BOİ sabitleri belirlenir.

$$y' = \frac{(\Delta y_{n-1}) \times \left( \frac{\Delta t_{n+1}}{\Delta t_{n-1}} \right) + (\Delta y_{n+1}) \times \left( \frac{\Delta t_{n-1}}{\Delta t_{n+1}} \right)}{(\Delta t_{n-1}) + (\Delta t_{n+1})}$$

No	Zaman, gün	y=BOİ <sub>dny</sub>	y'	y <sup>2</sup>	y×y'	
#1	0	0	-	-	-	
#2	1	45	40.0	2025	1800	
#3	2	80	32.5	6400	2600	
#4	3	110	25.0	12100	2750	
#5	4	130	20.0	16900	2600	
#6	5	150	17.5	22500	2625	
#7	6	165	-	-	-	
		Σ	515	135.0	59925.0	12375.0

- $na + b \sum y - \sum y' = 0$
- $a \sum y + b \sum y^2 - \sum (y \times y') = 0$
- $5a + 515b - 135 = 0$
- $515a + 59925b - 12375 = 0$

Bu iki bilinmeyenli iki denklemin çözümünden;

$$a = 49.91$$

$$b = -0.2224$$

$$k = -b \text{ ve } L = -\frac{a}{b}$$

$$K_C = 0.0.2224 \text{ gün}^{-1}$$

$$L_{u,C} = 224.4 \text{ mg/l}$$

- Azotlu maddeler için en küçük kareler metoduna göre BOİ sabitleri;

NBOİ<sub>deney</sub> sütunu, deney sonuçlarından ilk 6 günlük BOİ deneylerine göre sonraki günler için hesaplanan BOİ verilerinin çıkartılması ile bulunur.

No	Zaman, gün	BOİ <sub>deney</sub>	CBOİ <sub>model</sub>	NBOİ <sub>deney</sub>	y, NBOİ <sub>deney</sub>	y'	y <sup>2</sup>	y×y'
#7	6	165	165.3	0.0	0.0	-	-	-
#8	7	190	177.1	12.9	12.9	11.73	166.24	151.24
#9	8	210	186.5	23.5	23.5	6.51	550.36	152.65
#10	9	220	194.1	25.9	25.9	3.20	671.19	82.92
#11	10	230	200.1	29.9	29.9	4.73	891.67	141.25
#12	12	245	208.9	36.1	36.1	2.57	1306.42	92.84
#13	15	253	216.4	36.6	36.6	-	-	-
<b>Σ</b>					<b>128.3</b>	<b>28.74</b>	<b>3585.88</b>	<b>620.90</b>

- $na + b \sum y - \sum y' = 0$
- $a \sum y + b \sum y^2 - \sum (y \times y') = 0$
- $5a + 28.74b - 3585.9 = 0$
- $28.74a + 3585.9b - 620.9 = 0$

Bu iki bilinmeyenli iki denklemin çözümünden;

$$a = 15.93$$

$$b = -0.3969$$

$$k = -b \text{ ve } L = -\frac{a}{b}$$

$$k_N = 0.40 \text{ gün}^{-1}$$

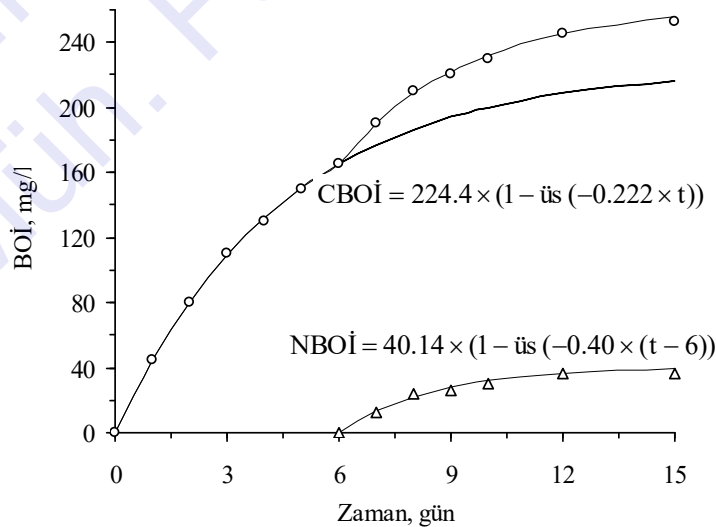
$$L_{u,N} = 40.14 \text{ mg/l}$$

$$CBOİ = 224.4 \times (1 - \text{üs}(-0.222 \times t))$$

$$NBOİ = 40.14 \times (1 - \text{üs}(-0.40 \times (t - 6)))$$

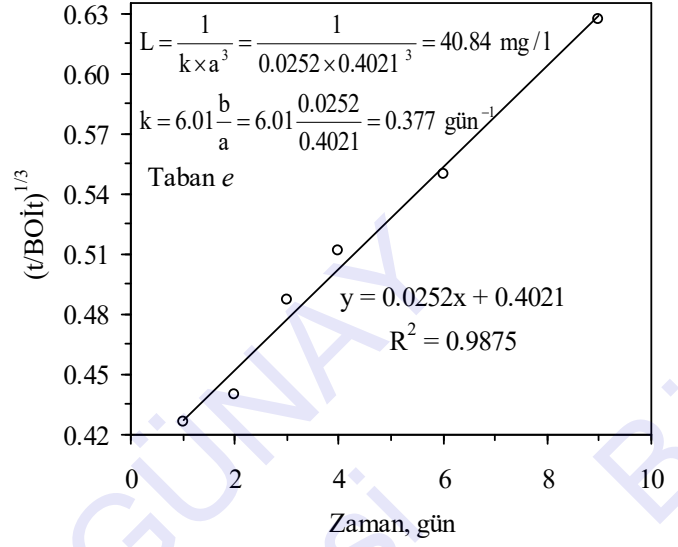
$$t < 6 \text{ gün için } CBOİ = 224.4 \times (1 - \text{üs}(-0.222 \times t))$$

$$t \geq 6 \text{ gün için, } (C + N)BOİ = \{224.4 \times (1 - \text{üs}(-0.222 \times t))\} + \{40.14 \times (1 - \text{üs}(-0.40 \times (t - 6)))\}$$



- Thomas metoduna göre azotlu maddeler için BOİ sabitleri;

Zaman, Gün	Zaman, Gün	NBOİ	$\left(\frac{t}{\text{BOİ}_t}\right)^{1/3}$
6	0	-0.3	0.000
7	1	12.9	0.426
8	2	23.5	0.440
9	3	25.9	0.487
10	4	29.9	0.512
12	6	36.1	0.550
15	9	36.6	0.627



$$k = 6.01 \frac{b}{a} = 6.01 \frac{0.0252}{0.4021} = 0.377 \text{ gün}^{-1}$$

$$L = \frac{1}{k \times a^3} = \frac{1}{0.0252 \times 0.4021^3} = 40.84 \text{ mg/l}$$

İntercept, a= 0.4021

Eğim, b= 0.0252

k=6,01×b/a= 0.377

L=1/(k×a^3)= 40.84

### Örnek 13: En küçük kareler metoduna göre BOİ sabitlerinin hesabı

Bir ham atıksu numunesi ile yapılan BOİ deneyi sonuçları aşağıdaki gibidir. Ayrışma hızı katsayısını ve nihai BOİ'yi en küçük kareler metoduna göre hesaplayınız.

Zaman, Gün	0.0	0.4	1.0	1.5	2.2	3.0	4.0	5.0	7.0	9.0	12.0
BOİ <sub>deney</sub> , mg/l	0.0	20	45	65	90	110	130	150	175	190	210

### Çözüm:

$$y' = \frac{(\Delta y_{n-1}) \times \left(\frac{\Delta t_{n+1}}{\Delta t_{n-1}}\right) + (\Delta y_{n+1}) \times \left(\frac{\Delta t_{n-1}}{\Delta t_{n+1}}\right)}{(\Delta t_{n-1}) + (\Delta t_{n+1})}$$



No	Zaman,gün	y=BOİ <sub>deney</sub>	y'	y <sup>2</sup>	y×y'
#1	0.0	0	-	-	-
#2	0.4	20	46.67	400.0	933.3
#3	1.0	45	40.76	2025.0	1834.1
#4	1.5	65	38.21	4225.0	2483.9
#5	2.2	90	30.71	8100.0	2764.3
#6	3.0	110	22.78	12100.0	2505.6
#7	4.0	130	20.00	16900.0	2600.0
#8	5.0	150	17.50	22500.0	2625.0
#9	7.0	175	10.00	30625.0	1750.0
#10	9.0	190	7.17	36100.0	1361.7
#11	12.0	210	-	-	-
	Σ	975	233.80	132975.0	18857.9

- $na + b \sum y - \sum y' = 0$
- $a \sum y + b \sum y^2 - \sum (y \times y') = 0$ 
  - $9a + 975b - 233.8 = 0$
  - $975a + 132975b - 18857.9 = 0$

Bu iki bilinmeyenli iki denklemin çözümünden;

$$a = 51.61$$

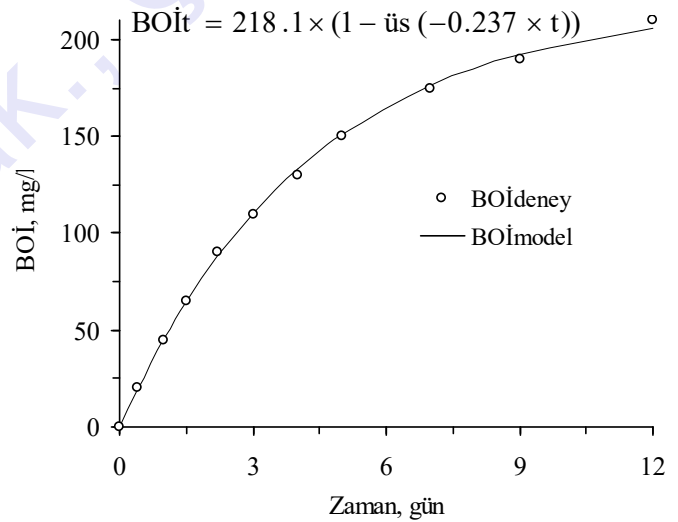
$$b = -0.237$$

$$k = -b \text{ ve } L = -\frac{a}{b}$$

$$k = 0.237 \text{ gün}^{-1}$$

$$L_u = 218.1 \text{ mg/l}$$

No	Zaman, Gün	BOİ <sub>deney</sub>	BOİ <sub>model</sub>
#1	0.0	0	0.0
#2	0.4	20	19.7
#3	1.0	45	46.0
#4	1.5	65	65.2
#5	2.2	90	88.5
#6	3.0	110	110.9
#7	4.0	130	133.5
#8	5.0	150	151.3
#9	7.0	175	176.5
#10	9.0	190	192.2
#11	12.0	210	205.4



$$BOİ_t = 218.1 \times (1 - \text{üs}(-0.237 \times t))$$

**Örnek 14:** *BOİ deneyinde seyrelme oranlarının belirlenmesi*

Ham evsel atıksuları arıtan bir biyolojik atıksu arıtma tesisinin giriş ve çıkışından alınan numunelerdeki KOİ deney sonuçları sırasıyla 1000 ve 150 mg/l olarak belirlenmiştir. Bu atıksu numunelerine ait ayrışma hızı katsayıları ham ve arıtılmış atıksu için sırasıyla  $k=0.2$  ve  $0.06 \text{ gün}^{-1}$  olduğuna göre, BOİ deneyi için en uygun seyrelme oranlarını hesaplayınız.

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

### 13.6 Çözülecek Problemler

1. 20 °C'de 5 günlük BOİ'si 220 mg/l olan bir kullanılmış su numunesinin
  - a. 1 günlük BOİ'sini hesaplayınız.
  - b. 10 günlük BOİ'sini hesaplayınız.
  - c. Birinci kademe nihai BOİ'sini tayin ediniz.
  - d. Eğer şişe 30 °C'de inkübe (karanlık ortam + sabit sıcaklıkta bekletmek) edilseydi BOİ<sub>5</sub> değeri ne olurdu?  $k_{(T, °C)} = k_{20°C} \times 1.056^{T-20}$  ( $k=0.23 \text{ gün}^{-1}$ , taban  $e$ )

2. Aşağıdaki verilere göre BOİ sabitlerini (biyokimyasal ayrışma hızı katsayısı ve nihai BOİ) THOMAS METODUNA göre ve birinci merteye hız reaksiyonuna göre bulunuz (taban  $e$ ).

t (gün)	0	1	2	3	4	5	7	10
BOİ (mg/l)	0	5	9	12	20	25	30	30

3. Bir atıksu numunesinin BOİ değeri 2. ve 8. günlerde ölçülmüş ve sırası ile 125 mg/l ve 225 mg/l olarak kaydedilmiştir. Birinci merteye reaksiyon hız modelini kullanarak 5 günlük BOİ değerini hesaplayınız (taban  $e$ ). Thomas metoduna göre nihai BOİ'yi hesaplayınız (Muslu, 1985).
4. %2 seyreltilmiş bir numunenin başlangıç ÇO (çözünmüş oksijen) konsantrasyonu 10.4 mg/l ve 5. günde ölçülen ÇO konsantrasyonu 2.4 mg/l'dir. %2'lik seyreltmesi 5 günde 2.3 mg oksijen tüketimi yapan bir aşıdan, numune seyreltmesine 1 ml/l oranında koyulmuştur. Numunenin BOİ<sub>5</sub> değerini hesaplayınız.
5. Nihai BOİ'si 310 mg/l, hız sabiti 0.1 gün<sup>-1</sup> (taban  $e$ ) olan bir atıksu numunesinin BOİ<sub>5</sub> değerini ölçmek için hangi seyrelme oranlarını kullanırsınız?
6. Nihai BOİ'si 1000 mg/l, ayrışma hızı sabiti 0.05 gün<sup>-1</sup> (taban  $e$ ) olan bir endüstriyel atıksu numunesinin BOİ<sub>5</sub> değerini tesbit etmek için hangi seyrelme oranları kullanılmalıdır?
7. BOİ<sub>5</sub> değeri 300 mg/l olan iki atıksudan biri diğerinden daha hızlı ayrışmaktadır. Hız sabitleri  $k_1= 0.12 \text{ gün}^{-1}$ ,  $k_2 =0.25 \text{ gün}^{-1}$ 'dir (taban  $e$ ). Buna göre her iki atıksu için 20 günlük BOİ değişimini çizerek farklılığı yorumlayınız. Her iki atıksuyun BOİ<sub>5</sub> değerini tayin etmek için hangi seyrelme oranlarının tatbik edilebileceğini tesbit ediniz.
8. P ve M numunelerinin BOİ'sini tesbit etmek için yapılan deney ve sonuçları aşağıdaki gibidir.

$$[2 \text{ ml M} + 5 \text{ ml P} + 4 \text{ ml Aş}] / 1000 \text{ ml için ÇO sarfiyatı} = 5.3 \text{ mg O}_2$$

$$[5 \text{ ml M} + 2 \text{ ml P} + 5 \text{ ml Aş}] / 1000 \text{ ml için ÇO sarfiyatı} = 7.0 \text{ mg O}_2$$

$$[ 4 \text{ ml P} + 10 \text{ ml Aş} ] / 1000 \text{ ml için ÇO sarfiyatı} = 4.0 \text{ mg O}_2$$

P ve M numunelerinin BOİ'sini hesaplayınız. Aşının BOİ'sini hesaplayarak evsel atıksuyun BOİ'si ile mukayese ediniz.

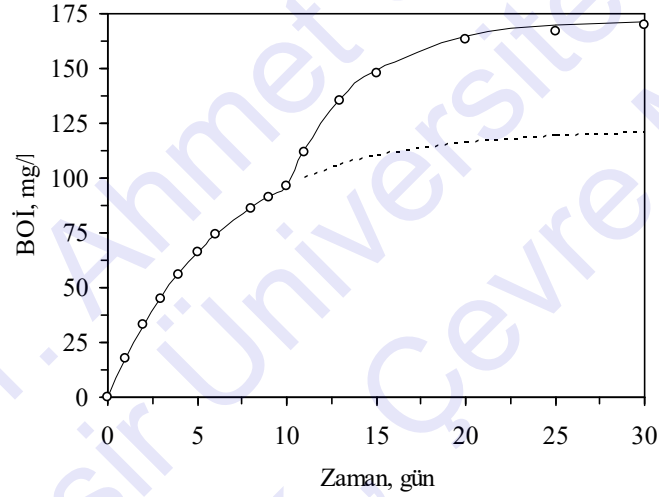
9. Biyolojik ayrışmaya karşı direnci evsel atıksulara göre daha fazla olan tekstil endüstrisine

ait bir ham atıksu numunesi ile yapılan BOİ deneyinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Ayrışma hızı katsayısını ve nihai BOİ'yi en küçük kareler metoduna ve Thomas metoduna göre hesaplayınız. İki modeli karşılaştırınız. İstatistiksel olarak hangi modelin daha iyi netice verdiğini belirleyiniz.

<b>Zaman, gün</b>	1	2	3	4	5	7	10	15	21
<b>BOİ</b>	60	110	155	200	230	300	380	470	525

10. Bir atıksu su numunesi ile yapılan BOİ deneyi sonuçları aşağıdaki gibidir. Karbonlu ve azotlu maddelerin ayrışma hızı katsayısını ve nihai BOİ'yi en küçük kareler metoduna ve Thomas metoduna göre hesaplayınız.

<b>Zaman, Gün</b>	0	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	13	15	20	25	30
<b>BOİ, mg/l</b>	0	18	33	45	56	66	74	86	91	96	112	135	148	163	167	170



#### **Karbonlu maddelerin BOİ'si için cevap**

	<b><math>k_C, \text{gün}^{-1}</math></b>	<b><math>L_{u,C}, \text{mg/l}</math></b>
1° mertebe kinetik	0.156	121.8
Thomas metodu	0.161	119.3

#### **Azotlu maddelerin BOİ'si için cevap**

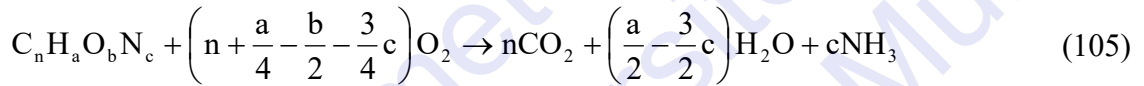
$$k_N = 0.2986$$

$$L_{u,N} = 51.07$$

## 14 KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI

BOİ<sub>5</sub> deneyinin en önemli mahzuru 5 gün gibi uzun bir sürede sonuçlanmasıdır. Eğer organik maddeler, biyolojik olarak oksitlenmelerinin yerine kimyasal olarak oksitlendirilirse deney çok daha kısa sürede sonuçlandırılır. BOİ deneyinde organik maddelerin bir kısmı oksitlenirken, KOİ deneyinde hemen tamamı oksitlenir. Bu yüzden KOİ değeri BOİ değerinden daima büyüktür. Buna örnek olarak selüloz içerikli kağıt-karton sanayi atıksuları verilebilir. Selülozik organik maddelerin hemen tamamı kimyasal olarak kolayca oksitlenebilirken, biyolojik olarak ayrışmaları yavaştır (Weiner ve Matthews, 2003).

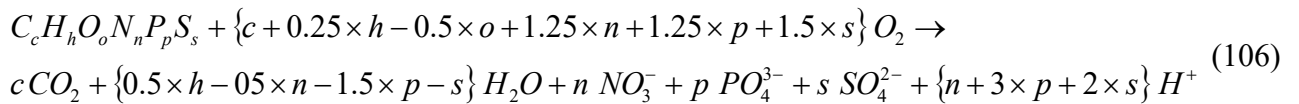
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), bir suyun veya atıksuyun içerisindeki organik maddelerin kuvvetli bir oksitleyici tarafından oksitlenebilen kısmının oksijen eşdeğeridir. Deney, tüm organik maddelerin kuvvetli oksitleyici maddelerle asidik ortamda oksitlenebilecekleri esasına dayanmaktadır.



Bir suyun KOİ'nı belirlemek için, organik maddelerin oksidasyonu sırasında harcanan oksijen miktarı belirlenir. Bir suya ait KOİ tayini sonucu, BOİ'den farklı olarak biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerebilir. KOİ, nehir ve endüstriyel atıkların incelenmesi çalışmalarında önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Atıkların toksik madde içermemesi ve sadece kolaylıkla ayrışabilen organik maddeleri içermesi halinde bulunan KOİ yaklaşık olarak nihai karbonlu BOİ değerine eşit çıkar. Ancak, KOİ deneyi ile organik maddelerin biyo oksidasyon hızı ve biyolojik olarak inert organik maddeler hakkında veri elde edilemez. İntert organik maddeler biyolojik sistemin oksijen ihtiyacını etkilemez. KOİ deneyi biyolojik olarak ayrışabilen ve ayrışamayan organik maddeleri ayırt etmediği için organik maddelerin ayrışma süreleri hakkında fikir vermez.

Genellikle ölçülen KOİ değeri BOİ den daha fazladır. BOİ<sub>5</sub> sadece mikrobiyal faaliyet sonucu 5 günde oksitlenebilen organik maddeleri gösterirken, KOİ değeri tam oksitlenmeyi ifade eder. KOİ deneyi BOİ<sub>5</sub>'e nazaran çok kısa zamanda (birkaç saat) netice verir. Aynı tür atıksular için yeterli deney verisi toplandığı zaman BOİ<sub>5</sub> ile KOİ arasında bir ilişki kurulabilir.

Organik maddelerin oksidasyon denklemi aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.



Yukarıdaki denklemde de görüldüğü gibi  $\text{NH}_3\text{-N}$  azotu hariç,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  şeklinde tüm bileşenler oksitlenmiş hallerine dönüşür.

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

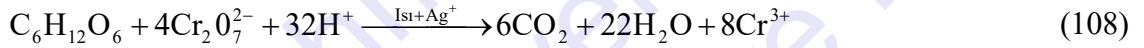
### 14.1 KOİ Deneyi

KOİ deneyinde standart olarak, organik maddeleri oksitlemek için potasyum dikromat ve sülfürik asit karışımı kullanılır. Gümüş iyonları ( $\text{Ag}^+$ ) katalizördür. Numune geri soğutucu altında % 50 sülfürik asitli ve gümüş katalizli bir ortamda kaynatılarak organik maddelerin oksidasyonu sağlanır. Bu işlemler esnasında indirgenen dikromatın geriye kalan miktarı ölçülür. Yükseltgenme sonucu karbonlu organik maddeler karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve suya, azotlu organik maddeler ise amonyaka ( $\text{NH}_3$ ) dönüşür. Organik maddenin dikromatla ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) yükseltgenmesi reaksiyonu;



Burada  $d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}$

Örnek:



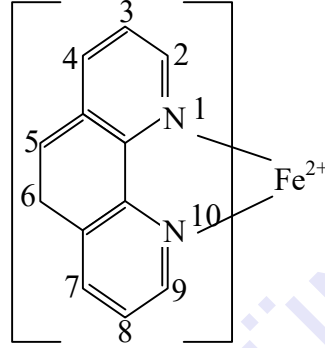
reaksiyon denkleminde uygun olarak yüksek sıcaklık ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) ve kuvvetli asidik ortamda %95 - %98 verimle gerçekleşir. Bu reaksiyonda oksitleyici reaktif +6 değerlikli kromdur ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) ve reaksiyon sonunda +3 değerlikli kroma ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) indirgenir. Kaynama sonunda kalan  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  indirgeyici bir reaktif (demir amonyum sülfat) ile titre edilerek belirlenir. Reaksiyonda belirli, fakat, bir miktar fazla dikromat kullanılır ve reaksiyondan geriye kalan dikromat, demir amonyum sülfat (DAS) -  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  ile titre edilerek tayin edilir. Organik maddenin yükseltgenmesinde harcanan dikromat kantitatif olarak tayin edilir. Dikromat fazlasının demir amonyum sülfatla titrasyonu ferroin indikatörü kullanılarak yapılır. Ortamda  $\text{Cr}^{+6}$  kalmadığında ilk damla demir amonyum sülfattaki  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları, ferroinle, koyu kırmızı bir renk verir. Dikromat iyonunun fazlasını ölçmek oldukça kolaydır. İndirgenmeden ortamda kalan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ile demir amonyum sülfat arasında şu reaksiyon gerçekleşir:



Oksidasyon redüksiyon reaksiyonuna dayalı reaksiyonların sonunda oksidasyon-redüksiyon potansiyelinde (ORP) çok keskin bir değişim olur. Bu değişiklik elektrometrik yöntemlerle ölçülebileceği gibi indikatörlerle de ölçülebilir. Ferroin indikatörü, dikromat iyonunun  $\text{Fe}^{2+}$  ile indirgenmesinde keskin bir renk değişimi verir ve  $\text{Cr}^{3+}$ 'un yeşil rengine rağmen renk dönüşümünü belirlemek kolaydır.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 'in rengi turuncu iken indirgenmiş koromum rengi

mat (soluk) mavidir.

Ferroun indikatörü en yaygın kullanılan oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu indikatörüdür. 1,10 fenantrolin kompleksinin molekül yapısı aşağıdaki gibidir.



Ferroun

Oksitlenmiş formu  $(Phen)_3Fe^{3+}$  şeklinde açık (mat, soluk, cam göbeği) mavi şeklindedir.

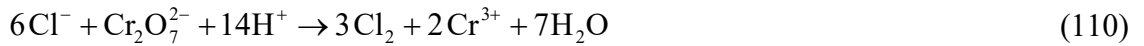
İndirgenmiş formu ise  $(Phen)_3Fe^{2+}$  şeklinde koyu kırmızı (kiremit) rengindedir.

### Deney metotları

Açık Reflux Metodu atıkların fazla bulunduğu büyük hacimdeki sularda daha rahat uygulanır. Kapalı Reflux Titrimetrik ve Kapalı Reflux Kolorimetrik Metodlar ise çok ekonomik olan metal tuzları ile uygulanır. Ancak numune içerisindeki askıdaki katıların değerlerinin homojen olması gerekir.

### Girişim

Düz zincirli alifatik bileşikler, aromatik hidrkarbonlar ve piridin belli bir seviyeye kadar okside edilemez. Ancak düz zincirli bileşikler, ortama gümüş sülfat katalizör olarak ilave edildiğinde oksitlenebilirler. Bununla beraber gümüş sülfat; klorür, bromür veya iyodür ile reaksiyona girerek çökelek verir ve deney süresince oksitlenerek girişime sebep olabilecek bileşenlerin kromat tüketimini engeller. Atıksularda klorür yaygın olarak bulunur. Ortamda bulunan klorür hem  $Ag^+$ 'ü çöktürmesi hem de dikromat ile redoks reaksiyonuna girmesinden dolayı girişim yapar. Bunu önlemek için ortama  $HgSO_4$  bileşiği ilave edip klorür iyonu ile kompleks oluşturulur. Girişim reaksiyonu şu şekildedir.



Bu girişim civa sülfat ( $HgSO_4$ ) ile önlenir. Klorürün kompleks olarak  $HgCl_2$  şeklinde bağlanmış hali oksitlenmez. Deneyde, klorürün kompleksleştirilmemiş halinin oksitlenmesi



engellenmezse pozitif hata ortaya çıkar.



Civa iyonlarının aşırısının bulunması halinde klorür iyonlarının konsantrasyonu çok düşüktür.

Kirli sularda nitrit konsantrasyonu yaklaşık 1–2 mg/l seviyesinde olduğundan KOİ deneyinde girişime sebep olabilir ancak bu çok önemli değildir. Oluşabilecek girişimi engellemek için mg nitrit başına 10 mg sülfamik asit ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) ilave edilmelidir.

### Numune alma ve koruma

Bozunabilecek numunelerin analizi vakit kaybedilmeden yapılmalıdır. Numunelere 2 ml/lt derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eklenerek 7 gün korunabilir. Çökebilene katı madde var ise numuneler blenderden geçirilerek homojenliği sağlanır.

### Deneysel metot

#### Araç ve gereçler

Geri soğutma düzeni: 24/40 boyunlu 250 veya 500 ml şilifli erlen, 24/40 boyunlu 300 mm'lik şilifli soğutucudan oluşur. Şilifli erlen, elektrikli ısıtıcı (en az  $1,4 \text{ W/cm}^2$ ) üzerine konur. Soğutucu bu erlen üzerine dikey olarak yerleştirilir

#### Reaktifler:

- Standart potasyum dikromat çözeltisi (0.0417M):** 2 saat süreyle  $103^\circ\text{C}$  de kurutulmuş 12.259 gr  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  distile suda çözülür ve 1000 ml'ye seyreltilir.
- Sülfirik asit reaktifi:** 1 kg derişik sülfirik asit çözeltisine kristal veya toz halinde 5.5 gr  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ilave edilerek çözülür. Gümüş sülfatın asit içerisinde tamamen çözünmesi için 1–2 gün bekletilmesi gerekir.
- Ferroin indikatör çözeltisi:** 1.485 gr. 1.10 fenantrolin monohidrat ve 695 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  distile suda çözülür ve 100 ml'ye tamamlanır.
- Standart demir amonyum sülfat (DAS) çözeltisi, (0.25M):** 98gr (DAS)  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  destile suda çözülür. Çalkalayarak azar azar 20 ml derişik sülfirik asit eklenir, soğutulur ve 1000 ml'ye tamamlanır. Bu çözelti oksijen ile yavaş da olsa oksitlendiği için kullanıldığı her gün standart dikromat çözeltisine karşı aşağıdaki şekilde ayarlanmalıdır:
- Standardizasyon:** 10 ml standart  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  çözeltisi 100ml'ye tamamlanır. Üzerine 30

ml derişik  $H_2SO_4$  ilave edilip soğumaya bırakılır. Demir amonyum sülfat ile 0.10–0.15 ml (2–3 damla) ferroin indikatörü kullanılarak titre edilir.

$$DAS(\text{Molarite}) = \frac{\text{Harcanan(ml)} \cdot 0.0417M \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{\text{Titrasyon için kullanılan Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2} \quad (112)$$

- f) **Civa sülfat:**  $HgSO_4$ , kristal veya toz halinde.
- g) **Sülfamik asit:**  $NH_2SO_3H$ , nitrit girişimi olduğu zaman numune hacmi içine her 1 mg  $NO_2-N$  için 10 mg sülfamik asit ilave edilir.

### Deneyin Yapılışı

Numune iyice karıştırılarak 20 ml'si bir pipet yardımı ile 250 ml'lik şilifli bir erlene aktarılır. Numunedeki  $KOİ$  nin yüksek olduğu tahmin ediliyorsa, daha az bir hacim alınarak distile su ile 20 ml'ye tamamlanır. Çok yüksek seyreltmelerde balon joje kullanılır. Erlene birkaç kaynama taşı, 0,4 gr Civa Sülfat ( $HgSO_4$ ) konur. Erlen musluk altında çalkalanarak soğutulurken 5 ml gümüşlü sülfürik asit  $Ag_2SO_4-H_2SO_4$  ilave edilir. Burada civa sülfatın tamamı çözülmelidir. Pipetle 10 ml standart dikromat çözeltisi konur ve karıştırılır. Daha sonra erlen soğutucuya takılır, soğutma suyu açılır. Soğutucunun üst ağzından 25 ml gümüşlü sülfürik asit reaktifi yavaşça boşaltılır, bu arada erlen de sürekli çalkalanır. Soğutucunun tepesine ters çevrilmiş bir beher kapatılır. Isıtıcı açılır, kademeli olarak 5 dakikada en yükseğe getirilir. Erlenin muhtevası geri soğutma altında 2 saat süreyle kaynatılır. Reaksiyonlar sırasında soğutma suyu çıkışı fazla ısınmışsa ısıtıcı kapatılarak kaynamanın tamamen durması sağlanır. Az bir miktar su ile soğutucunun içi ve şilifi erlenin içine yıkanır. Erlene 60 ml kadar distile su konur, ağzına bir beher kapatılarak oda sıcaklığına soğutulur ve 2–3 damla ferroin indikatörü konur. Standart demir amonyum sülfat (DAS) çözeltisi ile mavi-yeşilden kırmızımsı kahverengi renge kadar titre edilir.

**Dikkat:** Daha evvel belirtildiği gibi standart demir amonyum sülfat çözeltisi kullanıldığı gün mutlaka standart bikromat çözeltisine göre ayarlanmalıdır.

**Şahit:** şahit olarak numuneler dışında bir erlene 20 ml distile su alınır ve içine reaktifler konularak hazırlanır ve yukarıdaki bütün işlemlerden geçirilir.

Hesaplama:

$$KOİ = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{\text{ml numune}} \quad (113)$$

Burada;

A: Şahidin demir amonyum sülfat sarfiyatı (ml),

B: Numunenin demir amonyum sülfat sarfiyatı (ml),

N: Demir amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi.

### Hoch Isıtma Blokla KOİ Tesbiti

#### Metod

Bu metod KOİ konsantrasyonu 0–2000 mg/l arasında değişen bir standart için kimyasal oksijen ihtiyacının tesbitini tarif eder. Okside olmuş standartların rengini ölçmekle, (renk artan KOİ değerlerinde portakal renginden yeşile geçecek) bilinmeyen numuneler içinde kullanılabilen bir kalibrasyon eğrisi hazırlamak mümkündür. Alternatif olarak titrimetrik analiz yapılabilir.

#### Deneysel Metod

#### Reaktifler

- Sülfürik asit reaktifi:** 1kg derişik sülfürik asit çözeltisine 5.5 gr  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ilave edilerek çözülür. Gümüş sülfatın asit içerisinde tamamen çözünmesi için 2 gün bekletilmesi gerekir.
- Standart demir amonyum sülfat çözeltisi (0.1M):** 39.2gr  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bir miktar distile suda çözülür 20ml konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edilir, soğutulur ve distile su ile 1lt'ye tamamlanır.
- Ferroin indikatörü:** 1,485 gr 1,10 fenantrolin  $\text{H}_2\text{O}$  + 695mgr  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  distile su ile 100ml'ye tamamlanır.
- Standart potasyum dikromat çözeltisi (0.0167M):** 500 ml distile suya, önceden  $103^\circ\text{C}$ 'de 2saat kurutulmuş  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'dan 4.913gr, 167ml konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 33.3gr  $\text{HgSO}_4$  ilave edilerek çözülür ve oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra 1lt'ye tamamlanır.

#### Araç ve gereçler

- Hoch ısıtma bloku ve tahrip etme tüpleri
- 615 nm'de ölçümler için spektrofotometre

### Deneyin Yapılışı

KOİ tüpleri ve kapakları %20'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kirliliği önlemek için yıkanır. Aşağıdaki tabloya göre numune ve reaktif hacimleri belirlenir:

Tüp Tipi	Numune Hacmi (ml)	Parçalama Çöz. Hacmi (ml)	Sülfirik Asit Reaktifi (ml)	Toplam Hacim (ml)
<b>Kültür Tüpleri</b>				
<b>16×100 mm</b>	2.5	1.5	3.5	7.5
<b>20×150 mm</b>	5.0	3.0	7.0	15.0
<b>25×150 mm</b>	10.0	6.0	14.0	30.0
<b>Standart 10 ml Ampuller</b>	2.5	1.5	3.5	7.5

Reaksiyon tüplerine 3.5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilir. Hafifçe sallanır ve 1.5 ml 0.25N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi ilave edilir. Karıştırıldıktan sonra 2.5 ml numune veya 2.5 ml'ye seyreltilmiş numune ilave edilip tüpün kapağı derhal kapatılır. Tüpün içerisindekiler karıştırılır fakat kesinlikle ters çevrilmez. Tüp 150 °C'de ön ısıtıcı bloklara yerleştirilir. Karışımın reaksiyona girmesi için 2 saat bekletilir. Çıkarılıp oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir. 615 nm'de absorbans değerleri okunur veya muhteva demir amonyum sülfat (DAS) ile titre edilir. Dönüşüm noktasını belirlemek için 2 damla ferroin indikatörü ilave edilir.

### Hesaplama

Spektrofotometre ile ölçüm yapıldığında;

$$KOİ = A\chi + B \quad (114)$$

Burada,

x: Absorbans değeri

A,B: Kalibrasyon Doğrusu Katsayılar

Titrimetrik Metodla deney yapıldığında;

$$KOİ = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{\text{ml numune}} \quad (115)$$

Burada

A: şahidin demir amonyum sülfat sarfiyatı

B: Numunenin demir amonyum sülfat sarfiyatı

N: Demir amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi.

## 14.2 Çözülmüş Problemler

### Örnek 1: KOİ deneyi

Kimyasal oksijen ihtiyacı 800 mg/l olan bir atıksuyun 10 ml'si 0.25 N dikromat çözeltisinden kaç ml harcar?

Numune miktarı, ml	0.25 N (0.0417 M) dikromat, ml	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ml	Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 'ın n normalitesi
10.0	5.0	15.0	0.125

### Çözüm

$$\begin{aligned} \frac{800 \text{ mg/l}}{16 \text{ g/mol}} &= 50 \text{ mM O}_2 \\ &= 0.05 \text{ M O}_2 \\ &= 0.10 \text{ N O}_2 \end{aligned}$$

$$0.10 \text{ N O}_2 \times 10 \text{ ml num.} = 0.25 \text{ N Cr}_2\text{O}_7^{2-} \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \text{ ml}$$

$$V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 4.00 \text{ ml}$$

### Örnek 2: KOİ deney sonucunun hesaplanması

KOİ deneyi standart olarak aşağıda verilen miktarlarda çözeltilerle yürütülür. Buna göre 400 mg/l KOİ'si olduğu tahmin edilen bir suda şahit ve numune için yaklaşık olarak harcanacak titrant (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; Fe<sup>2+</sup>) miktarını hesaplayınız. Bu koşullarda numunede seyreltme yapmadan analizi yapılabilecek maksimum KOİ konsantrasyonunu bulunuz.

Numune miktarı, ml	0.25 N (0.0417 M) dikromat, ml	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ml	Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 'ın n normalitesi
10.0	5.0	15.0	0.125

### Çözüm

Deneyin aşamaları

- 10 ml numune alınır.
- 10 ml numune içerisindeki organik maddeler K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ile oksitlenerek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşür.

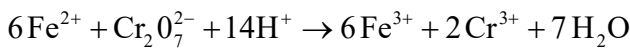
- $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
- Yukarıdaki reaksiyona göre dikromatın bir kısmı indirgenir, bir kısmı çözeltide kalır.
- Çözeltide kalan dikromat +2 değerlikli demir  $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$  ile titre edilir  
( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ )
- Özet olarak deneyde iki aşamalı oksidasyon redüksiyon reaksiyonu gerçekleşir: (1) organik maddeler asidik ortamda dikromat ile oksitlenir. (2) Organik maddeler oksitlendikten sonra reaksiyon sonunda kalan dikromat Fe(II) ile titre edilerek, organik maddelerin oksitlenmesi için harcanan dikromat tayin edilir.
- Son olarak, organik maddelerin oksitlenmesi için harcanan dikromat oksijen eşdeğer cinsinden hesaplanarak, deney sonucu rapor edilir.



- Numune 10 ml  
(Takribi KOİ: 100-900 (500) mg/l)
- $H_2SO_4$  (konsantre+ $Ag_2SO_4$ ) : 15 ml
- Dikromat (0.25 N): 5 ml
- Dikromatın bir kısmı indirgenir. Ancak tümü indirgenmemelidir. Miktarı tesbit edilecek kadar kısım indirgenmeden kalmalıdır.
- İndirgenmeden kalan dikromat Fe(II)  $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$  (0.125 N) ile titre edilir.
- Titrasyonda sarfedilen Fe(II) belirlenir.
- Harcanan dikromata eşdeğer oksijen hesaplanır ve KOİ rapor edilir.

$$\begin{aligned} \frac{400 \text{ mg/l}}{16 \text{ g/mol}} &= 25 \text{ mM } O_2 \\ &= 0.025 \text{ M } O_2 \\ &= 0.050 \text{ N } O_2 \end{aligned}$$

Numunenin DAS sarfıyatı;



$$0.05 \text{NO}_2 \times 10 \text{ ml num.} = 0.25 \text{ N Cr}_2\text{O}_7^{2-} \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \text{ ml}$$

$$V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 2.00 \text{ ml}$$

$$\{5.00 \text{ ml Cr}_2\text{O}_7^{2-} - 2.00 \text{ ml Cr}_2\text{O}_7^{2-}\} \times 0.25 \text{ N} = 0.125 \text{ N Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times V \text{ ml Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$$

numune sarfiyatı,  $V = 6.00 \text{ ml DAS}$

Şahidin DAS sarfiyatı;

$$5.00 \text{ ml Cr}_2\text{O}_7^{2-} \times 0.25 \text{ N} = 0.125 \text{ N Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times V \text{ ml Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$$

Şahit sarfiyatı,  $V = 10.00 \text{ ml DAS}$

Buna göre numunenin KOİ'si;

$$\text{KOİ} = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{\text{ml numune}} = \frac{(10 - 6) \times 0.125 \times 8000}{10} = 400 \text{ mg/l}$$

Seyreltmeden analizi yapılabilecek en konsantre KOİ

$$10 \text{ ml numune} \times N_{\text{numune}} = 0.25 \text{ N Cr}_2\text{O}_7^{2-} \times 5 \text{ ml}$$

$$N_{\text{numune}} = 0.125 \text{ N O}_2$$

$$M_{\text{numune}} = \frac{0.125}{2} = 0.0625 \text{ molar O}_2$$

$$\text{KOİ} = 0.0625 \text{ mol/l} \times 16000 \text{ mg/mol} = 1000 \text{ mg/l KOİ}$$

Kromatın tamamının tüketilmesi halinde ölçülecek KOİ 1000 mg/l'dir. Gerçekte tamamının tüketilmemesi gerekir. 5 ml dikromatın 0.5 ml'si indirgenmeden kalsa ölçülebilecek KOİ 950 mg/l olur. 950 mg/l KOİ'si olan bir numune için DAS sarfiyatı 1 ml olacaktır.

**Örnek 3:** *Teorik oksijen ihtiyacı (TeOİ)* (İleri, 2000)

Bir atıksu numunesinde BOİ<sub>5</sub> 400 mg/l,  $k=0.23 \text{ gün}^{-1}$  (**taban e**) ve  $\text{NH}_3=80 \text{ mg/l}$ 'dir. Bu atıksuyu tamamıyla stabil hale getirmek için lüzumlu oksijen miktarını mg/l olarak bulunuz. Bu atıksu için KOİ ve TeOİ ne olurdu?

**Çözüm**

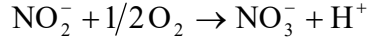
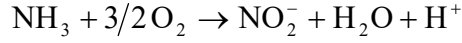
$$\text{BOİ}_5 = L(1 - e^{-5*k}) \Rightarrow L_U = \frac{(\text{BOİ}_5)}{1 - e^{-5*k}}$$

1.  $k=0.23 \text{ gün}^{-1}$  için giriş organik madde konsantrasyonu;

$$L_U = \frac{(BOI_5)}{1 - e^{-5 \times k}} = \frac{400}{1 - e^{-5 \times 0.23}} = 585 \text{ mg/l}$$

Bu değer kimyasal oksijen ihtiyacına eşit kabul edilir.

NH<sub>3</sub> -N'den kaynaklanan oksijen ihtiyacı;



17 g NH<sub>3</sub> oksitlemek için 48+16 g O<sub>2</sub> gereklidir. Atıksuyun ihtiva ettiği 80 mg/l amonyağı oksitlemek için;

$$\frac{48+16}{17} \times 80 = 301 \text{ mg/l'lik oksijene ihtiyaç vardır. Ya da;}$$

17 gr NH<sub>3</sub> için 64 gr O<sub>2</sub> gerekirse

80 mg/l için **301 mg/l O<sub>2</sub>** gereklidir.

O halde bu atıksu numunesini tam olarak oksitlemek için 585+300=885 mg/l oksijen gereklidir. Bu değer TeOI'na eşit kabul edilir.

#### Örnek 4: Teorik oksijen ihtiyacı (TeOI), TOK

100 mg/l şeker içeren bir suyun KOİ'sini ve TOK'unu hesaplayınız.

#### Çözüm

Şekerin (glikoz) su ve karbondioksite oksidasyonu,

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$  şeklindedir. 1 mol glikoz için 6 mol O<sub>2</sub> gereklidir. Teorik oksijen ihtiyacı (TOİ) birim miktar organik maddenin oksitlenmesi için gerekli oksijen miktarıdır.

$$TOİ = \frac{6 \times 32}{180} = 1.07 \text{ mg } O_2 / \text{mg } C_6H_{12}O_6$$

100 mg/l C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> için 107 mg/l oksijen gereklidir.

- 100 mg/l glikozun TOK'u

Glikozda 6×12=72 g C olduğundan

$$TOK = 100 \times \frac{72}{180} = 40 \text{ mg/l}$$



**Örnek 5:** UKM, KOİ, TOK ve organik azot tayini ile atıksuların kimyasal yapılarının belirlenmesi (İleri, 2000)

Bir evsel atıksuyun analiz sonuçları aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

- UKM=200 mg/l
- KOİ=400 mg/l
- TOK=120 mg/l
- Org. Azot=14 mg/l N

C, H, O ve N içeren bu atıksuyun ampirik formülünü bulunuz.

### Çözüm

Organik madde  $C_aH_bO_cN_d$  şeklinde olsun, buradan;

$$a = \frac{\text{TOK}}{12} = \frac{120}{12} = 10 \quad \text{ve} \quad d = \frac{\text{Org.N}}{14} = \frac{14}{14} = 1$$

$$10 \times 12 + b \times 1 + c \times 16 + 14 = 200 \quad (\text{UKM})$$

$$b + 16c = 66$$

$$\text{Oksidasyon denklemi; } C_{10}H_bO_cN + \frac{400 \cdot (\text{KOİ})}{32} O_2 \rightarrow NH_3 + 10CO_2 + \left(\frac{b-3}{2}\right)H_2O$$

$$\text{O}_2 \text{ dengesi; } \frac{c_{\text{Org.mad}} + 2 \times \left(\frac{400}{32}\right)_{\text{org.maddeye eşdeğer oksijen}}}{2} = 20_{CO_2} + \left(\frac{b-3}{2}\right)_{H_2O}$$

$$c + 12.5 \times 2 = 20 + \frac{b-3}{2} \quad \text{ise; } 2c - b = -13$$

Aşağıdaki iki bilinmeyenli iki denklem elde edilir.

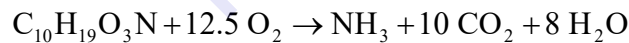
- $2c - b = -13$
- $b + 16c = 66$

$$18c = 53 \quad \text{ise } c = 2,944 \approx 3$$

$$\text{ve } b = 18.9 \approx 19$$

Evsel atıksu için ampirik formül  $C_{10}H_{19}O_3N$  şeklindedir.

### Kontrol:



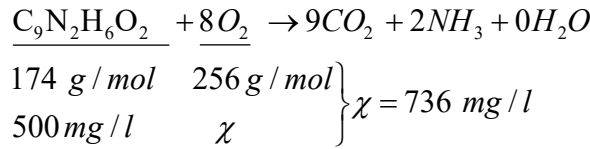
$$200 \text{ gr/mol} \quad 400 \text{ gr/mol}$$

Kimyasal formülü  $C_{10}H_{19}O_3N$  şeklinde hesaplanan ve 200 mg/l'si için tesbit edilen 400 mg/l KOİ sonucu ile kimyasal formül uygunluk arz etmektedir.

**Örnek 6:** Kimyasal formülü  $C_9N_2H_6O_2$  şeklinde olan bir organik maddenin 0.5 g/l'lik çözeltisinin KOİ'sini ve teorik oksijen ihtiyacını hesaplayınız (Muslu, 1985).

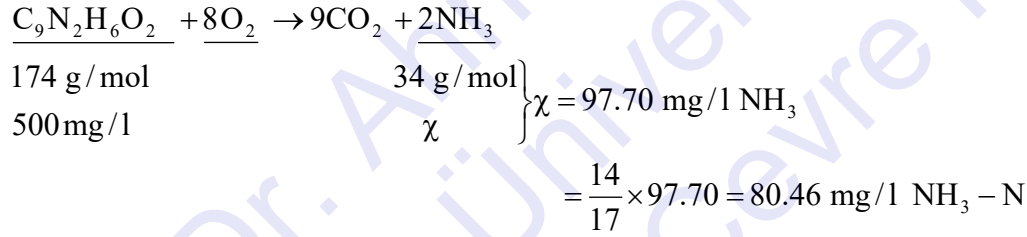
### Çözüm

#### KOİ;

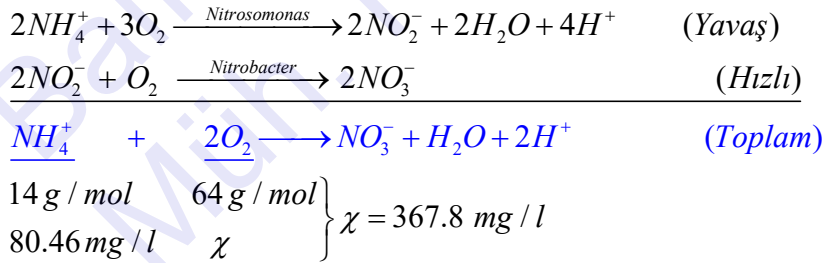


Çözeltinin kimyasal oksijen ihtiyacı 736 mg/l'dir.

**Teorik oksijen ihtiyacı (TeOI):** Organik maddenin bozunması sonucu açığa çıkan  $NH_3 - N$ 'u da biyokimyasal yolla oksijen tüketecektir. Organik maddelerin oksitlenmesi sonucu açığa çıkan  $NH_3 - N$ ;



Orantı azot cinsinden şu şekilde de yazılabilir: 174 g/mol  $C_9N_2H_6O_2$  oksitlendiğinde  $2 \times 14 = 28$  mg  $NH_3 - N$  açığa çıkarsa 500 mg/l  $C_9N_2H_6O_2$  oksitlendiğinde 80.46 mg/l  $NH_3 - N$  açığa çıkar.



1 gr amonyağın oksitlenmesi için 64 g  $O_2$  gereklidir. Atıksuyun ihtiva ettiği 80.46 mg/l  $NH_3 - N$ 'unu oksitlemek için;

14 gr  $NH_3 - N$  için 64 gr  $O_2$  gerekirse  
80.46 mg/l için **367 mg/l  $O_2$**  gereklidir.

O halde bu atıksu numunesini tam olarak oksitlemek için  $736+367=1100$  mg/l oksijen gereklidir. Bu değer TeOI'na eşit kabul edilir. Organik maddelerin oksitlenmesi için gerekli eşdeğer oksijen mg/l KOİ olarak ifade edilebilir. KOİ deneyinde  $\text{NH}_3 - \text{N}$  'u oksitlenmez. Ancak bu karakterde bir atıksu yüzeysel sulara deşarj edildiğinde hem organik maddeler hem de azotlu bileşenler alıcı ortamda oksijen tüketir.  $\text{C}_9\text{N}_2\text{H}_6\text{O}_2$  içeren atıksu deşarj edildiği alıcı ortamın çevresel etkileri açısından değerlendirildiğinde azotlu maddelerin biyolojik oksijen ihtiyacını mutlaka değerlendirmek gerekir. Diğer taraftan KOİ'si yüksek, ancak organik maddelerin biyolojik ayrışmaya direnci fazla (inert) olan atıksuların alıcı ortama deşarj edilmesi halinde, alıcı ortamın oksijeni hızlı tüketilmeyeceğinden kritik oksijen noksanlığı ile karşılaşılabilir. Ancak, biyo ayrışmaya karşı direnci organik madde içeren atıksuların deşarj edildiği su kaynaklarından içme suyu temin edilmesi halinde klorlama yan ürünü olarak kanserojen etkisi olan klorlu organik bileşikler açığa çıkabilir.

#### Örnek 7: Sentetik çözelti hazırlama

Laboratuvar ölçekte yapılan anaerobik arıtılabilirlik deneylerinde yaygın olarak KOİ'si 5 000–10 000 mg/l olan uçucu yağ asitlerinden hazırlanmış sentetik çözeltiler kullanılır. Çözeltilerde genellikle KOİ'nin %50'si asetik asit, %25'i bütrik asit ve %25'i propiyonik asit olacak şekilde hazırlanır. Buna göre, KOİ'si 10 000 mg/l olan ve KOİ'nin %50'si asetik, %25'i bütrik ve %25'i propiyonik asitten oluşan 5 lt çözelti hazırlayınız (her bir asit türü için gerekli miktarı ml ve g cinsinden hesaplayınız).

**Asetik asit:**  $\text{CH}_3\text{COOH}$

**Propiyonik asit:**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

**Bütrik asit:**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

60.05 g/mol; 1.05 kg/l; %99.5

74.08 g/mol; 0.99 kg/l; %99

88.11 g/mol; 0.96 kg/l; %99

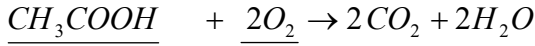
#### Çözüm:

KOİ cinsinden;

Asetik asit + bütrik asit + propiyonik asit = 10 000 mg/l

5 000 mg/l + 2 500 mg/l + 2 500 mg/l = 10 000 mg/l

- Asetik asit: KOİ'si 5000 mg/l olan 5 l asetik asit çözeltisi için;

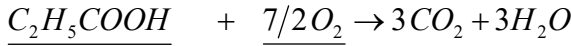


$$\left. \begin{array}{l} 60.05 \text{ g/mol} \\ \chi \text{ mg/l} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 64 \text{ g/mol} \\ 5000 \text{ mg/l} \end{array} \chi = 4691.4 \text{ mg/l} \equiv 23.46 \text{ g/5 l}$$

$$\%99.5'lik \text{ asetik asit için} = \frac{46.91 \text{ g/5 l}}{99.5/100} = 23.58 \text{ g/5 l}$$

$$1.05 \text{ g/ml yoğunluk için asetik asit hacmi} = \frac{23.58 \text{ g/5 l}}{1.05 \text{ g/ml}} = 22.45 \text{ ml/5 l}$$

- Propiyonik asit: KOİ'si 2500 mg/l olan 5 l propiyonik asit çözeltisi için;

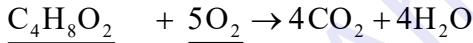


$$\left. \begin{array}{l} 74.08 \text{ g/mol} \\ \chi \text{ mg/l} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 112 \text{ g/mol} \\ 2500 \text{ mg/l} \end{array} \chi = 1653 \text{ mg/l} \equiv 8.268 \text{ g/5 l}$$

$$\%99'luk \text{ propiyonik asit için} = \frac{8,268 \text{ g}}{99/100} = 8.35 \text{ g/5 l}$$

$$\text{Pr opiyonik asit hacmi, ml} = \frac{8,35 \text{ g}}{0.99 \text{ g/ml}} = 8.43 \text{ ml/5 l}$$

- Bütrik asit: KOİ'si 2500 mg/l olan 5 l bütrik asit çözeltisi için;



$$\left. \begin{array}{l} 88.11 \text{ g/mol} \\ \chi \text{ mg/l} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 160 \text{ g/mol} \\ 2500 \text{ mg/l} \end{array} \chi = 1376.72 \text{ mg/l} \equiv 6.88 \text{ g/5 l}$$

$$\%99'luk \text{ bütrik asit için; } \frac{6.88 \text{ g/5 l}}{99/100} = 6.95 \text{ g/5 l}$$

$$\text{Asetik asetik hacmi, ml} = \frac{6.95 \text{ g}}{0.96 \text{ g/ml}} = 7.24 \text{ ml/5 l}$$

**Hacim cinsinden;** 22.45 ml  $CH_3COOH$ , 8.44 ml  $C_2H_5COOH$  ve 7.24 ml  $C_4H_8O_2$  alınarak 5 l'ye tamamlanır.

**Ağırlık cinsinden;** 23.58 g  $CH_3COOH$ , 8.35 g  $C_2H_5COOH$  ve 6.95 g  $C_4H_8O_2$  alınarak 5 l'ye tamamlanır.

Yukarıda hesaplanan miktarlarda hazırlanacak karışık organik asit çözeltisinin KOİ'si ayrıca deneyde de test edilmelidir. Çözelti saf su ile hazırlandığı takdirde sadece organik madde değil, mikrobiyal aktivite için pH ayarı, pH tamponlayıcı (alkalinite), besi elementleri ve diğer eser elementleri de içermelidir. Çözelti hazırlarken kullanılacak kimyasal maddenin miktarı düşük ise sıvı kimyasallar da tartarak alınmalıdır.

### 14.3 Çözülecek Problemler

1. Bir atıksuyun analiz sonuçları aşağıdaki gibi tesbit edilmiştir. Analiz sonuçlarını yorumlayınız.

Atıksu	BOİ <sub>5</sub> , mg/l	KOİ, mg/l
A	200	250
B	100	750
C	150	300

2. BOİ<sub>5</sub> ve KOİ parametrelerini ve aralarındaki farkı izah ediniz.
3. 500 mg/l butanol içeren bir atıksuyun KOİ değerini hesaplayınız.
4. Litresinde 3.2 gr glikoz (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) ve 0.5 gr amonyak olan bir suda KOİ deneyi aşağıda verilen çözeltilerle nasıl yürütülür?

Numune miktarı, ml	0.25 N dikromat, ml	Gümüşsülfatlı sülfirikasit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ml	Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 'ın Normalitesi
10.0	5.0	15.0	0.125

5. Aynı atıksu için KOİ ile BOİ analiz sonuçları niçin birbirinden farklıdır?

## 15 TOPLAM ORGANİK KARBON

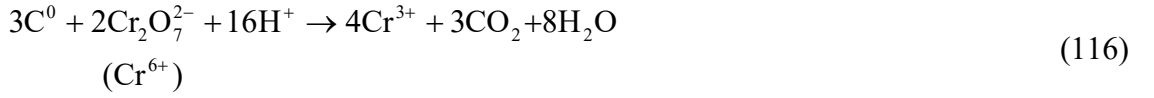
Toplam organik karbon (TOK), sulardaki ve atıksulardaki değişik oksidasyon kademelerindeki organik maddelerin yanması sonucu açığa çıkan CO<sub>2</sub>'in karbon eşdeğeridir. Bu organik maddelerin bazıları biyolojik ya da kimyasal yöntemlerle oksitlenebilir. Biyolojik ya da kimyasal olarak oksitlenebilen organik madde fraksiyonu, sırasıyla, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) parametreleri ile karakterize edilir. TOK toplam organik madde muhtevasını direk ifade eden daha yaygın bir yöntem olmakla birlikte, organik maddelerin çevresel etkileri ve karakterizasyonu hakkında oksijen tüketimi yöntemine dayalı analiz sonuçları aynı bilgiyi vermez. KOİ ya da BOİ ve TOK arasında aynı tür atıksular için tekrarlanabilir ampirik bir ilişki kurulabilirse, TOK sonucu ile KOİ ya da BOİ tahmin edilebilir. Ancak, böyle bir ilişkinin doğru şekilde kurulabilmesi için, aynı tür atıksular için ya da arıtma sisteminin değişik noktalarında her proses için ayrıca ortaya konmalıdır. TOK doğruluk ve hassasiyet olarak daha güvenilir olmakla birlikte, KOİ ve BOİ deneyinin yerini alamaz.

TOK yöntemi; organik karbonun CO<sub>2</sub>'e dönüşmesi için; ısı ve oksijen, ultraviyole radyasyonu, kimyasal oksitleyici, ya da bu oksitleyicilerin kombinasyonundan oluşur. Açığa çıkan karbondioksit; kızıl ötesi detektörle, metana indirgeyerek alev iyonlaşma detektörü ile, gravimetrik olarak ya da kimyasal titrasyonla ölçülebilir. Kimyasal titrasyon ya da gravimetrik yöntemle TOK, yüksek organik madde muhtevalı, özellikle kompost gibi katı materyaller ıslak yöntemle aşağıda izah edilen yöntemle analiz edilebilir.

### 15.1 Islak Yöntemle TOK Tayini

Toplam organik karbon (TOK), asidik ortamda organik maddenin oksitlenmesi sonucu açığa çıkan CO<sub>2</sub>'in KOH çözeltisi içerisinde tutulması ve sonra HCl çözeltisi ile titre edilmesi esasına dayanan ıslak yakma yöntemine göre yapılabilir. Bu yöntemle ait deney düzeneği Şekil 32'da gösterilmiştir. Numune 60:40 oranında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> karışımında (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ihtiva eden) parçalanır. Bu karışımın kaynama sıcaklığı 210 °C'dir ve karbonlu organik maddelerin tam olarak oksitlenmesi için yeterince yüksektir.

Parçalanma reaksiyonu şu şekildedir.



Açığa çıkan karbondioksit bazik ortamda (25 ml 1 N KOH ya da NaOH) tutulur.



Reaksiyon sonucu karbondioksit karbonata dönüşür. Hidroksit iyonlarında azalma olur. Numune miktarı katı kompost numuneleri için genellikle 1 g civarındadır. **Çalışılacak numunedeki organik karbon miktarı, 25 ml, 1 N KOH çözeltisinin normalitesini tesbit edebilecek kadar değiştirebilmelidir.** Dolayısıyla, ıslak yakma yöntemi organik karbon muhtevası düşük olan atıksu ya da su numuneleri için uygulanabilir bir yöntem değildir.

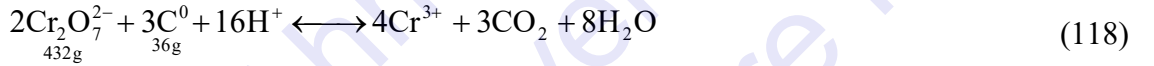
$$25 \text{ ml}, 1N OH^- \equiv 0.425 \text{ g } OH^-$$

$$1 \text{ ml}, 1N OH^- \equiv 0,017 \text{ g } OH^-$$

$$34 \text{ g } OH \equiv 12 \text{ g } C$$

$$0,017 \text{ g } OH (1 \text{ ml}, 1N OH^-) \equiv 6 \times 10^{-3} \text{ g } C \equiv 6 \text{ mg } C$$

$$25 \text{ ml}, 1N OH^- \equiv 0.425 \text{ g } OH^- \equiv 0.15 \text{ g } C = 150 \text{ mg } C$$



Yukarıdaki reaksiyona göre,

$$432 \text{ g } Cr_2O_7^{2-} \equiv 36 \text{ g } C$$

$$1.8 \text{ g } Cr_2O_7^{2-} \equiv 0.15 \text{ g } C$$

$$1.8 \text{ g } Cr_2O_7^{2-} \equiv 2.45 \text{ g } K_2Cr_2O_7^{2-}$$

$$2.45 \text{ g } K_2Cr_2O_7^{2-} \equiv 0.15 \text{ g } C$$

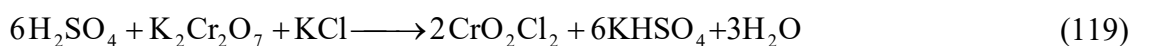
$$1 \text{ g } K_2Cr_2O_7^{2-} \equiv 60 \text{ mg } C$$

$$2 \text{ g } K_2Cr_2O_7^{2-} \equiv 120 \text{ mg } C$$

Yukarıdaki eşitliklerden, numune miktarını ve oksitleyici miktarını tahmin etmek mümkündür. Numunenin organik madde muhtevasına bağlı olarak net organik karbon miktarı en fazla 20-40 mg, oksitleyici miktarının da 1 g mertebesinde alınması uygundur.

Kalibrasyonda, KOİ deneyinde olduğu gibi, 1 ml'si 10 mg C'a eşdeğer olan C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>, 2.1274 g C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>/100 ml çözeltisi kullanılır.

Girişim reaksiyonları;





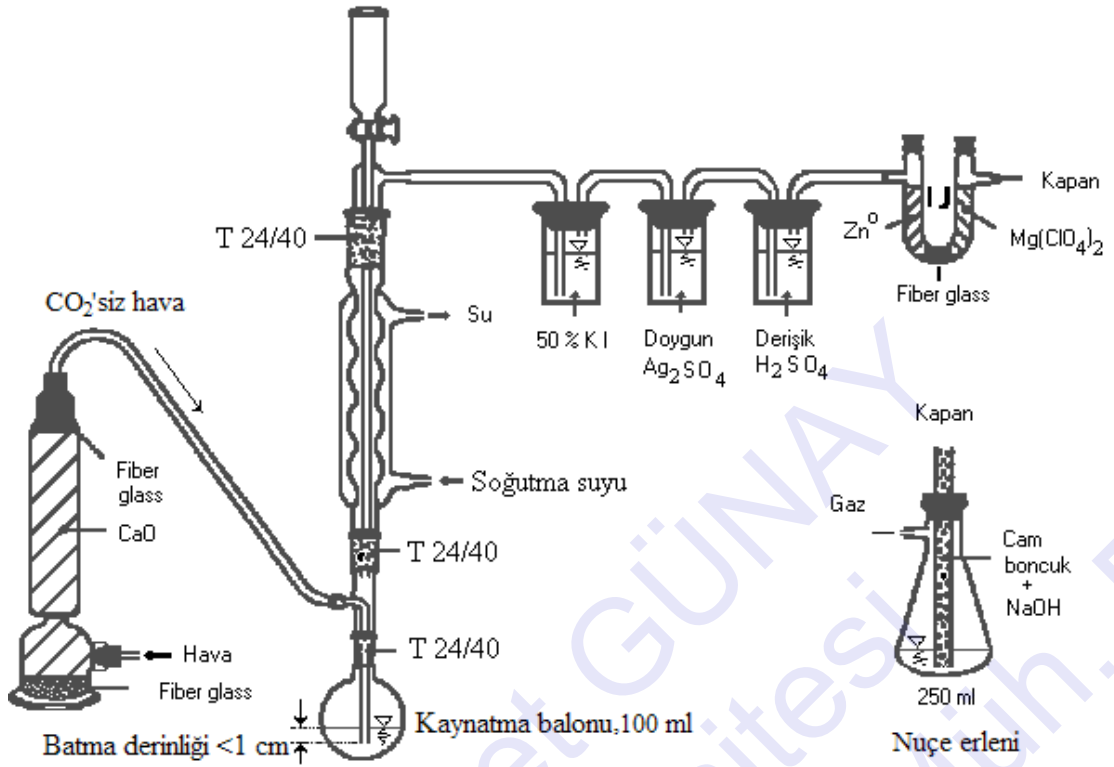
Bu girişimleri önlemek için oksidasyon sonucu açığa çıkan CO<sub>2</sub> %50'lik KI ve konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden geçirilip temizlendikten sonra absorpsiyon kulesinde hidroksit tarafından tutulur (Şekil 32).

1 N 25 ml NaOH içerisinde tutulan karbondioksitin 1 N HCl ile titrasyonu esnasında bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) iyonuna dönüşümünü engellemek için çözeltiliye 5 ml doymuş BaCl<sub>2</sub> ilave edilir. Kalan OH<sup>-</sup> titrasyonla tesbit edilir.

### 15.1.1 Reaktifler

1. **Parçalama asiti:** 600 ml konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 400 ml %85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> üzerine ilave edilir. Çözelti soğuduktan sonra havanın nemini içerisine almaması için ağzı sıkıca kapatılabilen bir cam kaptaki muhafaza edilir.
2. **Potasyum dikromat:** Analitik saflıkta.
3. **Potasyum iyodür çözeltisi:** %50'lik KI çözeltisi için 100 g KI 100 ml saf suda çözülür.
4. **Gümüş sülfat çözeltisi:** Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'a doymuş çözeltisi hazırlanır.
5. **CO<sub>2</sub> absorblayıcı:** Analitik saflıkta NaOH (7-14 mesh; 1.4-2.8 mm ya da 14-20 mesh; 0.85-1.4 mm)
6. **Kireç:** 8-14 (0.85-1.4 mm) mesh
7. **Granül çinko:** <30 mesh (600 µm)
8. **Susuz magnezyum perklorat:**





Şekil 32 Islak yakma yöntemine göre TOK tayini için deney düzeneği  
(Nelson ve Sommers, 1996)

### 15.1.2 Prosedür

İyice öğütülmüş (<0.5 mm) 20-40 mg organik karbon içeren numune (kurutulmuş numuneler için genellikle 0.5-3 g) kaynatma balonuna konur. Üzerine 1 g  $K_2Cr_2O_7$  ilave edilir. 3 ml kadar saf su ile soğutucu yıkanır. Huniye 25 ml parçalama asidinden ilave edilir. Asit ilavesinden sonra huniden karbondioksit kaçıışını engellemek için vanası hemen kapatılır. Soğutma suyu açılır. Saniyede 2 hava kabarcığı olacak şekilde gaz sıyırma için hava debisi açılır ve ayrışma süresince bu gaz debisi muhafaza edilir. Numune 3-4 dakikada kaynama sıcaklığına getirilir. Eğer klorür konsantrasyonu yüksek ise başlangıçta yavaş ısıtılır 5 dakikada kaynama sıcaklığına getirilir. Yavaşça kaynatmaya 10 dakika süreyle devam edilir. Kaynama esnasında beyaz  $SO_3$  buharı çıkışı gözlenirse ısıtıcının sıcaklık ayarı azaltılır. Alttaki ısıtma mantosu ya da kaynatma alev ile gerçekleştiriliyorsa alev uzaklaştırılır. 10 dk süreyle 8-10 hava kabarcığı/sn olacak şekilde sistem havalandırılır. Gaz hattı içerisindeki karbondioksitin tamamı asorbsiyon çözeltisine sıyırıldıktan sonra sistem kapatılır. Karbondioksit gravimetrik olarak ya da titrasyonla tesbit edilir.

$$\text{Toplam C, \%} = \frac{[ml_{\text{şahit}} - ml_{\text{numun}}]}{\text{g katı madde}} \times N_{\text{HCl}} \times 0.6 \quad (121)$$

Sıvı numuneleri için;

$$\text{TOK, mg / l} = \frac{[ml_{\text{şahit}} - ml_{\text{numun}}]}{ml \text{ numun}} \times N_{\text{HCl}} \times 6000 \quad (122)$$

Şahit için belirlenen CO<sub>2</sub>-C 0.8-1.2 mg mertebesindedir. Ortalama olarak 1 mg kullanılabilir.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kapanındaki konsantre asit analiz yapılacak her gün için yenilenmelidir.

KI kapanındaki çözeltinin klorür tutma kapasitesi yüksektir. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin bulunduğu kaptaki AgCl çökeltisi gözlemlendiğinde KI çözeltisi yenilenmelidir.

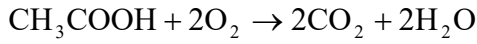
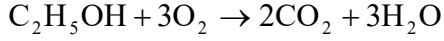
Karbondioksit titrimetrik olarak tesbit edilecekse 1 N 25 ml KOH çözeltisine Tropaeolin indikatörü ilave ederek karbondioksit absorpsiyonundan sonra çözeltinin yeterince alkali olduğundan emin olunabilir. Oksidasyondan sonra boncuklardaki KOH çözeltisi tam olarak saf su ile yıkandıktan sonra 5 ml doymuş BaCl<sub>2</sub> ile muamele edilir ve standart HCl ile titre edilir. Titrasyonda dönüm noktası fenolftalein indikatörü ile tesbit edilir.

## 15.2 Çözülmüş Problemler

**Örnek 1:** *KOİ-TOK İlişkisi* ( $C_2H_5OH$  ve  $CH_3COOH$ 'in TOK yöntemi ile ölçülmesi) (İleri, 2000)

$C_2H_5OH$ 'ü ve  $CH_3COOH$ 'i KOİ ve TOK parametrelerine göre mukayese ediniz.

### Çözüm



1 mol  $C_2H_5OH$  96 gr KOİ'ye; ve 1 mol  $CH_3COOH$  64 gr KOİ'ye eşdeğerdir (Bu kimyasal maddelerin her birinden 1 mol alıp 1 l'ye su ile seyreltiklerinde KOİ değerleri, sırasıyla 96 000 mg/l ve 64 000 mg/l'dir). Diğer taraftan her iki kimyasal maddenin de TOK cinsinden karşılığı 24 gr C'dir.

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O \quad \rightarrow KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} \Rightarrow KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{96}{24} = -2$$

$$CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O \quad \rightarrow KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} \Rightarrow KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{64}{24} = 0$$

Alokllerdeki karbonun ortalama oksidasyon basamağı -2 iken, karboksilik asitlerde 0'dır.

Reaksiyon	KOİ	TOK	KOOB
$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	96	24	-2
$CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	64	24	0

## 16 ORGANİK MADDELERİ KARAKTERİZE EDEN PARAMETRELERİN KARŞILAŞTIRMASI

Organik maddelerin oksitlenmesi için gerekli oksijen ihtiyacını karakterize eden KOİ, BOİ ya da teorik oksijen ihtiyacı arasında genel bir ilişki yoktur. Ancak;  $TeOİ > KOİ > BOİ_u > BOİ_5$  ilişkisi daima geçerlidir.

Ham evsel atıksularda  $BOİ_5/KOİ=0.5$  ve  $BOİ_u/BOİ_5=1.5$ 'tir. Evsel atıksu içerisine endistriyel ya da tarımsal atıksu karışması halinde bu oranlar değişebilir.

### 16.1 KOİ ve BOİ parametrelerinin karşılaştırılması

BOİ deneyinde tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek çoğu zaman zor olmasına rağmen hala yaygın biçimde kullanılır. KOİ deneyi BOİ'ye göre tekrarlanabilirlik açısından daha başarılıdır.

Tablo 19 KOİ ve BOİ deneyinin karşılaştırılması

KOİ	BOİ
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aynı numune için KOİ deney sonucu daima BOİ'den büyüktür.</li> <li>• KOİ deneyi ~3 saat civarında sonuçlanır.</li> <li>• Kuvvetli oksitleyici kullanılır.</li> <li>• Oksidasyon ortamı asidiktir.</li> <li>• Girişim yapıcı en temel bileşen klorürdür (Cl<sup>-</sup>) ve HgSO<sub>4</sub> ile önlenir.</li> <li>• Oksidasyon kaynama ortamında gerçekleşir.</li> <li>• Oksitleyici kromik asittir.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ham evsel atıksu için BOİ<sub>5</sub>/KOİ oranı ~2/3 civarındadır.</li> <li>• BOİ<sub>5</sub> deneyi 5 gün sürer.</li> <li>• Oksitleyici moleküler oksijendir.</li> <li>• Oksidasyon pH nötr menzilde gerçekleşir.</li> <li>• Varsa nitrifikasyon bakterileri girişim yapabilir ve pridin ile önlenir.</li> <li>• Deney 20 °C'de karanlık ortamda gerçekleştirilir.</li> <li>• Oksitleyici moleküler oksijendir.</li> </ul>

	AKM	UKM	UAKM	BOİ <sub>5</sub>	BOİ <sub>30</sub>	KOİ	TOK
İnert (çözünmüş)							
Hızlı ayrışanlar							
Hızlı hidroliz							
Yavaş hidroliz							
Biyokütle							
İnert (AKM)							

Şekil 33. Organik maddelerin farklı fraksiyonlarının belirlenmesinde tatbik edilen farklı analitik prosedürler. AKM: askıda katı madde, UKM: uçucu katı madde (yanabilen katılar), UAKM: uçucu askıda katı madde, BOİ<sub>5</sub> ve BOİ<sub>30</sub>: sırasıyla 5 ve 30 günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı, KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı, TOK: toplam organik karbon.

**TABLE 6.1 Relationships between BOD, COD, and ThOD<sup>a</sup>**

Compound	Theoretical Oxygen Demand	Measured COD	Measured BOD	BOD/COD	BOD/ThOd
Ethanol	2.080	2.110	1.580	0.749	0.760
Ethylene glycol	1.260	1.210	0.360	0.298	0.286
Maleic acid	0.830	0.800	0.640	0.800	0.771
MEK	2.440	2.200	1.810	0.823	0.742
Methanol	1.500	1.050	1.120	1.067	0.747
<i>O</i> -Cresol	2.520	2.380	1.750	0.735	0.694
Toluene	3.130	1.410	0.860	0.610	0.275

<sup>a</sup>All values in mg/mg

## 16.2 Çözülmüş Problemler

**Örnek 1:** *KOİ-TOK İlişkisi ve Karbonun ortalama oksidasyon basamağının (KOOB) belirlenmesi*

**10 ml** etanol ( $C_2H_5OH$ : **46,07 g/mol**, hacimce %96'lık ve yoğunluğu **0,805 ~ 0,812 kg/l**) ve **20 g** katı formdaki saf oksalik asitin ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ : **126,07 g/mol**) suda çözünmesinden oluşan çözeltinin teorik oksijen ihtiyacını (TeOİ), toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonunu ve karbonun ortalama oksidasyon basamağını (KOOB) hesaplayınız.

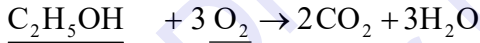
### Çözüm

- Etilkalkolden ileri gelen KOİ ve TOK;
  - 100 ml etilalkolde 96 ml  $C_2H_5OH$  varsa;
  - 10 ml'de **9,6 ml** saf etilalkol vardır.

Etilalkolün yoğunluğu 0,808 kg/l olduğundan;

- 1000 ml etilalkol 808 g ise;
- 9,6 ml'de **7,757 g** saf etilalkol vardır.

### KOİ;



$$\left. \begin{array}{l} 46,07 \text{ g/mol} \\ 7,757 \text{ g/l} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 96 \text{ g/mol} \\ \chi \text{ g/l} \end{array} \chi = 16,164 \text{ g/l} = 16164 \text{ mg/l} = KOİ = TeOİ$$

### TOK;

$C_2H_5OH$  (molekülün yapıpısı 2 adet C atomu mevcut)

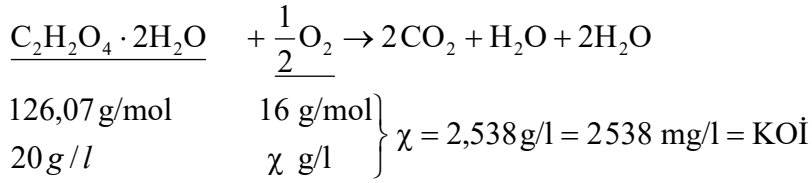
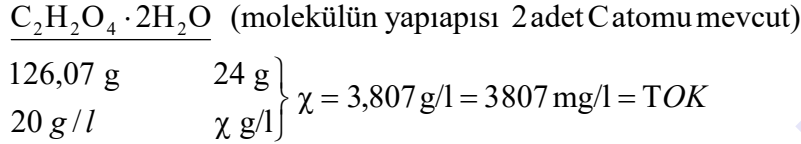
$$\left. \begin{array}{l} 46,07 \text{ g} \\ 7,757 \text{ g/l} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 24 \text{ g} \\ \chi \text{ g/l} \end{array} \chi = 4,041 \text{ g/l} = 4041 \text{ mg/l} = TOK$$

KOOB (Sadece etilalkolden kaynaklanan organik maddeler için)

### KOOB;

$$KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{16164}{4041} = -2 \quad (\text{etilalkoldeki karbon } -2 \text{ değerlidir})$$

- Oksalik asitten ileri gelen KOİ ve TOK;

**KOİ;****TOK;**

KOOB (Sadece oksalik asitten kaynaklanan organik maddeler için)

**KOOB;**

$$KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{2538}{3807} = +3 \text{ (oksalik asitteki karbon +3 değerlidir)}$$

Çözeltiye ait parametreler;

- Toplam KOİ = 16 164 + 2 538 = **18 702 mg/l**
- Toplam TOK = 4041 + 3 807 = **7 848 mg/l**
- Çözeltideki KOOB =  $4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{18702}{7848} = 0,426$

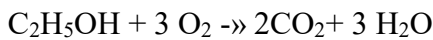
**Karbonun ortalama oksidasyon basamağı (KOOB) +4 (CO<sub>2</sub>) ile -4 (CH<sub>4</sub>) arasında değişir.**

**100**

**Example**

Estimate the BOD<sub>u</sub> of a waste stream containing

100 mg/L of pure ethanol.



Mole ratio, oxygen/ethanol = 3/1 = 3.0

mol. wt. of ethanol = 46 g/mol

mol. wt. of oxygen =16 g/mol

46 g 96 g

100 mg/L X

$X=100*96/46=208,7$  mg/l KOİ

BOİu=KOİ=208,7 mg/l

TOK=24/46\*100=52,2 mg/l

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH'deki karbonun oksidasyon basmağı;

$KOOb=4-1,5*208,7/52,2=-2$

Etilalkoldeki karbonun değeri -2'dir.

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



industrial\_water\_pollution\_control\_3ed\_-2000-eckenfelder

**EXAMPLE 1.2.** A wastewater contains the following:

150 mg/l ethylene glycol

100 mg/l phenol

40 mg/l sulfide ( $S^{2-}$ )

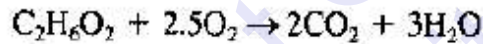
125 mg/l ethylene diamine hydrate (ethylene diamine is essentially nonbiodegradable)

- (a) Compute the COD and TOC.  
 (b) Compute the  $BOD_5$  if the  $k_{10}$  is 0.2/day.  
 (c) After treatment, the  $BOD_5$  is 25 mg/l. Estimate the COD ( $k_{10} = 0.1/\text{day}$ ).

**Solution.**

- (a) The COD is computed:

Ethylene glycol



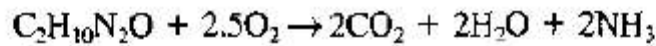
$$COD = \frac{2.5(32)}{62} \times 150 \text{ mg/l} = 194 \text{ mg/l}$$

Phenol



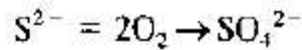
$$COD = \frac{7(32)}{94} \times 100 \text{ mg/l} = 238 \text{ mg/l}$$

Ethylene diamine hydrate



$$\text{COD} = \frac{2.5(32)}{78} \times 125 \text{ mg/l} = 128 \text{ mg/l}$$

Sulfide



$$\text{COD} = \frac{2(32)}{32} \times 40 \text{ mg/l} = 80 \text{ mg/l}$$

The total COD is 640 mg/l.

The TOC is computed:

Ethylene glycol

$$\frac{24}{62} \times 150 \text{ mg/l} = 58 \text{ mg/l}$$

Phenol

$$\frac{72}{94} \times 100 \text{ mg/l} = 77 \text{ mg/l}$$

Ethylene diamine

$$\frac{24}{78} \times 125 \text{ mg/l} = 39 \text{ mg/l}$$

The total TOC is 174 mg/l.

b) The ultimate BOD can be estimated:

$$(194 \text{ mg/l} + 238 \text{ mg/l} + 80 \text{ mg/l}) \times 0.92 = 471 \text{ mg/l}$$

Thus

$$\frac{\text{BOD}_5}{\text{BOD}_{\text{ult}}} = (1 - 10^{-(5 \times 0.2)}) = 0.9$$

$\text{BOD}_5$  is  $471 \text{ mg/l} \times 0.9 = 424 \text{ mg/l}$ .

c) The  $\text{BOD}_{\text{ult}}$  of the effluent is

$$\frac{25 \text{ mg/l}}{1 - 10^{-(5 \times 0.1)}} = \frac{25 \text{ mg/l}}{0.7} = 36 \text{ mg/l}$$

The COD is  $36/0.92 = 39 \text{ mg/l}$ . Therefore the COD will be  $128 \text{ mg/l} + 39 \text{ mg/l} +$  residual by-products.

## 17 AZOT

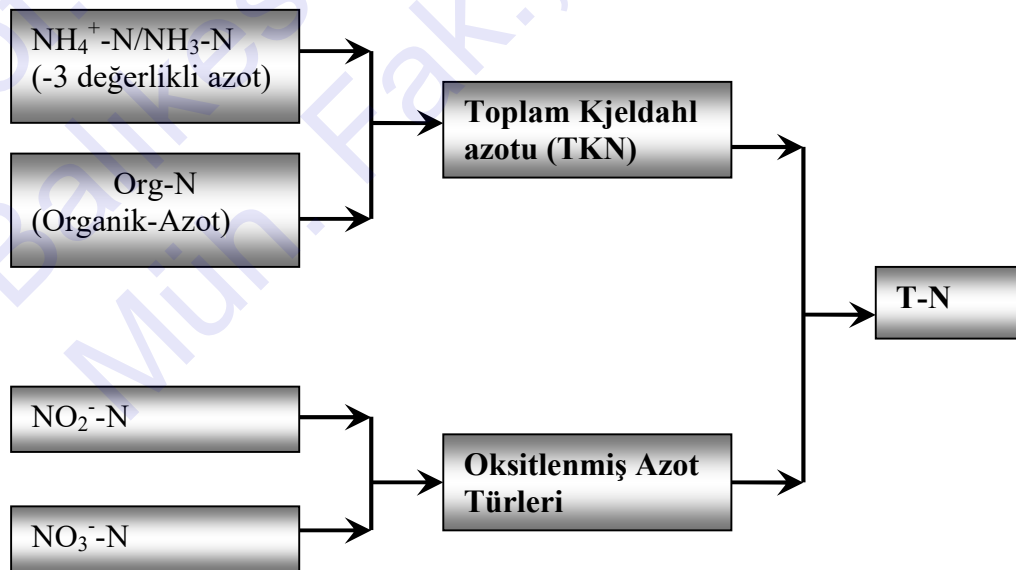
Azot organik bileşiklerde çeşitli formlarda bulunur. Bunlar;

- Organik azot
- Amonyak azotu (amonyum iyonu + serbest amonyak)
- Nitrit azotu
- Nitrat azotu 'dur

Bu dört azot formunun toplamı "Toplam Azotu" verir. Yüzeysel sular, yeraltı suları ve atıksularda azot bileşiklerinden azalan oksidasyon kademesine göre en çok ilgilenilen türler nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ), amonyak ( $\text{NH}_3$ ) ve organik azottur (Tablo 20). Bu azot çeşitleri ve azot gazı ( $\text{N}_2$ ) azot çevriminde yer alır ve biyokimyasal olarak bir çeşitten diğerine dönüşebilir. Organik azot, -3 değerlikli oksidasyon kademesinde organik olarak bağlı azottur. Analitik olarak (analiz yoluyla) organik azot ve amonyak birlikte saptanabilir ve Kjeldahl azotu olarak adlandırılır. Toplam Kjeldahl azotu organik azot ile amonyak azotunun toplamıdır (Şekil 34).

Tablo 20 Azotun oksidasyon basamakları (Baird, 1999).

Azotun oksidasyon basamağı	Azotun Artan Oksidasyon Seviyesi						
	-3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Sulu Çözeltilerde	$\text{NH}_4^+$				$\text{NO}_2^-$		$\text{NO}_3^-$
Gaz fazı	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$		$\text{NO}_4$	



Şekil 34 Su ortamlarındaki azot türleri (Gerardi, 2010)

Su ortamlarındaki azot türlerinin tamamını tek parametre olarak toplam azot cinsinden ifade etmek doğru olmaz. Çünkü, değeri farklı olan değişik azot türlerinin sebep olduğu çevresel etkiler de oldukça farklıdır. Mesela, alıcı ortamı deniz suyu olan atıksu deşarjlarında  $\text{NO}_3\text{-N}$  ya da  $\text{NO}_2\text{-N}$  alıcı ortam üzerinde ciddi olumsuz etkiler ortaya koymaz. Oksitlenmemiş azot türleri ise alıcı ortamın çözünmüş oksijen ihtiyacını artırır. Bu yüzden, toplam azot parametresi tek başına çevresel etkilerin yorumlanmasında yeterli değildir.

Organik azot, proteinler, peptidler, nükleik asit (hücre yapısında bulunan madde), üre gibi doğal ve çeşitli sentetik organik maddeleri içerir. Organik azot konsantrasyonu göl sularında rastlanan birkaç yüz  $\mu\text{g}/\text{lt}'den$ , kanalizasyon sularında bulunan 20  $\text{mg}/\text{l}'ye$  kadar çeşitli değerlerde bulunabilir.

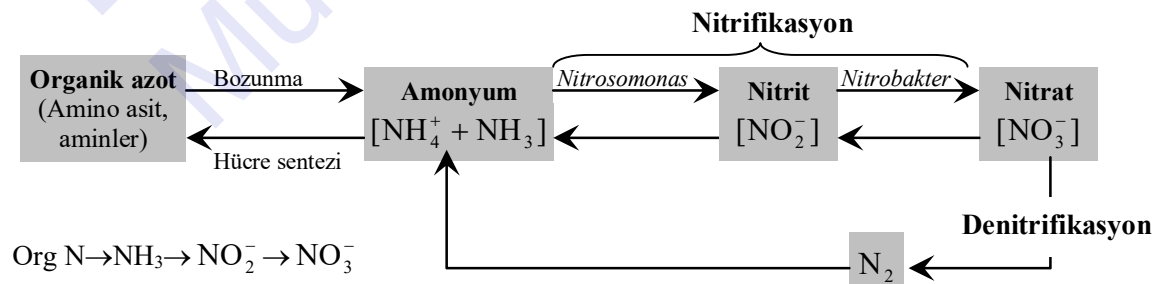
Amonyak, yüzey sularında ve atıksularda doğal olarak bulunur. Amonyak çoğunlukla organik azotun deaminasyonu ve ürenin hidrolizinden meydana gelir.

Toplam oksitlenmiş azot, nitrat ve nitritin toplamıdır. Kjeldahl metoduyla saptanamayan nitrat, yüzey sularında eser miktarlarda (çok az), yeraltı suyunda ise nispeten yüksek miktarda bulunabilir. İçme sularında nitratın aşırı miktarı, bebeklerde methemoglobinemia hastalığına sebep olur.  $[\text{NO}_2^-] + [\text{NO}_3^-]$  toplamı azot cinsinden 10  $\text{mg}/\text{l}'yi$  aşmamalıdır.

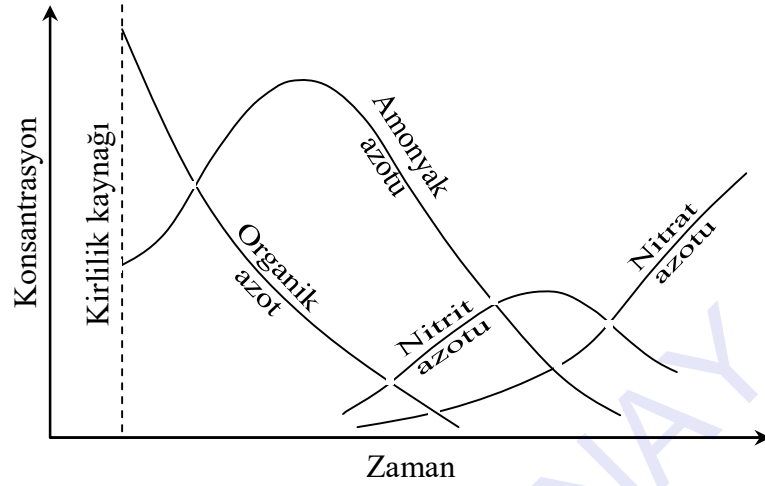
Evsel atıksularda hem organik azot hem de amonyak azotu ( $\text{NH}_3 - \text{N}$ ) mevcuttur. Bir nehre atıksu deşarj edildiğinde su ortamında azot türlerinin dağılımı Şekil 36'deki gibi gerçekleşir. Organik maddeler oksitlendikçe amonyak azotu ( $\text{NH}_3 - \text{N}$ ) artar ve amonyak azotu da zamanla nitrit azotuna sonra da nitrat azotuna oksitlenir. Nitrit azotunun ( $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ) nitrat azotuna ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ) oksidasyonu hızlı gerçekleşir.

Azotlu organik maddelerin ayrışması şu şekilde gerçekleşir (Şekil 35);

Organik N  $\rightarrow$   $\text{NH}_3\text{-N}$  (amonyak azotu)  $\rightarrow$   $\text{NO}_2^-$  (Nitrit)  $\rightarrow$   $\text{NO}_3^-$  (nitrat)  $\rightarrow$   $\text{N}_2$  (atmosferik azot)



Şekil 35 Azot döngüsü (Mihelcic, 1999).

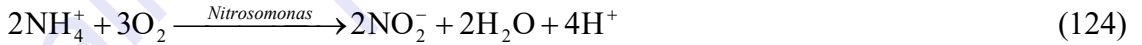


Şekil 36 Bir nehre yapılan organik kirlilik deşarjından sonra azot bileşenlerinin değişimi (Weiner ve Matthews, 2003).

Başlıca azot kaynakları; proteinlerin hidrolizi, aminoasitlerin bozunması ve üre gibi protein olmayan azotlu bileşenlerin hidrolizinden gelen amonyaktır. En önemli azotlu bileşik, hayvansal bir atık türü olan üre,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 'dir. Üre suda çözüldüğü için havasız reaktörlerin çıkışında önemli miktarda bulunabilir. Üre aerobik ya da anaerobik bakteriler tarafından aşağıdaki denkleme göre  $\text{NH}_3$  ve  $\text{CO}_2$ 'ye parçalanır ve reaksiyonun gerçekleşmesi için oksijen gerekmez.



Evsel atıksulardan azotun giderilmesinde uygulanan en yaygın yöntem biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyon yöntemidir. Organik azot mikroorganizmalar vasıtasıyla havalandırma havuzlarında öncelikle inorganik nitrat azotuna dönüştürülür. Proses aşağıdaki reaksiyonlara göre iki safhada gerçekleşir;

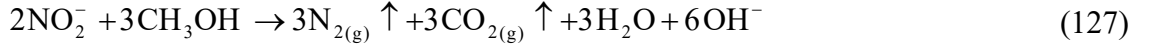
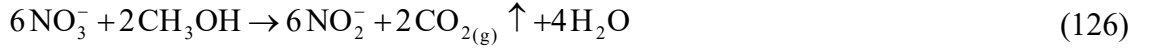


Bu reaksiyonlar yavaştır ve havalandırma havuzunda çözülmüş oksijene ihtiyaç olduğu kadar uzun bekletme sürelerine de ihtiyaç vardır.

Nitrifikasyon kinetiği, amonyak azotu ( $\text{NH}_3 - \text{N}$ ) konsantrasyonuna, pH'ya, sıcaklığa ve çözülmüş oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Reaksiyon pH'ın, sıcaklığın, çözülmüş oksijen konsantrasyonunun artmasıyla hızlanır.

Amonyak azotu ( $\text{NH}_3 - \text{N}$ ) nitrat azotuna ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ) oksitlendiği zaman fakültatif ve *pseudomonas* gibi anaerobik bakteriler tarafından indirgenebilir. Bu denitrifikasyon prosesi

için karbon kaynağına ihtiyaç vardır ve bu ihtiyaç genellikle metanol (CH<sub>3</sub>OH) ile karşılanır.



Biyolojik proseslerde mikroorganizmaların yeni hücre sentezi yapabilmeleri ve büyüyebilmeleri için besi maddelerine ihtiyaçları vardır. Etkili çürüme performansına ulaşabilmek için nütrientler yeterli miktarda bulunmalıdır. Anaerobik arıtma için gerekli en önemli nütrientler azot ve fosfordur.

Hücrenin ampirik formülü C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> olarak kabul edilirse bakteri hücrelerinin yaklaşık %12'si azot ve %1,5'u fosfordur. Temel besi elementleri olan azot ve fosfor toplam KOİ'nin %1-1,15'i kadar olduğu zaman yeterli olmaktadır. Anaerobik arıtma için KOİ/N/P oranı 300/7/1 ise atık suyun organik madde ve besi maddesi açısından dengeli olduğu kabul edilir. Bu oran yüksek yüklemelerde 400/7/1 civarında, düşük yüklemelerde 1000/7/1 olarak uygundur. Azot; proteinlerin, enzimlerin, ribonükleik asitlerin (RNA) ve deoksiribonükleik asit (DNA) sentezinde kullanılır.

Bakteriyolojik büyüme için gerekli fosfor miktarı azotun 1/5-1/7'si kadardır. Fosfor, enerji üretimi (Adenosine triphosphate-ATP), RNA ve DNA sentezi için gereklidir. Fosfor ihtiyacı genellikle düşüktür, ancak mutlaka bulunması gerekir.

### 17.1 Amonyak Azotunun pH'a ve Sıcaklığa Bağlı Olarak İyonlaşma Yüzdesi

Biyolojik ayrışma ürünü olan amonyum; protein, üre ve aminoasit içeren organik maddelerin hidrolizi sonucu açığa çıkar ve sulu çözeltilerde ortamın pH'sına bağlı olarak (128) denklemdeki gibi iyonlaşmış (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) veya iyonlaşmamış (NH<sub>3</sub>) halde bulunabilir.



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (129)$$



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{HN}_4^+]}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{K_a[\text{HN}_4^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$C_{T,N} = [\text{NH}_3] + [\text{HN}_4^+]$$

$$C_{T,N} = \frac{K_a[\text{HN}_4^+]}{[\text{H}^+]} + [\text{HN}_4^+]$$

$$C_{T,N} = \frac{K_a[\text{HN}_4^+]}{[\text{H}^+]} + [\text{HN}_4^+] \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

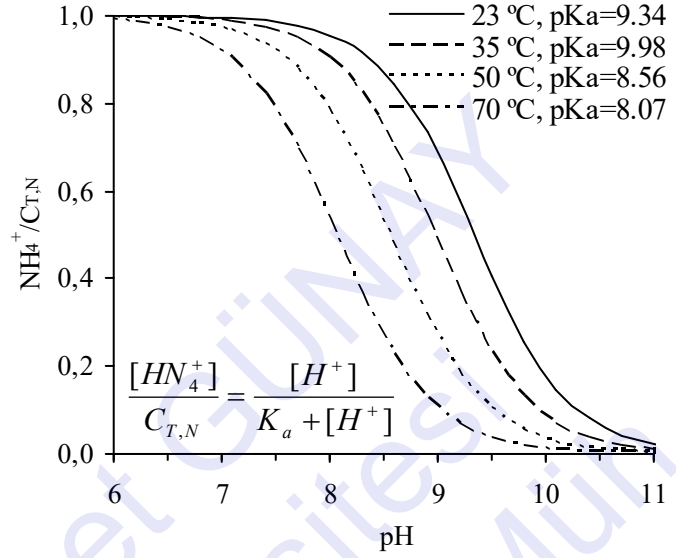
$$C_{T,N} = \frac{K_a[\text{HN}_4^+] + [\text{HN}_4^+][\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$K_a[\text{HN}_4^+] + [\text{HN}_4^+][\text{H}^+] = C_{T,N}[\text{H}^+]$$

$$[\text{HN}_4^+]\{K_a + [\text{H}^+]\} = C_{T,N}[\text{H}^+]$$

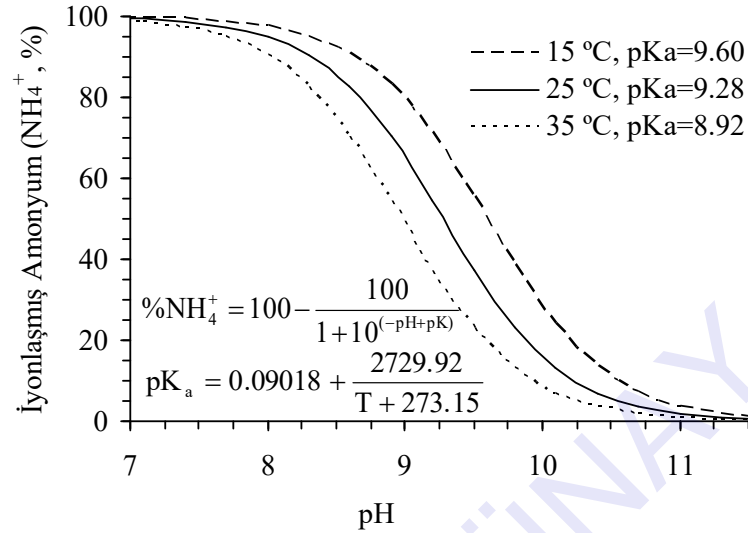
$$[\text{HN}_4^+] = \frac{C_{T,N}[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$

$$\frac{[\text{HN}_4^+]}{C_{T,N}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$



37 °C'de  $pK_a$ 'nın değeri 9.3'dür. Bu reaksiyonda proton transferi hızlıdır ve herhangi bir zamanda ve herhangi bir ortamda amonyum ve protonlar dengededir. Oda sıcaklığında ve normal pH aralığında ( $pH=7.1-7.5$ ) toplam amonyum azotunun sadece %1'i iyonlaşmamış ( $\text{NH}_3$ ) halde, kalan kısım ise amonyum ( $\text{NH}_4^+$ ) formundadır.  $pH$  8'den sonra sıcaklık arttıkça toplam amonyumun iyonlaşmamış kısmı artar,  $pH$  8'e kadar  $\text{NH}_3 - \text{N}$ 'unun hemen tamamı iyonlaşmış formda ( $\text{NH}_4^+$ ) bulunurken,  $pH$  10'dan sonra iyonlaşmamış formda ( $\text{NH}_3$ ) bulunur (Şekil 37). Amonyumun iyonlaşmasında  $pH$  ve sıcaklık en önemli iki parametredir. **İyonlaşmamış amonyum ( $\text{NH}_3$ ), küçük, yüksüz ve hücre membranlarından kolayca difüze olabilen lipofilik** (yağ içerisinde çözülebilen, karıştırıldıklarında faz ayrımı olmaz) **bir moleküldür**. Bu sebeple amonyak gazının hücre içerisinden çözelti fazına veya çözelti fazından hücre içerisine difüzyonu hızla gerçekleşmektedir. Diğer taraftan protonlaşmış olan  $\text{NH}_4^+$ 'un hücre membranlarından difüzyonu yavaş gerçekleşir.  $\text{NH}_3$  ile  $\text{NH}_4^+$ 'un difüzyon hızları arasında 4-5 misli fark vardır (Schneider vd., 1996).  $pH$ 'ın  $\text{NH}_3 - \text{N}$ 'unun iyonlaşmasına etkisi Şekil 37'da gösterilmiştir.





Şekil 37 pH'in  $\text{NH}_3 - \text{N}$ 'unun iyonlaşmasına etkisi

Özellikle düşük  $[\text{H}^+]$  konsantrasyonlarında (yüksek pH) yukarıda verilen denge  $\text{NH}_3$  lehine değişmektedir. İyonlaşmamış  $\text{NH}_3$  mikroorganizmalar için zehirli tesir göstermekte olup kritik konsantrasyonu 100–200 mg/l'dir (Bhattacharya ve Parkin, 1989). Arıtma sistemlerinde uzun süreli adaptasyondan sonra 1500 mg/l  $\text{NH}_3\text{-N}$  toksik etki göstermez. Ancak, pH yüksek olursa anaerobik arıtmada 700 mg/l  $\text{NH}_3\text{-N}$ 'dan sonra metanojenik aktivite düşmeye başlar. Lay vd., (1998), pH=8'de 3000 mg/l  $\text{NH}_3\text{-N}$ 'nun metan üretimi üzerinde olumsuz etki yapmadığını, 4000 mg/l  $\text{NH}_3\text{-N}$  konsantrasyonunda pH 7'den sonra toksik etkinin başladığını tesbit etmişlerdir. Düşük pH'da (pH<7.2) denge  $\text{NH}_4^+$  lehinedir. Amonyak gazının sebep olduğu inhibisyon konsantrasyonu amonyum iyonundan daha düşüktür. Gübrelerin anaerobik çürütülmesinde pH, sıcaklık ve amonyum en önemli parametrelerdir (Koster, 1989; Angelidaki vd. 1993).

## 17.2 Amonyak Giderme Prosesleri

Atıksulardan  $\text{NH}_3 - \text{N}$  giderme prosesleri Tablo 21'te verilmiştir.

Tablo 21 Atıksulardan amonyak gideriminde yaygın olarak uygulanan prosesler (Stanley, 2000).

Proses	Temel şartlar
Yüksek pH'da hava ile sıyırma	yüksek pH'da (pH 11,) $\text{NH}_3 - \text{N}$ $\text{NH}_3$ şeklindedir (Şekil 37). Atıksuyu havalandırarak amonyak gazını uçurmak mümkündür, ancak bu esnada oluşan hava kirliliğinin kontrol edilmesi gerekir.



İyon değiştirme	Doğal zeolitler iyon değiştirme sistemlerinde amonyak seğicidir. $\text{Na}^+ \text{-Ze} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ \text{-Ze} + \text{Na}^+$ Reçine doyduğu zaman sodyum ya da kalsiyum tuzları ile rejenere edilir.
Hücre sentezi	Arıtma tesislerinde biyokütle üretimi ve sistemden çamurun çekilmesi net azot giderimi ile sonuçlanır.
Nitrifikasyon- Denitrifikasyon	Nitrifikasyon, aerobik şartlarda $\text{NH}_3 - \text{N}$ 'nun bakteriler tarafından nitrata dönüştürülmesidir. $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Nitrosomonas}} 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \quad (\text{Yavaş})$ $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Nitrobacter}} 2\text{NO}_3^- \quad (\text{Hızlı})$ $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \quad (\text{toplam reaksiyon})$ Denitrifikasyon, nitrat azotunun oksijensiz şartlarda atmosferik azota dönüşmesidir. $4\text{NO}_3^- + 5\{\text{CH}_2\text{O}\} + 4\text{H}^+ \xrightarrow{\text{Denitrifikasyon bakt.}} 2\text{N}_{2(\text{g})} + 5\text{CO}_{2(\text{g})} + 7\text{H}_2\text{O}$ Denitrifikasyon, yaygın olarak anaerobik şartlarda metanol ilavesiyle gerçekleştirilir.
Klorlama	Amonyumun hipoklorit ile reaksiyonu denitrifikasyon ile sonuçlanır. $\text{NH}_4^+ + \text{HOCl} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ $2\text{NH}_2\text{Cl} + \text{HOCl} \rightarrow \text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

Evsel atıksularda en yaygın uygulanan proses nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesidir. Proses seçiminde  $\text{NH}_3 - \text{N}$  konsantrasyonu ve atıksu debisi en önemli kriterlerdir.

### 17.3 Kjeldahl Azotu Tayini

Kjeldahl metodu –3 değerlikli azotların tayininde kullanılır. Bu işlemde eğer amonyum uzaklaştırılmadan ölçüm yapılırsa kjeldahl azotu terimi kullanılır ve çıkan sonuçtan amonyum konsantrasyonu çıkarılarak organik azot değeri bulunur. Deneyde kullanılan  $H_2SO_4$  yardımıyla, potasyum sülfat ve civa sülfat katalizasyonu sonucunda çoğu organik maddenin amino azotu amonyum sülfata  $[(NH_4)_2SO_4]$  dönüştürülür. Serbest amonyak ve amonyum azotu da  $(NH_4)_2SO_4$ 'a çevrilir. Numunedeki maddelerin parçalanması sırasında civa amonyum kompleksi oluşur ve müteakiben sodyum tiyosülfatla ayrıştırılır. Ayrıştırmadan sonra, amonyak, alkali ortamdan borik veya sülfürik asit absorblama çözeltisine distile edilir. Elde edilen amonyak, kolorimetrik veya titrimetrik yöntemlerden biriyle tespit edilir. Titrimetrik metod geniş bir aralıkta kullanılabilir. Organik azot içeriği 5 mg/l den küçükse, hassas kolorimetrik metod kullanılır.

#### Deneysel metot

##### Reaktifler

- Civa sülfat:** 8 g kırmızı civa oksit, 100 ml 6 N  $H_2SO_4$ ' te çözülür.
- Parçalama reaktifi:** 134 g  $K_2SO_4$ , 650 ml distile su ve 200 ml derişik  $H_2SO_4$ 'te çözülür, karıştırılarak 25 ml civa sülfat çözeltisi eklenir ve distile su ile 1 l'ye tamamlanarak 20 °C'de korunur.
- Sodyum hidroksit-tiyosülfat reaktifi:** 500 g NaOH ve 25 g  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  suda çözülerek 1 l'ye tamamlanır.
- Borat tampon çözeltisi:** 88 ml 0.1 N NaOH çözeltisi, 500ml 0.025 M tetraborat çözeltisine katılır ve 1 l'ye seyreltilir.
- Sodyum hidroksit:** 6 N NaOH.

##### Deneyin Yapılışı

- Teçhizatın temizlenmesi:** 800 ml'lik kjeldahl balonuna 500 ml su konulur ve 20 ml borat tamponu ve 6 N NaOH ile pH 9.5'e getirilir. Distilasyon cihazında amonyum izi kalmayıncaya kadar distilasyon işlemine devam edilir.
- Amonyak uzaklaştırma:** 800 ml'lik kjeldahl balonuna belirlenen bir miktar (amonyum azotu deneyindeki tablodan) veya 300 ml numune alınır, pH'sı 7'ye getirilir

ve kloru giderilir. 25 ml borat tamponu ve 6 N NaOH ile pH 9.5'e getirilir. Birkaç kaynama taşı ilave edilerek kaynatılır ve bu distilat amonyak tayininde kullanılır.

- c) **Parçalama:** Soğutulmuş numuneye 50 ml parçalama reaktifi (ya da 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6.7 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1.25 ml Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi) eklenir. Birkaç cam boncuk konulup ısıtılarak asit dumanları uzaklaştırılır. Hacim 25–50 ml'ye azalınca kadar kaynatılır. Beyaz duman çıkışı gözleendiğinde ilave olarak 30 dak. daha kaynatılır ve çözelti berrak veya sarı renk oluncaya kadar bu işleme devam edilir. Balon soğutulup su ile 300 ml ye seyreltilir. Balonu sallamadan yan yatırarak dikkatlice 50 ml hidroksit-tiyosülfat reaktifi eklenerek balonun dibinde bir alkali tabaka oluşturulur. Balon, distilasyon cihazına bağlanır ve sallanarak karıştırılır. Siyah HgS çökeleği oluşur ve pH 11'i geçer. Soğutucunun ucu 50 ml borik asit içine daldırılarak 200 ml distilat toplanır ve istenilen bir yöntemle amonyak tayini yapılır.

#### 17.4 Amonyak Azotu

Amonyak, yüzey sularında ve atıksularda doğal olarak bulunur. Yeraltı suyunda konsantrasyonu azdır. Çünkü toprak ve kil parçaları tarafından absorplanır ve kolaylıkla serbest hale geçemez. Amonyak çoğunlukla organik azotun deaminasyonu ve ürenin hidrolizinden meydana gelir. Bazı arıtma tesislerinde klorla reaksiyona girip amonyum klorür bileşikleri oluşturmak için kullanılır. Amonyak konsantrasyonu yüzey ve yeraltı sularında 10 mg NH<sub>3</sub>-N/l'den, atıksulardaki 30 mg/l'ye kadar değişen aralıklarda bulunabilir.

#### Numune alma ve koruma

Numuneler plastik veya cam kaba alınmalı, en kısa sürede ölçüm yapılmalıdır. Bu yapılamıyorsa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH 2'nin altına indirilmeli ve buzdolabında saklanmalıdır.

#### Ölçüm esası

Numune pH 9.5'te borat tamponu ile organik azot bileşiklerinin ve siyanatların hidrolizini azaltmak üzere tamponlanır ve borik asit çözeltisi içine distile edilir. Bu durumda Nesslerizasyon metodu veya titrasyon işlemi ile amonyak tayin edilir.

**Titrimetrik yöntem ile amonyak tayini:** Titrimetrik yöntem sadece ön distilasyon işlemi görmüş numuneler için uygulanabilir. Aşağıdaki tablo distilasyon ve titrasyon metodu için numune hacmini seçmede yararlıdır.

Numunedeki azot kons (NH <sub>3</sub> -N mg/l)	Numune hacmi(ml)
5-10	250
10-20	100
20-50	50
50-100	25

### Çözeltiler:

- Amonyak içermeyen su:** Distilasyon veya iyon değiştirme metodu ile hazırlanır.
- Borat tampon çözeltisi:** 88 ml 0.1 N NaOH çözeltisi, 500 ml 0.025 M Sodyum tetraborat (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) veya 9.5 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O/l çözeltisine katılır ve 1 l'ye seyreltilir.
- Sodyum hidroksit, 6N:** 240 g NaOH, 1 l amonyak içermeyen suda çözülür.
- Klor giderme maddesi, N/70:** 1g sodyum arsenit (NaAsO<sub>2</sub>), amonyak içermeyen distile suda çözülür ve 1 l'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 ml'si 100 ml numunedeki 1mg/l kalıntı kloru giderir.
- Nötralizasyon maddesi:** Amonyak içermeyen su ile hazırlanmalıdır.
- Sodyum hidroksit, NaOH:** 1N
- Sülfirik asit, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** 1N
- Karışık indikatör çözeltisi:** 200 mg metil kırmızısı indikatörü 100 ml % 95'lik etil veya izopropil alkolde çözülür. Başka bir kapta 100 mg metilen mavisi indikatörü 50 ml % 95 lik etil veya izopropil alkolde çözülür. Bu iki çözelti birleştirilerek karışık indikatör hazırlanır. Aylık olarak hazırlanır.
- Absorbant (Borik asit) çözeltisi:** 20 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> amonyak içermeyen suda çözülür. 10 ml karışık indikatör çözeltisi ilave edilir ve distile su ile 1 l'ye tamamlanır. Aylık olarak hazırlanır.
- Standart sülfirik asit çözeltisi, 0.02 N:** 3 ml derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> distile su ile 1 l'ye tamamlanarak 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hazırlanır. 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden 200 ml alınarak distile su ile 1000 ml'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1.0 ml'si 280 µg N'a eşdeğerdir.

### Deneyin Yapılışı

- Numunenin hazırlanması:** Cam balonlara 500 ml veya 500 ml'ye seyreltilmiş numune alınır. Eğer numunede kalıntı klor varsa giderilir. 25 ml borat tamponu ve pH

9.6'ya gelinceye kadar 6 N NaOH ilave edilir.

2. **Distilasyon:** Reaktifler konulunca balon derhal distilasyon cihazına bağlanır ve numune 5–10 ml/dak. hızla distile edilir. Çıkış borusunun ucu açıkta kalmayacak şekilde 50 ml borik asit içeren 500 ml'lik erlenmayer kabına daldırılmalı ve distilat erlenmayerde toplanmalıdır. En az 300 ml distilat toplanmalı daha sonra 500 ml'ye su ile tamamlanmalıdır.
3. **Titirasyon:** Ön distilasyon ile borik asit çözeltisine absorplanan distilat 1–2 damla karışık indikatör ilavesiyle standart 0.02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edilir. İndikatörün rengi açık mor-eflatun'a dönünceye kadar titirasyona devam edilir.

**Hesaplama:**

$$\text{NH}_4 - \text{N (mg/l)} = \frac{(A - B) \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 14000}{\text{Numune(ml)}}$$

ya da 0.02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> için;

$$\text{NH}_4 - \text{N (mg/l)} = \frac{(A - B) \times 280}{\text{Numune(ml)}}$$
(130)

Burada;

**A:** Numunenin titirasyonu için sarf edilen sülfürik asit (ml);

**B:** Şahidin titirasyonu için sarf edilen sülfürik asit (ml)

### 17.5 Çözülmüş Problemler

#### Örnek 1: $NH_3 - N$ deney sonucunun hesaplanması

Distilasyon yöntemiyle amonyak azotu ( $NH_3 - N$ ) tayininde aşağıdaki çözeltiler kullanılmıştır.

- $H_2SO_4$ 'in normalitesi :K normal
- $H_2SO_4$  sarfiyatı :A ml
- Numune hacmi :V ml

Numunenin azot konsantrasyonunu **amonyak azotu** [ $mg (NH_3 - N)/l$ ] ve **amonyum** ( $mg NH_4^+/l$ ) olarak hesaplayınız.

#### Çözüm

- Deney sonucunun  $mg/l NH_3 - N$  olarak hesaplanması

$$K \times A = V \times N_{num}$$

$$N_{num} = \frac{K \times A}{V} \text{ Normal}$$

$$M_{num} = \frac{K \times A}{V} \cdot \frac{\text{mol}}{l}$$

$$M_{num} = \frac{K \times A}{V} \cdot \frac{\text{mol}}{l} \cdot \frac{14 \cdot g}{\text{mol}} \cdot \frac{1000 \cdot mg}{1g}$$

$$NH_3 - N = \frac{K \times A}{V} \cdot 14000 \text{ mg/l } NH_3-N$$

$H_2SO_4$ 'in normalitesi 0.02 N ise

$$NH_3 - N = \frac{280 \times \text{sarfiyat}}{\text{numune hacmi, ml}} \text{ mg/l } NH_3 - N$$

- Deney sonucunun  $mg/l NH_4^+$  olarak hesaplanması

$$K \times A = V \times N_{num}$$

$$N_{\text{num}} = \frac{K \times A}{V} \text{ Normal}$$

$$M_{\text{num}} = \frac{K \times A}{V} \cdot \frac{\text{mol}}{l}$$

$$NH_4^+ = \frac{K \times A}{V} \cdot \frac{\text{mol}}{l} \cdot \frac{18 \cdot g}{\text{mol}} \cdot \frac{1000 \cdot mg}{1g}$$

$$NH_4^+ = \frac{K \times A}{V} \cdot 18000 \text{ mg/l } NH_4^+$$

- Titrasyonda kullanılan asitin normalitesi 0.02 N ise,

$$NH_4^+ = \frac{360 \times \text{srf, ml}}{\text{numune hacmi, ml}} \text{ mg/l } NH_4^+$$

**Örnek 2:** Bir su numunesi 10 mg  $NO_3^-$ /l içermektedir. Nitrat konsantrasyonunu (a) ppm, (b) mol/l, (c) mg  $NO_3^- - N$ /l ve (d) ppb cinsinden ifade ediniz (Mihelcic, 1999).

### Çözüm

(a) ppm: milyonda bir kısım demektir (part per million).

$$10 \text{ mg/l} \equiv 10 \text{ mg}/1000 \text{ ml} \equiv 10 \text{ mg}/1000 \text{ g} \equiv 10 \text{ mg}/1000 \text{ 000 mg} \equiv 10 \text{ ppm (su için } 1 \text{ g} \approx 1 \text{ ml)}$$

(b)  $NO_3^- = 62 \text{ g/mol}$

$$\frac{10 \text{ mg/l}}{62000 \text{ mg/mol}} \equiv 1.61 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \equiv 0.161 \text{ mmol/l} \equiv 0.161 \text{ mM}$$

(c)  $62 \text{ g} \rightarrow 14 \text{ g N}$  varsa başka bir ifade ile  $10 \text{ mg/l } NO_3^- \equiv 2.26 \text{ mg/l } NO_3^- - N$   
 $10 \text{ mg/l} \rightarrow 2.26 \text{ mg/l } NO_3^- - N$

(d) ppb: milyarda bir kısım demektir (part per billion).

$$10 \text{ mg/l } NO_3^- \equiv 10 \text{ 000 ppb } NO_3^-$$

## 18 FOSFOR

Fosfor bileşikleri su temini sistemlerinin korozyon kontrolünde, endüstriyel su soğutma sistemlerinde ve sentetik deterjan üretiminde kullanılır.

Fosfor, doğal sularda ve atık sularda çoğunlukla çeşitli fosfat bileşikleri halinde bulunur. Evsel atıksular 10–20 mg/l civarında fosfat ( $\text{PO}_4 - \text{P}$ ) içerir. Bunun bir kısmı insan atıklarından kaynaklanırken yarıya yakın kısmı da deterjan kullanımından kaynaklanır. Deterjan kullanımının yaygınlaşmasından sonra atıksulardaki fosfat konsantrasyonu 3–4 mg/l artarak günümüzdeki 10 mg/l mertebesine ulaşmıştır. Fosfat bileşikleri, ortofosfatlar, kondanse fosfatlar (piro, meta ve polifosfatlar) ile organik bağlı fosfatlar olarak gruplandırılabilirler (Tablo 22). Değişik fosfat formları, atık sulara ve kirletilmiş sulara çeşitli kaynaklardan gelirler. Temizlik yerlerinde kullanılan sularla çok miktarda fosfat bileşikleri atıksulara karışmaktadır. Yine fosfatlar kazan sularının tasfiyesinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Zirai alanlara gübre olarak verilen ortofosfatlar da yağmurlarla yıkanma sonucu yüzeysel sulara taşınırlar. Organik fosfatlar ise biyolojik prosesler sonucu oluşurlar. Evsel atıklar ve gıda maddesi kalıntıları ile kanalizasyon sistemine gelirler.

Tablo 22 Çeşitli fosfat bileşikleri

Ortafosfatlar	Formülü
• Trisodyum fosfat	$\text{Na}_3\text{PO}_4$
• Disodyum fosfat	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$
• Monosodyum fosfat	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$
• Diamonyum fosfat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
<b>Polifosfatlar</b>	
• Sodyum hexa meta fosfat	$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6$
• Sodyum tripoli fosfat	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
• Tetrasodyum polifosfat	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
• Organik fosfor	

Fosfor, alg ve diğer su canlılarının gelişiminde en temel besi elementidir ve genellikle su kütlelerinde üretimi kısıtlayan bileşik olarak bilinir. Alıcı su ortamlarına fosforun fazla miktarda deşaj edilmesi kontrolsüz alg patlamasına sebep olabilir. Çoğu endüstriyel atıksu ise



fosfor içermediği için bunların biyolojik olarak arıtılması için anorganik fosfat bileşikleri atık suya ilave edilerek BOİ:N:P oranının ayarlanması gerekmektedir.

Fosfat tayini genellikle iki işlem kademesinden oluşur. İlk aşamada analiz edilecek fosfor formları parçalama işlemiyle çözünen ortofosfata dönüştürülür (Polifosfatların ve organik fosforun ortofosfata parçalanarak çözünürleştirilmesi işlemi). Toplam fosfor, çözünmüş ve askıda tüm fosfor türlerinin asit ortamda organik maddelerin oksitlendirilerek fosforun serbest fosfatlara dönüştürülmesi ile ölçülür. Asit olarak perklorik, sülfürik, nitrik asit karışımı kullanılabilir. Perklorik asit yöntemi sediment ve çamur numuneleri gibi çözünürleştirilmesi güç numunelerde kullanılır. Çözünürleştirme işleminden sonra kolorimetrik yöntemle ortofosfatın tayini yapılır. Çözünmüş ve askıda türlerin ayrımı 0.45 µm gözenek çaplı filtreden süzülerek yapılır.

Parçalama yöntemlerinden sülfürik asit-nitrik asit yöntemi çoğu numune için tavsiye edilen en yaygın yöntemdir.

### 18.1 Fosforun Biyolojik Arıtma Proseslerindeki Önemi

Biyolojik proseslerde mikroorganizmaların yeni hücre sentezi yapabilmeleri ve büyüebilmeleri için besi maddelerine ihtiyaçları vardır. Etkili bir arıtma performansına ulaşabilmek için nütrientler yeterli miktarda bulunmalıdır. Biyolojik arıtma için gerekli en önemli nütrientler azot ve fosfordur.

Anaerobik proseslerde KOİ cinsinden biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin %4-10'u biyokütleye dönüştürülür. 1 gr bakteri hücresi 1.42 gr KOİ' ye eşdeğer olduğundan, giriş KOİ'si de bilindiği için biyokütle üretimi ve nütrient ihtiyacı hesaplanabilir.

Diğer nütrientler azot ve fosfordan daha düşük konsantrasyonlarda gereklidir. Bunlar; demir, nikel, kobalt, sülfür, kalsiyum, magnezyum, potasyum, bakır, çinko baryum ve bazı iz elementlerdir. Bakteriyolojik büyümenin gerçekleşebilmesi için iz elementlerin çözünmüş halde bulunmaları gerekir.

Çöp depolama sahalarından sızan çoğu sızıntı suyu düşük fosfor ve yüksek azot konsantrasyonuna sahiptir. Sızıntı sularının anaerobik arıtımında azot noksanlığı ile karşılaşılmaz, bazı durumlarda amonyum azotu toksik etki yapabilecek kadar yüksek olabilir. Anaerobik arıtmada substrat-nütrient dengesi açısından sızıntı sularının fosfor konsantrasyonu kritik (sınır) seviyelerdedir. Anaerobik sızıntı suyu arıtımında KOİ/P oranının arıtma performansına etkisi ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Henze ve Harremoës (1983), nütrient ihtiyacının organik yüke bağlı olduğunu belirterek 0.3 kg KOİ<sub>g</sub>/kgUKM-gün için teorik KOİ/N/P oranının 2000:7:1 ve 1.2 kg KOİ<sub>g</sub>/kg UKM-gün için 400:7:1 olduğunu ifade etmişlerdir. Chian ve DeWalle (1977a), minimum KOİ/P ve KOİ/N oranları sırasıyla 4360:1 ve 39:1 olan sızıntı sularının anaerobik sabit film sistemiyle arıtımında nütrient ilavesine gerek olmadığını vurgulamışlardır. Henry vd., (1987), KOİ/P oranı 30 640 olan sızıntı sularının anaerobik arıtımında nütrient ilave etmeden %95 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir.

Muthukrishnan ve Atwater (1985), BOİ/KOİ (1800-4200 / 1200-2700) oranı 0.48-0.5 arasında ve ölçülebilen seviyenin altında TP konsantrasyonuna sahip olan sızıntı suyunu, oda sıcaklığında biri fosfor ilave edilen iki adet yukarı akışlı anaerobik filtrede (13.5 l) arıtmaya çalışmışlar ve fosfor ilavesinin KOİ giderme verimini %2-10, BOİ giderme verimini ise %2-6 seviyelerinde iyileştirdiğini bulmuşlardır. Aynı çalışmada, 10 mg/l fosfor ilavesinin 2 kg KOİ/m<sup>3</sup>-gün'lük organik yüklemeye biyolojik sistemi etkilemediği; ancak fosfor ilave edilen reaktörün çıkışındaki propiyonik asit daha düşük seviyede olduğu, sadece kompleks teşekkülü sebebiyle kimyasal çökelme reaksiyonlarının etkili olduğu ve inorganik çökelmenin 20-200 mg/l seviyelerinde KOİ azalmasına sebep olduğu, 2 kg KOİ/m<sup>3</sup>-gün organik yüklemeye 40 mg/l fosfor ilavesi ile KOİ gideriminin %10 kadar arttığı ve fosfor ilavesinin metan üretimine etkisinin olmadığı; asetatın substrat olarak kullanımında mikrobiyal gelişmenin daha az olabileceği, substratın kompleks olması halinde mikrobiyal gelişme artabileceğinden fosfor ihtiyacının da artabileceği belirtilmiştir.

Thirumurthi ve Groskopf (1988), ön arıtma uygulanan ve nütrient noksanlığı olan sızıntı sularının anaerobik sabit film sistemiyle arıtımında farklı KOİ/P (TP) oranları ile çeşitli fosfat türlerinin (orto-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, organik-sodyum gliserofosfat, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P·5H<sub>2</sub>O ve kondanse; Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) arıtma performansına etkisini araştırmışlar ve 35±5 °C sıcaklıkta, 1.2-1.8 g KOİ/l-gün organik yüklemeye optimum KOİ/P oranının 15 200-34 300 arasında olduğunu tesbit etmişlerdir. Bu oranın 64 300 seviyesine çıkması halinde reaktör çıkışında KOİ'nin 450 mg/l'den 600 mg/l'ye yükseldiği belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada, KOİ/P oranının 15 000'den küçük olması halinde arıtma performansının KOİ/P oranından bağımsız olduğunu ve anaerobik bakterilerin fosfat türleri (orto, organik ya da kondanse) arasında bir tercih yapmadıkları belirlenmiştir.

Thirumurthi (1990), KOİ'si 21500 mg/l olan sızıntı sularını anaerobik sabit film sistemi ile 8 kg KOİ/m<sup>3</sup>-gün organik yük ve 2.6 günlük hidrolik bekletme süresinde 33-37 °C sıcaklıkta ve 30300 KOİ/P oranında %91 KOİ giderme verimi ile arıtmıştır. KOİ/P oranının 36 000,

42 400 ve 53 000 değerlerine çıkmasıyla verimin sırayla % 49, 32 ve 26'ya düştüğü belirtilmiştir. Aynı çalışmada minimum fosfat konsantrasyonu ise 0.7 mg/l olarak belirtilmiştir.

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## 18.2 Fosfat Deneyi

### Sülfürik asit-Nitrik asit parçalaması

Cam balonlara gereken miktarda fosfor içeren numune (1 cm ışık yollu küvet için 2 mg/l, 2 cm ışık yolu küvet için 1 mg/l fosfat içerecek miktarda numune) konur. 1ml derişik  $H_2SO_4$  ve 5 ml derişik  $HNO_3$  ilave edilir. Numune, parçalama işleminin için 1 ml hacim kalıncaya kadar kaynatılır ve çözelti renksiz hale gelinceye kadar parçalama işlemine devam edilir.

Numune soğutulur ve yaklaşık 20 ml distile su ilave edilir. 1 damla fenolftalein indikatörü ilave edilir ve çözeltide hafif pembe renge dönünceye kadar 6 N NaOH çözeltisi ile titre edilir. Nötralize edilmiş çözelti süspanse maddeleri ve bulanıklığı uzaklaştırmak için filtrelendir ve 100 ml'lik volumetrik kaba (balon jöjeye) alınır. Numunenin hacmi distile su ile 100 ml'ye ayarlanır.

Hazırlanan numunedeki fosfor konsantrasyonu, kalay klorür metodu, vanado-molibdofosforik asit kolorimetrik metodu veya askorbik asit metodlarından biri ile tesbit edilir.

Standart fosfat çözeltilerinin her biri için asit ile parçalama işlemi uygulanarak kalibrasyon eğrileri hazırlanmalıdır.

### Kalay klorür yöntemi ile fosfat tayini

#### Yöntemin Esası

Fosfat tayin yöntemlerinden biri kalay (II) klorürün indirgen madde olarak kullanıldığı kolorimetrik yöntemdir. Bu yöntemde fosfat iyonları amonyum molibdat ile amonyum fosfo molibdat oluşturur. Bu bileşimin kalay klorür ile indirgenmesi sonucu molibden mavisi kompleksi oluşur. Oluşan bu kompleksin rengi fosfat konsantrasyonu ile orantılı olduğundan ortofosfat konsantrasyonu, renk şiddeti ölçülerek kolorimetrik olarak bulunur.

#### Araç ve Gereçler

1. Spektrofotometre
2. Aspiratör
3. Cam balonlar

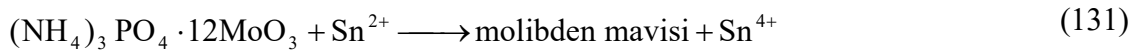
## Reaktifler

1. **Fenolftalein indikatör çözeltisi,**
2. **Amonyum molibdat reaktifi:** 25 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 175 ml destile suda çözülür. Aynı bir kapta dikkatli bir şekilde 266 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  400ml distile suya katılır, soğutulur, molibdat çözeltisi ilave edilir ve 1 l'ye seyreltilir.
3. **Kalay klorür reaktifi:** 2.5 gr taze  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 100 ml gliserinde çözülür. Su banyosunda ısıtılır ve cam baget ile karıştırılarak çözünmesi sağlanır. Bu reaktif dayanıklıdır ve özel bir saklama işlemi gerektirmez.
4. **Standart fosfat çözeltisi:** Distile suda 219.5 mg susuz (anhidro) potasyum dihidrojen fosfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) çözülür ve litreye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 ml si 50  $\mu\text{g}$   $\text{PO}_4\text{-P}$  dir.
5. **Kuvvetli asit çözeltisi:** 300 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , yaklaşık 600 ml distile suya ilave edilir ve soğutulur. Soğutmadan sonra 4 ml konsantre  $\text{HNO}_3$  ilave edilip litreye tamamlanır.

## Deneyin Yapılışı

1. **Numune ön işlemleri:** Renk ve bulanıklığı olmayan, 0.2 mg'dan fazla P içermeyen 100 ml numuneye 1 damla fenolftalein indikatörü ilave edilir. Numune rengi pembeye dönerse kuvvetli asit çözeltisi damlatılarak renk giderilir. Eğer rengin giderilmesi için 5 damladan fazla asit gerekirse ilk renk giderilmesinden sonra daha az numune alınarak 100 ml'ye distile su ile seyreltilir.
2. **Renk geliştirilmesi:** Her ilaveden sonra karıştırılarak numuneye 4 ml molibdat reaktifi ve 0.5 ml (10 damla) kalay klorür reaktifi ilave edilir. Renk gelişimi hızı ve renk şiddeti son çözeltinin sıcaklığına bağlıdır. 1°C'lik sıcaklık artışı renk şiddetinin % 1 oranında artmasına sebep olur. Bunu önlemek için numuneler, standartlar ve çözeltiler 20–30°C sınırında saklanmalı ve sıcaklık farkları 2°C'yi geçmemelidir.

Amonyum fosfomolibdat kompleksi indirgenerek fosfor konsantrasyonuna bağlı olarak molibden mavisi rengini açığa çıkarır. Reaktifler ilave edildikten sonra aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



3. **Renk ölçümü:** 10 dakika sonra fakat 12 dakikadan önce olmak üzere geliştirilen renk 690 nm de spektrofotometrede ölçülerek sonuç kalibrasyon eğrisi ile karşılaştırılır ve

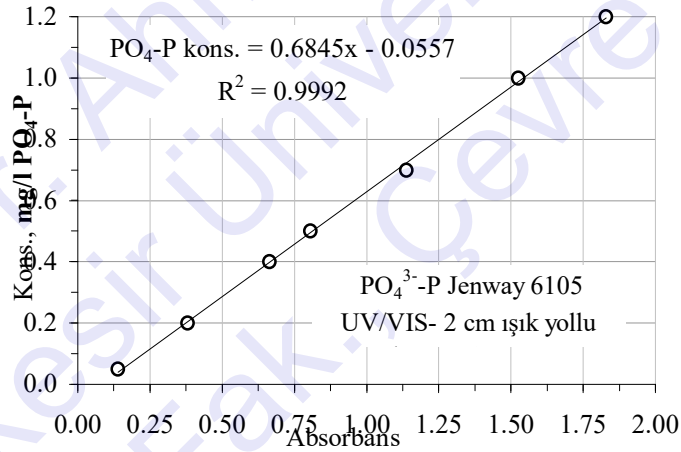
fosfor içeriği bulunur. Deney sırasında daima şahit kullanılmalıdır. Şahit olarak saf su kullanılır. Renk başlangıçta arttığı sonra azaldığı için standart ve numune ölçümleri eşit zaman aralıklarında gerçekleştirilmelidir. Her bir numune için en az bir standart günlük olarak hazırlanmalıdır. Kalibrasyon eğrisi 1.5–2 mg/l konsantrasyon sınırının dışında doğru çizgiden sapma gösterebilir.

### Hesaplama:

$$P = \frac{\text{mg P} \times 1000}{\text{ml numune}} \quad (132)$$

Örnek bir kalibrasyon doğrusu Şekil 38’te gösterilmiştir. Kalibrasyon için hazırlanan standartlar, 0.05; 0.2; 0.4; 0.5; 0.7; 1.0 ve 1.2 mg/l PO<sub>4</sub>-P olup, 2 cm ışık yollu küvetle 690 nm’de konsantrasyon-absorbans ilişkisi ortaya konmuştur. Eğer 1 cm ışık yollu küvetlerle çalışılırsa 2 mg/l’ye kadar lineer bir konsantrasyon-absorbans ilişkisi elde edilebilir.

Aşağıdaki grafik dikkate alınarak çalışma sonunda seyreltilmemiş numunenin absorbansı 1.25 olarak tesbit edilirse konsantrasyonu da 0.8 mg/l olur.

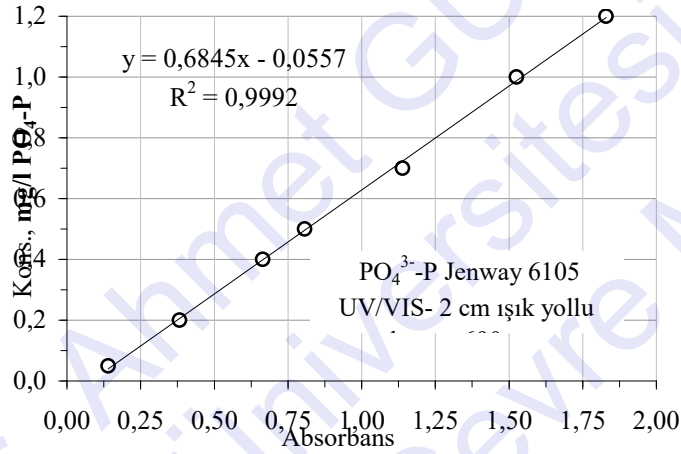


Şekil 38 Jenway 6105 UV/VİS spektrofotometrede 2 cm ışık yollu küvetle PO<sub>4</sub>-P’ın kalay klorür yöntemine göre konsantrasyon-absorbans grafiği.

### 18.3 Çözülmüş Problemler

#### Örnek 1: Spektrofotometrelerde kalibrasyon ve analizlerin sonuçlandırılması

Bir atıksuda  $\text{PO}_4\text{-P}$  tayini maksadıyla **2.5 ml** numune, yüksek sıcaklıkta ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) asit ile çözünürleştirildikten (parçalandıktan) sonra **100 ml**'ye tamamlanmış ve gerekli reaktifler ilave edilerek  $690\text{ nm}$  dalga boyunda numunenin absorbansı **1.250** olarak okunmuştur. Spektrofotometrenin kalibrasyonunda  $0.05, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0$  ve  $1.2\text{ mg/l}$   $\text{PO}_4\text{-P}$  içeren standart çözeltilerin absorbans-konsantrasyon grafiği yandaki şekildeki gibi elde edildiğine göre numunenin toplam fosfor konsantrasyonunu **mg/l  $\text{PO}_4\text{-P}$**  olarak hesaplayınız.



#### Çözüm:

$$\text{PO}_4 - \text{P} = (0.6847 \times 1.25 - 0.0564) \times 100 / 2.5 = 32 \cdot \text{mg/l}$$

#### Örnek 2: Spektrofotometrelerde kalibrasyon ve analizlerin sonuçlandırılması

Örnek 1'de verilen şartlarda,  $1.453\text{ g}$  karışık organik madde numunesi asit ile çözünürleştirildikten ve nötralizasyondan sonra **100 ml**'ye tamamlanmış ve gerekli reaktifler ilave edilerek  $690\text{ nm}$  dalga boyunda numunenin absorbansı **1.250** olarak okunmuştur.

Sonucu **mg/kg  $\text{PO}_4 - \text{P}$**  ve **mg/kg  $\text{P}_2\text{O}_5$**  olarak hesaplayınız (Örnek 1'deki kalibrasyon doğrusunu kullanınız).

**Çözüm:**

$$\text{PO}_4 - \text{P} = 0.6847 \times 1.25 - 0.0564 = 0.8 \text{ mg/l}$$

$$\begin{aligned} &\equiv 0.8 \text{ mg/l} \\ &\equiv 0.8 \text{ mg/1000 ml} \\ &\equiv 0.08 \text{ mg/100 ml} \\ &\equiv 0.08 \text{ mg/1.453 g} \\ &\equiv 0.055 \text{ mg/g} \\ &\equiv \mathbf{55 \text{ mg/kg PO}_4 - \text{P}} \\ &\equiv \mathbf{125.97 \text{ mg/kg P}_2\text{O}_5} \end{aligned}$$

100 ml içerisinde 1.453 g katı organik çözünürleştirildiği için, 100 ml yerine 1.453 g yazılabilir.  $\text{P}_2\text{O}_5$  cinsinden ifade etmek için, 142 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  içerisinde 62 g P varsa 55 mg P 126 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ 'te vardır.

**Örnek 3:** *Göllerde ötrifikasyona sebep olan besi elementlerinin dengesi* (Weiner ve Matthews, 2003)

Bazı araştırmacılar alglerin kimyasal kompozisyonunu  $\text{C}_{10}\text{H}_{181}\text{O}_{45}\text{N}_{16}\text{P}$  şeklinde önermişlerdir. Bir göl suyunun analizi  $\text{C}=62 \text{ mg/l}$  (TOK=62 mg/l),  $\text{N}=1 \text{ mg/l}$ ,  $\text{P}=0.01 \text{ mg/l}$  şeklinde ise hangi elementin alg gelişiminde sınırlayıcı olduğunu tesbit ediniz.

**Çözüm:**

- 1 l göl suyunda;  
(62/12)=5.17 mmol C, (1/14)=0.071 mmol N ve (0.01/31)= $3.23 \times 10^{-4}$  mmol P vardır.

Analiz sonuçlarını en küçük değer olan  $3.23 \times 10^{-4}$ 'e bölerek normalleştirilirse;

- Analiz sonucuna göre göl suyunda 1 mol fosfora karşılık 16027 mol C, 220 mol N vardır.

Alglerin kimyasal yapısının  $\text{C}_{10}\text{H}_{181}\text{O}_{45}\text{N}_{16}\text{P}$  şeklinde olduğu göz önüne alınırsa 1 mol fosfora karşı 16 mol azot ve 10 mol karbon yeterlidir. Azot ve karbon fazla olmasına rağmen fosfor sınırlayıcıdır. Fosfora göre azotun 13.75 kat, karbonun 1602.7 kat fazlası mevcuttur.



Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## 19 OKSİDASYON-REDÜKSİYON

Farklı bileşenler arasındaki elektron transferi sayesinde kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Elektron kaybeden türlere elektron verici (electron donor) denir ve bu türler oksitlenir. Elektron kabul eden bileşenler de elektron alıcı (electron acceptor) olarak isimlendirilir ve bu türler indirgenir. Bu tarz reaksiyonlara oksidasyon-redüksiyon ya da redoks reaksiyonları denir. Bazı oksidasyon reaksiyonları Tablo 23’de verilmiştir.

Tablo 23 Bazı redoks reaksiyonları

Reaksiyon	Proses
Elektron vericisi + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	Aerobik solunum
Elektron vericisi + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub>	Denitrifikasyon
Elektron vericisi + Mn <sup>4+</sup> → Mn <sup>2+</sup> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	Mangan indirgeme
Elektron vericisi + Fe <sup>3+</sup> → Fe <sup>2+</sup> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	Demir indirgeme
Elektron vericisi + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	Sülfat indirgeme

Arıtma proseslerinde en yaygın redoks reaksiyonlarına örnek olarak biyolojik arıtma verilebilir. Biyolojik arıtmada organik bileşikler karbondioksit ve suya indirgenir. Diğer bir örnek ise çevrede taşınma ve toksisite açısından tehlikeli olan, suda turuncu renkli 6 değerlikli koromun daha az tehlikeli 3 değerlikli yeşil renkli kroma indirgenmesi olarak verilebilir.

Kimyasal oksidasyon, sularda ve atıksularda bulunan istenmeyen bileşenlerin giderilmesinde ya da sonraki arıtma kademeleri için uygun hale getirilmesi amacıyla uygulanır. Kimyasal oksidasyonun her zaman tam olarak gerçekleşmesi gerekli olmayabilir. Mesela, zehirli bir madde olan fenol, kuvvetli bir oksitleyici ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O’ya kadar oksitlenebilir. Ancak, fenole göre daha az zararlı olan ara oksidasyon bileşiklerinin oksidasyonu düzeyindeki bir oksidasyon bazen yeterli olabilir.

Kimyasal oksidasyonun çevre mühendisliğindeki ilk uygulamaları su arıtımında tad ve koku kontrolü için suyun havalandırılması şeklinde gerçekleşmiştir. Sonraları daha kuvvetli oksitleyicilerin kullanılmasıyla sulardan tad ve kokunun dışında başka bileşenlerin giderilmesi amacıyla da kuvvetli oksitleyicilerin kullanımı yaygınlaşmıştır.

Su arıtımında başlıca oksidasyon-redüksiyon uygulamaları şunlardır;

- Demir ( $Fe^{2+}$ ) ve Mangan ( $Mn^{2+}$ ) giderme,
- Organik bileşenleri giderme,
- Mikroorganizmaların giderilmesi (dezenfeksiyon),
- Renk giderme,
- Tad ve koku giderme,
- Siyanür giderme,
- Sülfür giderme,
- Krom ( $Cr^{6+}$ ) indirgeme.

## 19.1 Kuvvetli Oksitleyiciler ve Uygulamaları

Su arıtımında kullanılan kuvvetli oksitleyicilerin klorla göre oksitleme potansiyelleri Tablo 24'deki gibidir. Buna göre ozon klorla daha kuvvetli oksitleyici olmasına rağmen ozon prosesleri pahalı olduğu için kullanımı sınırlıdır.

Tablo 24 Bazı oksitleyicilerin klorla göre oksitleme potansiyelleri

Oksitleyici	Klorla göre rölatif oksitleme potansiyeli
Flor	2.32
Hidroksil radikali	2.06
Ozon	1.52
Hidrojen peroksit	1.31
Potasyum permanganat	1.24
Klor	1.00

### 19.1.1 Oksijen

Oksijen en yaygın ve ekonomik oksitleyicidir. Suda az çözünür. Atom olarak reaktifliği fazla olmasına rağmen molekül olarak reaktifliği azdır. Oksijenin oksitleyici olarak kullanıldığı reaksiyonların hızlarını artırmak, oksijen molekülündeki bağların kırılıp oksijenin atomlara ayrılması ile mümkündür. Bu işlem katalizör kullanılarak gerçekleştirilebilir (Tünay, 1992).

#### 19.1.1.1 Demir ( $Fe^{2+}$ ) ve mangan ( $Mn^{2+}$ ) oksidasyonu

Demir ve mangan sularda genellikle oksitlenmiş halde ( $Fe^{3+}$  ve  $Mn^{4+}$ ) bulunur. Ancak, indirgen şartlarda, çözünmüş oksijenin bulunmadığı ve  $CO_2$ 'in yüksek olduğu sularda, yeraltı sularında ve anaerobik tabakalaşmanın olduğu göllerde ve rezervuarlarda demir ( $Fe^{2+}$ ) ve mangan ( $Mn^{2+}$ ) önemli miktarda bulunabilir. İndirgenmiş demir ( $Fe^{2+}$ ) ve mangan ( $Mn^{2+}$ ) genellikle organik maddelerle kompleks oluşturarak bağlı halde bulunur. Demir ( $Fe^{2+}$ ) yeraltı

sularında 1–10 mg/l ve yüzeysel sularda 0.05–0.2 mg/l civarında bulunur. Mangan ( $Mn^{2+}$ ) demire ( $Fe^{2+}$ ) göre daha düşük konsantrasyonlarda bulunur. Mangan ( $Mn^{2+}$ ) doğal sularda 0.1–1 mg/l mertebesinde bulunabilir (Lin ve Lee, 2000). Demir ve mangan için içme suyu standardı sırasıyla, 0.1 ve 0.05 mg/l'dir.

Demir ve manganın sularda mevcudiyeti sağlık riski oluşturmamasına rağmen, bu bileşenler suyun rengini bozar, suya tad ve koku verir. Demir beyaz çamaşırlar ve porselen eşyalar üzerinde, çıkması zor, sarımsı-kırmızımsı lekeler oluşturur. Mangan ise gri-siyah lekeler bırakır. Demir 1 mg/l'nin üzerinde suya madeni bir tad verir.

Suyu havalandırarak sularda bulunan  $Fe^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  iyonlarını gidermek mümkündür.  $Fe^{2+}$  iyonunun oksijen ile verdiği reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Reaksiyon kinetiği şu şekilde ifade edilebilir.

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}] \times [OH]^{-2} \times P_{O_2} \quad (134)$$

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = k \times [OH]^{-2} \times P_{O_2} \times dt \quad (135)$$

$$-\int_{[Fe^{2+}]_0}^{[Fe^{2+}]_t} \frac{d[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = k \times [OH]^{-2} \times P_{O_2} \times \int_0^t dt \quad (136)$$

$$-\ln([Fe^{2+}]_t - [Fe^{2+}]_0) = k \times [OH]^{-2} \times P_{O_2} \times t \quad (137)$$

$$-\ln\left(\frac{[Fe^{2+}]_t}{[Fe^{2+}]_0}\right) = k \times [OH]^{-2} \times P_{O_2} \times t \quad (138)$$

$$\ln\left(\frac{[Fe^{2+}]_t}{[Fe^{2+}]_0}\right) = -k \times [OH]^{-2} \times P_{O_2} \times t \quad (139)$$

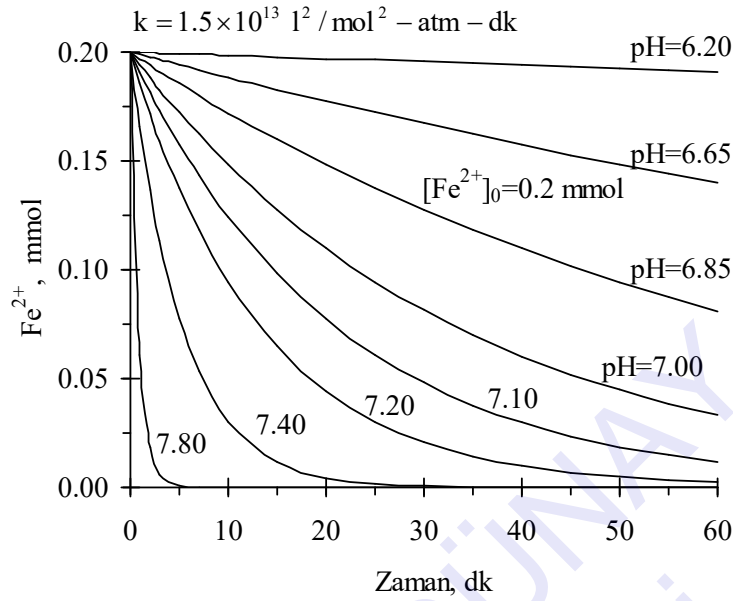
$$[Fe^{2+}]_t = [Fe^{2+}]_0 \times e^{-(k \times [OH]^{-2} \times P_{O_2} \times t)} \quad (140)$$

$$[Fe^{2+}]_t = [Fe^{2+}]_0 \times e^{-(k \times [10^{-(pH-pOH)}]^{-2} \times P_{O_2} \times t)} \quad (141)$$

$$k = 1.5 \times 10^{13} \text{ l}^2 / \text{mol}^2 - \text{atm} - \text{dk} \quad (\text{Tünay, 1992})$$

Reaksiyon pH 5'in altında olduğu zaman pratik olarak gerçekleşmez. Reaksiyon hızı pH'a bağlıdır. Oksidasyon hızının pH ile değişimi Şekil 39'de verilmiştir.

Arıtma ile suda çözülmüş halde bulunan mangan ( $Mn^{2+}$ ) katalitik hava ile pH 8.5-10 arasında, klorlama ile pH 9-10 arasında ve ozonlama ile nötr pH'da çözünmeyen mangan dioksite ( $MnO_2$ ) oksitlenir. Demir ve mangan iyon değiştirme ile de giderilebilir, ancak, reçine giderilmesi gerekmeyen başka iyonları da tutabilir.



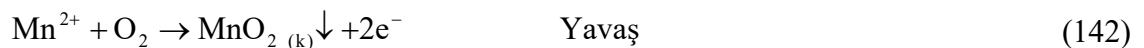
Şekil 39 Fe<sup>2+</sup> oksidasyonunun pH ile değişimi  
( $k = 1.5 \times 10^{13} \text{ l}^2 / \text{mol}^2 - \text{atm} - \text{dk}$  ;  $P_{\text{O}_2} = 0.20$ )

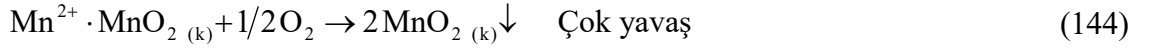
Katalitik hava ile yüksek pH'da oksidasyon büyük arıtma tesisleri için en ekonomik yöntemdir. pH kireç ya da kostik (NaOH) ile 8.5-10'a yükseltildiğinde oksidasyon çok hızlıdır (Tablo 25).

Tablo 25 Demirin ve manganın pH'ya bağlı olarak kimyasal çökeltilmesi  
(Abrams vd., 1999)

pH	Mangan			Demir		
	Kalan, mg/l	Çökelen		Kalan, mg/l	Çökelen	
		mg/l	(%)		mg/l	(%)
7.0	5.49	0.0	0.0	5.59	0.00	0.0
8.0	5.49	0.0	0.0	1.53	4.06	72.6
8.8	5.49	0.0	0.0	0.47	5.12	91.6
9.0	1.90	3.59	65.4	-	-	-
9.2	1.00	4.49	81.7	-	-	-
9.4	0.11	5.38	98.0	0.06	5.53	98.9
9.6	0.03	5.46	99.4	0.00	5.59	100.0

Mn<sup>2+</sup>'in oksidasyonu Fe<sup>2+</sup>'e göre daha karmaşıktır. Manganın oksidasyon reaksiyonları şu şekildedir:





Teorik olarak 1 mg/l demir ve 1 mg/l manganı oksitlemek için sırasıyla, 0.14 mg/l ve 0.29 mg/l oksijen gerekir.

Yukarıdaki denklemlerden de görüldüğü gibi  $\text{MnO}_2$  oluştuğunda reaksiyon hızı artar. Manganın oksidasyon hızı demire göre çok düşük olup, ancak yüksek pH'da makul hıza ulaşabilir. Mesela, pH 9.5'te, 1 atm  $\text{O}_2$  kısmi basıncında ve 25 °C'de reaksiyonun tamamlanması 50 dk alır. Bu sebeple sadece havalandırma ile mangan oksidasyonu yapılmaz. Ancak yüksek pH gerektiren kireç-soda işlemleri gibi hallerde mangan oksidasyonu pratik olur. Mangan giderilmesinde daha çok  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  gibi daha kuvvetli oksitleyiciler tercih edilir (Tünay, 1992).

1 mg/l  $\text{O}_2$  ile 7 mg/l  $\text{Mn}^{2+}$  oksitlenebilir. Çözünmeyen mangan dioksit ( $\text{MnO}_2$ ) genellikle çökeltme ya da filtrasyon ile giderilebilir.

### 19.1.2 Ozon

Suların dezenfeksiyonunda kullanılan kimyasal maddeler içerisinde en kuvvetli oksitleyicilerdendir. Ozon demir ve mangan oksidasyonu için de etkilidir. Ancak, ozon tesislerinin ilk yatırım, işletme ve bakım maliyeti oldukça yüksektir. Ozon, sularda eser miktarda bulunan toksik organik maddelerin oksidasyonunda da etkili olduğu için son zamanlarda ön klorlama yerine ön ozonlama uygulaması yaygınlık kazanmaktadır.

Ozonun suda 20 °C'deki çözünürlüğü 0.57 g/l'dir. Çözünürlük artan sıcaklıkla azalır. Ozon gaz ortamlarda ya da su ortamında kararsızdır ve süratle bozunur. Sudaki metaller ve metal oksitler de bozunmayı hızlandırır. Suda çözülmüş halde bulunan ozonun bozunması, hidroksil iyonunun katalitik etkisi sebebiyle çok daha fazladır. Ozonun oksitleme gücü, oksitlenen maddeye, sıcaklığa, pH'a ve reaksiyon süresine bağlıdır. Ozon, renk giderme, tad ve koku kontrolü, demir ve mangan giderme, fenol oksidasyonu ve siyanür oksidasyonunda kullanılmaktadır.

### 19.1.3 Klor

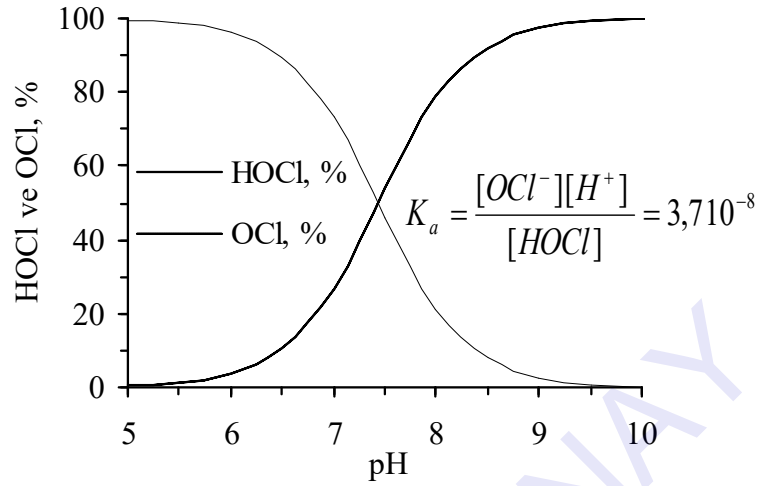
Klorun en yaygın kullanımı suların dezenfeksiyon işlemleridir. Oksitleyici olarak kullanımı ise hidrojen sülfür, demir, mangan, ve siyanür oksidasyonunda yaygındır. Klorun oksitleme verimi artan pH ile artar.

### 19.1.3.1 Dezenfeksiyon

Sularda bulunan hastalık yapıcı (patojen) organizmaların yok edilmesi veya etkisiz hale getirilmesi amacıyla yapılan işlem dezenfeksiyon olarak adlandırılmaktadır. İçme ve kullanma suları ile bulaşan tifo ve dizanteri gibi salgın hastalıkların önlenmesinde 100 yıldan beri en yaygın şekilde klor kullanılmaktadır. Klordan başka kimyasal maddeler de dezenfeksiyon maksadıyla kullanılmakta olup, her kimyevi maddenin fayda ve mahzurları mevcuttur. Dezenfektan etkisi olan çok sayıda kimyevi madde olmakla birlikte, zararlı etkisi olmayan ve uygulaması kolay olan dezenfektan madde sayısı sınırlıdır. Günümüzde içme sularına genellikle klorlama, ozonlama ve ultraviyole radyasyonu ile dezenfeksiyon uygulanmaktadır. Bunların içinde klor, ucuz bir dezenfektan olması ve dezenfektan etkisinin suyun dağıtım sırasında şebeke içinde de devam etmesi sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ozonun hem pahalı olması hem de etkisini kısa sürede yitirmesi sebebiyle büyük şebekelerde kullanımı sınırlıdır. Ultraviyole radyasyonu klorlama ve ozonlamadan daha etkili olmasına rağmen, pahalı olmasından dolayı sadece küçük işletmelerde tercih edilmektedir.

Dezenfektanlar içerisinde klor ve klor bileşikleri en ekonomik olan en çok kullanılan dezenfektandır. Başta klor ( $Cl_2$ ) ve bileşikleri  $NaOCl$ ,  $Ca(OCl)_2$ ,  $Mg(OCl)_2$ ,  $OCl_2$  vb. olmak üzere kuvvetli oksitleme (yükseltgeyici) özelliğine haiz pek çok kimyevi madde sularda bulunan hastalık yapıcı mikroorganizmaları dezenfekte etmek maksadıyla yaygın şekilde uygulanmaktadır. Klor, koliform bakteri grubu ile bağırsakta yaşayan çoğu salgın hastalık mikrobunu birkaç ppm dozunda bile 30 dakika içinde etkisiz hale getirebilmektedir.

Klorlamada kullanılan başlıca klor bileşikleri, elementel klor, hipokloröz asit, sodyum hipoklorür, kalsiyum hipoklorür ve kireç kaymağıdır. Bu bileşenlerin dezenfektan etkileri birbirlerinden farklıdır. Klor gazı suda kolay çözünen bir gazdır ve çözününce hidroliz olarak zayıf bir asit olan hipokloröz asiti oluşturur ve suyun pH değerine bağlı olarak hipokloröz asit ( $HOCl$ ), hipoklorür iyonu ( $OCl^-$ ) halinde iyonlaşır. **Hipokloröz asit yüksüz olması sebebiyle hücre çevresindeki yüklerden etkilenmeden hücre içerisine nüfuz edebildiğinden hipoklorür iyonlarına göre 80 kat daha etkilidir.** Etkili bir dezenfeksiyon için pH 6.5~7.0 mertebelerinde tutulmaktadır (Şekil 40).



Şekil 40 Hipokloröz asit ve hipoklorür iyonunun pH'a göre değişimi

Amonyak ihtiva eden sular klorlandığı zaman, pH, klor/amonyak oranı ve temas süresine bağlı olarak kloraminler oluşur. Kloraminlerin dezenfektan etkileri daha zayıftır, yaklaşık olarak hipokloröz asitinkinin yirmide biri civarındadır ve bu etkilerini çok uzun sürelerde gösterebilmektedir. Kloraminler, uzun süreli dezenfektan etkisi gerektiren, suyun şebekede çok beklediği ya da kirlenme riskinin bulunduğu şebekelerde bir avantaj olarak değerlendirilmektedir. Klorun amonyakla oluşturduğu dezenfeksiyon özelliğine sahip bileşikler **bağlı aktif klor** olarak adlandırılır ve su içerisinde uzun süre kalabilir. Bakiye klor, serbest ve bağlı aktif klorların toplamından oluşur. Memleketimiz için kasbul edilen TS-266 içme suyu standartlarında ise bakiye klor için müsaade edilebilen değer 0.1 mg/l, ve maksimum müsaade edilebilen olarak 0.5 mg/l benimsenmiştir. Klor etkili bir dezenfektan olup, etkisi şebekede uzun süre devam eder ve suyun kalitesini musluğumuza kadar bakteriyolojik kirliliğe karşı olarak korur.

Tablo 26 Bakteriyolojik dezenfeksiyon için tavsiye edilen minimum bakiye klor konsantrasyonları (Eroğlu, 1995)

pH	10 dk temas müddeti sonunda bulunması gerekli minimum <b>serbest bakiye klor</b> konsantrasyonu	60 dk temas müddeti sonunda kalması gereken minimum <b>bağlı bakiye klor</b> konsantrasyonu
6.0	0.2	1.0
7.0	0.2	1.5
8.0	0.4	1.8

Klorlama işlemi ile sağlanan dezenfeksiyonun verimi, klorlama sonunda kalan organizma



miktarı ve bakiye klor ölçülerek belirlenir. Dezenfeksiyon verimi, temas süresi ile bakiye klor konsantrasyonunun çarpımı ile bulunan faktörle belirlenir. İyi bir sonuç alınması için bu faktörün aşılması gerekir. Ancak, dezenfeksiyon ile mikroorganizmalar hiçbir zaman %100 giderilemez. Mikroorganizmaların %100 giderilmesi için sterilizasyon yapılması gerekir.

### Dezenfeksiyonun yan ürünleri

Klor, suyla yayılan hastalıkların önlenmesinde oldukça etkili olmasına rağmen, sudaki doğal organik bileşiklerle reaksiyona girerek insan sağlığına zararlı başka kimyasal bileşiklerin oluşmasına yol açabilmektedir. Klorun, doğal sularda bulunan hümik ve fülvik asitlerle reaksiyona girmesi sonucu oluşan klorlu organik bileşiklerin en önemlileri trihalometanlardır (THM). Hemen hemen bütün THM bileşiklerinin kanserojen etki yaptıkları bilinmektedir. İçme sularında en çok rastlanan THM bileşikleri kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiklorometan ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoklorometan ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) ve bromoform ( $\text{CHBr}_3$ )'dur. THM oluşum hızı ve miktarı humus konsantrasyonu arttıkça, sıcaklık arttıkça ve yüksek pH değerlerinde artmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2002).

### Dezenfeksiyonun yan ürünleri için sınır değerler

Avrupa Birliği'nin THM'ler için doğrudan zorunlu bir direktifi olmamasına rağmen, birlik üyesi bazı ülkeler bu konuda ulusal standartlar oluşturmuşlardır. İngiltere'de 100  $\mu\text{g/l}$  olan bu limit, Almanya'da 25  $\mu\text{g/l}$ 'dir. Dünya Sağlık Teşkilatı standartlarında dezenfeksiyon yan ürünleri için ayrı ayrı limit değerler verilmiştir (Tablo 27).

Tablo 27 Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)'na göre dezenfeksiyon yan ürünleri için sınırlamalar

Dezenfeksiyon yan ürünleri	Limit değerler, $\mu\text{g/l}$
<b>• Trihalometanlar</b>	
Kloroform	200
Brmodiklorometan	60
Dibromoklorometan	100
Bromoform	100
<b>• Haloasetikasitler</b>	
Monokloroasetikasit	50
Dikloroasetikasit	50
Trikloroasetikasit	100

<b>• Haloasetonitriller</b>	
Dikloroasetonitril	90
Trikloroasetonitril	1
Dibromoasetonitril	100
<b>• Siyanürlü halojenler</b>	
Siyanürklorür, CN	70
<b>• Aldehitler</b>	
Trikloroasetaldehit	10
<b>• Klorofenoller</b>	
2-klorofenol	-
2,4-diklorofenol	-
2,4,5-triklorofenol	200

THM'lerin insan sağlığına etkileri konusundaki bilgilerin çoğu kloroformla ilgilidir. Diğer THM'lerle ilgili bilgi eksikliğine rağmen, kloroform haricindeki THM'lerin toksik etkilerinin de benzer olması beklenmektedir. THM'lerle ilgili yapılan çalışmalarda, THM'lerle kanser oluşumu arasında doğrudan bir ilişki tesbit edilememiş olmasına rağmen, hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde daha düşük dozların mutajen olduğu ve kanseri hızlandırdığı ortaya konmuştur. İçme suyunda bulunan kloroforma, 30 µg/l konsantrasyon ve günlük iki litrelik tüketim baz alınarak, ömür boyu maruz kalınması sonucu söz konusu olabilecek kanser riskinin 1/100 000'den az olduğu belirlenmiştir (Yalçın ve Gürü, 2002).

#### **Dezenfeksiyon yan ürünlerinin kontrolü**

Nehir ve göl suları gibi yüzeysel su kaynakları hümik ve fülvik asit formunda doğal organik madde içermektedir. Su klorlandığı zaman bu doğal organik maddeler klorlu organik bileşiklere dönüşebilmektedir. Klorlu organik bileşik oluşma riskinin fazla olduğu yüzeysel su kaynaklarından içme suyu elde edilen durumlarda bu oluşumu engellemek için sudaki doğal organik maddeler dezenfeksiyon işleminden önce değişik prosesler tatbik edilerek giderilir. Çoğu yüzeysel ve yeraltı su kaynakları için doğal organik madde konsantrasyonunun 3 mg/l C'nun altında olduğu durumlarda kanserojen klorlu organik bileşik oluşma riski düşüktür. Özellikle yeraltı sularında doğal organik maddeler pek bulunmazlar.

#### **19.1.3.2 Siyanür giderme**

Siyanür, metal kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Siyanürün, aşırı

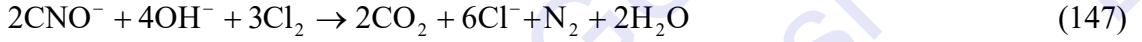
derecede toksik olması sebebiyle endüstriyel atıksulardan giderilmesi gerekir. Siyanür bütün pH değerlerinde klor ile kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyon vermektedir:



Reaksiyon esnasında pH'ın 8.5'in altında olması halinde CNCl uçucu, toksik ve kokulu bir gaz olarak ortaya çıkar. Siyanür, hidroksil alkalinitesinin mevcut olması halinde siyanürden 1000 kat daha az toksin olan siyanata dönüşür:



Siyanürü oksitlemek için gerekli olan klorun stokiometrik orandan fazla olması halinde siyanür karbondioksit ve azot gazına oksitlenir. Siyanürün alkali ortamda tam olarak oksitlenmesi şu reaksiyona göre gerçekleşir:



Siyanür içeren çözeltilerin ya da atıksuların asidik ortama maruz bırakılmaması gerekir. Asidik ortamda aşağıdaki reaksiyona göre siyanür uçucu özellik kazanır ve aşırı derecede toksiktir:



Siyanür oksidasyonu için genellikle pH 8.5'te kostik-aşırı klor prosesi tatbik edilir.

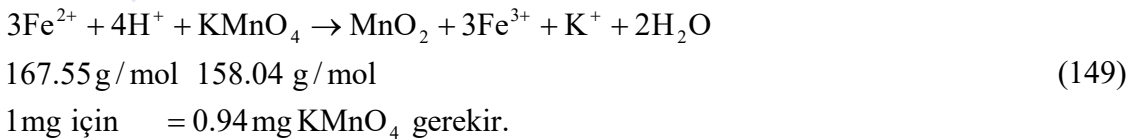
#### 19.1.4 Hidrojen peroksit

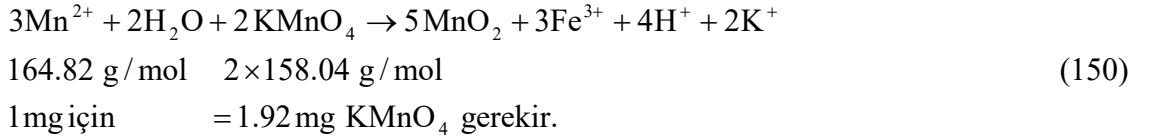
Hidrojen peroksit suda iyi çözünür ve sulu çözeltilerde oldukça kararludur. Hidrojen peroksit yaygın olarak fenol oksidasyonunda kullanılır.

#### 19.1.5 Potasyum permanganat

Potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) katıdır ve suda kolay çözünür. Sürekli proseslerde  $\text{KMnO}_4$ 'ün %1-4'lük çözeltisi beslenebilir.  $\text{KMnO}_4$  indirgendiğinde  $\text{MnO}_2$  açığa çıkar. Potasyum permanganatın oksidasyon potansiyeli pH'ın artmasıyla azalır. Potasyum permanganat,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ve  $\text{CN}^-$  gibi inorganik bileşenleri oksitleyebilir.

Demir ve manganın potasyum permanganat ile oksidasyonu:





şeklindedir ve 1 mg/l  $\text{Fe}^{2+}$  ve 1 mg/l  $\text{Mn}^{2+}$  için sırasıyla 0.94 mg/l ve 1.92 mg/l  $\text{KMnO}_4$  gerekir.

## 19.2 Krom ( $\text{Cr}^{6+}$ ) İndirgeme.

Krom, su ortamlarında krom (6) ya da krom (3) şeklinde bulunabilir. Endüstriyel atıksularda krom yaygın olarak krom (6), kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ve dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) şeklinde bulunur. Krom bileşikleri soğutma sularına korozyon kontrolü maksadıyla ilave edilir.

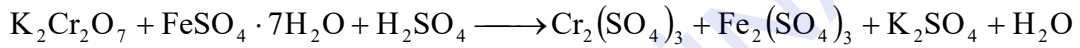
Krom (6) en yaygın şekilde krom (3) indirgendiikten sonra kimyasal olarak çöktülerek giderilir. Atıksuyun pH'ı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile 2.0-3.0 mertebesine düşürülerek,  $\text{SO}_2$ , sodyum bisülfid ( $\text{NaHSO}_3$ ), sodyum metabisülfid ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), sodyum sülfid ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ya da demir (II) sülfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) gibi indirgeyicilerle 3 değerlikli kroma indirgenir. Krom (6)'nın 3 değerlikli kroma indirgenmesini etkileyen hususlar, diğer bir ifade ile indirgenmeden kalan krom (6) konsantrasyonu reaksiyon süresine, pH'a ve indirgeyici olarak kullanılan kimyasal maddenin türüne ve konsantrasyonuna bağlıdır. pH 2 olduğunda 5 dakikada kalan krom (6) konsantrasyonu 0.1 mg/l'ye düşebilir.

### 19.3 Çözülmüş Problemler

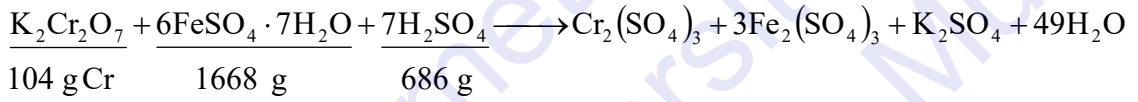
**Örnek 1:** *Krom indirgeme* (Öztürk, 2004)

15 m<sup>3</sup>/gün debili bir endüstriyel atıksuyun Cr<sup>+6</sup> konsantrasyonu 5 mg/l'dir. Atıksudaki Cr<sup>+6</sup> konsantrasyonunu 0.2 mg/l'ye indirmek için gerekli olan FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarlarını kg/gün olarak hesaplayınız. K:39; Cr:52; O:16; Fe:56; S:32; H:1

Denkleştirilmemiş redox reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



**Çözüm:**



$$\text{Günlük çöktürülecek Cr miktarı} = (5 - 0.2) \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \times 15 \frac{\text{m}^3}{\text{gün}} = 72 \text{ g/gün}$$

$$104 \text{ g Cr için } 1668 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

$$72 \text{ gr için } 1.155 \text{ kg/gün FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

$$104 \text{ g Cr için } 686 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$72 \text{ gr Cr için } 462.5 \text{ g H}_2\text{SO}_4 = 0.462 \text{ kg/gün}$$

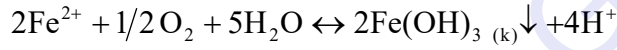
**Örnek 2:** *Fe<sup>2+</sup> oksidasyonu*

8.4 mg/l (0.15 mmol/l) Fe<sup>2+</sup> içeren bir yer altı suyu numunesinde Fe<sup>2+</sup> gidermek üzere pH 7.0, 7.2 ve 7.4 değerlerinde zamanla ölçülen deney sonuçları aşağıdaki gibidir. Buna göre reaksiyon hızı sabitini hesaplayınız. pH'ın değişmesiyle reaksiyon hızının ve reaksiyon hızı katsayısının değişip değişmediğini yorumlayınız. Oksijenin kısmi basıncı, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.20 atm

D deney Sonuçları, kalan Fe <sup>2+</sup> , mmol/l			
t, dk	pH=7	pH=7.2	pH=7.4
0	0.150	0.150	0.150
2	0.140	0.130	0.100
4	0.130	0.110	0.070
7	0.120	0.090	0.040
12	0.100	0.060	0.015
20	0.080	0.030	-
30	0.060	0.015	-
45	0.040	0.005	-
60	0.025	-	-

**Çözüm:**

Fe<sup>2+</sup>'nin oksidasyon reaksiyonu,



Oksidasyon hızı;

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}]^2 \times P_{\text{O}_2}$$

Lineerleştirilmiş oksidasyon denklemi;

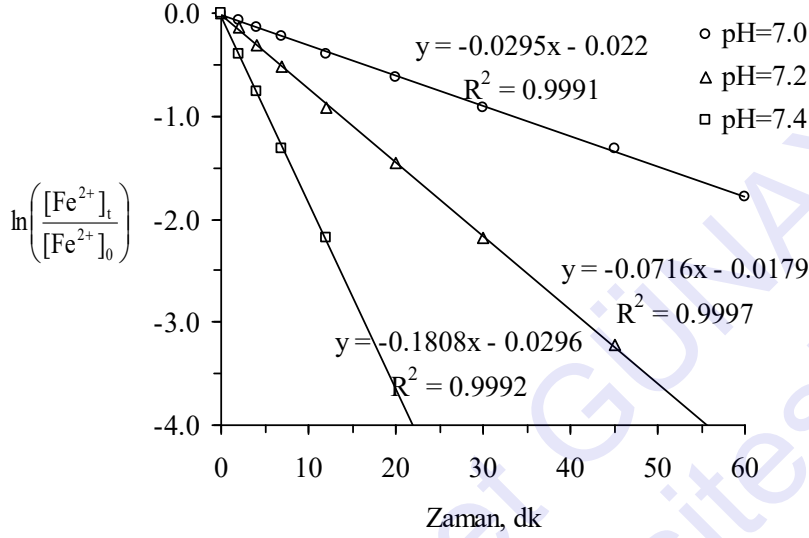
$$\ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right) = -k \times [\text{OH}]^2 \times P_{\text{O}_2} \times t$$

Şeklinde. Bu eşitlik  $y = b \times x$  şeklinde lineer bir denklemdir. Doğrunun eğimi

$b = -k \times [\text{OH}]^2 \times P_{\text{O}_2}$  'dir.  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.15 \text{ mg/l}$  ve  $P_{\text{O}_2} = 0.20 \text{ atm}$ .

t, dk	$\ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right)$	$\ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right)$	$\ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right)$
	pH=7.0	pH=7.2	pH=7.4
0	0.0000	0.0000	0.0000
2	-0.0690	-0.1431	-0.4055
4	-0.1431	-0.3102	-0.7621
7	-0.2231	-0.5108	-1.3218
12	-0.4055	-0.9163	-2.1774
20	-0.6286	-1.4553	-
30	-0.9163	-2.1774	-
45	-1.3218	-3.2189	-
60	-1.7918	-	-

Yukarıdaki tablodaki veriler yatay ekseninde zaman ve düşey ekseninde  $\ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right)$  olacak şekilde işaretlendiğinde, noktalar arasından geçen doğrunun eğimi  $(-k \times [\text{OH}]^2 \times P_{\text{O}_2})$ 'dır.



$$\ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right) = -k \times [\text{OH}]^2 \times P_{\text{O}_2} \times t$$

$$-k \times [\text{OH}]^2 \times P_{\text{O}_2} = \text{doğrunun eğimi}$$

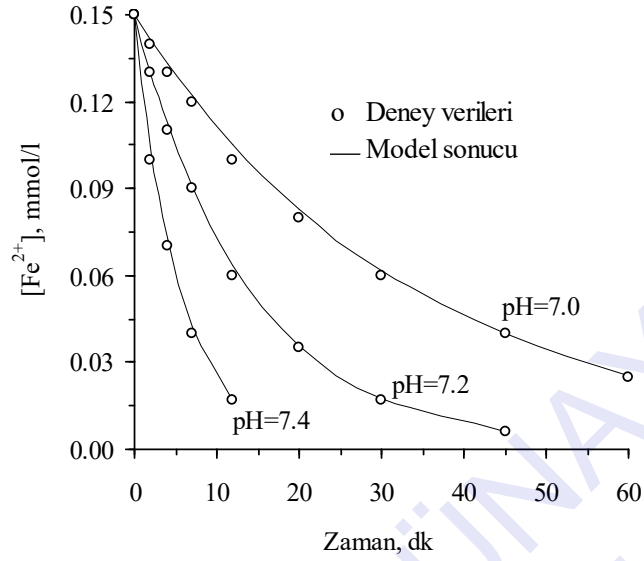
$$-k = \frac{\text{doğrunun eğimi}}{[\text{OH}]^2 \times P_{\text{O}_2}}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-(14-\text{pH})}$$

Reaksiyon hızı katsayısı;

• pH=7.0 için;	• pH=7.2 için;	• pH=7.4 için;
$-k = \frac{-0.0295}{0.20 \times (10^{-(14-7.0)})^2}$	$-k = \frac{-0.0716}{0.20 \times (10^{-(14-7.2)})^2}$	$-k = \frac{-0.1808}{0.20 \times (10^{-(14-7.4)})^2}$
$k = 1.48 \times 10^{13} \text{ l}^2/\text{mol}^2\text{-atm-dk}$	$k = 1.43 \times 10^{13} \text{ l}^2/\text{mol}^2\text{-atm-dk}$	$k = 1.43 \times 10^{13} \text{ l}^2/\text{mol}^2\text{-atm-dk}$

Yukarıdaki verilerden ve aşağıdaki grafikten; pH'ın değişmesiyle reaksiyon hızı artmakta, reaksiyon hızı katsayısı ise değişmemektedir.



### Örnek 3: $Fe^{2+}$ oksidasyonu (Tünay, 1992)

10 mg/l  $Fe^{2+}$  içeren bir suyun bikarbonatla tamponlanmış olduğu, dolayısıyla reaksiyon sırasında pH'nın değişmediği kabul edilirse  $Fe^{2+}$ 'in %90'ının oksitlenmesi için gereken süreyi pH 6.8, 7.2 ve 7.6 için ayrı ayrı hesaplayınız.

$$k = 1.5 \times 10^{13} \text{ l}^2 / \text{mol}^2 - \text{atm} - \text{dk}, \quad -\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}] \times [OH]^{-2} \times P_{O_2}, \quad P_{O_2} = 0.20 \text{ atm}$$

### Çözüm:

Oksidasyon hızı;

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}] \times [OH]^{-2} \times P_{O_2}$$

pH ve  $P_{O_2}$  sabit olursa;

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k'[Fe^{2+}]$$

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = k' \times dt$$

$$-\int_{[Fe^{2+}]_0}^{[Fe^{2+}]_t} \frac{d[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = k' \times \int_0^t dt$$



$$\ln[\text{Fe}^{2+}]_{[\text{Fe}^{2+}]_t}^{[\text{Fe}^{2+}]_0} = -k \times t$$

$$\ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = -k' \times t \text{ olduğundan, } [\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l ve } [\text{Fe}^{2+}]_t = 1 \text{ mg/l (}\%90\text{'ı)}$$

$$\ln \frac{\frac{1}{56} \times 10^{-3}}{\frac{10}{56} \times 10^{-3}} = -k' \times t \rightarrow \ln 10^{-1} = -k' \times t \rightarrow -2.3 = -k' \times t$$

$$t = \frac{\ln 0.1}{-k'} = \frac{\ln 0.1}{-k \times [\text{OH}^-]^2 \times P_{\text{O}_2}}$$

pH= 6.8 için,

$$t = \frac{\ln 0.1}{-1.5 \times 10^{13} \times (10^{-(14-6.8)})^2 \times 0.20} = 192.8 \text{ dk} = 3.21 \text{ saat}$$

pH= 7.2 için,

$$t = \frac{\ln 0.1}{-1.5 \times 10^{13} \times (10^{-(14-7.2)})^2 \times 0.20} = 30.6 \text{ dk} = 0.51 \text{ saat}$$

pH= 7.6 için, 4.8 dk.

Aynı şartlarda pH 5.6 olsaydı  $\text{Fe}^{2+}$ 'nin % 90'nın oksitlenmesi için gereken süre 33 gün olacaktı.

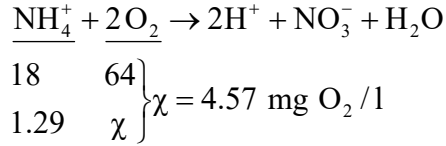
**Örnek 4:**  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{NH}_3 - \text{N}$  oksidasyonu (Eroğlu, 1995).

Bir yer altı suyu 3.5 mg/l  $\text{Fe}^{2+}$  ve 1 mg/l  $\text{NH}_3 - \text{N}$  ihtiva etmektedir. Bu sudaki  $\text{Fe}^{2+}$  ve tamamın oksitlenmesi için gerekli oksijen konsantrasyonu nedir?

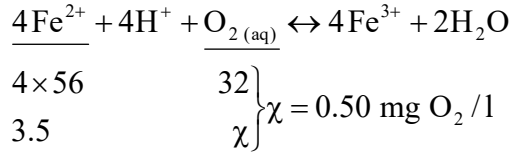
**Çözüm:**

$$1 \text{ mg/l } \text{NH}_3 - \text{N} \equiv 1 \times \frac{18}{14} = 1.29 \text{ mg/l } \text{NH}_4^+$$

$\text{NH}_3 - \text{N}$ 'nin oksidasyon reaksiyonu;



Fe<sup>2+</sup>'nin oksitlenmesi için gereken oksijen;



Toplam olarak 4.57+0.5= **5.07 mg/l** oksijene ihtiyaç vardır.

### Örnek 5: Fe<sup>2+</sup> oksidasyonu.

Oksijenin mevcut olması durumunda aşağıdaki reaksiyona göre Fe<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup>'e oksitlenebilir. Su arıtmada Fe(OH)<sub>3(s)</sub> çöktürülür ya da filtrasyonla giderilebilir. Bu reaksiyonun 25 °C'de denge sabiti 10<sup>17.37</sup>'dir. pH 7.5 için denge durumundaki Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu nedir? (aktivite ve konsantrasyon eşit)  $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_{2(\text{aq})} + 10\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 8\text{H}^+_{(\text{aq})}$

### Çözüm:

$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_{2(\text{aq})} + 10\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 8\text{H}^+_{(\text{aq})}$  reaksiyonunun denge ifadesi;

$$10^{17.37} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}]^4 \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}]^4 \times [\text{O}_{2(\text{g})}] \times [\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}]^{10}}$$

[H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>] ve [Fe(OH)<sub>3(s)</sub>] = 1, oksijenin kısmi basıncı 0.20 atm olduğundan [O<sub>2(g)</sub>] = 0.20 atm .

$$10^{17.37} = \frac{[1]^4 \times [10^{-7.5}]^8}{[\text{Fe}^{2+}]^4 \times [0.20] \times [1]^{10}}$$

$$10^{17.37} = \frac{[1]^4 \times [10^{-7.5}]^8}{[\text{Fe}^{2+}]^4 \times [0.20] \times [1]^{10}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]^4 = 2.13 \times 10^{-77}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6.8 \times 10^{-20} \text{ M}$$

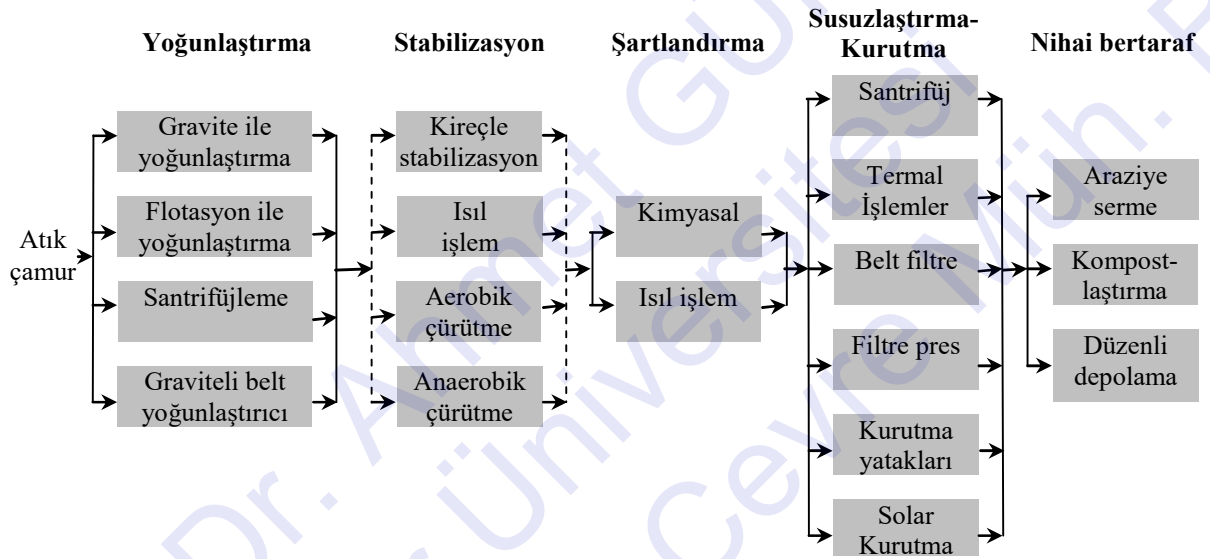
Bu değer ölçüm limitlerinin de çok altında küçük bir değerdir. Fe<sup>2+</sup>'nin tamamı Fe(OH)<sub>3(s)</sub>

şeklinde çökecektir.  $Fe^{2+}$ 'nin çözünürlüğünün bu kadar düşük olması sebebiyle aerobik sularda nötr pH değerlerinde  $Fe^{2+}$ 'ye rastlanmaz.

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

## 20 AKTİF ÇAMUR BERTARAFI

Atıksu arıtma tesislerinde açığa çıkan ön çöktürme ve biyolojik çamurların bertaraf edilmesinde yaygın olarak tatbik edilen proseslerin akım şeması Şekil 41’de gösterilmiştir. Çamur işleme proseslerinin seçimi, çamurun karakteristik özelliklerine ve tercih edilen nihai bertaraf metodlarına bağlıdır. Çamur işleme prosesleri; yoğunlaştırma, gerekli ise stabilizasyon, şartlandırma, susuzlaştırma ve nihai bertaraf şeklindedir. Çamurların organik fraksiyonu fazla ( $UKM/TKM > 0.5$ ) ise nihai bertaraftan önce organik (uçucu muhtevanın) biyolojik yöntemlerle stabil hale getirilmesi gerekmektedir. Stabilizasyon işlemi aerobik ya da anaerobik çürütme yöntemiyle gerçekleştirilebilmektedir.



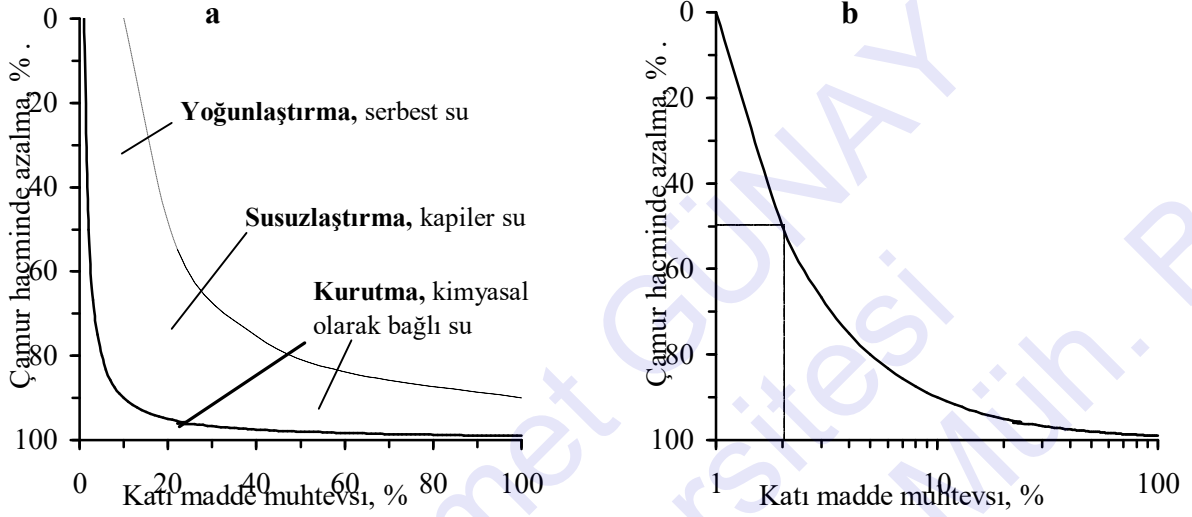
Şekil 41 Çamur bertarafında tatbik edilen proses alternatifleri

Orta büyüklükteki aktif çamur tesislerinin ilk yatırım maliyetinin %50'sini, işletme maliyetinin ise %65'ni çamur bertaraf üniteleri oluşturur.

### 20.1 Aktif Çamur İçerisindeki Su Dağılımları

Çamurların muhteviyatında bulunan su 3 çeşittir: (1) serbest su, (2) kapiler su ve (3) bağlı su. Serbest su, çamur partiküllerine bağlı olmayıp çamuru yoğunlaştırarak ayrılır. Serbest su partiküllerden etkilenmez. Kapiler su partiküller üzerinde bağlı (yapışık) halde bulunur ve susuzlaştırma teknikleri ile giderilir. Bağlı su ise partiküller içinde kimyasal olarak bağlanmış su olup, kimyasal ya da termal yöntemlerle uzaklaştırılabilir. Aktif çamur içerisindeki bu su dağılımının bilinmesi çamur kurutma prosesi seçiminde önemli kolaylıklar sağlar. Özellikle polimerlerle yapılan şartlandırma işleminde polimer dozu çamur içerisindeki su dağılımını

çok etkiler. Polimer dozu arttıkça partiküllerin ortalama çapı artar, yoğunluğu azalır (Wu ve diğ., 1997). Çamurun katı madde muhtevsındaki değişim ile çamur hacmi arasındaki ilişki ve katı madde muhtevasına bağlı olarak çamur içerisindeki su dağılımını Şekil 42 ve Şekil 43’de gösterilmiştir. Çamurlar %10 KM muhtevasına kadar sıvı gibi davranır ve pompalanabilir özelliindedir.



Şekil 42 Çamur susuzlaştırma işlemleri ile hacim azalması,  
a: lineer  $\chi$  eksenini, b: logaritmik  $\chi$  eksenini

Aktif çamur içerisindeki serbest ve bağlı suyun ölçülmesi ile ilgili birçok teknik geliştirilmiştir. En yaygın uygulanan teknik, çamuru  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de dondurarak bağlı ve serbest suyun ayırt edilmesidir (Dilatometrik test).  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de serbest su donarken bağlı su donmaz. Serbest su miktarı, serbest suyun buza dönüşmesiyle çamur hacmindeki genişleme tesbit edilerek belirlenir. Toplam su miktarı çamuru  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat kurularak belirlenir. Toplam su miktarından serbest su miktarı çıkarılarak bağlı su miktarı bulunur. Bağlı suyun belirlenmesinde çamurun dondurulmasıyla genişlemesini tesbit etmek için çamur indikatör bir sıvı içerisinde dondurulur. İndikatör sıvı olarak, yağ gibi su ile karışmayan, sudan daha az özgül ağırlığa sahip, deney sıcaklığı olan  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de donmayan ve sıcaklığın değişmesiyle lineer olarak genişleyen/büzüşen özellikte bir sıvı seçilir.

Aktif çamur ya da alum çamurları gibi jelatin yapılı çamurların katı madde konsantrasyonu her proses safhasında düşük iken, ön çökeltme ya da inorganik çamurlar daha yüksek katı madde konsantrasyonlarına ulaşabilir.

Aktif çamurların suyunu almayı etkileyen ve çalışılması oldukça zor olan birçok parametre

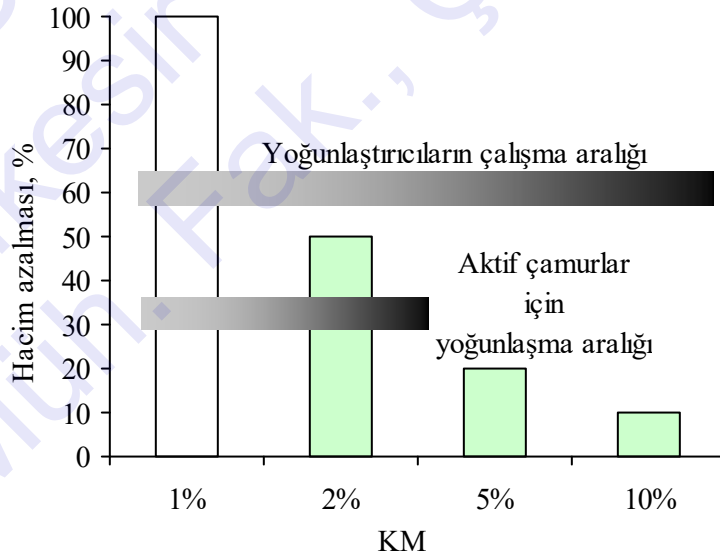
vardır. Bu parametreler, (1) çamur partiküllerinin boyutu, (2) hücre dışı polimerik maddeler (yüzey karakteristikleri), (3) katyonik tuzlar, (4) flok yapısı (flamentli bakteriler) ve (5) şartlandırma teknikleridir.

Çamur işleme prosesleri aşağıda etraflıca değerlendirilmiştir.

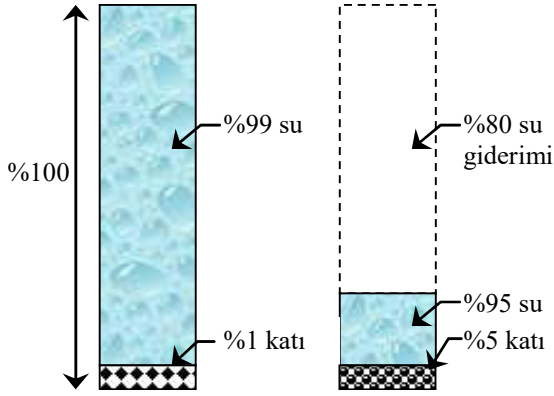
## 20.2 Çamur Yoğunlaştırma

Arıtma tesislerinin çökeltim havuzlarında çökeltilen çamurların katı madde içerikleri düşük (%0.6-2 katı madde) olduğundan, bu oranı arttırmak ve çamur hacmini azaltmak için yoğunlaştırma işlemi uygulanır. Bu işlemlerle çamurların katı madde içerikleri %5-12 katı maddeye çıkarılır (Şekil 43). Yoğunlaştırma çok ekonomik bir işlemdir. Çünkü çamur katı madde konsantrasyonundaki artış önemli derecede hacim azalması ile sonuçlanır. Çamur yoğunlaştırıcıların şematik şekli Şekil 45'da gösterilmiştir.

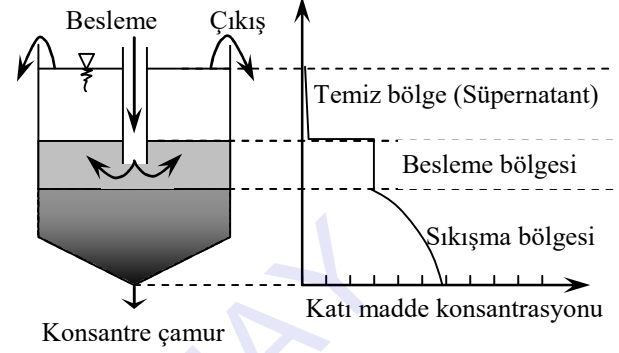
%1 KM içeren çamur %100 hacim işgal ederken; %2 KM'ye kadar yoğunlaştırılırsa hacmi %50 azalır. Aynı çamur % 5 KM'ye kadar yoğunlaştırıldığında ise hacmi %80 azalır (Şekil 44), başka bir ifade ile, başlangıçtaki hacmin sadece %20'sine sahip olacaktır. %1 KM içeren çamuru susuzlaştırma prosesi ile %20 KM muhtevasına çıkarılırsa hacmi %95 azalır (Şekil 43 ve Şekil 44). Aktif çamurların yoğunlaştırılmasıyla ulaşılabilecek KM muhtevası %2-3 mertebesindedir.



Şekil 43 Çamurların yoğunlaştırılmasıyla ortaya çıkan hacim azalması ve graviteli çamur yoğunlaştırıcıların çalışma aralığı



Şekil 44 Çamurun yoğunlaştırılmasıyla hacim azalması (Weiner and Matthews, 2003)



Şekil 45 Graviteli çamur yoğunlaştırıcı (Weiner and Matthews, 2003)

Çamurdaki buharlaşan su miktarı (BSM, ton veya m<sup>3</sup>)

$$BSM = \dot{C}M_{ham} \times \left[ 1 - \frac{1 - SM_{giriş}}{1 - SM_{cikis}} \right] \quad (151)$$

ya da.

$$BSM = \dot{C}M_{ham} \times \left[ 1 - \frac{KM_{giriş}}{KM_{cikis}} \right] \quad (152)$$

formülü ile hesaplanır.

Hacim azalması (HA, %)

$$HA, \% = \frac{\dot{C}M_{ham} - \dot{C}M_{cikis}}{\dot{C}M_{ham}} \times 100 \quad (153)$$

formülü ile ifade edilebilir.

Burada,

$\dot{C}M_{ham}$  : Ham çamur miktarı, ton (veya m<sup>3</sup>)

$\dot{C}M_{cikis}$  : Susuzlaştırma sonrası çamur miktarı, ton (veya m<sup>3</sup>)

$SM_{giriş}$  : Ham çamurun su muhtevası, %

$SM_{cikis}$  : Susuzlaştırma sonrası çamurun su muhtevası, %

$KM_{giriş}$  : Ham çamurun kuru madde muhtevası, %

$KM_{cikis}$  : Susuzlaştırma sonrası çamurun kuru madde muhtevası, %

Günlük çamur debisi 2000 m<sup>3</sup>/gün olan bir tesis için, KM konsantrasyonu 650 mg/l mertebesinde ise, yoğunlaştırma sonrası %2–3 KM (20.000–30.000 mg/l TKM) muhtevasına

ulaşıldığı takdirde çamur hacmi 400–650 m<sup>3</sup>/gün olacaktır (Tablo 28).

Tablo 28 Çamurun yoğunlaştırılmasıyla yoğunlaştırma sonrası KM muhtevasına bağlı olarak hacim azalması

Çamur Miktarı	Ham Çamurda KM, KMgiriş	Yoğunlaştırma sonrası KM, KMçıkış	Süpernatant miktarı	Yoğunlaştırma sonrası çamur miktarı	Başlangıca göre hacim azalması	Başlangıca göre kalan hacim
m <sup>3</sup> /gün	%	%	m <sup>3</sup> /gün	m <sup>3</sup> /gün	%	%
2000	0.65	1	700	1300	35.0	65.0
2000	0.65	2	1350	650	67.5	32.5
2000	0.65	3	1567	433	78.3	21.7
2000	0.65	5	1740	260	87.0	13.0
2000	0.65	7	1814	186	90.7	9.3
2000	0.65	10	1870	130	93.5	6.5
2000	0.65	12	1892	108	94.6	5.4

Eğer çamur stabilizasyonu için anaerobik veya aerobik çürüme işlemi gibi biyolojik stabilizasyon yapılması düşünülürse, ön çökeltme çamuru ve atık aktif çamurun önceden yoğunlaştırılması gerekir. Çürüme işlemi öncesinde çamur yoğunlaştırıcı kullanımı tesis için gerekli olan çürütücü hacminin azalmasını sağlayacağından, çürütücü tesisinin maliyetini önemli derecede azaltacaktır. Diğer yandan, ön ve son çökeltme çamurlarının suyu alınacaksa; bu çamurlar ayrı olarak yoğunlaştırılmalı ve su alma işleminden hemen önce karıştırılmalıdır.

Yoğunlaştırılmış ve yoğunlaştırılmamış çamurların konsantrasyonları ile, çamur yoğunlaştırıcılardaki katı madde yüklerine ait değerler Tablo 29’da verilmiştir. Yoğunlaştırma işleminde ulaşılan katı madde konsantrasyonu % 15’den azdır ve bu tür çamurlar hala pompalanabilir niteliktedir.

Çamur yoğunlaştırıcılarda organik polimerler kullanılarak katı madde yükleme hızı yaklaşık 2–4 kat oranında artırılabilmesine karşın, yerçekimi ile yoğunlaştırma işlemlerinde çamur şartlandırma kimyasallarının kullanımı çıkış katı madde konsantrasyonu üzerinde çok az bir etkiye sahiptir (Lue-Hing, 1992). Yoğunlaştırma işleminin verimliliğini artıran en önemli hususlardan birisi çamur partiküllerinin çaplarıdır. Partikül çapı ne kadar büyük olursa yoğunlaşmış çamurun katı madde muhtevası o kadar artar (Sugahara ve Oku, 1993). Zira, Stokes eşitliğine göre durgun su ortamında (Reynold sayısı,  $Re < 1$ ) partiküllerin çökeltme hızı çaplarının kareleri ile doğru orantılıdır. Çamurların organik maddelerle şartlandırılması işlemiyle çamur partiküllerinin çapları artırıldığından, yoğunlaştırma işleminin verimliliği artar.



Tablo 29 Yoğunlaştırılmış ve yoğunlaştırılmamış çamurların tipik konsantrasyonları ve graviteli yoğunlaştırıcı yükleri (Metcalf ve Eddy, 1991)

Çamur Tipi	Çamur Konsantrasyonu, %		Çamur Yükü kg/m <sup>2</sup> .gün
	Yoğunlaştırılmamış	Yoğunlaştırılmış	
Ayrık			
Primer çamur	2-7	5-10	100-150
Damlatmalı Filtre	1-4	3-6	40-50
Aktif çamur	0,5-1,5	2-3	20-40
Saf O <sub>2</sub> çamuru	0,5-1,5	2-3	25-50
Karışık			
Primer + Damlatmalı Filtre	2-6	4-9	60-100
Primer + Aktif çamur	2-5	2-8	40-80

### 20.3 Çamur Stabilizasyonu

Stabilizasyon için birçok tanımlama olmasına rağmen kısaca, çamurların çevre ile etkileşimini; kokuşmayı ve organik maddelerin ayrışmasını durdurma işlemi stabilizasyon olarak tanımlanabilir. Çamurlar, biyolojik, kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle stabil hale getirilebilir. Çamurların hangi yöntemle stabil hale getirileceği büyük ölçüde nihai bertaraf metoduna bağlıdır. Eğer çamurlar susuzlaştırıldıktan sonra yakılacaksa stabilizasyona gerek yoktur. Diğer taraftan, nihai bertaraf metodu olarak çamurlar arazide bertaraf edilecekse koku ve patojenlerin kontrol edilmesi için stabilizasyon gereklidir.

Çamur stabilizasyon metodları;

1. **Biyolojik ayrıştırma**; anaerobik ya da anaerobik,
2. **Kimyasal**; kimyasal oksidasyon ya da kireç stabilizasyonu,
3. **Fiziksel**, termal şartlandırmadır.

Çamur stabilitesini ölçümlemek için dikkate alınması gerekli parametreler aşağıda açıklanmaktadır. Arıtma çamurları;

- Patojenleri gidermek,
- İstenmeyen kokuları gidermek,
- Potansiyel bozunmayı azaltmak, inhibe etmek veya durdurmak

amacıyla stabilize edilirler. Çamurlardaki organik kısmın ayrışmasını durdurmak, çamurun uçucu veya organik kısmı üzerinde stabilizasyon işleminin etkisi ile ilişkilidir. Stabilizasyon

işlemleri sırasında bu istenmeyen koşulları gidermek;

- Uçucu kısmın biyolojik indirgenmesi,
- Uçucu maddenin kimyasal oksidasyonu,
- Mikroorganizma gelişimini engellemek için çamura kimyasal madde ilavesi,
- Çamuru dezenfekte etmek veya sterilize etmek için ısı işlem uygulanması

ile sağlanır.

### 20.3.1 Anaerobik çürütme

Organik madde içeriği yüksek çamurların anaerobik çürütülmesi ile metanca ( $CH_4$ ) zengin biyogaz elde edilmesi mümkündür. Biyogaz üretimi yapan çürütme kulelerinin hacimce ekonomik sınırı 400-12000 m<sup>3</sup> arasındadır. Gerekli reaktör hacmi 400 m<sup>3</sup>'den büyük olan tesislerde çamur çürütme için anaerobik stabilizasyon, daha küçük tesislerde ise aerobik stabilizasyon metodu uygulanır. 20 bin eşdeğer nüfustan büyük ısıtmalı anaerobik çamur çürütme tesislerinde biyogaz değerlendirilmesi yapılması uygun olur.

### 20.3.2 Aerobik çamur çürütme

Aerobik çamur stabilizasyonu, çeşitli arıtma işlemlerinden gelen organik çamurların biyolojik stabilizasyonu için kullanılan bir prosestir. Atık aktif çamur veya damlatmalı filtre çamurları ve ön çökeltim çamuru karışımları, ön çökeltme olmayan aktif çamur tesislerinden gelen atık çamurların stabilizasyonunda kullanılabilir.

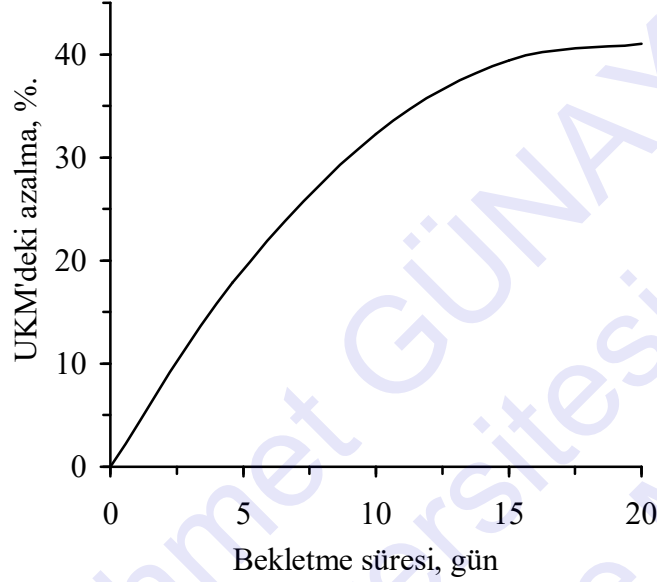
Anaerobik çürütme ile karşılaştırıldığında aerobik çürütmenin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Uçucu katı madde (VSS) indirgenmesi anaerobik çürütme ile elde edilene yakındır.
- Substrattaki BOİ konsantrasyonları oldukça düşüktür.
- Kolayca bertaraf edilebilecek kokusuz, humusa benzer, biyolojik olarak stabil bir son ürün elde edilir.
- Oluşan çamurun su alma karakteristikleri çok iyidir.
- Çamurun gübreleme değeri yüksektir.
- İşletme problemleri azdır.
- Anaerobik çürütücülere göre yatırım maliyetleri düşüktür.

Şekil 46'da görüldüğü üzere biyolojik çamurların stabilizasyonu 10–15 günde

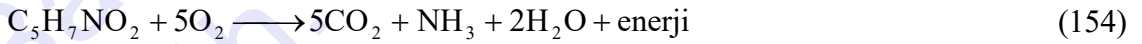
tamamlanmaktadır.

Aerobik çürümenin en önemli dezavantajı, oksidasyon için gerekli oksijeni sağlamadaki yüksek güç ihtiyacıdır. Anaerobik stabilizasyon ile mukayese edildiğinde metan gibi yararlı bir son ürünün elde edilmemesi de diğer bir dezavantajdır.

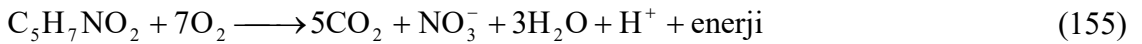


Şekil 46 Aktif çamurların aerobik çürütülmesinde bekletme süresinin uçucu katı madde giderme verimine etkisi

Aerobik çürüme aktif çamur prosesine benzer. Ortamda mevcut besi maddesi miktarı azalırken, mikroorganizmalar hücre bakım reaksiyonları için gerekli olan enerjiyi elde etmek üzere kendi protoplazmalarını yiyip bitirmeye başlarlar. Bu olay başladığında mikroorganizmalar endojen fazda bulunmaktadır. Aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi hücre dokusu; aerobik ortamda su, karbondioksit ve amonyağa oksitlenir.



Gerçekte hücre dokusunun yalnızca %75-% 80'i oksitlenir; kalan %20 -%25'lik kısmı ise inert maddeler ve biyolojik olarak oksitlenemeyen (refractory) organik maddelerden meydana gelmektedir. Bu oksidasyondan açığa çıkan amonyak nitrata oksitlenir. Sonuç reaksiyon aşağıdaki gibi verilebilir.



Bu eşitlikte görüldüğü gibi atıksuyun alkalinitesi çözeltiyi tamponlamak üzere yetersizse, amonyak nitrata oksitlendiğinde pH düşebilir. Teorik olarak oksitlenen kg amonyak başına 7.1 kg CaCO<sub>3</sub> alkalinitesi giderilir. Tamponlama kapasitesinin yetersiz olduğu durumlarda

istenilen pH'ı korumak için kimyasal dozlama ekipmanının bulunması gerekir. Ancak, çürütülecek çamurlarda çoğu zaman yeterli alkalinite mevcuttur.

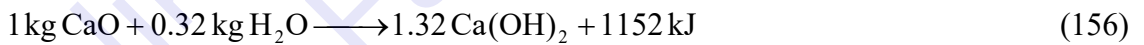
### 20.3.3 Kireç stabilizasyonu

Kireç atıksu arıtma tesislerinde pH kontrolü için özellikle küçük arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılan bir kimyasal maddedir. Kireç ticari olarak CaO ve Ca(OH)<sub>2</sub> şeklinde bulunmaktadır. Çamur şartlandırma prosesinde kireç, FeCl<sub>3</sub> ilavesi ile bozulan pH'ı yükseltmek için kullanılır. Kirecin bir başka faydası ise CaCO<sub>3</sub> ve Ca(OH)<sub>2</sub> oluşumuna sebep olmasıdır. Bu bileşenler çamurun porozitesini artırarak çamurun susuzlaşabilirlik yeteneğini artırır (WPCF, 1988).

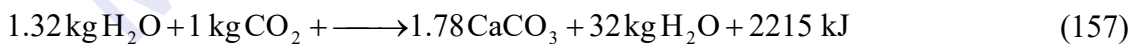
CaO, pH ayarlaması ve kontrolünde kullanılan uygun bir alkali kaynağıdır. CaO çamur kekinin kireç stabilizasyonu dışında kuru formda direkt olarak nadir uygulanır. Bu yüzden CaO uygulanmadan önce su ile daha reaktif formu olan Ca(OH)<sub>2</sub>'e dönüştürülür.

CaO ve Ca(OH)<sub>2</sub>'nin kullanımları bazı faktörler göz önünde bulundurularak seçilirler, bunlar ne çeşit bir uygulamanın yapılacağı, malzeme maliyeti, nasıl bir depolama yapılacağı ve uygulama hızıdır. Ca(OH)<sub>2</sub>'nin maliyeti CaO'ye göre %30 daha fazladır. Bu maliyet fazlalığı özellikle üretim maliyetinin ve nakliye maliyetinin fazlalığından kaynaklanır. Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO'ye göre daha stabil olduğundan depolamada bir çok kolaylıklar söz konusudur. Ayrıca CaO kolay parçalanabilir olduğundan taşımada bir takım sorunlara yol açmaktadır (WPCF, 1988). Bu yüzden CaO uygulanmadan önce su ile daha reaktif formu olan Ca(OH)<sub>2</sub>'e dönüştürülür.

Sönmemiş kireç su ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girer (Denkert ve Retter, 1993)



Atıksu çamurlarında bu reaksiyon pH 12,5 civarlarında gerçekleşir. İkinci adım reaksiyon ise çok yavaş gerçekleşir (birkaç gün).



Kireç, çamurun suyunu verme özelliklerini geliştirmek için kullanıldığı gibi çamur stabilizasyonu maksadıyla da kullanılmaktadır. Bu yöntemde çamura, pH değerini 12 veya daha yukarıya çıkaracak miktarda kireç ilave edilir. Yüksek pH mikroorganizmalar için uygun

olmayan bir ortam meydana getirir. Bunun sonucu olarak da çamur ayrışmaz, koku kaybolur ve sağlık problemleri meydana gelmez.

Sönmemiş kireç ilavesi halinde aşağıdaki reaksiyona göre çamurun suyu da alınmış olur:



Arıtılmamış ham çamura kireç ilavesi, suyunu alma işlemini kolaylaştırmak için bir şartlandırma işlemi olarak yıllardır uygulanmaktadır. Çamurun kireçle stabilizasyonu için iki yöntem kullanılmaktadır:

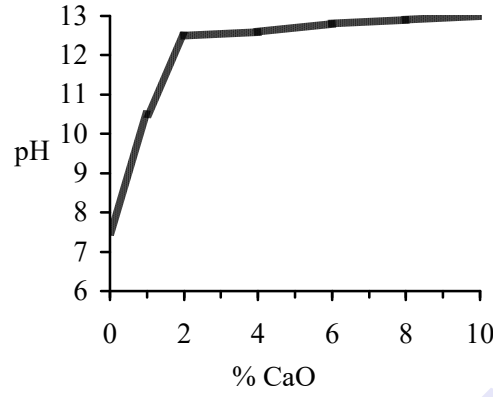
- Su alma işleminden önce çamura kireç ilavesi (kireçle ön işlem)
- Su alma işleminden sonra çamura kireç ilavesi (kireçle son işlem)

Kireç stabilizasyonu için sönmüş kireç ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), veya sönmemiş kireç ( $\text{CaO}$ ) kullanılabilir. Bazı durumlarda kireçle birlikte uçucu kül, çimento fırını tozları ve karpit kireci kullanılmaktadır.

Çamura kireçle ön işlem yapılması durumunda, sulu çamurun suyunun alınması (su alma işlemi öncesinde çamurun şartlandırılması) için ihtiyaç duyulan kireç miktarından daha fazla kireç ilavesi gerekmektedir. Yüksek pH sağlamak için yüksek kireç dozları gereklidir, buna ilaveten, yüksek oranda patojen giderme etkisi sağlamak için su alma işleminden önce yeterli temas süresi sağlanmalıdır. Tasarım için tavsiye edilen değerler yaklaşık iki saat süre ile pH'nın 12'nin üzerinde olacak şekilde kireç uygulanmasıdır. Böylece, patojen giderimi sağlamak ve birkaç gün boyunca pH'nın 11'in altına düşmesini önlemek için yeterli alkalinite sağlamak mümkün olacaktır. Çamur tipi ve katı madde konsantrasyonuna bağlı olarak gerekli kireç dozları Tablo 30'de verilmiştir. pH'ı en az 2 saat süreyle 12'nin üzerinde tutmak için 80–300 kg  $\text{Ca(OH)}_2$ /kg KM dozunda kireç uygulamak gerekir.

pH'ı 12 seviyelerine çekebilmek için susuzlaştırılmış çamurun ağırlıkça minimum %2'si kadar  $\text{CaO}$  uygulamak gerekir (Şekil 47).

Kireç stabilizasyonu bakteri gelişimi için gerekli olan organik maddeyi tahrip etmediğinden, çamura dozlanacak kireç miktarı fazla tutulmalı veya pH önemli ölçüde düşmeden çamur bertaraf edilmelidir. Fazla kireç dozu başlangıç pH'ı 12 de tutmak için gerekli olan dozun yaklaşık 1.5 katı olmalıdır.



Şekil 47 %18-24 KM içeren çamurlara ağırlıkça CaO uygulamasının pH değişimine etkisi

Son işlem olarak kireç uygulamalarında, sönmüş veya sönmemiş kireç pedallı karıştırıcıda veya bant konveyörde karışımın pH'ını yükseltmek için suyu alınmış çamur ile karıştırılır. Su ve kirecin ekzotermik reaksiyonu karışımın sıcaklığını kurt yumurtalarının inaktif olması için yeterli sıcaklık olan 50 °C'nin üzerine yükselteceğinden sönmemiş kireç tercih edilir.

Tablo 30 Sıvı çamur stabilizasyonu için uygulanan kireç dozları\*

Çamur tipi	Katı madde (KM), %	kg Ca(OH) <sub>2</sub> /kg KM†
Ön çöktürme	3–6 (4,3)	120–340 (240)
Aktif çamur	1–3 (1,3)	420–860 (600)
Aerobik çürümüş karışık çamur	6–7 (6,5)	280–500 (380)
Septik tank	1–4,5 (2,7)	180–1020 (400)

\* Parantez içindeki değerler ortalamadır.

† 30 dakika süre ile pH'ı 12 civarında korumak için kuru katı madde başına gerekli olan Ca(OH)<sub>2</sub> miktarı

Kirecin son işlem olarak uygulanmasında ön işlemlerle karşılaştırıldığında önemli avantajlara sahiptir:

- Kuru kireç kullanılabilir, dolayısıyla suyu alınmış çamura su ilave edilmesine gerek yoktur.
- Kireçle son işlemlerden geçirilmiş çamurun suyunu almak gerekli değildir.
- Kireçle işlem görmüş çamurun suyunu almak için kullanılan ekipmanda çökelek ve bakım problemleri azdır.

Kireç ile son işlemlerin yapıldığı bir stabilizasyon sistemi kuru kireç besleme ünitesi, suyu alınmış çamuru taşıyan konveyör ve kireç-çamur karıştırıcısından oluşmaktadır. Küçük çamur partikülleri ile kireç arasında yeterli teması sağlamak için iyi bir karıştırma yapılması çok önemlidir.

Kireç kullanımının en önemli mahzurları;

- Kireç ilavesi çamur hacmini artırmaktadır.
- Kireç ile işlenen çamurların arazide kullanımı uygun değildir. Sadece depolanabilir.
- Kireç ile çamur kaygan yapısını kaybetmemekte ve işlenmesini güçleştirmektedir.
- Kireç ile işlenmiş çamurların düzenli depo sahalarına kabul edilmesi halinde çöp depo sahası sızıntı suyunda önemli miktarda kalsiyum konsantrasyonu artışına sebep olmakta ve dolayısıyla sızıntı suyunun boru ile nakledilmesi halinde borunun  $\text{CaCO}_3$  çökeltisinden kaynaklanan tıkanmalara sebep olmaktadır.

#### 20.4 Çamur Şartlandırma

Atıksu arıtma tesislerinden çıkan çamurlar genellikle mekanik olarak susuzlaşmaya karşı bir direnç gösterirler. Bu yüzden çamurun suyunu bırakabilme özelliğini artırmak ve çamur susuzlaştırma sistemlerinin performansını artırmak için fiziksel veya kimyasal yöntemlerle şartlandırma işlemi yapılır. Kimyasal şartlandırma mekanizması partiküllerin yük nötralizasyonunu gerçekleştirerek büyük çamur floklarının oluşturulmasıdır. Şartlandırma işleminden önce genellikle negatif yüklü partiküller içeren çamurlara uygun miktarda adsorplama kabiliyetine haiz katyonik maddeler ilave edilerek partiküller arasındaki elektrostatik itme kuvveti elimine edilir. Optimum şartlandırıcı dozu genellikle yük nötralizasyonunu sağlayan doz civarındadır.

Şartlandırma işleminde yaygın olarak inorganik kimyasallar ya da organik polimerler kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan kimyasallar demir klorür ve kireçtir. Organik polimerler 1960 yılından beri çamur yoğunlaştırma ve susuzlaştırma maksadıyla kullanılmaktadır. Organik polimerlerin inorganik kimyasallara göre avantajı, çamur hacmini artırmamasıdır. İlave edilen 1 kg kimyasal 1 kg fazla çamur oluşumuna sebep olur.

##### 20.4.1 Çamur şartlandırmayı etkileyen faktörler

Genellikle şartlandırmada kullanılan inorganik kimyasalların miktarı organik kimyasallara

göre daha fazladır. Bu faktör uygulanacak çamur keki uzaklaştırma metodunu seçerken son derece önem arz eder. Demir klorür ve kirecin şartlandırıcı olarak kullanılması halinde uzaklaştırılacak çamur kekinin miktarı yaklaşık %20 ila %40 oranında artar (WPCF, 1988).

Şartlandırılacak olan çamurun biyolojik katı madde muhtevası şartlandırmayı etkileyen önemli bir faktördür. Biyolojik çamurların içerdiği çok miktarda mikrobiyal katılar susuzlaştırma işlemini zorlaştıran en önemli faktördür (Puhakka ve diğ.,1992).

Biyolojik çamurların, primer çamurlara göre şartlandırma özellikleri farklıdır. Biyolojik çamurların diğer çamurlar ile karıştırılarak şartlandırılmaları genellikle gerekli olan kimyasal şartlandırıcı ihtiyacını artırır ve şartlandırma işleminin performansını düşürür (EPA, 1987; WPCF, 1988).

Şartlandırma performansını etkileyen parametreler; karıştırma hızı, karıştırma zamanı ve en ideal dozla orantılı olan katı madde konsantrasyonudur. Önemli olan diğer bir husus ise gerekli kimyasal dozunun, susuzlaştırma ünitesine gelen çamur karışımındaki biyolojik çamurun, primer çamur oranına göre değişimidir. Eğer bu oran 1:1 ise yaklaşık demir klorür dozajı %5, kireç dozajı ise %15 dir. Biyolojik çamurun primer çamura oranının 2:1 oranında olması durumunda ise gerekli demir ve kireç dozları da iki katına çıkmaktadır (WPCF, 1988).

Belt filtre preslerde susuzlaştırmadan önce şartlandırma işleminde organik polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. İyi şartlandırılmış bir çamurda susuzlaştırmada %95-98 lik bir verim elde edilebilmesine karşın kullanılan polimer dozu 1-6 gr/kg'dan 20 gr/kg 'a kadar değişebilmektedir (Lue-Hing, 1992; WPCF, 1988). Kullanılan organik polimerin bu kadar geniş aralıklarda değişmesi şartlandırılacak olan çamurdaki biyolojik katıların mevcudiyeti ile açıklanmaktadır. Çamurun biyolojik çamur içeriği ne kadar fazla ise gerekli koagülant dozu o kadar fazla olacaktır.

Bazı çalışmalar şartlandırmada demir ile kirecin birlikte kullanımının, organik polimerlere göre daha iyi sonuçlar verdiğini ve su muhtevası daha az olan çamur keki elde edildiğini göstermiştir (Lue-Hing, 1992). Ayrıca inorganik şartlandırıcıların kullanımı, susuzlaştırma ünitesine sürekli olarak gelen çamurların özelliklerinin değişebilmesinden dolayı daha güvenli olabilir (WPCF, 1988). Organik şartlandırıcıların kullanımının, inorganik şartlandırıcıların kullanılması durumundaki katı madde artışı, taşıma ve uzaklaştırma maliyetlerindeki artışlarda göz önünde bulundurularak değerlendirilmesi gereklidir.

Şartlandırma için organik polimerlerin kullanılması durumunda, basınç altında polimerlerin flokülasyon özellikleri bozulabileceğinden susuzlaştırma işleminin verimi düşebilir. Belt pres



ve santrifüj uygulamalarında çamur şartlandırıcı olarak kireç kullanılması halinde, kirecin çökerek belt filtrenin gözeneklerini tıkamasından ve aşındırıcı özelliğinden dolayı demir ve kirecin yerine organik polimerler kullanılır (WPCF, 1988).

Atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan çamurlar genellikle mekanik olarak susuzlaşmaya karşı bir direnç gösterirler. Bu yüzden çamurun suyunu bırakabilme özelliğini artırmak ve çamur susuzlaştırma sistemlerinin performansını artırmak için fiziksel veya kimyasal yöntemlerle şartlandırma işlemi yapılır. Kimyasal şartlandırma mekanizması partiküllerin yük nötralizasyonunu gerçekleştirerek büyük çamur floklarının oluşturulmasıdır. Şartlandırma işleminden önce genellikle negatif yüklü olan partiküller içeren çamurlara uygun miktarda adsorplama kabiliyetine haiz katyonik maddeler ilave edilerek partiküller arasındaki elektrostatik itme kuvveti elimine edilir. Optimum şartlandırıcı dozu genellikle yük nötralizasyonunu sağlayan doz civarındadır.

Şartlandırma işleminde yaygın olarak inorganik kimyasallar ya da organik polimerler kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan kimyasallar demir klorür ve kireçtir. Organik polimerler 1960 yılından beri çamur yoğunlaştırma ve susuzlaştırma amacıyla kullanılmaktadır. Organik polimerlerin inorganik kimyasallara göre avantajı, çamur hacmini artırmamasıdır. İlave edilen 1 kg kimyasal 1 kg fazla çamur oluşumuna sebep olur.

## 20.5 Çamur Susuzlaştırma

Susuzlaştırma işlemi, çamurun su içeriğinin azaltılması için kullanılan fiziksel (mekanik) bir temel işlemdir. Susuzlaştırma şu sebeplerle gerçekleştirilir:

- Su alma ile çamur hacmi azaltıldığından, çamurun nihai bertaraf sahasına taşınması maliyeti önemli ölçüde azalacaktır.
- Suyu alınmış çamur, yoğun veya sulu çamura göre daha kolay işlenir. Birçok durumda suyu alınmış çamur traktörlerle taşınabilir, bantlı konveyörlerle iletilebilir.
- Yakma işleminden önce çamurun su içeriğini azaltmak suretiyle enerji muhtevasını artırmak mümkün olacaktır.
- Kompostlama öncesi gözenek hacmini artıracak malzeme ihtiyacını azaltmak için çamurun suyunun alınması gerekir.
- Çamurun kokusunun önlenmesi için aşırı nemin giderilmesi gerekir.

Bazı durumlarda, katı maddeyi susuzlaştırmak için doğal buharlaşma ve sızma yöntemleri kullanılır. Mekanik su alma düzeneklerinde ise, çamurun suyunu almak üzere fiziksel yöntemler uygulanır. Bu fiziksel işlemler; filtrasyon, donma, kapiler emme, vakum uygulama, santrifüjle ayırma ve sıkıştırma.

Su alma düzeneğinin seçimi, suyu alınacak olan çamurun tipi, suyu alınmış ürünün özellikleri ve uygun yer teminine bağlıdır. Küçük tesislerde uygun bir arazinin bulunması problem değildir. Bu amaçla genellikle kurutma yatakları ve çamur lagünleri kullanılır. Bunun tersine kısıtlı yer imkânı olan bölgelerde, mekanik su alma üniteleri tercih edilmektedir. Bazı çamurlar, özellikle aerobik olarak çürümüş çamurlar mekanik olarak suyunun alınması güç olan çamurlardır. Bu tip çamurlar kurutma yataklarında susuzlaştırılabilir. Çamurun mekanik olarak suyu alınacağı zaman, çamur numuneleri ile pilot çalışmalar yapılmaksızın optimum su alma düzeneğinin seçimi imkansızdır.

Tablo 31 Çamurun kurutulmasıyla buharlaşan su miktarı ve hacim azalması

Çamur Miktarı	Ham Çamurda KM, KMGiriş	Kurutma Prosesi sonrası KM, KMCıkış	Buharlaşan su miktarı, BSM	Kurutma prosesi sonrası çamur miktarı	Başlangıca göre hacim azalması	Başlangıca göre kalan hacim
ton/gün	%	%	ton/gün	ton/gün	%	%
100	18	25	28	72	28.0	72.0
100	18	30	40	60	40.0	60.0
100	18	35	49	51	48.6	51.4
100	18	40	55	45	55.0	45.0
100	18	45	60	40	60.0	40.0
100	18	50	64	36	64.0	36.0
100	18	60	70	30	70.0	30.0
100	18	90	80	20	80.0	20.0

Çamur kurutma teknikleri ile ilgili olarak aşağıda genel sınıflandırma yapılarak bu tekniklerin fayda ve mahzurları belirtilmiştir. Bu teknikler; çamur kurutma yatakları, mekanik kurutma metodları, termal kurutma ve solar kurutma olarak adlandırılabilir.

### 20.5.1 Çamur kurutma yatakları

Çamurun suyunu almak için kullanılan en eski yöntemlerden birisi çamurları kurutma yataklarına serme metodudur. Stabilizasyon işlemlerinden sonra elde edilen çamurlar, çamur kurutma yataklarında kurutulurlar. Kurutma işleminden sonra da, nihai bertaraf amacıyla düzenli depolama sahalarına gönderilirler veya tarımsal amaçlı gübre olarak kullanılırlar.

Çamur kurutma yataklarının en önemli avantajları maliyetinin düşük olması, işletilmeleri için özel bir itina gerektirmemesi ve elde edilen çamur kekinin katı madde içeriğinin yüksek

olmasıdır.

Dört farklı tipte kurutma yatağı kullanılmaktadır:

1. Klasik kurutma yatakları.
2. Kaplamalı.
3. Sentetik malzemeli kurutma yatakları.
4. Vakumlu kurutma yatakları, şeklindedir.

Klasik tipteki kum yataklı kurutma yatakları en yaygın kullanılan tiplerdir. Klasik tipte kum yataklı çamur kurutma yataklarının ekonomik olarak kullanımı genellikle küçük ve orta büyüklükteki yerleşim birimleri için sınırlıdır. 20 000 üzerinde nüfusu olan kentler için, alternatif çamur su alma yöntemleri düşünülmelidir. Büyük yerleşim birimlerinde, ilk yatırım maliyeti, çamur uzaklaştırma maliyeti ve değiştirilen kumun maliyeti ve büyük alan ihtiyacı, kurutma yataklarının kullanımını sınırlayan hususlardır.

Çamur yeterince drene olup, kuruduktan sonra kurutma yataklarından sıyrılarak uzaklaştırılır. Kurumuş çamur; kaba, kırılğan yüzeyli ve rengi koyu kahve veya siyahtır. Kuru havada ve uygun koşullarda kurduğunda 10–15 gün içinde su içeriği yaklaşık %60 civarına inebilir. Kurumuş çamur elle veya sıyrıcılarla sıyrılarak konteynerlere yüklenir ve bertaraf sahalarına gönderilir.

Sonuç olarak çamur kurutma yatağı için alan ihtiyacının fazla olması büyük tesisler için en önemli uygulama zorluklarından biridir.

Nem alma işlemleri doğal ya da mekanik metotlar uygulamak suretiyle yapılır. Bu metotlar aşağıda verilmiştir:

#### **20.5.2 Mekanik kurutma metotları**

Koku sorunu ve fazla alan gereksinmesi nedeniyle doğal su alma yerine mekanik nem alma metotları kullanılabilir. Mekanik nem alma metotlarında;

- Santrifüjler

Filtrepres

- Belt filtre (Bant filtre)
- Torba filtre

üniteleri kullanılmaktadır. Metot seçiminde çamurun özellikleri, cinsi, ulaşılmak istenen katı madde konsantrasyonu, tesis kapasitesi ve kullanılan çamur şartlandırma maddelerinin cinsi ve miktarı etkili olmaktadır (WPCF, 1983).

Mekanik nem alma ünitelerinin kapasitelerinin belirlenmesinde gerekli değerler deneysel olarak pilot tesisler ve laboratuvar denemeleri yardımı ile bulunur.

Günümüz atıksu arıtma tesisleri incelendiğinde mekanik çamur kurutma sistemleri çamur içerisindeki katı madde muhtevasını %20–25 düzeyine yükseltmek amacıyla ön kurutma sistemi olarak kullanılmaktadır. Bunun en önemli sebebi, çamur içerisindeki bağlı suyun atılabilmesi için her halükarda ilave enerjiye ihtiyaç duyulması ve bunun için ilave tekniklerin kullanılmasıdır. Mekanik işlemlerin kurutma tanımından ziyade yoğunlaştırma tanımı ile ifade edilmesi daha doğru bir yaklaşımdır. Mekanik çamur yoğunlaştırıcılar özellikle son yıllarda mekanik susuzlaştırma teknolojilerin gelişmesi ile uzun havalandırmalı aktif çamur sistemlerinden sonra ilave çamur stabilizasyon ve yoğunlaştırma sistemi yerine tasarlanmış daha küçük ve daha düşük maliyetli sistemlerdir.

### 20.5.3 Belt filtre

Belt filtreler, çalışma prensibi oldukça basit, sürekli beslemeli mekanik su alma düzenekleridir. Kimyasal şartlandırma, graviteli drenaj ve çamurun suyunu almak için mekanik olarak basınç uygulanması kademelerinden oluşmaktadır. Belt filtreler evsel nitelikli her türlü arıtma çamurunun suyunu almak için etkin olarak kullanılmaktadırlar.

Belt filtrelerde, şartlandırılmış çamur önce graviteli drenaj kısmına gelir ve burada yoğunlaşmaya bırakılır. Bu kısımda, çamurdaki serbest su yerçekimi etkisiyle ayrılır. Bazı belt filtrelerde bu kısım, drenajı hızlandırmak ve koku problemini azaltmak için vakum sistemi ile takviye edilmiştir. Burada ters yönde hareket eden gözenekli bantlar arasında çamur sıkışır. Suyu alınmış çamur keki sıyrıcı bıçaklar yardımıyla bantlardan sıyrılarak uzaklaştırılır. Bu ünitelerde çamur, çeşitli çaplarda merdaneler arasından geçen, iki veya daha fazla birbirine paralel olarak hareket eden gözenekli bantlar arasında sıkıştırılır. Belt filtrelerin en büyük avantajı kuru çamur keki oluşturması ve güç ihtiyacının düşük olmasıdır.

## 20.6 Çamur Susuzlaştırma Testleri

### 20.6.1 Çamur hacim indeksi

Çamur hacim indeksi (ÇHİ), 1 g süspansiyonun 30 dakikalık çökeltme süresi sonunda mililitre cinsinden çökelen hacmini ifade eder. ÇHİ tipik olarak aktif çamur ve diğer biyolojik süspansiyonların çökeltme karakteristiklerinin izlenmesinde kullanılır. Teorik olarak desteklenmemesine rağmen, gözlemler ÇHİ'nin rutin proses kontrollerinde kullanılabileceğini göstermiştir. Bu metod, çökelmiş çamur hacmi az olacağından, seyreltik çamurlar için uygun değildir.

İyi çöken çamurda ÇHİ 50–150 ml/g arasında değişir. 1 l hacimli ölçekli bir silindirde 4 rpm (karıştırıcının uç kısımlarındaki hızı takriben 1.3 cm/sn) hızda karıştırıldıktan sonra 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 dakika gibi belirlenen zaman aralıklarında çökelen çamur hacmi tesbit edilir. Aktif çamur kontrolü için bazı durumlarda 15 dakikada çökelen çamur hacminin 30 dakikada çökelen kısma oranı ya da 30 dakikada çökelen çamur hacmi geri devir çamur oranının tesbitinde ve fazla biyolojik çamurların prostesten çekileceği zamanı belirlemek üzere proses kontrolü maksadıyla kullanılmaktadır. ÇHİ aşağıdaki formülle hesaplanır;

$$\text{ÇHİ} = \frac{30 \text{ dk'da çökelmiş çamur hacmi (ml/l)} \times 1000}{\text{Askıda katı madde (mg/l)}} \quad (159)$$

### 20.6.2 Kapiler emme süresi-capillary suction time

Kapiler emme süresi testi çamurun suyunu bırakma hızını ortaya koyan ve saniye cinsinden ölçen bir yöntemdir. Deney sonuçları susuzlaştırma prosesinin işletilmesi ile ilgili çamur şartlandırma, şartlandırıcı dozunun ve çamurdan suyun ayrılmasında koagülasyon etkisinin belirlenmesi gibi hususlarda kullanışlıdır.

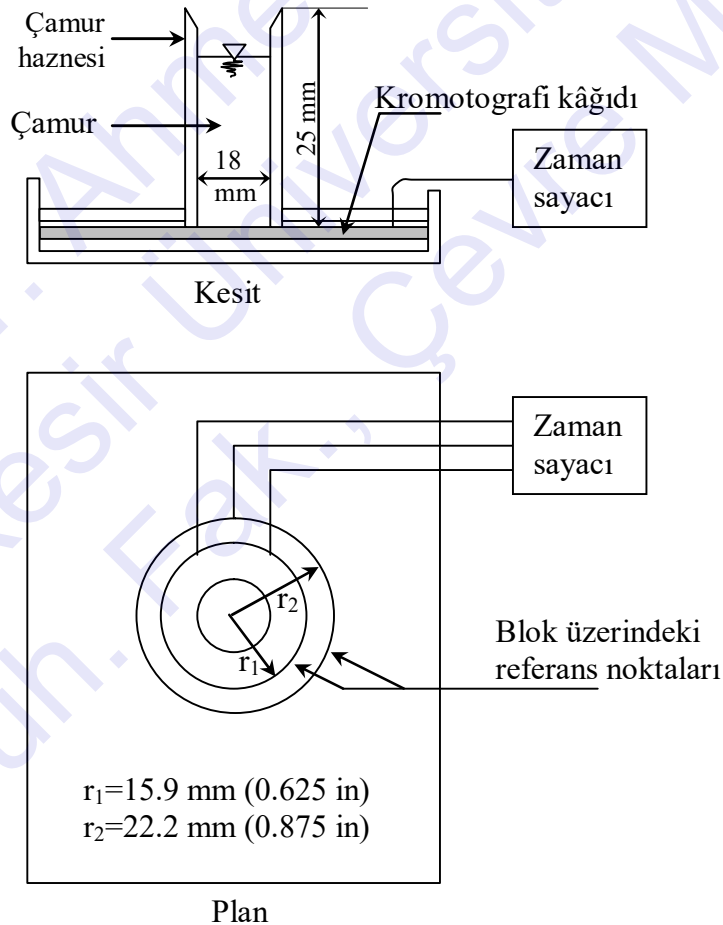
Test, hacmi 6.4 ml civarında olan altı delik bir silindirin kromotografi kağıdına yerleştirilmesinden sonra, çamur içerisindeki suyun silindirin altındaki delikten sızarak kapiler boşluklu kağıt üzerindeki hareketini, başka bir ifadeyle, çamur içerisindeki suyun ayrılarak özel kromotografi kağıdı üzerinde nemin hareket hızını ölçme tekniğine dayanır. Filtre kağıdı kapiler etki ile çamurun suyunu alır. Filtre kâğıdının boyutları 7 cm×9 cm Whatman No 17 ya da muadilidir.

Şartlandırılmış çamurdan bir miktar numune çamur haznesine konur. Bu esnada kromotografi

kâğıdının yerleştirildiği yatağın ve kâğıdın kuru kalmasına dikkat edilir. Paslanmaz çelikten mamul çamur haznesinin altındaki delikten sızmaları engellemek ve haznenin kâğıt üzerine tam olarak oturması için hafifçe basınç uygulayarak çeyrek daire kadar döndürülerek kâğıt üzerine yerleştirilir. Kromotografi kâğıdı ile temas halinde olan iki adet nem okuyucu probdan, nem ilkinde ulaştığında zaman sayacı devreye girer ve ikinci nem okuyucu prob sayacı durdurur. Nemin iki prob arasındaki hareket süresi ölçülür (Şekil 48).

Her test için ayrı kromotografi kâğıdı kullanılır. Çamur sıcaklığındaki ve hacmindeki değişiklikler sonucu etkileyebileceğinden tüm analizlerde aynı şartlarda çalışılmasına özen gösterilmelidir.

Deney sonuçları rapor edilirken kullanılan CST cihazının modeli, kâğıt tipi, çamur tipi ve çamur sıcaklığı parametreleri de belirtilmelidir.

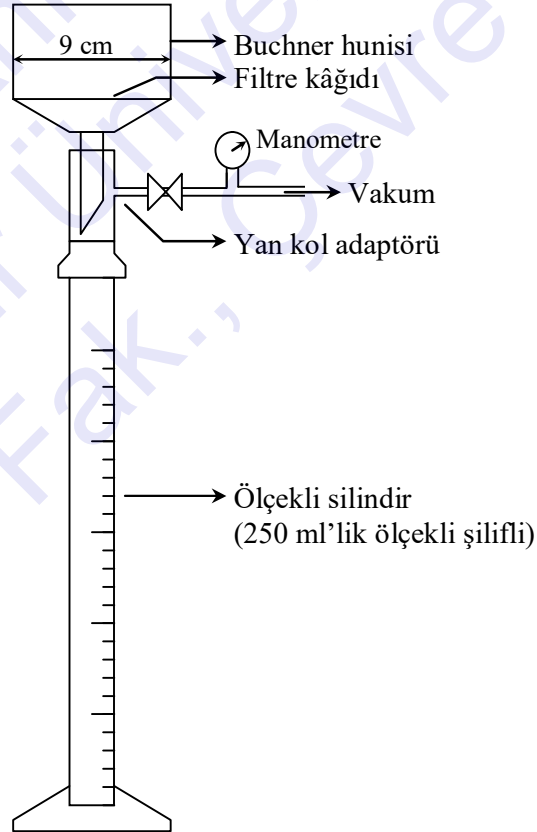


Şekil 48 Kapiler emme süresi deney aygıtı

### 20.6.3 Filtre süresi

Çamurun katı madde muhtevası ve süzüntünün vizkozitesi ayı olduğu zaman, filtre süresi deneyi, kapiler emme süresi deneyi ve özgül direnç deneyleri arasında ilişki kurulabilir. Filtre süresi deneyinde test için 200 ml numune yeterlidir. Çamur numunesi filtre kağıdı ile desteklenmiş 9 cm çaplı Buchner hunisine konur. Numuneye 0.5 atm (51 kPa) vakum uygulayarak 100 ml süzüntü (ya da daha az numune ile çalışılırsa, çalışılan numune hacminin yarısı kadar süzüntü) süzülmesi için gerekli süre tayin edilir. Aynı hacimde çalışılan numune sonuçları birbirleri ile karşılaştırılabilir. Özgül direnç deneyine benzer olmakla birlikte, basitliği ve sonucunun kolay yorumlanabilmesi sebebiyle tercih edilir.

250 ml hacminde ölçekli bir silindire vakum uygulama adaptörü monte edilir. Adaptörün üzerine filtre kağıdı ile desteklenmiş Buchner hunisi yerleştirilir ve 0.5 atm vakum ile çamur numunesinin hacminin yarısı kadar süzüntünün süzülme süresi tayin edilir (Şekil 49). Filtre süresi deneyinde kullanılan filtre kağıdı Whatman No 1 ya da 2 veya muadilidir.



Şekil 49 Filtre süresi deney ekipmanı

Filtre kağıdı Buchner hunisine yerleştirildikten sonra, kağıdın huninin tabanına tam olarak oturması için az miktar saf su ile ıslatılıp vakum uygulanır. Çamurun toplam katı madde konsantrasyonu sonuçları çok etkiler. Çamur şartlandırma performansının değerlendirilmesinde, başlangıç katı madde konsantrasyonu aynı olan numuneler birbirleri ile karşılaştırılabilir.

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



## KAYNAKLAR

- Abrams vd., 1999, Removing Specific Water Contaminants, CRC Press LLC, 1999.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L. and Ahring, B.K, (1993), "A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 42, Pp159-166.
- APHA, 1995 "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19<sup>th</sup> Ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- ASCE. (1991). Standard Measurement of Oxygen Transfer in Clean Water-ANSI/ASCE 2-91, American Society of Civil Engineers, New York.
- Bae BU, Jung ES, Kim YR, vd. (1999), "Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electron-beam radiation", *Water Research*, Vol. 33, No. 11, pp. 2669-2673.
- Berker, D.J., Mannucchi, G.A., Salvi, S.M.L. and Stuckey, D.C., (1999), "Characterisation of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents", *Water Research*, Vol. 33, No. 11, pp. 2499-2510.
- Bhattacharya, S.K. and Parkin, G.F., (1989), "The effect of ammonia on methane fermentation processes", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 61, No. 1, pp. 55-59.
- Cheremisinoff, N.P., (2002), *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Butterwofih-Heinemann, 225 Wildwood Avenue, USA
- Chian, E.S.K. and DeWalle, F.B., (1977), "Characterization of Soluble Organic Matter in Leachate", *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 11, No. 2, pp. 158-163.
- Chian, E.S.K. and DeWalle, F.B., (1977), "Treatment of High Strength Acidic Wastewater with a Completely Mixed Anaerobic Filter", *Water Research*, Vol. 11, pp. 295-304.
- Daigger, D.T., and Grady, C.P.L. Jr., (1977), "A model for the bio-oxidation process based on product formation concepts", *Water Research*, Vol. 11, pp. 1049-1057.
- Denkert, R., Retter, E.A. (1993), Quick Lime Pre-Conditioning of Sludge to be Dewatered in Santrifuje Lowers Disposal Costs, *Water Science and Technology*, Vol.28, pp.223-233.
- Demir, A., Kanat, G., Debik, E., *Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metodlar*, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, (2000).
- EPA, (1987), *Dewatering Municipal Wastewater Sludges*, EPA-625/1-87-014, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio
- Eroğlu, V. "Su Tasfiyesi", İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi Matbaası, Maslak, İstanbul, 1995.
- Eroğlu, V., (1991), *Derleme, Oksijen transferi ve su tasfiyesinde havalandırma*, SKKD, Cilt 1, Sayı 2, 95-109.
- Ertürk, F., *Su Kimyası, Ders Notları*, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız, İstanbul, 1999.
- Gaudy, A.F.Jr. and Blachly J.R., (1985), "A study of the biodegradability of residual COD", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 57, pp. 332-338.

- Gourdon, R., Comel, C., Vermande, P., and Veron J., (1989), "Kinetics of Acetate, Propionate, and Butyrate Removal in the Treatment of a Semy-Synthetic Landfill Leachate on Anaerobic Filter", *Biotech. Bioeng.*, Vol, 33, Pp. 1167-1181.
- Grady Jr., C.P.L. and Williams, D.R., (1975), "Effect of Influent Substrate Concentration on the Kinetics of Natural Microbial Populations in Continuous Culture", *Water Research*, Vol. 9, pp. 171-180.
- Grady, C.P.L., Jr., Kirsch, E.J., Koczwar, M.K., Trgovcich, B., and Watt, R.D., (1984), "Molecular Weight Distributions in activated Sludge Effluents", *Water Research*, Vol. 18, No. 2, pp. 239-246.
- Hao, O.J., and Lau, A.O., (1988), "Kinetics of microbial by-product formation in chemostat pure cultures", *J. Environ. Eng. Div., ASCE*, Vol. 114, No 5, pp. 1097.
- Harmsen J., (1983), "Identification of Organic Compounds in Leachate from a Waste Tip", *Water Research*, Vol. 17, No. 6, pp. 699-705.
- Henry, J. G., Prasad, D. and Young, H., (1987), "Removal of organics from leachates by anaerobic filter", *Water Research*, Vol. 21, No. 11, pp. 1395-1399.
- Henze, M and Harremoës, P., (1983), "Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors-a literature review", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 15, No. 1, Pp. 101.
- Huang, X, Rui Liu, R., Qian, Y., (2000), "Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor" *Process Biochemistry*, Vol.36, Pp. 401-406.
- İleri, R. (2000), *Çevre Biyoteknolojisi, Değişim Yayınları, Adapazarı, 2000*
- James A.M., 2002, *Aeration: principles and practice*, CRC Press LLC, 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, USA.
- Jeff, K. *Practical Design Calculations for Groundwater and Soil Remediation*, Boca Raton, CRC Press LLC, 1999.
- Jensen, N. A. (1991). "Effect of Temperature on Gas Transfer at Low Surface Renewal Rates." *Air-Water Mass Transfer*, 106–115.
- Kabdaşlı, I ve Tünay, O, (1998), Endüstriyel atıksularda kalsiyum sülfat çöktürmesine etki eden faktörlerin belirlenmesi, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi, Su Kirlenmesi Araştırmaları ve Kontrolü Türk Milli Komitesi*, Cilt 8, Sayı 2, 7-17.
- Koster, I.W., (1989), "Toxicity in Anaerobic Digestion, with Emphasis on the Effect of Ammonia, Sulfide and Long-chain Fatty Acids on Methanogenesis", PhD Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- Lay, J.J., Li, Y.Y. and Noike, T., (1998), "The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes", *Water Environment Research*, Vol. 70, No. 5, pp. 1075-1082.
- Lin S.D.ve Lee C.C., *Handbook of Environmental Engineering Calculations*, McGraw-Hill, USA, 2000.
- Liu, I., *Environmental Engineers' Handbook*, CRC Press LLC, 1999.
- Lue-Hing, C., Zenz, D.R., Kuchenrither, R. (1992), *Municipal Sewage Sludge Management: Processing, Utilization and Disposal*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster,

## Pennsylvania

- Manahan, S.E., (2000) Environmental Chemistry, CRC Pres LLC, 2000 N.W. Boca Raton, Florida 33431, USA.
- Metcalf and Eddy Inc. (1991) Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse (3<sup>rd</sup> edn.) Mc Graw Hill Co., New York.
- Mihelcic, J. R., (1999), Fundamentals of Environmental Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Muslu, Y., 1985, Su Temini ve Çevre Sağlığı, Cilt 2, İTÜ İnş. Fak. Matbaası, İstanbul.
- Muthukrishnan, K., and Atwater, J. W., (1985), "Effect of Phosphorus addition on Treatment Efficiency of a Lab Scale Anaerobic Filter Treating Landfill Leachate", Water Pollut. Res. J. Can., Vol. 20, No. 3, Pp. 103-114.
- Namkung, E. and Rittmann, B.E., (1986), "Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms", Water Research, Vol. 20, No. 6, pp. 795-806.
- Nelson D.W., Sommers, L.E., "Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter", in; Methods of Soil Analysis: Chemical Methods, ed: Sparks, D.L., Bartels, J.M., Soil Science Society of America, Inc., American Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1996.
- Noguera, D.R., Araki, N. and Rittmann, B.E., (1994), "Soluble microbial products (SMP) in anaerobic chemostats", Biotech. Bioeng., 44: 1040-1047.
- O'Connor, D.J., and W.E. Dobbins. "Mechanisms of Reaeration of Natural Streams," A X ETrans. 153:641 (1958)
- Öztürk, M., (2004), Kimyasal Temel İşlemler Ders Notları, YTÜ İnşaat Fak., Çevre Müh. Böl., Yıldız, İstanbul.
- Patnaik, P., Handbook of environmental analysis: chemical pollutants in air, water, soil, and soild wastes, CRC Press, Inc., USA, 1997.
- Puhakka, J.A., Alavakerı, M., Shieh, W.K., (1992), Anaerobic Treatment of Kraft Pulp-Mill Waste Activated-Sludge: Sludge Dewaterability and Filtrate Quality, Biosource Technology, Vol.39, pp.68-75.
- Ranville J. F., and Schmiermund R. L., (1998),"An overview of environmental colloids", In: Macalady D. L. Ed., Perspectives in Environmental Chemistry, Oxford University Press, Inc. New York.
- Rittmann, B.E., Bae, W., Namkung, E. and Lu, C.J., (1987), "A critical evaluation of microbial product fromation in biological processes", Wat. Sci. Tech., Vol. 19, No. pp. 517-528
- Ruth E Weiner, R.E., and Matthews, R.A., (2003) Environmental Engineering, Fourth Ed., Elsevier Science, Burlington, USA.
- Samsunlu, A., Çevre Mühendisliği Kimyası, SAM-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul, 1999.
- Sawyer, C.N., and McCarty, P.L., (1978), Chemistry for Environmental Engineering, Third Ed., McGraw-Hill, Inc

- Schiener, P., Nachaiyasit, S., and Stuckey, D.C., (1998), "The production of soluble microbial products (SMP) in an anaerobic baffled reactor: composition, biodegradability and the effect of process parameters", *Environ Technol*, Vol. 19, pp. 391-400.
- Schneider, M., Marison, J.W., Stockar, U.V., (1996), "Minireview, the importance of ammonia in mammalian cell culture", *Journal of Biotechnology*, Vol. 46, pp. 161-185.
- Schneider, M., Marison, J.W., Stockar, U.V., (1996), "Minireview, the importance of ammonia in mammalian cell culture", *Journal of Biotechnology*, Vol. 46, pp. 161-185.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 19<sup>th</sup> Ed., 1995
- Stanley, E. M., *Environmental Chemistry*, Boca Raton: CRC Press LLC, 2000
- Stumm, W. & Morgan, J.J., *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, (1970).
- Sugahara, M., Oku, S. (1993), Parameters Influencing Sludge Thickening by Dissolved Air Flotation, *Water Science and Technology*, Vol.28, pp.87-90
- Şengül, F., ve Müezzinoğlu A., *Çevre Kimyası*, 4. Baskı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, No 228, İzmir 2001.
- Thirumurthi, (1990) "Minimum concentration of phosphate for anaerobic fixed film treatment of landfill leachate", *Water Poll. Res. J. Can.*, Vol 25, No. 1, pp. 59-71.
- Thirumurthi, D. and Groskopf, G.R., (1988) "Phosphate requirement for anaerobic fixed film treatment of landfill leachate" *Canadian Journal of Civil Engineering*, Vol 15, pp. 334-347.
- Topacık, D., *Atıksu Arıtma Tesisleri İşletme El Kitabı*, İSKİ Genel Müdürlüğü, Ocak 2000, İstanbul.
- Tünay, O., (1992), *Temel Prosesler, Ders Notu*, İTÜ İnşaat Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü
- Tüylüoğlu, B.S., (2001), "Evsel katı atık düzenli depo alanı sızıntı sularının havasız biyolojik arıtımı", *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens., İstanbul
- Wachinski Anthony, M., ve James E. Etzel, (1997), *Environmental Ion Exchange: Principles and Design*, CRC Press LLC, 2000 Corporate Blvd, Boca Raton, Florida 33432.
- Weiner R.E. and Matthews R.A., (2003), "Environmental Engineering", Elsevier Science, Fourth Edition, USA.
- WPCF, (1980), *Sludge Thickening, Manual of Practice No.FD-1*, Water Pollution Control Federation, Washington, D.C.
- WPCF, (1983), *Sludge Dewatering, Manual of Practice No.FD-20*, Water Pollution Control Federation, Washington, D.C.
- WPCF, (1988), *Sludge Conditioning, Manual of Practice No.FD-14*, Water Pollution Control Federation, Alexandria, VA.
- Wu, C.C., Huang, C. and Lee, D.J., (1997), "Effect of polymer dosage on alum sludge dewatering characteristics and physical properties", *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and engineering Aspects*, Vol. 122, pp. 89-96.
- Yalçın, H., ve Gürü, M., (2002), *Su Teknolojisi*, Palme Yayıncılık, Ankara.

Yücel, M., ve Aksoğan, S., (1987), Su Getirme Kanalizasyon ve Suların Getirilmesi, Cilt 1, Pimaş, Plastik İnşaat Malzemeleri A.Ş. Yayınları-8, İstanbul.

Rittmann, B.E. ve McCarty P. L., Environmental Biotechnology: Principles and Applications, McGraw-Hill Companies Inc., New York

Gerardi MH, 2010, Troubleshooting the Sequencing Batch Reactor, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

**EK A-Elementler**

Element	Sembol	Atom ağırlığı
Aluminum	Al	26.98
Antimony	Sb	121.75
Argon	Ar	39.95
Arsenic	As	74.92
Barium	Ba	137.34
Beryllium	Be	9.01
Bismuth	Bi	208.98
Boron	B	10.81
Bromine	Br	79.9
Cadmium	Cd	112.4
Calcium	Ca	40.08
Carbon	C	12.01
Chlorine	Cl	35.45
Chromium	Cr	52
Cobalt	Co	58.93
Copper	Cu	63.55
Fluorine	F	19
Gold	Au	196.97
Helium	He	4
Hydrogen	H	1.01
Iodine	I	126.9
Iron	Fe	55.85
Lead	Pb	207.19
Lithium	Li	6.94

Element	Sembol	Atom ağırlığı
Magnesium	Mg	24.31
Manganese	Mn	54.94
Mercury	Hg	200.59
Molybdenum	Mo	95.94
Nickel	Ni	58.71
Nitrogen	N	14.01
Oxygen	O	16
Phosphorus	P	30.97
Platinum	Pt	195.09
Potassium	K	39.1
Selenium	Se	78.96
Silicon	Si	28.09
Silver	Ag	107.87
Sodium	Na	22.99
Strontium	Sr	87.62
Sulphur	S	32.06
Tantalum	Ta	189.95
Tin	Sn	118.69
Titanium	Ti	47.9
Tungsten	W	183.85
Uranium	U	238.03
Vanadium	V	50.94
Zinc	Zn	65.37
Zirconium	Zr	91.22

**EK B-Fiziksel ve Kimyasal Sabitler**

Avogadro Sayısı  $N=6.02252 \times 10^{23}$   
Elementel yük  $e=1.602 \times 10^{-19}$  C

Gaz Sabiti  $R=8.315$  J/mol-K  
 $R=1.987$  cal/mol-K  
 $R=0.08205$  l-atm/mol-K

Plank sabiti  $h=6.626 \times 10^{-34}$  J sn  
Boltzman sabiti  $k=1.381 \times 10^{-23}$  J/K  
Faraday sabiti  $F=9.649 \times 10^4$  C/mol  
Işık hızı  $c=2.998 \times 10^8$  m/sn

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

**ÖZGEÇMİŞ**

Dr. Ahmet GÜNAY

Doğum tarihi 15.12.1972

Doğum yeri Balıkesir

Lise 1986–1983 Balıkesir Muharrem Hasbi Lisesi

Lisans 1989–1993 İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fak.  
Çevre Mühendisliği BölümüYüksek Lisans 1993–1998 İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,  
Çevre Müh. ProgramıDoktora 1998–2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,  
Çevre Müh. ProgramıÇalıştığı kurumlar 1995–2004 YTÜ Çevre Müh. Bölümü Araştırma Görevlisi  
2004– Antalya Büyükşehir BelediyesiProf. Dr. Ahmet GÜNAY  
Balıkesir Üniversitesi  
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



Doç. Dr. Ahmet GÜNAY, 01.01.1972 Balıkesir-Bigadiç doğumludur. Doç. Dr. Ahmet GÜNAY, 1989 yılında Balıkesir Muharrem Hasbi Lisesi'nde lise eğitimini tamamlayarak, aynı yıl İTÜ İnşaat Fak., Çevre Mühendisliği Bölümü'ne girdi ve 1993 yılında lisans eğitimini tamamladı. Lisansüstü eğitim için 1993 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Programına kayıt oldu. 1995 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 1998 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programını tamamlayarak yüksek mühendis ünvanı aldı. 2002'de Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Programını başarıyla tamamlayarak doktor mühendis ünvanı aldı. 2004-2006 yıllarında Antalya Büyükşehir Belediyesinde Çevre Koruma Daire Başkanlığı, 2006-2007 yıllarında Antalya İl Özel İdaresinde Çevre Koruma Daire Başkanlığı ve Mali Hizmetler Daire Başkanlığı görevlerinde bulundu. 2007-2010 yıllarında Balıkesir Üniversitesi Müh. Mim. Fakültesinde Çevre Mühendisliği Bölümünde Yrd. Doç. Dr. unvanıyla öğretim üyesi olarak çalıştı. 2010-2011 yıllarında İstanbul Büyükşehir Belediyesi Atık Yönetim Müdürlüğünde ve Çevre Koruma Müdürlüğünde çalıştı. 2012 Yılında Doç. Dr. Unvanı aldı. 2014-2016 yıllarında TÜBİTAK-MAM-ÇTÜE'de uzman araştırmacı olarak çalıştı. Halen Balıkesir Üniversitesi Müh. Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde öğretim üyesi olarak çalışmaktadır.