

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ**

**KLOR DİOKSİT TEKNOLOJİSİNDE
SODYUM KLORİT**

BİTİRME ÖDEVİ

**Mine AYDIN
Banu Esra AKSOY**

Mayıs 2009

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ**

**KLOR DİOKSİT TEKNOLOJİSİNDE
SODYUM KLORİT**

BİTİRME ÖDEVİ

**Mine AYDIN
Banu Esra AKSOY**

Danışman: Doç. Dr. Salih Zeki YILDIZ

Mayıs 2009

TEŞEKKÜR

Çalışmamızı titizlikle yöneten, bizi çalışmaya teşvik eden, ödevin hazırlanmasında hiçbir yardımını esirgemeyen bilgi ve tecrübesinden yararlandığımız saygıdeğer hocamız Doç. Dr. Salih Zeki YILDIZ' a sonsuz teşekkür ederiz.

Dört yıllık eğitim süresi boyunca başarılı birer kimyager olmamız için bilgilerini tereddüt etmeden bize aktaran öncelikle bölüm başkanımız Prof. Dr. Ali Osman AYDIN olmak üzere kimya bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkürü bir borç biliriz.

Laboratuvarda çalıştığımız süre içerisinde tüm bilgilerini bizimle paylaşan, tecrübelerini bizden esirgemeyen Uzm. Murat TUNA'ya teşekkürü bir borç biliriz.

Ayrıca eğitim hayatımız boyunca maddi ve manevi yardımlarını bizden esirgemeyen sevgili ailelerimize ve tezimizi hazırlama sürecinde emeği geçen kimya bölümündeki arkadaşlarımıza en içten şükranlarımızı sunarız.

Saygılarımızla,
Mine AYDIN
Banu Esra AKSOY

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. KLOR DİOKSİT VE SODYUM KLORİTİN GENEL	
ÖZELLİKLERİ.....	2
2.1. Fiziksel Özellikler.....	5
2.2. Kimyasal Özellikleri.....	7
2.3. Kullanım Alanları.....	9
2.3.1. Kullanımının avantajları.....	9
2.3.2. Organik reaksiyonlarda kullanımı	10
2.4. Üretim Prosesleri.....	12
2.4.1. Klor dioksit üretimi.....	14
2.4.1.1. Asit: klorit çözeltisi yöntemi.....	14
2.4.1.2. Klor çözeltisi: klorit çözeltisi yöntemi.....	14
2.4.1.3. Gaz klor: sıvı ya da katı klorit sistemleri.....	15
2.4.2. Sodyum klorit üretimi.....	16
2.4.2.1. Metanol temelli proses.....	17
2.4.2.2. Kükürt dioksit temelli proses	18
2.4.2.3. Hidrojen peroksit temelli proses.....	18
2.4.3. Gelişen teknolojiler.....	19
2.5. Depolama Şartları.....	20

2.5.1. Klor dioksidin depolanması.....	20
2.5.2. Sodyum kloritin depolanması.....	20
BÖLÜM 3. ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	22
3.1. İyodometrik Metot.....	22
3.2. Amperometrik Metot I.....	23
3.3. DPD Metot.....	23
3.4. Amperometrik Metot II.....	24
BÖLÜM 4. MATERYAL ve METOT.....	26
4.1. Kullanılan Materyaller.....	26
4.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	26
4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler.....	26
4.2. Analizler.....	27
4.2.1. Potasyum iyodür çözeltisi hazırlanması.....	27
4.2.2. Hidroklorik asit çözeltisi hazırlanması.....	27
4.2.3. Hidroklorik asit çözeltisinin ayarlanması.....	27
4.2.4. Sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanması	27
4.2.5. Sodyum hidroksit çözeltisinin ayarlanması.....	27
4.2.6. Sülfürik asit çözeltisi hazırlanması.....	28
4.2.7. Sülfürik asit çözeltisi ayarlanması.....	28
4.2.8. Nişasta indikatör çözeltisi hazırlanması.....	28
4.2.9. Sodyum tiyosülfat çözeltisi hazırlanması.....	28
4.2.10. Sodyum tiyosülfat çözeltisi ayarlanması.....	28
4.2.11. Numunelerin yoğunluk ölçümü.....	29
4.2.12. Sodyum klorit analizi.....	29
4.2.13. Sodyum klorit buharlaştırma analizleri.....	30
4.2.14. Sodyum kloritin vakumda buharlaştırılması ve analizleri.....	30
4.2.15. Sodyum klorit haslık tayini.....	31
4.2.16. Numunelerin pH ölçümleri.....	31
4.2.17. Numunelerin alkalinite tayini.....	31

BÖLÜM 5. BULGULAR.....	32
BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	39
KAYNAKLAR.....	43
EK A.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	49

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DPD	N , N dietil-p-fenilendiamin
EDTA	Etilen daimin tetraasitik asidin disodyum tuzu
FAS	Standart demir amonyum sülfat
N.B.	Normal buharlaşma
aq	Sulu çözelti
C	Konsantrasyon
g	Gram
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
kPa	Kilopascal
L	Litre
M	Molarite
m	Kütle
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmHg	Milimetre civa
mPa.s	Milibasınç.saniye
N	Normalite
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
ppm	Milyonda bir
psi	Basınç birimi (pound/inç ²)
%	Yüzde
ΔG	Gibbs serbest enerji
ΔH	Entalpi
°C	Santigrad derece
°F	Fahrenheit

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 5.1. Ercros sodyum klorit numunesinin farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarlarında bulunan klorit yüzdeleri ve olması gereken klorit yüzdeleri grafiği.....34
- Şekil 5.2. Ercros sodyum klorit numunesinin farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarlarında bulunan klorit yüzdeleri, 1 ay sonraki analizlerde bulunan klorit yüzdeleri ve olması gereken klorit yüzdeleri grafiği.....36
- Şekil 5.3. Değişik sodyum klorit numunelerinin 100°C’de, vakum altında % 50 oranında buharlaştırıldığında bulunan klorit yüzdeleri, bunların 1 ay sonraki analizlerde bulunan klorit yüzdeleri ve olması gereken klorit yüzdeleri grafiği.....38

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Klor dioksidin fiziksel özellikleri.....	5
Tablo 2.2. Sodyum kloritin yoğunluğu.....	6
Tablo 2.3. Sodyum kloritin çözünürlüğü.....	7
Tablo 2.4. Sodyum kloritin kristallenme noktası.....	7
Tablo 2.5. Sodyum kloritin viskozitesi.....	7
Tablo 2.6. Safsızlıklar.....	8
Tablo 2.7. Toksik maddeler.....	8
Tablo 5.1. Üç ayrı numunenin ilk yapılan analizlerde bulunan pH, yoğunluk, sodyum klorit miktarı ve alkalinite sonuçları.....	32
Tablo 5.2. Shree chlorates ve Ercros numunelerine uygulanan değişik ilavelerle 30 gün bekleddikten sonraki pH ve sodyum klorit değerleri.....	33
Tablo 5.3. Ercros sodyum klorit numunesinin farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarlarında bulunan klorit yüzdeler.....	34
Tablo 5.4. Ercros sodyum klorit numunesinin farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarının 1 ay sonraki analizlerde bulunan klorit miktarı. (İlk elde edilen derişimler parantez içinde verilmiştir).....	35
Tablo 5.5. Üç ayrı numuneye uygulanan normal basınç altında 100 °C de ve vakum altında 80 °C de %50 oranında derişirme işlemlerinde bulunması gereken klorit miktarı, bulunan klorit miktarı ve bunların 1 ay sonra ki değerleri.....	37

ÖZET

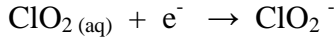
Anahtar kelimeler: Klor dioksit, sodyum klorit, dezenfeksiyon, ağartma

Klor dioksit, genellikle su arıtmada dezenfektan, tekstil ve kağıt sanayinde ağartıcı ve gıda sanayinde bakteri ve küf önleyici olarak kullanılan serbest radikal halde, koyu sarı renkli, uçucu ve kötü kokulu bir gazdır. Zehirlidir ve bazı koşullarda patlayıcı olabilir. Ticari bir gaz olarak depolanamayan klor dioksit son zamanlarda sodyum klorit halinde depolanmaktadır. Sodyum kloritin asitlerle reaksiyonundan kullanım sırasında klor dioksit üreten cihazlar mevcuttur. Bu cihazlar sayesinde klor dioksidin bahsedilen alanlarda ticari anlamda kullanımı kolaylaşmıştır. Ülkemize, bahsedilen amaçlar doğrultusunda yurt dışından farklı ülkelerden hammadde bazında çeşitli konsantrasyonlarda sodyum klorit gelmektedir. Özellikle içme sularında kullanılmak üzere ithal edilen sodyum kloritin standardı konusunda TSE vardır. Bu çalışmada çeşitli amaçlar için (su dezenfektanı, ağartıcı, çevre uygulamaları) ithal edilen sodyum kloritin klor dioksit içeriği ve buna bağlı olarak kararlılıklarının tespiti yapılmıştır. Bunun için piyasadan farklı numuneler (İspanya-Ercros, Hindistan-Shree chlorates, Amerika-Oxychem) tedarik edilmiştir. Bu örneklerde sodyum klorit içeriği, yoğunluk, pH ve alkalinite tayinleri yapılarak ürün spesifikasyonları tespit edilmiştir. Numunelerin kararlılıklarının tespiti için çeşitli kirlenici şartlar sentetik olarak hazırlanmış (%0,5 oranında HCl, HNO₃, CH₃COOH, NH₃, NaOH katılarak ve güneşte, 40 °C, 4 °C de bekletilmiştir.) ve bu şartlara karşı kararlılıkları, sodyum klorit içeriği ve pH parametreleri dikkate alınarak takip edilmiştir. Analizlerin yapılmasında TS EN938 Ocak 2001 ICS 71.100.80 ve Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater kitabında bulunan analiz yöntemleri referans alınmıştır.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

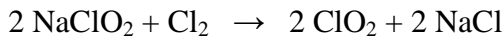
Klor dioksit, ClO_2 formülünde kimyasal bir bileşiktir. Klor dioksit serbest radikal halde, koyu sarı renkli, uçucu ve kötü kokulu bir gazdır. Zehirlidir ve bazı koşullarda patlayıcı olabilir. Havalandırılmalı ortamda dikkatlice kullanılmalıdır [1]. Klor dioksit molekülü tek bir değerlik elektronuna sahiptir, bu yüzden paramanyetik radikal haldedir. Bu elektronik yapısı uzun süre kimyagerlere engel olmuştur çünkü olası Lewis yapılarının hiçbiri ikna edici olmamıştır [2].

Klor dioksit organik maddeleri yükseltger, fakat bu klorlamak değildir. Klor elektrofilik yer değiştirme ve oksidasyon reaksiyonu verir. Klor dioksit seçici bir oksitleyici olarak bir elektron transferinde aşağıdaki reaksiyonda olduğu gibi davranır [3].

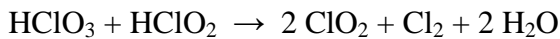
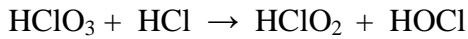


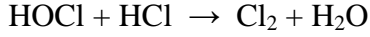
Oksidasyon reaksiyonu süresince, organik maddelerle klor dioksidin % 50–70'i klorit iyonuna, kalan kısmı da klorat ve klor iyonuna dönüşmektedir [3].

Laboratuvarında, sodyum kloritin (NaClO_2) klorla reaksiyona girmesiyle klor dioksit üretilir [2].



Yüksek verimli klor dioksit, hidroklorik asit ve kükürt dioksit gibi uygun bir indirgen ile kuvvetli asit çözeltisinde sodyum kloratın (NaClO_3) indirgenmesiyle üretilir [2].



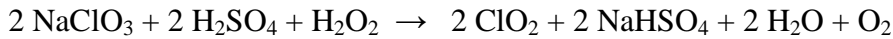


Özellikle soğuk sulardaki yüksek çözünürlük klor dioksitin önemli fiziksel özelliklerindedir. Klor gazının sudaki hidroliziyle karşılaştırıldığında klor dioksit suda gözle görülebilir ölçüde hidroliz olmaz fakat çözeltide çözülmüş gaz olarak kalır. Klor dioksit sıkıştırılmaz ya da ticari bir gaz olarak depolanamaz çünkü basınç altında patlayıcıdır. Aşırı patlayıcıyken klordan 10 kat daha uçucudur ve karbondioksit ile rekarbonizasyon ya da az havalandırma ile sulu çözeltilerden kolayca alınabilir [4].

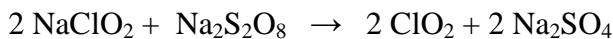
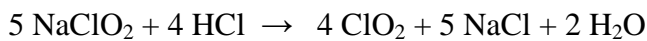
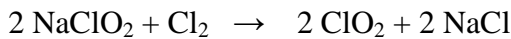
Klor dioksit kağıt sanayinde ağartıcı olarak ve su arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Su kaynaklarından fenol tipli atıkların ve alglerin temizlenmesini, demir ve manganın oksitlenerek daha kolay ayrıştırılmasını sağlar. Dezenfektan etkisi klor ve hipokloritten fazladır [1].

Klor dioksidi depolamak zor olduğu için sodyum klorit üretilmiştir. Sodyum klorit NaClO_2 formülünde kimyasal bir bileşiktir. Kuvvetli bir yükseltgen maddedir. Asidik çözeltilerle veya klorla, klor dioksit oluşturur ve organik bileşiklerle reaksiyon verir. Sodyum klorit; sodyum klorat, sodyum hidroksit, hidrojen peroksit ve sülfürik asitten üretilir [5].

Sodyum klorit genellikle, sodyum kloratın klor diokside indirgenmesi ve sonra da sodyum hidroksit ve hidrojen peroksit ile nötrleştirilmesini içeren bir proses gereği üretilir [5].



Bu maddenin su arıtımındaki işlevi; klor, hidroklorik asit veya sodyum peroksodisülfat ile reaksiyona girerek klor dioksidi oluşturmasıdır [5].



Serbest asit olan kloröz asidi, HClO_2 , düşük konsantrasyon değerine sahiptir. Konsantre edilemediğinden ticari bir ürün değildir. Sodyum tuzunun karşılığı olan sodyum klorit, NaClO_2 , kararlı ve ucuz olarak elde edilebilir. İlgili ağır metal tuzları (Ag^+ , Hg^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve NH_4^+) ısı ve darbe altında patlayarak bozunurlar [6].

Sodyum kloritin temel kullanım alanı, tekstil ve kağıt hamuru hazırlanması ve ağartılması için klor dioksit üretimidir. Ayrıca klor dioksit dönüştükten sonra belediyelerin su arıtma tesislerinde su dezenfeksiyonunda kullanılır. Bu uygulamanın avantajı daha sık kullanılan klorla karşılaştırıldığında, dezenfeksiyon işlemi sırasında trihalometanların organik kirleticilerden klorlanma yolu ile oluşmuyor olmasıdır [6]. Sodyum kloritin tedavi amaçlı gargara, diş macunu, diş jelleri, ağız spreyi ve pastillerde tamamlayıcı olarak ve ayrıca kontakt lens temizliğindeki solusyonlarda kullanılabilir olduğu bulunmuştur [4].

Organik sentezlerde, aldehitlerin karboksilik aside yükseltgenmesinde sıkça kullanılır. Reaksiyon genellikle klor giderici varlığında gerçekleştirilir [6].

Sodyum klorit birçok yükseltgenme ajanı gibi, bir patlayıcı karışımı oluşmasını önlemek için organik maddeler tarafından oluşan kirlenmelerden korunmalıdır [6].

BÖLÜM 2. KLOR DİOKSİT VE SODYUM KLORİTİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Klor dioksit Sir Humphrey Davy tarafından 1814 yılında bulunmuştur. İlk olarak potasyum kloratın üzerine sülfürik asit eklenerek gaz olarak elde edilmiştir. Daha sonra sülfürik asit yerine hipokloröz asit eklenerek yapılmıştır. Potasyum kloratın yerine de sodyum klorat kullanılmıştır. Son birkaç yıldır bu reaksiyon klor dioksit üretiminde büyük ölçüde kullanılmaktadır [7].



Klor dioksit öncelikle kağıt hamurunun ağartılması için kullanılmaktadır. Ayrıca unun ağartılması ve belediye içme sularının dezenfeksiyonunda da kullanılmıştır. Niagara Şelalesi'ndeki New York su arıtma tesisinde ilk olarak 1994 yılında içme suyundan fenolü uzaklaştırmak için klor dioksit kullanılmıştır. 1956 yılında Belçika ve Brüksel' de klordan klordioksite geçildiğinde, klordioksit için içme suyu dezenfektanı olarak büyük bir tanıtım yapıldı [2]. Su iyileştirme çalışmalarında serbest klor kullanıldığında oluşan trihalometan bileşiklerinin yok edilmesi için kullanılabilen iyi bir oksidanttır [4].

ABD'de 2001 yılında şarbon saldırılarından sonra binaların korunmasında ve ayrıca hava dezenfeksiyonunda kullanıldı [2].

Stabil klor dioksit ağızda kötü kokular için ve ağız hastalıklarında çalkalama için kullanılabilmeyle birlikte olumsuz yan etkileri hala araştırılmaktadır [2].

Bir endüstriyel kimyasal olarak klor dioksit kaynağı olan sodyum klorit alanındaki gelişmeler ise 1921 yılında E. Schmidt tarafından başlatıldı. Ne yazık ki, klor dioksit gazının yüksek konsantrasyon değerlerinde patlayıcı olduğu anlaşıldı. Ağartma amaçlı kullanılmak üzere klor dioksitten hareketle güvenli ve ekonomik yollar

bulundu. Bu amaçla kurulan ilk şirket olan Mathieson Chemical Corporation sodyum kloriti ortaya çıkarmıştır [8].

1960 yılında, ABD’de sodyum klorit standart malzeme olarak sürekli ağartma işlemleri için hidrojenperoksit yerine kullanıldı. Sonraki yıllarda, sodyum kloritin diğer kullanım alanları da geliştirildi [8].

2.1. Fiziksel Özellikler

Klor dioksit serbest radikal halinde ve yeşilimsi sarı renkte bir gaz olarak bulunur. Çözeltileri klorla aynı kokuya sahiptir. Havada, 0,3 ppm den düşük konsantrasyonlarının da kokusu hissedilebilir. Diğer kimyasal özellikleri Tablo 2.1’ de gösterilmiştir [7].

Tablo 2.1. Klor dioksidin fiziksel özellikleri

Kimyasal Formülü	ClO ₂
Molekül Ağırlığı	67,5 g / mol
Erime Noktası	- 59 °C (-75 °C)
Kaynama Noktası	11 °C (52 °C)
Buhar Basıncı	760 mmHg
Sudaki Çözünürlüğü	0,8 g / 100 g
Havadaki Yoğunluğu	2,3
Patlama Sıcaklığı	130 °C (266 °C)
ΔG (25 °C)	2,95 kcal / mol
ΔH (25 °C)	25 kcal / mol

Klor dioksit suda hidroliz olmaz, ama 11 °C nin üstündeki sıcaklıklarda çözünmüş gaz olarak bulunur. Çözeltileri çok uçucudur ve bunun için ağzı kapalı kaplarda tutulmalıdır. Ultraviyole ışına maruz kaldığında, çözeltideki klor dioksit klorat iyonuna bozunur. Dolayısıyla, çözeltinin dayanıklılığının azalmasını ve klorat

iyonunun istenmeyen oluşumunu önlemek için çözeltiler karanlıkta depolanmalıdır [9].

Klor dioksit pH değeri 2 ile 10 arasındaki çözeltilerde iyonlaşmaz ve sabit kalır. pH değeri yüksek olan sularda aşağıdaki reaksiyona göre klor dioksit orantısız bir şekilde klorat ve klorit iyonuna dönüşür [3].



Klor dioksit atmosfer basıncının üstünde 5,8 psi (40 kPa) basınçta patlayıcıdır ve bundan dolayı ne depolanabilir ne de sıkıştırılabilir. Konsantrasyonu 10 g/L den fazla olan çözeltilerde patlayıcı buhar basıncı bulunur, ama bu özellik su tesislerinde çalışan personel için büyük bir endişe uyandırmaz. Çünkü klor dioksit genellikle 0,1 ile 5 mg/ L arasında dozajlarda kullanılır [3].

Sodyum kloritin bağıl molekül kütlesi 90,44 g/mol dür. Kimyasal formülü NaClO_2 şeklindedir. Yaklaşık 392 °F (200 °C) de bozulur. Genellikle suda çözünür, ancak suyun sıcaklığı arttıkça çözünürlükte artar. Darbe gördüğünde patlayabilen güçlü bir yükseltgendir. On yıldan daha fazla süre dayanabilir ve suyu absorplamaz (hidroskopik değildir) [4].

Sodyum klorit, yeşilimsi sarı sulu çözelti halinde bulunur. Oda şartlarındaki yoğunluğu Tablo 2.2’de verilmiştir[5].

Tablo 2.2. Sodyum kloritin yoğunluğu

Sulu çözeltinin derişimi % (m / m)	Yoğunluk g / mL, 20 °C’de
30	1, 2630
31	1, 2988

Sodyum kloritin sudaki çözünürlüğü sıcaklığa bağılı olarak değişir. Tablo 2.3’ te bu veriler verilmiştir.

Tablo 2.3. Sodyum kloritin çözünürlüğü

Sıcaklık °C	Çözünürlük g / L
5	340
17	390
30	460
45	530
60	550

Derişime bağılı olarak kristallenme noktası Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Sodyum kloritin kristallenme noktası

Sulu çözeltinin derişimi % (m / m)	Kristallenme noktası °C
25	-14, 5
31	3

Sodyum kloritin viskozitesi, derişime bağılı olarak Tablo 2.5' te verilmiştir.

Tablo 2.5. Sodyum kloritin viskozitesi

Sulu çözeltinin derişimi % (m / m)	Viskozite mPa.s, 20 °C'de
25	2, 33
31	3, 26

2.2. Kimyasal Özellikler

Klor dioksit kimyasal yapısı ve davranışı bakımından elementel klordan farklıdır. Küçük, uçucu ve çok güçlü bir moleküldür. Seyreltik sulu çözeltilerde klor dioksit serbest radikal halde bulunur [2]. Yüksek konsantrasyonlarda indirgen maddelerle güçlü reaksiyonlar verir. Klor gazı, oksijen gazı ve ısıyla parçalanarak kararsız bir gazdır. Güneş ışığıyla oksitlendiğinde ayrışır. Klor dioksit reaksiyonlarının son ürünleri klor, klorit ve klorattır [4].

Katı klor dioksit -59 °C' de kırmızımsı bir sıvı haline gelir ve 11 °C' de tekrar gaz haline döner. Sıvı klor dioksit sudan daha büyük bir yoğunluğa sahiptir. Gaz klor dioksitte havadan 2,4 kat daha yoğundur [3].

Sodyum klorit kuvvetli yükseltgen bir maddedir. Asidik çözeltilerle veya klorla, klor dioksit oluşturur ve organik bileşiklerle reaksiyon verir. Üretim işlemlerinden ve ham maddelerden dolayı önemli miktarlarda bulunması muhtemel olan safsızlıklar ve toksik maddeler için sınırlar vardır. Üründeki safsızlıklar Tablo 2.6' daki özelliklere uymalıdır [5].

Tablo 2.6. Safsızlıklar

Safsızlık	Sınır g/kg % (m/m)'lik sodyum klorit
Sodyum klorat (NaClO ₂) en çok	40
Sodyum nitrat (NaNO ₃) en çok	1

NOT – Sodyum klorat, üretim işleminin bir yan ürünü olabilir. Sodyum nitrat, tekstil sanayinde kullanılan özel sınıf sodyum kloritte korozyon önleyici olarak kullanılır.

Toksik maddelerin içeriği, Tablo 2.7.'de belirtilen özelliklere uygun olmalıdır.

Tablo 2.7. Toksik maddeler

Parametre	Sınır mg/kg % 100 (m/m)'lik sodyum klorit	
	Tip 1	Tip 2
Arsenik (As) en çok	1,1	7,5
Kadmiyum (Cd) en çok	1,5	7,5
Krom (Cr) en çok	1,1	7,5
Cıva (Hg) en çok	1,1	3,7
Nikel (Ni) en çok	1,1	7,5
Kurşun (Pb) en çok	1,1	7,5
Antimon (Sb) en çok	1,1	7,5
Selenyum (Se) en çok	1,1	7,5

NOT – Sodyum klorit gibi kuvvetli yükseltgen bir ortamda bulunmayan siyanür, sodyum klorit ile ilgili bir toksit madde değildir. Pestisitler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar, imalat işleminden kaynaklanan yan ürünler değildir.

2.3. Kullanım Alanları

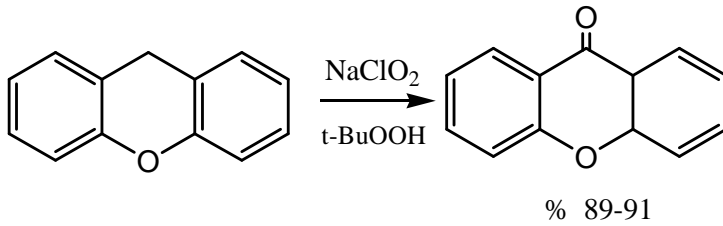
- Tekstil ağartmasında,
- Su arıtımı için dezenfektan ve saflaştırma kimyasalı olarak,
- Suda yosun oluşmasını önleyici madde olarak,
- Tekstil, fiber, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde ağartıcı olarak,
- Şekerin, nişastanın, merhem ve waxların beyazlatılmasında,
- Kanalizasyon atık suyunun sterilizasyonu ve kokunun giderilmesinde,
- Tıpta tedavi edici olarak,
- Biyolojik atık boşaltılmasında,
- Gıdaların işlenmesinde,
- Endüstriyel atık sudan fenolün uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel soğutma sistemlerinde ve kulelerde mikrobik kirlenmeyi kontrol etmede,
- Endüstriyel amonyak tesislerinde klorun yerine,
- Mantar önleyici kimyasal olduğu için gıda işleme şirketleri tarafından meyve ve sebzeleri yıkamada,
- Deterjan kompozisyonlarında küf önleyici olarak,
- Diş macunu ve lens solüsyonlarında kullanılmaktadır [10].

2.3.1. Kullanılmasının avantajları

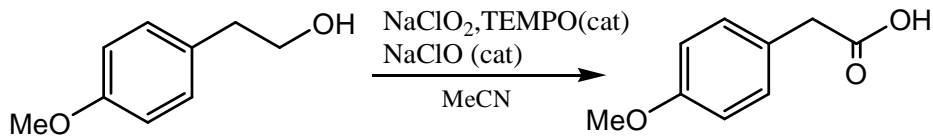
Son yıllarda su dezenfeksiyonu için klora alternatif olarak klor dioksit kullanımına olan ilgi artmıştır. Klor dioksit çok etkili bir bakteriyel dezenfektandır ve virüs bulunduran suların dezenfeksiyonu için klordan daha etkilidir. Biyolojik filmi engeller ve ortadan kaldırır. Kötü koku ve tat problemlerine neden olan fenollerini yok eder. Klor dioksit demir ve manganın ortadan kaldırılmasında klordan daha etkilidir [7].

2.3.2. Organik reaksiyonlarda kullanımı

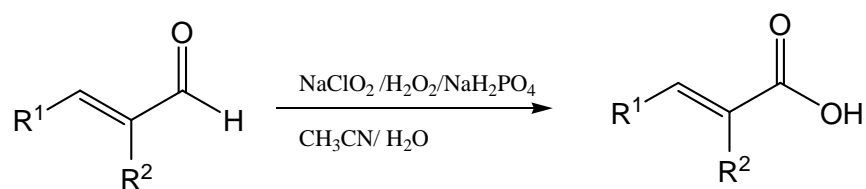
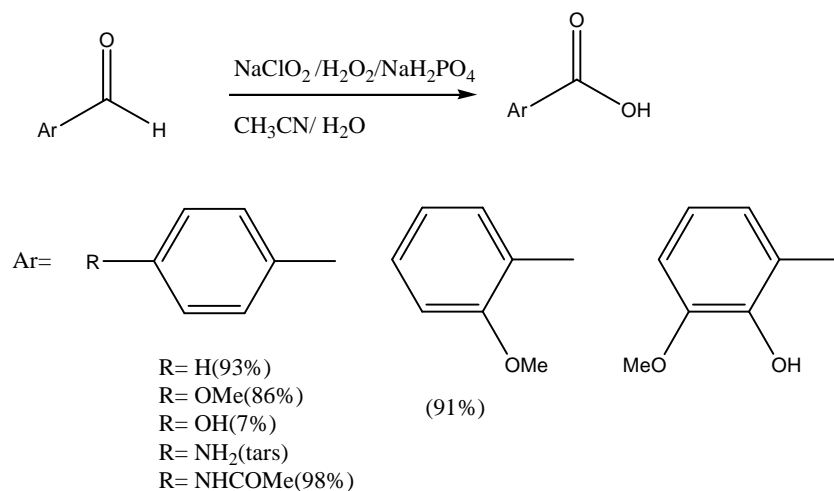
Salvador ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada çeşitli alilik ve benzilik substratların enonlara oksidasyonu stokiyometrik miktarda tetrabütil peroksit eşliğinde veya hidroksi ftalmit birlikteliğinde iyi verimlerle gerçekleştirilmiştir. Bu proses ılımlı şartlarda, geçiş metali kullanılmadan ve sulu ortamda yapıyor olması ekonomik açıdan önemli bir aşamadır [9].



Benzene alilik olarak bağlı olan primer alkollerin benzilik karboksilli aside oksidasyonu TEMPO (2-2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi serbest radikali) katalizliğinde sodyum klorit ile başarılmıştır. Zhao ve arkadaşları bu reaksiyonda 4-metoksifenil alkolü %93-94 verimle 4-metoksifenil asetik aside okside etmeyi başarmışlardır [18].

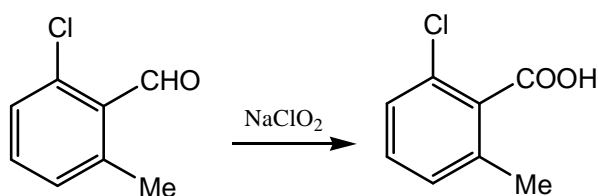


Çeşitli aromatik aldehytlerin ve doymuş alifatik aldehytlerin radikalik mekanizma üzerinden sodyum klorit kullanılarak hidrojen peroksit eşliğinde aromatik karboksilli aside yükseltgenme reaksiyonlarının çeşitli örnekleri Oliver Reiser tarafından özetlenmiştir. Bu tür reaksiyonlar az yan ürünlerin oluşumuyla birlikte ve de ılımlı şartlarda yüksek verimle gerçekleştiği tespit edilmiştir [19].



R¹= Ph; R²= H, Me, Cl, Br (90%)
R²= H; R¹= Me(53%), nPr(88%)
R¹= OEt; R²= Me

2-kloro-6-metil benzoik asit astım ilaçlarında kullanılan önemli bir başlangıç maddesi olup ticari sentezi çok zor aşamalar içermektedir. Özellikle aldehitin 2-kloro-6-floro benzaldehitin yükseltgenmesiyle elde edilen bu ürünün yükseltgenme aşamasında sodyum kloritin kullanılması yüksek verimle ticari olabilecek bir proses gereği elde edilmesi başarılabılmıştır [20].



2.4. Üretim Prosesleri

Sodyum klorit tek ticari üretimi olarak çeşitli kloritlerin elde edilmesinde kullanılır. Bu çözelti katı olarak satılıyor. Teknik derecesinde sodyum klorür dinlendirilir ve aşağı yukarı % 80 oranında sodyum klorit bulunur. Büyük ölçüde üretim sodyum hidroksit çözeltisinde klor dioksitin tepkimesine dayanır. Burada hidrojen peroksit indirgen olarak kullanılır. Sodyum klorit; klor dioksit üretimi, sodyum klorit üretimi, izolasyon ve saflaştırma olarak 3 safhada üretilir [8].

Klor dioksit üretimi:

1. adım: Sodyum klorattan klor dioksit üretiminde en yaygın Hooker R-2 metodu klor dioksit üretimi için başlıca beş metottan biridir. Üretim sırasında yaklaşık eşit oranlarda sodyum klorit ve sodyum klorat ikisi birden reaksiyon kazanına pompalanır. Ayrıca tepkimeye derişik sülfürik asit eklenir. Sonra üretilen klor dioksitin seyreltilir ve hızlı bir şekilde konteynere en alttan hava kabarcığı gönderilir. Bu işlem sırasında klor gazı ve klor dioksit ikisi birden oluşur [8].

2. adım: Bu gazlar reaksiyon ortamından uzaklaştırılır. Klor dioksit soğuk su kuleleri tarafından absorplanarak uzaklaşır. Klor gazı, sodyum ve kalsiyum hipoklorit kaplamalı ayırma kulelerinde gerçekleşir. Bu metot da klor dioksit için ürün % 95 civarında üretilmektedir [8].

Sodyum klorit üretimi:

3. adım: Klor dioksit, sodyum hidroksitin sürekli serin çözeltisine pompalanır. Bu bileşikler, yaklaşık olarak eşit miktarlarda sodyum klorit ve sodyum kloratla tepkimeye girer. Su ve oksijende oluşturulur. Sodyum klorat oluşumunu en aza indirmek için indirgeyici maddeler eklenir. Genellikle hidrojen peroksit kullanılır, bununla birlikte sodyum peroksit ve sodyum amalgam da görev alabilir. Bu adım yakından izlenmelidir. Çünkü son üründe istenmeyen sodyum klorat oluşur [8].

İzolasyon ve Saflaştırma:

4. adım: Sodyum klorat üretimini en aza indirmek için sodyum klorit üretmeden önce sodyum klorat indirgenmiş olmalıdır. Bu işlem fazladan hidrojen peroksit ekleyerek yapılır [8].



5. adım: Sodyum kloritin saflaştırılmasında kısmi kristalizasyon kulesine reaktif çözeltisi pompalanır. Bu yöntemde sodyum klorit ve diğer tuzlar arasında oluşmuş olabilen yüksek çözünürlük farklılıklarından yararlanır. Saflaştırmadan sonra sodyum klorit çözeltisi buharlaştırılır ve kurutulur. Eğer susuz ürün oluşursa buharlaştırılan toz 100 °F (38 °C) deki su ile karıştırılır. Çözelti 77 °F (25 °C) ye soğutulur ve doyurulur. Bu durumda susuz tuz kendiliğinden çözeltinin dışında kristallenir. Dönen kazanda kristaller sıcak buharlı kurutucu kullanılarak izole edilir ve sonuç olarak toz ya da ufalanmış taneler elde edilir. Bazen birden fazla kurutma işlemine gerek olabilir [8].

6. adım: Susuz tuz toz, granül veya çözelti haline dönüştürülebilir. Granüller daha sık kullanılır çünkü oluşturulabilen homojen bileşimleri, düşük toksik riskleri ve yangın tehlikeleri ile güvenli taneciklerdir. Tipik metotlar kullanılarak granüllerin tanecik boyutu kontrol edilebilir. Paketlemeden önce güvenli kullanımı için sodyum klorit sodyum klorür ile karıştırılır [8].

7. adım: Çözeltiler, karıştırma teknesinde surfaktantlar, tamponlama ajanları ve çeşitli antikorozyf ajanlar ile toz sodyum klorit karıştırılarak hazırlanır. Bu çözeltiler ticari ağartma işlemleri ve son derece kararlı formüle edilebilen işlemler için kullanılır [8].

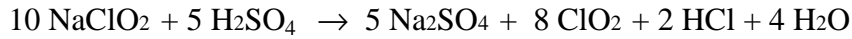
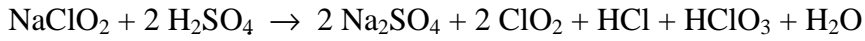
8. adım: Son kullanım için sodyum klorit çözeltisi toplayıcı tank, tankerli kamyonlar ve plastik konteynerlerde ambalajlanır. ABD’de, toz veya ufalanmış tanecikler halindeki sodyum klorit astarlı davulda dağıtılmaktadır. Güvenlik kaygıları nedeniyle katı sodyum kloritin toplu taşınmasına izin verilmemektedir [8].

2.4.1. Klor dioksit üretimi

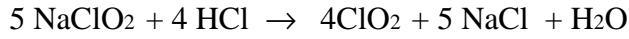
Klor dioksit birkaç farklı yöntemle üretilebilir, ama en yaygın proses olarak sulu ya da gaz klor kaynaklarından biri ile % 25' lik NaClO₂ çözeltisinin reaksiyonundan faydalanılır. Çeşitli yöntemler aşağıda daha ayrıntılı olarak açıklanmıştır [3].

2.4.1.1. Asit: klorit çözeltisi yöntemi

Klor dioksit üretimi için asitlendirme metodu eski bir tekniktir. Sodyum klorit çözeltisine sülfürik ya da hidroklorik asitten biri ilave edilir. Sülfürik asit kullanımı için ortak reaksiyonlar vardır:



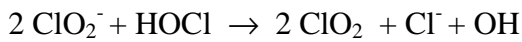
Hidroklorik asit sülfürik asitten daha çok tercih edilir, çünkü hidroklorik asitle daha yüksek verimli klor dioksit üretilir [3].



Bu metotlar su arıtmada kullanılır, çünkü klor dioksit verimi düşüktür. Örneğin; yukarıdaki reaksiyonda her 5 mol sodyum klorit için 4 mol klor dioksit üretilir, onun için maksimum dönüşüm sadece % 80' dir [4].

2.4.1.2. Klor çözeltisi: klorit çözeltisi yöntemi

Bu teknikte klor dioksitin üretimi için sulu klordan yararlanılır.



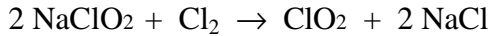
Ürünler geliştirilmiş olacakları için stokiyometrik ihtiyacından % 200-300 daha sulu klor, klor dioksit üreticilerine eklenir. Bu problem, moleküler klor ve hipokloröz asidi çözeltilerinin pH değeri düşürülerek son sistemlerde en aza indirilmiştir. Kurulmuş bu teknikte bir problemde üreticilerde klorat üretilmesidir [4].

Klor dioksit üretimi için sulu klor çözeltisinin kullanımına ilave bir zorluk da daha önce tarif edilen asit metodu hariç diğer bütün metotlardan reaksiyona girme oranının daha yavaş olmasıdır. Bu sistem için üretim oranı, her gün yaklaşık 1000 sterlidir [3].

Birleşik Devletlerde kullanılmayan diğer bir sulu klor metodu da Fransız Döngü'dür. Çözelti doygun hale gelene kadar ortamdaki suyun değerlendirilmesi için klor gazı eklenir. Çözelti sonra sıvı sodyum klorit ile klor dioksit formu reaksiyonundan elde edilir [4].

2.4.1.3. Gaz klor: sıvı ya da katı klorit sistemleri

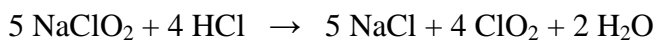
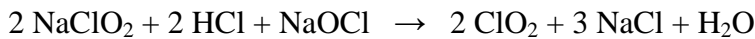
Bazı üreticiler klor gazı ile sıvı sodyum kloriti reaksiyona sokarak klor dioksit üretir. Bu sistemde, klor gazıyla sodyum klorit vakum altında reaksiyona sokulur[4].



Reaksiyon hızlı ve nötr pH değerinde meydana gelir. Çözeltide %2'den daha az klorla %95-99'lük klor dioksit üretilebilir [4].

Klor dioksit üretim teknolojisinde son zamanlarda tescilli üretim sistemi CDG teknolojisi tarafından bir yenilik yapılmıştır. Burada kartuş formunda katı sodyum klorit ile seyreltilmiş klor gazı reaksiyona sokulur. Sonuç olarak doğrudan su eklenir ve yüksek saflıkta klor dioksit üretilir [3].

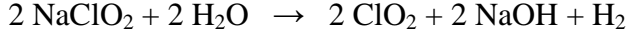
Klor dioksidin dezenfeksiyon uygulamaları için üretiminde, sodyum klorit ya da sodyum klorit-sodyum hipoklorit metotlarından birinden yararlanır [2].



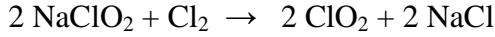
Bu metotlar ile yüksek verimli sodyum klorit dönüşümüyle klor dioksit üretilebilir, ancak birbirine benzemeyen bu proseslerden sodyum klorit-hidroklorik asit yöntemi

klorun tamamını serbest klor dioksit d6n6st6r6r, fakat klor dioksitin eşdeğer miktarının 6retimi i7in % 25'ten fazla sodyum klorite ihtiya7 vardır [2].

Klorit 76zeltisinin elektroliz edilmesiyle 6retilen klor dioksit y6ksek saflıktadır [3].



Y6ksek saflıktaki klor dioksit gazı (%7,7 hava ya da azot i7eren) katı sodyum klorit ile klor gazı seyreltiğinde, gaz-katı metoduyla 6retilir [3].



2.4.2. Sodyum klorit 6retimi

Sodyum kloritten klor dioksit 6retilmesinde reaksiyon koşulları hafiftir, sodyum klorit mini-type 6reticilerde klor dioksit 6retimi i7in ana beslenme stok kimyasalıdır. Kağıt hamurunun ağartılmasında, suyun saflaştırılmasında, tıbbi tedavilerde, biyolojik atık boşaltılmasında, gıdaların işlenmesinde ve end6striyel atık sudan fenol6n uzaklaştırılmasında klor dioksitin sulu 76zelteleri 6nemli 6l76de kullanılır. Klor dioksit genel olarak seyreltilmiş asitteki sodyum kloritten 6retilir, bu yol sodyum klorat ile 6retilmesinden daha kolaydır. Bu y6zden piyasada sodyum klorite b6y6k bir talep vardır [10].

Sodyum klorit iki Şekilde 6retilir. Bunlar; elektroliz ve red6ksiyon metotlarıdır. Sodyum klorit 6retiminde bir7ok tesiste red6ksiyon metodu kullanılırken, elektroliz metodu y6ksek yatırımlarda ve karışık işlemlerde kullanılır [12]. Sodyum klorit 6retimi azaltıcı etkin madde i7eriği ile birlikte iki adımdan oluşur. Bunlar; s6lf6rik asit i7inde sodyum klorat reaksiyonundan klor dioksit hazırlanması ve sodyum hidroksit 76zeltisinde klor dioksitin azaltıcı etkin madde ile olan reaksiyonudur [14].

End6striyel 6retimde; klor dioksit 6retiminde, genel olarak k6k6rt dioksit, hidroklorik asit, sodyum klor6r, metanol ve son zamanlarda 7oğunlukla hidrojen peroksit (y6ksek asitte) gibi azaltıcı fakt6rler ile sodyum kloratın red6ksiyonu temel alınmaktadır [15].

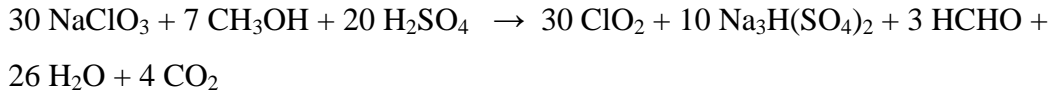
Klor dioksit üretmek için klorür temelli uygun yaklaşımlar vardır. R2, R3, R5 ve R6 şeklinde isimlendirilmiştir. Tipik olan reaksiyonun ana stokiyometrisi şöyledir:



Klorür iyonlarının azaltıcı faktör olarak kullanılmasının bir dezavantajı, her bir mol klor dioksit oluşumu için klor gazının yarım molü ve 1 mol sodyum sülfat üretilir. Endüstride, üretilen klor dioksidin saflaştırılması için klorun absorplanmasında sodyum klorit kullanılır [16].

2.4.2.1. Metanol temelli proses

Solvey ve R8 prosesleri, klor dioksidin metanol temelli üretimidir. R8 reaksiyonu stokiyometrisi aşağıdaki gibidir:



Metanol temelli proseslerde klor üretilmez.

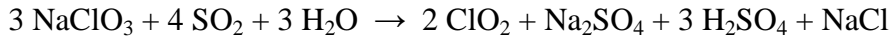
Metanol temelli prosesin dezavantajları:

- Metanol; formaldehit (H_2CO), formik asit (HCOOH) ve karbon dioksidin oksidasyonunda ilk adımdır. Ticari üreticilerde, formik asit oksidasyonu yavaşır ve formik asit yan üründür.
- ClO_2 ile ağartmada kullanıldığında reaksiyona girmeyen metanol atık su arıtma sistemlerine bağlı olan bir kirlilik içerir.
- Bu prosesle küçük sanayi işletmelerinde kullanılacak atık sodyum sesquisülfat üretmek için yüksek asidik ortam gereklidir.
- Yanıcı bir kimyasal olan metanol işletmelerde tehlike oluşturmaktadır [10].

2.4.2.2. Kükürt dioksit temelli proses

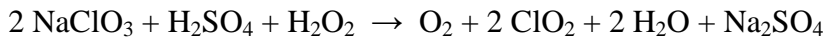
Bu proseste kükürt dioksit varlığında oluşan kirliliğe karşı savunmasız klor dioksit üretilir. Bu proseste ayrıca klor bulunur. Mathieson prosesi ve R1 buna benzer proseslerdir [10].

Reaksiyon:



2.4.2.3. Hidrojen peroksit temelli proses

Hidrojen peroksidin azaltıcı faktör olarak kullanıldığı reaksiyon stokiyometrisi:

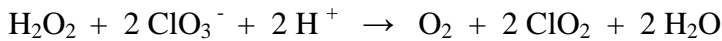


Bu prosesin avantajları:

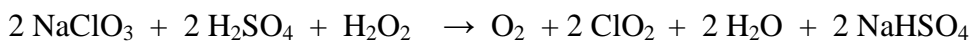
- Daha az Na_2SO_4 üretilir.
- Organik indirgeme ajanları yok edilir.
- Önemli miktarlarda klor yan ürün olarak üretilir.
- Daha hızlı reaksiyon verir.

Kükürt dioksit ve metanol temelli proseslerle karşılaştırıldığında, aynı reaksiyon koşullarında hidrojen peroksit temelli proses %95'ten fazla verimle çalışırken diğerleri %90 civarındadır [10].

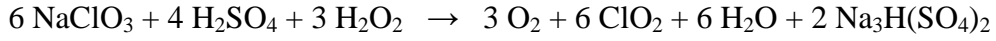
Sülfürik asidin indirgen madde varlığında hidrojen peroksit ile birlikte sodyum kloratı indirgeyerek klor dioksit oluşturmasının reaksiyon denklemi [13]:



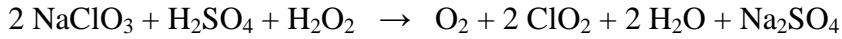
Sülfürik asit konsantrasyonu 5,5 mol/L' den yüksek olduğu zaman, üretilen tuz bisülfattır. Reaksiyon denklemi:



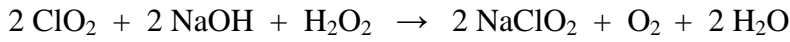
Sülfürik asit konsantrasyonu 2,5 mol/L ile 5,5 mol/L arasında olduğu zaman yan ürün olarak az miktarda klor bulunur. Reaksiyon hızı ve verimi yüksektir, küçük bir miktarda sodyum sesquisülfat üretilir [10]. Reaksiyon denklemi:



Sülfürik asit konsantrasyonu 1 mol/L ile 2,5 mol/L arasında olduğu zaman yüksek bir reaksiyon hızı kazanılır, katalize gerek yoktur ve nötr tuz üretilir [10]. Reaksiyon denklemi:



Klor dioksit absorpsiyonunun reaksiyon stokiyometrisi:



Sıcaklık 40 °C iken NaClO₃ dönüşümü %75 dir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça, sodyum klorat dönüşümü de artar. Sıcaklık aralığı 50-70 °C ise, dönüşüm hemen hemen %100' dür. Bu sıcaklık aralığında yüksek bir verim yakalanır. Sıcaklığın 100 °C'yi aşması halinde, klor dioksit ayrışır ve klor üretilir [14].

Sülfürik asit konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızlı olur ve daha yüksek sodyum klorat dönüşümü olur. H₂SO₄ konsantrasyonu 4 ile 5,5 mol/L arasında olduğunda sodyum klorat dönüşümü katalizör kullanmadan % 95' lere ulaşır [13].

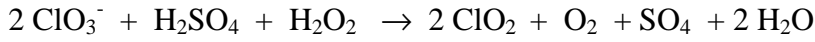
$C_{\text{H}_2\text{O}_2} / C_{\text{NaClO}_3}$ oranı artarsa, NaClO₃ dönüşümü azalır. En iyi sodyum klorat dönüşümü için $C_{\text{H}_2\text{O}_2} / C_{\text{NaClO}_3}$ ' in molar oranı 2,3 olarak bulunmuştur. Bu oran yükselirse reaksiyon hızı düşmektedir [16].

2.4.3. Gelişen teknolojiler

Son geliştirilen bir teknolojiyle elektrolit hücre yoluyla geri dönüşümlü %25' lik sodyum klorit çözeltisinden klor dioksit üretilir. Elektrolitik hücre tarafından klor

dioksit üretimi sınırlıdır bununla birlikte şu anda bunlar sadece küçük sistemler için uygundur [3].

Diğer bir üretim yöntemi sodyum klorat kullanımını içerir. Bu işlem uzun zamandır kağıt endüstrisinde kullanılmıştır, fakat yakın zamanda içme suyu tesislerinde de kullanılmaya başlanmıştır. Bu sistem aşağıdaki reaksiyona göre hidrojen peroksit ve sülfürik asidin aşırısı kullanılır [3].



İçme suyu endüstrisinde başarıyla sonuçlanan bu metotta problemler önlenir. Örneğin insan sağlığına tehlikesi olan perklorat iyonu asidik koşullar altında ve aynı zamanda sodyum klorat çözeltisinde zararsız hale gelir. Ayrıca, bu prosedür, hidrojen peroksit ve sülfürik asitten oluşan bir yan ürün çıktısı oluşturur ki, bu su uygulamaları için atık problemi yaratır [3].

2.5. Depolama Şartları

2.5.1. Klor dioksidin depolanması

Klor dioksit sıvı olarak en iyi 4 °C' de depolanır. Bu sıcaklıkta oldukça kararlıdır. Klor dioksit uzun süre saklanamaz, çünkü klor ve oksijene yavaşça parçalanır. Nadiren gaz olarak depolanır, çünkü basınç altında patlayıcıdır. Havada %10 dan fazla klor dioksit içeren konsantrasyonlarının patlama tehlikesi vardır. Sulu çözeltide klor dioksit kararlı ve çözünmüş halde bulunur. Sulu çözeltiler yaklaşık %1 klor dioksit içerir ve güvenli depolanabilmesi ısı ve ışıktan korunan şartlar altında olur. Klor dioksit kararsız ve patlayıcı olması nedeniyle nadiren taşınır [7].

2.5.2. Sodyum kloritin depolanması

- Depolama sırasında patlayabilir.
- Korozyona neden olur.
- % 25 - 30' luk çözeltiler veya %80' lik katı ürün halinde bulunur.

- Suda çözünen toz ya da sulu çözeltiler halindedir.
- Paketlenmesi: Çözelti ise plastik konteyner varil, tote tank, tanker truck
Toz halinde veya ince tabaka halinde ise, kaplanmış drum
Katı halinin bulk transferine güvenlikten dolayı izin verilmemektedir.
- Paketlenmeden önce katı sodyum klorit, sodyum klorür ile karıştırılmaktadır. (Kolay taşınabilmesi için)
- Konsantre edilmiş ClO_2^- zehirlidir.
- Üretim tesisinde mutlaka temiz hava sirkülasyonu olmalıdır.
- ClO_2^- gazı aynı zamanda koroziftir. Sodyum klorit çözeltileri özel olarak kaplanmış konteynerlerde depolanmalıdır. Cam, porselen, bazı plastik veya çömlek yapılar kullanılabilir. Günümüzde titanyum en dirençli metaldir. Tekstil endüstrisinde molibden paslanmaz çelik, sodyum klorit ağartma çözeltilerinin depolanmasında kullanılır.
- Cihazlarda korozyona neden olur. Bu nedenle, molibden içeren krom nikelli paslanmaz çelik, titan, seramik, cam epoksi reçine laminantları, V4A çeliğinden yapılmış cihazlarda kullanılabilir.
- Soğuk bekletme yöntemleri için uygun değildir.
- Depolama yeri aşırı sıcak veya soğuk olmamalıdır. Direkt güneş ışığından korunmalıdır.
- Sıcaklık $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($212\text{ }^\circ\text{F}$) aşmamalıdır [11].

BÖLÜM 3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Piyasadan alınan sodyum klorit numunelerindeki % sodyum klorit ve klor dioksit içeriğini bulmak için çeşitli yöntemler vardır. Bunlar; iyodometrik metot, amperometrik metotlar(I ve II) ve DPD metodudur.

İyodometrik metot, iyodürden serbest iyoda ayrışabilme yeteneği sayesinde çok kesin bir yöntem olarak görülür. Buna rağmen klor dioksit, klorit, klor, hipokloritin ayrıştırılması bu teknikle çok kolay değildir [1].

Amperometrik metotlar (amperometrik I ve II) bir çözelti içinde çeşitli klor türleri bulunduğu biliniyorsa kullanışlıdır. Değişik klor tiplerinin oranlarının bulunmasında isabetli sonuçlar verir. Ancak yüksek analitik yetenek ve özel aletler gereklidir [1].

DPD metodu hem kolay uygulanabilirdir hem de değişik klor türleri ve klor dioksidi ayırt edebilir. Amperometrik metot kadar hassas olmasa da genel kullanım için yeterli kalitededir [1].

3.1. İyodometrik Metot

Saf klor dioksit çözeltisi, sodyum klorite yavaş yavaş seyreltik sülfürik asit eklenmesiyle elde edilen klor dioksit gazından hazırlanır. Gaz karışımından klor gibi maddeler NaClO_2 filtresi (gaz temizleyici) kullanarak ayrıştırılır. Klor dioksit, asetik asit veya sülfürik asit ile asitlendirilerek potasyum iyodür çözeltisinden iyodu ayırır. Ayrıştırılmış iyot, indikatör katılarak ayarlı sodyum tiosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) çözeltisiyle titre edilir [1].

Bu metotta yüksek sıcaklık ve yoğun ışık çözelti kararlılığını etkiler. Klor dioksit kaybını azaltmak için çözelti karanlık buzdolabında bekletilmeli ve deney düşük sıcaklık ve loş ışıkta yapılmalıdır [1].

Reaktif olarak sülfürik asit, potasyum iyodür, ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi (0.1 N), indikatör çözeltisi(nişasta çözeltisi) gereklidir.

Titre etmeden önce klor dioksit ile asidin ve KI' ün 5 dakika reaksiyona girmesine izin verilir.

3.2. Amperometrik Metot I

Fenilarsin oksit ile dört titrasyon sonucunda bağımsız klor (hipoklorit ve hipokloröz asit), kloramin, klorit ve klor dioksit ayrı ayrı tespit edilebilir. İlk titrasyon adımı NaOH eklenerek pH'ı 12'ye çıkararak klor dioksidin klorit ve klorata çevrilmesini takiben pH 7'ye nötralizasyonu ve bağımsız klor reaksiyonunu içerir. İkinci titrasyonda örneğe KI eklenip alkali gibi davranılarak pH tekrar 7'ye ayarlanıyor. Titrasyon bağımsız klor ve mono kloramin ortaya çıkarır. Üçüncü titrasyon KI eklenip pH'ın 7'ye ayarlanmasını ve bağımsız klor, monokloramin ve klor dioksidin beşte birinin titre edilmesini gerektirir. Dördüncü titrasyon da yeterli H₂SO₄'ün eklenerek pH'ın 7'ye indirilmesi tüm klor dioksit, klorit ve tüm bağımsız klorun titrasyona eklenen KI'dan iyodun koparılmasını mümkün kılar [1].

Reaktif olarak standart fenilarsin oksit çözeltisi, fosfat tampon çözeltisi, potasyum iyodür çözeltisi, asidik tampon çözeltisi, sodyum hidroksit çözeltisi (6M), sülfürik asit çözeltisi (3M) gereklidir [1].

3.3. DPD Metot

DPD; N, N dietil-p-fenilendiamindir. Bu metodun ilk adımında klor dioksit ortaya çıkar, fakat klor dioksidin klorit iyonuna indirgenmesi toplam klor içeriğinin sadece beşte birine karşılık gelir. Numune asitlendirilirse ortamdaki iyodun da etkisiyle klorit reaksiyona girer. Bikarbonat eklenerek nötralize edilirse numunenin rengi

değişir böylece üründeki klor dioksidin toplam klor içeriği bulunur. Numunede klorit varsa bu işlem asitlendirme ve nötralizasyon aşamasında yapılır. Klor dioksit indirgemesi sonucu oluşanın dışında klorit varsa klorit konsantrasyonunun iki katı pozitif hata oluşur. Çeşitli klor içerikli karışımları hesaplamak için öncelikle glisin ile serbest klorun kontrol altına alınması gerekir. Sonra DPD reaktifi ile reaksiyona sokulur. Glisin serbest kloru hemen kloramin asidik aside çevirir ama klor dioksidi etkilemez [1].

Reaktif olarak; fosfat tampon çözeltisi, N,Ndietyl-p-fenilendiamin indikatör çözeltisi, standart demir amonyum sülfat (FAS), potasyum iyodür çözeltisi, potasyum dikromat çözeltisi, baryum difenilamino sülfanat, sodyum arsenit çözeltisi, kükürtlü asetamid çözeltisi, glisin çözeltisi, sülfürik asit çözeltisi, sodyum bikarbonat çözeltisi, EDTA (etilen diamin tetraasetik asidin disodyum tuzu) gereklidir [1].

3.4. Amperometrik Metot II

Amperometrik metot I de olduğu gibi bu metotta da birçok klor çeşidinin titrasyonu başarıyla gerçekleştirilir. Hesaplamalarda her tür için konsantrasyon belirlenir. Klorun iyot etkisiyle indirgeme reaksiyonu pH' a bağlıdır [1].

Numunedeki klor, klor dioksit, klorit ve kloratın saptanmasında ilk adım pH 7' de serbest ve serbest olmayan tüm klorun ve ClO_2 'nin beşte birinin, daha sonra pH 2'ye düşürülerek kalan ClO_2 'nin ve bütün kloritin belirlenmesidir. İkinci adım ClO_2 'nin azotla temizlenerek ve iyodürle pH 7'de reaksiyona sokularak kalan klorun uzaklaştırılması, daha sonra pH' ın 2' ye düşürülüp klorun saptanarak numunenin hazırlanmasıdır. Üçüncü adım numunenin hidroklorik asitte indirgendikten sonra tüm oksitlenmiş klor türlerinin (klor, klor dioksit, klorit, klorat) belirlenmesidir [1].

Reaktif olarak ayarlı sodyum tiyosülfat (0,1 N), standart fenilarsin oksit, fosfat tampon çözeltisi, katı potasyum iyodür, sodyum fosfat çözeltisi, potasyum bromür çözeltisi (%5), hidroklorik asit çözeltisi (2.5 N) gereklidir [1].

Bu çalışma Türkiye' ye yurt dışından gelen sodyum klorit numunelerini denetlemek ve değişik şartlarda kararlılıklarını gözlemek amacıyla yapılmıştır. Piyasadan alınan İspanya kökenli Ercros, Hindistan kökenli Shree chlorrates ve Amerika kökenli Oxychem sodyum klorit numuneleri çeşitli kirlenmelere tabi tutulmuştur ve belli bir süre bekletilmiştir. Daha sonra yapılan analizlerle bozunabilme şartları bulunmuştur. Ayrıca gelen örnekler farklı sıcaklıklarda normal olarak ve vakum altında belli oranlarda buharlaştırılarak sodyum klorit konsantrasyonu arttırılmış ve katı sodyum klorit elde edilmiştir. Yukarıda anlatılan analiz yöntemlerine göre uygun bir analiz yöntemi seçilmiştir. Seçilen metoda göre çalışmalar yürütülmüştür.

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Materyaller

4.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

1. Magnetik ve Mekanik Karıştırıcılar
2. Isıtıcı
3. Elektronik Terazı
4. Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları ve balonjojeler, huniler, erlenler, beherler, büret, pipetler, bagetler, mezür, saat camı
5. Geri soğutucu
6. Vakum pompası
7. pH metre
8. Termometre
9. Spatül, piset, pens, puar, pH kağıtları, magnet, cam saklama kapları
10. Piknometre
11. Etüv

4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), potasyum iyodür (KI), %36,5' luk hidroklorik asit (HCl), nişasta, %98' lik sülfürik asit (H_2SO_4), katı sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3), kloroform(CHCl_3), amonyak (NH_3), nitrik asit (HNO_3), asetik asit (CH_3COOH), fenolftaleyn, metil kırmızısı.

4.2. Analizler

Bu analizde sülfürik asidin fazlası ile iyodometrik titrasyon yapılır. Bu yöntem, iyodür iyonunun kloritler üzerindeki indirgeme etkisine ve ardından oluşan iyodun sodyum tiyosülfat ile redoks titrasyonu ile tayinine dayalıdır.

4.2.1. Potasyum iyodür (KI) çözeltisi, 100 g/L' lik hazırlanması

100g potasyum iyodür tartılır ve 1L'lik bir balona alınır. Üzerine balonun işaretine kadar saf su ilave edilir ve çözülür.

4.2.2. Hidroklorik asit çözeltisi hazırlanması, (0,1N)

%36,5' luk hidroklorik asit çözeltisinden 2,1 mL alınıp içinde bir miktar su bulunan 250 mL lik balona konur ve balonun işaretine kadar saf su ilave edilir.

4.2.3. Hidroklorik asit çözeltisinin ayarlanması

0,05 gr sodyum karbonat alınıp 80 mL suda çözülür. Birkaç damla metil kırmızısı ilave edilir. Bürete hazırlanan 0,1 N HCl çözeltisi konur. Dönüm noktasına kadar titre edilerek sarfiyat bulunur. Sonuç kaydedilir ve hesaplamalar yapılır.

4.2.4. Sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanması, (0,1 N)

2 gr katı sodyum hidroksit alınıp 500 ml suda çözülür.

4.2.5. Sodyum hidroksit çözeltisinin ayarlanması

Sodyum hidroksit çözeltisinden 15 mL bir erlene alınır. Birkaç damla fenolftaleyn indikatörü ilave edilir. Bürete hazırlanan ayarlı 0,1 N HCl çözeltisi konur. Dönüm noktasına kadar titre edilerek sarfiyat bulunur. Sonuç kaydedilir ve hesaplamalar yapılır.

4.2.6. Sülfürük asit çözeltisi hazırlanması, (50 g/L)

% 98' lik sülfürük asit çözeltisinden 27,2 mL alınıp içinde bir miktar saf su bulunan 1L' lik balona konur ve balonun işaretine kadar saf su ilave edilir.

4.2.7. Sülfürük asit çözeltisi ayarlanması

15 mL 0,1 N ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi bir erlene alınır. Üzerine 3 damla metil oranj indikatörü damlatılır. Hazırlanan sülfürük asit bürete konur ve titrasyona başlanır. Sonuç kaydedilir ve hesaplamalar yapılır.

4.2.8. Nişasta indikatör çözeltisi , %1 (m/m)' lik hazırlanması

1g nişasta, 5 mL su ile bulamaç yapılır. Üzerine 90 mL kaynar su ilave edilir. Nişastanın çözünmesi için karıştırılır ve çözelti soğutulur. Belirsiz dönüm noktasına yol açacak şekilde nişastanın bozunmasını önlemek için, bu çözeltinin buzdolabında tutulması gerekir. Çözelti soğukta muhafaza edilir ve bir hafta içinde kullanılır.

4.2.9. Sodyum tiyosülfat çözeltisi hazırlanması, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol/L}$

24,8 g sodyum tiyosülfat suda çözülür. Koruyucu olarak 0,5 mL kloroform ilave edilir, 1000 mL' lik bir ölçülü balonda işaretine kadar su ile tamamlanır ve iyice karıştırılır.

4.2.10. Sodyum tiyosülfat çözeltisi ayarlanması

Bu çözeltinin ayarlanması, darası alınmış bir behere 0,1mg yaklaşımla 80 mg primer standart potasyum dikromat tartılır. Beher içeriği, 250 mL' lik kapaklı bir erlene konur, 50 mL su ve 1g potasyum iyodür ilave edilir ve çözünmesi için karıştırılır. 7 mL hidroklorik asit çözeltisi (hacimce 1+1 seyreltilmiş) ilave edilir, karıştırılır ve 5 dakika süre ile beklemeye bırakılır. Çözelti açık sarı oluncaya kadar sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. 2,5 mL nişasta çözeltisi ilave edilir ve dönüm

noktasına, yani mavi-siyah rengin kaybolmasına kadar titre edilir. Kullanılan hacim kaydedilir.

Ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisinin derişimi, c , mol/L olarak aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$c = m / V \cdot 49,0317$$

Burada;

m : Tartılan potasyum dikromatın ($K_2Cr_2O_7$) kütlesi, mg

V : Kullanılan ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, mL dir.

4.2.11. Numunelerin yoğunluk ölçümü

Ercros, Shree chlorates ve Oxychem numunelerinin yoğunluğu piknometre ile ölçüldü. Kapağı ile birlikte tartımı alınmış piknometrenin içine yoğunluğu bulunacak numuneden ağzına kadar dolduruldu. Kapağı kapatılıp taşan numuneler silindikten sonra piknometrenin tartımı alındı. Bu tartımdan piknometrenin darası çıkarılıp 50 mL olan hacmine bölündüğünde yoğunluk bulundu.

4.2.12. Sodyum klorit analizi

Otomatik pipet kullanılarak 0,1 mL sodyum klorit numunesi ağzı sıkıca kapatılabilen kapaklı 250 mL' lik bir erlene aktarılır. Sırasıyla 25 mL saf su, 10 mL KI çözeltisi, 5 mL H_2SO_4 çözeltisi ilave edilir.

Erlenin kapağı kapatılır ve 5 dk süre ile karanlıkta beklemeye bırakılır. Deney çözeltisi 5mL nişasta çözeltisi varlığında ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Çözelti mavi-siyah renkten renksiz hale döndüğünde dönüm noktasına ulaşılır. Kullanılan hacim kaydedilir.

$$c_8 = V_1 \cdot c \cdot 2,262 / V_0 \cdot d$$

Burada;

V_1 : Titrasyon için gereken ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, mL,

c : Ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisinin derişimi, mol/ L,

V_0 : Deney numunesinin hacmi, mL,

d : Sodyum klorit çözeltisinin yoğunluğu, g/ mL dir.

Formülde V_0 . d yerine deney numunesinin kütlesi (m) de yazılabilir.

4.2.13. Sodyum klorit buharlaştırılması ve analizleri

Ercros NaClO_2 numunesinden 100 gr bir behere alındı. Çeker ocakta $50\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda buharlaştırma işlemi yapıldı. Numune $50\text{ }^\circ\text{C}$ ' de %20, %30, %40, %50 ve %60 oranlarında buharlaşma olana kadar buharlaştırma işlemine devam edildi. Aynı işlemler $75\text{ }^\circ\text{C}$, $100\text{ }^\circ\text{C}$ ve $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de yapıldı. Isıtıcıda buharlaşma işlemi bitince beherin ağzı cam saatiyle kapatılıp soğutulmaya bırakıldı. Soğuyan çözeltide klorit tayini yapıldı ve sonuçlar kaydedildi. Buharlaştırma işlemi Shree chlorates ve Oxychem numunelerine de uygulandı. Bu numuneler $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sadece %50 buharlaştırma yapıldı. Sonuçlar karşılaştırıldı.

4.2.14. Sodyum kloritin vakum altında buharlaştırılması ve analizleri

Reaksiyon balonuna 100 gr numune koyup vakum destilasyonu kuruldu. Geri soğutucudan soğuk su geçirildi ve toplama balonuna vakum bağlanıp reaksiyon balonu su banyosunda ısıtıldı. Çıkan klor gazını gidermek için ortama oksijen verildi. Reaksiyon oluşumuna göre oksijen ayarlandı. $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılan numune buharlaştırıldı. Buharlaşıp geri soğutucuda yoğunlaşan numune toplama kabına aktarıldı. Ercros, Shree chlorates ve Oxychem numuneleri bu vakum destilasyonunda % 50 buharlaştırıldı. Soğutulup klorit tayini yapıldı. Yoğunlaşıp toplama kabında biriken çözeltiye de klorit tayini yapıldı. Sonuçlar kaydedilip karşılaştırıldı.

4.2.15. Sodyum klorit haslık tayini

Ercros, Shree chlorates numunelerinden 40'ar mL saklama kaplarına alındı. Üstlerine % 0,5 oranında asit ve baz ilave edildi. Ayrıca % 1 oranında hidroklorik asit de ilave edildi. İlave edilen asitler hidroklorik asit, asetik asit ve derişik nitrik asittir. İlave edilen bazlar ise amonyak ve sodyum hidroksittir. % 0,5 ve % 1 oranında hidroklorik asit ilave edilen Ercros, Shree chlorates numunelerine 1 saat ve 72 saat sonra klorit tayini yapıldı. % 0,5 oranında ilave edilen sodyum hidroksit numuneleri 1 saat ve 72 saat sonra klorit analizi yapıldı. Bütün numuneler 1 ay karanlıkta bekletildi ve 1 ay sonunda klorit tayini yapıldı. Sonuçlar kaydedilip, karşılaştırıldı.

Ercros, Shree chlorates numuneleri aynı zamanda 40 °C' ye ayarlı etüve ve 4 °C'deki buzdolabına koyuldu. Bir ay sonra bu numunelere de klorit tayini yapıldı.

Ayrıca Ercros, Shree chlorates numuneleri 1 ay boyunca güneşte bırakıldı. Bu numunelere 1 hafta sonra klorit tayini yapıldı. Güneş altında bekleyen bu numuneler 1 ay sonra klorit tayini yapıldı. Sonuçlar kaydedildi ve karşılaştırıldı.

4.2.16. Numunelerin pH ölçümü

Ercros, Shree chlorates, Oxychem numunelerine normal şartlar altında pH metreyle ölçüm yapıldı. Değişik oranlarda asit ve baz ilave edilen, 40 °C etüvde ve 4 °C buzdolabında beklemiş ve güneş altında bırakılmış Ercros ve Shree chlorates numunelerine 1 ay bekledikten sonra normal şartlar altında pH ölçümleri yapıldı. Sonuçlar kaydedilip karşılaştırıldı.

4.2.17. Alkalinite tayini

Ercros, Shree chlorates, Oxychem numunelerinden 10 mL bir erlene alındı. 3'er damla metil kırmızısı ilave edildi. Bürete hazırlanan ayarlı 0,1N HCl çözeltisi kondu. Dönüm noktasına kadar titre edilerek sarfiyat bulundu. Sonuçlar kaydedilip hesaplamalar yapıldı.

BÖLÜM 5. BULGULAR

Piyasada satılmakta olan sodyum klorit örneklerinden en çok tedarik edilebilenleri karakterize etmek üzere İspanya kökenli Ercros, Hindistan kökenli Shree chlorates ve Amerika kökenli Oxychem olmak üzere tedarik edilen numunelerin ürün spesifikasyonlarını belirlemek üzere gerekli analizler yapıldı. Bunun için içme suyu sterilizasyonunda kullanılacak sodyum klorit analizlerini içeren TSE standardı referans alındı [5]. Söz konusu üç numune için bulunan sonuçlar Tablo 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1. Üç ayrı numunenin ilk yapılan analizlerde bulunan pH, yoğunluk, sodyum klorit miktarı ve alkalinite sonuçları

	Ercros	Shree chlorates	Oxychem
Görünüm	Açık sarı berrak	Açık sarı berrak	Açık sarı berrak
pH	12,14	11,76	11,91
Yoğunluk d(g/cm ³)	1,26	1,29	1,3
% NaClO ₂	30	31	31
Alkalinite (% NaOH)	0,91	0,47	0,48

Spesifikasyonları belirlenmiş numuneler, farklı kirleticilerle kirletilmişlerdir. Bunun için aynı proseslerde kullanılan hammaddeler düşünülmüştür. Bu maddelerin taşınması sırasında tankerlerin temiz olmaması, depolama tanklarının temiz olmaması, hatların temiz olmaması veya yanlışlıkla maddelerin yanlış tanka basılması durumlarında stabilizatör içerip içermedikleri kesin belli olmayan ürünlerin dayanıklılıkları karakterize edilmek istenmiştir. Bu amaçla değişik oranlarda farklı asidik ve bazik kirleticiler orijinal Ercros ve Shree chlorates sodyum klorit numunelerine eklenerek sentetik kirletilmiş numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan

numunelerde meydana gelen değişiklikler pH değerlerinde ve % NaClO₂ içeriklerindeki değişiklikler açısından incelenmiştir. Bunlara ilave olarak sıcaklığın, soğuğun ve güneşin söz konusu ürünler üzerindeki etkileri de aynı kriterler göz önünde tutularak takip edilmiştir. Sonuçlar toplu olarak Tablo 5.2' de verilmiştir.

Tablo 5.2. Shree chlorates ve Ercros numunelerine uygulanan değişik ilavelerle 30 gün beklemeden sonraki pH ve sodyum klorit değerleri

Parametre	SHREE CHLORATES		ERCROS	
	pH	Klorit içeriği (%)	pH	Klorit içeriği (%)
Orijinal Numune	11,76	31	12,14	30
% 0,5 Amonyak	11,72	28	12,13	29
%0,5 Sodyum hidroksit	11,66	29	12,08	29
% 0,5 Nitrik asit	8,24	0,21	11,93	29
% 0,5 Asetik asit	8,23	0,18	12	29
% 0,5 Hidroklorik asit	11,39	28	12,05	28
% 1 Hidroklorik asit	9,13	4	11,63	28
Güneşte beklemiş	11,63	29	12,06	28
4 ° C de beklemiş	11,72	30	12,08	30
40 ° C de beklemiş	11,66	30	12,07	30

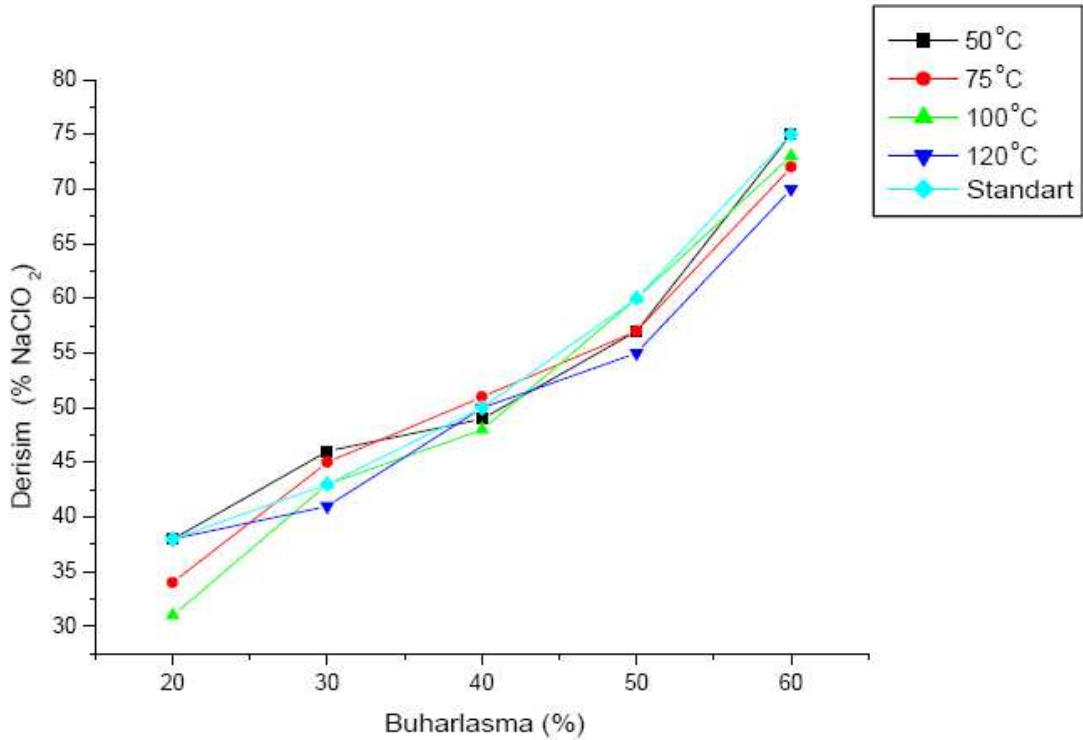
Numunelerden stabilitesi daha iyi olan Ercros ürününün farklı sıcaklıklarda ve farklı oranlarda normal basınç altında ağzı açık bir kaptaki buharlaştırma denemeleri yapılmıştır. Bu sayede sıcak şartlar altında stoklarda veya depolama şartlarında bekleyen ürünlerin derişmesi durumunda stabilitelerinin nasıl etkileneceği karakterize edilmeye çalışılmıştır. Kararlılıklarının takibinde NaClO₂ içerikleri yapılan analizler sayesinde tespit edilmiştir. Sonuçlar deriştirme oranına göre elde edilmesi gereken teorik içerik ve 50°C-120 °C arasında farklı sıcaklıklarda yapılan

deriştirme işlemlerinden elde edilen klorit içeriklerini gösterecek şekilde tabloya geçirilmiştir (Tablo 5.3).

İlave olarak deriştirme işlemleri sırasında ulaşılacak istenen teorik değere meydana gelen sapmaları daha iyi görebilmek amacıyla sonuçlar % buharlaştırma miktarına karşılık elde edilen % derişim olarak grafiğe geçirilmiştir (Grafik 5.1).

Tablo 5.3. Ercros sodyum klorit numunesinin farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarlarında bulunan klorit yüzdeleri

Buharlaştırma (%)	Teorik içerik (%)	50 °C	75 °C	100 °C	120 °C
% 20	% 37,5	% 38	% 34	% 31	% 38
% 30	% 43	% 46	% 45	% 43	% 41
% 40	% 50	% 49	% 51	% 48	% 50
% 50	% 60	% 57	% 57	% 60	% 55
% 60	% 75	% 75	% 72	% 73	% 70



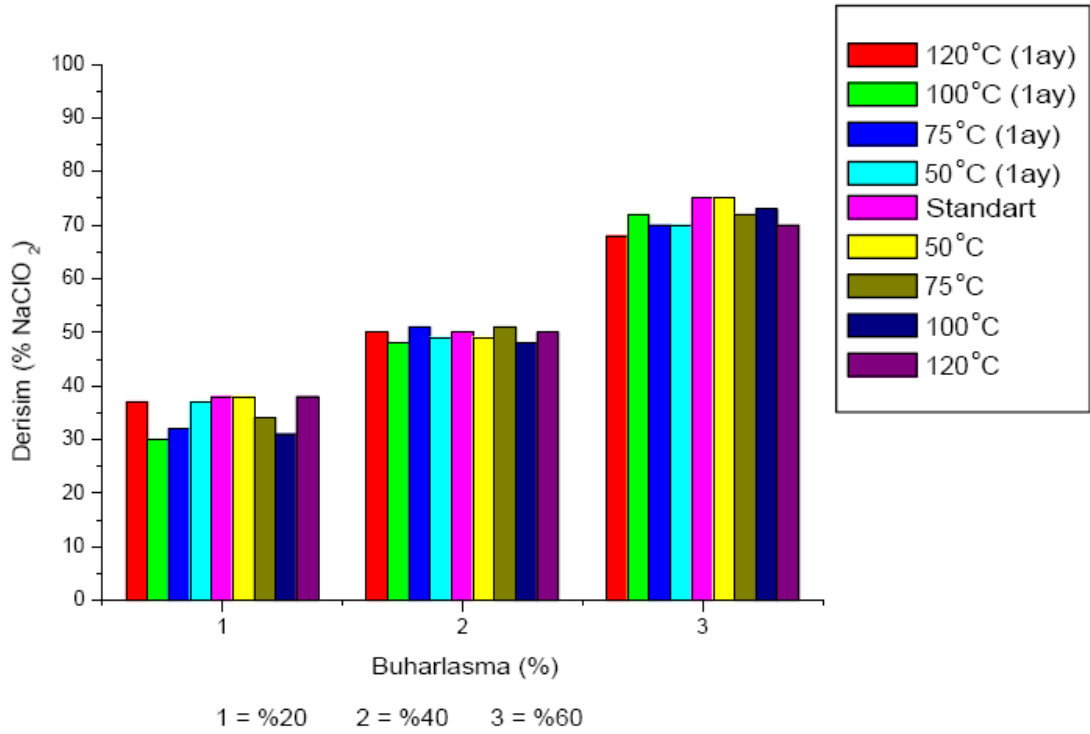
Grafik 5.1.: Ercros sodyum klorit numunesinin farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarlarında bulunan klorit yüzdeleri ve olması gereken klorit yüzdeleri

Normal basınç altında ağız açık şartlarda deriştirilen numunelerde zamanla stabilitede meydana gelecek değışiklikleri karakterize etmek maksadı ile 30 gün sonra bu numunelerden %20, %40 ve %60 deriştirilenlerinde sodyum klorit tayini yapıldı. Sonuçların karşılaştırılabilmesi için teorik elde edilmesi gereken numune derişimi ile birlikte deriştirme sonrası ve 30 gün sonra belirlenen klorit içerikleri toplu olarak tablo halinde verilmiştir.

Elde edilen sonuçların daha iyi değeriendirilebilmesi için sonuçlar çubuk grafik haline getirilmiştir (Grafik 5.2). Grafikte % deriştirme miktarları ayrı ayrı grafiğe geçirilmiştir. Teorik olarak ulaşılması gereken derişimler referans olarak alınarak deriştirme esnasında meydana gelen sapmalar grafikten görülebilir. Ayrıca zamana bağılı olarak meydana gelebilecek değışiklikleri karakterize edecek şekilde seçilen Tablo 5.4' te verilen 30 gün sonraki değerielerde grafiğe geçirilmiştir. Böylece derişimin artması ile stabilitede meydana gelebilecek değışiklikler Ercros numunesi için sentetik olarak karakterize edilebilir.

Tablo 5.4. Ercros sodyum klorit numunesinin farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarının 1 ay sonraki analizlerde bulunan klorit miktarı. (İlk elde edilen derişimler parantez içinde verilmiştir.)

Buharlaştırma (%)	Teorik içerik (%)	50 °C	75 °C	100 °C	120 °C
% 20	% 37,5	% 37(38)	% 32(34)	% 30(31)	% 37(38)
% 40	% 50	% 49(49)	% 51(51)	% 48(48)	% 50(50)
% 60	% 75	% 70(75)	% 70(72)	% 72(73)	% 68(70)



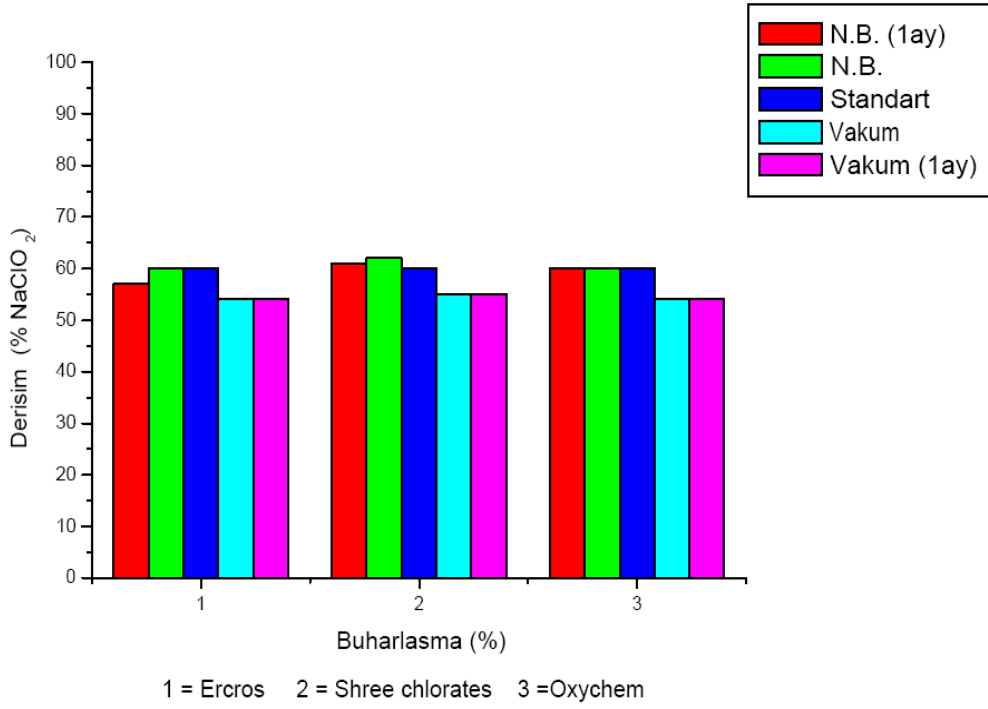
Grafik 5.2. Ercros sodyum klorit numunesinin farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarlarında bulunan klorit yüzdeleri, 1 ay sonraki analizlerde bulunan klorit yüzdeleri ve olması gereken klorit yüzdeleri

Derişim değişikliklerinin farklı stabilizatörler kullanılmış ya da kullanılmamış numunelerdeki etkilerini görmek açısından deriştirme denemeleri tedarik edilen diğer numunelere de uygulandı. %50 deriştirme oranı baz alındı. 100°C normal basınç altında ağız açık sistemde buharlaştırma sonunda elde edilmesi gereken derişim, bulunan derişim ve 30 gün sonra elde edilen derişim Ercros, Shree chlorates ve Oxychem numuneleri için ayrı ayrı analiz edildi. Deriştirme işlemleri 80°C' de vakum altında uygulandı. Bu uygulamada derişim değişmesinde sınır şartların etkisini karakterize etmek için uygulandı. Test her üç ürün içinde tatbik edildi. Vakum deriştirme işlemleri sonunda ele geçen ürünlerde 30 gün sonra klorit seviyesi % bileşim cinsinden tekrar analiz edildi ve elde edilen tüm sonuçlar toplu olarak tablo haline getirildi (Tablo 5.5).

Tablo 5.5. Üç ayrı numuneye uygulanan normal basınç altında(NB) 100 °C' de ve vakum altında(VB) 80 °C' de %50 oranında deriştirme işlemlerinde bulunması gereken klorit miktarı, bulunan klorit miktarı ve bunların 1 ay sonra ki değerleri

	Teorik İçerik (%)	100 °C (NB)(%)	100 °C 1 ay sonra(NB) (%)	80 °C (VB)(%)	80 °C 1 ay sonra(VB) (%)
Ercros	60	60	57	54	54
Shree chlorates	60	62	61	55	55
Oxychem	60	60	60	54	54

Derişim değişikliklerinin farklı numunelerdeki stabilite üzerine olan etkilerini karşılaştırmalı olarak göre bilmek için elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiştir. Burada stabilite derecelerini değerlendirmek için denemeler sonunda elde edilen numunelerin % sodyum klorit içerik değerleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca deriştirme sırasın uygulanan farklı prosesler sayesinde, derişme esnasında ortamda oluşabilecek farklı şartların karalılığı etkileyip etkilemediğini karakterize etmek için deriştirme işlemleri hem normal basınçta ve hem de vakumda uygulanmıştır. Her üç numuneden normal basınçta ve vakumda elde edilen derişik numunelerde 30 gün sonra elde edilen klorit içerikleri % (m/m) bileşen cinsinden analiz edilmiş ve sonuçlar çubuk grafik olarak toplu halde grafiğe geçirilmiştir (Grafik 5.3).



Grafik 5.3. Değişik sodyum klorit numunelerinin 100°C'de, vakum altında % 50 oranında buharlaştırıldığında bulunan klorit yüzdeleri, bunların 1 ay sonraki analizlerde bulunan klorit yüzdeleri ve olması gereken klorit yüzdeleri

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Türkiye pazarında satılmakta olan ve dışarıdan ithal edilen sodyum klorit örnekleri piyasada en çok bulunan ürünleri karakterize etmek üzere üç tür olarak tedarik edilmiştir. Söz konusu sodyum klorit örnekleri, farklı kaynaklardan tedarik edilmiştir. Ancak ürün sertifikaları incelendiğinde ürünlerin çoğunun İspanya, Hindistan ve Amerika kaynaklı olduğu ve ticari ürün spesifikasyonlarının EK A' da verildiği gibi olduğu tespit edilmiştir.

İlk aşamada tedarik edilen numunelerin, ticari sertifikalarında belirtilen kriterlerin doğrulanması çalışmaları yapıldı. Bunun için kaynak olarak TS EN 938' de belirtilen ve içme suyu dezenfeksiyonu için kullanılacak sodyum klorit kriterleri için öngörülen analiz metotları kullanılarak sodyum klorit içerikleri % m/m olacak şekilde tayin edildi [5]. İlave olarak numunelerin pH, yoğunluk ölçümleri yapıldı ve serbest alkalinite % NaOH (m/m) cinsinden tayin edildi. Bu tayine 0.1 N HCl kullanılarak metil-oranj indikatörlüğünde asit-baz titrasyonu yapıldı. Analiz sonuçları Tablo 5.1' de toplu olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bütün ürünlerin yoğunluk değerlerinin birbirine yakın olduğu ve yaklaşık $1,3 \text{ g/cm}^3$ olduğu belirlendi. Analizi yapılan numunelerin üçünün de sodyum klorit içerikleri %30 civarlarında tespit edilirken pH değerlerinde hafif sapmalar gözlemlendi. İspanya numunesinin pH değeri 12,14 ile diğer ürünlerden daha yüksek pH değerine sahip olduğu belirlendi. Buna paralel olarak yapılan serbest alkalinite tayinlerinde de en yüksek değer olarak %0,91 ile yine İspanya ürününde gözlemlendi. Ürünlerde stabilitenin artırılması için konulan katkılar düşünüldüğünde İspanya kökenli Ercros ürününün daha fazla stabilizatör içerdiği söylenebilir [17].

Çalışmanın ikinci aşamasında, spesifikasyonları belirlenmiş numunelerin stabilizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda öncelikle mevcut ürünlerin piyasadaki tedarik edildikleri orijinal halleri korunarak çeşitli ekstrem haller karşısında stabilizasyonları çalışılmıştır. Bunun için İspanya kökenli Ercros ve

Hindistan kökenli Shree chlorates ürünlerinden 40 mL hacimler halinde numuneler cam kavanozlara alınmış, güneş ışığına, 4°C ve 40°C' ye maruz bırakılmış ve bu şartlarda 30 gün boyunca bekletilmiştir. Numunelerde meydana gelen stabilizasyon değişiklikleri pH ölçümleri ve sodyum klorit analizleri yapılarak takip edilmiştir. Yapılan analizler neticesinde güneş ışığına maruz bırakılan numunelerde pH değerleri değişmezken sodyum klorit yüzdelerinin %1-2 oranında azaldığı tespit edilmiştir (Tablo 5.2). Buna sebep olarak benzer klor içeren ürünlerin çoğunda olduğu gibi güneş ışığındaki yüksek enerjili UV ışınları sayesinde klorun radikalik olarak bozunması gösterilebilir. Diğer yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklığa maruz bırakılan numunelerde ise kayda değer herhangi bir fiziksel ve kimyasal değişim olmamıştır. Bu sayede depolama sırasında tanklarda bekletilen numuneler sıcak ve soğuk depolama şartlarında herhangi bir bozulmaya uğramazken güneş ışığına maruz kaldıklarında ürünlerin az da olsa bozunacağı yorumu yapılabilir.

Depolama şartlarında daha ağır şartları karakterize etmeleri açısından söz konusu iki sodyum klorit numunesi (Ercros ve Shree chlorates) olası çeşitli kirleticilerle kirletilmiştir. Bunun için cam kavanozlara alınan 40 mL' lik örnekler içerisine %0,5 oranında farklı bazlar ve asitler ilave edilmiştir. Baz olarak amonyak, NaOH; asit olarak da HCl, asetik asit ve nitrik asit kullanılmıştır. Asitlerden HCl ayrıca %1 olarak da uygulanmıştır. Bu kirletilmiş numuneler oda şartlarında 30 gün boyunca bekletilmiş ve sonunda stabiliteleri yapılan pH ölçümleri ve sodyum klorit ölçümleri ile takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, diğer ürünlere oranla içerisinde daha fazla stabilizatör içerdiği tespit edilen Ercros ürününün daha kararlı olduğu ve uygulanan bu kirleticiler karşısında oldukça kararlı kaldığı yorumu çıkarılabilir. Sonuçlar toplu olarak Tablo 5.2' de görülmektedir. Bu durumda ürünlerin satışında kullanıcılara sunulan ürün spesifikasyonlarında görünmeyen stabilizatör içeriğinin, önemli bir parametre olarak bu bilgi tablolarına eklenmesi gerektiği tespitini burada yapabiliriz.

Bu çalışmanın devamı olarak daha da ekstrem şartları karakterize etmek ve uzun süre depolamada beklerken derişimi değişen ürünlerin stabilizasyonundaki değişimleri karakterize etmek açısından deriştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda tedarik edilen bütün ürünler farklı şartlarda deriştirme işlemine tabi tutulmuştur.

Bununla birlikte normal buharlaştırma (NB) işlemi detaylı olarak sadece Ercros numunesine uygulanmıştır. Bunun için 100 g olarak alınan numuneler sırasıyla 50°C, 75°C, 100°C ve 120°C ısıtıcı sıcak yüzeyi kullanılarak %20, %30, %40, %50, %60 deriştirme oranlarına tabi tutulmuştur. Burada deriştirme işlemi normal basınçta ağız açık kaplarda gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sırasında ürünün stabilitesindeki değişimler deriştirme işlemi sonunda numuneler de yapılan sodyum klorit analizleri ile tespit edilmiştir. Elde edilen değerler deriştirme sonrası teorik olarak hesaplanan konsantrasyonlarla karşılaştırılmıştır. Deriştirme işlemi sonunda elde edilen konsantre ürünler 30 gün bekletilmiş ve stabiliteleri tekrar yapılan sodyum klorit analizleri ile test edilmiştir. Normal buharlaştırma işlemleri için elde edilen tüm veriler Tablo 5.3 ve Tablo 5.4' te verilmiştir. Ayrıca değişimlerin daha rahat görülebilmesi için Grafik 5.1' de Ercros numunesi için sodyum klorit derişimine karşı buharlaştırma oranları grafiğe geçirilmiştir. Tüm değişmelerin bir arada görüldüğü Grafik 5.2' den de fark edileceği gibi NB işlemi ile deriştirmelerin düşük sıcaklıklarda çok fazla bir ürün kaybına yol açmayacağıdır. Ayrıca bu örneklerde 30 gün sonra yapılan analizlerde bulunan sodyum klorit derişimleri ilk ölçümlerle aynı olup teorik değerlere çok yakındır. Elde edilen bu verilerden hareketle depolama esnasında derişim değişikliklerine sebep olacak buharlaşmaların deney setindeki düşük sıcaklıklara yakın olacağı düşünülürse, bu ürünlerin derişimlerinin depolama esnasında artması ürün kaybına sebep olacak bozulmalara sebep olmayacak yönde yorumlanabilir.

Bu çalışmada son bir aşama olarak deriştirme çalışmaları vakum altında yapılmıştır. Bu vakum buharlaştırması (VB) her üç numuneye de uygulanmıştır. Elde edilen numuneler deney sonunda ve 30 gün bekletildikten sonra sodyum klorit analizleri yapılarak stabiliteleri test edilmiş ve elde edilen veriler Tablo 5.5' te toplanmış ve Grafik 5.3' te bir arada değerlendirilmiştir. Bu sonuçlara göre vakum altında yapılan deriştirme işlemlerinde elde edilen numunelerin stabiliteleri NB işlemlerinde elde edilenlere göre daha düşük konsantrasyonludur. Bu da vakum işlemleri sırasında sodyum kloritin klor dioksit gazına dönüşerek bozunduğu bunun da ürün kaybına yol açtığı şeklinde yorumlanabilir.

Bu çalışmada iç piyasada çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere ithal edilip satılan sodyum klorit kimyasalı hakkında bilgi birikimini artırmak maksadı ile bazı kalite kontrol analizlerinin ve ürün spesifikasyonlarının doğrulaması yapılmıştır. Bu sayede literatürde çok kıt olan Türkçe kaynağa bir katkı sağlanmıştır. Bununla birlikte Kullanım sırasında yapılan dikkatsizliklerin, yanlış uygulamaların ve ihmallerin ürünün stabilitesini nasıl etkileyeceği karakterize edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışma farklı parametreleri içerecek şekilde genişletilebilir. Bu da bir örnek olarak metal içerikli kirleticilerin stabiliteyi etkilemesi çalışılabilir. Böylece metal içerikli tanklarda saklanan ürünlerin bozulma şartları ortaya konulabilir.

Bu çalışmadan çıkarılacak bir diğer sonuç ise ürün spesifikasyonlarının özellikle ürün kararlılığını doğrudan etkileyecek stabilizatör içeriklerini içerecek şekilde genişletilmesi gerektiğidir.

KAYNAKLAR

- [1] EATON, A. D., GREENBERG, A. E., CLESCERL, S. L., RICE, E. W. , BAIRD, R. B., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 20th edition, 486-537, 1999.
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/Chlorine_dioxide, 03.03.2009.
- [3] HOEHN, R., DIETRICH, A., GALLANGHER, D., The effect of pre-disinfection with chlorine dioxide on the formation of haloacetic acids and trihalomethanes in a drinking water supply, Journal of Cleaner Production, 10, 206-212, 27.07.2001.
- [4] [http://www.epa.gov/safewater/pdf/chapter 4](http://www.epa.gov/safewater/pdf/chapter_4), 05.03.2009.
- [5] Türk Standartları Enstitüsü, Sodyum Klorit- İçme ve Kullanma Sularının Arıtımında Kullanılan, TS EN 938, 30.01.2001.
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_chlorite, 24.02.2009.
- [7] <http://www.lenntech.com/water-disinfection/disinfectants-chlorine-dioxide.htm>, 05.03.2009.
- [8] <http://madehow.com/Volume-6/Sodium-Chlorite.html>, 24.02.2009.
- [9] SALVADOR, A.R., SILVESTRE, S.M., Allylic and benzylic oxidation reactions with sodium chlorite, Tetrahedron, 63, 2439–2445, 2007.
- [10] QIAN, Y., CHEN, Y., JIANG, Y., ZHAN, L. , A clean production process of sodium chlorite from sodium chlorate, Journal of Cleaner Production, 15, 920-926, 17.02.2004.
- [11] Oxychem, Sodium Chlorite Solution Bulk Product Storage, TDS 600-105, 01/09.
- [12] <http://www.made-in-china.com /chinaproducts /Sodium-Chlorite.html>, 25.02.2009.
- [13] BROOK, R. , AEIS 654 (1998)
http://www.rogerbrook.com/annual_reports/1998/outreach.html, 25.02.2009.
- [14] <http://www.answers.com/topic/sodium-chlorite>, 27.02.2009.

- [15] [http://www.health-science-spirit.com/sodium chlorite/MMS.html](http://www.health-science-spirit.com/sodium_chlorite/MMS.html), 01.03.2009.
- [16] http://www.oit.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc10/icsc1045.htm, 01.03.2009.
- [17] TELL E.N., LEE F., GRAUND, S. B., CALVERT, C., Sterllant Composition, US Patent, US5192459A, 9.03.1993.
- [18] ZHAO, M. M., LI, J., MANO, E., SONG, Z. J., TSCHAEN, D. M., Oxidation of primary alcohols to carboxylic acids with sodium chlorite catalyzed by TEMPO and bleach: 4-methoxyphenylacetic acid, *Organic Syntheses*, 81, 195-200, 2005.
- [19] RAACH, A., REISER, O., Sodium chlorite-hydrogen peroxide – A mild and selective reagent for the oxidation of aldehydes to carboxylic acids, *J. Prakt. Chem.*, 342 (6), 171-176, 2000.
- [20] LOPEZ, F., SHANKAR, A., THOMPSON, M., SHEALY, B., LOCKLEAR, D., RAWALPALLY, T., CLEARY, T., GAGLIARDI, C., Process Development of an Inherently Safer Oxidation: Synthesis of 2-Chloro-6-methylbenzoic Acid in the R411 Manufacturing Process, *Org. Process Res. Dev.*, 9 (6), 1003-1008, 2005.

EK A

SHREE CHLORATES

Prop Zenith Electrochem Pvt Ltd

Reg. Off: 101-102 Block 'B' Radhakrishna Complex, 10/1 Manoramaganj, A.B. Road Indore 452001
INDIATel 2491495, 2490172, FAX 91 731 2493527, Email: zepl@vsnl.com

PRODUCT SPECIFICATION

Sodium Chlorite 80%

(NaClO₂)

Technical Sodium Chlorite

(80% Active Sodium Chlorite)

Product	:	SODIUM CHLORITE - 80%
Formula	:	NaClO ₂
Mol. Wt.	:	90.45
Sodium Chlorite (w/w%)	:	80 - 82%
Physical Appearance	:	White Powder
pH	:	Alkaline
Packing	:	50 Kgs. M.S. Drums with Plastic Liners

SHREE CHLORATES

Prop Zenith Electrochem Pvt Ltd

Reg. Off: 101-102 Block 'B' Radhakrishna Complex, 10/1 Manoramaganj, A.B. Road Indore 452001
INDIA

Tel 2491495, 2490172, FAX 91731 2493527, Email: zepl@vsnl.com, Web: www.shreechlorates.com

PRODUCT SPECIFICATIONS

Sodium Chlorite 25%

(NaClO₂)

Technical Sodium Chlorite (25% Active Sodium Chlorite)

S.No. CHARACTERISTICS	:	SODIUM CHLORITE- 25%
1. Sodium Chlorite Wt.% as NaClO ₂	:	25+/- 1
2. Sodium Chloride Wt.% as NaCl	:	3.0 Max.
3. Sodium Hydroxide Wt % as NaOH	:	2.0 Max.
4. Sodium Carbonate Wt% as Na ₂ CO ₃	:	2.0 Max.
5. Water Wt %	:	70- 75
6. Appearance	:	Clear Slightly Greenish Yellow Liquid
7. Odour	:	Faint Bleach like Odour
8. pH	:	11 to 13
9. Specific Gravity	:	1.23 - 1.26

OXY Occidental Chemical Export Sales, LLC**Certificate of Analysis**

TEXTONE XL – 585# DRUM

BIRPA BIRLIK PAZ. TAAH TIC LTD
 BAHARİYE CAD. NAZMIBEY SOK.
 SUREYYA APT. 5/8
 KADIKOY ISTANBUL 34718
 TURKEY

Detailed Order Information

Date	09/ 25/ 2008
Purchase order item/date	SC220808
Delivery item/date	82359761 900001 / 09/24/2008
Order item/date	954232 000040 / 08/25/2008
Customer Number	Container Number
146329	

Betch 386CLIS192 / Quantlty 70 DRM

Characteristic	Unit	Value	Specifications	
			Min	Max
Sodium Chlorite,as NaClO ₂	Wt. %	31.00	30.50	31.50
Sodium Chlorate, as NaClO ₃	Wt. %	0.03		1.00
Sodium Chloride, as NaCl	Wt. %	0.27		3.50
Total Alk, as NaOH @ pH 4	Wt. %	0.21		1.00
Hydrogen Peroxide, as H ₂ O ₂	Wt. %	0.000		0.010
Water	Wt. %	68.43	61.00	69.50
Appearance		CLR/YEL		



COMMERCIAL SPECIFICATION

Page 1 of 1

PRODUCT: SODIUM CHLORITE (SOLUTION)

EDITION: JANUARY 1989

REVISION: NR. 5, JUNE 2006

SPECIFICATIONS

CHARACTERISTICS	VALUE			UNITS	METHOD
	GRADE				
	N	E	C		
. Sodium Chlorite (NaClO ₂)	300 min	325 min	380 min.	g/l	210PF01.0010
. Total Alkalinity (NaOH)	3 min	3 min	3 min.	g/l	210PF01.6600

TYPICAL VALUES

	N	E	C		
. Sodium Chlorate (NaClO ₃)	5	5	5	g/l	210PF01.5200
. Sodium Chloride (NaCl)	9	75-90		10 g/l	
210PF01.5100					
. Sodium Carbonate (Na ₂ CO ₃)	10	10	10	g/l	210PF01.6600
. Sodium Hydroxide (NaOH)	3-7	3-7	3-7	g/l	210PF01.6600
. Sodium Nitrate (NaNO ₃)	---	190-210	---	g/l	210PF03.6100

STANDARD PACKING

- . Tank trucks / containers of aprox. 25 MT
- . Polyethylene drums of 60 and 220 liters



Ercros COMMERCIAL SPECIFICATION

Page 1 of 1

PRODUCT: SODIUM CHLORITE (POWDER)

EDITION: 1985

REVISION: NR. 5, JUNE 2006

SPECIFICATIONS

CHARACTERISTICS	VALUE		UNITS	METHOD
	GRADE			
	PS	PN		
. Sodium Chlorite (NaClO ₂)	80 +/- 1	80 +/- 1	% wt	210PF04.0010
. Total Alkalinity (NaOH)	1	1 Min.	% wt	210PF04.6600

TYPICAL VALUES

	PS	PN		
. Sodium Chlorate (NaClO ₃)	1	1	% wt	210PF01.5200
. Sodium Chloride (NaCl)	7-9	2	% wt	210PF01.5100
. Sodium Carbonate (Na ₂ CO ₃)	5-8	3	% wt	210PF01.6600
. Sodium Hydroxide (NaOH)	1	1	% wt	210PF01.6600
. Sodium Nitrate (NaNO ₃)	---	14-17	% wt	210PF03.6100
. Sodium Sulphate (Na ₂ SO ₄)	3-6	---	% wt	210PF04.5700

STANDARD PACKING

. Metal drums of 50 and 100 Kg.

ÖZGEÇMİŞ

Banu Esra AKSOY, 13.04.1986'da Sivas iline bağlı Suşehri ilçesinde doğdu. İlk (1992-1997 / Hürriyet İlkokulu) Suşehri'nde, orta (1997-2000 / Harun Reşit İlköğretim Okulu) ve lise eğitimini (2000-2004 / Erenköy Kız Lisesi Yabancı Dil Ağırlıklı) İstanbul'da tamamladı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi, Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı.

Mine AYDIN, 27.07.1987'de Bursa'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bursa Hürriyet İlköğretim Okulu'nda, lise eğitimini Bursa Kız Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi, Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı.