



**BARTIN ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ LABORATUARI-I  
DENEY FÖYÜ**

**BARTIN**

İÇİNDEKİLER .....	2
1. Kimyasal Koagülasyon ve Flokülasyon (Jar Testi) .....	3
2. Kireç Soda Yöntemiyle Sertlik Giderme .....	7
3. Reaksiyon Derecesi ve Hız Sabitlerinin Bulunması .....	12
4. Atıksuların Nötralizasyonu .....	19
5. Oksijen Transferi ve Havalandırma .....	22
6. Adsorpsiyon .....	28

BÜ ÇEVRE MÜH. BÖLÜMÜ

## 1. KİMYASAL KOAGÜLASYON VE FLOKÜLASYON (JAR TESTİ)

### 1. DENEYİN AMACI:

Artık suyun arıtımı için en iyi pH aralığı ve koagülant maddenin belirlenmesi ile karıştırma şiddeti ve zamanının etkisinin incelenmesi

### 2. DENEYİN ANLAM VE ÖNEMİ

İçme veya artık sularda kolloid halde maddeler istenmez. Kolloid maddeler ( $1\mu\text{m}$ - $0.1\mu\text{m}$ ) çöktürülerek veya filtre edilerek uzaklaştırılmazlar. Bu tür kolloidlerin sudan çöktürülme ile uzaklaştırılması için kimyasal maddelere gerek duyulmaktadır. Bu kimyasal maddelere koagülant adı verilmektedir. Koagülantlar suya ilave edildiğinde kolloidal taneciklerin stabiliteelerini değişik şekillerde bozarlar ve bir araya gelerek büyümelerini kolaylaştırır. Bu şekilde bir araya gelen taneciklerin boyutları büyür ve daha kolay çökebilir bir yapı kazanır. Suyu koagülant madde ilavesi işlemine koagülasyon adı verilmektedir. Koagülasyondan sonra su içerisinde stabiliteeleri bozulmuş olan taneciklerin bir araya gelerek flok adı verilen daha büyük yapılara dönüştürülmesi için birbirleriyle temas ettirilmeleri gerekmektedir. Bu işlem suyun yavaş karıştırılması ile gerçekleştirilir ve flokülasyon olarak bilinir. Kolloidlerin stabiliteelerinin bozulması aşağıdaki 4 şekilde gerçekleştirilebilir.

- 1-Çift tabakanın sıkıştırılması
- 2-Adsorbsiyon ve yük nötralizasyonu
- 3-Çökelek içine hapsedme
- 4-Adsorbsiyon ve tanecik arasında köprü kurma

Su arıtımında koagülasyon ve flokülasyon şu amaçlarla yapılır.

1. Anyonik ve organik bileşiklerin giderilmesi
2. Hakiki ve görünen rengin giderilmesi
3. Zararlı bakterilerin ve patojenlerin giderilmesi
4. Tad ve koku oluşturan maddelerin giderilmesi
5. Alg ve planktonların giderilmesi

Kolloidler buldukları sıvı ortam içinde daima bir elektrik yüküne sahiptirler. Partikül yüzeyinde zıt iyonların konsantrasyonu en büyüktür. Yüzeyden uzaklaştıkça zıt iyon derişimi azalır. Bu yüzden tanecik yüzeyi ile sıvı çözelti arasında bir elektriksel potansiyel oluşur. Tanecik yüzeydeki potansiyele *zeta potansiyeli* denir. Bu potansiyel kolloid

süspansiyonun kararlılığı ile ilgili bir potansiyeldir. Kolloidlerin uzun süre yapıların korunmaları, dengeli olduklarını gösterir. Bu dengeli hal kolloidlerin çöktürülmesi açısından kötü bir durumdur.

Koagülasyon ileminde en çok kullanılan koagülantlar alüminyum ve demir tuzlarıdır. Su arıtımında kullanılan bu koagülantlar şu şekilde sınıflandırabilir.

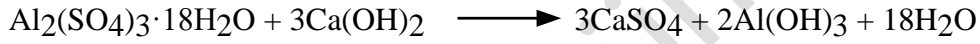
1. Al (III) Tuzları :

- Alüminyum sülfat (Alüm),  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$
- Sodyum alüminat,  $NaAlO_2$  veya  $Na_2Al_2O_4$

2. Fe (III) Tuzları :

- Ferri Klorür ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
- Ferri Sülfat ,  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$
- Ferro Sülfat,  $Fe_2(SO_4) \cdot 7H_2O$

Bunlardan en fazla kullanılanı alümdür. Alüm suya ilave edilince alkali ortamda,



reaksiyonunu verir.  $Al(OH)_3$ 'in sudaki çözünürlüğü oldukça azdır ve kolloidin yük dengesini bozarak çökelmelerine yol açar. Alüm, pH 7'de en az çözünür. Alüminyum flok pH 7'de pozitif pH 8.2'de negatiftir. Demir tuzları ise, pH 3-13 arasında çözünmeyen demir hidroksit olutururlar.

3. Sentetik organik polimerler:

- Polietilen oksit
- Poliakrilamid
- Poliakralik asit
- Politiren sülfünat
- Polidialitdimetil amonyum } katyonik polieletrotlitler

4. Aktif silika ( $H_4SiO_4$ ): Doğal sularda silika çözünmüş halde bulunur ve floklaşması sonucu koagüle olur.

5. Biofloklaşma: Mikroorganizmaların çıkardıkları veya hücre üzerinde biriken polimerler floklaşmaya sebep olurlar.

Kuvvetli asit anyonları içeren koagülantlar hidrolizleri sonucunda asit gibi davrandıklarından koagülasyonun ardından pH'yı yükseltmek için ortama kireç ilave etmek gerekebilir. Bu durum arıtılacak olan suyun kimyasal yapısına bağlıdır.

Jar testi, su veya atıksuyu arıtmak için optimum koagülant dozu ve pH'yı hesaplamaya yarayan ampirik bir ilemidir. Bulunan verilerden yararlanılarak arıtma tesislerinde aynı bileimdeki atık suya verilecek koagülant miktarı belirlenir. Ancak arıtma tesisine gelen atıksuyun bileşiminde değişmeler olursa, jar testinin yeniden yapılması ve miktarların kontrol edilmesi gerekmektedir.

### 3. DENEYİN YAPILIŞI

#### A) OPTİMUM KOAGÜLANT ve DOZUNUN BELİRLENMESİ

- 1) Arıtılacak olan suyun sıcaklığı ölçülerek 1'er L alınır ve şekil 1'de gösterilen jar testi düzeneğindeki 2 L'lik kaplara konulur.
- 2)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  veya  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ 'dan 1 mL'sinde 10 mg koagülant olacak şekilde saf su içerisinde çözülerek stok koagülant çözeltileri hazırlanır.
- 3) Jar testi düzeneğindeki karıştırıcılar, erlenler içindeki su içerisine daldırılır ve 100 dev/dak. hızla çalıştırılır.
- 4) Hızlı karıştırma esnasında 1. erlendeki ham suya 1 mL, 2. erlendekine 3 mL, 3. erlendekine 5 mL stok koagülant madde ilave edilir. Sonuncu erlen ise kontrol amacıyla olduğu gibi bırakılır.
- 5) İlave edilen kimyasal madde tüm su içerisine karıştıktan sonra (Yaklaşık 1 dakika) karıştırma hızını 30 dev/dak.'ya indirin.
- 6) Yavaş karıştırma hızı, oluşan flokların beher içerisinde çökmesine engel olacak kadar olmalıdır. Yaklaşık olarak 20-30 dakika sonra gözle görülebilir flok oluşumu tamamlandığında karıştırmayı sona erdirin ve karıştırıcıları çıkartarak süspansiyonu çökelmeye bırakın.
- 7) 30 dakikalık bir çökelden sonra üst kısımdaki berrak sıvının bulanıklılık veya rengini ölçünüz ve dipte oluşan çamurların yüksekliğini kaydediniz. İşlem sonucunda her bir kapdaki berrak sıvının pH' nı belirleyiniz.
- 8) Yukarıdaki tüm işlemleri  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  için de tekrarlayarak, aynı ham su için alüm ile elde edilen verimleri ve oluşan çamur miktarını karşılaştırınız.



Şekil 1. Jar testi düzeneği

### **B) OPTİMUM pH'ın BELİRLENMESİ**

A Deneyinde  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak bulunan optimum dozu kullanarak, deneyi tekrarlayınız. Fakat tüm erlenlere koagülant ilavesinden önce, pH ayarlaması yapılması gerekmektedir. Bu işlem için  $\text{H}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{NaOH}$  kullanılarak pH'lar 6, 7, 8 ve 9'a ayarlanır. Denemeden sonra her bir erlendeki bulanıklılık, renk ve pH ölçülür ve oluşan çamur miktarları tespit edilir.

### **4. DENEY SONUCUNUN HESAPLANMASI**

Koagülant dozuna karşılık bulanıklılık giderme verimleri ve oluşan çamur hacimlerini grafiğe aktarınız. Elde edilen tüm sonuçları aşağıdaki tabloda gösteriniz.

B deneyi için elde edilen verimlere karşılık farklı pH'larda bulunan verimleri grafiğe aktarınız ve optimum pH aralığı bulunuz. Farklı koagülantların, farklı pH'lardaki verimlerini ve gözlemlerinizi belirtiniz.

KULLANILAN KOAGÜLANT							
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 18 H <sub>2</sub> O				Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 2 H <sub>2</sub> O			
Doz (mg/L)	% verim	Son pH	Çamur Miktarı (mL)	Doz (mg/L)	% E	Son pH	Çamur Miktarı (mL)

Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 2 H <sub>2</sub> O				
pH	% verim	Son pH	Çamur Miktarı (mL)	Diğer Gözlemler
6				
7				
8				
9				
.....				

## 2. KİREÇ SODA YÖNTEMİ İLE SERTLİK GİDERME

### 1. DENEYİN AMACI:

Bir sert su numunesinin yumuşatılması için gerekli kireç ve soda miktarlarının bulunması.

### 2. DENEYİN ANLAM VE ÖNEMİ

Bir suyun sertliği, o suyun sabunu çöktürme özelliği olarak tanımlanır. Sabun su içindeki  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonlarının varlığı sebebiyle çöker.  $Fe^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Al^{+2}$  gibi iyonlar da bu çökelmeye yardım ederler. Genellikle su içinde  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  gibi +2 yüklü katyonların ve bikarbonat, hidroksit, sülfat, nitrat, klorür gibi anyonların mevcudiyeti suyun sertliğine yol açar. Doğal sularda en çok rastlanan sertlik çeşidi kalsiyum ve magnezyum sertliğidir. Bu maddelerin yol açtığı sertlik toplam sertlik olarak bilinir. Toplam sertliğin sudaki karbonat ve bikarbonat iyonlarına karşılık gelen kısmı karbonat sertliği olarak tanımlanır. Bu iyonlar aynı zamanda suyun alkalinitesini de belirler.

Sular sertlik derecelerine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar.

mg/L $CaCO_3$	Sertlik derecesi
0-75	Yumuşak
75-150	Orta
150-300	Sert
300 ve üzeri	Çok sert

**Yumuşatmanın Amacı:** Sert sular bazı problemlere neden olurlar. Bu problemleri şu şekilde sıralamak mümkündür.

- Aşırı sabun tüketimine neden olurlar.
- Deride tahrişlere neden olurlar.
- Sıcak su borularında, ısıtıcılarda, kazanlarda kireç birikimine (tabakalaşmaya) sebep olurlar.
- Porselenlerde renk bozulmalarına neden olurlar. Özellikle evlerde lavabo ve küvetlerin beyaz rengini bozarlar.
- Kumaşların ömrünü azaltırlar ve yıpranmalarına yol açarlar.
- Konserve endüstrisinde problemlere neden olurlar.

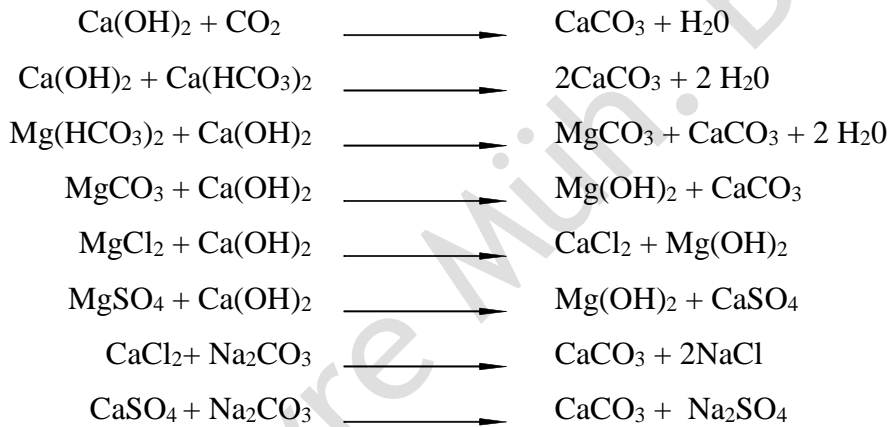
Sertlik giderimi (kimyasal yumuşatma), suya çeşitli kimyasal maddeler ilavesi ile sertliğin tamamının veya bir kısmının uzaklaştırılmasına yarayan bir süreçtir. Suların



yumuşatılmasında kullanılan prosesler kimyasal çöktürme ve iyon değişimi yöntemleridir. Kimyasal çöktürme işlemleri ise şu şekilde sıralanabilir.

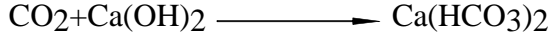
- 1) Kireç-soda prosesi
- 2) Kostik-soda prosesi
- 3) Sodyum fosfat prosesi

**Kireç soda prosesi:** Kireç-soda prosesinde sert su önce kireç ( $\text{CaO}$  veya  $\text{Ca(OH)}_2$ ) ile, daha sonra da soda ile muamele edilir. Bu süreçte sertlik, kalsiyum karbonat veya magnezyum hidroksit halinde çöktürülerek uzaklaştırılır. Kireç ya kalsiyum hidroksit ya da kalsiyum oksit, soda ise sodyum karbonat şeklinde ilave edilir. Suda sertlik oluşturan maddeler ile kireç ve sodanın vermiş olduğu reaksiyonlar aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Kireç soda proseslerinde alışılmış olan yöntem aşırı kireç ile arıtma yapmaktır. Magnezyum hidroksiti çökeltmek için  $\text{pH} > 9$  olmalıdır. Çoğunlukla  $\text{pH}$  10-10.5 arasındadır. Proses kireç dozlamayı içermektedir. İyi bir çökeltme sağlamak için az miktarda alümin veya sodyum alüminat ilave edilir. Çökelen çamurun bir kısmının geri döndürülmesi de çökeltmeye yardımcı olabilir.

Yumuşatma prosesi tamamlandıktan sonra su, aşırı alkalinite içeriyorsa, arıtma sonrası ileri bir çökeltme ile borularda kalsiyum karbonatın çökmesi ihtimali vardır. Yumuşatılmış sudaki bu durumu ortadan kaldırmak için, yumuşatılmış su  $\text{H}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{CO}_2$  ile muamele edilir.



Bu reaksiyon rekarbonasyon olarak tanımlanır. Rekarbonasyon işleminden başka az miktarda polifosfat ilavesi (0.5-5 mg/L) arıtma işleminden sonraki bu çökelme işlemi engelleyebilir. Eğer suda kalıcı sertliğin kalması isteniyorsa, yumuşatma işleminden sonra soda kullanılmaz. Bu uygulama kısmi yumuşatma işlemi olarak tanımlanır.

### 3. DENEYİN YAPILIŞI

- 1)  $\text{CaCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılarak sentetik sert su hazırlanır. pH, suya hava verilerek veya  $\text{CO}_2$  eklenerek 7-8'e ayarlanır.
- 2) Yukarıda hazırlanışı anlatılan sudan 5 litre alınır ve pH, alkalinite, sıcaklık, kalsiyum ve toplam sertlik tayinleri standart yöntemlere göre yapılır.
- 3) pH, alkalinite, sıcaklık ve tahmin edilen veya hesaplanan iyonik dengeden numunedeki çözülmüş  $\text{CO}_2$  içeriği belirlenir. Bu hesaplama laboratuvar uygulamasından önce yapılmış olmalıdır.
- 4) Sentetik sert su numunesinin tamamen yumuşatılması için gereken stokiometrik kireç ve soda gereksinimi hesaplanır. Eğer mümkünse bu değer Caldwell-Lawrence diyagramı ile kontrol edilmelidir.
- 5) İyi karışmış kireç süspansiyonu kullanılarak (10 gr  $\text{CaO/L}$ ) her biri 500 ml test suyu içeren 6 adet 1 L'lik behere stokiometrik kireç dozunun % 20, % 40, % 60, % 80, % 100 ve % 120'si ilave edilir.
- 6) Beherlerin her biri laboratuvarında bulunan karıştırıcılar ile 20'şer dakika karıştırılır. Daha sonra karıştırıcılar kapatılır ve çökeleklerin yapısı ve çökelme özellikleri gözlenir. Üst sıvının berraklık derecesi kaydedilir.
- 7) Bu numunelerin üsteki 50 mL'lik kısmı daha sonra süzgeç kâğıtlarından süzülerek temiz olan başka kaplara alınır. Süzüntü yeterince berrak değilse bu işlem tekrarlanır.
- 8) 6 süzüntünün her birinde pH, alkalinite, kalsiyum ve toplam sertlik tayinleri yapılır.

### 4. DENEY SONUCUNUN HESAPLANMASI:

- 1) Test sonuçlarına göre bu tür bir suyun yumuşatılması için gereken kireç ve soda miktarı hesaplayınız.
- 2) Kullanılan kireç dozlarının fonksiyonu olarak toplam sertliği ve alkaliniteyi grafiksel olarak ifade ediniz.

3) Diğer bir grafikte pH' yı kireç dozunun fonksiyonu olarak gösteriniz. Elde edilen tüm sonuçları aşağıdaki tabloda gösteriniz.

Parametre	Ham Su	Kireç-Soda ile Yumuşatıldıktan sonra			
		Kireç : Soda :	Kireç : Soda :	Kireç : Soda :	Kireç : Soda :
pH					
Alkalilik (mg/L CaCO <sub>3</sub> )					
Toplam Sertlik (mg/L CaCO <sub>3</sub> )					
CO <sub>2</sub> (mg/L)					
Ca <sup>2+</sup> Sertliği (mg/L CaCO <sub>3</sub> )					
Mg <sup>2+</sup> Sertliği (mg/L CaCO <sub>3</sub> )					
Oluşan amur Miktarı (mL)					
Sertlik Giderme Miktarı (%)					

### 3. REAKSİYON DERECESESİ VE HIZ SABİTLERİNİN BULUNMASI

#### 1. DENEYİN AMACI:

Herhangi bir reaksiyon için reaksiyon derecesi ve hız sabitinin belirlenmesi

#### 2. DENEYİN ANLAM VE ÖNEMİ

Hız ve derece: Kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki şekillerden biri ile sınıflandırılabilirler.

- 1-Ürün oluşturacak şekilde reaksiyona girecek olan moleküllerin sayısına
- 2-Reaksiyon derecesiyle kinetik bir esas üzerine

Özel bir reaktant (A) türü ile ilgili olarak özel bir kimyasal reaksiyon için n. dereceden A'nın konsantrasyonu ( $C_A$ ) ve bunun zamanla değişim hızı ( $-\frac{dC_A}{dt}$ ) bakımından (1) eşitliği ile tanımlanır.

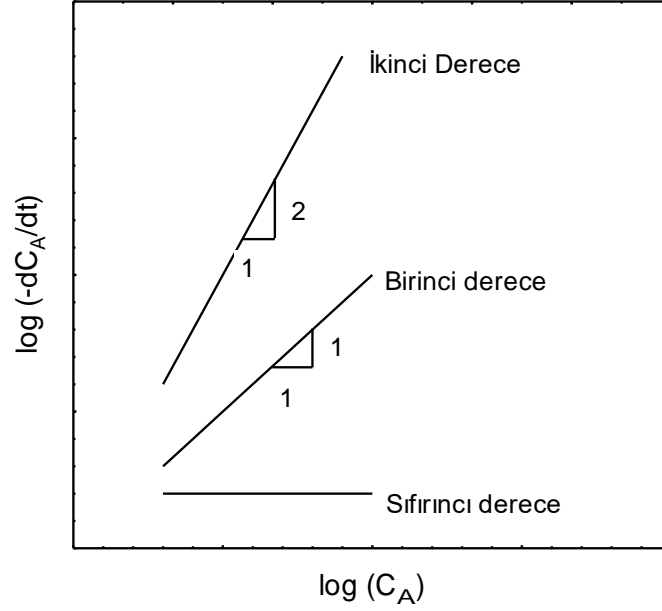
$$-\frac{dC_A}{dt} = K (C_A)^n \quad (1)$$

Bu ifadede K bir orantılık sabitidir ve hız sabiti olarak isimlendirilir. (1) eşitliğinin her iki tarafının log alınması ile,

$$\log \left[ -\frac{dC_A}{dt} \right] = \log K + n \log(C_A) \quad (2)$$

elde edilir. (2) eşitliğinin uygulamasıyla, deneysel sonuçların yardımıyla bir reaksiyonun hız ve derecesi bulunabilir. Herhangi sabit dereceli bir reaksiyon için herhangi bir zamanda reaktant konsantrasyonunun değişimi hızının logaritması, reaktant konsantrasyonunun logaritmasının fonksiyonu olarak grafiğe aktarılırsa ve bu aktarım sonucunda veriler bir doğru üzerine düşerse, bu hattın eğimi reaksiyonun derecesi olur (Şekil 22). Sıfırıncı dereceden bir reaksiyon yatay bir çizgi oluşturur ve reaksiyon hızı konsantrasyondan bağımsız olur ve herhangi bir reaktant konsantrasyonunda aynıdır. Birinci dereceden bir reaksiyon için reaksiyon hızı doğrudan doğruya reaktant konsantrasyonuna ve ikinci dereceden eşitliklerde

hız reaktantın karesi ile orantılıdır. Kesirli reaksiyon dereceleri de mümkündür. Ancak çoğu hız probleminin çözümü için reaksiyon derecesi tam sayı olarak kabul edilir.



Şekil 1. Logaritmik grafik ile reaksiyon derecesinin belirlenmesi

Çoğu durumda özel bir anda reaktant konsantrasyonunun anlık değişim hızı için sayısal bir değer hesaplamak güçtür. Bu problemi önlemek için, belli zaman aralıklarının ( $\Delta t$ ) orta noktalarında  $-\frac{dC_A}{dt} \cong \frac{\Delta C_A}{\Delta t}$  'dir. Eğer  $\bar{C}$ , konsantrasyon aralıklarında ( $\Delta C$ ) orta noktadaki konsantrasyonu temsil ediyorsa, (2) eşitliği aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenebilir.

$$\log\left[\frac{-\Delta C_A}{\Delta t}\right] \cong \log K + n \log(\bar{C}_A) \quad (3)$$

Eğer reaktant konsantrasyonu kesikli bir reaktörde eşit zaman aralıklarında ölçülürse, t bir sabit olur ve (3) ifadesi,

$$\log(-C_A) \cong \text{Sabit} + n \log(\bar{C}_A) \quad (4)$$

şeklinde basitleştirilebilir.

**Sıfırıncı Dereceden Reaksiyonlar:** Sıfırıncı dereceden reaksiyonlar herhangi bir reaktant konsantrasyonundan bağımsız ilerleyen reaksiyonlardır. Örnek olarak tek bir reaktantın tek bir ürüne dönüştüğü reaksiyonu göz önüne alalım.



Bu türün dönüşümü sıfırıncı dereceden bir kinetiğe göre olursa, a'nın ürüne dönüşme hızı,

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^0 \quad \text{ile verilir.}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \text{A'nın dönüşme hızı}$$

K = Reaksiyon hız sabiti

Eğer C herhangi bir anda A'nın konsantrasyonunu temsil ederse, bu durumda hız ifadesi,

$$-\frac{dC}{dt} = K \quad (5)$$

olarak verilir.

$$-\frac{dC}{dt} = \text{Zamanla A'nın konsantrasyonundaki değişim hızı (Kütle/hacim zaman)}$$

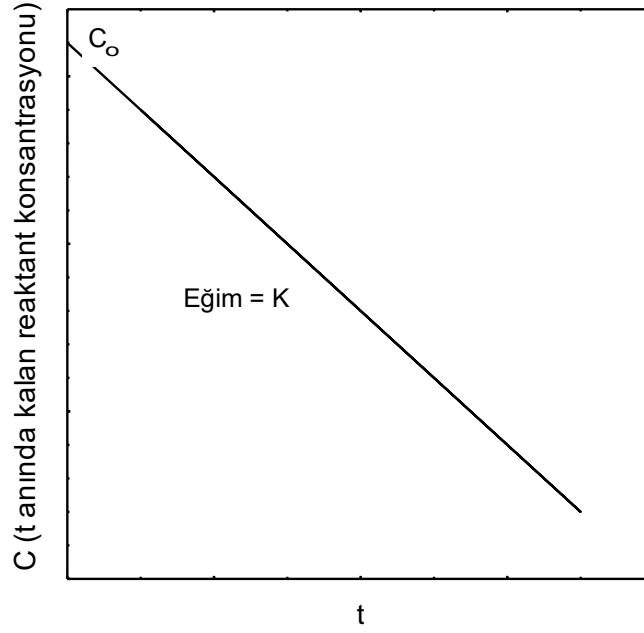
(5) ifadesinin integrali alınacak olursa,

$$C = -Kt + \text{Sabit} \quad (6)$$

İntegral sabiti t=0 olduğunda C=C<sub>0</sub> olduğundan, C<sub>0</sub> integral sabiti olur ve (6) ifadesi

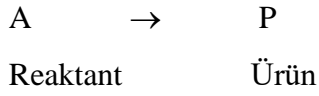
$$C = C_0 - Kt \quad (7)$$

Olarak elde edilir. Sıfırıncı dereceden bir reaksiyon için zamanla konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Sıfırıncı dereceden reaksiyonlar için hız sabitinin bulunması

**Birinci Dereceden Reaksiyonlar:** Birinci dereceden reaksiyonlar bir reaktantın konsantrasyonuna doğrudan doğruya orantılı bir hızda ilerleyen reaksiyonlardır. Reaksiyon hızı konsantrasyona bağlıdır ve zamanla reaktant konsantrasyonundaki değişimlerin aritmetik grafiği lineer bir şekilde olmayacaktır.



Bu türün dönüşümü birinci dereceden bir kinetiğe göre olursa, A'nın ürüne dönüşme hızı, Eğer C herhangi bir anda A'nın konsantrasyonunu temsil ederse, bu durumda hız ifadesi,

$$-\frac{dC}{dt} = KC \quad (8)$$

olarak verilir.

$$-\frac{dC}{dt} = \text{Zamanla A'nın konsantrasyonundaki değişim hızı (Kütle/hacim zaman)}$$

C = Herhangi bir zamanda A'nın konsantrasyonu

K = Reaksiyon hız sabiti

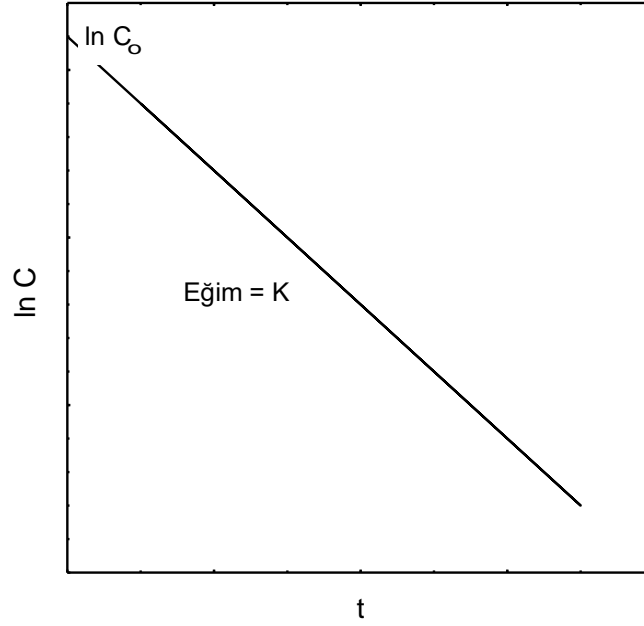
(8) ifadesinin integrali alınır ve  $t=0$  olduğunda  $C=C_0$  olduğundan

$$\ln \left[ \frac{C_0}{C} \right] = -Kt \quad (9)$$

Olarak elde edilir. Bu ifade lineer bir hale getirilirse,

$$\ln[C] = \ln[C_0] - Kt \quad (10)$$

Elde edilir. Kesikli bir reaktörden elde edilen verilerle,  $\ln[C]$  ile  $t$  arasındaki grafiğin eğiminden  $K$  reaksiyon hız sabiti bulunabilir. Bu bulunuş Şekil 24'de gösterilmektedir.



Şekil 3. Birinci dereceden bir reaksiyonun hız sabitinin bulunması

**İkinci Dereceden Reaksiyonlar:** Reaksiyon derecesi farklı hız kanunlarındaki reaktant konsantrasyonlarının üssel toplamı olarak ifade edilir. Özel bir üssün sayısal değeri kimyasal türe bağlı olarak reaksiyonun derecesini gösterir. Örneğin aşağıdaki hız ifadesi göz önüne alınacak olursa,

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A (C_B)^2 \quad (11)$$

Yukarıdaki reaksiyon üçüncü derecedendir. Çünkü üslerin toplamı üçtür. Ancak bireysel bileşenler olarak A bakımından reaksiyon birinci, B bakımından ise reaksiyon ikinci derecedendir. Böylece tek bir reaktant içeren bir reaksiyon göz önüne alındığında, ikinci dereceden bir reaksiyon reaktant konsantrasyonunun ikinci kuvvetine orantılı bir hızda ilerler.



Bu durum tek bir A reaktantının 2 molekülünün tek bir P ürünü oluşturma üzere reaksiyona girdiğini gösterir.



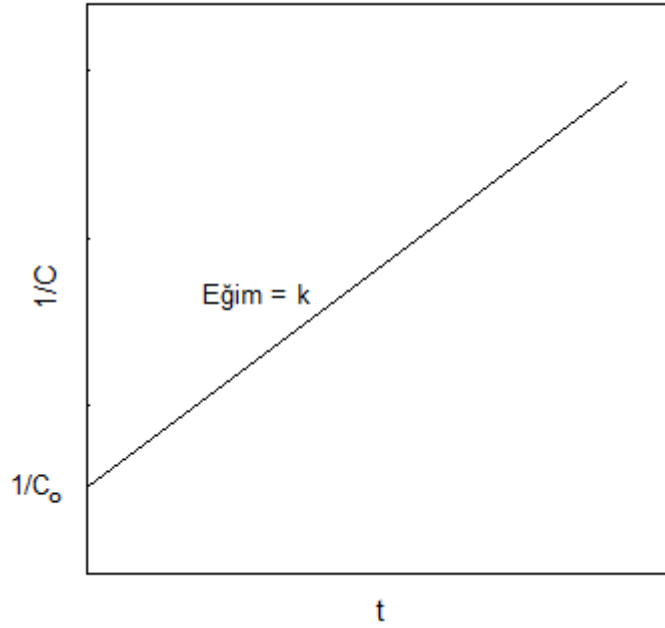
Bu nedenle (12) ifadesi ile tanımlanan reaksiyondaki A reaktantının dönüşüm hızı,

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A^2 \quad (13)$$

ile ifade edilir. (13) ifadesinin integrali alınır ve düzenlenirse

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + Kt \quad (14)$$

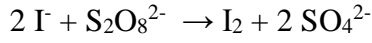
elde edilir. İkinci dereceden bir reaksiyonun hız sabitini bulmak için  $1/C$  ve  $t$  arasındaki grafik çizilecek olursa Şekil 25'deki gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 4. İkinci dereceden bir reaksiyonun hız sabitinin bulunması

### 3. DENEYİN YAPILIŞI:

Bu deneyde iyödürün persülfatla oksidasyonuna ait reaksiyonun hız sabiti tayin edilecektir.



8.3 gram KI alınarak 500 mL distile suda çözülür ve bir reaktöre konulur. Aynı reaktöre 0.1 N persülfat çözeltisinden 500 mL ilave edilerek kronometre çalıştırılır. 5, 10, 15, 20, 30, 40 ve 60. dakikalarda reaktör içerisinden 5 mL numune alınarak 0.01 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  çözeltisi ile titre edilir. Persülfat çözeltisinin konsantrasyonu iyödür çözeltisinin konsantrasyonuna göre çok büyük olduğundan persülfat konsantrasyonundaki değişim ihmal edilir ve reaksiyon KI 'e

göre 1. dereceden yazılabilir. Reaksiyon hız sabiti k, zamana (t) karşı  $\ln \left[ \frac{C_{\text{KI}}}{C_{\text{KI}_0}} \right]$  arasındaki

grafığın eğiminden hesaplanabilir. Herhangi bir t anındaki KI konsantrasyonu;

$$C_{\text{KI}} = C_{\text{KI}_0} - \left[ \frac{N \cdot V_1}{V_2} \right]$$

ile hesaplanır.

$C_{\text{KI}_0}$  =Başlangıç KI konsantrasyonu (0.1 N)

N =  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  çözeltisinin normalitesi (0.01 N)

$V_1$  =Titrasyonda sarf edilen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  çözeltisinin hacmi (mL)

$V_2$  =Titre edilen numune hacmi (mL)

### 4. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Reaksiyon hız sabiti k, zamana (t) karşı  $\ln \left[ \frac{C_{\text{KI}}}{C_{\text{KI}_0}} \right]$  arasındaki grafığın çizilmesinden elde

edilen doğrunun eğiminden hesaplanır.  $\ln[C]=\ln [C_0]-Kt$  bağıntısı kullanılarak herhangi bir andaki konsantrasyon hesaplanabilir. Bu şekilde hesaplanan ve ölçülen değerler bir grafik üzerinde karşılaştırılabilir.

## 4. ATIKSULARIN NÖTRALİZASYONU

### 1. DENEYİN AMACI

Deneyin amacı, atıksuların alıcı ortama deşarjdan önce uygun pH aralığına getirilmesinin nasıl ve ne şekilde olduğunu öğretmektir.

### 2. DENEYİN ANLAM VE ÖNEMİ

Bir çok endüstriyel proses asidik veya alkali ortamlarda gerçekleştirilmektedir. Bu tür faaliyetler sonucunda oluşan atıksu karakterlerinde pH değerleri çok düşük veya çok yüksek olabilmektedir. Bu durum ise atıksuyun deşarj edildiği alıcı ortamdaki mevcut ekolojik dengenin bozulmasına ve var olan canlı türlerinin zarar görmesine yol açmaktadır. Atıksuların alıcı ortama verilmeden önce pH : 6-9 (S.K.K.Y.) aralığına getirilmesi gereklidir.

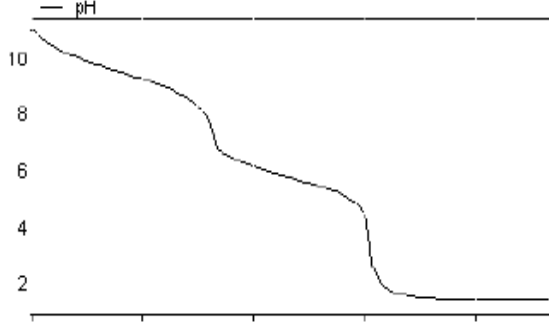
Biyolojik arıtma tesislerinde, optimum biyolojik aktivite pH 6.5–8.5 arasında sağlanır. Eğer pH aralığı uygun değilse asit veya baz ilave edilerek şartlar düzenlenir. Bu işlem arıtma öncesi bir nötralizasyon tankı (karıştırmalı reaktör) ile gerçekleştirilir. Asit veya baz tanklarından nötralizasyon tankına pompalanacak dozlar, daha önce laboratuvar çalışması ile birim hacimdeki atıksu başına olarak belirlenir.

Biyolojik arıtma proseslerinde (Aerobik- Anaerobik) biyokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan CO<sub>2</sub> ve UYA leri (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COOH C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>COOH) gibi asidik karakterli maddeler ortamın pH sını düşürerek mikrobiyal faaliyetlerin inhibe olmasına yol açar. Dolayısıyla böyle durumlarda tamponlayıcı maddelerin yeterli olması istenir. Biyolojik arıtma sistemleri için arıtılacak suyun alkalinite değeri yukarıda bahsettiğimiz nedenlerden dolayı oldukça önemlidir. Tamponlama kapasitesi yüksek olan atıksularda pH salınımı kontrol altında olacağı için arıtma verimi de düşmeyecektir (Not: Alkalinite bilgisi için Çevre Kimyası I notlarına başvurun).

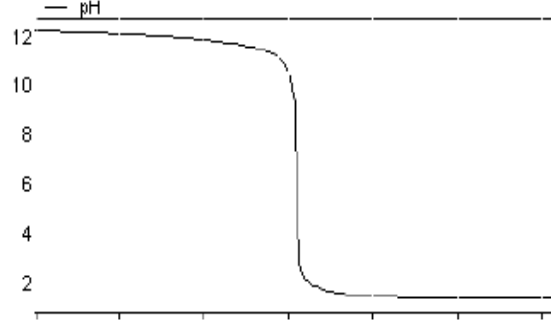
Endüstrilerde atıksu pH sını etkileyen başlıca işlemler, üretim prosesleri, makine-teçhizat ve tesis içi temizlik ameliyeleridir. Endüstriyel üretim proseslerinin hemen hemen tamamı pH parametresine endeksli olarak yürütülür. Dolayısıyla bu tip atıksuların arıtma işlemlerinde mutlak surette nötralizasyon basamağı bulunmak durumundadır. Nötralizasyon işlemleri tam karışımli bir reaktörde asit veya baz ilavesi ile gerçekleştirilebileceği gibi kireç yatağı gibi dolgu ortamından geçirilerek de yapılabilir.

## Grafikler

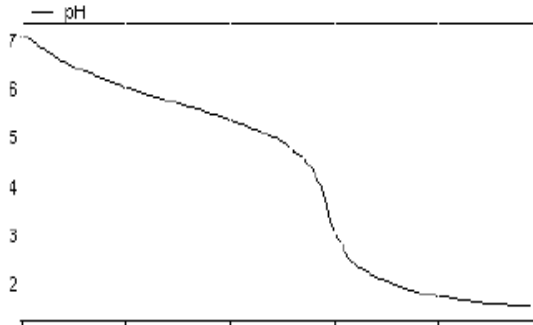
İlave edilen titranta karşılık elde edilen pH değerlerinin çizilmesi ile elde edilmiş titrasyon grafikleri aşağıda verilmiştir. Örneğin, sodyum karbonat ile HCl'nin titrasyon eğrisi düzgün değilken, NaOH ile HCl'nin titrasyon eğrisi düzgün bir değişim gösterdiği belirlenecektir.



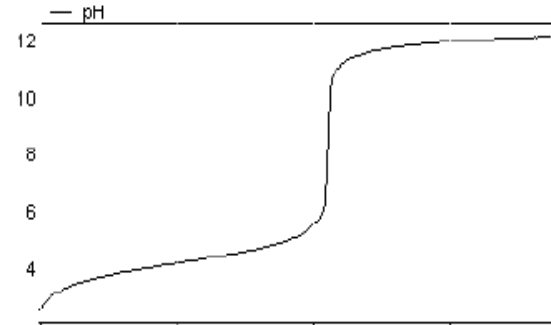
Şekil 1. Sodyum karbonatın HCl ile titrasyonu



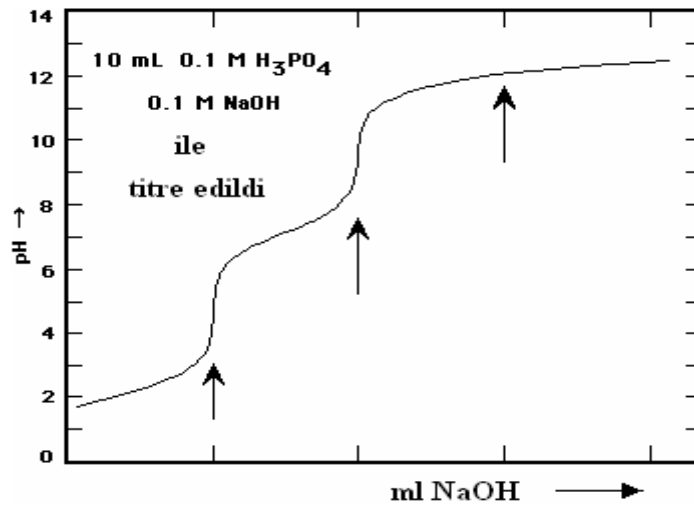
Şekil 2. NaOH 'in HCl ile titrasyonu



Şekil 3. Sodyum bikarbonatın HCl ile titrasyonu



Şekil 4. Asetik asidin NaOH ile titrasyonu



Şekil 5. Fosforik asidin NaOH ile titrasyonu

### 3. DENEYİN YAPILIŞI

*Kullanılan Araç, Gereçler ve Kimyasallar;* Büret, Manyetik karıştırıcı, pH metre, Mezür, Beher, 100 ml alkali veya asidik numune, 0.02 N NaOH çözeltisi, 0.02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi

- 1) Atıksu numunesinden 100 ml alınır ve titrasyon yapılacak 250 ml hacimli bir behere konur.
- 2) pH değeri belirlenir
- 3) Duruma göre 0.02 N NaOH veya 0.02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi seçilir ve bürete konulur
- 4) Numunenin manyetik karıştırıcı ile bir taraftan karıştırılması sağlanırken, diğer taraftan ilave edilen her ml büretteki çözeltiliye karşılık oluşan pH değeri pH metre ile okunur.

### 4. DENEY SONCUNUN HESAPLANMASI

İlave edilen her ml asit veya baz çözeltisine karşılık pH ölçümü grafiğe geçirilerek, **ml asit/baz – pH** grafiği oluşturulur. Ayrıca tahtada çizilir. Öğrenci verilen numune için elde ettiği deney bulgularını, mevcut konu bilgileri ışığında yorumlayacaktır. Paralel çalışan diğer gruplardaki numuneler için de yorumlar yapılır.

## 5. OKSİJEN TRANSFERİ VE HAVALANDIRMA

### A. DENEYİN AMACI:

Bir havalandırıcında hacimsel kütle transfer katsayısının ( $K_{La}$ ) bulunması ve  $K_{La}$  değerine etkiyen parametrelerin incelenmesi

### B. DENEYİN ANLAM VE ÖNEMİ

Gaz transferi gazın bir fazdan diğer faza geçtiği bir proses olarak tanımlanabilir. Bu genellikle gaz fazdan sıvı faza geçiş şeklindedir. Gaz transferi çok sayıda atıksu arıtma işleminin temel prosesidir. Evsel ya da endüstriyel amaçlı kullanım için uygun bir su gerektiğinde veya kanalizasyon ve diğer atıksuların güvenli ve zararsız bir biçimde ortama deşarjı söz konusu olduğunda gazların su ortamı içine ya da dışına olan transferleri önem taşımaktadır. Atıksu arıtım tesislerinde gaz transferinin en yaygın uygulaması, atıksuların biyolojik arıtımında (aktif çamur sistemleri, lagünler ve bazı aerobik prosesler) oksijen transferidir. Oksijenin düşük çözünürlüğü ve bu sebeple havadan suya oksijen transferinin yavaş olması, aerobik atıksu arıtımı için gerekli oksijenin, normal olarak hava ve su arasında mevcut olan tabii temas yüzeyinden girmesine imkan vermez. Bu sebeple ilave temas yüzeyinin meydana getirilmesi gerekir.

Oksijen havadan veya saf oksijen kabarcıklarından sağlanabilir. Atıksu arıtım tesislerinde en çok uygulanan havalandırma sistemi olan kabarcıklı havalandırmada, 10 metreye varan derinliklerden, suya kabarcıklar bırakılarak, bunların suya dağılması sağlanır. Bu kabarcıklar, gözenekli plaklar ve tüpler, delikli borular ve çeşitli şekillerde imal edilmiş metal ve plastik difüzörler tarafından meydana getirilir. Havalandırma işlemi çok çeşitli metotlarla yapılır. Bu metotlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Cazibe ile çalışanlar
2. Mekanik havalandırıcılar
3. Püskürtücüler
4. Basıncılı havalandırıcılar

Cazibe ile çalışan havalandırıcıların, kaskad, eğik düzlem, düşümlü havalandırıcılar ve damlatmalı filtreler olarak dört ayrı tipi mevcuttur. Evsel ve endüstriyel arıtma tesisleri ya da içme suyu arıtma tesislerinde daha çok basıncılı ve mekanik havalandırıcılar kullanılmaktadır.

Havalandırmada amaç;

- b) Atmosferik oksijenin suya eklenmesiyle tatta iyileşmenin sağlanması ve bazı durumlarda çözünebilir demir tuzlarının çözünemeyen demir tuzlarına dönüştürülerek arıtmalarının sağlanması.
- c) CO<sub>2</sub> giderimi veya kazanımı; bu şekilde sudaki karbonat dengesini ayarlamak için CO<sub>2</sub> uzaklaştırmak. Kireçle yumuşatmadan sonra pH'ı düşürmek için ortama CO<sub>2</sub> vermek.
- d) Biyolojik arıtım için gerekli oksijenin ilavesi ile kanalizasyon sularını ve organik kökenli atıkların biyolojik olarak bozunmasını ve oksitlenmesini sağlamak.
- e) H<sub>2</sub>S ve CH<sub>4</sub> giderimi; anerob şartlarda oluşabilecek bu kirleticiler havalandırma ile rahatlıkla giderilebilir.
- f) Yağ ve gres havalandırma ile kolaylıkla stabilize olur.

**Gaz Transferi:** Bir gazın sudaki çözünürlüğü gazın cinsine, suyun sıcaklığına ve sudaki kirletici konsantrasyonunalarına bağlıdır. Gazın su ortamı ile teması halinde, gaz molekülleri bir ortamdan diğerine geçecektir. Gaz ve sıvı ortamı bir denge durumuna geldiğinde molekül transferi sona erecektir. Bu durumdaki sıvı, gaza doymuş demektir. Bir gazın bir başka ortamdaki transfer hızı, çözülmüş oksijen eksikliği ile doğru orantılıdır.

Havalandırma; gaz fazda itici gücün basınç gradyanı, sıvı fazda ise itici gücün konsantrasyon gradyanı olduğu bir kütle transferidir.

$$N = dC/dt = \varphi(Pg) = \varphi(C_s - C_t)$$

CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gibi gazlar için sıvı film direnci, kütle transferini kontrol eder. Atıksu arıtımındaki uygulamalarda kütle transferinin çoğu sıvı film kontrollüdür. Bu nedenle sıvı film kontrollü proseslerde, konsantrasyon gradyanı önemlidir.

$$N = \text{kütle transfer hızı} = K_L a (C_s - C)$$

Burada;

$$K_L = \text{sıvı film katsayısı} = \text{sıvı difüzyon katsayısı} (D_L) / \text{film kalınlığı} (\delta_L)$$

$$a = \text{birim hacim başına temas yüzeyi} = \text{özgül yüzey} = \text{yüzey alanı} (A) / \text{hacim} (V)$$

$$C_s = \text{oksijen doymunluk konsantrasyonu} (mg/L)$$

$$C = \text{sıvıdaki oksijen konsantrasyonu} (mg/L)$$

Bu ifade  $C=C_0$  ve  $C=C_t$ ,  $t=0$  ve  $t=t$  sınırları içinde integre edilirse;

$$\int_{C_0}^{C_t} dC / (C_s - C) = -K_L a \int_0^t dt$$

(-)İşareti azalma oluşunu göstermek içindir.

$$\ln (C_s - C_t) / (C_s - C_0) = -K_L a t$$

$$(C_s - C_t) / (C_s - C_0) = e^{-K_L a t}$$

$$\ln(C_s - C_t) = \ln(C_s - C_0) - K_L a t$$

$(C_s - C_t)$  ve  $(C_s - C_0)$ ; son ve başlangıç oksijen doygunluk eksikliğini gösterir.  $K_L a$  grafik yolu ile hesaplanır. Çizilen grafikte eğim  $K_L a$ ' yı verir.  $K_L a$  = tüm film katsayısını ifade eder ve genellikle transfer hızını hesaplamak için kullanılır. Birimi zaman<sup>-1</sup> dir.

**Oksijen Transferini Etkileyen Faktörler:** Havalandırmanın performansı birkaç faktörden etkilenmektedir. Bunlar;

1. Sıcaklık
2. Çözülmüş oksijen konsantrasyonu
  - a) Su için doygunluk değeri
  - b) Atıksu için doygunluk değeri
  - c) Havalandırma tankının çalışma şartlarında
3. Havalandırma karakteristiği
  - a) Türbulans, püskürtme
  - b) Karıştırma hızı
  - c) Daldırma derinliği

**Sıcaklık:** Sıcaklık arttıkça  $K_L a$  değeri artmaktadır. Havalandırmada  $K_L a$  arasındaki ilişki şöyle ifade edilir.

$$K_L a(T^\circ C) = K_L a(20^\circ C) \theta^{(T-20)}$$

$$K_L a(T^\circ C) = T \text{ sıcaklıktaki oksijen transfer katsayısı, } s^{-1}$$



$K_{La}(20^{\circ}\text{C})=20^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki oksijen transfer katsayısı,  $\text{s}^{-1}$

$\theta = 1.015$  ile  $1.040$  arasında değişir. Genellikle hem difüzyonlu hem de mekanik havalandırma cihazları için  $1.024$  kabul edilir. Eğer  $K_{La}$  değeri  $20^{\circ}\text{C}$   $1.0$  ise  $30^{\circ}\text{C}$  de bu değer  $1.25$  dir ve sıcaklık  $10^{\circ}\text{C}$  düştüğünde  $K_{La}$   $0.75'$  e düşer. Sıcaklık aşağıda açıklandığı gibi çözülmüş oksijen konsantrasyonunu ve aynı zamanda sıvı içindeki hava kabarcıklarının hacmini de etkilemektedir.

**Çözülmüş oksijen konsantrasyonu:** Temiz sular için geçerli çözülmüş oksijen değerleri, atıksulardaki değişik maddelerin varlığı nedeniyle atıksular için geçerli değildir. Atıksular için doygunluk konsantrasyonu ( $C_s$ ) tasfiye tesisinin çıkış suyunu, bir gece boyunca havalandırarak deneyle bulunur. Bu temiz sudaki değer  $\%90-98'$  i kadardır. Şu şekilde ifade edilebilir;

$$\beta = \beta(\text{atıksu}) / \beta(\text{temiz su})$$

$\beta$  suda tuzlar, partiküller ve yüzey aktif maddeler gibi bileşenlerin, oksijen çözünürlüğünü etkilemesi nedeniyle kullanılır. Örneğin oksijenin tuzlu sularda doygunluk konsantrasyonu daha düşüktür.  $\beta$  değeri atıksular için genellikle  $0.95$  olarak alınır.

Doygunluk konsantrasyonundan başka, işletme şartları altında havalandırma havuzu veya lagünlerdeki gerçek çözülmüş oksijen konsantrasyonunda bilmeye ihtiyaç vardır. Nitrifikasyonun arzu edilmediği normal aktif çamur sistemlerinde, çözülmüş oksijen konsantrasyonu  $0.5- 1.0$  mg/L arasında bulunur. Genel olarak nitrifikasyonun arzu edildiği uzun havalandırma sistemlerinde (oksidasyon hendekleri) ise çözülmüş oksijen konsantrasyonu  $1.5$  ila  $2.0$  mg/L arasında bulunur.

**Havalandırma karakteristiği:** Karıştırma hızı ve tank geometrisini teorik olarak ölçmek zordur. Fakat havalandırma cihazları verimlerine göre seçildiği için dizayn yapılırken hesaba katılmalıdır. Verim  $K_{La}$  değerleri ile yakından ilgilidir. Çoğu durumda bir havalandırma cihazı, musluk suyu ve düşük toplam çözülmüş katıya sahip işletme şartlarında verimlidir.günlük hayatta  $K_{La}$  değerini tahmin etmek için bir düzeltme faktörü kullanılır.

$$\alpha = K_{La}(\text{atıksu}) / K_{La}(\text{musluk suyu})$$

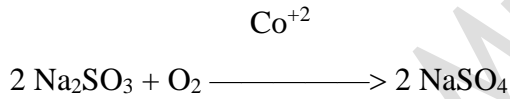
$\alpha$  değerleri havalandırma cihazının tipi, geometrisi, karıştırma derecesi ve atıksu karakteristikleri ile değişir.  $\alpha$  değeri genellikle 0.3 ile 1.2 arasında değişir.

Türbülans  $K_L$  üzerindeki etkisi nedeniyle havalandırma veriminide etkiler. Daha yüksek türbülansda film kalınlığı inceler ve  $K_L$  değeri daha da artar. Yüksek türbülansda havalandırma yüzey oranı artar genellikle atıksularda havalandırma dalış derinliği havalandırma kapasitesini etkiler. Optimum derinlikte iyi türbülans sağlanacaktır.

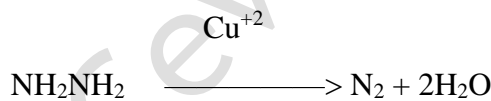
### C. DENEYİN YAPILIŞI

Herhangi bir havalandırıcının havalandırma kapasitesini ölçebilmek için bazı standart yöntemler geliştirilmiştir. Yöntemler standart test tanklarındaki oksijenin kimyasal olarak bitirilmesinden sonra, havalandırılmasını içerir.

Kimyasal olarak  $O_2$  tüketilmesi ya konvansiyonel olarak 0.05 mg/L  $Co^{+2}$  katalizörlüğünde  $Na_2SO_3$  tuzu ile yapılır.  $O_2$  tüketilmesi havalandırma tankına  $N_2$  gazı verilerek de yapılabilir.



veya 0.126 mg/L  $Cu^{+2}$  katalizörlüğünde pH : 11.5- 12.0 de  $NH_2NH_2$  ile gerçekleştirilir.



Her iki metodunda avantaj ve dezavantajları vardır.  $Na_2SO_3$  kullanımını  $\alpha$  değerini artırmakla beraber genelde tercih edilmektedir.

#### Deneyde Kullanılan Çözeltiler:

1. % 10'luk  $Na_2SO_3$  çözeltisi: 100g  $Na_2SO_3$  saf suda çözülür ve 1 L' ye tamamlanır.
2. % 1' lik  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  çözeltisi: 10 g  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  saf suda çözülür ve 1 L' ye tamamlanır.

Belirli miktarda su numunesi tanka koyulur ve oksijen muhtevası kimyasal olarak veya azot gazı verilerek sıfırlanır. Kimyasal işlemde, her bir litre çözelti için hazırlanan sodium sülfid

çözültisinden 1.5 ml, kobaltklorür çözültisinden de 0.5 ml ilave edilir ve karıştırıcı çalıştırılır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu ölçülür. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu, doyumluk değerinin % 10' u mertebesine kadar düşürülmüş olmalıdır. Gerekirse çözünmüş oksijenin bu aralığa çekilebilmesi için her iki çözültiden de yeteri kadar ilave edilmelidir. Daha sonra tanka hava verilmeye başlanır ve hava akış debisi sistemde bulunan debi ölçer vasıtası ile ayarlanır. Deney süresince çözünmüş oksijen derişimi 2 dakikalık zaman aralıkları ile doyumluğa ulaşana kadar okunur. Konsantrasyonlarla birlikte aynı zamanda suyun sıcaklığında ölçülerek aşağıdaki tablo oluşturulur.

Zaman (dak)	0	1	2	4	6	8	10	15	20	25	30
O <sub>2</sub> mg/L											
Sıcaklık °C											

#### D. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

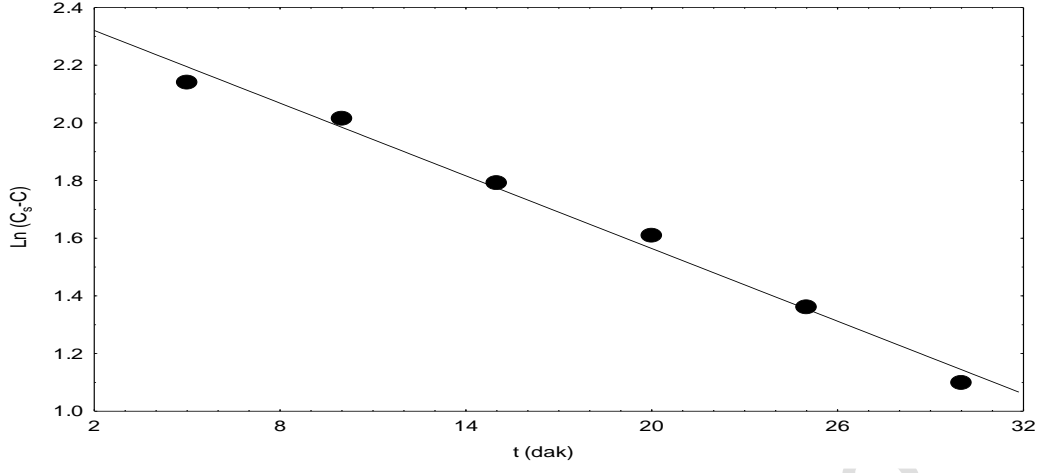
$\ln(C_s - C_t) = \ln(C_s - C_0) - K_{La}t$  denkleminde yararlanarak  $\ln(C_s - C_t)$  ile  $t$  arasında çizilen grafikten  $K_{La}$  hesaplanır. Bu denemeler önce difüzör derinliği ve tipi değiştirilerek, daha sonra farklı karıştırma hızlarında ve değişik su numuneleri kullanılarak yapılır.

**Örnek Soru:** Atıksu örneğinin 15°C de bir gece boyunca havalandırıldığındaki  $C_s$  değeri 9 mg/L dir. Örneğe  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{CoCl}_2$  ile çözünmüş  $\text{O}_2$  değeri sıfırlandıktan sonra havalandırma yapılarak atıksudan her 5 dakikada bir örnek alınmış ve çözünmüş oksijen değeri ölçülmüştür. Sonuçlar tabloda sunulmuştur. Buna göre  $K_{La}$  değerini  $\text{saat}^{-1}$  biriminde hesaplayınız.

Zaman (dak)	Çözünmüş oksijen kons. mg/L	$(C_s - C)$
5	0.5	8.5
10	1.5	7.5
15	3.0	6.0
20	4.0	5.0
25	5.1	3.9
30	6.0	3.0

**Çözüm:** Tablodan  $(C_s - C)$  mg/L olarak hesaplanır.

$\ln(C_s - C) = \ln(C_s - C_0) - K_{La} \cdot t$  grafik yoluyla hesaplanarak



$K_{La} = 2.52 \text{ saat}^{-1}$  bulunur.

## 6. ADSORPSİYON

### 1. DENEYİN AMACI:

Atıksulardan istenmeyen maddelerin adsorpsiyonla gideriminin incelenmesi ve sistem tasarısı için gerekli parametrelerin saptanması.

### 2. DENEYİN ANLAM VE ÖNEMİ

**Adsorpsiyon:** Adsorpsiyon prosesi, genelde çözümlüde çözümlü halde bulunan maddelerin uygun bir ara yüzey üzerinde toplanmasıdır. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı veya diğer bir sıvı arasında olabilir. Atıksu arıtımında adsorpsiyon; atıksulardaki belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren adsorbent adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir. Çözümlü parçacıklar ile adsorptayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tipi tanımlanmaktadır.

*Fiziksel Adsorpsiyon:* Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri nedeniyle meydana geldiği için en önemli adsorpsiyon çeşidi arasındadır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Bağlar zayıf ve tersinirdir. Nitekim adsorptanan bileşenin çözümlüdeki derişiminin değışimi ile adsorptanan moleküller desorbe olmaktadır. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Rejenerasyonu kolaydır.

*Kimyasal Adsorpsiyon:* Kimyasal adsorpsiyonda katı ve adsorptanacak çözümlü arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur ve reaksiyon genellikle tersinmez bir yapıdadır. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonla karşılaştırıldığında daha spesifiktir. Genellikle yüksek sıcaklık aralığında oluşur. Normalde adsorbe edilen materyaller yüzey üzerinde ancak bir moleköl kalınlığında örtü oluşturur ve molekölün yüzey üzerinde serbestçe hareket ettiği düşünülemez. Oysa fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzey çevresinde serbest hareket edebilmekte, yüzeye yapışmamaktadır.

*İyonik Adsorpsiyon:* Yüzeydeki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetler ile çözümlüdeki iyonik karakterde adsorptananların çekilmesi sonucu oluşur. Adsorpsiyon adsorbent ve adsorptananların iyonik güçleri ve moleköler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur. Eş

yüklü iyon durumunda küçük iyon tercih sebebidir. Yüzeğe tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi halinde ise, sürece iyon değişimi adı verilir. Pek çok farklı özelliklerine rağmen, çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ardarda oluşurlar.

**Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler:** Ağır metallerin adsorpsiyon kinetiğini birçok faktör etkilemektedir. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için bazı koşulların oluşması gerekmektedir. Adsorbent yüzeyinde tutulacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle kütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe “film difüzyonu” adı verilmektedir. Adsorbent yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçiş daha tamamlamaları gerekmektedir. Bu iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine bağlanması ise son işlemdir. Ancak adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasında karıştırma hızı, pH, sıcaklık, adsorbentin, adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri gibi etmenler de vardır.

*Karıştırma hızı:* Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu yada por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer az bir karıştırma yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür.

*pH:* Ortamın pH' ı birçok nedenden ötürü, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltilinin pH' ından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH' da daha iyi adsorplanır.

*Sıcaklık:* Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktördür. Adsorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır. Bununla birlikte adsorpsiyon süreci, ekzotermik bir proses ise adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklıkla artacaktır.

*Adsorbentin özellikleri:* Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğunda, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenir.

*Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri:* Çözülebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Adsorpsiyonun olabilmesi için molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve adsorbent üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüze tutunma o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken, zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olmamaktadır.

**Adsorpsiyon İzotermi:** Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorplayıcı ile tutulabilen, adsorplanan miktarı, adsorplananın derişiminin ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir.

Ağır metal iyonlarının biyosorbent yüzeyine biyosorpsiyonu, adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterir. Bunlar Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermeleridir.

*Freundlich İzotermi:* Freundlich modeli heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanmaktadır. Aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$q = \frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{(1/n)} \quad (1)$$

$$x = C_{ads} = C_0 - C_e \quad (2)$$

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli eğimi  $1/n$  ve eksenini kestiği yer  $\log K_f$  olan bir doğru deklemini şekilde ifade edilebilir.

$$\text{Log}(x/m) = \text{Log}K_f + (1/n)\text{Log}C_e \quad (3)$$

Freundlich denkleminde geçen ifadeler şu şekilde tanımlanabilir.

$q = x/m$  :Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorplayıcı)

$x = C_{\text{ads}}$  :Adsorplanan çözünenin derişimi (mg/L)

$C_0$  :Başlangıçta çözünen derişimi (mg/L)

$C_e$  :Dengede adsorplanmadan çözümlerde kalan çözünmüş derişimi (mg/L)

$K_f$  :Adsorpsiyon kapasitesi

$n$  :Adsorpsiyon şiddeti

( $K_f$  ve  $n$  sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir.)

*Langmuir İzotermi:* Langmuir izotermi homojen yüzey üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorplayıcı yüzeyinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon için en basit teorik model langmuir modelidir. Aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$q = \frac{x}{m} = \frac{a \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (4)$$

ve bu eşitlik ;

$$1/(x/m) = (1/aK) (1/C_e) + (1/a) \quad (5)$$

şeklinde doğrusallaştırılabilir. Burada;

$a$  :Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K$  :Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit



Freundlich ve Langmuir modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin bu izotermlere uygunluk gösterdiği bilinmektedir.

**Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler:** Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesisi ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır.

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması amacı ile kullanılır.

**Adsorbant Maddeler:** Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alumina, silika jel, fuller toprağı, makroporoz reçineler, bazik makroporoz iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Aktif karbon; turba, linyit, kömür ve mangal kömüründen ve hindistan cevizi kabuğundan çeşitli işlemler sonucu hazırlanır. Aktif karbonunun hazırlanmasında buhar aktivasyon prosesinin veya kimyasal aktivasyon prosesi uygulanır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunluk BET- yüzeyi olarak ( $m^2/g$ ) şeklinde ifade edilir. Su arıtımında kullanılan aktif karbonların iç yüzey alanı 500-1500  $m^2/g$  dir. Genellikle karbon taneciklerin iç yüzey alanının yaklaşık 1000  $m^2/g$  olması istenir. Adsorpsiyon için por yapısı toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Polar ortalama yarıçaplarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir:

- |              |                       |
|--------------|-----------------------|
| -Makro polar | $r = 1000 \text{ nm}$ |
| -Geçiş polar | $r = 100 \text{ nm}$  |
| -Mikro polar | $r = 1 \text{ nm}$    |

Geçiş porları ve mikropolar iç yüzeyin en önemli kısmını teşkil ederler (%95). Makroporlar adsorpsiyon için relatif olarak önemli değildirler, ancak mikroporlara doğru hızlı difüzyon için iletici olarak gereklidirler.

**Aktif Karbonun Çevre Mühendisliğindeki Uygulamaları:** Adsorpsiyon işleminin bir yüzey olayı olarak tanımlanması dolayısıyla birim kütlenin taşıdığı aktif alan olarak tanımlanan özgül yüzey,  $S$  ile ilişkisi vardır. Küp veya küre biçiminde, boyutu  $d$  olan homojen dağılmış bir adsorplayıcının aktif yüzeyinin:

$S = 6/\rho d$  şeklinde hesabı mümkündür.

$\rho$  = maddenin yoğunluğu

$d$  = adsorplayıcının boyutu (çap veya küpün kenarı)

Buna göre yoğunluğu 2 olan bir maddeden yapılmış 1 cm boyutunda bir taneciğin alanı  $S=3 \text{ cm}^2$  olduğu durumda bu taneciği 10  $\mu\text{m}$  boyutunda kolloidal bir yapıya dönüştürdüğümüzde serbest yüzeyi 300 metrekare olmaktadır.

Kesikli çalışan bir sistemde toz karbon ekleyerek yapılan adsorpsiyonda bu büyük serbest yüzeye kolayca ulaşılır. Özellikle iyi karışım sağlandığında 30 dakikalık bir reaksiyon süresi dengeye ulaşmak için yeterlidir. Granül halindeki karbondan ise ne kadar iyi karıştırılırsa karıştırılsın dengeye ulaşmak için 2-3 haftaya ihtiyaç vardır.

Su içerisindeki seyreltik organik maddelerin giderimi beklendiğinde standart uygulama toz aktif karbonu bir kesikli reaktör içindeki suya eklenip karıştırıldıktan sonra filtre edilerek ayrılmasıdır. Bazı durumlarda suya koagülant ekleyerek çökeltme verimini arttırmak gerekir. Toz karbon granül karbondan çok daha ucuz olduğundan küçük su hacimleri için daha uygun adsorbandır. Büyük atıksu arıtma tesislerinde ise (örneğin biyolojik arıtma ile 30 mg/L ye düşürülmüş organik maddenin giderilmesi için)  $\text{m}^3$  başına 600 g gibi bir karbon ihtiyacı oluşur ki bu çok pahalıya mal olur. Bu nedenle granül karbonla doldurulmuş dolgu kuleleri kullanmak daha uygun olmaktadır. Yüksek organik madde yüküne sahip suların arıtılmasında 3-10 m lik yükseklikte dolgu kuleler kullanılır. Az kirli içme sularının arıtımı için ise 0.5-1 m lik dolgu kuleler kullanılır.

Aktif karbon tüm su arıtımı problemleri için bir uluslararası ilaç değildir. Ancak yine de çözünmüş organik ürünlerin ve toksik kimyasal maddelerin, tat ve koku oluşturan maddelerin

uzaklaştırılmasında en iyi arıtma yöntemlerinden biridir. Filtrasyon tekniği olarak granül aktif karbon kullanımı aynı zamanda demir 3 iyonlarını gidermede de oldukça etkilidir. Sudan kalıntı TOK ve KOİ'i gidermede de oldukça etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyondan sonra KOİ 0-2 mg/L ye ve TOK 1 mg/L ye kadar düşürülebilmektedir. Fenol içeriği adsorpsiyon işlemi ile  $\mu\text{g/L}$  derişimi sınırına kadar azaltılabilmektedir. Aktif karbon tabakaları önemli ölçüde bakteri adsorplayabilmektedir. Bunun sonucu olarak atıksuyun BOİ<sub>5</sub> i %20 oranında azaltılmış olur. Bu biyolojik aktivite son yıllarda aktif karbonun biyolojik arıtma tesislerinde aktif çamurla birlikte kullanımına sebep olmuştur.

### 3. DENEYİN YAPILIŞI

Çözelti olarak metilen mavisinin sulu çözeltisi kullanılarak aktif karbonun renk giderme özelliği belirlenir. Bu amaçla  $10^{-4}$  metilen mavisi (MA= 319.85) içeren çözülden seyreltme yolu ile en az 5 değişik konsantrasyonda çözelti hazırlanır. Adsorpsiyon izotermelerini elde etmek için 250 ml lik erlenlere 100 ml çözelti alınır ve bir miktar (0.5-1 gr/L) aktif karbon atılarak çözelti sabit sıcaklık ve sabit karıştırma hızında çalkalanır. Belirli bir temas süresi sonunda, karbon filtrelenerek çözülden ayrılır ve çözülide adsorplanmadan kalan metilen mavisi konsantrasyonları spektrofotometrik olarak ölçülür. Bulunan konsantrasyonlar yardımıyla aktif karbon üzerine adsorplanan metilen mavisi miktarı molar konsantrasyon azalması/gram aktif karbon cinsinden hesap edilir.

### 4. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu amaçla aktif karbon tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı her örnek için hesaplanır. Hesaplanan konsantrasyon farkları (metilen mavisi mol sayısı) eklenen aktif karbon miktarına bölünerek ( $q = \text{mol M.M/gram aktif karbon}$ ) ilişkisi elde edilir. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermi teşkil edilecek şekilde getirilip çizilir. Böylece tespit edilen çalışma sıcaklığındaki izotermi elde edilir.

Not: Bu deney farklı miktarlarda fenol içeren çözümler için de yapılabilir. Fenol miktarları doğrudan 220 nm'de spektrofotometrede okunabilir.

Metilen mavisinin veya fenol konsantrasyonu $C_e$ (mol/ L)	Hesaplanan q (mol/g aktif karbon)	$1/C_e$	$1/q$	Log $C_e$	Log q

BÜ Çevre Müh. Bölümü