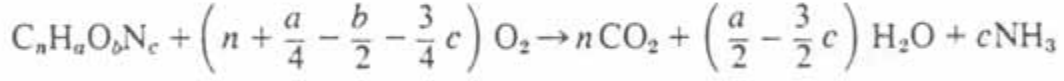


KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ) ANALİZİ

1. GENEL BİLGİ

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), evsel ve endüstriyel atık suların organik kirlilik derecesini belirlemede kullanılan önemli parametrelerden biridir. Tabiatta organik maddeler aşağıdaki denklemdeki gibi karbonlu maddeler oksitlenerek kararlı maddeler olan karbondioksit ve suya dönüşmektedirler.



Bu analiz yöntemi, sulardaki karbonlu maddelerin karbondioksit'e dönüşene kadar ilave edilmesi gereken oksijeni ifade etmektedir. Analizde oksijen yerine yüksek oksitleyici özellikte oksidant kimyasal kullanılır. Oksidasyonun hızlandırılması ve tamamlanması için; kuvvetli asidik ve yüksek sıcaklık şartlarında, katalizör desteğiyle reaksiyon gerçekleştirilir. Analizde elde edilen bilgi ise, sudaki kirletici maddedeki karbonu gidermek için harcanan oksidant miktarıdır. Harcanan oksidant miktarı, oksijen ihtiyacı yani oksijen olarak ifade edilir. Sonuçta testle elde edilen oksijen ihtiyacı atık suyun içindeki karbon miktarının (konsantrasyon) dolaylı bir ölçüsüdür. Ancak bu testte bazı organik bileşikler, yukarıda ifade edilen yüksek oksitleyici şartlara direnç gösterirler. Dolayısıyla, bu analiz, suyun içindeki tüm karbonun bir ölçüsü olmaz. Ancak kimyasal oksidantla oksitlenebilen karbonları kapsar. Sularda bulunan karbonu doğrudan ölçmenin yolu, TOK ölçümleridir.

Bir suya ait KOİ tayini sonucu, biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerdiğinden, KOİ her zaman BOİ'den büyük elde edilir. KOİ, nehir ve endüstriyel atıkların incelenmesi çalışmalarında önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Atıkların toksik madde içermemesi ve sadece kolaylıkla ayrışabilecek organik maddeleri içermesi halinde bulunan KOİ değeri, yaklaşık olarak nihai BOİ (karbonlu) değerine eşit çıkar.

2. DENEYSEL METOTLAR

- 1) Açık Reflux
- 2) Kapalı Reflux Titrimetrik

3)Kapalı Reflux Kolorimetrik

3. KAPALI REFLUX TİTRİMETRİK YÖNTEM

Açık Reflux Metodu atıkların fazla bulunduğu büyük hacimdeki sularda daha rahat uygulanır. Kapalı Reflux Titrimetrik ve Kapalı Reflux Kolorimetrik Metodları ise ekonomik olan metal tuzları ile uygulanır ve daha az zararlı atık oluşur. Ancak numune askıda katı madde içeriyorsa bunun homojen hale getirilmesi gerekir. Bu deneyde Kapalı Geriakım Titrimetrik yöntemi uygulanacaktır.Bu yöntem KOİ değeri 40-400 mg/L olan numuneler için uygundur.

3.1 Numune Alma ve Saklama:

Dayanıklılığı olmayan numunelerin hemen test edilmesi gerekir. Eğer numune alındıktan sonra analizde bir gecikme olacaksa, derişik H_2SO_4 asit ile pH 2 ve aşağısına kadar asitlendirme yapılır. Yüksek Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) içeren atıkların KOİ'sini analiz ederken, numunelerin önceden seyreltilmesi gerekir.

3.2 Girişimler:

Düz zincirli alifatik bileşikler, aromatik hidrokarbonlar ve piridin, belli bir seviyeye kadar okside edilemez. Ancak düz zincirli bileşikler, ortama gümüş sülfat (Ag_2SO_4) katalizör olarak ilave edildiğinde kuvvetli bir şekilde oksitlenebilirler. Bununla beraber gümüş sülfat; klorür, bromür veya iyodur ile reaksiyona girerek çökelek verir ve deney süresince oksitlenerek doğabilecek hataları ortadan kaldırır. Ortamda bulunan klorür, hem gümüş iyonunu çöktürmesi hem de dikromat ile redoks reaksiyonuna girmesinden dolayı girişim yapar. Bunu önlemek için ortama $HgSO_4$ bileşiğı ilave edilip klorür iyonu ile kompleks oluşturulur. Ancak 2000 mg/lt üzerinde klorür içeren atık sularda girişim cıva (2) sülfat ($HgSO_4$) ile önlenemez ve bu yöntemle KOİ ölçümü yapılamaz.

Kirli sularda nitrit konsantrasyonu yaklaşık 1-2 mg/lt seviyesinde olduğundan ve nadiren bu değerlerin üzerine çıktığından KOİ deneyinde yaptığı girişim genellikle ihmal edilir. Oluşabilecek girişimi engellemek için mg. nitrit başına, 10 mg. sülfamik asit (NH_2SO_3H)

ilave edilebilir. Sularda Fe^{+2} ve sülfür bileşiklerinin bulunması da karbon dışı maddelerin oksidant harcamasına neden olur. Bu bileşiklerin önemli oranda olduğu numunelerde, bileşiklerin başlangıç konsantrasyonları tespit edildikten sonra oksidasyon reaksiyonlarından gerekli KOİ düzetmesi yapılır.

3.3 Araç-gereçler

Borosilikat parçalama tüpü (TFE kapaklı)
Termoreaktör
Pipet
Erlen

3.4 Reaktifler

1. Standart potasyum dikromat çözeltisi (0.01667M)

Önceden 150 °C'de iki saat süreyle kurutulmuş olan 4.903 gr. $K_2Cr_2O_7$ kimyasalı, 167 mL H_2SO_4 , 33.3 g $HgSO_4$ 500 mL distile suda çözülür, oda sıcaklığına soğutulur ve 1000 ml'ye seyreltilir.

2. Sülfürik asit reaktifi

1 kg. derişik sülfürik asit çözeltisine, kristal veya toz halinde 5.5 gr. Ag_2SO_4 ilave edilerek çözülür. Gümüş sülfatın asit içerisinde tamamen çözünmesi için 1-2 gün bekletilmesi gerekir.

3. Ferroin indikatör çözeltisi

1.485 gr. fenantrolin monohidrat ve 695 mg. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ distile suda çözülür ve 100 ml'ye tamamlanır. 5 kat seyreltilir.

4. Standart demir amonyum sülfat çözeltisi –DAS- (0.1 M):

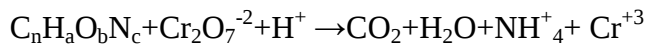
39.2 gr $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ kimyasalı, distile suda çözülür. 20 ml derişik sülfürik asit eklenir, soğutulur ve 1000 ml'ye tamamlanır. *Bu çözelti, kullanıldığı her gün, standart dikromat çözeltisine karşı aşağıdaki şekilde ayarlanmalıdır(*):*

* Standardizasyon: Behere 5 ml standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ve 10 ml distile su eklenir. 1-2 damla ferroin indikatörü damlatılıp demir amonyum sülfat (DAS) ile titre edilir. Böylece standart DAS çözeltisi, her kullanıldığı gün için, standart dikromat çözeltisi ($K_2Cr_2O_7$) ile ayarlanmış olur.

DAS'ın Molaritesi=Titre edilen $K_2Cr_2O_7$ hacmi*0.1/Harcanan DAS hacmi

3.5 Deneyin Yapılışı

Parçalama tüpüne 2.5ml numune veya 2.5ml'ye seyreltilmiş numune, 1.5ml standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ve 3.5 ml sülfürik asit reaktifi ilave edilir. Karıştırıldıktan sonra tüpün kapağı derhal kapatılır fakat kesinlikle ters çevrilmez. Tüp 150°C'de termoreaktöre yerleştirilir. Karışımın reaksiyona girmesi için 2 saat bekletilir. Çıkarılıp oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir. Soğuyan numuneler erlene alınır ve 1-2 damla ferroin indikatörü ilave edilip DAS ile kiremit kırmızısı rengi elde edilene kadar titre edilir.



3.6 Hesaplama

$$KOİ(mg/l) = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 8000}{\text{numune}(ml)}$$

A: Şahit için demir amonyum sülfat sarfıyatı

B: Numune için demir amonyum sülfat sarfıyatı
M: Demir amonyum sülfat çözeltisinin molaritesi.

4. EK BİLGİ

Tablo1. Bazı Endüstrilerin KOİ bakımından alıcı ortama deşarj standartları

Tablo 1 : Bazı Endüstrilerin KOİ bakımından alıcı ortama deşarj standartları Endüstri Kolu	2 Saatlik Kompozit Numune	24 Saatlik Kompozit Numune	Açıklama
Gıda Sanayi	170	160	Süt ve süt ürünleri
Gıda Sanayi	200	170	Yağ rafinasyonu (Z.yağı hariç)
Gıda Sanayi	250	160	Mezbahalar ve et entegre tesisleri
Gıda Sanayi	200	150	Bitki işleme tesisleri vb.
Gıda Sanayi	500	450	Şeker üretimi-seyrelme yoksa
Gıda Sanayi	60	-	Şeker üretimi-seyrelme varsa
İçki Sanayi	160	110	Alkolsüz içecekler,meşrubat vb.
İçki Sanayi	300	200	Alkollü içki üretimi
Tekstil Sanayi	250	200	Pamuklu Tekstil vb.
Tekstil Sanayi	400	300	Yün yıkama, terbiye, dokuma
Tekstil Sanayi	300	200	Örgü, kumaş terbiyesi vb.
Kimya Sanayi	80	50	Klor, alkali üretimi
Kimya Sanayi	200	150	Boya üretimi
Kimya Sanayi	250	100	Plastik malzeme üretimi
Kimya Sanayi	200	100	Deterjan ve malzeme üretimi
Metal Sanayi	200	100	Metal hazırlama ve işleme
Karışık End.	400	300	Küçük ve büyük org. Sanayi Bölgeleri
Evsel Atıksular	140	100	BOİ5 600-6000 kg/gün, Nüfus 10000-100000
Evsel Atıksular	120	90	BOİ5 > 6000 kg/gün, Nüfus > 100000

Deniz Deşarjına 400 mg/l'ten düşük KOİ'li sular kabul edilebiliyor.

Atıksuların atıksu altyapı tesisine deşarjında öngörülen atıksu standartları

Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde sınır değeri=4000

Kanalizasyon sistemleri derin deşarj ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde sınır değeri = 600

İSKİ'nin kanala deşarj limitleri kapsamında KOİ için sınır değeri 800 mg/l'tir.

5. DENEYLE İLGİLİ GÖRSELLER



Resim1. Termoreaktörde parçalanmış numuneler



Resim 2. DAS ile titrasyon sonrası elde edilen kiremit kırmızısı numune