

KLOR DİOKSİT TEKNOLOJİSİNDE KULLANILAN SODYUM KLORİTİN KARARLILIĞININ ARAŞTIRILMASI

Banu Esra AKSOY, Mine AYDIN, Salih Zeki YILDIZ*
Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, SAKARYA
szy@sakarya.edu.tr

ÖZET

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. Ticari bir gaz olarak depolanamayan klor dioksit son zamanlarda sodyum klorit halinde depolanmaktadır. 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) temin edilmiştir. Bu örneklerde sodyum klorit içeriği, yoğunluk, pH ve alkalinite tayinleri yapılarak ürün özellikleri tespit edilmiştir. Numunelerin kararlılıklarının tespiti için çeşitli kirlenici şartlar sentetik olarak hazırlanmış ve bu şartlara karşı kararlılıkları, sodyum klorit içeriği ve pH parametreleri dikkate alınarak takip edilmiştir.

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

INVESTIGATION OF THE SODIUM CHLORITE STABILITY USED IN CHLORINE DIOXIDE TECHNOLOGIES

ABSTRACT

Chlorine dioxide is usually used as disinfectant in water treatment, bleach in textile and paper industry and anti-bacterial and anti-mildew agent in food industry. It is a volatile, ill-smelling and dark yellow color gas in the free radical form. Even though, it can not be stored as a commercial chlorine dioxide gas,

more recently is available in the sodium klorit form. In this study, the stability of sodium klorit, which was imported for various purposes (water disinfectants, bleach, environmental applications, etc.), has been identified related to the chlorine dioxide content. For these purpose different samples, which are mainly sold in domestic market (Spain-Ercros, India-Shrek chlorates, America-Oxychem), has been obtained. In these examples, the product specifications have been determined by measuring sodium klorit content, density, pH and alkalinity. Some synthetic samples have been prepared for the determination of the stability of the collected products by using various pollutants, and the conditions of stability of the samples were monitored by the changes of sodium chlorite contents and pH values.

Key Words: *chlorine dioxide, sodium chlorit, disinfecting, bleaching*

1.GİRİŞ

Klor dioksit, ClO_2 formülünde kimyasal bir bileşiktir. Klor dioksit Sir Humphrey Davy tarafından 1814 yılında bulunmuştur. Klor dioksit kâğıt sanayinde ağartıcı olarak ve su arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Su kaynaklarından fenol tipli atıkların ve alglerin temizlenmesini, demir ve manganın oksitlenerek daha kolay ayrıştırılması gibi oldukça spesifik alanlarda kullanılması söz konusudur. Dezenfektan etkisi klor ve hipoklorit ürünlerinden fazladır [1,2]. Kuvvetli oksidatif etkiye sahip bu ürünün dezenfektan olarak ve ağartıcı olarak bir çok üstünlükleri vardır[3]. Bununla birlikte zehirli ve patlayıcı bir gaz olması uzun süre yaygın olarak kullanımına engel olmuştur. Ancak özellikle 1970'ler de klorun su dezenfeksiyonunda oluşturduğu kanserojenik bileşiklerin varlığının ispat edilmesi içme suyu tesislerinde dezenfektan olarak klor yerine kullanılmaya başlanmasında büyük bir referans olmuştur [4].

Klor dioksidi depolamak zor olduğu için sodyum klorit üretilmiştir. Sodyum klorit NaClO_2 formülünde kimyasal bir bileşiktir [5]. Bir endüstriyel kimyasal olarak klor dioksit kaynağı olan sodyum klorit çok geniş kullanım alanına sahiptir [6]. Kuvvetli bir yükseltgen madde olmasının yanında asidik çözeltilerle veya klorla, klor dioksit oluşturur

ve organik bileşiklerle reaksiyon verir [7]. Sodyum klorit genellikle, sodyum kloratın klor dioksit indirgenmesi ve sonra da sodyum hidroksit ve hidrojen peroksit ile nötrleştirilmesini içeren bir proses gereği üretilir [5]. Sodyum kloritin temel kullanım alanı, tekstil ve kağıt hamuru hazırlanması ve ağartılması için klor dioksit üretimidir. Ayrıca klor dioksit dönüşükten sonra belediyelerin su arıtma tesislerinde su dezenfeksiyonunda kullanılabilir. Bu uygulamanın avantajı daha sık kullanılan klorla karşılaştırıldığında, dezenfeksiyon işlemi sırasında trihalometanların organik kirleticilerden klorlanma yolu ile oluşmamasıdır. Organik sentezlerde, aldehitlerin karboksilik aside yükseltgenmesinde sıkça kullanılır [8]. Ayrıca şekerin, nişastanın, merhem ve vaksların beyazlatılmasında, kanalizasyon atık suyunun sterilizasyonu ve kokunun giderilmesinde, tıpta tedavi edici olarak, biyolojik atıkların kontrolünde, 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 yıkanmasında kullanılabilir olduğu bulunmuştur [9,10].

Sodyum klorit depolama sırasında patlayabilir ve korozyona neden olur. % 25 - 30' luk sulu çözeltiler veya %80' lik suda çözünen katı ürün halinde bulunur. Çözeltileri plastik varil ve tankerlerle, toz veya katı halde ise kaplanmış torbalarla paketlenir. Katı halinin dökme olarak transferine güvenlikten dolayı izin verilmemektedir. Paketlenmeden önce kararlılığın artırılması için katı sodyum klorit sodyum klorür ile karıştırılmaktadır.

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. Bu amaçla, cam, porselen, bazı plastik tipleri veya çömlek materyaller kullanılabilir. Tekstil endüstrisinde molibden paslanmaz çelik, sodyum klorit ağartma çözeltilerinin depolanmasında kullanılır. Soğuk bekletme yöntemleri için uygun değildir. Depolama yeri aşırı sıcak veya soğuk

olmamalıdır. Direkt güneş ışığından korunmalıdır. Sıcaklık 100 °C (212 °F) aşmamalıdır [11].

Bu çalışma, Türkiye' ye yurt dışından gelen sodyum klorit numunelerini sorgulamak ve değişik şartlarda kararlılıklarını gözlemek amacıyla yapılmıştır. Piyasadan alınan İspanya kökenli (Ercros), Hindistan kökenli (Shree Chlorates) 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 artırılmış ve katı sodyum klorit elde edilmiştir.

Bu çalışmada iyodometrik metot kullanılmıştır. Bu metot, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater kitabında belirtildiği gibi olup TS EN 938' e göre yapılmıştır [1,5]. Burada sodyum klorit içeren numune asidik ortamda potasyum iyodür ile bekletildikten sonra nişasta indikatörlüğünde ayarlı sodyum tiyosülfat ile titre edilir. Ayrıca klorit analizi için pH ölçümlerine dayalı amperometrik metot ve indikatör olarak dietil-p-fenil diamin (DPD) reaktifi kullanılarak yapılan başka bir metot da vardır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Merck kimyasallarından alınan sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), potasyum iyodür (KI), %36,5' luk hidroklorik asit (HCl), %98' lik sülfürik asit (H_2SO_4), katı sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3), kloroform(CHCl_3), amonyak (NH_3), % 65' lik nitrik asit (HNO_3), %100' lük asetik asit (CH_3COOH), fenolftaleyn, metil kırmızısı, 105 °C' de kurutulmuş potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ve suda çözünebilen nişasta kullanıldı. Ayrıca pH ölçümleri için Radiometer Analytica PHM210 standart pH metresi kullanıldı.

2.2. Sodyum Klorit Analizi

Otomatik pipet kullanılarak 0,1 mL sodyum klorit numunesi ağız sıkıca kapatılabilen kapaklı 250 mL' lik bir erlene aktarıldı. Sırasıyla 25 mL saf su, 10 mL KI çözeltisi, 5 mL H₂SO₄ çözeltisi ilave edildi. Erlenin kapağı kapatılıp 5 dk süre ile karanlıkta beklemeye bırakıldı. Deney çözeltisi 5mL nişasta çözeltisi varlığında ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi. Çözelti mavi-siyah renkten renksiz hale döndüğünde dönüm noktasına ulaşıldı ve kullanılan hacim kaydedildi. Aşağıdaki formül yardımıyla hesaplamalar yapıldı.

$$C_s = V_1 \times c \times 2,262 / V_0 \times d$$

Burada;

V₁: Titrasyon için gereken ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, mL,

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

V₀: Deney numunesinin hacmi, mL,

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

Formülde (V₀ x d) yerine deney numunesinin kütlesi (m) de yazılabilir.

2.3. Sodyum Klorit Buharlaştırılması ve Analizleri

Ercros NaClO₂ numunesinden 100 gr bir behere alındı. Çeker ocakta 50 °C' de ısıtıcı manyetik karıştırıcıda buharlaştırma işlemi yapıldı. Numune 50 °C' de %20, %30, %40, %50 ve %60 oranlarında buharlaşma olana kadar buharlaştırma işlemine devam edildi. Aynı işlemler 75 °C, 100 °C ve 120 °C' de yapıldı. Isıtıcıda buharlaşma işlemi bitince beherin ağız 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 °C' de sadece %50 buharlaştırma yapıldı. Sonuçlar karşılaştırıldı.

2.4. 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 dioksit gazını zararsız hale getirmek için ortama oksijen verildi. Reaksiyon oluşumuna göre oksijen ayarlandı. 80 °C' de buharlaşan numune geri soğutucuda yoğunlaştırılıp toplama kabına aktarıldı. Ercros, Shree chlorates ve Oxychem numuneleri bu vakum destilasyonunda % 50 oranında buharlaştırıldı. Soğutulup klorit tayinleri yapıldı. Sonuçlar kaydedilip karşılaştırıldı.

2.5. Sodyum Klorit Haslık Tayini

Ercros, Shree chlorates numunelerinden 40'ar mL saklama kaplarına alındı. Üstlerine % 0,5 oranında asit ve baz ilave edildi. İlave edilen asitler %36,5' luk hidroklorik asit, %100' lük asetik asit ve %65' lik nitrik asittir. İlave edilen bazlar ise amonyak ve sodyum hidroksittir. Ayrıca %1 oranında hidroklorik asit ilave edildi. % 0,5 ve % 1 oranında hidroklorik asit ve %0,5 oranında sodyum hidroksit ilave edilen Ercros, Shree chlorates numunelerine 1 saat ve 72 saat sonra klorit tayinleri yapıldı. Bütün numuneler 1 ay karanlıkta bekletildi ve 1 ay sonunda klorit tayinleri tekrar 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 bırakılıp 1 ay sonunda klorit tayinleri yapıldı. Sonuçlar kaydedilip karşılaştırıldı.

2.6. Numunelerin pH Ölçümü

Ercros, Shree chlorates, Oxychem orijinal numunelerinin pH değerleri ve 40 °C etüvde, 4 °C buzdolabında, güneş altında ve değişik oranlarda asit baz ilave edildikten sonra 1 ay bekletilen farklı numunelerin pH

değerleri, PHM210 standart pH metresi ile oda şartlarında (25°C) ölçüldü. Sonuçlar kaydedilip orijinal numuneler ile sentetik numuneler arasındaki farklılıklar karşılaştırıldı.

2.7. Alkalinite Tayini

Ercros, Shree chlorates, Oxychem numunelerinden 10' ar mL bir erlene alındı. 3'er damla metil kırmızısı ilave edildi. Bürete hazırlanan ayarlı 0,1N HCl çözeltisi kondu ve dönüm noktasına kadar titre edilerek sarfiyat bulundu. Sonuçlar kaydedilip hesaplamalar % NaOH (katı) cinsinden yapıldı.

3. SONUÇLAR

Piyasada satılmakta olan sodyum klorit örneklerinden en çok bulunabilenleri karakterize etmek üzere İspanya kökenli Ercros, Hindistan kökenli Shree chlorates ve Amerika kökenli Oxychem olmak üzere temin 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 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Temin edilen numunelerin kalite kontrol analizlerinde bulunan pH, yoğunluk, sodyum klorit miktarları 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/cm³)	1,26	1,29	1,3
% NaClO₂	30	31	31
Alkalinite (% NaOH)	0,91	0,47	0,48

Spesifikasyonları belirlenmiş numuneler, farklı kirleticilerle kirletilmişlerdir. Bunun için aynı proseslerde kullanılma ihtimali yüksek olan hammaddeler kirletici olarak düşünülmüştür. Bu maddelerin taşınması sırasında tankerlerin temiz olmaması, depolama tanklarının ve boru hatların yeterince temiz olmaması veya yanlışlıkla maddelerin yanlış tanka basılması gibi işletme hatalarının yapılması durumunda, stabilizatör içerip içermedikleri kesin belli olmayan bu ürünlerin dayanıklılıkları karakterize edilmek istenmiştir. Bu amaçla değişik oranlardaki 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, soğukluğun ve güneşin söz konusu ürünler üzerindeki etkileri de aynı ölçütler göz önünde tutularak takip edilmiştir. Sonuçlar toplu olarak Tablo 3.2' de verilmiştir.

Numunelerden stabilitesi daha iyi olan Ercros ürününün farklı sıcaklıklarda ve farklı oranlarda normal basınç altında ağzı açık bir kapta buharlaştırma denemeleri yapılmıştır. Bu sayede sıcak şartlar altında stoklarda veya depolama şartlarında bekleyen ürünlerin su kaybederek kendiliğinden derişmesi durumunda stabilitelerinin nasıl etkileneceği karakterize edilmeye çalışılmıştır. Kararlılıklarının takibi yapılan NaClO₂ içerik analizleri ile yapılmıştır. 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 3.3).

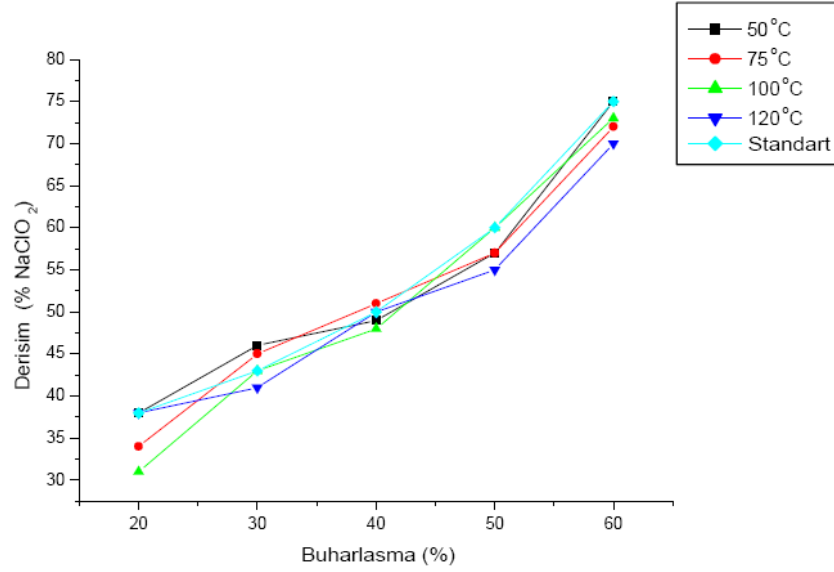
Tablo 3.2. Shree chlorates ve Ercros numunelerine uygulanan değişik ilaveleri takiben 30 gün bekleddikten sonraki pH ve sodyum klorit değerleri.

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

İlave olarak deriştirme işlemleri sırasında ulaşılacak istenen teorik değerden meydana gelen sapmaları daha iyi görebilmek amacıyla sonuçlar % buharlaştırma miktarına karşılık elde edilen % derişim olarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.1).

Tablo 3.3. Ercros sodyum klorit numunesinden farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarlarında hazırlanan numunelerdeki 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



Şekil 3.1. Ercros sodyum klorit numunesinin farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarlarında bulunan klorit yüzdeleri ve olması gereken klorit yüzdeleri.

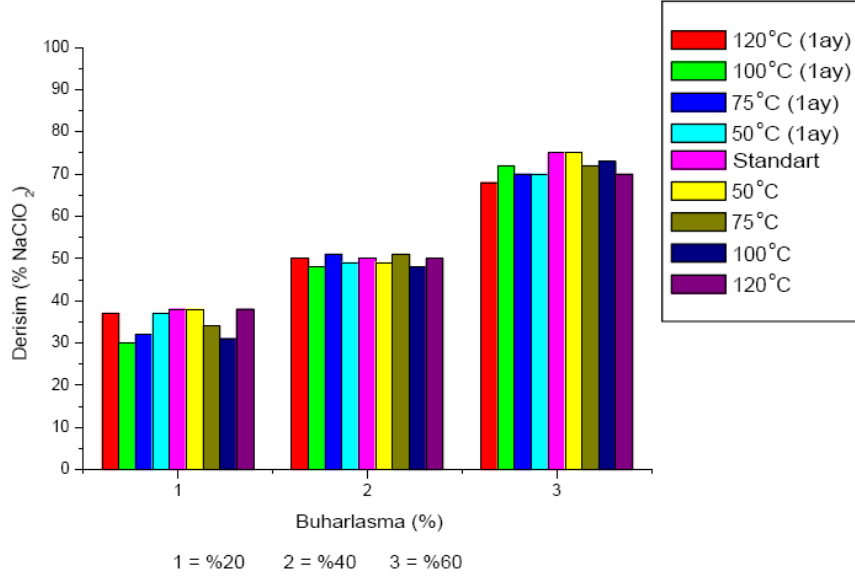
Normal basınç altında ağız açık şartlarda deriştirilen numunelerde zamanla stabilitede meydana gelecek değişiklikleri karakterize etmek maksadı ile 30 gün sonra bu numunelerden %20, %40 ve %60 deriştirilenlerinde sodyum klorit tayini yapıldı. Sonuçların karşılaştırılabilmesi için teorik elde edilmesi gereken numune derişimi ile

birlikte deriştirme sonrası ve 30 gün sonra belirlenen klorit içerikleri toplu olarak tablo halinde verilmiştir.

Elde edilen sonuçların daha iyi değerlendirilebilmesi için sonuçlar grafik haline getirilmiştir (Şekil 3.2). Grafikte % deriştirme miktarları ayrı ayrı grafiğe geçirilmiştir. Teorik olarak ulaşılması gereken derişimler referans olarak alınarak deriştirme esnasında meydana gelen sapmalar grafikten görülebilir. Ayrıca zamana bağlı olarak meydana gelebilecek değişiklikleri karakterize edecek şekilde seçilen Tablo 3.4' te verilen 30 gün sonraki değerlerde grafiğe geçirilmiştir. Böylece derişimin artması ile stabilitede meydana gelebilecek değişiklikler Ercros numunesi için sentetik olarak karakterize edilebilir.

Tablo 3.4. Ercros sodyum klorit numunesinden farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarında hazırlanan numunelerde 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)



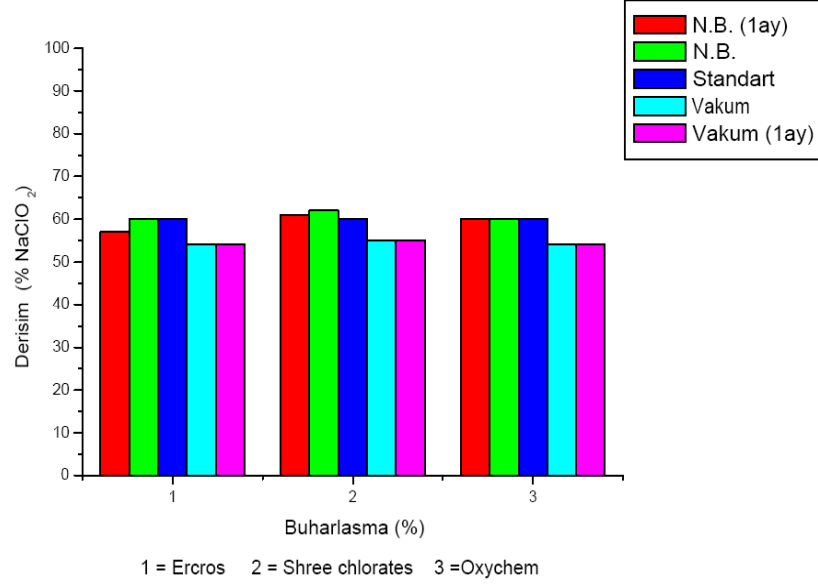
Şekil 3.2. Ercros sodyum klorit numunesinden farklı sıcaklıklarda ve farklı buharlaştırma miktarlarında hazırlanan numunelerde klorit yüzdeleri, 1 ay sonraki analizlerde bulunan klorit yüzdeleri ve hesaplanan teorik klorit yüzdeleri.

Derişim değışikliklerinin farklı stabilizatörler kullanılmış ya da kullanılmamış numunelerdeki etkilerini görmek açısından deriştirme denemeleri temin edilen diğer numunelere de uygulandı. %50 deriştirme oranı temel 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 değışmesinde 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 3.5).

Tablo 3.5. 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 görebilmek için elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiştir. Burada stabilite derecelerini değerlendirmek için denemeler sonunda elde edilen numunelerin % sodyum klorit içerik değerleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca deriştirme sırasında uygulanan farklı işlemler sayesinde, derişme esnasında ortamda oluşabilecek farklı şartların karalılığı etkileyip etkilemediğini karakterize edilmiştir. Bunun için deriştirme işlemi hem normal basınçta ve hem de vakumda uygulanmıştır. Her üç numuneden normal basınçta ve vakumda elde edilen derişik numunelerde 30 gün sonra belirlenen klorit içerikleri % (m/m) bileşen cinsinden hesaplanmış ve sonuçlar toplu halde grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. 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.

4. 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 temin edilmiştir. Söz konusu sodyum klorit örnekleri, farklı kaynaklardan temin edilmiştir. Ancak ürün sertifikaları incelendiğinde ürünlerin çoğunun İspanya, Hindistan ve Amerika kaynaklı olduğu ve ticari ürün spesifikasyonlarının sertifikalarda verildiği gibi olduğu tespit edilmiştir.

İlk aşamada temin 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 3.1' de toplu olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bütün ürünlerin yoğunluk değerlerinin birbirine yakın olduğu ve yaklaşık 1,3 g/cm³ 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 [12].

Çalışmanın ikinci aşamasında, spesifikasyonları belirlenmiş numunelerin stabilizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda öncelikle mevcut ürünlerin piyasadan 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 3.2). 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 değişme 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 3.2' 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 temin 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 ağzı 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 3.3 ve Tablo 3.4' te verilmiştir. Ayrıca değişimlerin daha rahat görülebilmesi için Grafik 3.1' de Ercros

numunesi için sodyum klorit derişimine karşı buharlaştırma oranları grafiğe geçirilmiştir. Tüm değişmelerin bir arada görüldüğü Grafik 3.2' den de fark edileceği gibi NB işlemleri 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 3.5' te toplanmış ve Grafik 3.3' 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 stabilizeyi 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.

Teşekkür: Bu çalışmalar sırasında, hammaddelerin ve analiz kimyasallarının temininde yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen MER-Kimya Ltd.Şti.' ye teşekkür ederiz.

5. 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]. Vandekinderen, I., Devlieghere, F., Van Camp, J., Kerkaert, B., Cucu, T., Ragaert, P., DE Bruyne, J., DE Meulenaer B., "Effects Of Food Composition On The Inactivation Of Foodborne Microorganisms by Chlorine Dioxide", *International Journal of Food Microbiology*, 131, 138-144, 2009.
- [3]. Veschetti, E., Cittadini, B., Maresca, D., Citti, G., Ottaviani, M., "Inorganic By products in Water Disinfected with Chlorine Dioxide", *Microchemical Journal*, 79, 165-170, 2005,
- [4]. Jundi, H., Nanqi, W., Fang, M., "Desinfection Effect of Chlorine Dioxide on Bacteria in Water", *Water Research*, 31,3, 607-613, 1997.
- [5]. Türk Standartları Enstitüsü, Sodyum Klorit- İçme ve Kullanma Sularının Arıtımında Kullanılan, *TS EN 938*, 30.01.2001.
- [6]. Pillai, K. C., Kwon, T. O., Park, B. B., Moon, I. S., " Studies On Process Parameters For Chlorine Dioxide Production Using Iro₂ Anode In An Un-Divided Electrochemical Cell", *Journal of Hazardous Materials*, 164, 812-819, 2009.
- [7]. Geng, X., Wang, Z., Li, X., Zhang, C., "Simple Method for Epoxidation of Olefins Using Sodium Chlorite as an Oxidant without a Catalyst", *Journal Organic Chemistry*, 70, 23, 9610-9613, 2005.

- [8]. Deshwal B.R., Lee, H.K., "Manufacture Of Chlorine Dioxide From Sodium Chlorite: Process Chemistry", *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 11, 1, 125-136, 2005.
- [9]. 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.
- [10]. EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants, EPA 815-R-99-014, 1-41, April 1999.
- [11]. Oxychem, Sodium Chlorite Solution Bulk Product Storage, TDS 600-105, 01/09.
- [12]. Tell E.N., Lee F., Sterllant Composition, US Patent, US5192459A, 9.0.